

Synthese von photochemisch abspaltbaren Schutzgruppen und Photoinitiatoren für die Vernetzung von Epoxidharzen

von

Viktor Martens
aus Aktjubinsk

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften
Universität Koblenz-Landau

Gutachter:

Prof. Dr. Wolfgang Imhof
Prof. Dr. Joachim Scholz

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Wolfgang Imhof
Prof. Dr. Joachim Scholz
Prof. Dr. Christian Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 2022

„Unsere größte Schwäche liegt im Aufgeben. Der sicherste Weg zum Erfolg ist immer, es doch noch einmal zu versuchen.“

Thomas Alva Edison

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese von N-Phenacylpyridinium-Salzen und deren Eignung als Photoinitiatoren für die Umsetzung von Epoxidgruppen beschrieben. In vorangehenden Untersuchungen werden Phenacyl-Salze als Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation von Epoxidharz-Systemen beschrieben. Die Einflüsse der einzelnen Bestandteile der beschriebenen Photoinitiatoren sind insbesondere im Hinblick auf die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes noch nicht ausreichend erforscht. Als Grundlage für alle Verbindungen der vorliegenden Arbeit wird das N-Phenacylpyridinium-Salz gewählt und mittels Substituenten und dem Austausch der Gegenionen an verschiedenen Stellen variiert. Die Untersuchung der Einflüsse der jeweiligen Substituenten mit Fokus auf den Umsatz der Epoxidgruppen zeigt eine Abhängigkeit von drei wesentlichen Faktoren. Ein Faktor ist dabei das Substitutionsmuster der Phenacylgruppe. Anhand der gezielten Einführung von Phenyl- und Methyl-Substituenten wird Einfluss auf die Kinetik des Photolyse-Prozesses genommen. Die beiden weiteren Faktoren stellen dabei die Variation der Pyridin-Derivate und der Gegenionen dar. Je nachdem welche Pyridin-Derivate und Gegenionen eingesetzt werden, wird die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes beschleunigt oder gehemmt. Dabei stellt sich heraus, dass Pyridin-Derivate mit Substituenten, die $-I$ - und $-M$ -Effekte ausbilden, und Gegenionen, die starke Säuren bilden können, einen beschleunigenden Einfluss haben. Im Gegensatz dazu zeigen Pyridin-Derivate mit Substituenten, die einen $+M$ -Effekt ausbilden, eine hemmende Wirkung auf den Epoxidgruppen-Umsatz.

Die ermittelten Umsatzraten und die Einarbeitung in eine Klebstoffformulierung zeigen, dass ausgewählte Verbindungen aus der vorliegenden Arbeit geeignete Photoinitiatoren zur Umsetzung von Epoxidharz-Systemen darstellen.

Abstract

The present study deals with the synthesis of N-phenacylpyridinium salts and their use as photoinitiators for epoxy resins. The use and suitability of phenacyl salts as photoinitiators for epoxy resins has already been described in previous studies. The individual impact of the specific components on the rate constants of epoxy reaction has not been investigated in detail. Based on the structure of N-phenacylpyridinium salt the substances described in the present study were varied due to the exchange of counter ion and different substituents. Investigating the impact of the specific substituent with focus on the reaction of epoxy groups there is a dependence found for three main factors. First, depending on whether to use a phenyl or methyl group as substituent there was found an impact on the process of photolysis. Furthermore, concerning the dependences on the pyridine derivative and the counter ion, it was found that pyridine derivatives with electron withdrawing groups and counter ions, which can build strong acids, accelerate the rate constants of the epoxy reaction. Vice versa, pyridine derivatives with electron donating groups and counter ions, which can form weaker acids, decrease the rate constants.

The determined rate constants and the formulation of substances discussed in the present thesis in an adhesive formulation show the suitability of selected substances as photoinitiators for the polymerization of epoxy resins.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	III
ABSTRACT	IV
INHALTSVERZEICHNIS.....	V
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VIII
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2 GRUNDLAGEN UND THEORIE	2
2.1 KLEBSTOFFE.....	2
2.1.1 <i>Adhäsion und Kohäsion</i>	2
2.1.2 <i>Haftklebstoffe</i>	6
2.1.3 <i>Reaktionsklebstoffe</i>	7
2.2 PHOTOPOLYMERISATIONS- UND VERNETZUNGSREAKTIONEN	9
2.2.1 <i>Polyadditionsreaktion von Epoxiden mit Aminen</i>	9
2.2.2 <i>Anionische Polymerisation von Epoxiden</i>	11
2.2.3 <i>Kationische Polymerisation von Epoxiden</i>	13
2.3 PHOTOINDUZIERT REAKTIONEN	15
2.3.1 <i>Amine mit photochemisch abspaltbaren Schutzgruppen</i>	18
2.3.2 <i>Onium-Salze als Photoinitiatoren</i>	21
2.4 PHENACYL-DERIVATE ALS CHROMOPHOR/PPG	24
2.4.1 <i>N-Phenacylcarbamate</i>	27
2.4.2 <i>N-Phenacyl Onium-Salze</i>	30
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	34
3.1 N-PHENACYLCARBAMATE	34
3.2 N-PHENACYLPYRIDINIUM-SALZE.....	35
3.2.1 <i>Synthese der N-Phenacylpyridinium-Salze</i>	41
3.2.2 <i>Methodenvalidierung</i>	54
3.2.3 <i>Einfluss der Strahlungsquelle und des Photosensibilisators</i>	62
3.2.4 <i>Nachweis der kationischen Polymerisationsreaktion</i>	65
3.2.5 <i>Einfluss des Substitutionsmusters der Phenacyl-Derivate</i>	69
3.2.6 <i>Einfluss des Gegenions</i>	75
3.2.7 <i>Einfluss des Pyridin-Derivates</i>	81
3.2.8 <i>Klebstoffformulierung</i>	87
4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	93
5 EXPERIMENTELLER TEIL	100

5.1	ANALYTISCHE METHODEN.....	101
5.1.1	<i>Kernresonanzspektroskopie</i>	101
5.1.2	<i>Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung</i>	101
5.1.3	<i>Massenspektrometrie (ESI)</i>	101
5.1.4	<i>Infrarotspektroskopie</i>	101
5.1.5	<i>Kristallstrukturanalyse</i>	102
5.1.6	<i>Schmelzpunktbestimmung</i>	102
5.1.7	<i>Elementaranalyse</i>	102
5.1.8	<i>Bestimmung Feststoffgehalt</i>	102
5.1.9	<i>Bestimmung der Klebeeigenschaften</i>	102
5.1.10	<i>Kinetik des UV-induzierten Zerfalls</i>	103
5.2	N-PHENACYLCARBAMATE	104
5.2.1	<i>Synthese von 2-Bromo-1,2-diphenylethan-1-on</i>	104
5.2.2	<i>Synthese von 2-Oxo-2-phenylethyl-diisopropylcarbamate</i>	105
5.2.3	<i>Synthese von 2-Oxo-1,2-diphenylethyl-diisopropylcarbamate</i>	106
5.3	ALLGEMEINE SYNTHESVORSCHRIFT N-PHENACYLPYRIDINIUM-SALZE	107
5.4	SYNTHESEN AUSGEHEND VON 2-BROMO-1-PHENYLETHAN-1-ON.....	109
5.4.1	<i>Synthese der 1-(2-Oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	109
5.4.2	<i>Synthese der 4-Methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	112
5.4.3	<i>Synthese der 4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	115
5.4.4	<i>Synthese der 4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	118
5.4.5	<i>Synthese der 4-Acetyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	121
5.5	SYNTHESEN AUSGEHEND VON 2-BROMO-1,2-DIPHENYLETHAN-1-ON	124
5.5.1	<i>Synthese der 1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	124
5.5.2	<i>Synthese der 4-Methyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	127
5.5.3	<i>Synthese der 4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	130
5.5.4	<i>Synthese der 4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	133
5.5.5	<i>Synthese der 4-Acetyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	136
5.6	SYNTHESEN AUSGEHEND VON 2-BROMO-1-(P-TOLYL)ETHAN-1-ON.....	139
5.6.1	<i>Synthese der 1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	139
5.6.2	<i>Synthese der 4-Methyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	142
5.6.3	<i>Synthese der 4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	145
5.6.4	<i>Synthese der 4-Cyano-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	148
5.6.5	<i>Synthese der 4-Acetyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	151
5.7	SYNTHESEN AUSGEHEND VON 2-BROMO-1-PHENYLPROPAN-1-ON.....	154
5.7.1	<i>Synthese der 1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium-Salze</i>	154
5.7.2	<i>Synthese der 4-Methyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium-Salze</i>	157
5.7.3	<i>Synthese der 4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)-pyridin-1-ium-Salze</i>	160
5.7.4	<i>Synthese der 4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	163

5.7.5	<i>Synthese der 4-Acetyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze</i>	166
6	LITERATURVERZEICHNIS	169
7	ANHANG	I
7.1	UMSATZ-ZEIT-DIAGRAMME	I
7.2	KRISTALLOGRAFISCHE DATEN	VII
7.3	PUBLIKATIONEN	IX
	DANKSAGUNG	XXIX
	EIGENSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG	XXX

Abkürzungsverzeichnis

ACE	(engl.) activated chain end
AM	(engl.) activated monomer
d	Duplett
DCM	Dichlormethan
DH	Hydrogen-Donor
DMSO	Dimethylsulfoxid
EtOH	Ethanol
HMPSA	Hotmelt Pressure Sensitive Adhesive (Heißschmelzhaftklebstoff)
m	Multipllett
MeOH	Methanol
Negativ-ESI-MS	Negativionen-Elektrospray-Massenspektrometrie
PI	Photoinitiator
PIS	Photoinitiatorsysteme
Positiv-ESI-MS	Positivionen-Elektrospray-Massenspektrometrie
PPG	(engl.) Photoremovable Protecting Group
PS	Photosensibilisator (engl. Photosensibilisator)
PSA	Pressure Sensitive Adhesive (Haftklebstoff)
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
δ	chemische Verschiebung

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Möglichkeiten der nasschemischen Vernetzung von Haftklebstoffen/Elastomeren im Lösemittel sind wohl etabliert und zahlreich in der Literatur sowie praktischen Umsetzung zu finden. Die (Post-)Vernetzungsmöglichkeiten in lösemittelfreien Systemen, wie z.B. Acrylaten, Kautschuken, Silikonen, Polyurethanen oder Epoxidharzen, die für Klebstoffe relevant sind, erscheinen dagegen recht überschaubar und noch optimierbar, z.B. hinsichtlich der limitierenden Schichtdicke.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von reaktiven Klebebändern stellt die Teilvernetzung von Epoxid-haltigen Verbindungen dar. Dabei werden im Herstellungsprozess Reagenzien zugesetzt, die nach der Applikation des Klebebandes durch bspw. Erwärmen aktiviert werden und gezielt Vernetzungsreaktionen auslösen. Dadurch ergibt sich eine weitaus höhere Festigkeit der Klebeverbindung. Eine weitere Möglichkeit zur Aktivierung der Vernetzungsreaktionen stellt die strahlungsinduzierte Vernetzung dar. Im Gegensatz zur Aktivierung durch Wärmezufuhr ist diese Art zur Aktivierung der Vernetzungsreaktionen, insbesondere bei der lösemittelfreien Herstellung reaktiver Klebebänder, nahezu unerforscht. Dabei sollten derartige Klebebänder bzw. deren Herstellung gegenüber den konventionellen Tapes signifikante Vorteile in Bezug auf Ressourcenschonung, Vereinfachung der Applikations- und Aktivierungstechnik, Nachhaltigkeit und der Verbesserung des „Carbon footprint“ aufweisen.

Ziel des Projektes ist die Erforschung neuer Syntheserouten zur Vernetzung in den beschriebenen Anwendungsgebieten. Da der Bereich der reaktiven Klebebänder in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen hat, soll im Folgenden insbesondere auf den Bereich der Reaktionen von Epoxid-Funktionalitäten zur Bildung und Vernetzung von Makromolekülen eingegangen werden.

Eine Möglichkeit der Umsetzung von Epoxidgruppen zur Bildung von Makromolekülen stellen dabei Phenacyl-Salze dar. Insbesondere die Variation der Substitutionsmuster von N-Phenacylpyridinium-Salzen sollte unterschiedliche Einflüsse auf die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes haben. Daraus sollte sich eine Vielzahl von Möglichkeiten zur gezielten Einstellung der Reaktivität der Verbindungen ergeben. Die Synthese derselben und deren Eignung als Photoinitiatoren für die Umsetzung von Epoxidgruppen gilt es zu erarbeiten und zu erforschen.

2 Grundlagen und Theorie

2.1 Klebstoffe

Als Klebstoff definiert die DIN EN 923 einen „nichtmetallischen Stoff, der Füge­teile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit (Adhäsion und Kohäsion) verbinden kann“.^[1] Demnach besitzt ein Klebstoff aufgrund seines physikalischen Zustandes und seiner chemischen Zusammensetzung die Fähigkeit, die Oberflächen der zu verbindenden Füge­teile zu benetzen und die erforderliche Klebeschicht auszubilden.

Die Klassifizierung der Klebstoffe ist hinsichtlich verschiedener Aspekte wie bspw. der chemischen Basis oder dem Abbinde­mechanismus in der Literatur beschrieben.^[2] Im Rahmen des hier beschriebenen Projektes wurde eine Epoxidharz-basierte Formulierung untersucht, die durch eine Teilvernetzung im ersten Schritt und eine Postvernetzung im zweiten Schritt sowohl die Eigenschaften eines Haftklebstoffs als auch die eines Reaktionsklebstoffs aufweist. Daher soll im Folgenden auf die Begriffe der Adhäsion und Kohäsion und die Eigenschaften der Haftklebstoffe sowie der Reaktionsklebstoffe eingegangen werden.

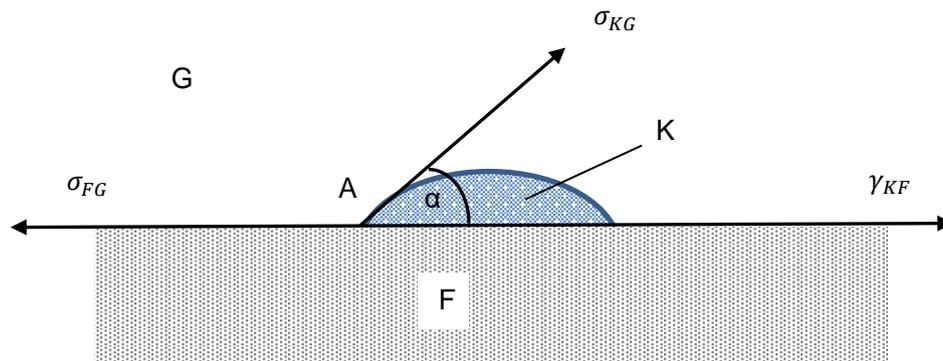
2.1.1 Adhäsion und Kohäsion

Die Klebfestigkeit einer Klebe­verbindung wird nach DIN EN 1465 als die Gesamtfestigkeit einer einschnittig überlappenden Klebung definiert.^[3] Demnach wird nicht nach Einzelfestigkeiten unterschieden, vielmehr ist die Höchst­kraft erreicht, wenn ein Bruch eintritt. Vorausgesetzt, dass die Klebeschicht das schwächste Glied der Klebe­verbindung ist, sind die innere Festigkeit (Kohäsion) und die Festigkeit in den Grenzschichten (Adhäsion) ausschlaggebend für die Gesamtfestigkeit der Klebe­verbindung. Im Allgemeinen beschreibt die Adhäsionskraft den physikalischen Zustand einer Grenzfläche zwischen zwei in Kontakt tretenden Phasen, während die Kohäsionskraft die (Bindungs-) Kräfte innerhalb eines Stoffes beschreibt. Bezogen auf das Gebiet der Klebstoffe ist die Beschreibung von Adhäsion und Kohäsion weitaus komplexer. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Interaktionen und Zustände von und in Klebstoffen sind in der Vergangenheit eine Vielzahl von Theorien und Modellvorstellungen postuliert worden.^[4-8]

Die Kohäsionskraft einer Klebeverbindung ist auf die Bindungskräfte innerhalb eines Stoffes zurückzuführen. Zum einen sind kovalente Bindungen, Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken-Bindungen ausschlaggebend. Zum anderen sind mechanische Verklammerungen und Verknäuelungen von thermoplastischen Kettenmolekülen maßgeblich für die Kohäsion des (Kleb-)Stoffes. Durch gezielte Vernetzung der Polymerketten innerhalb des Klebstoffes und die Anwesenheit funktioneller Gruppen kann die Anzahl der Bindungen und damit einhergehend die Kohäsion gesteigert werden.

Zur Beschreibung der Adhäsion einer Klebeverbindung sind insbesondere zwei Betrachtungsansätze erforderlich. Zum einen ist die Beschaffenheit von Fügeiteiloberfläche und Klebstoff entscheidend für die Ausbildung einer Adhäsion. Dabei ist die Berücksichtigung der Thermodynamik der Benetzung, sowie der Oberflächen- und Grenzflächenenergie grundlegend. Zum anderen ist die Art der sich ausbildenden Kräfte und die Einordnung ihrer Festigkeit entscheidend für die Ausprägung der Adhäsionskräfte. In diesem Zusammenhang ist die Kenntnis der Reaktionsmöglichkeiten an der Grenzfläche und den resultierenden zwischenmolekularen und/oder chemischen Bindungen erforderlich.^[2]

Trotz der Vielzahl bisher veröffentlichter Ansätze zur Beschreibung der Adhäsionskraft lässt sich keine einheitliche Beschreibung finden. Vielmehr ergänzen sich die einzelnen Theorien und liefern eine Näherung zur Beschreibung der Adhäsion. Die Komplexität der Adhäsion hängt vor allem mit der Überlagerung und Beeinflussung der Summe von chemischen, physikalischen und mechanischen Wechselwirkungen zusammen.^[4-8] Eine einheitliche Voraussetzung aller Theorien ist jedoch, dass die Moleküle der beteiligten Partner (Fügeiteil und Klebstoff) sich soweit annähern und orientieren, dass sie in den Einflussbereich der beschriebenen Kräfte kommen. In diesem Zusammenhang ist ein optimales Benetzungsverhalten von großer Bedeutung. Abbildung 2.1 stellt die Benetzung eines flüssigen Klebstofftropfens auf einer festen Oberfläche schematisch dar.



K = Klebstoff (flüssig)	σ_{KG} = Oberflächenspannung des flüssigen Klebstoffes
F = Fügeiteil	γ_{KF} = Grenzflächenspannung zwischen Fügeiteiloberfläche und dem flüssigen Klebstoff
G = Gasatmosphäre der Umgebung	
α = Benetzungswinkel	
σ_{FG} = Oberflächenspannung des Fügeiteils	

Abbildung 2.1: Oberflächen- und Grenzflächenspannung bei Benetzungsvorgängen (in Anlehnung an [2]).

Die Form des Klebstofftropfens bzw. der Benetzungswinkel α hängt dabei vektorieil von dem Gleichgewicht zwischen den Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen der drei Phasen Klebstoff/Fügeiteil (KF), Klebstoff/Gasatmosphäre (KG) und Fügeiteil/Gasatmosphäre (FG) ab. Betrachtet man die einzelnen Teilkräfte innerhalb des Benetzungsvorganges werden die Einflüsse von Adhäsion und Kohäsion klarer.

Um zwei Phasen mit einer Berührungsfläche von 1 cm^2 voneinander zu trennen, muss eine Arbeit aufgewendet werden, die als Adhäsionsarbeit (W_A) definiert ist. Die Summe der Oberflächenspannungen nach der Trennung σ_{KG} (Klebstoff/Gasatmosphäre) sowie σ_{FG} (Fügeiteil/Gasatmosphäre) ist ungleich der Grenzflächenspannung γ_{KF} (Klebstoff/Fügeiteil) des nicht getrennten Systems. Daraus resultiert ein positive oder negative Energiebilanz. Die Dupré-Gleichung beschreibt diesen Zusammenhang wie folgt:

Formel 2.1:
$$W_A = \sigma_{KG} + \sigma_{FG} - \gamma_{KF} \quad (\text{Dupré-Gleichung})$$

Demnach entsteht ein Energiegewinn dadurch, dass durch die Benetzung eines Klebstofftropfens mit einer Fügeiteiloberfläche die der Kontaktfläche entsprechenden Klebstofftropfenoberfläche und Fügeiteiloberfläche verschwinden. Gleichzeitig muss ein

Energieaufwand aufgebracht werden, um die Grenzfläche Klebstoff/Fügeteil zu erzeugen. Die Adhäsionsarbeit wird während des Benetzungsvorgangs frei und muss dementsprechend bei einer Trennung wieder aufgebracht werden.

Um Fügeteil und Klebstofftropfen zu trennen, muss eine Arbeit aufgebracht werden, da zwei neue Oberflächen entstehen. Im Gegensatz dazu entsteht beim Kontakt der beiden erhaltenen Oberflächen keine neue Grenzfläche. Die Dupré-Gleichung (Formel 2.1) kann dementsprechend zur Beschreibung der Kohäsionsarbeit (W_K) für Flüssigkeiten (Formel 2.2) und Festkörper (Formel 2.3) vereinfacht werden.

Formel 2.2: $W_K = 2\sigma_{KG}$

Formel 2.3: $W_K = 2\sigma_{FG}$

Die Kohäsionsarbeit (W_K) eines Klebstoffes entspricht deshalb seiner zweifachen Oberflächenenergie.

Das Benetzungsgleichgewicht wird unter Berücksichtigung der in Abbildung 2.1 dargestellten thermodynamischen Zusammenhänge von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen und dem Benetzungswinkel während eines Benetzungsvorgangs durch die Young'sche Gleichung (Formel 2.4) definiert.

Formel 2.4: $\sigma_{FG} = \gamma_{KF} + \sigma_{KG} \cos \alpha$ (Young-Gleichung)

Für den Fall von $\alpha = 90^\circ$ ergibt sich $\cos \alpha = 0$ und somit ein Gleichgewicht zwischen der Kraft σ_{FG} (Phasengrenze F/G) und der Kraft γ_{KF} (Phasengrenze K/F). Stellt man die Young-Gleichung nach $\sigma_{KG} \cos \alpha$ um (Formel 2.5) so erhält man die als Haftspannung γ_H bezeichnete Differenz.

Formel 2.5: $\sigma_{FG} - \gamma_{KF} = \sigma_{KG} \cos \alpha = \gamma_H$

Dementsprechend nimmt die Haftspannung mit kleinerem Benetzungswinkel α zu und umgekehrt mit größerem Benetzungswinkel ab. Fasst man die Erkenntnisse aus der Adhäsionsarbeit, der Kohäsionsarbeit und der Young-Gleichung zusammen, so ergeben sich die in Abbildung 2.2 dargestellten Zusammenhänge.

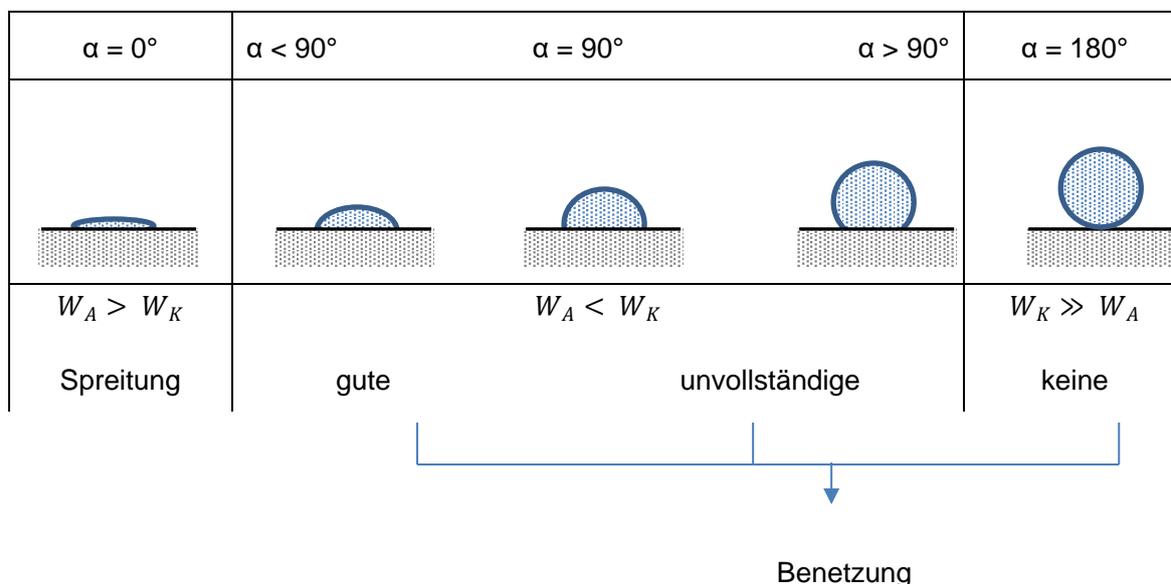


Abbildung 2.2: Zusammenhang zwischen Benetzungswinkel und Benetzungsverhalten (in Anlehnung an ^[2])

Ist der Benetzungswinkel $\alpha = 0$ spreitet der Klebstoff auf der Fügeiteiloberfläche. In diesem Fall ist die zur Adhäsionsarbeit (W_A) aufzubringende Kraft größer als die für die Kohäsionskraft (W_K). Ist die Kohäsionsarbeit sehr viel größer als die Adhäsionsarbeit, so findet nahezu keine Benetzung statt und der Benetzungswinkel α ist nahezu 180° .

Wenn der Benetzungswinkel Werte von $\alpha < 30^\circ$ annimmt, liegen optimale Benetzungsverhältnisse vor.^[2] Durch geeignete Oberflächenbehandlung der Fügeiteile und Einstellung der Klebstoff-Viskosität lassen sich die Benetzungsverhältnisse optimieren.

2.1.2 Haftklebstoffe

Zwei wesentliche Merkmale von Haftklebstoffen sind zum einen, dass sie permanent klebrig sind und zum anderen, dass bereits ein geringer Druck genügt, um eine Benetzung des Klebstoffes mit der zu verklebenden Oberfläche in dem Maße zu erzielen, dass eine Verklebung entsteht. Der englische Begriff „Pressure Sensitive Adhesive“ (PSA) beschreibt die Eigenschaften eines Haftklebstoffes treffend. Im Gegensatz zu bspw. flüssigen

Klebstoffen findet während der Verklebung und in der Anwendung selbst keine Änderung des chemischen Zustandes der Klebstoffmasse statt. Haftklebstoffe können bei der Auftragung auf eine Fügeteiloberfläche nicht in dem Maße eine Benetzung erreichen wie es bei flüssigen Klebstoffen der Fall wäre. Die Viskoelastizität der Klebstoffmasse ist hier vielmehr entscheidend für die Ausprägung der Benetzung und der inneren Festigkeit. Kohäsion und Adhäsion werden durch die Beschaffenheit der Klebstoffmasse und das viskoelastische Verhalten derselben definiert. Durch gezielte Formulierung und Zusammensetzung der Klebstoffmasse kann während des Herstellungsprozesses bspw. durch Vernetzung der Polymere die Viskoelastizität dahingehend beeinflusst werden, dass der resultierende Haftklebstoff die gewünschten Eigenschaften hinsichtlich Benetzung, Klebkraft, Alterungs-/ Witterungs-/ und chemischer Beständigkeit usw. aufweist. Dabei ist ein entscheidendes Charakteristikum der Haftklebstoffe, dass die durch leichten Anpressdruck ausgebildete Benetzung der Oberfläche bei Raumtemperatur (RT) stattfindet. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass Haftklebstoffe Glasübergangstemperaturen im Bereich von -20 bis -70 °C aufweisen.^[2] Entsprechend den Anwendungsgebieten und Anforderungen an die Verklebung variieren die Haftklebstoffe in ihrer Zusammensetzung (Basispolymer, Molekulargewichtsverteilung, Funktionalitäten, Additive, ...) und der Art und Ausprägung der Vernetzung (chemisch und/oder physikalisch).

2.1.3 Reaktionsklebstoffe

Reaktionsklebstoffe sind der Gruppe chemisch härtender Klebstoffe zugeteilt und lassen sich hinsichtlich der Härtungs-Reaktionen zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen Polyaddition, Polykondensation oder Polymerisation unterscheiden.^[2] Im Gegensatz zu physikalisch abbindenden Klebstoffen zeichnen sich Reaktionsklebstoffe im Bereich des strukturellen Klebens nach der Aushärtung durch hohe Klebfestigkeiten, als selbsttragende Klebungen und als Dauerverklebungen aus. Je nachdem, ob eine chemische Vernetzung vorliegt und wie ausgeprägt diese ist, kann der ausgehärtete Klebstoff einer Kunststoffklasse (Thermoplast, Elastomer, Duromer) zugeteilt werden. Reaktionsklebstoffe liefern neben der Verklebung selbst einen wesentlichen Beitrag zur Sicherstellung der Funktion des Bauteils. Aufgrund der möglichen hohen Festigkeiten mit einhergehender Kraft- und Spannungsverteilung werden Reaktionsklebstoffe gegenüber konventionellen Fügeverfahren in diversen Anwendungsgebieten (bspw. im Fahrzeugbau) bevorzugt.^[9]

Ein Beispiel für Reaktionsklebstoffe stellen Epoxidharz-basierte Klebstoffsysteme dar, die durch geeignete Formulierungen von Epoxidharz und Härter entsprechend dem Mechanismus der Polyaddition bzw. von Epoxidharz und Initiator entsprechend dem Mechanismus der Kettenwachstumspolymerisation (anionisch oder kationisch) reagieren können. Härtungsreaktionen durch Polyadditionsreaktionen können bspw. durch Zugabe von Aminen, Säureanhydriden, Isocyanaten und Thioverbindungen erzielt werden^[10], wohingegen Kettenwachstumsreaktionen bspw. durch tertiäre Amine (anionisch) oder Onium-Salze (kationisch) nach entsprechender Initiation ausgelöst werden können.^[11–15]

Einhergehend mit den Reaktionen der Epoxidgruppen (Oxiran-Ring) schreitet die Polymerbildung und -vernetzung voran, sodass nach vollständigem Reaktionsablauf ein harter Kunststoff gebildet ist. Dieser Vorgang wird daher auch als Härtung bezeichnet.^[16] Die hohe Reaktivität der Epoxidharze ist auf die Ringspannung und Polarität des Oxiran-Rings zurückzuführen (Abbildung 2.3).



R = organischer Rest

Abbildung 2.3: Struktur eines Oxiran-Rings.

Durch die große Auswahl unterschiedlich strukturierter Epoxidharze und Härter ergibt sich eine Vielfalt von Strukturkombinationen, die entsprechend ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Eigenschaftsspektren vorweisen. Im Allgemeinen weisen Epoxidharz-Systeme im ausgehärteten Zustand hohe mechanische Festigkeiten und gute Chemikalien-, Temperatur- sowie Witterungs- und Wärmeformbeständigkeiten auf.^[2,17] Aufgrund der exzellenten mechanischen Eigenschaften, dem guten Haftungsverhalten und ihrer elektrischen, mechanischen und korrosiven Schutzwirkung finden Epoxidharz-basierte Klebstoffsysteme vielfältige Anwendung in der Elektrotechnik, Automobiltechnik und im Bauwesen.^[18,19]

2.2 Photopolymerisations- und Vernetzungsreaktionen

2.2.1 Polyadditionsreaktion von Epoxiden mit Aminen

Aufgrund der funktionellen Epoxidgruppe(n) (Oxiran-Ring) können Epoxidharze Polyadditionsreaktionen mit primären und sekundären Aminen eingehen und je nach Anzahl funktioneller Gruppen (Epoxidgruppen, Amin-Funktionalität) entsprechend zu Makromolekülen bzw. Polymeren reagieren. In Abbildung 2.4 ist eine Modellreaktion einer Epoxidgruppe mit einem sekundären Amin dargestellt.

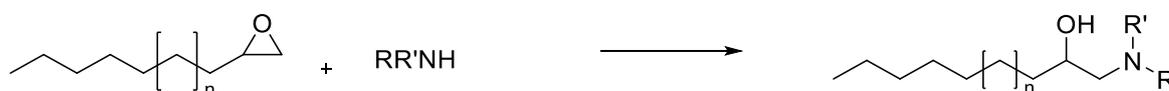


Abbildung 2.4: Modellreaktion einer Epoxidgruppe mit einem sekundären Amin (mit R, R' = organischer Rest).

Der Oxiran-Ring reagiert unter Ring-Öffnung mit dem Amin entsprechend einer Additionsreaktion. Dabei bildet sich unter Addition des Wasserstoffatoms an das Sauerstoffatom des Oxiran-Rings eine Hydroxylgruppe. Voraussetzung dafür ist, dass der Härter über ein sogenanntes bewegliches Wasserstoffatom verfügt.^[2,20] Je nach chemischer Struktur des Härters ist die Reaktion des Wasserstoffatoms mit dem Oxiran-Ring begünstigt oder gehemmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Härtingsreaktion hängt entscheidend von der chemischen Struktur und Beschaffenheit des Härter-Moleküls ab.^[21]

Die Polyadditionsreaktion von Epoxidharzen und Aminen ist eine Stufenwachstumsreaktion und erfordert äquivalente Konzentrationen der beiden Komponenten. Mit fortschreitender Reaktion werden beide Monomere bzw. Oligomere in das Polymergerüst eingebaut. Dabei können je nach der Beschaffenheit des Amins (primär, sekundär, Anzahl der Aminogruppen) und des Epoxidharzes (mono-, bi-, ..., polyfunktionell) dreidimensionale Netzwerkstrukturen ausgebildet werden. In Abbildung 2.5 ist die Reaktion von Epoxidgruppen mit einem Diamin schematisch dargestellt.

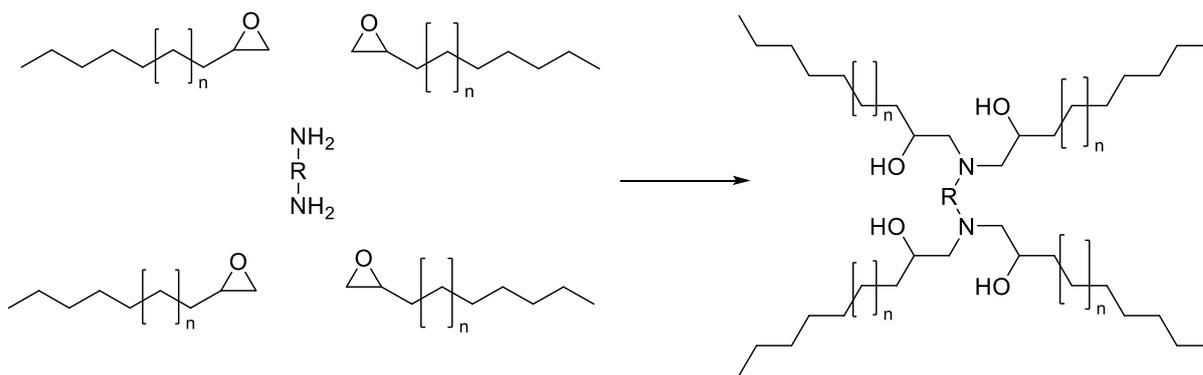


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Reaktion von Epoxidgruppen mit einem Diamin (mit R, R' = organischer Rest).

In der Literatur ist der Reaktionsmechanismus der Epoxid-Amin-Reaktion eingehend beschrieben.^[22] Demnach reagieren bevorzugt primäre Aminogruppen mit den Epoxid-Funktionalitäten unter der Bildung von Monoadditionsprodukten. Die resultierenden sekundären Amine werden dann in einem zweiten Schritt umgesetzt. Entscheidend für die Reaktionskinetik ist dabei der nukleophile Charakter der Amin-Funktionalität. Primäre Amine weisen im Vergleich mit sekundären Aminen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf. Die bei der Additionsreaktion entstehenden Hydroxylgruppen haben zusätzlich einen katalytischen Effekt und begünstigen die Reaktion des Amins mit einem Oxiran-Ring. Darüber hinaus können Hydroxylgruppen, ähnlich zu den Amin-Funktionalitäten, mit Oxiran-Ringen reagieren. Hinsichtlich des nucleophilen Charakters und der damit verbundenen Reaktionskinetik sind Hydroxylgruppen in diesem Fall hinter den sekundären Amin-Funktionalitäten einzuordnen.^[21]

2.2.2 Anionische Polymerisation von Epoxiden

Epoxidgruppen können entsprechend dem Mechanismus der anionischen Polymerisation zu Polymeren reagieren. Als geeignete Initiatoren werden in der Literatur hauptsächlich tertiäre Amine und insbesondere Imidazole genannt.^[23,24]

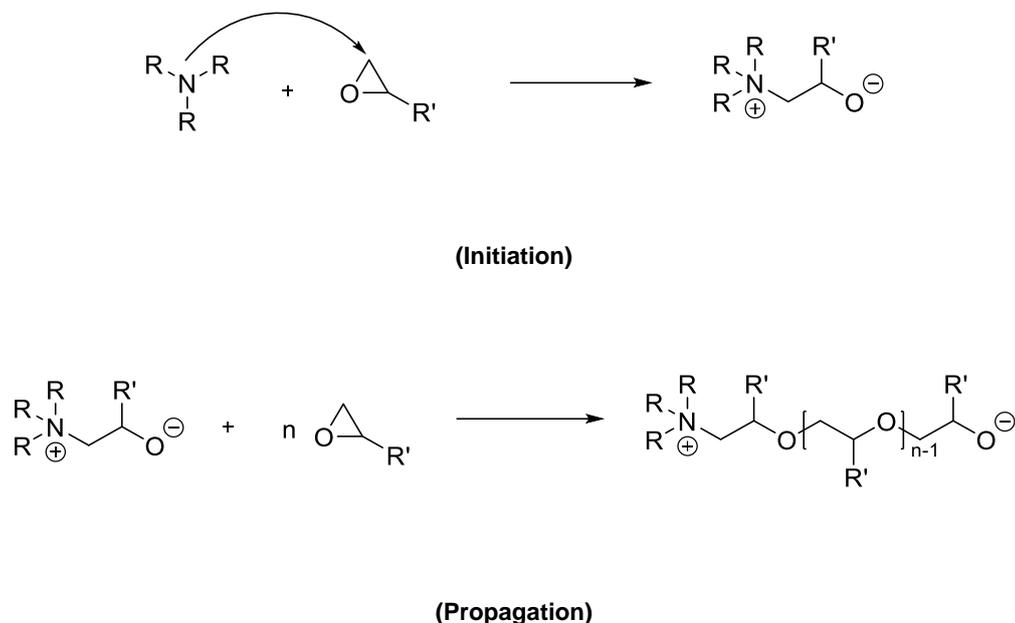


Abbildung 2.6: Initiation und Propagation einer anionischen Polymerisation von Epoxiden durch ein tertiäres Amin. (in Anlehnung an ^[23])

Die Reaktion erfolgt demnach unter Bildung eines Alkoxids, das mit einer Epoxidgruppe zu einem neuen Alkoxid reagiert, welches anschließend eine weitere Epoxidgruppe angreift und damit das Kettenwachstum vorantreibt (Abbildung 2.6). Der Abbruch der Reaktion kann über eine N-Dealkylierung oder eine β -Eliminierung des N-Substituenten mit einhergehender Regeneration des tertiärenamins erfolgen (Abbildung 2.7).^[23,25]

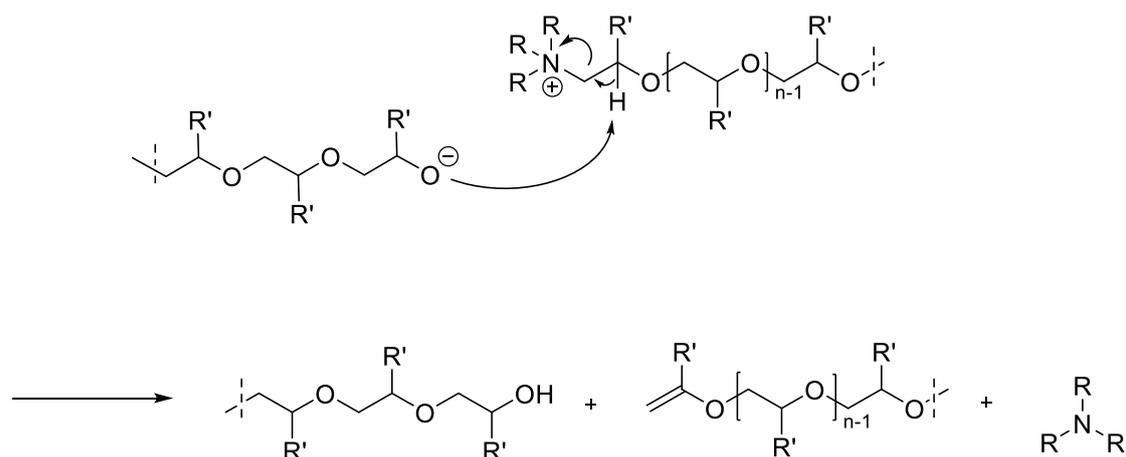
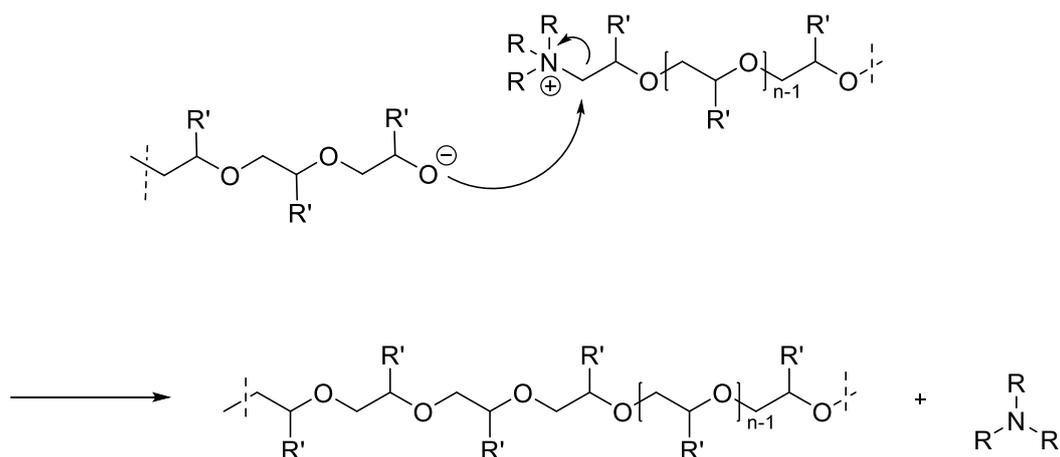


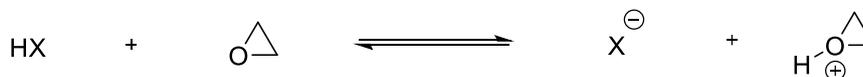
Abbildung 2.7: Terminierungsreaktionen einer anionischen Polymerisation unter Regeneration des tertiären Amins. (in Anlehnung an ^[23,25])

Des Weiteren können Epoxide mit anderen cyclischen Monomeren, wie bspw. cyclischen Säureanhydriden, anionisch copolymerisiert werden.^[26–28] Im Allgemeinen wird in der Literatur der Reaktionsmechanismus als anionische Ringöffnungspolymerisation mit Initiation, Propagation und Terminierung beschrieben.^[23,27,28]

2.2.3 Kationische Polymerisation von Epoxiden

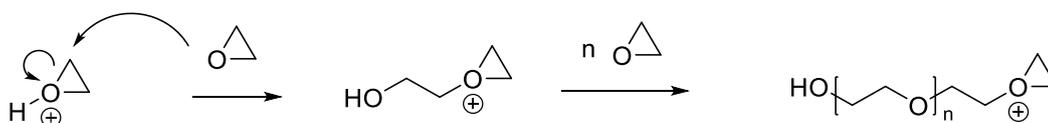
Die Initiation einer kationischen Polymerisation von Epoxidharzen ist in der Literatur hinlänglich bekannt und kann bspw. durch Lewis-Säuren, Bortrifluorid-Lewis-Base-Komplexe oder Onium-Salze erfolgen.^[11–15,23,29] Aufgrund der Relevanz für die vorliegende Arbeit wird im Folgenden auf die Säure-katalysierte Initiation durch Onium-Salze eingegangen.

Onium-Salze können durch geeignete Thermo- oder Photolyse sogenannte Supersäuren^[30] bilden, die für die Initiation der kationischen Polymerisation verantwortlich sind (siehe Abbildung 2.16, Kapitel 2.3.2). Darauf folgend wird der Oxiran-Sauerstoff eines Epoxidharzes durch die gebildete Supersäure protoniert und das daraus resultierende sekundäre Oxoniumion kann weitere Epoxidgruppen angreifen (Abbildung 2.8). Die Propagationsreaktionen folgen dabei im Wesentlichen dem „activated chain end“ (ACE)-Mechanismus oder dem „activated monomer“ (AM)-Mechanismus (Abbildung 2.9).^[31,32]

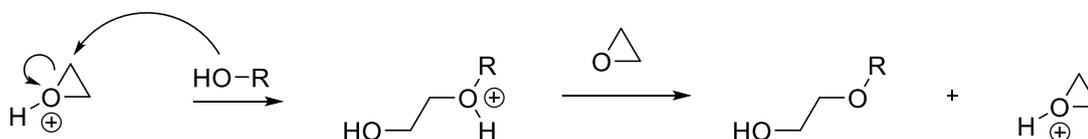


$\text{X}^- = \text{Gegenion (SbF}_6^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-)$

Abbildung 2.8: Initiation einer kationischen Polymerisation durch eine Säure.^[23,30]



„activated chain end“ (ACE)-Mechanismus



“activated monomer” (AM)-Mechanismus

Abbildung 2.9: Reaktionsmechanismen der Propagation einer kationischen Polymerisation.^[31] Die Hydroxylfunktion beim (AM)-Mechanismus stammt dabei vom Lösemittel oder dem Monomer.

Da keine systeminternen Terminierungen stattfinden und Abbruchreaktionen nur durch Verunreinigungen oder Additive ausgelöst werden, bezeichnet man diese Art der kationischen Polymerisation als „lebende“ Polymerisation. Großtechnisch werden bevorzugt cycloaliphatische Epoxidharze eingesetzt, da sie keine aromatischen Gruppen aufweisen, welche für die Photoinitiation hinderlich und darüber hinaus anfällig für Verfärbungen durch UV-Strahlung sind.^[23,33]

2.3 Photoinduzierte Reaktionen

Photoinduzierte Reaktionen, insbesondere UV-induzierte, finden aufgrund ihrer grünen Technologie und vergleichsweise hohen Energieeffizienz vielfältige Anwendung in Industrie, Forschung und Entwicklung aber auch im Alltag.^[15,34–37] Als besonders vorteilhaft stellen sich dabei die schaltbare und schonende Reaktionsführung sowie die vergleichsweise einfache Handhabung bei milden Reaktionsbedingungen dar.^[2,34] Die Initiation der Reaktionen erfolgt dabei über sogenannte Photoinitiatoren PI oder Photoinitiatorsysteme PIS (wie z.B. PI/Hydrogen-Donor DH, PI/Photosensibilisator PS (engl. Photosensibilisator), oder PI/PS/Additive) durch Generierung von Radikalen $R \cdot$ oder einer Säure-Spezies (engl. acidic species) AS^+ (

Abbildung 2.10).^[34,38] Die Bildung des Radikals kann dabei durch intramolekulare homolytische Spaltung oder durch intermolekulare Wasserstoffabstraktion im Triplett-Zustand T_1 erfolgen. Beide Möglichkeiten setzen die Anregung des Moleküls in den angeregten Singulett-Zustand S_1 bzw. Triplett-Zustand voraus, wobei der Triplett-Zustand langlebiger ist (Abbildung 2.12).^[34,39,40]

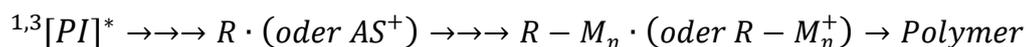
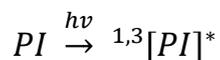


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer photoinduzierten Polymerisation (mit dem Monomer M). (in Anlehnung an ^[38])

Neben der Initiation durch Photoinitiatoren bzw. Photoinitiatorsystemen können photoinduzierte Reaktionen auch mittels Reagenzien erfolgen, die mit photochemisch abspaltbaren Schutzgruppen geschützt sind. Die Synthese, Aktivierung und die entsprechenden Reaktionsmechanismen diverser photochemisch abspaltbarer Schutzgruppen PPGs (engl. Photoremovable Protecting Groups) sind in der Literatur eingehend beschrieben.^[41,42] Im Wesentlichen kann eine PPG unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung von entsprechend geeigneter Wellenlänge durch Umlagerung oder Abspaltung das geschützte Reagenz freisetzen (Abbildung 2.11).^[42]



Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Freisetzung einer photochemisch geschützten Abgangsgruppe X. (in Anlehnung an ^[42])

Im Allgemeinen ist für photoinduzierte Reaktionen die Anregung des entsprechenden Photoinitiators, Photoinitiatorsystems oder der PPG mittels elektromagnetischer Strahlung elementar. Dabei ist der chromophore Teil der entsprechenden Verbindung von besonderer Bedeutung, da dieser die Strahlung absorbiert. Infolgedessen kann die Verbindung in den angeregten Zustand übergehen und entsprechend den schematisch dargestellten Mechanismen in Abbildung 2.10 und Abbildung 2.11 reagieren.^[38] In Abbildung 2.12 (Termschema nach Jablonski) sind die photophysikalischen Prozesse eines angeregten Moleküls veranschaulicht.

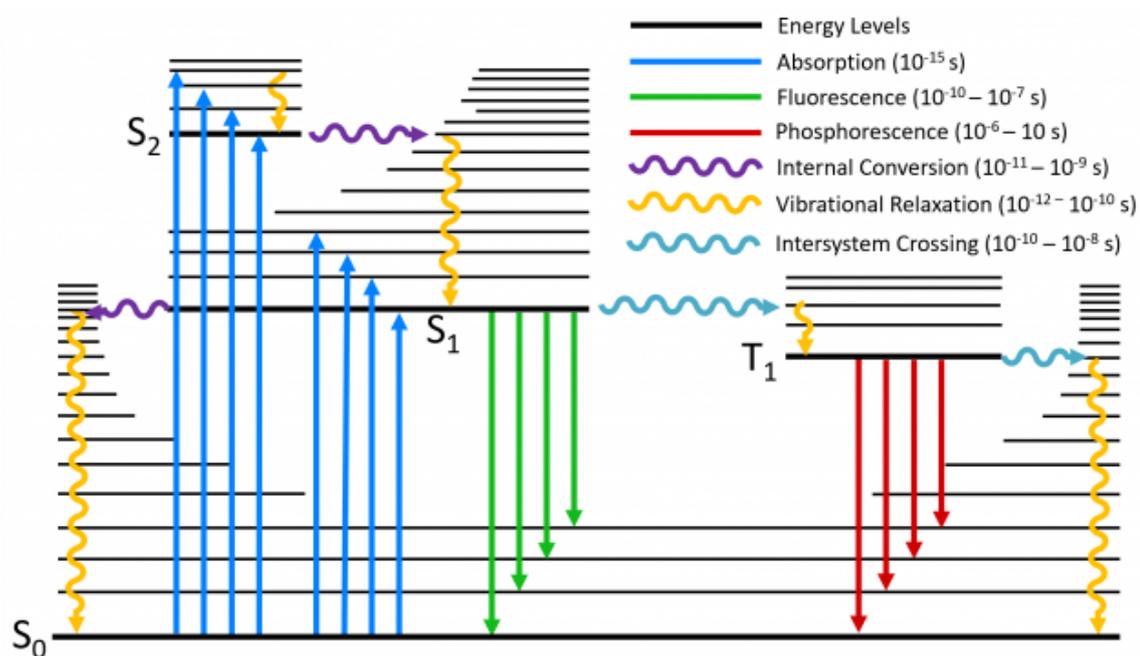


Abbildung 2.12: Photophysikalische Übergänge innerhalb eines angeregten Moleküls.^[34,43]

Durch Absorption elektromagnetischer Strahlung kann ein Molekül durch Anregung des Grundzustands S_0 in den angeregten Singulett-Zustand S_1 und durch strahlungslose Spin-

Umkehrprozesse (engl. intersystem crossing ISC) in den Triplett-Zustand T_1 übergehen. Die Übergänge S_1-T_1 konkurrieren dabei mit der Rückkehr von S_1 zu S_0 durch strahlungslose Desaktivierung (engl. internal conversion IC) oder durch Emission von Strahlung, genannt Floreszenz, bzw. der Rückkehr von T_1 zu S_0 durch Strahlungsemission, genannt Phosphoreszenz, oder durch erneutes „intersystem crossing“ ISC von T_1 zu S_0 .^[34,39,40]

Photochemische Prozesse können ausgehend von den angeregten Zuständen S_1 und T_1 durch Bildung von Intermediaten erfolgen und neue Moleküle, sogenannte Photolyse-Produkte, generieren.^[34] Entscheidend für die Photolyse ist die Kinetik der photochemischen Prozesse, da sie mit den photophysikalischen Prozessen (Rückkehr in den Grundzustand S_0) konkurrieren.^[44] Eine Anregung der Photoinitiatoren kann auch über Photosensibilisatoren erfolgen. Dabei wird der Photosensibilisator photochemisch angeregt und gelangt in einen höheren Energiezustand. Danach kommt es zum Energietransfer vom angeregten Zustand des Photosensibilisators auf den Photoinitiator. Der PS erreicht dadurch wieder den Grundzustand und der PI wird durch die aufgenommene Energie in den angeregten Singulett- bzw. Triplett-Zustand versetzt. Der Zusatz von Photosensibilisatoren ermöglicht den Einsatz von Photoinitiatoren auch bei eingestrahlteten Wellenlängen, die außerhalb des Absorptionsbereichs des Photoinitiators liegen. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass der Absorptionsbereich des PS in dem Wellenlängenbereich der eingesetzten Strahlung liegt.

Im Allgemeinen müssen Chromophore eine hohe Absorption im gewünschten Wellenlängenbereich aufweisen. Dabei sollte die photoinduzierte Reaktion sauber und mit einer hohen Quantenausbeute ablaufen. Zudem muss der PI, das PIS bzw. die PPG im Reaktionsmedium löslich und sowohl vor als auch nach der Bestrahlung möglichst unreaktiv sein und zudem eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Die während der Spaltung entstehenden Nebenprodukte und freigesetzten Moleküle sollten bei der entsprechenden Wellenlänge der Strahlung idealerweise keine Absorption aufweisen.^[34,37,42]

Im Folgenden soll vertieft auf die für die Diskussion der vorliegenden Arbeit relevanten PI, PIS bzw. PPGs eingegangen werden. Der Fokus liegt dabei auf geschützten Aminen, deren Schutzgruppen photochemisch abgespalten werden können und photolabilen Onium-Salzen.

2.3.1 Amine mit photochemisch abspaltbaren Schutzgruppen

In der organischen Chemie hat das selektive Schützen und Entschützen von Amin-Funktionen eine enorme Bedeutung. Aufgrund des vielfältigen Einsatzes und der Bedeutung von Aminen ist eine Vielzahl von Schutzgruppen für Amin-Funktionen literaturbekannt.^[45] Im Gegensatz zu konventionell geschützten Aminen, erweisen sich Amine mit photochemisch abspaltbaren Schutzgruppen vorteilhaft hinsichtlich der vergleichsweise milden Bedingungen des Entschützens und darin, dass kein Reagenz zur Abspaltung benötigt wird.^[37,42] Aufgrund ihrer Basizität werden Amine mit photochemisch abspaltbaren Schutzgruppen in der Literatur häufig auch als Photobasengeneratoren PBG (engl. photobase generators) bezeichnet.^[37,46,47] PPG-Amin-Verbindungen lassen sich hinsichtlich ihrer chemischen Struktur in verschiedene Strukturgruppen wie u. a. Carbamate,^[48,49] ortho-Acyloxime,^[50] Ammonium-Salze,^[51,52,53] Sulfonamide und weitere klassifizieren.^[37,42] Dabei hat die Bindungsart (ionisch oder kovalent) einen wesentlichen Einfluss auf die Löslichkeit der Verbindung in organischen Lösemitteln. Darüber hinaus sind nicht alle PPGs als Schutzgruppe von primären, sekundären und tertiären Aminen geeignet. Primäre und sekundäre Amine lassen sich bspw. als Carbamate mit photochemisch abspaltbaren Schutzgruppen schützen, wohingegen Ammonium-Salze mit sekundären und tertiären Aminen gebildet werden können.^[37] Das photochemisch freigesetzte Amin kann entsprechend der Struktur und Basizität verschiedene Reaktionen eingehen. Mit Blick auf die Polymersynthese können durch Freisetzung primärer und sekundärer Amine bspw. Polyadditionsreaktionen zwischen Aminen und Epoxiden ausgelöst werden (siehe 2.2.1).^[46,54] Die Freisetzung von sekundären und insbesondere tertiären Aminen hingegen kann anionische Polymerisationsreaktionen initiieren und ist von einigen Arbeitsgruppen beschrieben. Die Arbeitsgruppe um Chemtob et al. konnte bspw. die Initiation einer anionischen Polymerisation von 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan durch tertiäre Amine, die photolytisch aus α -Aminoacetophenon-Verbindungen generiert wurden, nachweisen.^[55] Zeng et al. publizierten die photolytische Freisetzung von Triethylendiamin aus quartären Ammonium-Salzen.^[52] In Abbildung 2.13 ist die Photolyse eines quartären Ammonium-Salzes mit anschließender Initiation einer anionischen Polymerisation durch Triethylendiamin schematisch dargestellt.

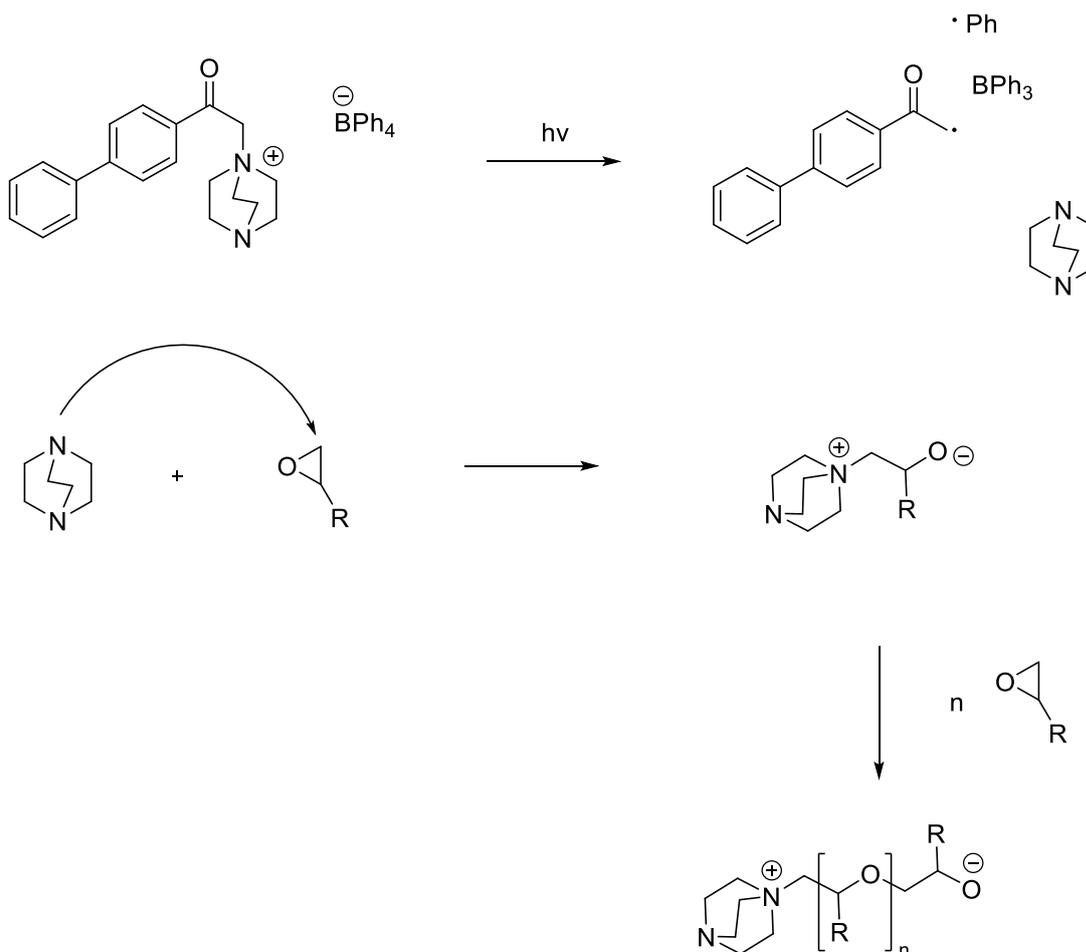


Abbildung 2.13: Publizierter Mechanismus der Initiation einer anionischen Polymerisation durch Triethylenediamin. (in Anlehnung an ^[23,52])

Sowohl die von Chemtob et al. als auch die von Zeng et al. publizierten Reaktionen generieren Basen von vergleichsweise schwacher Reaktivität. Häufig benötigen derartige Reaktionen im Anschluss an die photoinduzierte Freisetzung der Basen eine thermische Nachbehandlung bei Temperaturen im Bereich von 120-130 °C, da durch Posttemperierung die Reaktivität und Kinetik der Reaktionen erhöht wird und damit eine vollständige Umsetzung erzielt werden kann.^[23,52,55,56] Im Gegensatz dazu konnte die Arbeitsgruppe um Allonas et al. eine vollständige anionische Polymerisation von hydrierten Bisphenol A-Harzen bei Raumtemperatur nachweisen. Die Initiation erfolgte dabei durch Tetramethylguanidin, das einhergehend mit der photolytischen Decarboxylierung des Phenylglyoxylat-Salzes des Tetramethylguanidins freigesetzt wird. Die Freisetzung und anschließende Initiation sind in Abbildung 2.14 dargestellt. Die Propagation verläuft analog zu dem in Abbildung 2.13 dargestellten Mechanismus.

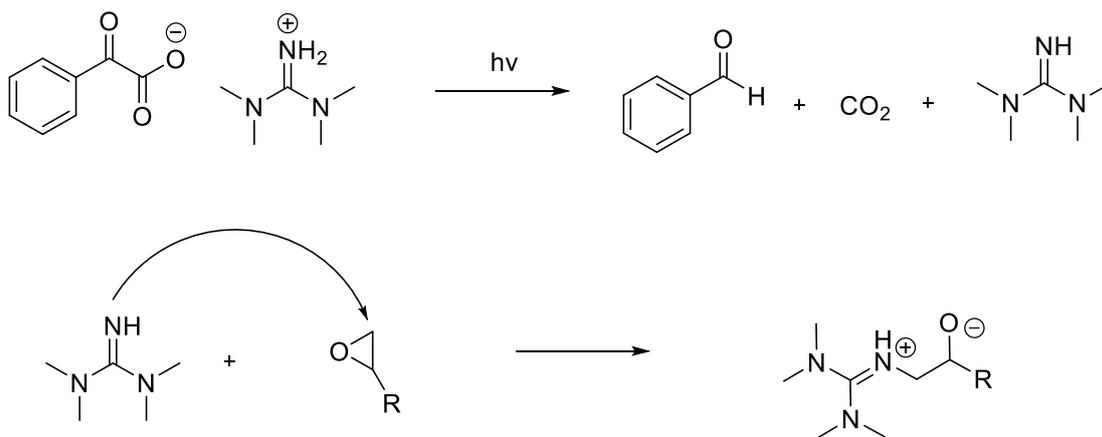
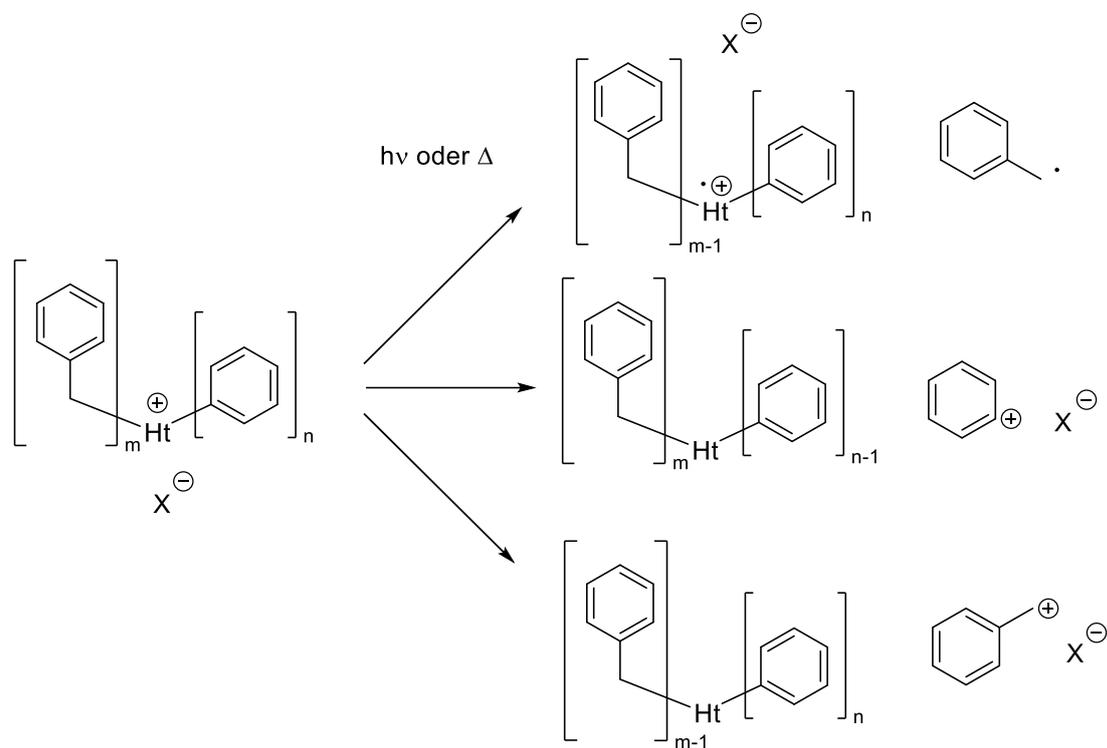


Abbildung 2.14: Photoinduzierte Freisetzung von Trimethylguanidin mit anschließender Initiation einer anionischen Polymerisation von Epoxiden nach Allonas et al..^[23,51]

Neben der Initiation von anionischen Polymerisationen und Polyadditionsreaktionen durch PBGs finden Amine mit photochemisch abspaltbaren Schutzgruppen vielfältige Anwendung in der Industrie und Technik. So kann bspw. von Polymeren, die Amin-Funktionen mit photochemisch abspaltbaren Schutzgruppen enthalten, durch geeignete Bestrahlung (Entschützen) die Farbigeit verändert oder Einfluss auf die Löslichkeit genommen werden.^[37]

2.3.2 Onium-Salze als Photoinitiatoren

Onium-Salze sind organische Verbindungen mit einem kationischen Heteroatom als Zentrum und einem Gegenion. Im Wesentlichen sind dies Iodonium-, Sulfonium-, Phosphonium- und stickstoffhaltige Onium-Salze. Mittels Wärmeeintrag oder dem Eintrag elektromagnetischer Strahlung kann die Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung heterolytisch oder homolytisch gespalten werden. Daraus resultiert die Freisetzung von Kationen oder radikalischen Kationen und damit die Generierung der aktiven Spezies (Abbildung 2.15).^[23]



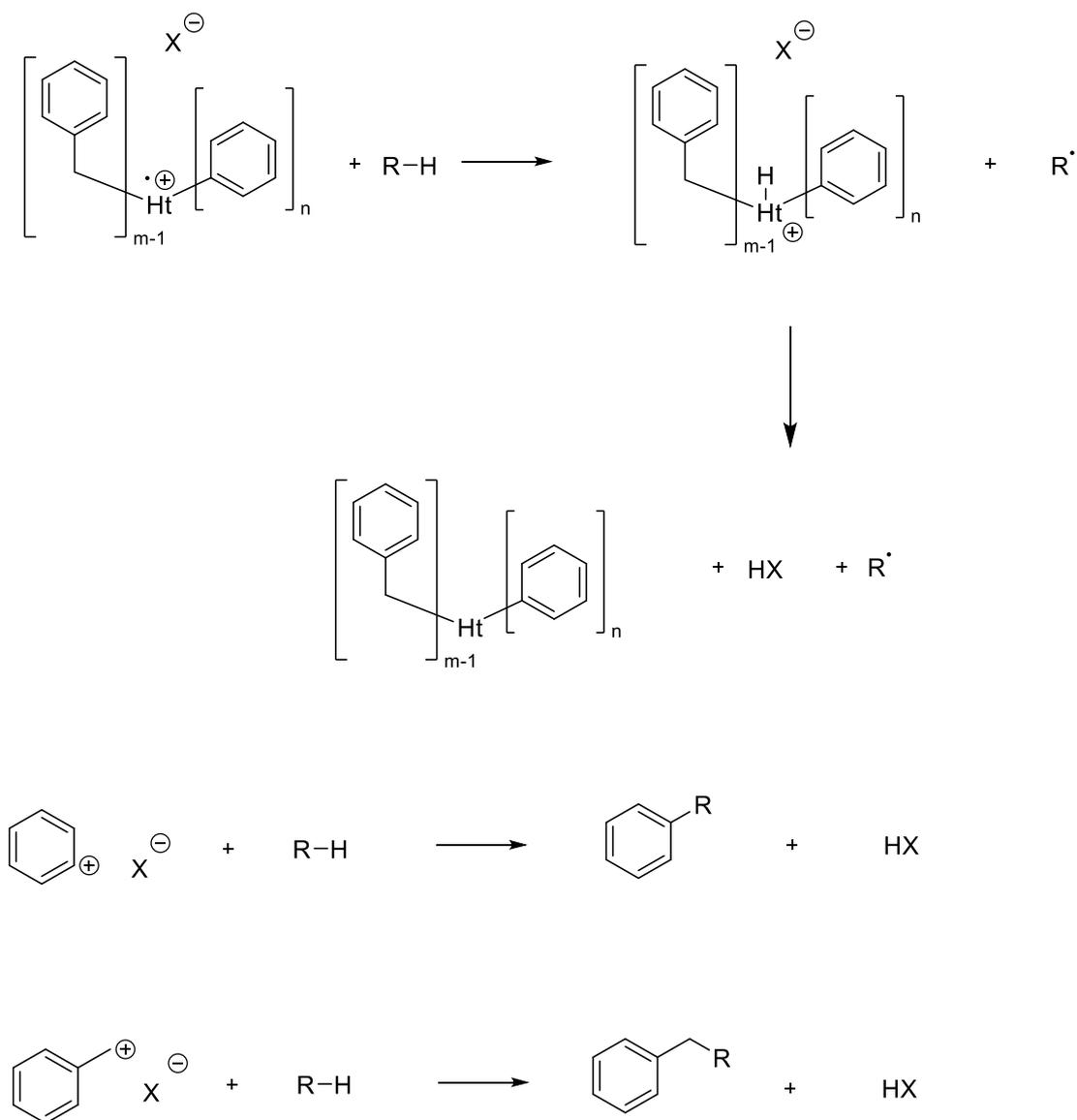
Ht = Heteroatom (N, P, S oder I)
 X^- = Gegenion (SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^-)

Abbildung 2.15: Schematische Darstellung einer heterolytischen oder homolytischen Spaltung von Onium-Salzen unter dem Eintrag von Wärme oder elektromagnetischer Strahlung. (nach ^[23])

Das gebildete Carbokation oder eine stark elektrophile Brønsted-Säure kann anschließend eine Polymerisation initiieren (siehe Abbildung 2.8).

Die Generierung der Brønsted-Säure erfolgt über die Abstraktion eines Protons von einem Hydrogen-Donor (Monomer oder Lösemittel) durch das Gegenion (Abbildung 2.16).

Aufgrund der Säurestärke werden die resultierenden Säuren auch als Super-Säuren bezeichnet.^[57] Die Reaktivität ist dabei vor allem auf die niedrige bzw. fehlende Nucleophilie der Gegenionen und ihren sterischen Anspruch zurückzuführen, weil dadurch die Langlebigkeit der Carbokationen und damit einhergehend die Langlebigkeit der aktiven Spezies signifikant erhöht wird.^[58,59]



RH = Lösemittel oder Monomer
Ht = Heteroatom (N, P, S oder I)
X⁻ = Gegenion (SbF₆⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻)

Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Bildung einer stark elektrophilen Brønsted-Säure HX ausgehend von den Zerfallsprodukten von Onium-Salzen (siehe Abbildung 2.15).^[23]

Der Einsatz von Onium-Salzen als Photoinitiatoren wurde erstmalig von Crivello und Lam beschrieben^[12,14,60] und ist seitdem von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht und weiterentwickelt worden.^[15,36,61]

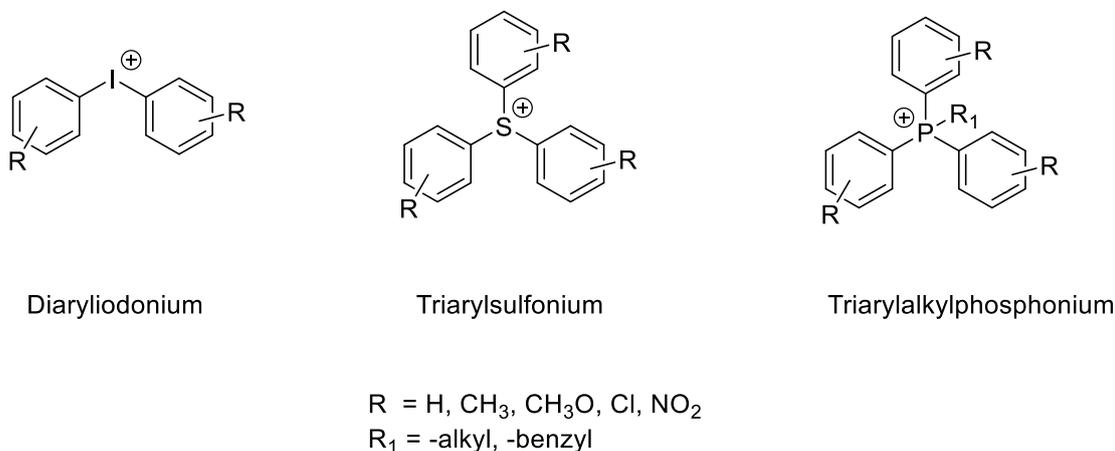


Abbildung 2.17: Chemische Strukturen einiger Onium-Salze ohne Gegenionen.^[23]

Neben den konventionellen Aryl-Onium-Salzen wie bspw. Diaryliodonium, Triarylsulfonium oder Triarylalkylphosphonium (Abbildung 2.17) sind Phenacyl-Onium-Salze als Photoinitiatoren bekannt.^[19,62] Im Vergleich mit den Aryl-Onium-Salzen weisen Phenacyl-Onium-Salze unter anderem Unterschiede bzgl. der Zerfallsreaktionen und der Reaktionsweise auf. Aufgrund der Relevanz für die vorliegende Arbeit soll in den folgenden Abschnitten detaillierter auf den bisherigen Forschungsstand von Phenacyl-Onium-Salzen als Photoinitiatoren eingegangen werden.

2.4 Phenacyl-Derivate als Chromophor/PPG

Die Eignung aromatischer Ketone als PPG bzw. als chromophorer Teil eines PIs sind hinlänglich bekannt und eingehend untersucht worden.^[37,48,49,63–65] Die Vorteile liegen dabei neben der guten thermischen Stabilität und Verfügbarkeit als Ausgangsverbindungen für Synthesen vor allem in ihren photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften. Klán et al. haben Ergebnisse diverser Forschungsgruppen mit dem Fokus auf den Einsatz aromatischer Ketone als PPG bzw. Chromophor zusammengefasst.^[42] Die vergleichsweise leichte Anregung aromatischer Ketone und die Stabilität ihrer angeregten Zustände sind zwei Beispiele ihrer exzellenten photophysikalischen Eigenschaften.^[63] In Tabelle 2.1 sind die photophysikalischen Eigenschaften von Acetophenon dargestellt.

Tabelle 2.1: Photophysikalische Eigenschaften von Acetophenon. (in Anlehnung an ^[42,44])

Lösemittel	$E_S/kJ \cdot mol^{-1}$ ^a	τ_S/ps ^b	ϕ_F ^c	ϕ_T ^d	$E_T/kJ \cdot mol^{-1}$ ^e	ϕ_P ^f
nicht polar	330	25	$< 1 \cdot 10^{-6}$	1^{35}	310	$4 \cdot 10^{-4}$
polar	338	39	-	1^{35}	311	-

^a Niedrigster energetischer angeregter S_1 -Zustand. ^b Lebensdauer S_1 . ^c Quantenausbeute Fluoreszenz. ^d Quantenausbeute ISC. ^e Niedrigster energetischer T_1 -Zustand. ^f Quantenausbeute Phosphoreszenz.

Den Ausgangspunkt für photochemische Reaktionen stellt dabei die Carbonyl-Gruppe dar, da das bindende π -Orbital das HOMO ist. Aromatische Ketone zeigen im Allgemeinen eine stark ausgeprägt Phosphoreszenz und eine vergleichsweise schwache Fluoreszenz.^[66] Dies hängt vor allem mit der hohen Geschwindigkeitskonstante ($> 10^{10} s^{-1}$) des $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergangs durch das ISC zusammen. Grund hierfür sind die energetisch nahe beieinander liegenden Übergänge $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ und die daraus resultierende Überschneidung der Energiezustände $S_1/T_2/T_1$.^[67] Ketone, deren energieärmster Triplett-Zustand durch einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang populiert wird, sind photochemisch deutlich reaktiver im Vergleich mit Ketonen, die den energieärmsten Triplett-Zustand durch einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang erreichen. Im Falle des Übergangs $n \rightarrow \pi^*$ ist das nichtbindende Molekülorbital MO am Carbonyl-Sauerstoff einfach besetzt, wohingegen im Falle des Übergangs $\pi \rightarrow \pi^*$ die Elektronen über das aromatische System delokalisiert werden. Die Energiedifferenz für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -

Übergang wird dabei mit zunehmender Delokalisation der Elektronen geringer. Je nachdem, durch welchen Elektronenübergang ($n \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$) das Molekül in den angeregten Zustand gebracht wurde, unterscheidet sich der Mechanismus der Abspaltung der Abgangsgruppe bzw. der Bildung einer initiiierenden Spezies. In Abbildung 2.18 sind ausgewählte Beispiele für die Freisetzung einer Abgangsgruppe X bzw. X^- aus aromatischen Ketonen dargestellt.^[42]

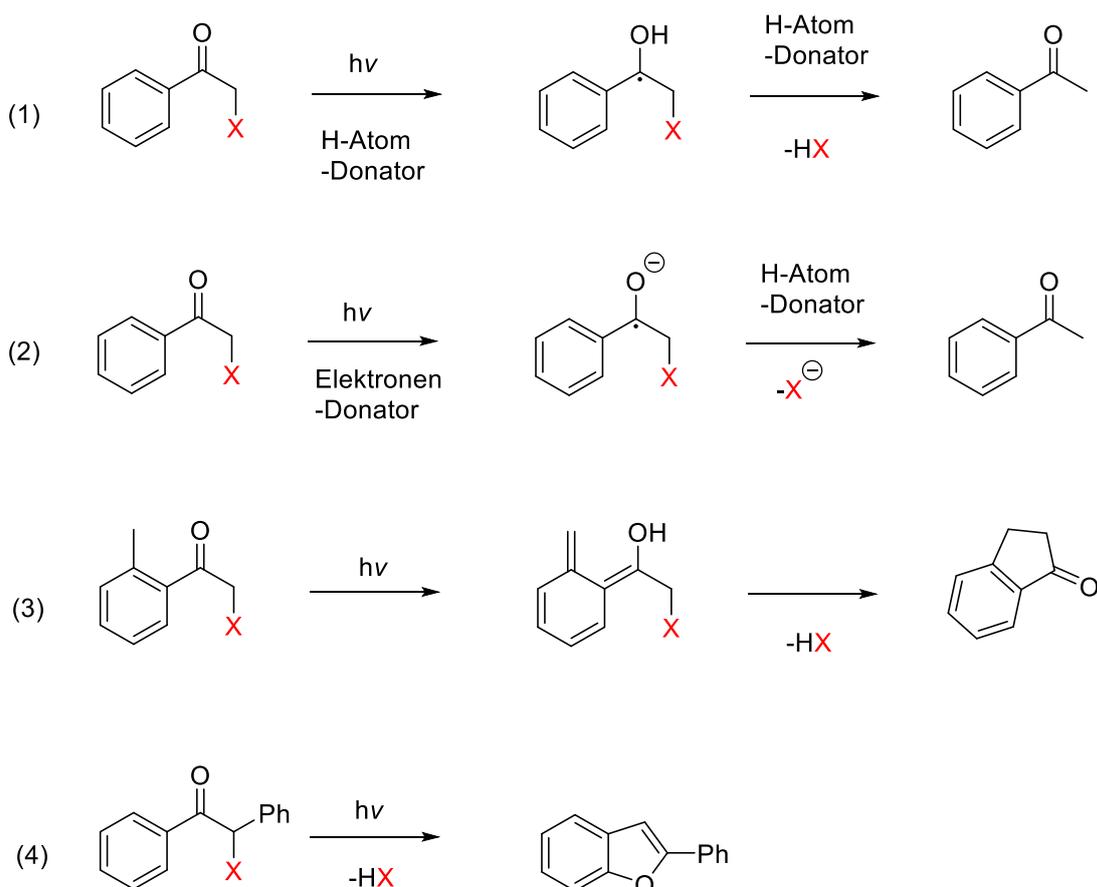


Abbildung 2.18: Photochemische Freisetzung einer Abgangsgruppe (X bzw. X^-).^[42]

Die Freisetzung der Abgangsgruppe aus einem $n \rightarrow \pi^*$ Singulett- oder Triplett-Zustand kann durch Abstraktion eines H-Atoms erfolgen. Voraussetzung hierfür ist die Anwesenheit eines geeigneten H-Atom-Donators (Reaktion (1) in Abbildung 2.18). Reaktion (2) zeigt die photochemische Reduktion der Verbindung in Anwesenheit eines Elektron-Donators und kann aus den durch die Übergänge $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ generierten Singulett- oder Triplett-Zustände resultieren. Des Weiteren können durch intramolekularen H-Transfer im Fall von

ortho-Alkylacetophenonen (3) bzw. intramolekulare Umlagerung von Benzoin-Derivaten (4) Freisetzungsreaktionen erfolgen.^[42]

Weitere Einflüsse auf den Reaktionsmechanismus kann die Wahl des Lösemittels haben. Durch die Polarität des Lösemittels kann bspw. während der Photoenolisierung Einfluss auf die Lebensdauer der Isomere genommen werden.^[68] Nukleophile Lösemittel wie bspw. Methanol bewirken im Fall der Reaktion (3) aus Abbildung 2.18 die Bildung von Acetophenon-Derivaten, während nicht-nukleophile Lösemittel Indanon^[69,70] und Benzocyclobutenol^[71] als Produkte begünstigen (Abbildung 2.19).

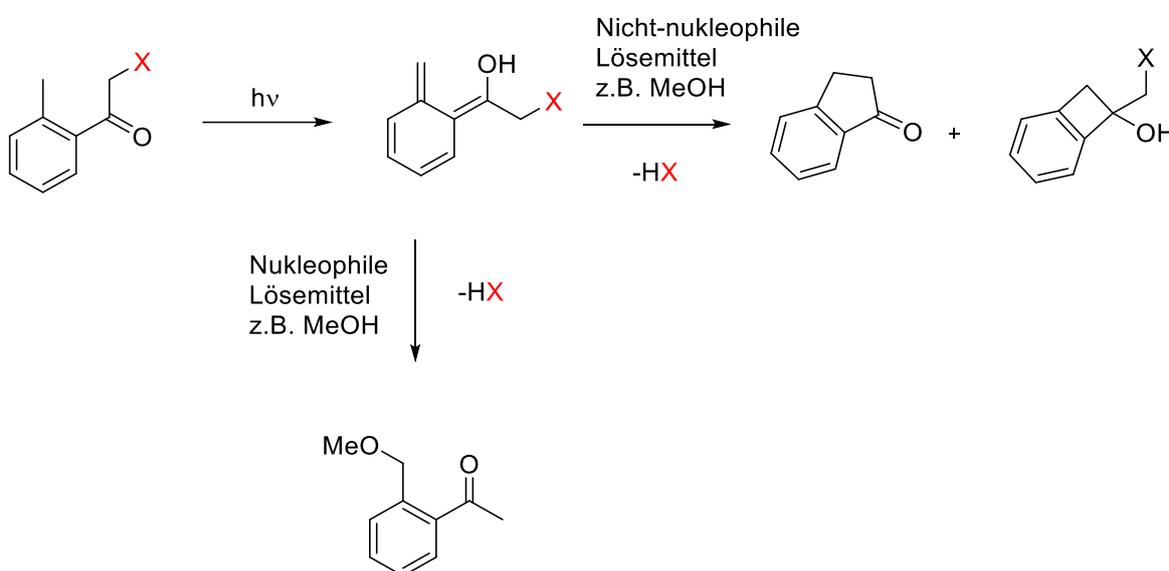


Abbildung 2.19: Photochemie von 2-Alkylphenacyl-Verbindungen.^[69,70]

2.4.1 N-Phenacylcarbamate

Der Einsatz von Phenacylcarbamaten als PPG wird in der Literatur erstmals von Sheehan et al. beschrieben.^[63] Der Mechanismus sollte demnach analog zu der Decarboxylierung von 4-Methoxyphenacylestern ablaufen. Nach homolytischer Spaltung der PPG-X-Verbindung bilden sich zwei Radikale, die dann nach Abspaltung von Kohlenstoffdioxid rekombinieren. Die Decarboxylierung aus den gebildeten Acyloxy-Radikalen läuft vergleichsweise schnell (Lebensdauer τ des Phenylacetoxy-Radikals entspricht 200 ps) ab^[72] und wird insbesondere durch resonanzstabilisierte Radikale begünstigt (siehe Abbildung 2.20).^[64]

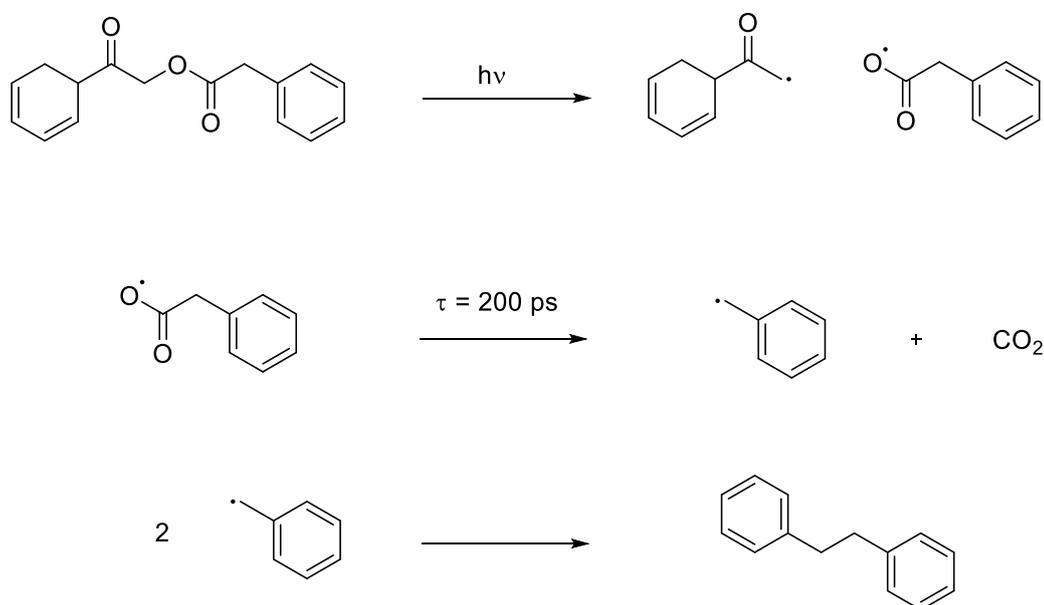


Abbildung 2.20: Mechanismus der Photolyse nach Sheehan et al.^[63,65]

Der von Sheehan et al. publizierte Mechanismus wurde von anderen Forschungsgruppen nicht bestätigt. Stattdessen beschreiben Falvey und Banerjee den Mechanismus als Photoreduktion^[44] unter Abstraktion eines H-Atoms durch die angeregte Carbonyl-Gruppe.^[65]

Die Synthese und Photolyse von photochemisch geschützten Aminen und Aminosäuren als N-Phenacylcarbamate ist von Klán et al. beschrieben worden. Ausgehend von 2,5-Dimethylphenacylalkohol (2,5-DMP-Alkohol) konnte über das 2,5-DMP-Chloroformiat durch Umsetzung mit den entsprechenden Aminen das 2,5-DMP-Carbamat dargestellt

werden.^[48] Die Photolyse läuft analog zu dem in 2.4 beschriebenen Mechanismus über die Photoenolisierung und unter Freisetzung der Abgangsgruppe ab. In Abbildung 2.21 ist die Photolyse der Verbindung 2,5-DMP-X detaillierter dargestellt.

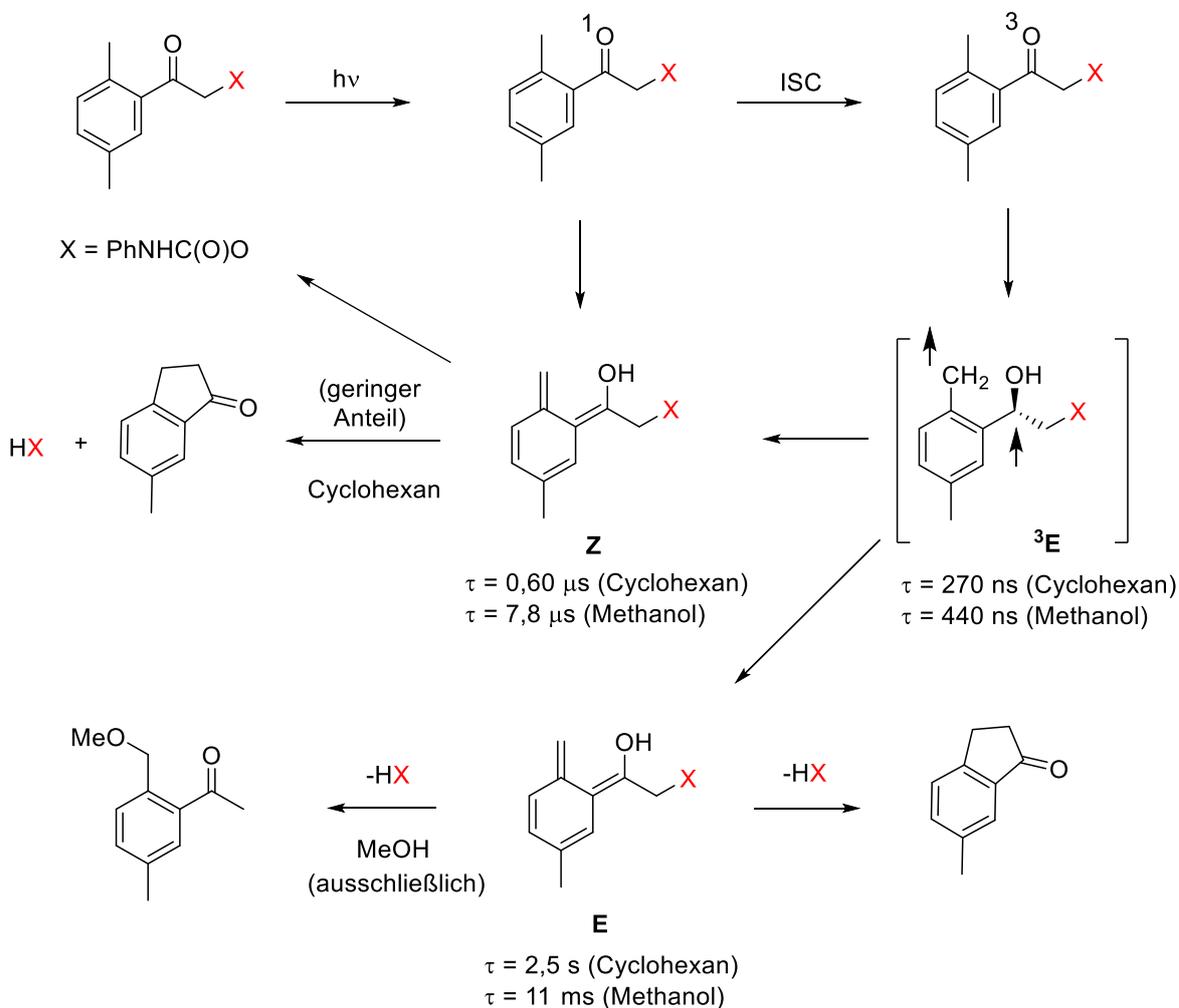


Abbildung 2.21: Photochemie der Verbindung 2,5-DMP-X. (nach ^[48])

Die freigesetzte Carbaminsäure HX reagiert anschließend unter Decarboxylierung zum freien Amin (Abbildung 2.22).^[37,48]

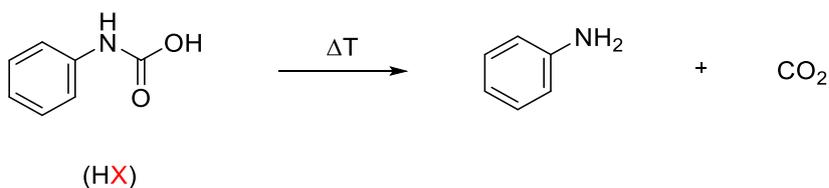


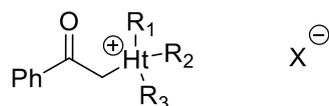
Abbildung 2.22: Decarboxylierung der Carbaminsäure. (nach ^[37,48])

Zeitler et al. konnten eine Reihe primärer und sekundärer Amine anhand einer vergleichsweise milderen Syntheseroute durch Reaktion mit Phenacylbromid und Kohlenstoffdioxid in sehr guten Ausbeuten darstellen. Die photolytische Freisetzung der Amine wurde in dem Fall unter Verwendung von Ruthenium-Komplexen als Photoredox-Katalysatoren in hohen Ausbeuten bzgl. der freigesetzten Amine durchgeführt.^[49]

2.4.2 N-Phenacyl Onium-Salze

Die ersten Untersuchungen der photochemischen Eigenschaften von Phenacylsulfonium- und ammonium-Salzen sind von Laird und Williams (1969) sowie Maycock und Berchtold (1970) beschrieben.^[73] Crivello und Lam untersuchten Phenacyl-Onium-Salze als Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation.^[59] Aufbauend auf den Forschungsergebnissen sind infolgedessen die Reaktionsmechanismen und die Photochemie einiger Phenacyl-Onium-Verbindungen als Photoinitiatoren untersucht und beschrieben worden.^[19,35,35,36,62,74,75] N-Phenacyl-Ammonium-Salze werden in der Literatur vereinzelt auch als quartäre Ammoniumsalze beschrieben.^[76]

Im Allgemeinen bestehen Phenacyl-Onium-Salze aus der kovalenten Verbindung eines Heteroatoms (N, P oder S) und einem Phenacyl-Rest mit einem Gegenion. Die Phenacyl-Gruppe kann dabei auch als Derivat (z. B. substituiert) vorliegen. In Abbildung 2.23 ist die allgemeine Strukturformel der Phenacyl-Onium-Salze dargestellt.



Ht = Heteroatom (N, P oder S)

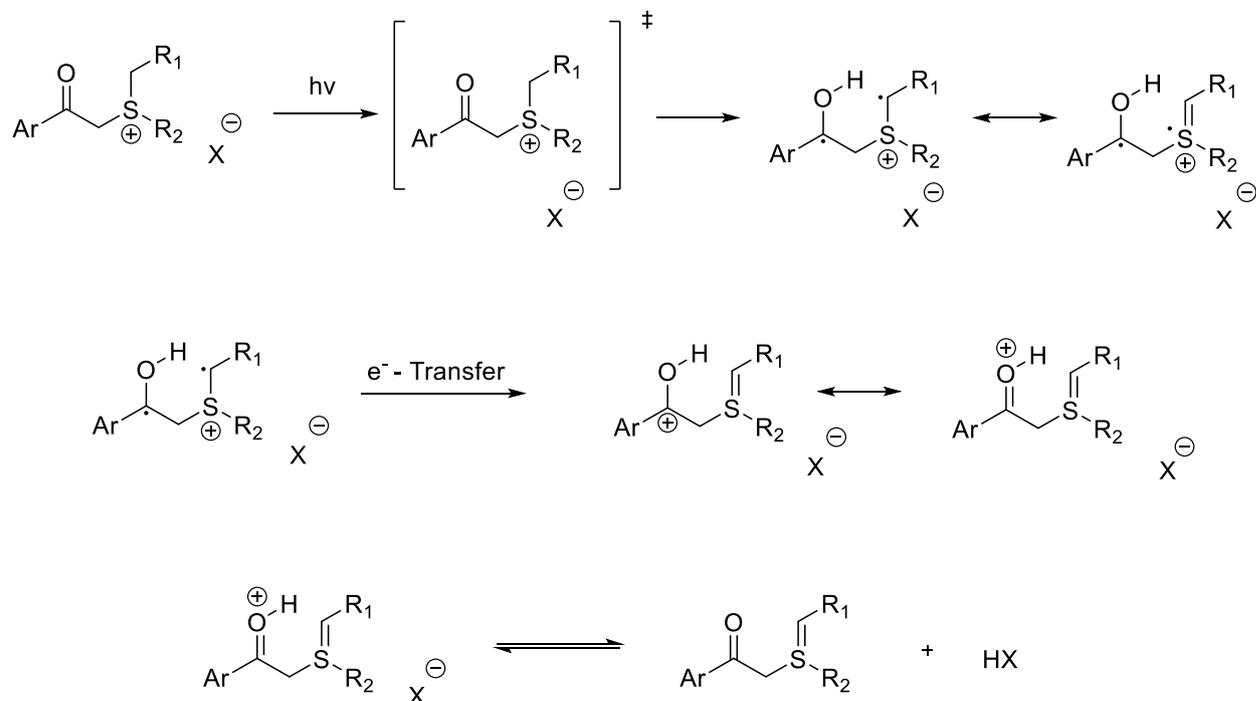
X⁻ = Gegenion (SbF₆⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻)

R₁, R₂, R₃ = Ph, Benzyl, aliphatisch, ...(wenn Ht = S, dann nur R₁ und R₂)

Abbildung 2.23: Allgemeine Strukturformel von Phenacyl-Onium-Salzen.

Die Reaktionsmechanismen und die Generierung der initiiierenden bzw. aktiven Spezies variiert dabei je nachdem, welches Heteroatom in der Phenacyl-Onium-Verbindung vorliegt. Phenacylsulfonium-Salze können unter Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung starke Brønsted-Säuren freisetzen. Dies geschieht durch intramolekulare Abstraktion eines H-Atoms am Kohlenstoff-Atom der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung des angeregten Moleküls und anschließendem intramolekularem Elektronentransfer. Die gebildete Hydroxylgruppe reagiert durch Deprotonierung wieder zur Carbonylgruppe. Durch Protonierung des Gegenions wird unter Bildung des Sufonium-Ylids die Brønsted-Säure gebildet. Dieser Prozess wird von Crivello und Kong als reversibel beschrieben.^[62] Unter

Einwirkung elektromagnetischer Strahlung wird die Freisetzungsreaktion der Säure aus dem Phenacylsulfonium-Salz begünstigt. Wird die Bestrahlung abgeschaltet, reagiert die Säure mit dem Sulfonium-Ylid in Abwesenheit von Monomeren zur Ausgangsverbindung zurück. Wird die Reaktion in Anwesenheit von Monomeren durchgeführt, wird eine Polymerisation initiiert.^[75] Der beschriebene Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2.24 dargestellt.



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{alkyl}$

$\text{X}^- = \text{Gegenion (SbF}_6^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-)$

Abbildung 2.24: Reversible Photolyse eines Phenacylsulfonium-Salzes mit Bildung des Sulfonium-Ylids und der Brønsted-Säure. (nach ^[62])

Im Gegensatz zu der reversiblen Reaktion der Phenacylsulfonium-Salze ist die photolytische Reaktion der N-Phenacylammonium-Salze als irreversible Reaktion beschrieben.^[19,75,76] Endo et al. beschreiben den photolytischen Zerfall von N-Phenacylammonium-Salzen in drei verschiedenen Reaktionsweisen a, b und c (Abbildung 2.25). Sie untersuchten die initiierende Wirkung von Phenacyl(-derivat)ammonium-Salzen in Polymerisationen von Monomeren mit Epoxid- oder Acrylat-Funktionen. Im Fall der Reaktion (a) erfolgt eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung des Phenacylammonium-Salzes zwischen dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und dem Kohlenstoffatom in α -Stellung bezüglich des Heteroatoms durch die Einwirkung elektromagnetischer Strahlung. Infolgedessen werden ein Benzoyl-Radikal und ein radikalisches Ammonium-Salz gebildet.

Eine heterolytische Spaltung der Phenacylammonium-Verbindung (b) führt zu einem Phenacylcarbenium-Kation und der heterocyclischen Verbindung. Die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung (c) ergibt ein Phenacyl-Radikal und ein radikalisches Ammonium-Kation. Letzteres kann in Anwesenheit eines H-Atom-Donors (Monomer oder Lösemittel) ein H-Atom abstrahieren und anschließend durch Protonierung eines Oxiran-Ringes die kationische Polymerisation initiieren. Durch diverse Versuche vermuten Endo et al. eine Initiation über die Reaktionswege (b) und (c).

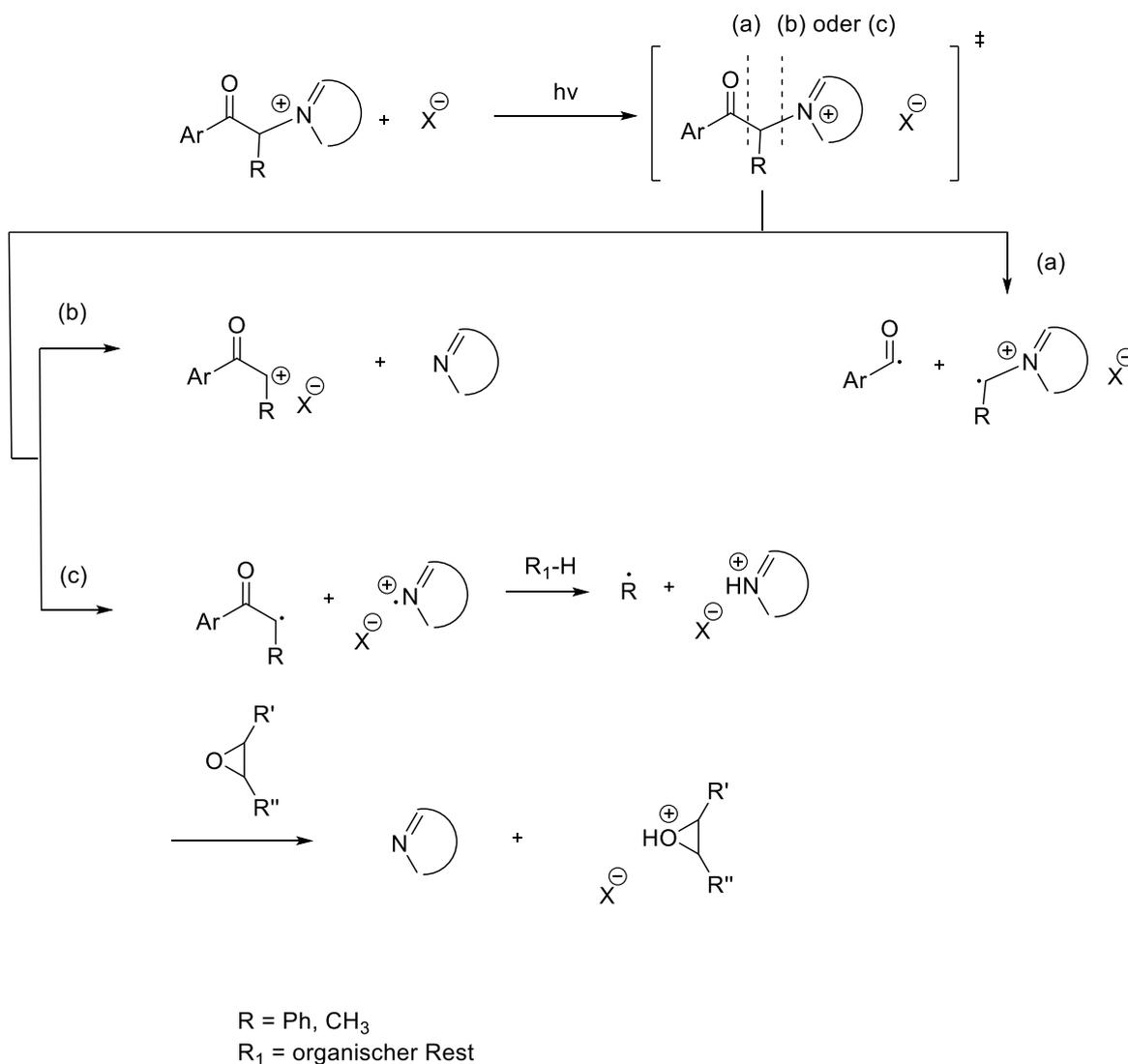


Abbildung 2.25: Photolytischer Zerfall von Phenacylammonium-Salzen nach Endo et al.^[19] (Der heterocyclische Teil ist vereinfacht als Halbkreis dargestellt und steht stellvertretend für die eingesetzten Heterocyclen.)

Je nachdem, welche heterocyclische Verbindung zur kovalenten Bindung an die Phenacylgruppe eingesetzt wurde, konnte ein Einfluss auf den Reaktionsfortschritt (Verbrauch der Epoxid- bzw. Acrylat-Funktion) beobachtet werden. Ausschlaggebend ist nach Endo et al. insbesondere die Basizität der heterocyclischen Verbindung. Dies wurde bspw. mit dem vergleichsweise höheren Umsatz an Epoxid-Funktionen beim Einsatz von Cyanopyridin statt Pyridin bestätigt. Im Vergleich mit dem konventionell eingesetzten Triphenylsulfonium Hexafluoroantimonat (V) konnte durch die Versuche eine annähernd ähnliche photoinitiierende Wirkung von kationischen Polymerisationen für einzelne Phenacylammonium-Salze nachgewiesen werden.^[19]

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten abschnittsweise reflektiert und bewertet. Der Fokus wird dabei auf der Synthese und Reaktionsweise von N-Phenacylpyridinium-Salzen (Abschnitt 3.2) liegen.

3.1 N-Phenacylcarbamate

Phenacyl-basierte Carbamatester sind in der Literatur als Schutzgruppen für Amin-Funktionen beschrieben, die sich mittels Strahlung abspalten lassen und infolgedessen die Amin-Funktionen freisetzen. [37,48,49,77]

Zur Untersuchung der photolytischen Freisetzung von Aminen wurden die folgenden zwei Substanzen synthetisiert (siehe Abbildung 3.1) und anschließend nach Bestrahlung mit UV-Strahlung hinsichtlich der Photolyse-Produkte untersucht.



2-Oxo-2-phenylethyldiisopropylcarbamat
 $C_{15}H_{21}NO_3$
 M: 263,34 g/mol

2-Oxo-1,2-diphenylethyldiisopropylcarbamat
 $C_{21}H_{25}NO_3$
 M: 339,44 g/mol

Abbildung 3.1: Strukturformeln und Bezeichnung der synthetisierten N-Phenacylcarbamate.

Anhand von 1H -NMR-Spektroskopie und GC-MS-Analysen konnten keine Spaltprodukte nachgewiesen werden. Auch nach der Bestrahlung der Substanzen in Anwesenheit von Cyclohexenoxid konnte keine Reaktion der Epoxidgruppen mit den synthetisierten Substanzen nachgewiesen werden. Aufgrund der ausbleibenden Initiation wurde auf weitere Synthesen von N-Phenacylcarbamaten verzichtet und die Untersuchung derselben mit möglichem Zusatz von Katalysatoren an dieser Stelle eingestellt. Weitere Informationen zu den dargestellten Strukturen können aus den Publikationen im Anhang (siehe 7.3) entnommen werden.

3.2 N-Phenacylpyridinium-Salze

Die Eignung von N-Phenacyl-Salzen als Photoinitiatoren für Polymerisationsreaktionen ist bereits von einigen Arbeitsgruppen untersucht worden. ^[19,75,76] Nach Endo et al. ist insbesondere die Basizität der heterocyclischen Verbindung ausschlaggebend für die Reaktionskinetik. Die Basizität bei gleichen Heterocyclen hängt maßgeblich von deren Substituenten, soweit vorhanden, ab. Darüber hinaus sind auch der Einfluss von Substituenten an der Phenacyl-Gruppe sowie der Einfluss des jeweiligen Gegenions auf die Bildung der initiiierenden Spezies zu berücksichtigende Faktoren. Ausgehend von dieser Erkenntnis sollte es möglich sein, durch die Untersuchung von Photoinitiatoren geeigneter Zusammensetzung die einzelnen Einflüsse eingehender zu analysieren und möglicherweise den jeweiligen Substituenten bzw. Gegenion die entsprechenden Einflüsse zuzuordnen. Ziel dieser Untersuchung war es, eine Matrix an Photoinitiatoren unterschiedlicher Zusammensetzung zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Reaktion als photoinitiiierende Spezies zu untersuchen.

Als chemisches Grundgerüst wurde das N-Phenacylpyridinium-Salz gewählt und in Folge an drei verschiedenen Stellen systematisch variiert. Neben der Phenacyl-Gruppe wurden drei Derivate der Phenacylgruppe als chromophorer Teil der Verbindung eingesetzt. Als Ausgangsverbindung wurden die entsprechenden Phenacyl-(derivat-)Bromide gewählt (Abbildung 3.3). In Abbildung 3.2 und Tabelle 3.1 ist die Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Verbindungen dargestellt.

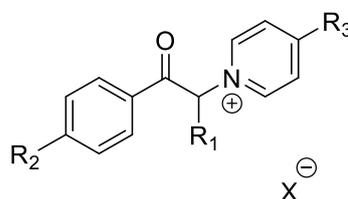


Abbildung 3.2: Übersicht über die Strukturen und der vereinfachten Nomenklatur für die in der vorliegenden Arbeit relevanten Verbindungen. (Die Aufschlüsselung kann der folgenden entnommen werden.)

Tabelle 3.1: Aufschlüsselung der in Abbildung 3.2 dargestellten allgemeinen Strukturformel der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Verbindungen.

Abkürzung	Zuordnung
1	$R_1 = H, R_2 = H$
2	$R_1 = Ph, R_2 = H$
3	$R_1 = H, R_2 = Me$
4	$R_1 = Me, R_2 = H$
a	$R_3 = H$
b	$R_3 = Me$
c	$R_3 = COOMe$
d	$R_3 = CN$
e	$R_3 = CHO$
X ⁻	SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , BPh_4^-

Durch die Wahl der dargestellten Substituenten an der Phenacyl-Gruppe (Abbildung 3.3) wurde erwartet, dass die zusätzliche Methyl-Gruppe am konjugierten System der Verbindung **3** Einfluss auf die Quantenausbeute und damit die Kinetik der Bildung reaktiver Spezies hat. Die zusätzliche Phenyl-Gruppe (Verbindung **2**) bzw. Methyl-Gruppe (Verbindung **4**) sollten erwartungsgemäß die Kinetik dahingehend beeinflussen, dass die

jeweiligen Übergangszustände stabilisiert bzw. destabilisiert werden und damit einhergehend auch die Bildung der reaktiven Spezies.

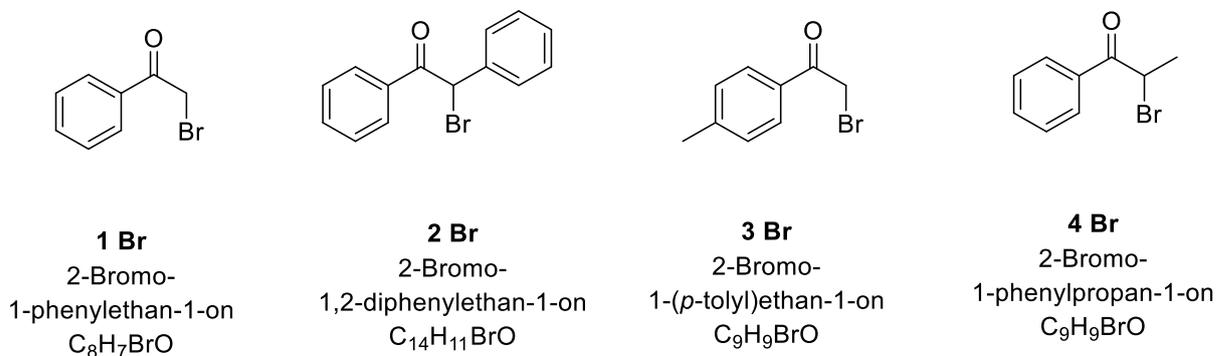


Abbildung 3.3: Übersicht der eingesetzten Phenacyl-(derivat)-Bromide.

Des Weiteren wurden als Gegenionen Hexafluorophosphat (V) PF_6^- , Hexafluoroantimonat (V) SbF_6^- , Tetrafluoroborat (III) BF_4^- und Tetraphenylborat (III) BPh_4^- gewählt (siehe Abbildung 3.4).

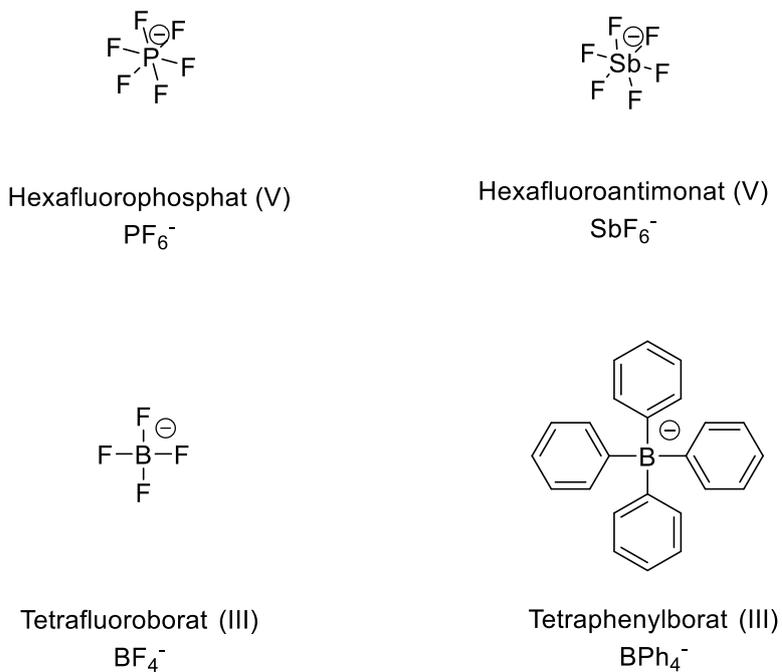


Abbildung 3.4: Übersicht der eingesetzten Gegenionen.

Aufgrund der Unterschiede hinsichtlich der sterischen Hinderung sowie der Affinität zur Bildung und Stärke der entsprechenden Säure wurde bei den eingesetzten Gegenionen PF_6^- und SbF_6^- eine höhere Reaktivität im Vergleich mit den Gegenionen BF_4^- und BPh_4^- erwartet (vgl. Tabelle 3.6, Seite 75).

Als dritte Veränderung der N-Phenacylpyridinium-Salze wurde das Pyridin durch vier Pyridinderivate, die alle in para-Position substituiert waren, ausgetauscht. In Abbildung 3.5 sind die chemischen Strukturen der vier verwendeten Pyridin-Derivate dargestellt.

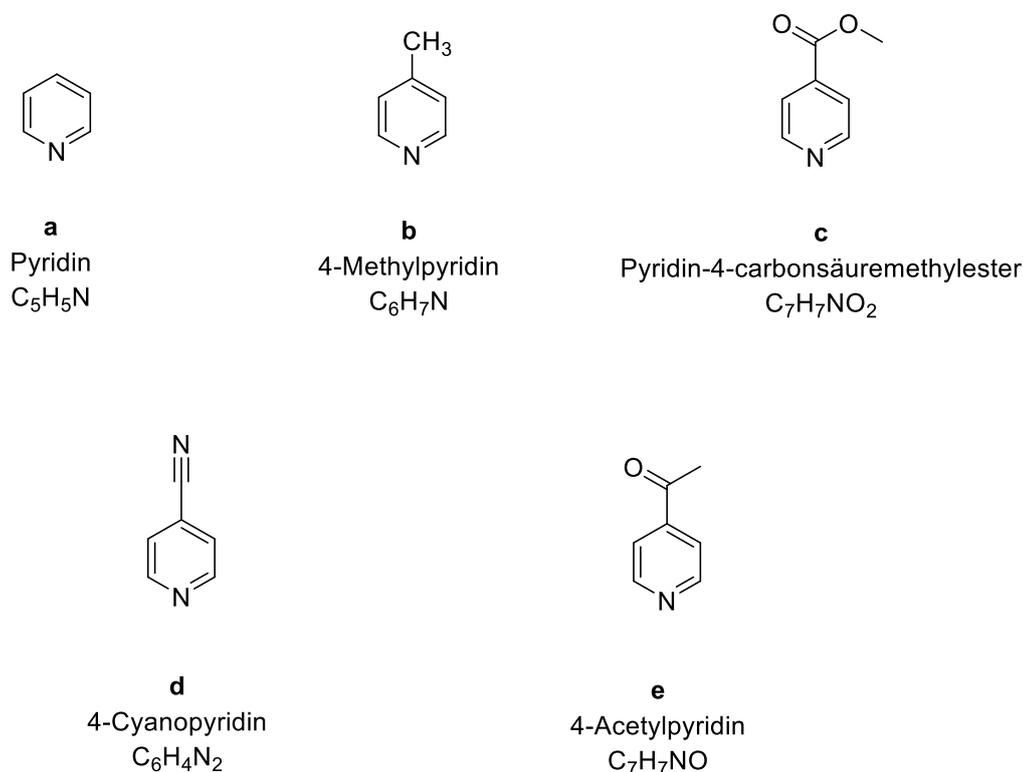


Abbildung 3.5: Übersicht der chemischen Strukturen des Pyridins und der eingesetzten Pyridin-Derivate.

Die jeweiligen Derivate wurden hinsichtlich ihrer Substituenten so gewählt, dass die entsprechenden +I/-I Effekte und +M/-M Effekte die Basizität des Pyridin-Derivats maßgeblich beeinflussen und damit einhergehend auch Einfluss auf die Bildung der reaktiven Spezies und die Polymerisationsreaktion haben.

Die Synthese der dargestellten Verbindungen, ihre Eignung als Photoinitiatoren, sowie die Einflüsse der beschriebenen Substituenten bzw. Gegenionen auf die Polymerisationsreaktion sollen in den folgenden Abschnitten eingehender beschrieben und diskutiert werden. Die Verbindungen werden im Folgenden in Bezug auf die Nomenklatur aus Abbildung 3.2 genannt. Beispielsweise wird die Verbindung mit zusätzlicher Phenylgruppe, dem *p*-Cyanopyridin und Hexafluoroantimonat-Anion ($R_1=Ph$, $R_2=H$, $R_3=CN$, $X^-=SbF_6^-$) als **2d SbF₆** bezeichnet. Die IUPAC-Namen der einzelnen Verbindungen sind im nachfolgenden Kapitel 5.3 den entsprechenden Strukturen zugeordnet.

Nach Endo et al. wurde der folgende Reaktionsmechanismus zur Initiierung der Polymerisation von Epoxiden vermutet (Abbildung 3.6, vgl. Abbildung 2.25).

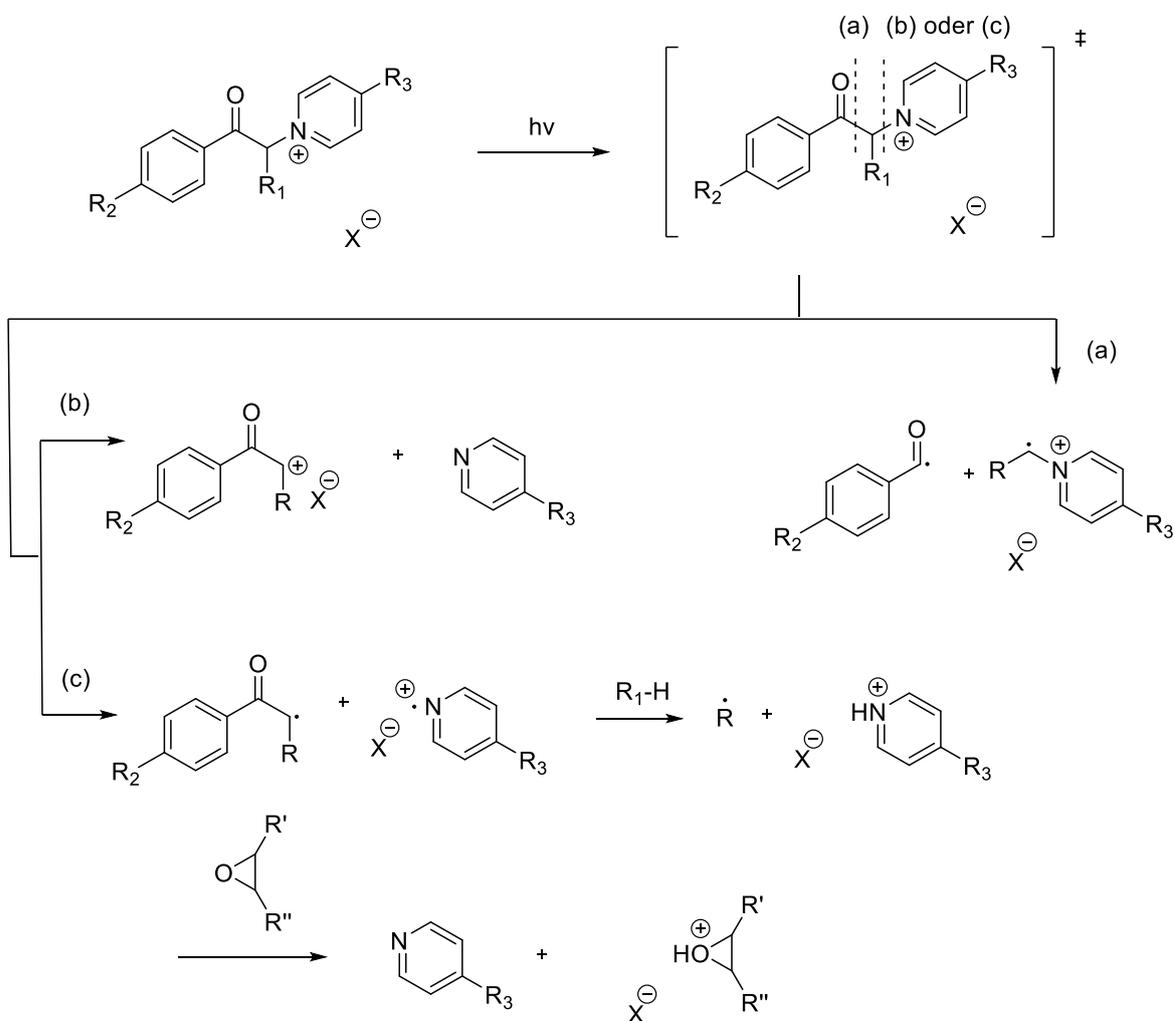


Abbildung 3.6: Angenommener Mechanismus des photolytischen Zerfalls der N-Phenacylpyridinium-Salze nach Endo et al.^[19]

Im Fall der Reaktion (a) erfolgt eine homolytische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Spaltung des N-Phenacylpyridinium-Salzes zwischen dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und dem Kohlenstoffatom in α -Stellung bezüglich des Heteroatoms durch die Einwirkung elektromagnetischer Strahlung. Infolgedessen werden ein Benzoyl-Radikal und ein radikalisches Ammonium-Salz gebildet. Eine heterolytische Spaltung der N-Phenacylpyridinium -Verbindung (b) führt zu einem Phenacylcarbenium-Kation und der heterocyclischen Verbindung. Die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung (c) ergibt ein Phenacyl-Radikal und ein radikalisches Pyridinium-Kation. Letzteres kann in Anwesenheit eines H-Atom-Donors (Monomer oder Lösemittel) ein H-Atom abstrahieren und anschließend durch Protonierung eines Oxiran-Ringes die kationische Polymerisation initiieren.

3.2.1 Synthese der N-Phenacylpyridinium-Salze

Die Synthese der jeweiligen N-Phenacylpyridinium-Salze erfolgte durch die Umsetzung von Derivaten des Phenacyl-Bromids mit Pyridin-Derivaten zu den entsprechenden N-Phenacylpyridinium-Bromiden mit anschließendem Austausch des Bromid-Anions durch Hexafluoroantimonat (V), Hexafluorophosphat (V), Tetrafluoroborat (III) bzw. Tetraphenylborat (III). In Abbildung 3.7 ist der Reaktionsweg der beschriebenen Synthese vereinfacht dargestellt.

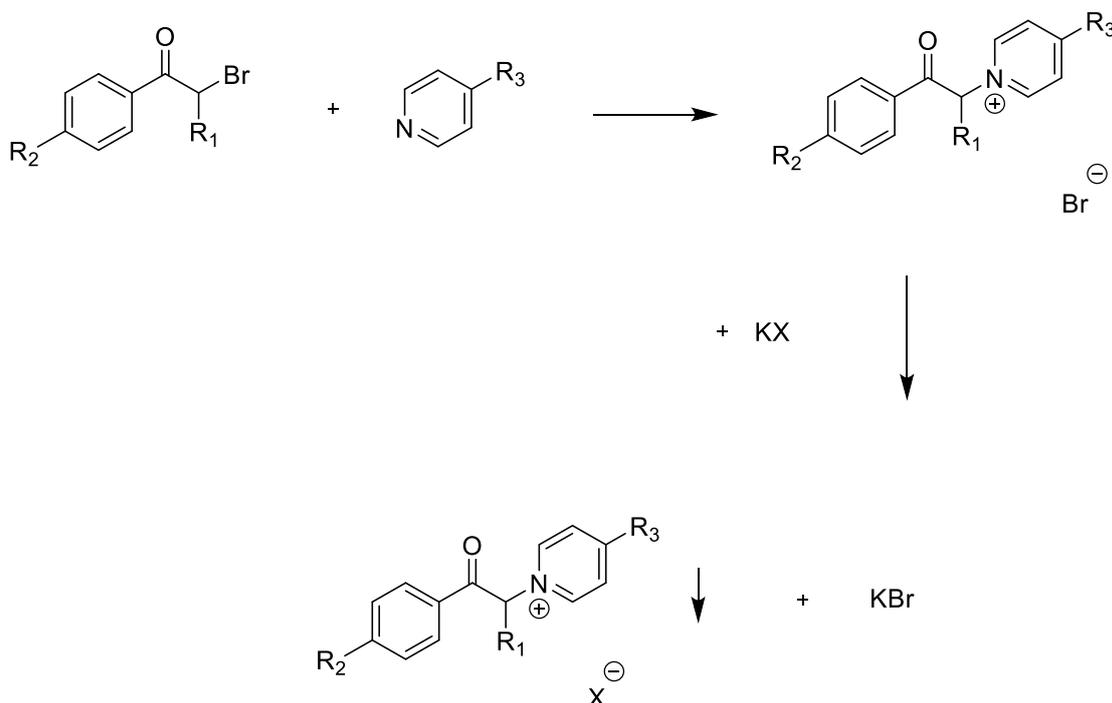


Abbildung 3.7: Vereinfachtes Reaktionsschema zur Synthese der N-Phenacylpyridinium-Salze aus Phenacyl(-derivat)-Bromiden und Pyridin(-derivaten) mit anschließendem Anionen-Austausch.

Aufgrund der guten Löslichkeit der als Edukte eingesetzten Phenacyl-Bromide **1 Br**, **2 Br**, **3 Br** oder **4 Br** (siehe Abbildung 3.8) und Pyridin-Derivate **a**, **b**, **c**, **d** oder **e** (siehe Abbildung 3.5) und der sehr schlechten Löslichkeit des erwarteten Zwischenproduktes N-Phenacylpyridinium-Bromid in Acetonitril konnte dieser Synthese-Schritt mit annähernd quantitativer Umsetzung in Acetonitril durchgeführt werden.

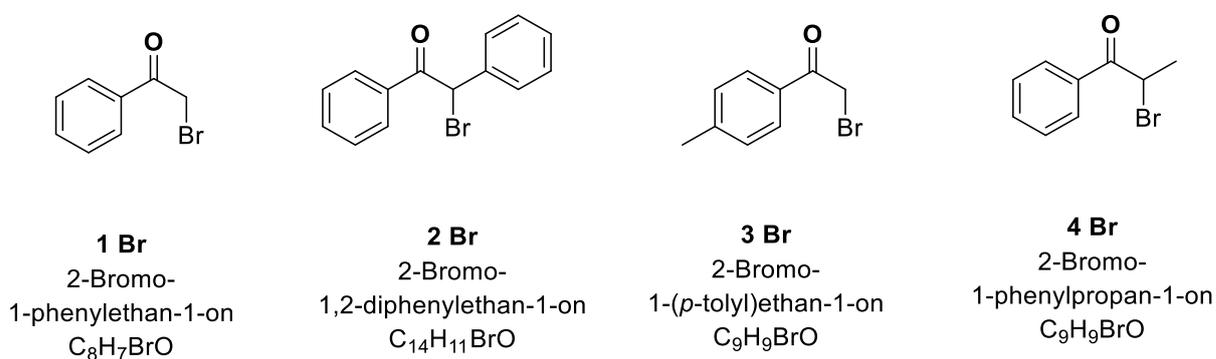


Abbildung 3.8: Übersicht der eingesetzten Phenacyl-(derivat)-Bromide.

Das dabei gebildete Zwischenprodukt wurde als weiße bis schwach gelbliche Ausfällung abgesaugt und ohne weitere Aufreinigung für den darauffolgenden Synthese-Schritt eingesetzt. Die dabei erzielten Ausbeuten sind für ausgewählte Zwischenprodukte in der folgenden Tabelle 3.2 stellvertretend prozentual aufgeführt. Im Gegensatz zu den Reaktionen unter Einsatz der Phenacyl-Bromide **1 Br**, **2 Br** und **3 Br**, deren quantitative Umsetzung bereits nach 24h Reaktionszeit bei 50°C nachgewiesen werden konnte, dauerte die Reaktion von Phenacyl-Bromid **4 Br** mit den Pyridin-Derivaten **c**, **d** und **e** 72h bei 50°C, bis eine quantitative Umsetzung mittels 1H NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Darauf soll in der noch folgenden Darstellung und Diskussion der NMR-Spektren eingegangen werden.

Tabelle 3.2: Prozentuale Ausbeute ausgewählter N-Phenacylpyridinium-Bromide aus der Umsetzung von 0,05 mol Phenacyl(-derivat)-Bromid und 0,05 mol Pyridin-Derivat. Die Benennung der Zwischenprodukte erfolgte analog zu der in Abbildung 3.2 beschriebenen Vorgehensweise mit dem Bromid-Anion.

Zwischen- produkt	Summen- formel	Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	theoretische Ausbeute [g]	praktische Ausbeute [g]	Prozentuale Ausbeute [%]
1a Br	C ₁₃ H ₁₂ BrNO	277,01	13,85	13,63	98,8
1b Br	C ₁₄ H ₁₄ BrNO	291,03	14,55	14,51	99,7
1c Br	C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₃	335,02	16,75	16,69	99,6
1d Br	C ₁₄ H ₁₁ BrN ₂ O	302,01	15,10	14,93	98,9
1e Br	C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₂	319,02	15,95	15,54	97,4
2d Br	C ₂₀ H ₁₅ BrN ₂ O	378,04	18,90	18,24	96,5
3d Br	C ₁₅ H ₁₃ BrN ₂ O	316,02	15,80	15,76	99,7
4d Br	C ₁₅ H ₁₃ BrN ₂ O	316,02	15,80	15,23	96,4

Im Zuge der weiteren Umsetzung der N-Phenacylpyridinium-Bromide aus dem ersten Synthese-Schritt wurde das in VE-Wasser gelöste Zwischenprodukt mit dem entsprechenden Kalium-Salz des Gegenions umgesetzt. Dabei blieb das gebildete Kaliumbromid in Lösung, während das Zielprodukt als Ausfällung abgetrennt werden konnte. Bei der Umsetzung der N-Phenacylpyridinium-Bromide **1a-e Br**, **2a-e Br** und **3a-e Br** mit den entsprechenden Kalium-Salzen konnte im Vergleich zur Umsetzung des Zwischenproduktes **4a-e Br** eine höhere Ausbeute erzielt werden. Im Vergleich der Umsetzung aller Zielprodukte in Bezug auf die Kalium-Salze konnte beobachtet werden, dass der Austausch der Gegenionen mit Kaliumhexafluorophosphat (KPF₆), Kaliumhexafluoroantimonat (KSbF₆) und Kaliumtetraphenylborat (KBPh₄) schneller erfolgte als in der Umsetzung mit Kaliumtetrafluoroborat (KBF₄). Detailliertere Informationen zur Synthese sind in den Kapiteln 5.3 und 0 aufgeführt.

Zur quantitativen und qualitativen Analyse der synthetisierten Verbindungen wurden die einzelnen Substanzen neben der gravimetrischen Ermittlung des Umsatzes auch mittels Infrarot-Spektroskopie (IR), Massenspektrometrie (MS) sowie Kernspinresonanz-Spektroskopie ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR) untersucht.

Die für die jeweilige Verbindung relevanten IR-Absorptionsbanden bzw. -bereiche der funktionellen Gruppen sind in der nachfolgenden Tabelle 3.3 den entsprechenden Verbindungen zugeordnet.

Tabelle 3.3: Zuordnung der relevanten IR-Absorptionsbanden der entsprechenden funktionellen Gruppe zu der jeweiligen Verbindung.

Funktionelle Gruppe	Wellenzahl bzw. -bereich [cm^{-1}]	Enthaltende Verbindungen
$C \equiv N$ Valenzschwingung (aromatische Isonitrile)	2125-2110	Verbindungen mit Pyridin-Derivat d
$C = O$ Valenzschwingung (Keton)	1715	alle
$C = O$ Valenzschwingung (Ester)	1735	Verbindungen mit Pyridin-Derivat c
$C = C$ Valenzschwingung (Aromat)	1675-1630	alle
Ringschwingung (Aromat)	1500-1480	alle
$C - O$ Valenzschwingung (Ester)	1300-1000	Verbindungen mit Pyridin-Derivat c
$C - H$ Valenzschwingung	3000-2850 1470-1450	alle
$C - H$ Deformationsschwingung	1380-1370	alle
$C - H$ Deformationsschwingung (Aromat)	900-670	alle

Anhand der in Tabelle 3.3 genannten und weiterer spezifischer IR-Absorptionsbereiche konnten die Verbindungen mit bspw. der gleichen Phenacyl-Gruppe, dem gleichen Gegenion aber verschiedenen Pyridin(-derivat)-Gruppen qualitativ unterschieden und nachgewiesen werden. In Abbildung 3.9 ist ein Ausschnitt aus den IR-Spektren der Verbindungen **1a SbF₆** und **1c SbF₆** dargestellt. Dabei ist die Transmission T prozentual in Abhängigkeit zur Wellenzahl aufgetragen.

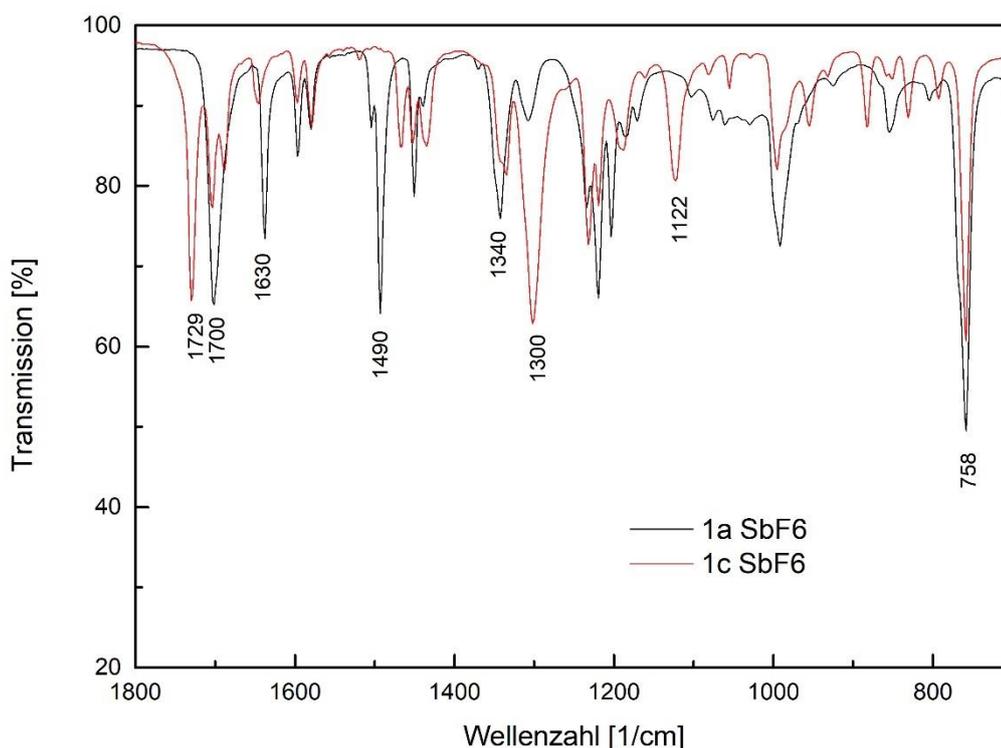


Abbildung 3.9: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum der Verbindungen **1a,c SbF₆**.

Die Verbindung **1c SbF₆** weist erwartungsgemäß eine Absorption der eingestrahnten Wellenzahl von 1729 cm^{-1} durch die Carbonyl-Gruppe der Ester-Funktionalität auf. Die in beiden Verbindungen enthaltene ketonische Carbonyl-Gruppe absorbiert hingegen im Bereich der Wellenzahl um 1700 cm^{-1} . Das Spektrum der Verbindung **1a SbF₆** weist im Vergleich mit dem von **1c SbF₆** eine verstärkte Absorption im Wellenzahlenbereich um 1630 cm^{-1} und im Wellenzahlbereich von $1500\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ auf. Beide Absorptionsbereiche sind auf die $C=C$ -Valenzschwingungen bzw. Ringschwingungen der Aromaten zurückzuführen, die bei der Verbindung **1a SbF₆** verstärkt auftritt und bei der Verbindung **1c SbF₆** durch den -M- und -I-Effekt des Substituenten auf das aromatische System des

Pyridins geschwächt wird. Darüber hinaus sind im Spektrum der Verbindung **1c SbF₆** deutlich die typischen Valenzschwingungen der Ether-Funktionalität bei den Wellenzahlen 1300 cm^{-1} und 1122 cm^{-1} ersichtlich. Im Bereich von $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ weisen die Spektren beider Verbindungen Absorptionsbanden auf, die durch die Deformationsschwingung der Aromaten hervorgerufen wird. Auch hier ist die Absorptionsbande für Verbindung **1a SbF₆** im Vergleich zu Verbindung **1c SbF₆** stärker ausgeprägt, was wie bereits beschrieben auf den Einfluss des Substituenten am Pyridin zurückzuführen ist.

Des Weiteren konnten auch die Verbindungen mit gleichem Pyridin(-derivat), gleicher Phenacyl-Gruppe aber unterschiedlichem Gegenion qualitativ unterschieden werden. Dazu wurden die Kalium-Salze der jeweiligen Gegenionen vermessen und mit den Spektren der synthetisierten Verbindungen verglichen. In Abbildung 3.10 ist vergleichshalber ein Ausschnitt des IR-Spektrums der Verbindung **2c** mit dem jeweiligen Gegenion dargestellt.

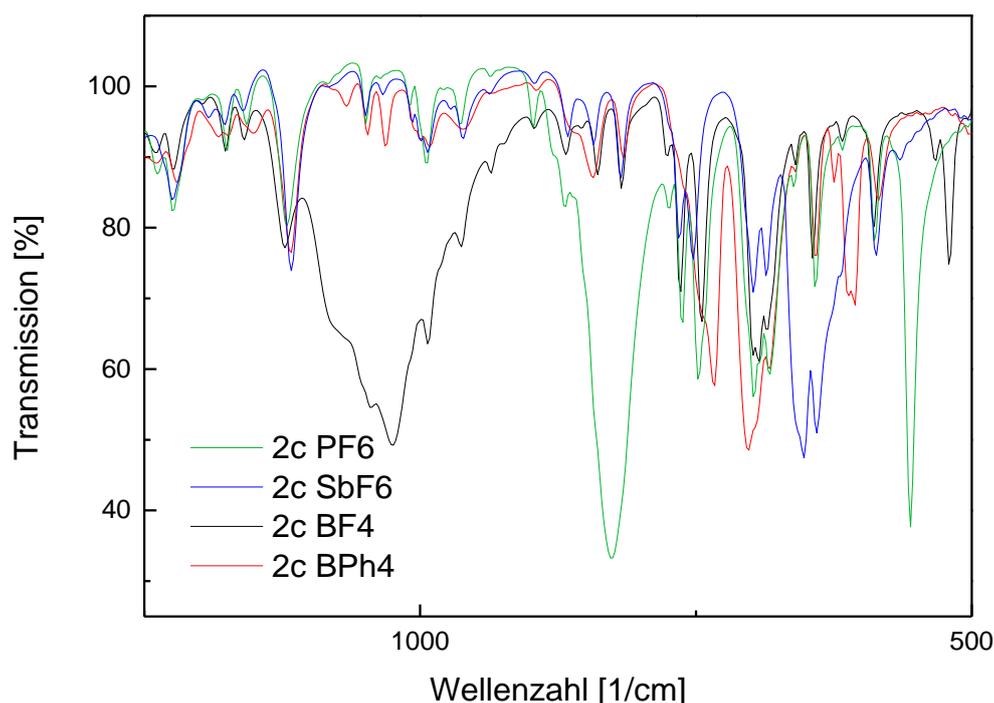


Abbildung 3.10: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum der Verbindung **2c** mit dem jeweiligen Gegenion.

Verbindungen mit **BF₄⁻** als Gegenion zeichneten sich durch eine sehr breite Absorptionsbande im Wellenzahlbereich $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ und einen scharfen Absorptions-Peak bei 530 cm^{-1} aus, wohingegen das Gegenion **PF₆⁻** zwei scharfe Absorptions-Peaks bei den Wellenzahlen 820 cm^{-1} und 550 cm^{-1} zeigt und das Gegenion

SbF₆⁻ eine Doppelbande bei 650-625cm⁻¹ aufweist. **BPh₄⁻** als Gegenion mit organischer Gruppe weist im Gegensatz dazu bis auf einen doppelten Absorptions-Peak mittlerer Intensität bei 600 cm⁻¹ keine spezifische Bande auf. Die beschriebenen charakteristischen Absorptionsbereiche konnten für alle Verbindungen entsprechend der Gegenionen qualitativ nachgewiesen werden.

Des Weiteren wurden alle Verbindungen mit den Gegenionen **SbF₆⁻** und **BPh₄⁻** massenspektrometrisch mittels LC-ESI-MS qualitativ analysiert. Dabei wurden die Verbindungen jeweils im positiven als auch im negativen Modus gemessen, um Aufschluss über das organische Kation und das Gegenion zu erhalten. Anhand dieser Methode konnten die Verbindungen hinsichtlich ihrer Masse (verschiedene Pyridin(-derivate) und Phenacyl-Gruppen) im positiven Modus und mit Blick auf das Gegenion im negativen Modus qualitativ nachgewiesen werden. Die entsprechenden Daten können im Kapitel 0 eingesehen werden.

Als dritte Analysen-Methode wurde die Kernspinresonanz-Spektroskopie (¹H/¹³C-NMR) zur qualitativen Untersuchung herangezogen. Im Folgenden soll anhand ausgewählter ¹H-NMR-Spektren die Synthese der entsprechenden Verbindungen diskutiert werden. Auffällig war dabei, dass die Reaktionszeit zur Umsetzung der Phenacyl-Bromide mit Pyridin bzw. dem entsprechenden Pyridinderivat zum N-Phenacylpyridinium-Bromid wie bereits zuvor erwähnt unterschiedlich lang dauerte und insbesondere die Umsetzung des Phenacyl-Bromids **4 Br** mit den Pyridin-Derivaten **c**, **d** und **e** mittels ¹H-NMR mit zunehmender Reaktionsdauer verfolgt werden konnte. In Abbildung 3.11 ist der Reaktionsfortschritt anhand der aufgezeichneten Spektren für die Umsetzung von **4 Br** mit dem Pyridin-Derivat **c** dargestellt.

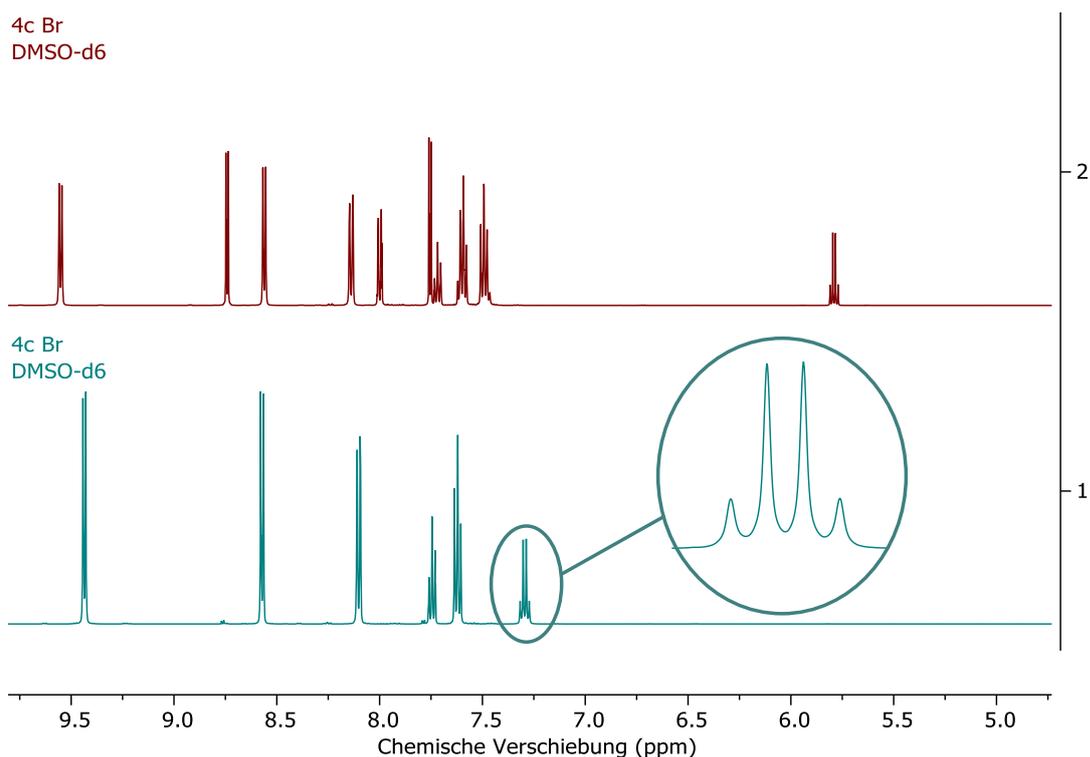
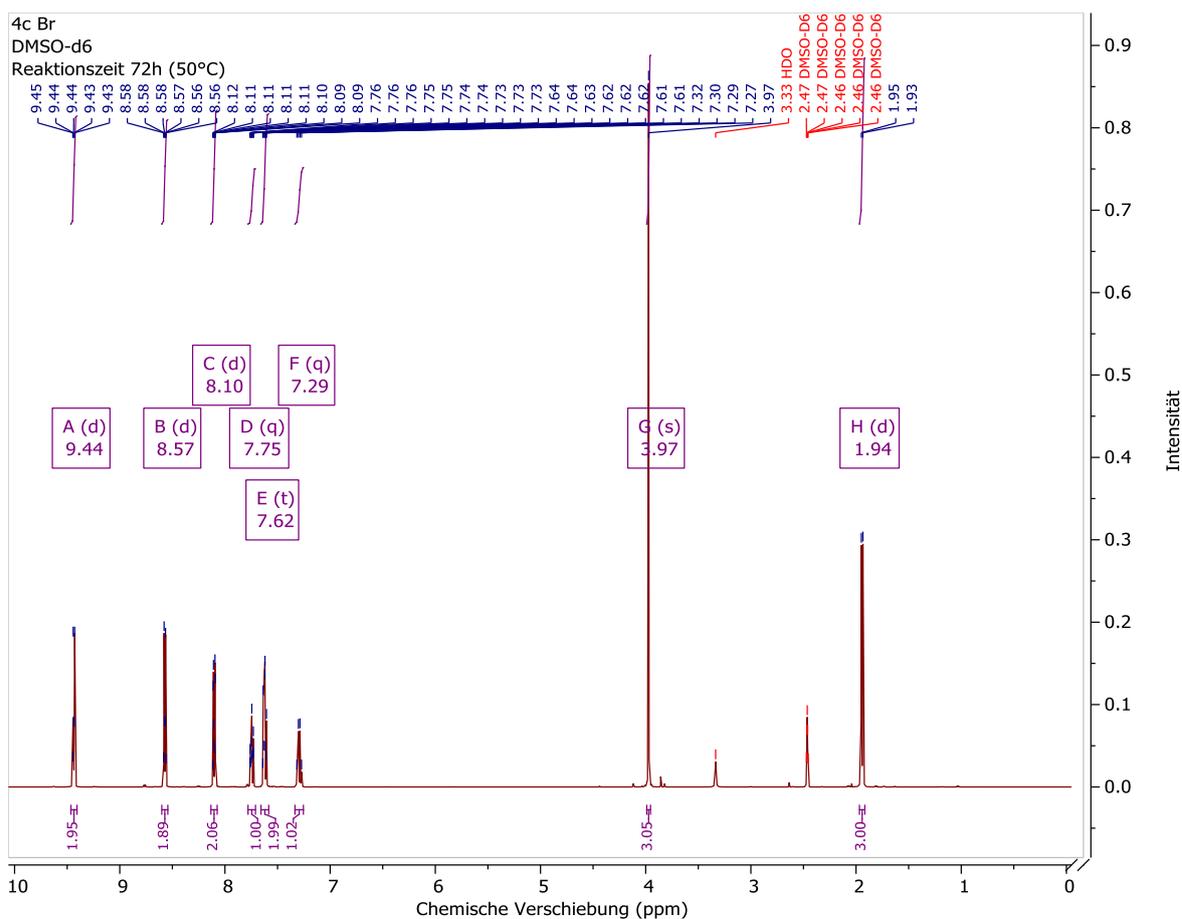


Abbildung 3.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Synthese von Verbindung **4c Br** nach 24h (oben) und 72h (unten) Reaktionszeit bei 50°C .

Erst nach 72h Reaktionszeit (unteres Spektrum) konnte eine vollständige Umsetzung nachgewiesen werden. Dabei war insbesondere die Bildung des Quartetts bei der chemischen Verschiebung $\delta = 7.25$ ppm ein entscheidendes Indiz, da durch die Bildung des N-Phenacylpyridinium-Salzes das zum aliphatischen C-H der Phenacyl-Gruppe direkt benachbarte Pyridinderivat eine Tieffeldverschiebung bewirkt. Diese Beobachtung wurde bei den Verbindungen **4a-e Br** gemacht. In der folgenden Abbildung ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4d Br** nach vollständiger Umsetzung (72h Reaktionszeit bei 50°C) vergrößert dargestellt. Die chemischen Verschiebungen sind den entsprechenden Wasserstoffatomen mit den Kopplungskonstanten zugeordnet und unter dem Spektrum aufgeführt.



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 1.94$ (d, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 3.97 (s, 3H, O- CH_3), 7.29 (q, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, CH), 7.62 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.75 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.10 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.57 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.44 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}).

Abbildung 3.12: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **4d Br** nach 72h Reaktionszeit bei 50°C. Die chemischen Verschiebungen sind den entsprechenden Wasserstoffatomen mit den Kopplungskonstanten zugeordnet.

Alle synthetisierten Verbindungen konnten mittels ^1H - und ^{13}C -NMR hinsichtlich der Phenacyl-Gruppe und dem enthaltenen Pyridin(-derivat) qualitativ nachgewiesen werden. Verbindungen mit den Gegenionen PF_6^- , SbF_6^- und BF_4^- wiesen bei gleicher Phenacyl-Gruppe und gleichem Pyridin(-derivat) im Vergleich keine signifikanten Veränderungen hinsichtlich der chemischen Verschiebung auf was bedeutet, dass es keine Kontaktionenpaare sondern vermutlich solvensseparierte Ionenpaare sind. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren ist in der nachfolgenden Abbildung 3.13 dargestellt.

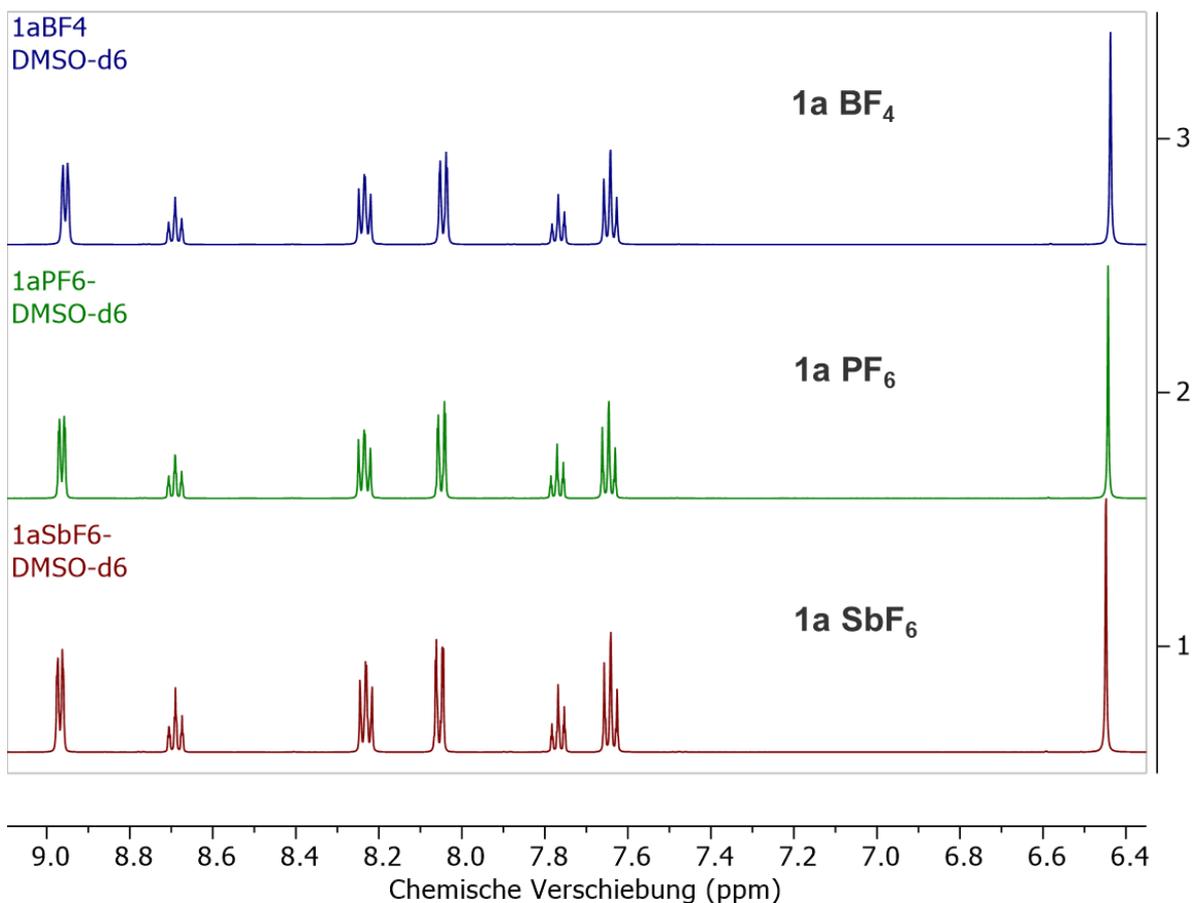


Abbildung 3.13: Vergleich des Ausschnitts aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindung **1a** mit den Gegenionen PF_6^- , SbF_6^- und BF_4^- .

Im Gegensatz dazu weisen die Verbindungen mit Tetraphenylborat als Gegenion die entsprechenden Peaks der Phenyl-Gruppen auf. Anhand dieser Signale konnte neben dem qualitativen Nachweis des Gegenions BPh_4^- auch der Gegenion-Austausch von Br^- zu BPh_4^- verfolgt werden. Anhand des Vergleichs der Integralverhältnisse der Signale des kationischen Teils der Verbindung mit den genannten Signalen der Phenyl-Gruppen des Gegenions BPh_4^- konnte nachweislich detektiert werden, ob der Umsatz des Gegenion-Austauschs vollständig war. In der folgenden Abbildung 3.14 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindung **3a BPh₄** dargestellt.

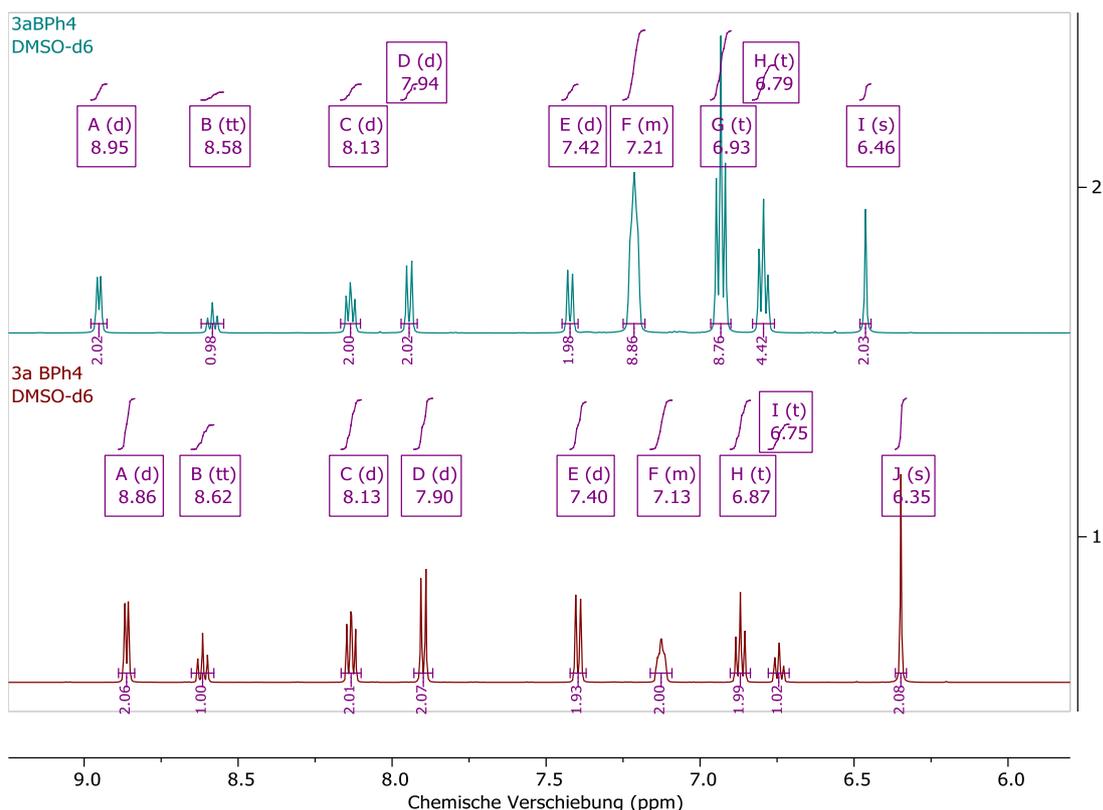


Abbildung 3.14: ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **3a BPh₄** nach 24h (unten) und 72h (oben) Reaktionszeit.

Im Vergleich des Integralverhältnis waren nach 24-stündiger Reaktionszeit ca. 25% der Bromid-Ionen durch das Gegenion **BPh₄⁻** ausgetauscht. Nach 72-stündiger Reaktionszeit konnte anhand des korrekten Verhältnisses der Integrale des Kations zu denen des Gegenions eine vollständige Umsetzung nachgewiesen werden.

Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen mit unterschiedlicher Phenacyl-Gruppe war zudem auffällig, dass die Signale der Protonen der Methylengruppe zwischen der Carbonylgruppe und dem Stickstoffatom der Pyridiniumgruppe (siehe

Abbildung 3.15) für die Verbindungen der Gruppe **4** und insbesondere der Gruppe **2** stärker tieffeldverschoben detektiert wurden als die entsprechenden Signale der Verbindungen von Gruppe **1** und **3**, die fast dieselbe chemische Verschiebung zeigen (Abbildung 3.16).

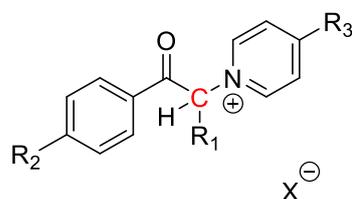


Abbildung 3.15: Allgemeine Strukturformel der synthetisierten Verbindungen. Farblich dargestellt ist das Kohlenstoffatom, dessen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ je nach Phenacyl-Gruppe unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen.

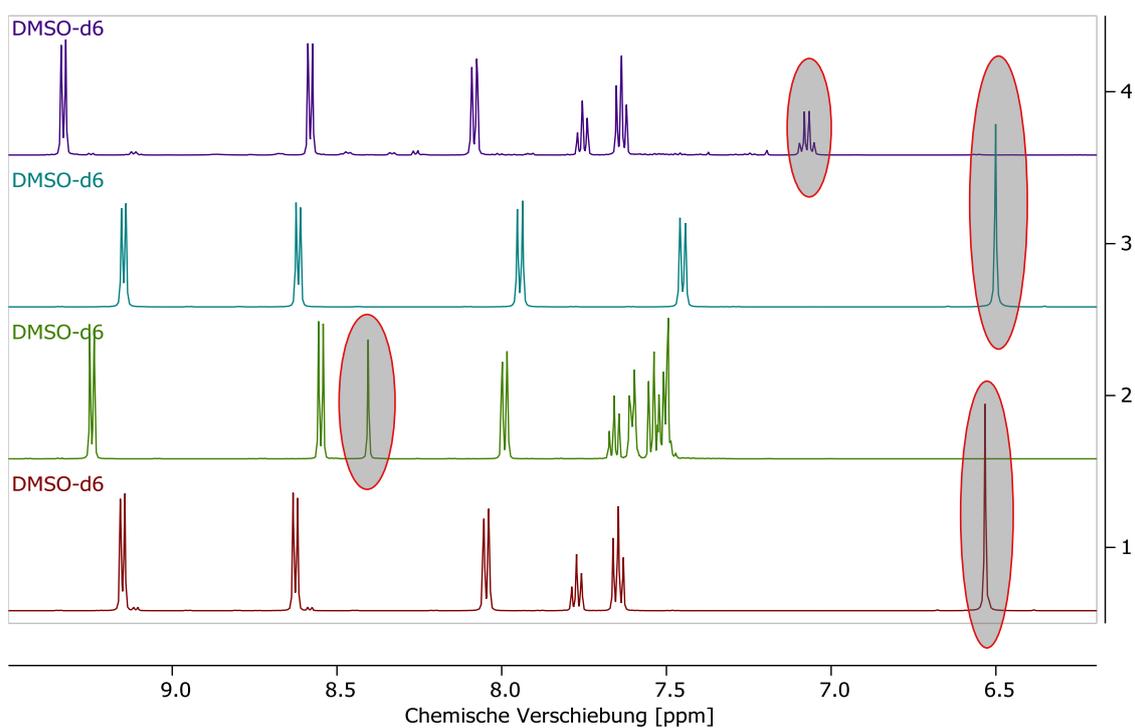


Abbildung 3.16: Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4c BF₄**.

Insbesondere das stark tieffeldverschobene Signal des beschriebenen Protons der Verbindung **2c BF₄** aus Abbildung 3.16 (Nummer 2, $\delta=8.41$ (s, 1H)) lässt auf eine starke Entschirmung des Kerns schließen. Das Signal wird dabei für aliphatische C-H-Signale untypisch im Bereich der aromatischen C-H-Signale beobachtet. Als Ursache dafür wird der

+M-Effekt des Phenyl-Rings ($R_1=Ph$ siehe Abbildung 3.15) und die Delokalisation der Elektronen im aromatischen System vermutet. Im Vergleich dazu ist das entsprechende Signal $\delta=7.07$ (q, $^3J = 7.4$ Hz, 1H) der Verbindung **4c** **BF₄** ($R_1=Me$) hochfeldverschoben, was an der stabilisierenden Wirkung des +I-Effekts der Methyl-Gruppe liegen könnte. Im Gegensatz dazu sind an das jeweilige Kohlenstoffatom (rot markiert in Abbildung 3.15) bei den Verbindungen der Gruppe **1** und **3** zwei Wasserstoffe gebunden. Die Signale der entsprechenden Protonen weisen keine signifikante Änderung hinsichtlich der chemischen Verschiebung im 1H -NMR-Spektrum auf (Abbildung 3.16). Der beschriebene Trend wurde für alle verwendeten Gegenionen in gleicher Weise beobachtet.

3.2.2 Methodenvalidierung

Die Eignung der synthetisierten N-Phenacylpyridinium-Salze als Photoinitiatoren für Epoxid-haltige Monomere wurde durch die Bestrahlung von Formulierungen aus Epoxid-haltigen Monomeren und katalytischen Mengen der synthetisierten Verbindungen (1 wt.%) untersucht. Die Umsetzung der Epoxid-Funktion sollte anhand der Änderung der entsprechenden Absorptionsbanden mittels IR-Analytik verfolgt und dargestellt werden.

Dazu wurde im ersten Schritt die Verbindung **2d SbF₆** in Cyclohexenoxid (CHO) gelöst und anschließend für 5 min der Strahlung einer Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe ausgesetzt. Anschließend wurde ein Teil der bestrahlten Probe in Methanol gegeben, woraufhin ein weißer Feststoff ausgefällt wurde. In Abbildung 3.17 ist die Reaktion des Cyclohexenoxid durch Polymerisation zu Poly(cyclohexenoxid) (Poly(CHO)) schematisch dargestellt.

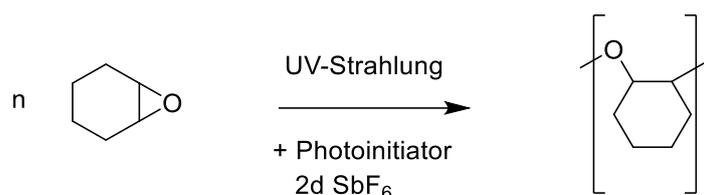


Abbildung 3.17: Photochemisch induzierte Umsetzung von Cyclohexenoxid zu Poly(cyclohexenoxid) in Anwesenheit der Verbindung **2d SbF₆** als photoinduzierendes Reagenz.

Die Ausfällung wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht und mit literaturbekannten Spektren von Poly(cyclohexenoxid) sowie von Cyclohexenoxid verglichen (siehe Abbildung 3.18). Dabei konnten die vergleichsweise hochaufgelösten Signale des Cyclohexenoxids nach der Bestrahlung nicht detektiert werden. Vielmehr wurden, für Polymere charakteristisch, breite Signale detektiert, deren chemische Verschiebung mit denen aus der Literatur übereinstimmen. [78]

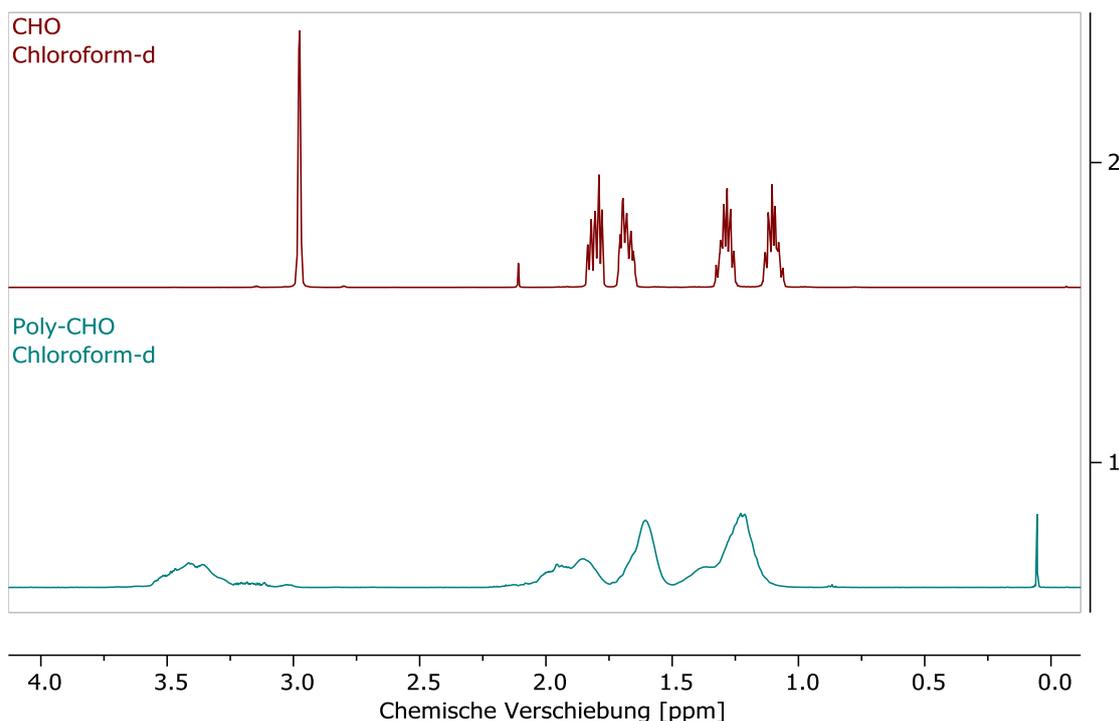


Abbildung 3.18: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von Cyclohexenoxid (1) und der nach Bestrahlung in Methanol ausgefällten Substanz (2) (Poly(cyclohexenoxid)).

Eine Vergleichsprobe (CHO und **2d SbF₆**) ohne Strahlungseinfluss löste sich vollständig in Methanol. Durch eine ¹H-NMR-Analytik konnte in der Probe ohne Strahlenbehandlung kein Umsatz zu Poly(CHO) nachgewiesen werden. Damit konnte die grundsätzliche Eignung der Verbindung **2d SbF₆** als Reagenz für die photoinduzierende Polymerisation nachgewiesen werden.

Aufgrund der ähnlichen Struktur wurde vermutet, dass die übrigen synthetisierten N-Phenacylpyridinium-Salze ebenfalls durch Bestrahlung Polymerisationsreaktionen auslösen, weshalb auf weitere Vorproben verzichtet wurde. Zur Erörterung der Reaktionskinetik des Umsatzes von Epoxid-Funktionen, induziert durch die Photolyse-Produkte der synthetisierten Verbindungen, wurden Formulierungen aus CHO, dem Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA), dem entsprechenden N-Phenacylpyridinium-Salz (gelöst in Propylencarbonat) und dem Photosensibilisator 2-Isopropylthioxanthon (2-ITX) entsprechend der folgenden Tabelle 3.4 angesetzt. Durch den Einsatz eines Photosensibilisators sollte, wie bereits im Abschnitt 2.4 beschrieben, die Quantenausbeute der UV-Strahlung erhöht und die Härtingsreaktion beschleunigt werden.

Tabelle 3.4: Allgemeine Zusammensetzung der Formulierungen zur UV-Bestrahlung mit anschließender IR-Analytik.

Chemikalie/Verbindung	Einwaage [g] bzw. Anteil [wt.%]
Cyclohexenoxid (CHO)	5,0 g
Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA)	5,0 g
N-Phenacylpyridinium-Salz	1 wt. %
Photosensibilisator (2-ITX)	2 wt. %

In Abbildung 3.19 sind die Strukturformeln der Epoxid-haltigen Verbindungen CHO und DGEBA dargestellt.

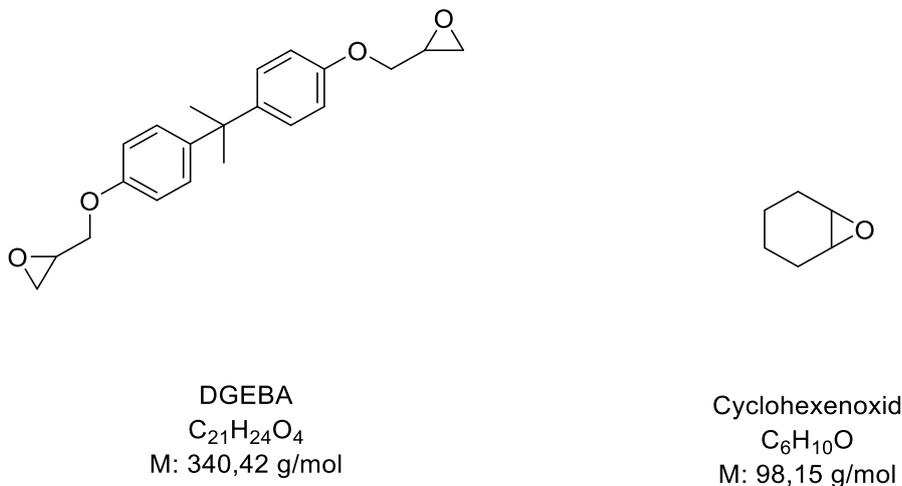


Abbildung 3.19: Strukturformeln der Epoxid-haltigen Verbindungen CHO und DGEBA.

Die Auswahl der Chemikalien und die Zusammensetzung der Formulierungen wurde so gewählt, um eine lösungsmittelfreie aber dennoch filmbildende Masse zu erhalten. Dadurch konnte bei Zugabe von gleichen Volumina in einem Aluminium-Schälchen die gleiche Filmschichtdicke für die UV-Bestrahlung gewährleistet werden.

Wie bereits erwähnt, sollte mittels IR-Analytik die Umsetzung der Epoxid-Funktionen nachverfolgbar sein. Es wurde erwartet, dass die spezifische Absorptionsbande der Epoxid-Gruppe nach der UV-Bestrahlung entsprechend des verbliebenen Anteils an Epoxy-Funktionalitäten schwächere Absorptionsbanden im IR-Spektrum aufweist. Grund dafür ist die Reaktion der Epoxid-Gruppen mit einhergehender Bildung von Ether-Gruppen anlog zu der in Abbildung 3.17 dargestellten Reaktion. Als spezifische Absorptionsbanden wurden die Wellenzahl-Bereiche um 780 cm^{-1} bzw. $750\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ für die Epoxy-Gruppe und $1150\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ für die Ether-Gruppe gewählt. Die Epoxid-Formulierung wurde dazu über einen Zeitraum von 30 min der Strahlung einer Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe ausgesetzt. Nach vorher festgelegten Bestrahlungsdauern wurde die Probe mittels IR-Spektroskopie untersucht.

In der folgenden Abbildung 3.20 sind die IR-Spektren der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1d** PF_6 als Photoinitiator mit zunehmender UV-Bestrahlungsdauer überlagert dargestellt. Der Bereich von $790\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ ist zusätzlich vergrößert dargestellt.

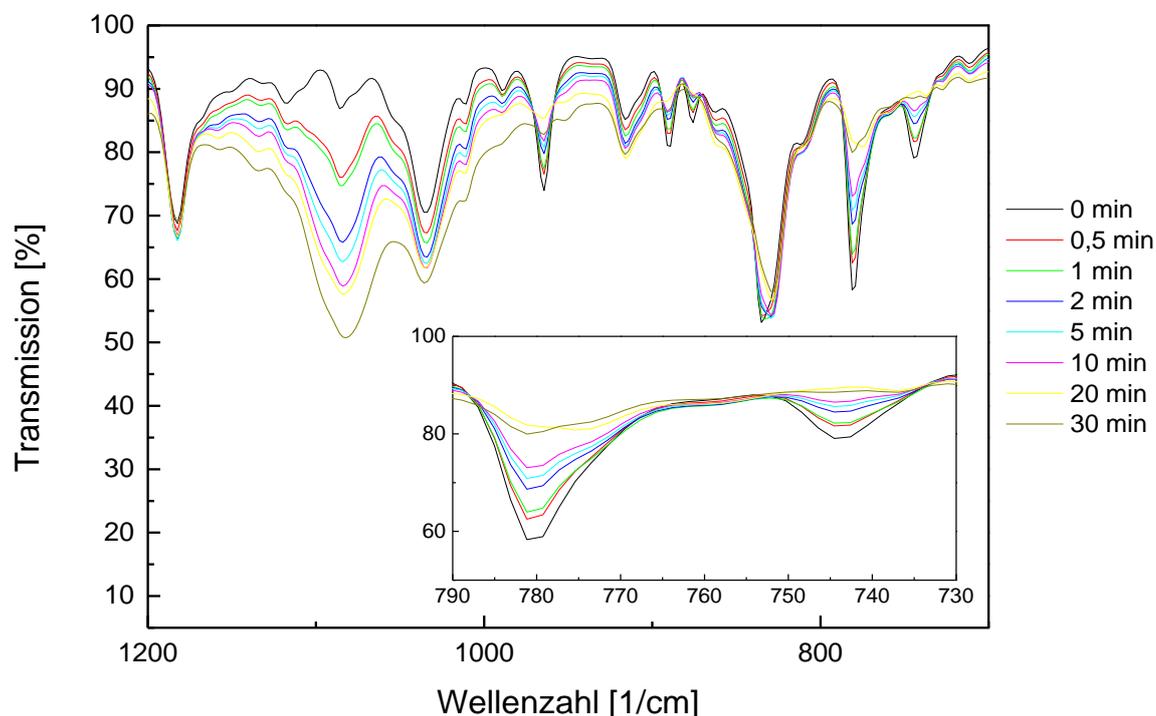


Abbildung 3.20: IR-Spektren der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1d** PF_6 als Photoinitiator nach zunehmender UV-Bestrahlungsdauer.

Die Abnahme der Absorptionsbanden der Epoxid-Funktionalitäten und die Zunahme der Absorptionsbande der gebildeten Ether-Gruppen an den erwähnten Wellenzahlbereichen konnte mittels IR-Analytik eindeutig nachgewiesen werden.

Um etwaige Abweichungen durch bspw. unterschiedlichen Anpressdruck auf der ATR-Einheit des IR-Spektrometers zu verhindern, wurden die entsprechenden Peak-Werte ins Verhältnis zum Absorptionspeak im Wellenzahlbereich von ca. 827 cm^{-1} (Deformationsschwingung des Aromaten in DGEBA) gesetzt. Der ermittelte Wert der nicht bestrahlten Probe wurde dabei als 0% Umsatz gesetzt. Als vollständiger Umsatz (100%) wurde der ermittelte Wert einer Referenzprobe mit Triarylsulfonium Hexafluorophosphat-Salzen als Photoinitiator (Omnicat 432) gesetzt.

Zur Validierung der Methode wurde die Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1d** PF_6 für 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60 Sekunden der Strahlung einer UVA-LED ($\lambda = 365\text{ nm}$) ausgesetzt und anschließend mittels IR-Spektroskopie vermessen. Die Parameter Bestrahlungszeit, UVA-Dosis und Intensität (bleibt konstant) sind in folgender Tabelle 3.5 aufgeführt.

Tabelle 3.5: Zuordnung der UVA-Dosis zu der entsprechenden Bestrahlungsdauer bei konstanter Intensität.

Bestrahlungszeit [s]	UVA-Dosis [$\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$]	Intensität [$\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$]
1	162	162
2	324	162
5	810	162
10	1620	162
15	2430	162
20	3240	162
30	4860	162
60	9720	162

Zusätzlich wurden die Proben nach der Bestrahlung in Methanol gelöst und nach 24 h wurde der Feststoffgehalt gravimetrisch ermittelt. Die Daten aus beiden Analysemethoden wurden verglichen und sind in der folgenden Abbildung 3.21 aufgeführt.

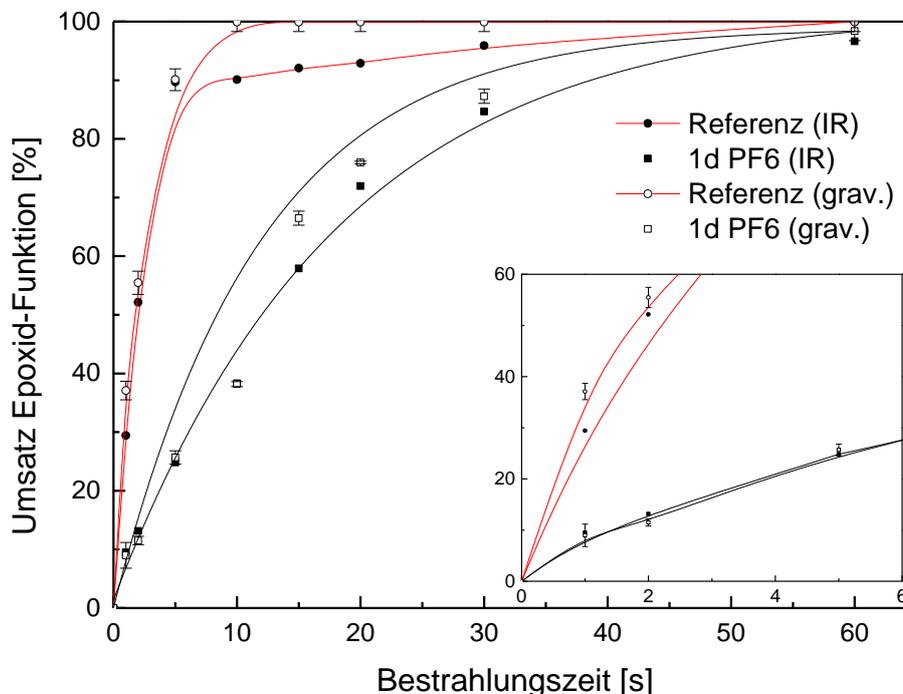


Abbildung 3.21: Ermittlung des Umsatzes der Epoxy-Gruppe mit zunehmender UVA-Bestrahlungsdauer mittels IR-Spektroskopie und gravimetrisch durch Ausfällung in Methanol direkt nach der Bestrahlung (Die Linien sind angepasste Basis-Spline-Linien der Messpunkte).

Wie Abbildung 3.21 zu entnehmen ist, wurde zusätzlich als Referenz die Epoxyd-Formulierung mit einem herkömmlichen Onium-Salz als kationischem Photoinitiator (Omnicat 432, siehe Kapitel 5) versetzt und ebenfalls analog zu der beschriebenen Vorgehensweise bestrahlt und analysiert. Die Messpunkte sind zur Veranschaulichung verbunden. Die Verbindungslinie stellt nicht zwingend den tatsächlichen Verlauf dar, lässt aber auf den Trend schließen. Bei der gravimetrischen Analyse des Epoxyd-Umsatzes wurde eine 3-fach-Bestimmung durchgeführt. Die ermittelten Fehlergrenzen stellen dabei das Konfidenzintervall von 95% dar. Auf eine Fehlerermittlung der Werte aus der IR-Spektroskopie wurde aufgrund des hohen Messaufwands verzichtet.

Darüber hinaus wurden die gleichen Formulierungen analog zu der beschriebenen Vorgehensweise bestrahlt und analysiert, jedoch wurden die einzelnen Proben nach der Bestrahlung für 24 h bei RT gelagert. Dadurch sollte nachgewiesen werden, dass die Methoden auch nach einer Lagerung von 24 h mit anschließender IR-Analytik bzw. Ausfällung in Methanol valide sind. Die ermittelten Messwerte sind in der nachfolgenden Abbildung 3.22 in einem Diagramm aufgeführt. Die angegebenen Fehlergrenzen sind analog zu den für Abbildung 3.21 beschriebenen Fehlern.

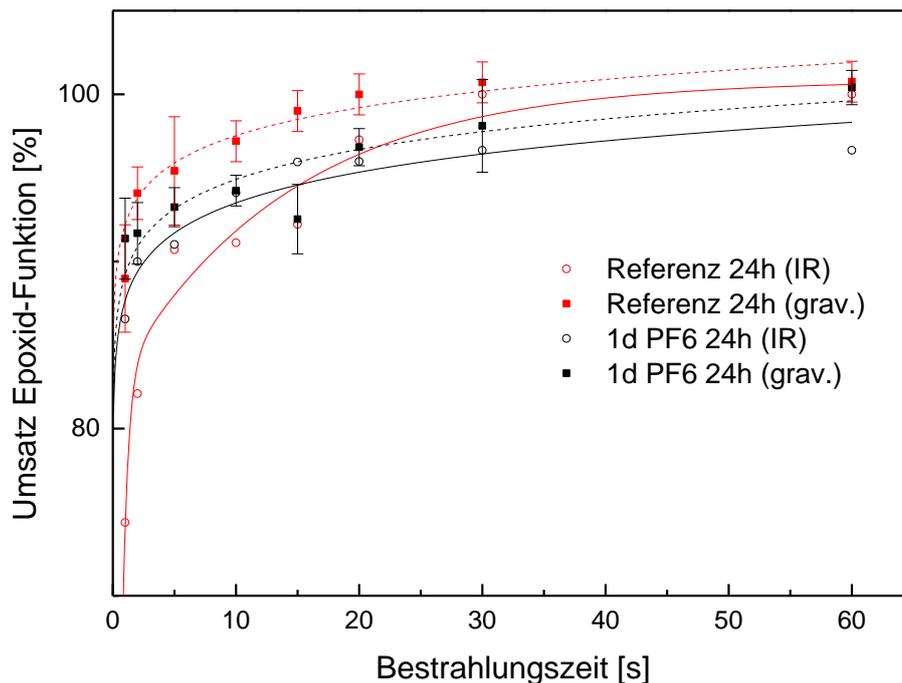


Abbildung 3.22: Ermittlung des Umsatzes der Epoxy-Gruppe mit zunehmender UVA-Bestrahlungsdauer mittels IR-Spektroskopie und gravimetrisch (gestrichelte Linien) durch Ausfällung in Methanol nach 24 h (Die Linien sind nichtlineare Kurven-Fits der Messpunkte).

Im Vergleich der beiden Methoden konnte gezeigt werden, dass die Umsatz-Bestimmung der Epoxy-Gruppe mittels der Intensitätsänderung der Absorptionsbanden aus der IR-Analytik mit den ermittelten Werten aus der gravimetrischen Fällung aus Methanol korreliert. Bei vergleichsweise kurzen Bestrahlungsdauern (1, 2 und 5 Sekunden) wurde ein größerer Fehler gefunden. Dies hängt damit zusammen, dass mit zunehmender Bestrahlungszeit leichte Abweichungen hinsichtlich des Zeitpunktes der IR-Messung bzw. der Methanol-Zugabe vernachlässigbar werden, wohingegen bei kurzen Bestrahlungsdauern leichte Abweichungen hinsichtlich des Messzeitpunktes bereits signifikante Auswirkungen

auf die Messwerte haben. Nichtsdestotrotz sind die Abweichungen auch bei vergleichsweise kurzen Bestrahlungsdauern vertretbar, was die Korrelation der beiden Methoden angeht. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Umsatz-Bestimmung der Epoxy-Gruppe mittels der Intensitätsänderung der Absorptionsbanden aus der IR-Analytik als Methode für die nachfolgenden Analysen gewählt.

3.2.3 Einfluss der Strahlungsquelle und des Photosensibilisators

Die Bestrahlungen der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Epoxid-Formulierungen wurden großteils mit einer UVA-LED ($\lambda = 365 \text{ nm}$) vorgenommen. Die ersten Bestrahlungs-Vorversuche wurden jedoch unter dem Einsatz einer Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe durchgeführt. Im Folgenden soll anhand ausgewählter Beispiele die Wahl der Strahlungsquelle sowie der Einfluss derselben auf die Härtingsreaktionen dargestellt und erläutert werden.

Emissionsmessungen der Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe ergaben eine Intensität von $48,502 \text{ mW/cm}^2$ für den UVA-Bereich und keine messbare Intensität für den UVB- und UVC-Bereich. Aufgrund der vergleichsweise höheren Wellenlänge λ der UVA-Strahlung im Vergleich mit der UVC-Strahlung und der damit zusammenhängenden größeren Eindringtiefe der Strahlung in die Materie werden für UV-Härtungsreaktionen von vergleichsweise dicken Schichten UVA-Strahlungsquellen eingesetzt. Der Vorteil liegt vor allen Dingen darin, dass durch die höhere Eindringtiefe der UVA-Strahlen der Film im Querschnitt gleichmäßig aushärtet. Nachteilig hingegen ist die vergleichsweise geringere Energie der UVA-Strahlen im Vergleich mit der UVC-Strahlung. In Abbildung 3.23 ist die Änderung des Umsatzes an Epoxid-Funktionalitäten der Formulierung mit der Verbindung **1d PF₆** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer unter Einsatz der Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe dargestellt.

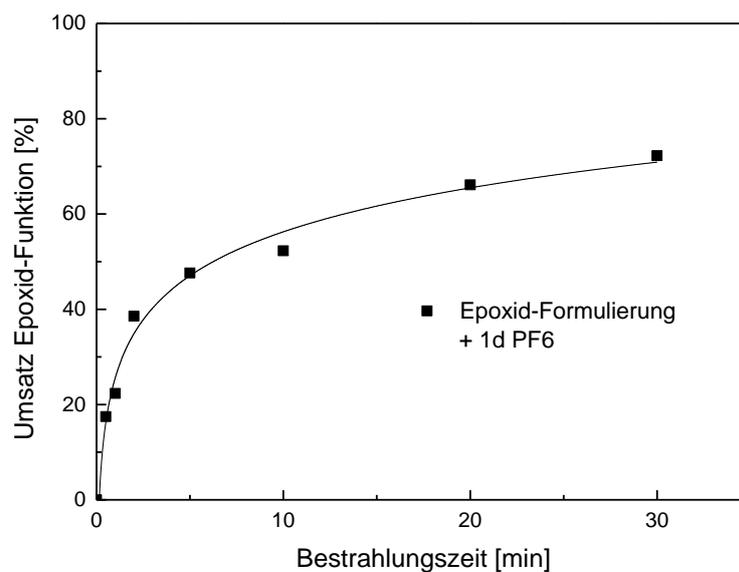


Abbildung 3.23: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1d PF₆** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe mit der Intensität von $48,502 \text{ mW/cm}^2$).

Durch den Einsatz einer UVA-LED mit der emittierten UV-Strahlung von $\lambda = 365 \text{ nm}$ als Strahlenquelle konnte die Bestrahlungszeit deutlich reduziert werden (siehe Abbildung 3.25). Darüber hinaus hat eine LED den Vorteil, dass die Lampe keine Vorlaufzeit benötigt, um die volle Intensität zu emittieren und praktisch auf Knopfdruck ein- und ausgeschaltet werden kann. Dadurch kann die Bestrahlungsdauer genau eingestellt und Fehler bei der Bestrahlung der Proben vermieden werden. Beim Einsatz einer LED als Strahlenquelle wird nur eine spezifische Wellenlänge in das System eingestrahlt. Die eingestrahlte Wellenlänge sollte dabei möglichst der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der zu bestrahlenden Verbindung entsprechen. Für die Bestrahlungsversuche mit der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten UVA-LED ist dies jedoch nicht gegeben. Durch den Einsatz eines Photosensibilisators sollte, wie bereits im Abschnitt 2.4 beschrieben, die Quantenausbeute der UV-Strahlung erhöht und die Härtingsreaktion beschleunigt werden. Da das Absorptionsmaximum der Phenacyl-Gruppe im UVC-Bereich liegt, wurde als Photosensibilisator die Verbindung 2-Isopropylthioxanthon (2-ITX) mit den Absorptionsmaxima bei 259 und 383 nm eingesetzt (vgl. Kapitel 2.4, Seite 24). In der folgenden Abbildung 3.24 ist die Anregung des PS durch UV-Strahlung und anschließender Übertragung des angeregten Zustandes auf das N-Phenacylpyridinium-Salz schematisch dargestellt.

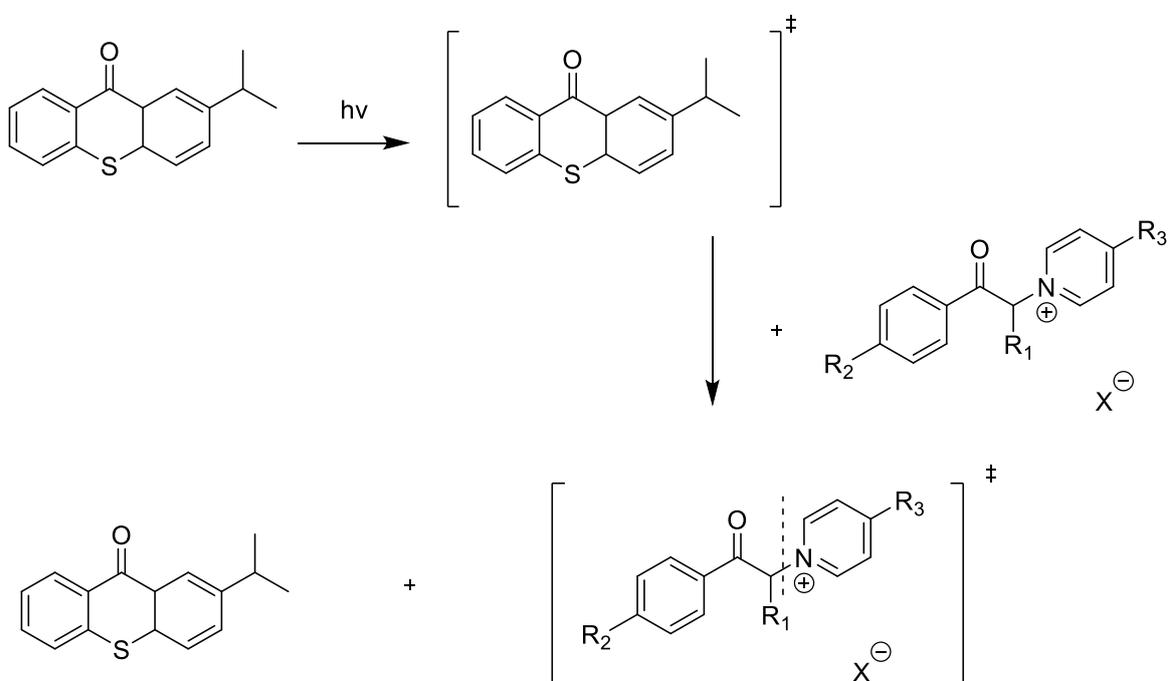


Abbildung 3.24: Anregung des N-Phenacylpyridinium-Salzes durch Übertragung des angeregten Zustandes von dem Photosensibilizer 2-Isopropylthioxanthon.

Ein Vergleich der ermittelten Umsatzverläufe der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1d PF₆** mit und ohne Photosensibilisator (PS) ist in Abbildung 3.25 dargestellt.

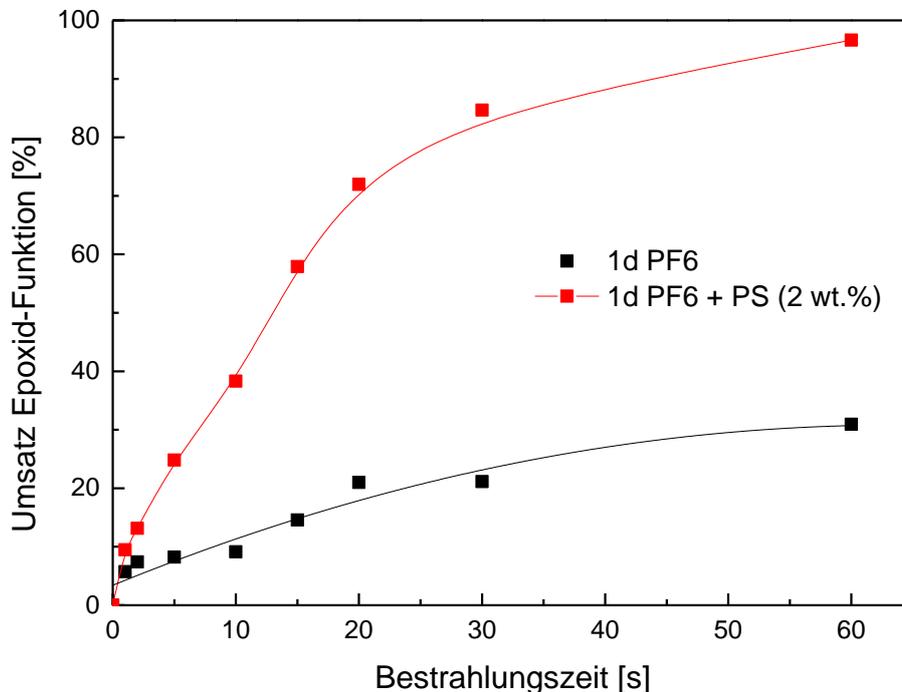


Abbildung 3.25: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1d PF₆** mit und ohne Photosensibilisator in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

Wie aus den Kurvenverläufen in Abbildung 3.23 und Abbildung 3.25 zu entnehmen ist, kann durch den Einsatz einer UVA-LED als Strahlenquelle im Vergleich mit einer Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe bei gleicher Bestrahlungsdauer ein höherer Umsatz an Epoxid-Funktionalitäten erzielt werden. Das liegt zum einen an der höheren Intensität im Falle der UVA-LED und zum Anderen an den emittierten Wellenlängen. Durch den Einsatz des 2-ITX als Photosensibilisator konnte die Umsetzung bereits bei vergleichsweise kurzen Bestrahlungsdauern von 5 und 10 Sekunden deutlich erhöht werden.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde für die Bestrahlung aller folgenden Epoxid-Formulierungen unter Zusatz des 2-ITX die UVA-LED als Strahlenquelle eingesetzt. Die Umsätze wurden anhand der aufgenommenen IR-Spektren, wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, ermittelt und ausgewertet. Für die Messpunkte ist dabei zur besseren Visualisierung eine Trendlinie (B-Spline) dargestellt.

3.2.4 Nachweis der kationischen Polymerisationsreaktion

Nach erfolgreicher Härtung der Epoxid-Formulierungen durch UV-Bestrahlungen war es im nächsten Schritt das Ziel, den Nachweis zu erbringen, dass die synthetisierten N-Phenacylpyridinium-Salze bzw. die entsprechenden Photolyse-Produkte in den jeweiligen Epoxid-Formulierungen kationische Polymerisationsreaktionen auslösen. Dazu wurde als Referenz ein Onium-Salz (Omnicat 432), das als kationischer Photoinitiator reagiert, in die Epoxid-Formulierung gegeben und diese mittels UV-Bestrahlung ausgehärtet. Der Umsatz der Epoxid-Gruppen wurde anhand der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Methanol-Fällungs-Methode unmittelbar nach und 24 h nach der UV-Bestrahlung ermittelt. Die entsprechenden Werte sind in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer in der folgenden Abbildung 3.26 dargestellt.

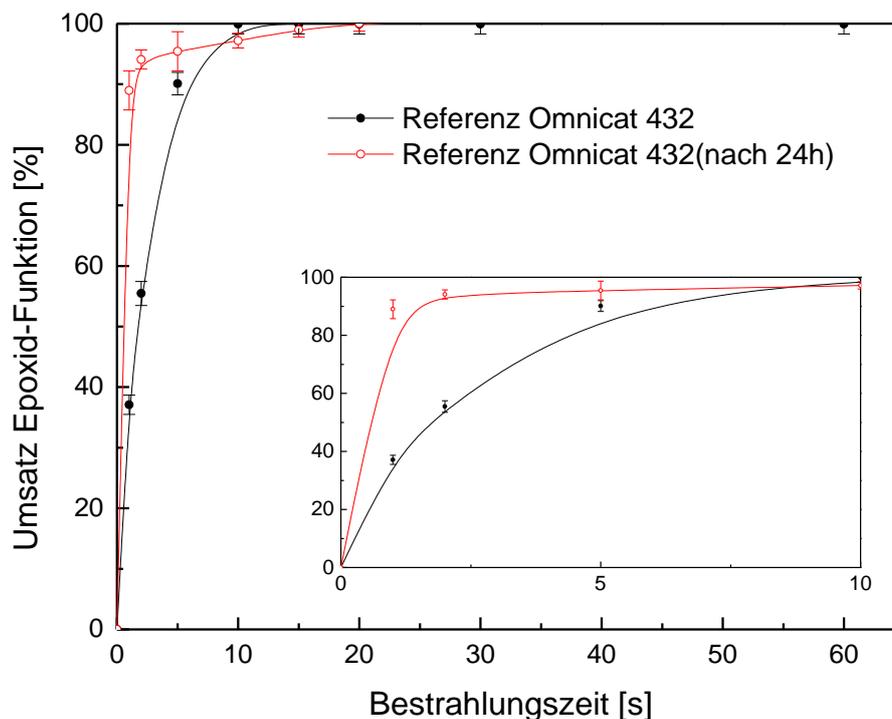


Abbildung 3.26: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung Omnicat 432 als Referenz in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm^2).

Wie erwartet, werden durch den Einsatz des Onium-Salzes Omnicat 432 in der Epoxid-Formulierung Polymerisationsreaktionen ausgelöst. Dies wird durch die photoinduzierte Bildung der entsprechenden Brønsted-Säure und der anschließenden kationischen Initiation der Polymerisationsreaktionen der Epoxid-Gruppen ausgelöst. Im Gegensatz zu der

radikalisch initiierten Polymerisationsreaktion läuft die kationisch initiierte Reaktion nach der UV-Bestrahlung auch weiter, wenn die Strahlungsquelle entfernt wird. Dieser Effekt konnte in dem vorliegenden Epoxid-System insbesondere bei vergleichsweise kurzen Bestrahlungsdauern von 1, 2 und 5 Sekunden veranschaulicht werden (siehe Abbildung 3.26). Wurde die Probe unmittelbar nach der UV-Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm, Intensität: 162 mW/cm^2 , Bestrahlungsdauer (t) = 1s) in Methanol gefällt, so wurde ein Polymergehalt von ca. 37 % erhalten. Wurde die Probe derselben Zusammensetzung 24 h nach Bestrahlung in Methanol gefällt, so wurde ein Polymergehalt von ca. 90 % erhalten. Für die Bestrahlungsdauern von 2, 5 und bis zu 10 Sekunden verringerte sich der Unterschied der gefundenen Polymergehalte. Dieser Effekt beruht im Wesentlichen darauf, dass nach kurzen Bestrahlungsdauern die Polymerisationsreaktion initiiert wurde, die Reaktion jedoch noch nicht weit fortgeschritten ist und durch die Fällung in Methanol abgebrochen wird. Geschieht dies unmittelbar nach der kurzen Bestrahlungsdauer, so ist nur ein vergleichsweise geringer Anteil an Epoxid-Gruppen umgesetzt und damit einhergehend ein geringer Polymer-Anteil gebildet. Wird die Probe erst 24 h nach Ende der Bestrahlung mit MeOH gefällt, ist eine fortschreitende Umsetzung auch ohne Bestrahlung zu beobachten.

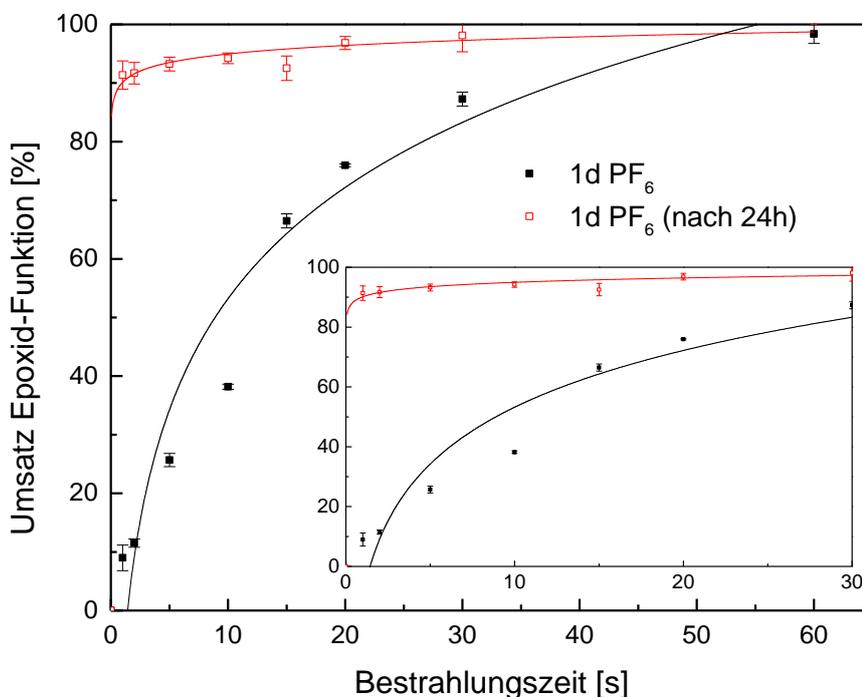


Abbildung 3.27: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1d PF₆** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm^2).

Beim Einsatz der synthetisierten Verbindung **1d PF₆** als Photoinitiator konnte durch die gleiche Versuchsdurchführung der beschriebene Effekt noch deutlicher nachgewiesen werden (siehe Abbildung 3.27). Erst nach einer Bestrahlungsdauer von $t = 60\text{s}$ war kein signifikanter Unterschied hinsichtlich des Polymer-Gehaltes zu finden, wenn die Probe unmittelbar nach Ende der Bestrahlung oder erst nach 24 h mit Methanol gefällt wurde.

Besonders deutlich zeichnete sich der Unterschied nach einer Bestrahlungsdauer von 1 Sekunde ab. Die unmittelbar nach der UV-Bestrahlung in Methanol gefällte Probe wies einen Polymer-Gehalt von ca. 10 % auf, wohingegen eine Fällung nach 24 h (nach Bestrahlung) einen Polymer-Gehalt von ca. 90 % aufwies.

In Abbildung 3.28 sind die Werte der Polymer-Gehalte der bestrahlten Epoxid-Formulierungen mit **1d PF₆** und Omnicat 432 bei einer Bestrahlungsdauer von $t = 10\text{s}$ im Vergleich bei direkter und verzögerter (24 h) Fällung aufgeführt.

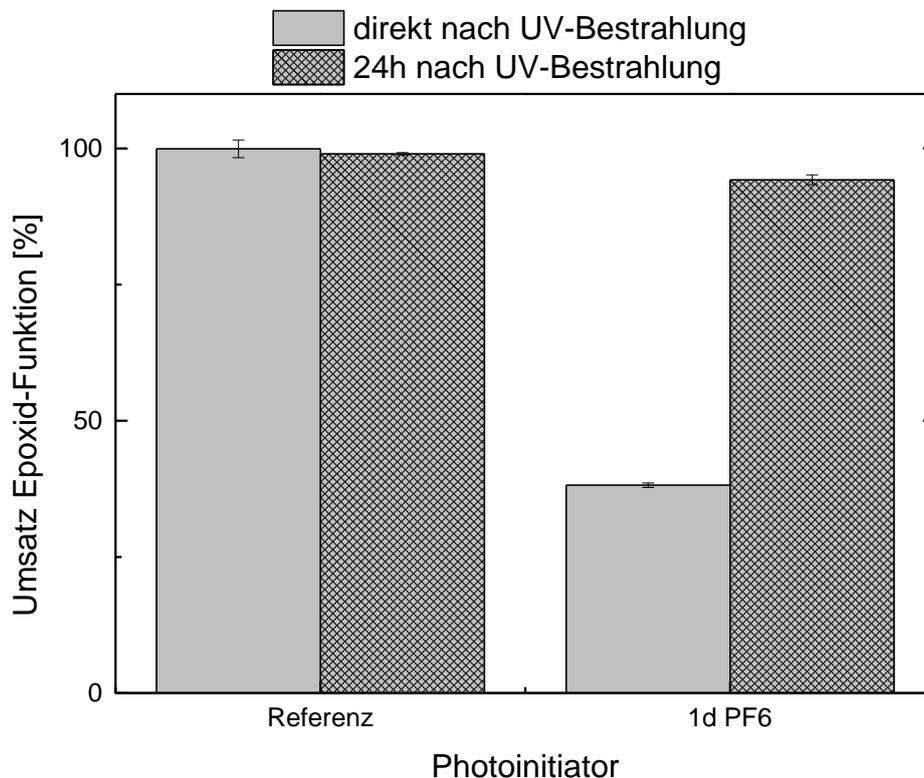


Abbildung 3.28: Vergleich der Epoxid-Umsätze der Formulierungen mit **1d PF₆** bzw. Omnicat 432 als Referenz direkt und 24 h nach UV-Bestrahlung (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm^2 und einer Bestrahlungsdauer von 10 s).

Beim Vergleich der 24 h-Werte der Formulierungen mit Omnicat 432 und **1d PF₆** lässt sich nur ein geringer Unterschied feststellen (Abbildung 3.26 und Abbildung 3.27). Für beide Formulierungen resultiert die Feststellung, dass selbst eine vergleichsweise kurze Bestrahlungsdauer von $t = 1\text{ s}$ die Initiation der Polymerisationsreaktion bewirkt. Erfolgt keine direkte Abbruchreaktion bspw. durch Zugabe von Methanol, lassen sich bei Bestrahlungsdauern zwischen 1 und 60 Sekunden Polymer-Gehalte von 90 bis 100 % erzielen. Da die Reaktion durch die Bestrahlung ausgelöst wird und auch nach Ende der Bestrahlung eine weitere Umsetzung erfolgt, lässt dies auf eine ionische, und in dem vorliegenden Fall kationische, Polymerisationsreaktion schließen.

3.2.5 Einfluss des Substitutionsmusters der Phenacyl-Derivate

Durch die Wahl verschiedener Phenacyl-Derivate (im Folgenden auch Precursor genannt) sollte der Einfluss derselben auf die Kinetik des Epoxid-Umsatzes nach der Bestrahlung untersucht werden (Abbildung 3.29). Aufgrund ihrer Photolyse-Reaktionen eignen sich Phenacyl-Derivate als chromophorer Teil der Verbindungen. Durch die Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen-Bereichen bzw. durch die Übertragung des angeregten Zustands durch andere Moleküle (Photosensibilisator) können Phenacyl-Derivate selbst in den angeregten Zustand übergehen und Photolyse-Produkte bilden, die anschließend eine Initiation der Polymerisationsreaktion bewirken (vgl. Abbildung 3.6 und Abbildung 3.24).

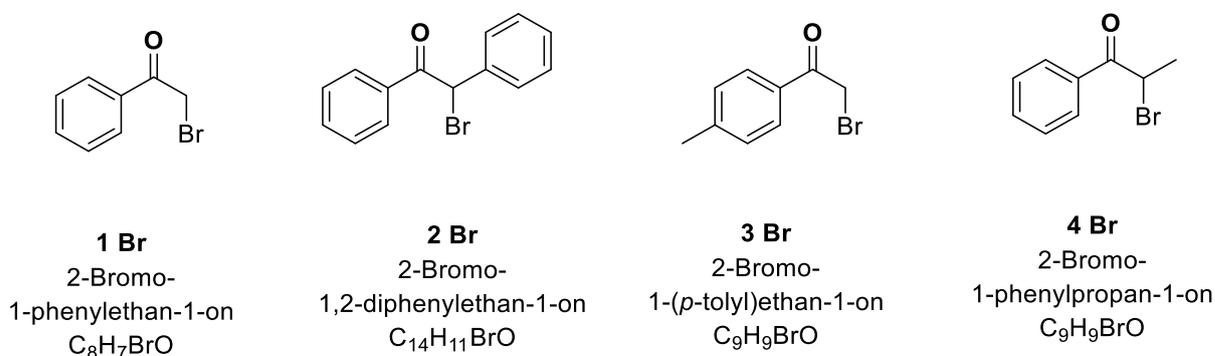


Abbildung 3.29: Übersicht der eingesetzten Phenacyl-(derivat)-Bromide.

Durch die Wahl der dargestellten Substituenten an der Phenacyl-Gruppe (Abbildung 3.29) wurde erwartet, dass die zusätzliche Methyl-Gruppe am konjugierten System der Verbindung **3** Einfluss auf die Quantenausbeute und damit die Kinetik der Bildung reaktiver Spezies hat. Die zusätzliche Phenyl-Gruppe (Verbindung **2**) bzw. Methyl-Gruppe (Verbindung **4**) sollten erwartungsgemäß die Kinetik dahingehend beeinflussen, dass die jeweiligen Übergangszustände stabilisiert bzw. destabilisiert werden und damit einhergehend auch die Bildung der reaktiven Spezies.

Zur Veranschaulichung ist in den nachfolgenden Abbildungen die Umsatzänderung an Epoxid-Gruppen in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer trendweise dargestellt. Dabei liegt der Fokus auf dem Vergleich der unterschiedlichen Precursor bei gleichem Pyridinderivat und Gegenion. Um den Einfluss des Precursors richtig einordnen zu können, wurden die jeweiligen Umsatzänderungen von bspw. **1-4a PF₆** (Abbildung 3.30) mit denen der Verbindungen **1-4c PF₆** (Abbildung 3.31) und **1-4d PF₆** (Abbildung 3.32) verglichen.

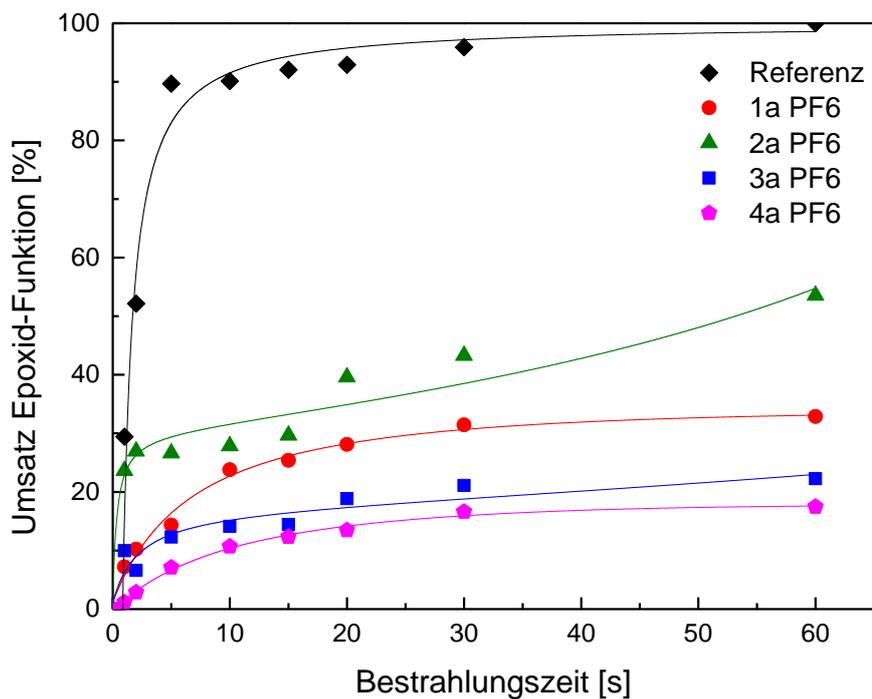


Abbildung 3.30: Änderung des Umsatzes der jeweiligen Epoxid-Formulierung in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm^2).

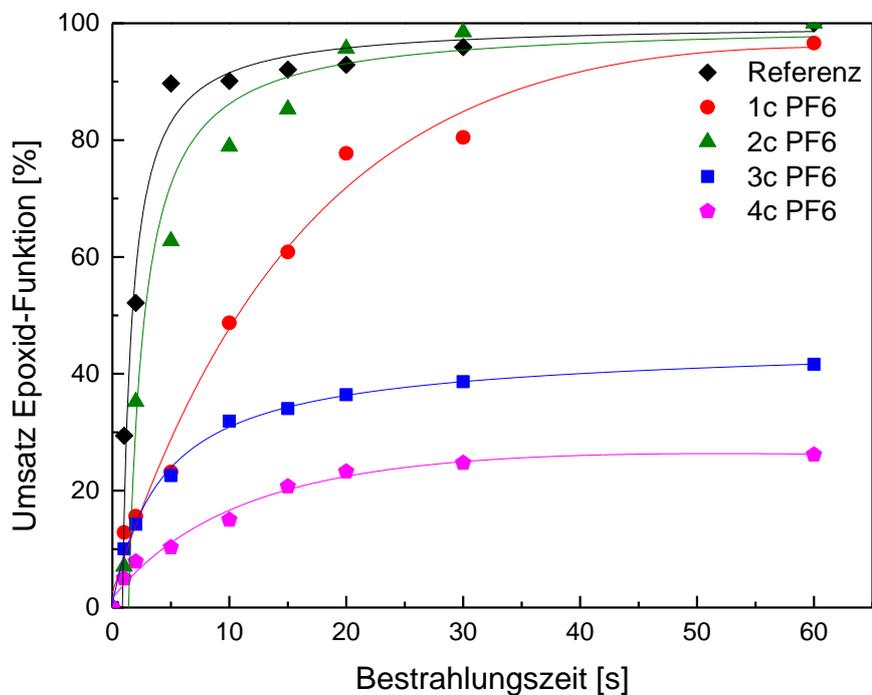


Abbildung 3.31: Änderung des Umsatzes der jeweiligen Epoxid-Formulierung in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm^2).

Im Vergleich der Umsatzrate in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer stellt sich innerhalb der Reihe **1-4a** PF₆ der Trend heraus, dass die Reaktion in Gegenwart von Verbindung **2a** PF₆ am schnellsten und mit der Verbindung **4a** PF₆ am langsamsten verläuft. Die Umsatzverläufe der Formulierungen mit **1a** PF₆ und **3a** PF₆ liegen dabei dazwischen. Im Vergleich der Reihen **1-4** mit den Pyridinderivaten **a-e** ist dieser Trend mit Ausnahme von Pyridinderivat **b** in derselben Reihenfolge zu beobachten (vgl. Anhang Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2).

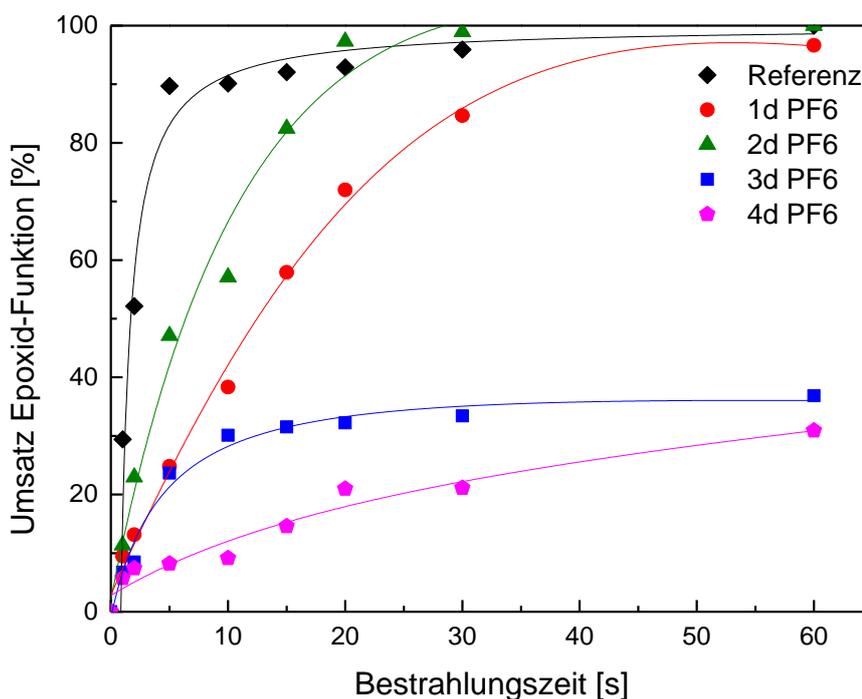


Abbildung 3.32: Änderung des Umsatzes der jeweiligen Epoxid-Formulierung in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

Wie erwartet, konnte bei den Formulierungen mit Verbindungen des Precursor **2** eine schnellere Reaktionskinetik hinsichtlich des Epoxidgruppen-Umsatzes im Vergleich mit den Phenacyl-Derivaten **1**, **3** und **4** nachgewiesen werden.

Im Vergleich der Umsatzverläufe der Formulierungen mit Verbindungen der Phenacyl-Derivaten **1**, **2** und **4** konnte wie erwartet der Einfluss des Substituenten -Phenyl (**2**) und -Methyl (**4**) in alpha-Stellung zum Pyridin-Stickstoffatom dargestellt werden. Dabei zeichnet sich insbesondere der Effekt des Phenyl-Substituenten (Precursor **2**) auf den Umsatzverlauf durch eine signifikante Beschleunigung und der Effekt des Methyl-Substituenten (**4**) durch eine starke Verlangsamung des Umsatzverlaufes im Vergleich mit dem der Formulierungen

mit Precursor **1** ab. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wurde geschlussfolgert, dass der Phenyl-Substituent von Precursor **2** die Bildung des angeregten Zustandes durch den +M-Effekt der Phenyl-Gruppe stabilisiert und infolgedessen die Photolyse der Verbindung begünstigt. Ein weiterer Grund kann auch die Vergrößerung des konjugierten Systems durch den Phenyl-Substituenten im Falle der Keto-Enol-Tautomerie der Verbindung sein (Abbildung 3.33).

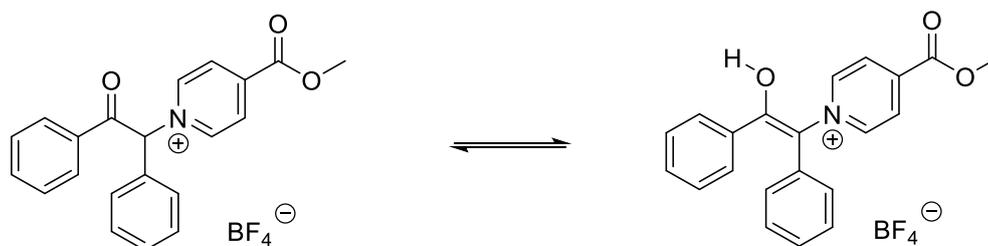


Abbildung 3.33: Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel der Verbindung **2c** BF_4 .

Im Umkehrschluss hat die Methyl-Gruppe des Phenacyl-Derivates **4** eine deaktivierende Wirkung auf die Photolyse der Verbindung. Wie bereits im Abschnitt 3.2.1 angedeutet, ist der Unterschied auch in den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen mit Precursor **2** und **4** ersichtlich (Abbildung 3.34).

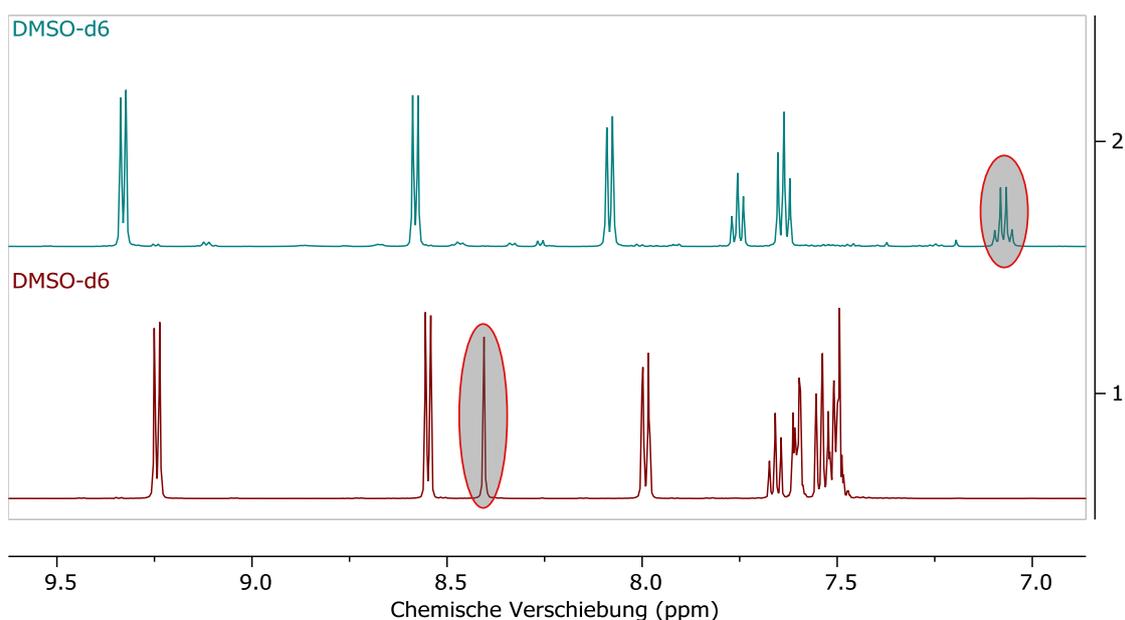


Abbildung 3.34: Vergleich der chemischen Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **2c** BF_4 (1) und **4c** BF_4 (2).

Insbesondere das stark tieffeldverschobene Signal des Protons am Kohlenstoff in alpha-Stellung zum Pyridin-Stickstoffatom der Verbindung **2c BF₄** aus Abbildung 3.34 (Nummer 1, $\delta=8.41$ (s, 1H)) lässt auf eine starke Entschirmung des Kerns schließen. Das Signal ist dabei für aliphatische C-H-Signale untypisch im Bereich der aromatischen C-H-Signale. Als Ursache dafür wurde der +M-Effekt des Phenyl-Rings ($R_1=Ph$ siehe Abbildung 3.15) und die Delokalisation der Elektronen im aromatischen System vermutet. Im Vergleich dazu ist das entsprechende Signal $\delta=7.07$ (q, $^3J = 7.4$ Hz, 1H) der Verbindung **4c BF₄** ($R_1=Me$) hochfeldverschoben, was an der stabilisierenden Wirkung des +I-Effekts der Methyl-Gruppe liegen könnte. Die beschriebenen chemischen Verschiebungen wurden unabhängig von Pyridin-Derivat und Gegenion bei allen Verbindungen **2** und **4** beobachtet.

Im Vergleich der Phenacyl-Derivate **1** und **3** wurden bei den Umsatzverläufen der Epoxid-Formulierungen mit Verbindung **3** deutlich niedrigere Umsätze erzielt. Durch den Methyl-Substituenten an der Phenyl-Gruppe ergibt sich eine Veränderung des chromophoren Systems. Aufgrund dessen wurde eine Änderung der Quantenausbeute und damit einhergehend eine Änderung hinsichtlich der Bildung des angeregten Zustands erwartet. Der Unterschied hinsichtlich der Änderung des Umsatzes zeigt sich insbesondere im Vergleich der Formulierungen mit den Verbindungen **1c/d PF₆** und **3c/d PF₆** (siehe Abbildung 3.32 und Abbildung 3.31).

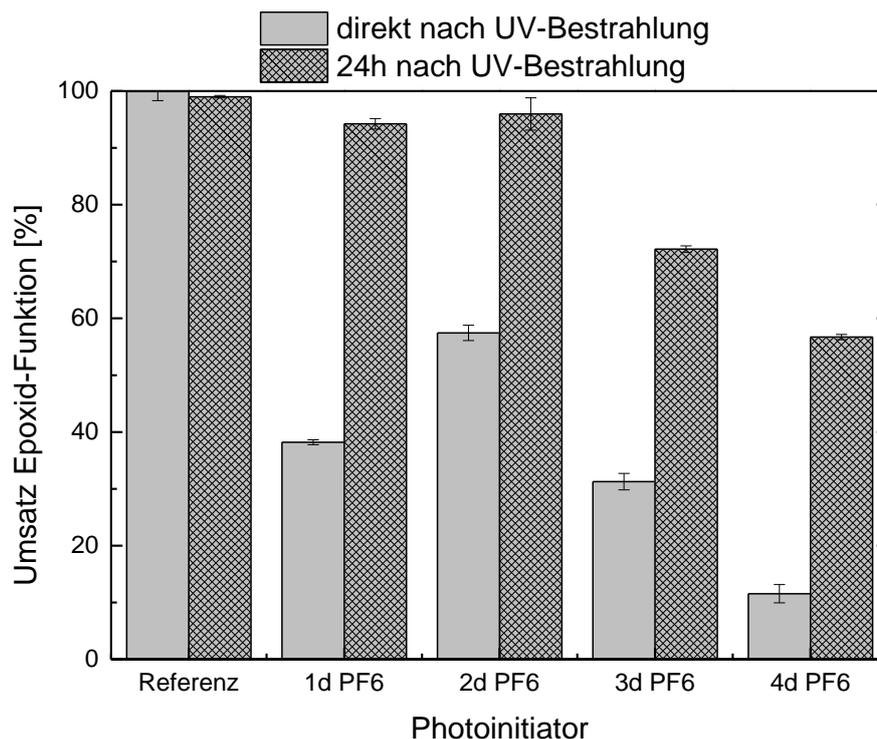


Abbildung 3.35: Vergleich der gravimetrisch ermittelten Epoxid-Umsätze der Formulierungen mit **1**, **2**, **3** und **4d PF₆** bzw. **Omnicat 432** als Referenz direkt und 24 h nach UV-Bestrahlung (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm² und einer Bestrahlungsdauer von 10 s).

Im Hinblick auf den Einfluss des Substitutionsmusters der Phenacyl-Derivate nach einer Reaktionszeit von 24 h konnte zwischen den Formulierungen mit Phenacyl-Derivat **1** und **2** kein signifikanter Unterschied festgestellt werden (siehe Abbildung 3.35). Bei den Formulierungen mit Phenacyl-Derivat **3** und **4** konnten nach 24 h vergleichsweise geringere Polymergehalte gefunden werden. Die in Abbildung 3.35 dargestellten Werte decken sich mit den Umsatzverläufen aus der IR-Analytik. Die daraus resultierenden Trends bestätigen den zuvor diskutierten Einfluss des Substitutionsmusters auf die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes in der Reihenfolge **2** > **1** > **3** > **4** insbesondere für die Verbindungen mit den Gegenionen **PF₆** und **SbF₆**. Für die Verbindungen mit den Gegenionen **BF₄** und **BPh₄** konnte dieser Trend, aufgrund der geringen Umsätze der Epoxidgruppen, nicht bestätigt werden.

3.2.6 Einfluss des Gegenions

Durch die Wahl unterschiedlicher Gegenionen sollte der Einfluss derselben auf die Polymerisationsreaktion und die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes erörtert werden. Dabei wurden zur Synthese der Verbindungen vier Natrium- bzw. Kaliumsalze der Säuren Hexafluorantimonsäure, Hexafluorphosphorsäure, Tetrafluor- und Tetraphenylborsäure (siehe Tabelle 3.6) eingesetzt.

Tabelle 3.6: Übersicht der Säurestärken von Hexafluorantimonsäure, Hexafluorphosphorsäure, Tetrafluorborsäure. ^[79]

Chemische Summenformel	pK _s -Wert
HSbF ₆	-17
HPF ₆	-10
HBF ₄	-0,4

Wie bereits in Abschnitt 3.2 angedeutet, wurde erwartet, dass die Verbindungen mit den Gegenionen **PF₆⁻** und **SbF₆⁻** die Polymerisationsreaktion vergleichsweise stärker initiieren bzw. begünstigen als die Verbindungen mit den Gegenionen **BF₄⁻** und **BPh₄⁻**. Erwartet wurde dies insbesondere aufgrund der Annahme, dass im Zuge der Photolyse die Säuren der entsprechenden Gegenionen gebildet werden (siehe Tabelle 3.6, Abbildung 3.36). Dabei wird das N-Phenacylpyridinium-Salz durch die UV-Strahlung bzw. die Übertragung des angeregten Zustandes durch den Photosensibilisator angeregt und zerfällt bspw. durch die heterolytische Spaltung der C-N-Bindung in das Pyridin-Derivat und das Phenacyl-Salz. Durch Abstraktion eines Protons von einem Monomer kann dann die Supersäure und das Phenacyl-Derivat gebildet werden.

Hexafluorantimonsäure (pK_s = -17) und Hexafluorphosphorsäure (pK_s = -10) sind per Definition sogenannte Supersäuren ^[30,57,80] und werden auch in Photolyse-Reaktionen herkömmlicher kationischer Initiatoren gebildet. Aufgrund der Säurestärke war ein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Reaktionskinetik im Vergleich mit der Bildung der Tetrafluorborsäure (pK_s = -0,4) zu erwarten.

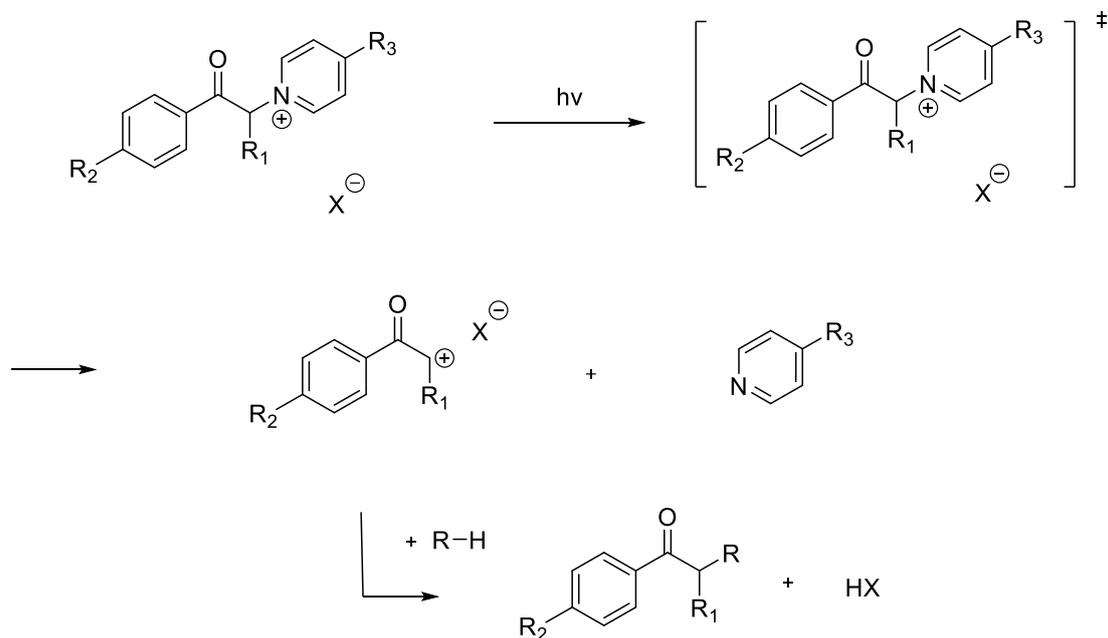


Abbildung 3.36: Schematische Darstellung der möglichen Photolyse der synthetisierten Verbindungen und Bildung der Supersäuren HX.

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Umsatzverläufe ausgewählter Epoxid-Formulierungen in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (als Trendlinie) dargestellt. Der Fokus liegt dabei auf dem Vergleich von Epoxid-Formulierungen mit einem spezifischen N-Phenacylpyridinium-Salz, das nur hinsichtlich des Gegenions variiert. Die Umsatzverläufe aller synthetisierten Verbindungen können im Anhang (Kapitel 7.1) eingesehen werden.

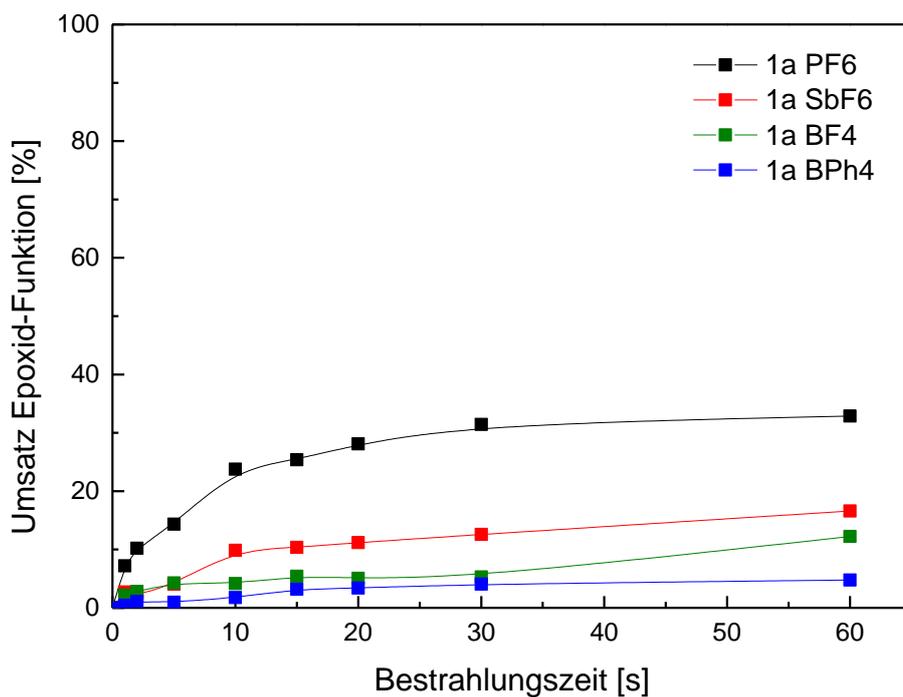


Abbildung 3.37: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1a** mit den Gegenionen **PF₆⁻**, **SbF₆⁻**, **BF₄⁻** und **BPh₄⁻** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

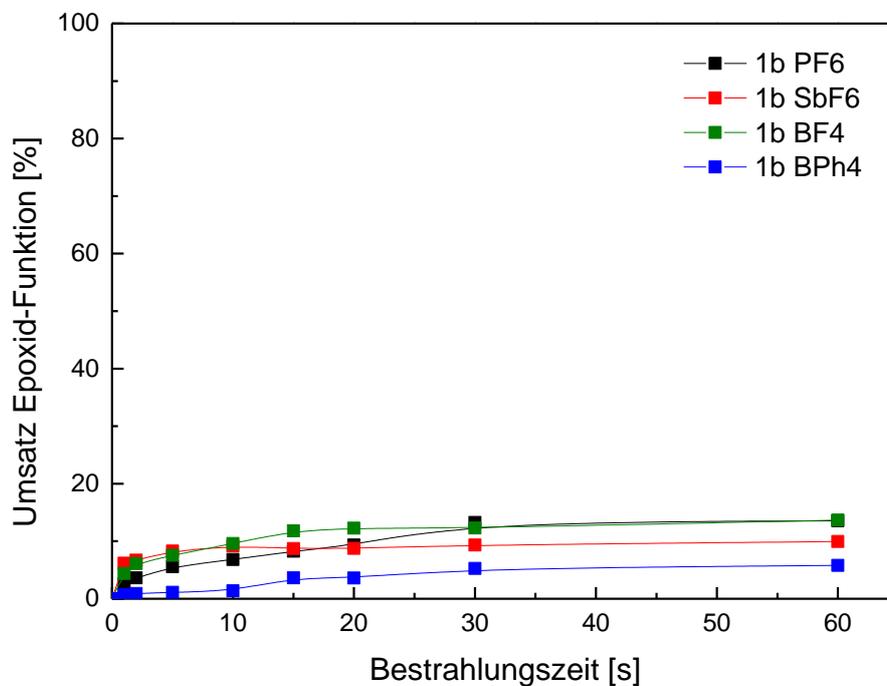


Abbildung 3.38: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1b** mit den Gegenionen **PF₆⁻**, **SbF₆⁻**, **BF₄⁻** und **BPh₄⁻** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

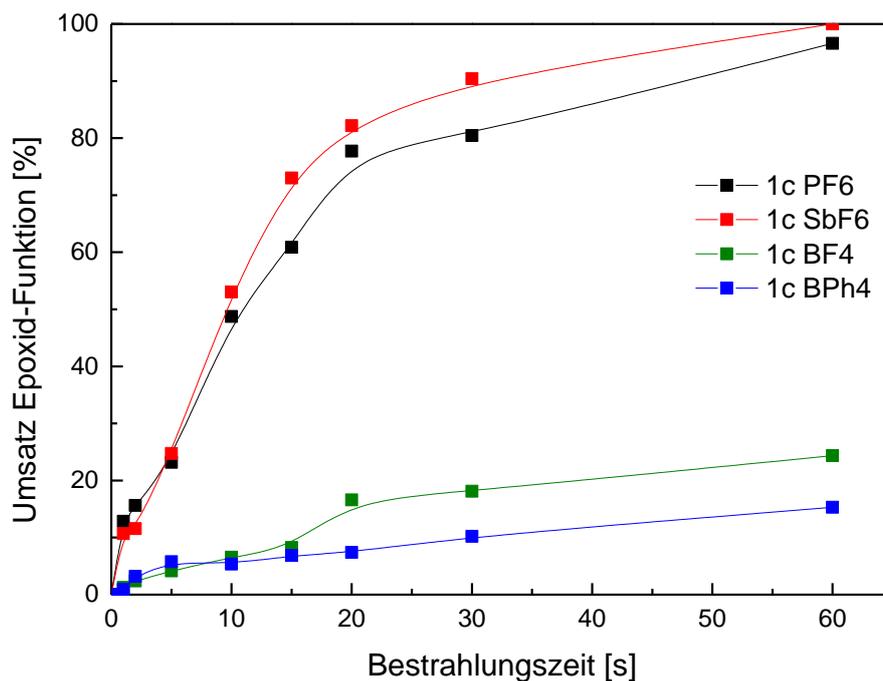


Abbildung 3.39: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1c** mit den Gegenionen **PF₆⁻**, **SbF₆⁻**, **BF₄⁻** und **BPh₄⁻** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

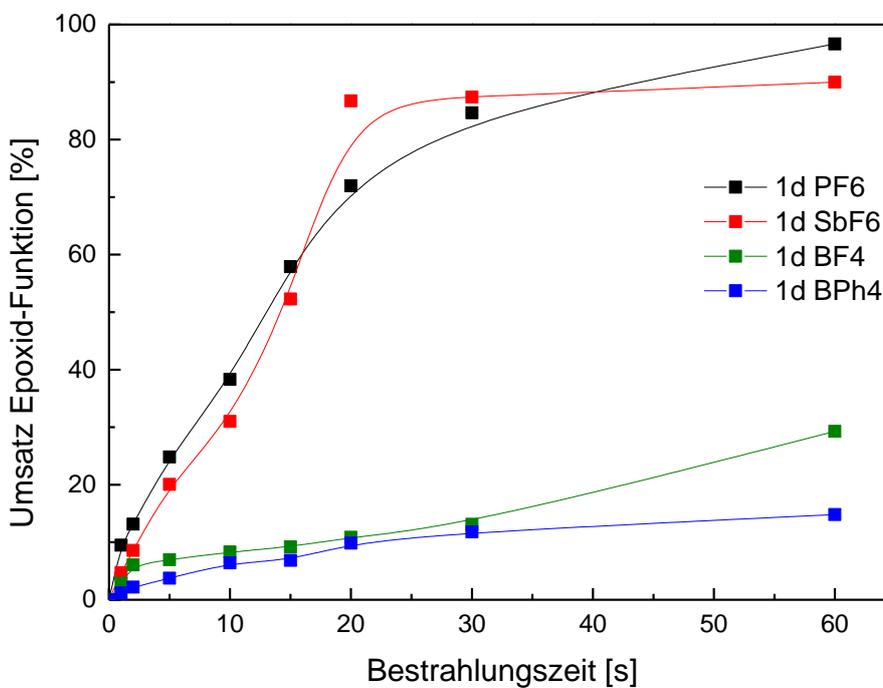


Abbildung 3.40: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1d** mit den Gegenionen **PF₆⁻**, **SbF₆⁻**, **BF₄⁻** und **BPh₄⁻** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

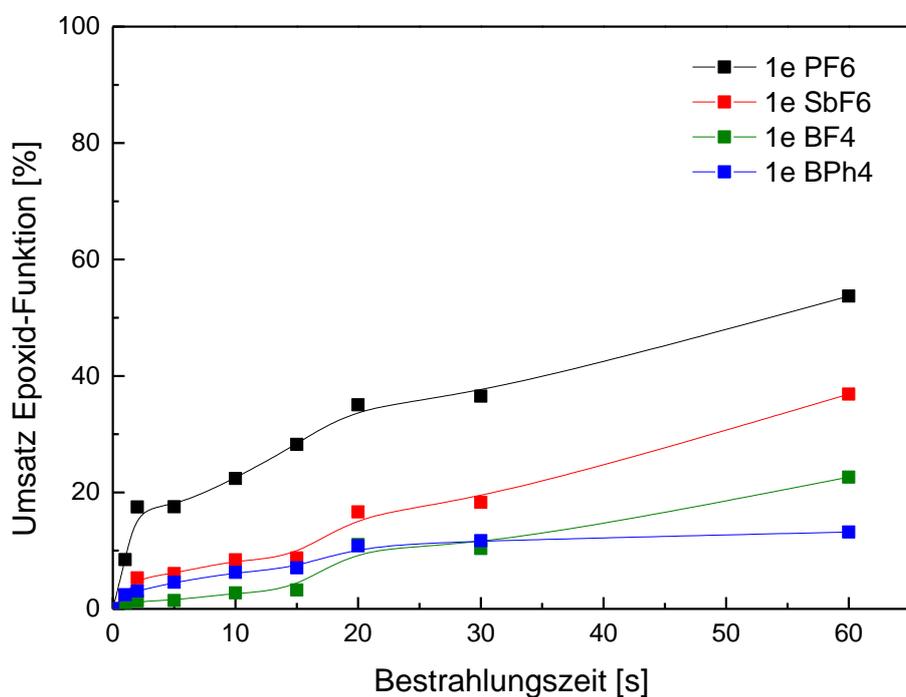


Abbildung 3.41: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1e** mit den Gegenionen PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- und BPh_4^- in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm^2).

Im Vergleich der Umsatzverläufe der Epoxid-Formulierungen mit Verbindungen der Gruppe **1**, gleichem Pyridin-Derivat aber unterschiedlichem Gegenion wurden signifikante Unterschiede gefunden. Dabei ist im Allgemeinen die Umsatzsteigerung trendweise in der Reihenfolge $\text{PF}_6^- > \text{SbF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{BPh}_4^-$ zu erkennen. Nach der Bestrahlung der Epoxid-Formulierungen mit den Verbindungen **1c** $\text{PF}_6^-/\text{SbF}_6^-$ und **1d** $\text{PF}_6^-/\text{SbF}_6^-$, konnten für beide Gegenionen ähnliche Umsatzverläufe gefunden werden. Im Vergleich mit den Verbindungen **1c** $\text{BF}_4^-/\text{BPh}_4^-$ und **1d** $\text{BF}_4^-/\text{BPh}_4^-$ wurden deutlich höhere Umsätze erzielt. Das bestätigt die Vermutung, dass die Säurestärke der gebildeten Hexafluorantimonsäure und Hexafluorphosphorsäure die Polymerisationsreaktion deutlich stärker beschleunigen. Auffällig ist zudem, dass die Verbindung **1b** BF_4^- innerhalb der Gruppe **1b** die höchsten Umsätze erreicht, wobei die Umsätze der Gruppe **1b** generell sehr gering sind. Grund hierfür könnten Effekte sein, die auf den Eigenschaften von Kation und Anion beruhen und sich bei geringen Umsätzen bemerkbar machen.

Ein weiterer Einfluss des Gegenions kann sich auch durch die Stabilisierung des angeregten Zustandes und/oder der Photolyse-Produkte ergeben. Zudem steigt mit zunehmender Bestrahlung und fortschreitender Polymerisationsreaktion die Temperatur innerhalb des Reaktionsmediums an, was insbesondere in lösemittelfreien und vergleichsweise hochviskosen Formulierungen die Diffusionsprozesse begünstigt. Im Gegensatz zu den anderen Gegenionen kann **BPh₄⁻** aufgrund der chemischen Struktur die Quantenausbeute reduzieren, da durch die Phenyl-Substituenten UV-Strahlung absorbiert werden kann.

3.2.7 Einfluss des Pyridin-Derivates

Die von Endo et al. vorgeschlagene Photolyse ist unter anderem dadurch gekennzeichnet, dass nach der Anregung des N-Phenacylpyridinium-Salzes die Spaltung homolytisch an der Bindung zum Pyridin-Derivat erfolgt.^[81] Daraus resultieren beim Einsatz der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Verbindungen das Phenacylderivat-Radikal und das Radikalkation des Pyridin-Derivates. Letzteres wird durch Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms von einem Monomermolekül unter Bildung des Monomer-Radikals protoniert und kann anschließend durch Protonierung einer Epoxid-Gruppe die kationische Polymerisation initiieren. Die Photolyse-Reaktion ist in der folgenden Abbildung 3.42 schematisch dargestellt.

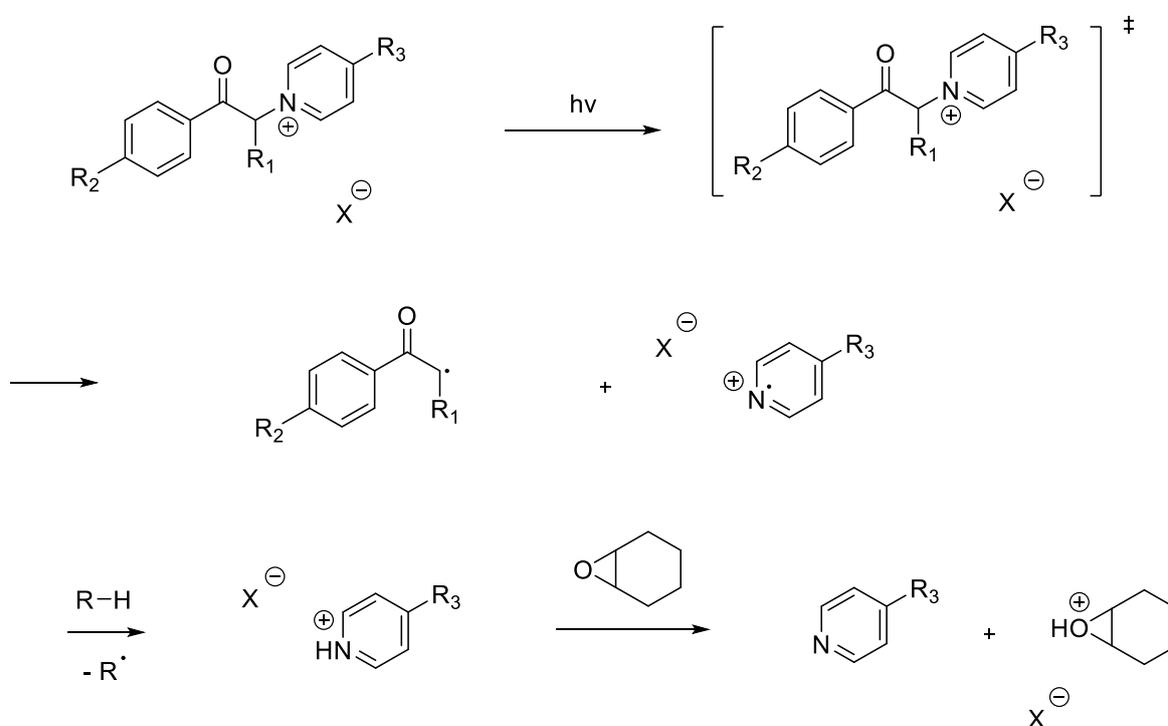


Abbildung 3.42: Schematische Darstellung der Photolyse der synthetisierten Verbindungen und der möglichen Bildung des protonierten Pyridin(-derivats) mit anschließender Initiierung der kationischen Polymerisation.

Die Arbeitsgruppe um Endo et al. postulierte, dass die Basizität der eingesetzten Stickstoff-Verbindung (Pyridin bzw. Benzothiazol) möglicherweise Einfluss auf die Kinetik der Polymerisation und den Umsatz der Epoxid-Gruppen hat.^[81] Die Basizität des Pyridin(-derivates) kann durch geeignete Substituenten bzw. die daraus resultierenden

induktiven und/oder mesomeren Effekte verändert werden. Durch die Abnahme der Basenstärke wurde eine Erhöhung der Reaktivität erwartet. Im Umkehrschluss wurde bei einer Erhöhung der Basenstärke eine Erniedrigung der Reaktivität angenommen. Daher wurde erwartet, dass die Substituenten -COOMe (**c**), -CN (**d**) und -C(CH₃)O (**e**) durch die wirkenden *-I*- und *-M*-Effekte die Basizität des Pyridins schwächen und damit auch die protonierte Form des Pyridins (siehe Abbildung 3.42) bzw. den pK_S-Wert der konjugierten Säure erniedrigen. Das sollte zur Folge haben, dass die Epoxid-Gruppen der Monomeren vergleichsweise schneller protoniert werden. Im Gegensatz dazu wurde beim Einsatz des Pyridins mit einem Methyl-Substituenten (*+I*-Effekt) eine vergleichsweise stärkere Basizität und daraus resultierend ein erhöhter pK_S-Wert des protonierten 4-Methylpyridins (konjugierte Säure) erwartet. Das sollte zur Folge haben, dass die Protonierung der Epoxid-Gruppen der Monomeren vergleichsweise langsamer abläuft.

Durch die Wahl von fünf Pyridin-Derivaten (siehe Abbildung 3.5) sollte der Einfluss der *-I*- und/oder *-M*-Effekte des Substituenten am Pyridin auf die Polymerisationsreaktion und die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes untersucht werden. Dabei wurden zur Synthese der Verbindungen neben Pyridin die Derivate 4-Methylpyridin, Pyridin-4-carbonsäuremethylester, 4-Cyanopyridin und 4-Acetylpyridin eingesetzt (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Übersicht der Basenstärken und induktiven bzw. mesomeren Effekte von Pyridin, 4-Methylpyridin, Pyridin-4-carbonsäuremethylester, 4-Cyanopyridin und 4-Acetylpyridin.

Bezeichnung	Chemische Summenformel	pK _S -Wert der konjugierten Säure ^[82] bei 25°C	Induktiver bzw. mesomerer Effekt des Substituenten
Pyridin	C ₅ H ₅ N	5,23	-
4-Methylpyridin	C ₆ H ₇ N	6,02	+ I
Pyridin-4-carbonsäuremethylester	C ₇ H ₇ NO ₂	3,26	-I / -M
4-Cyanopyridin	C ₆ H ₄ N ₂	1,90	-I / -M
4-Acetylpyridin	C ₇ H ₇ NO	3,51	-I / -M

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Umsatzverläufe der eingesetzten Epoxid-Formulierungen (Tabelle 3.4) in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (als Trendlinie) dargestellt. Der Fokus liegt dabei auf den unterschiedlichen Einflüssen des Pyridin-

Derivates auf die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes der entsprechenden Formulierungen. Dabei sind die Trendlinien des Umsatzes beim Einsatz der Pyridin-Derivate **c** und **d** für alle Verbindungsgruppen (**1**, **2**, **3** und **4**) ähnlich und setzen sich insbesondere bei den Gruppen **1** und **2** deutlich von den Umsatzverläufen der Verbindungen mit den Pyridin-Derivaten **a**, **b** und **e** ab. Dabei ist bis zu der Bestrahlungsdauer von 20 s eine starke Zunahme des Umsatzes für alle Formulierungen mit Ausnahme von **1-4 b** zu beobachten. Bei den Formulierungen der Verbindungsgruppe **1** ist bei weiterer Bestrahlung (60 s) eine schwächere Zunahme zu beobachten. Bei den Verbindungsgruppen **2**, **3** und **4** dagegen ist keine signifikante Zunahme des Umsatzes zu beobachten. Die Zunahme des Umsatzes bei den Formulierungen mit Verbindungen aus den Gruppen **3** und **4** ist deutlich schwächer im Vergleich mit den Verbindungen aus den Gruppen **1** und **2**. Darüber hinaus wurden nach einer Bestrahlungsdauer von 60 s Umsätze der Epoxy-Gruppen von 95-100% für Formulierungen mit den Verbindungen **1,2 c,d PF₆** beobachtet. Bei allen vier Verbindungsgruppen steigt der Umsatz der Epoxid-Gruppen mit zunehmender Bestrahlungsdauer in der Reihenfolge **c,d > e > a > b**. Dabei verläuft die Umsetzung der Epoxid-Gruppen beim Einsatz der Verbindungen mit Pyridin-Derivat **b** insbesondere bei den Verbindungsgruppen **1** und **2** deutlich langsamer.

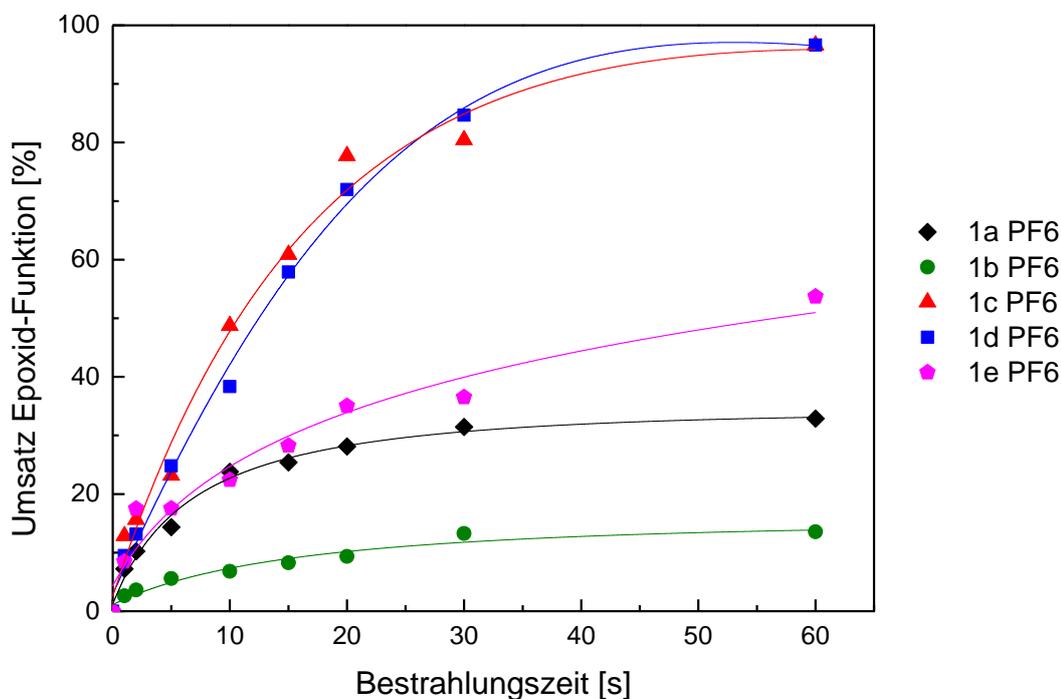


Abbildung 3.43: Änderung des Umsatzes der Formulierung mit den Verbindungen **1a, b, c, d, e PF₆** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

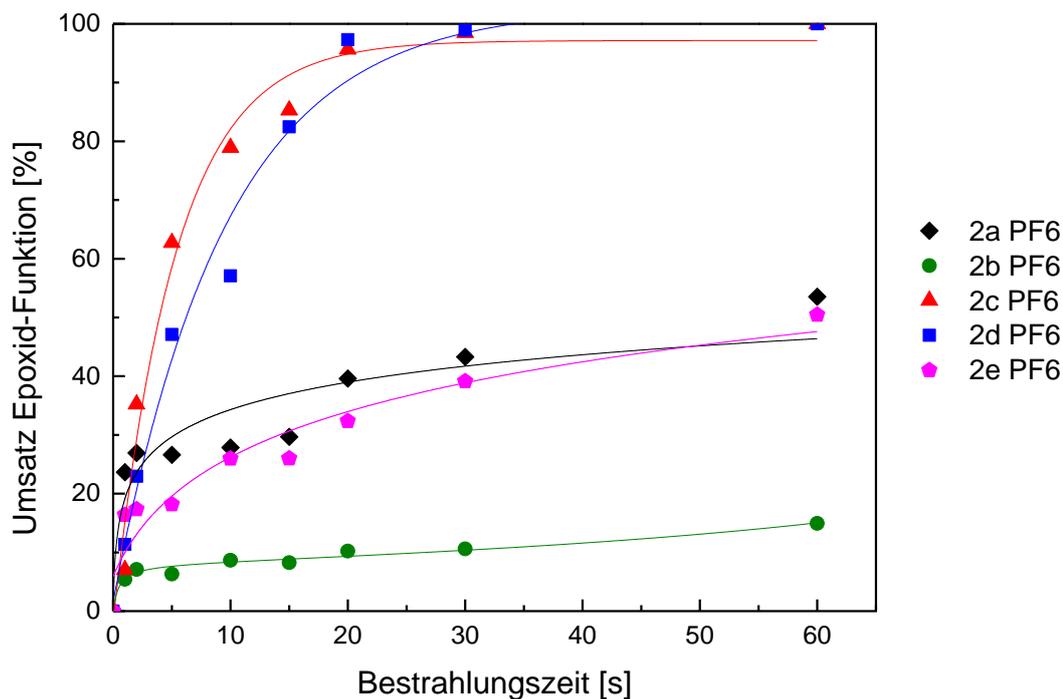


Abbildung 3.44: Änderung des Umsatzes der Formulierung mit den Verbindungen **2a, b, c, d, e** PF₆ in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

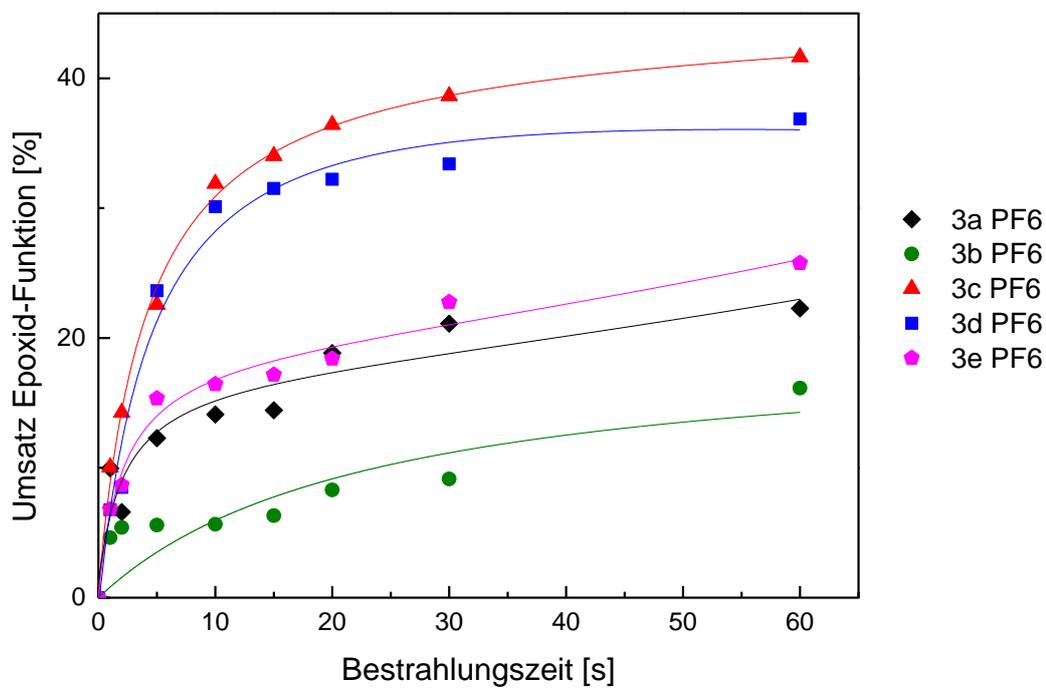


Abbildung 3.45: Änderung des Umsatzes der Formulierung mit den Verbindungen **3a, b, c, d, e** PF₆ in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

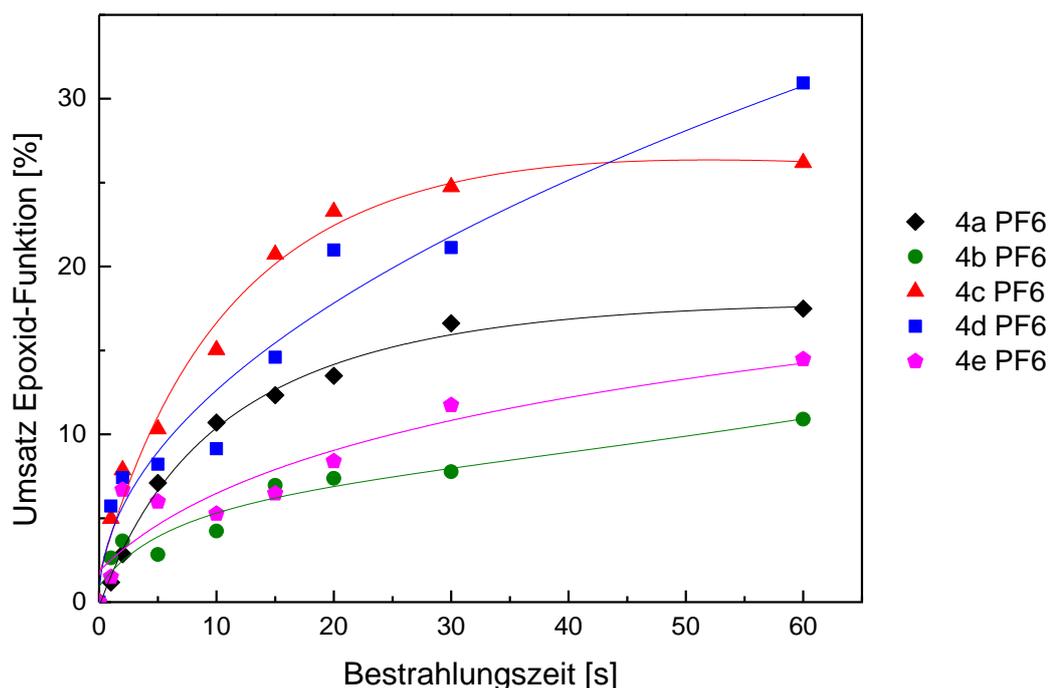


Abbildung 3.46: Änderung des Umsatzes der Formulierung mit den Verbindungen **4a, b, c, d, e** PF₆ in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

Wie erwartet kann beim Einsatz der Verbindungen mit den Pyridin-Derivaten **c** und **d** eine signifikante Erhöhung des Umsatzes der Epoxid-Gruppen in Bezug auf den Umsatzverlauf für Verbindungen mit unsubstituiertem Pyridin (**a**) nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Umsatzverläufe beim Einsatz der Verbindungen mit Pyridin-Derivat **b** erwartungsgemäß einen schwächeren Anstieg.

Im Vergleich mit den pK_s-Werten des Pyridins und der eingesetzten Derivate könnte unter der Annahme, dass die Basizität der Pyridin-Derivate allein entscheidend für die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes ist, die folgende Reihenfolge **d** > **c** > **e** > **a** > **b** erwartet werden. Trendweise ist diese Reihenfolge auch zu erkennen, wobei wie bereits beschrieben, die Umsatzverläufe der Verbindungen mit **c** und **d** sowie **a** und **e** untereinander ähnlich sind. Daraus lässt sich schließen, dass die Abnahme der Basizität, hervorgerufen durch den Einfluss des jeweiligen Substituenten, die Zunahme der Reaktivität bewirkt und umgekehrt. Eine erhöhte Basizität stabilisiert die protonierte Form des Pyridin-Derivates und verringert damit die Protonierung der Epoxid-Gruppe. Dadurch wird die Polymerisationsreaktion vergleichsweise weniger effektiv und langsamer initiiert.

Ein weiterer Grund für die dargestellten Einflüsse des jeweiligen Pyridin-Derivates kann auch mit der Stabilisierung bzw. Destabilisierung des N-Phenacylpyridinium-Salzes selbst zusammenhängen. Durch die $-I$ - und $-M$ -Effekte der Substituenten von **c**, **d** und **e** ist die Elektronendichte am Stickstoff-Atom verringert. Das kann zur Folge haben, dass die Verbindung leichter, d.h. mit einer vergleichsweise geringeren Energie angeregt werden und eine geringere Aktivierungsenergie zum Bindungsbruch benötigen. Das würde bei gleichem Energieeintrag im Vergleich der Verbindungen mit Pyridin-Derivat **d** und **b** eine höhere Konzentration an reaktiver bzw. initiierender Spezies für die Verbindungen mit Pyridin-Derivat **d** bedeuten.

3.2.8 Klebstoffformulierung

Um die Eignung der synthetisierten Verbindungen als Photoinitiatoren für Epoxidharz-Formulierungen im Anwendungsgebiet der Klebstoffe zu untersuchen, wurden vier Verbindungen mit den höchsten Umsatzraten aus den vorigen Untersuchungen (**1c/d PF₆**, **2c/d PF₆**) und vier Verbindungen mit vergleichsweise niedrigen Umsatzraten (**1a/b PF₆**, **2a/b PF₆**) in eine Klebstoffformulierung der Firma Lohmann (M--21563) eingearbeitet. Die Klebstoffformulierung besteht dabei aus Epoxidharzen, Filmbildner, Stabilisatoren, dem jeweiligen Photoinitiator und einem Farbindikator. Der Farbindikator zeigt durch den Farbumschlag nach der Bestrahlung die erfolgreiche Bildung der Säure an. Die Formulierungen wurden anschließend an einer Laborbeschichtungsanlage mit einer Filmdicke von 85 µm beschichtet und mit einer silikonisierten Folie abgedeckt.

Tabelle 3.8: Übersicht der hergestellten Klebstofffilme auf Epoxidharz-Basis.

Bezeichnung	Photoinitiator	Massenanteil /[%]	Massenanteil PS /[%]
LP-0	Omnicat 432	1,9	-
LP-1	1a PF₆	1,9	1
LP-2	1b PF₆	1,9	1
LP-3	1c PF₆	1,9	1
LP-4	1d PF₆	1,9	1
LP-5	2a PF₆	1,9	1
LP-6	2b PF₆	1,9	1
LP-7	2c PF₆	1,9	1
LP-8	2d PF₆	1,9	1

Die so hergestellten Filme (vgl. Tabelle 3.8) wurden dann in 125 mm breite Streifen zugeschnitten, mittels UVA-LED für 20 s bestrahlt und direkt im Anschluss auf GFK-Substrate aufgebracht. Die silikonisierte Folie wurde von der abgedeckten Seite entfernt und ein weiteres GFK-Substrat wurde so verklebt, dass die Klebefläche 125 mm x 250 mm beträgt. Die Klebestellen der GFK-Substrate wurden anschließend mit Klammern fixiert und für 24 h bei RT gelagert (siehe Abbildung 3.47).

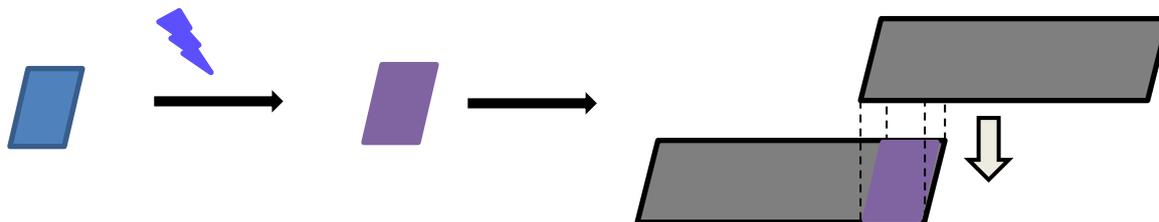


Abbildung 3.47: Schematisch dargestellter Ablauf der Aktivierung des Klebstofffilms mittels UV-Bestrahlung.

Die hergestellten Prüflinge wurden dann an einer Prüfmaschine eingespannt und die verklebten GFK-Substrate wurden in entgegengesetzte Richtung auseinandergezogen (Abbildung 3.48). Dabei wurde die dynamische Scherfestigkeit der Klebung durch die Messung der aufgebrachten Kraft in Abhängigkeit der Dehnung bis zum Bruch der Klebung ermittelt. Die detaillierten Prüfparameter können in Abschnitt 5.1.9 eingesehen werden.

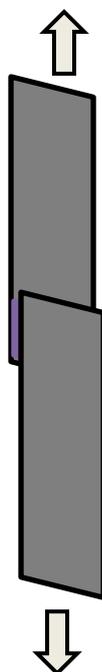


Abbildung 3.48: Schematische Darstellung der Prüfung.

In den folgenden Abbildungen sollen die Kraft-Dehnung-Kurven der Prüflinge mit den Klebstofffilmen LP-1 bis LP-8 untereinander verglichen werden und in Relation zur Referenz LP-0 gesetzt werden.

Aufgrund der Ergebnisse aus den vorigen Untersuchungen der Basis-Formulierungen, bestehend aus DGEBA und CHO (Abschnitte 3.2.5 - 3.2.7), wurde erwartet, dass die Klebstofffilme mit den Verbindungen **1a/b/c/d PF₆** im Vergleich zu den Filmen mit den Verbindungen **2a/b/c/d PF₆** bei gleichen Pyridin-Derivaten niedrigere Umsätze an Epoxidgruppen aufweisen. Das sollte zur Folge haben, dass die Epoxidharze schwächer vernetzt sind und die Klebungen mit LP-1 im Vergleich zu LP-5 (usw.) eine niedrigere dynamische Scherfestigkeit aufweisen.

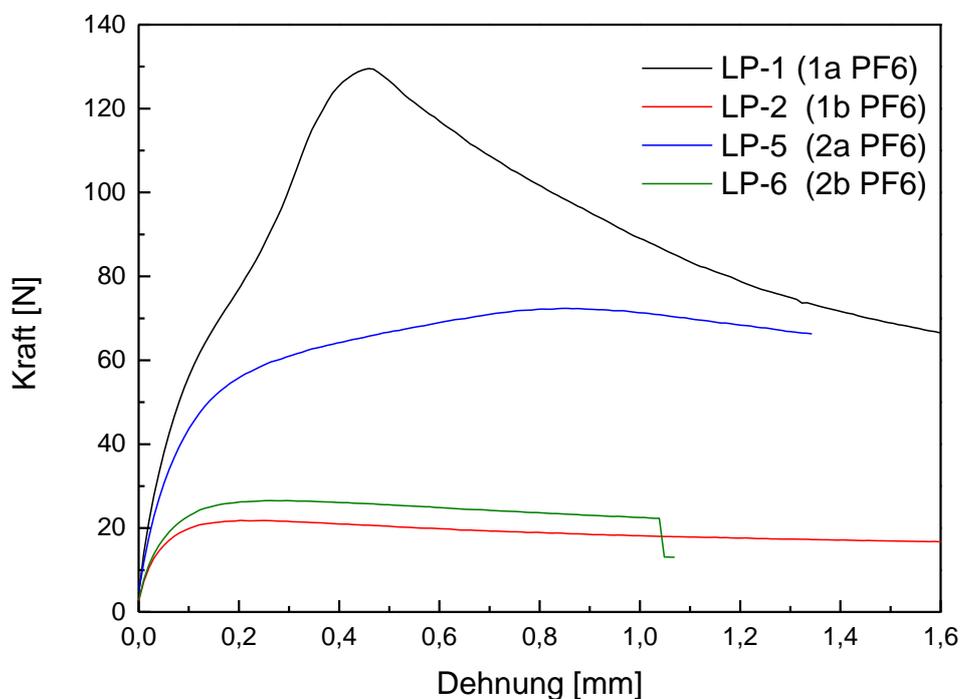


Abbildung 3.49: Kraft-Dehnung-Kurven der Prüflinge mit den Klebstofffilmen LP-1, LP-2, LP-5 und LP-6.

Entsprechend den erwarteten Kurvenverläufen, zeigen die Klebungen mit LP-1 (**1a PF₆**) und LP-5 (**2a PF₆**) signifikant höhere Werte bei der Prüfung der dynamischen Scherfestigkeit im Vergleich mit LP-2 (**1b PF₆**) und LP-6 (**2b PF₆**) (siehe Abbildung 3.49). Im Vergleich der höchsten Kräfte F_{\max} aus den Kraft-Dehnung-Kurven wird dieser Unterschied in der nachfolgenden Tabelle 3.9 besonders deutlich.

Tabelle 3.9: Vergleich der maximalen Kraft F_{\max} aus den Kraft-Dehnung-Kurven der Klebstofffilme LP-1, LP-2, LP-5 und LP-6.

Klebstofffilm	Photoinitiator	F_{\max} /[N]
LP-1	1a PF ₆	129,5
LP-2	1b PF ₆	21,8
LP-5	2a PF ₆	72,4
LP-6	2b PF ₆	26,6

Um Verfälschungen durch Postvernetzungsreaktionen auszuschließen, wurden weitere Prüflinge wie beschrieben verklebt und nach 24-stündiger Lagerung bei RT für 24 h bei 80 °C gelagert. Die Kurvenverläufe sind in der folgenden dargestellt. Dabei zeigen die gestrichelten Linien die Verläufe ohne zusätzliche Temperierung und die durchgezogenen Linien die Verläufe mit zusätzlicher Temperierung.

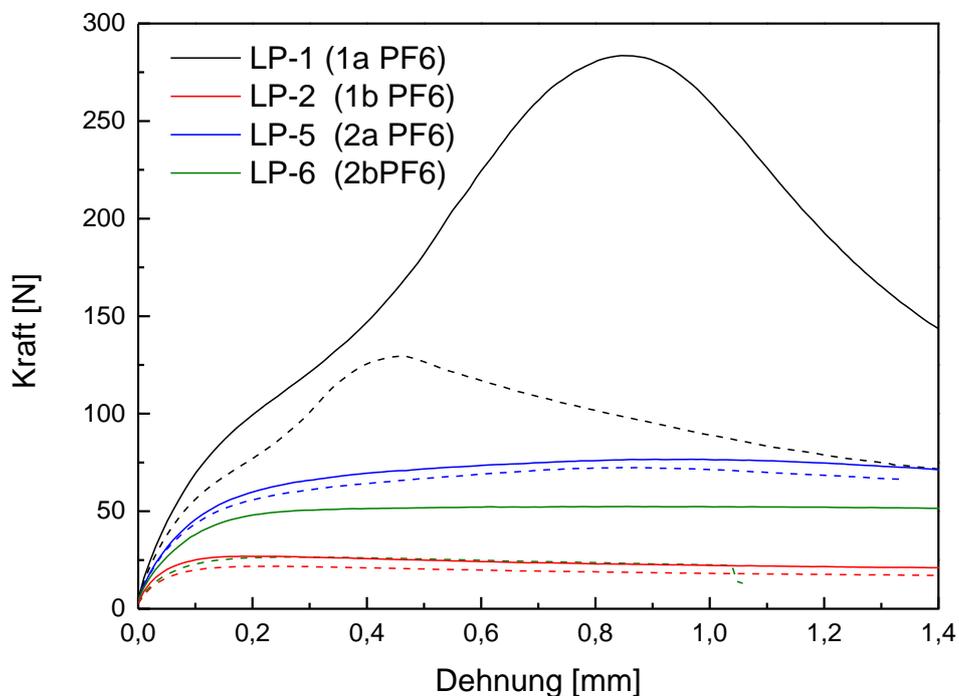


Abbildung 3.50: Kraft-Dehnung-Kurven der Prüflinge mit den Klebstofffilmen LP-1, LP-2, LP-5 und LP-6 vor (gestrichelte Linie) und nach einer Temperierung für 24 h bei 80 °C (durchgezogene Linie).

Nach der Temperierung ist insbesondere für LP-1 und LP-6 eine signifikante Erhöhung der dynamischen Scherfestigkeit zu beobachten. LP-1 und LP-5 hingegen zeigen eine vergleichsweise leichte Erhöhung der dynamischen Scherfestigkeit. Auffällig war zudem der Unterschied im Bruchbild der Verklebung vor der Temperierung und nach Temperierung für 1 h bei 80 °C. Vor der Temperierung zeigten alle Prüflinge eine Ablösung des Klebstofffilms vom Substrat (adhesion failure AF), wohingegen nach der Temperatur-Lagerung ein Bruch in der Klebung (cohesion failure CF) zu beobachten war. Das legt die Vermutung nahe, dass durch die erhöhte Temperatur bei der Lagerung die Reaktion weiter vorangeschritten ist und zusätzlich eine bessere Benetzung der Oberfläche des GFK-Substrats bewirkte. Der Effekt der Temperierung war insbesondere für die Klebungen mit LP-3 (**1c PF₆**), LP-4 (**1d PF₆**), LP-7 (**2c PF₆**) und LP-8 (**2d PF₆**) zu beobachten. Die entsprechenden Werte sind der folgenden Tabelle 3.10 dargestellt, die Kurvenverläufe nach der Temperatur-Lagerung sind in Abbildung 3.51 dargestellt.

Tabelle 3.10: Vergleich der maximalen Kraft F_{\max} aus den Kraft-Dehnung-Kurven der Klebstofffilme LP-3, LP-4, LP-7 und LP-8 vor und nach Temperatur-Lagerung (24h bei 80 °C).

Klebstofffilm	Photoinitiator	F_{\max} / [N]	F_{\max} / [N] Temperierung
LP-3	1c PF₆	283,5	4057,1
LP-4	1d PF₆	257,3	3994,5
LP-7	2c PF₆	272,4	4107,2
LP-8	2d PF₆	226,6	3656,0

Im Vergleich mit LP-0 (Referenz Omnicat 432) mit der Kraft F_{\max} von 5,6 kN wird deutlich, dass das Reaktionspotential bzw. das Potential der Verklebung bei LP-1, LP-2, LP-5 und LP-6 noch nicht ausgeschöpft ist, wohingegen die Klebungen mit LP-3, LP-4, LP-7 und LP 8 sehr hohe Werte für die dynamische Scherfestigkeit zeigen. Dennoch liegen die Werte trotz Temperatur-Lagerung ca. 25% unter dem Wert der Referenz (vgl.). Im Vergleich der ermittelten Werte von LP-1 bis LP-8 können die gefundenen Trends des Einflusses der Pyridin-Derivate aus den vorigen Untersuchungen (Abschnitt 3.2.7) bestätigt werden.

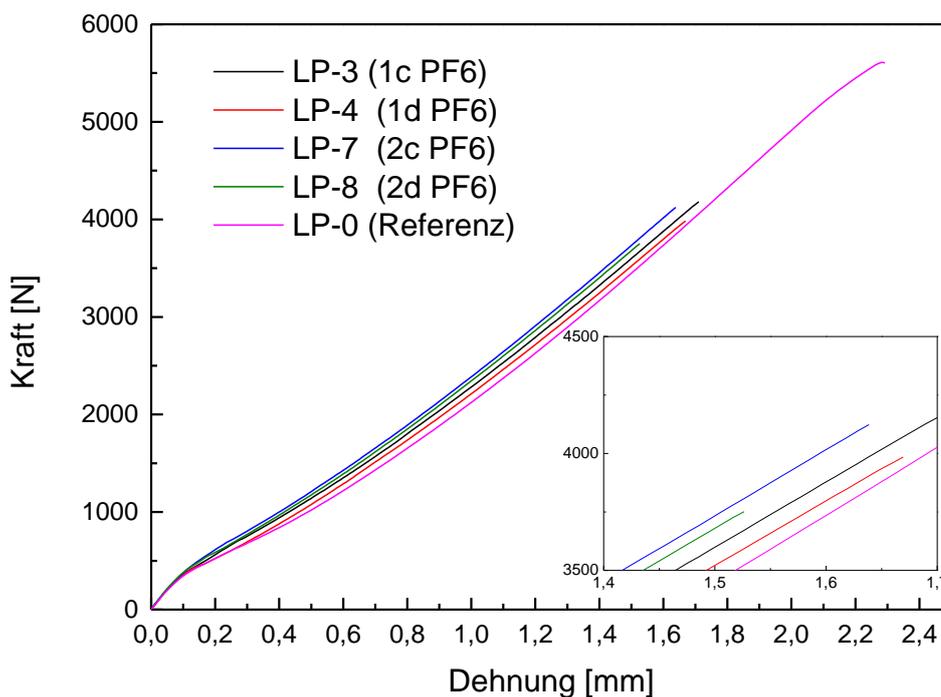


Abbildung 3.51: Kraft-Dehnung-Kurven der Prüflinge mit den Klebstofffilmen LP-3, LP-4, LP-7 und LP-8 nach der Temperatur-Lagerung (24 h bei 80 °C) im Vergleich mit LP-0 (Referenz).

Auffällig ist zudem, dass das Bruchbild nach der Temperatur-Lagerung von LP-3, LP-4, LP-7 und LP-8 eine Ablösung des Klebstoffs zum GFK-Substrat (AF (S)) ist. Demzufolge ist es möglich, dass die Benetzung der Oberfläche nicht dem Maße von LP-0 (Referenz) vorliegt und damit vergleichsweise kleine Werte bei der Prüfung der dynamischen Scherfestigkeit erzielt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Klebstoffformulierungen deuten die Einflüsse der jeweiligen Verbindungen trendweise an. Um verlässliche Aussagen treffen zu können, müssen weitere Untersuchungen und Anpassungen der Klebstoffformulierung vorgenommen werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit konnte eine Vielzahl von N-Phenacylpyridinium-Salzen erfolgreich und insbesondere für die Gegenionen PF_6^- , SbF_6^- und BPh_4^- in hohen Ausbeuten synthetisiert werden. Alle Verbindungen konnten mittels ^1H - und ^{13}C -NMR nachgewiesen und mit diversen Analysemethoden wie IR und ESI-MS bestätigt werden. Zudem konnte eine stabile Syntheseroute für die beschriebenen Verbindungen implementiert werden (siehe Experimenteller Teil).

Außerdem wurde am Beispiel der Polymerisation von Cyclohexenoxid (CHO) nachgewiesen, dass die synthetisierten Verbindungen unter UV-Strahlung Photolyse-Produkte bilden und eine Polymerisation von Epoxidgruppen-haltigen Molekülen initiieren (vgl. Abbildung 3.17 und Abbildung 3.18). Die Quantenausbeute konnte durch den Einsatz von 2-Isopropylthioxanthon als Photosensibilisator gesteigert werden und machte die effiziente Nutzung einer UVA-LED als Strahlungsquelle möglich. Die Implementierung und Validierung der Methode zur Nachverfolgung der Umsatzraten von Epoxid-Funktionalitäten via IR-Analytik erlaubte es, zuverlässige Aussagen und Rückschlüsse über die Kinetik der einzelnen Verbindungen in der Formulierung mit DGEBA und CHO zu treffen. Im Wesentlichen wurden drei Einflussfaktoren auf die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes untersucht. Im Hinblick auf den Einfluss des Substitutionsmusters der Phenacyl-Gruppe stellte sich für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen die Verbindungsgruppe **2**, kinetisch betrachtet, als begünstigendes Phenacyl-Derivat dar. Der Einfluss der eingesetzten Phenacyl-Derivate auf die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes lässt sich im Allgemeinen in der Reihenfolge **2** > **1** > **3** > **4** einordnen, wobei die 24 h-Werte der Formulierungen mit der Verbindungsgruppe **1** nicht signifikant von den Werten der Verbindungsgruppe **2** abweichen. Dieser Trend bestätigt die Annahme, dass insbesondere die zusätzliche Phenyl-Gruppe des Phenacyl-Derivates **2** die Bildung reaktiver Spezies während der Photolyse begünstigt, wohingegen die Methyl-Substituenten in den Verbindungen der Gruppen **3** und **4** einen hemmenden Einfluss haben. In Abbildung 4.1 sind die Werte der Formulierungen mit den Verbindungen **1-4d** PF_6 stellvertretend für den allgemeinen Trend dargestellt.

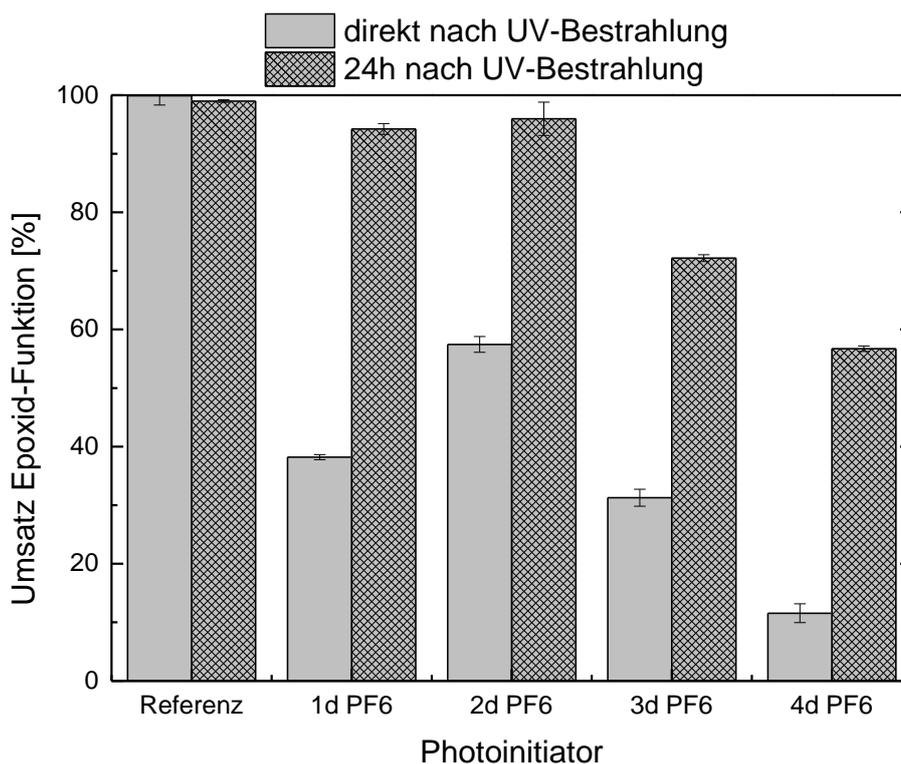


Abbildung 4.1: Vergleich der gravimetrisch ermittelten Epoxid-Umsätze der Formulierungen mit **1**, **2**, **3** und **4d PF₆** bzw. **Omnicat 432** als Referenz direkt und 24 h nach UV-Bestrahlung (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm² und einer Bestrahlungsdauer von 10 s).

Mit Blick auf den Einfluss der Gegenionen lässt sich zusammenfassen, dass innerhalb einer Versuchsreihe bei einem Austausch des Gegenions eine Abnahme der Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes in der Reihenfolge **PF₆⁻ > SbF₆⁻ > BF₄⁻ > BPh₄⁻** vorliegt. Dieser Trend konnte insbesondere bei den Verbindungen mit vergleichsweise hohen Umsatzraten an Epoxid-Funktionen nachgewiesen werden. Dabei setzen sich die Umsatzraten der Verbindungen mit den Gegenionen **PF₆⁻** und **SbF₆⁻** besonders von den Gegenionen **BF₄⁻** und **BPh₄⁻** ab. Diese Beobachtung legte die Vermutung nahe, dass dieser Effekt auf den Unterschied der korrespondierenden Säurestärke im Falle der Gegenionen **PF₆⁻**, **SbF₆⁻** und **BF₄⁻** zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 3.6). Dass dieser Einfluss nicht allein entscheidend für die Kinetik des Umsatzes sein kann, wird bei dem Vergleich der Umsätze bei einem Einsatz der Verbindungen mit den Gegenionen **PF₆⁻**, **SbF₆⁻** und **BF₄⁻**, **BPh₄⁻** untereinander deutlich (Abbildung 4.2). Aufgrund der Säurestärke sollte im Vergleich der Gegenionen **PF₆⁻** und **SbF₆⁻** eine schnellere Umsetzung der Epoxid-Funktionen mit Verbindungen mit dem Gegenion **SbF₆⁻** vorliegen. Die in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen jedoch das Gegenteil. Im Fall der Gegenionen **BF₄⁻** und **BPh₄⁻** lässt sich der Unterschied zwar durch die mögliche Säure-Bildung von **HBF₄** erklären, da **BPh₄⁻** aber (soweit bekannt)

keine Brønsted-Säure bildet, muss die Umsetzung der Epoxid-Gruppen zum Teil durch andere Reagenzien initiiert werden. Die mögliche Säure-Bildung im Falle der Gegenionen PF_6^- , SbF_6^- und BF_4^- hat offensichtlich einen begünstigenden Einfluss auf die Umsatzrate der Epoxid-Funktionen, allerdings nicht analog den entsprechenden Säurestärken.

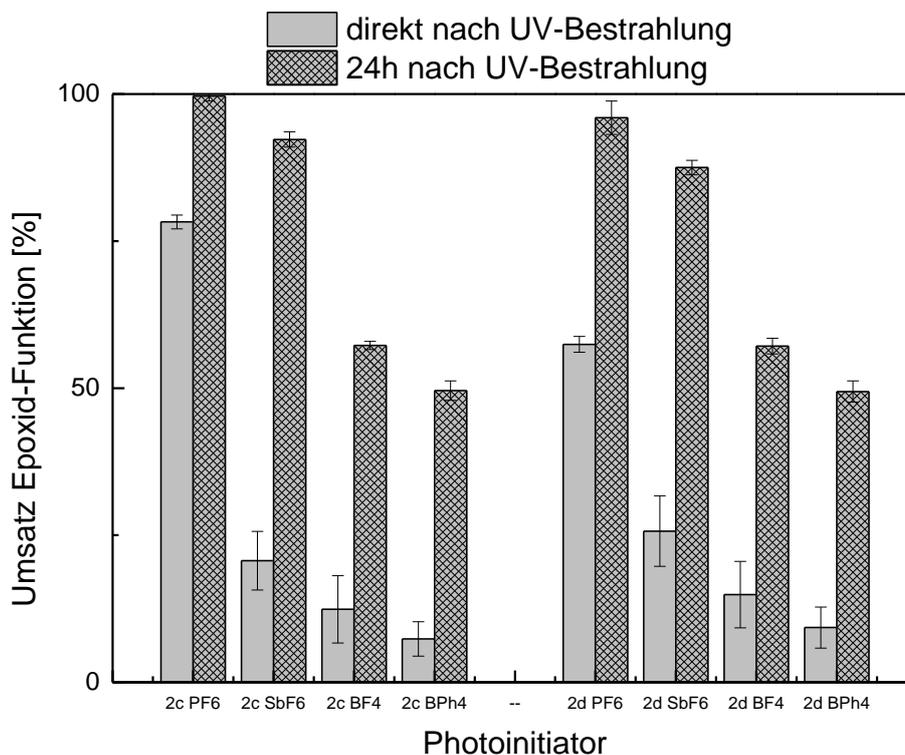


Abbildung 4.2: Vergleich der gravimetrisch ermittelten Epoxid-Umsätze der Formulierungen mit **2c** und **2d** mit den Gegenionen PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- und BPh_4^- direkt und 24 h nach UV-Bestrahlung (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm^2 und einer Bestrahlungsdauer von 10 s).

Die Analyse des Einflusses der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Pyridin-Derivate auf die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes ergab eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge $\mathbf{b} < \mathbf{a} < \mathbf{e} < \mathbf{c} \leq \mathbf{d}$. Anhand der ermittelten Umsatzraten der Formulierungen mit Variation des Pyridin-Derivates konnte der Einfluss des jeweiligen Substituenten nachgewiesen werden. Dabei stellte sich heraus, dass insbesondere die $-I$ - und $-M$ -Effekte der Substituenten von Verbindung **c** und **d** die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes, bezogen auf die Umsatzrate der Verbindung mit Pyridin (**a**), erhöhen. Im Gegensatz dazu wurde für den Epoxidgruppen-Umsatz der Formulierungen mit Verbindungen des Pyridin-Derivates **b** aufgrund des $+I$ -Effektes der Methylgruppe eine Erniedrigung der Umsatzrate gefunden. In Abbildung 4.3 ist dieser Trend am Beispiel des

Epoxidgruppen-Umsatzes in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer für die Formulierungen mit den Verbindungen **1a/b/c/d/e** PF₆ stellvertretend für den allgemeinen Trend aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten N-Phenacylpyridinium-Salzen dargestellt. Verbindungen mit Pyridin-Derivat **e** zeigten im Vergleich zu Pyridin (**a**) eine Erhöhung der Umsatzrate bei Bestrahlungsdauern von 60s.

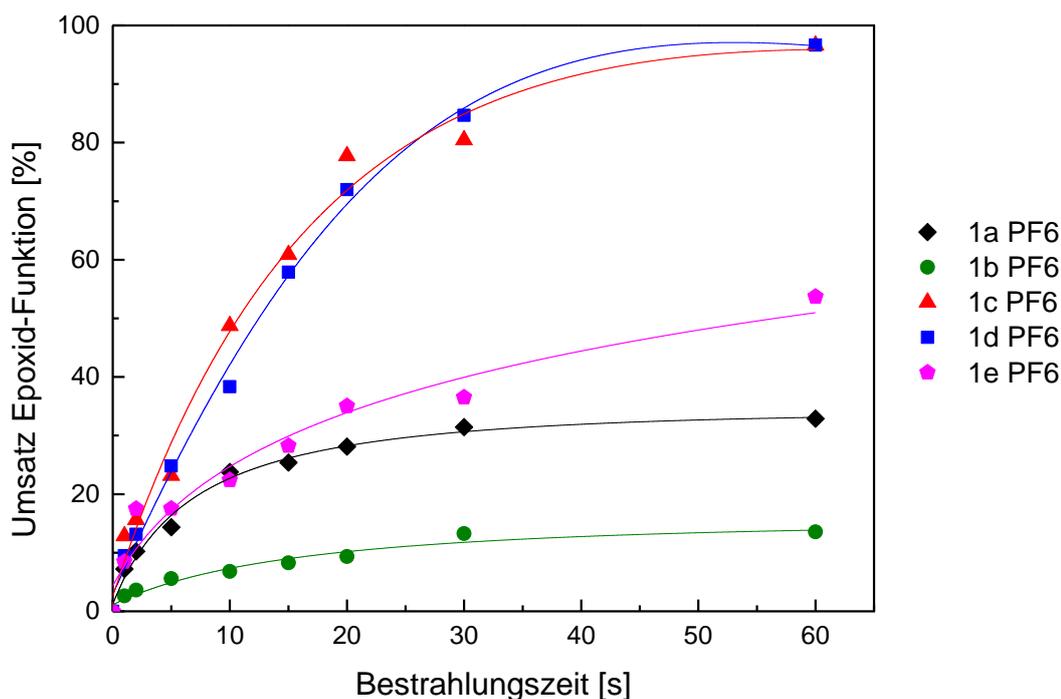


Abbildung 4.3: Änderung des Umsatzes der Formulierung mit den Verbindungen **1a, b, c, d, e** PF₆ in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

Der Vergleich der Umsatzraten mit Blick auf die Variation des Pyridin-Derivates lässt die Annahme zu, dass die Basizität des Pyridin-Derivates, beeinflusst durch den Substituenten, ausschlaggebend für die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes ist. Dabei konnte anhand der durchgeführten Analysen die Annahme, dass in Bezug zu Pyridin (**a**) die Pyridin-Derivate **c, d** und **e** die Basizität des Pyridins schwächen und damit auch die protonierte Form des Pyridins bzw. den pK_s-Wert der konjugierten Säure erniedrigen, bestätigt werden. Ebenso der umgekehrte Effekt von Pyridin-Derivat **b**.

Zusammenfassend ist ein Zusammenspiel der drei untersuchten Einflüsse (Substitutionsmuster des Phenacyl-Derivates, Gegenion und Variation des Pyridin-Derivates) ausschlaggebend für die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes in den untersuchten Formulierungen. Die Gesamtbetrachtung der jeweiligen Umsatzraten lässt die

Annahme zu, dass die Photolyse und anschließende Initiation der untersuchten Verbindungen nach den in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 gezeigten Mechanismen verläuft.

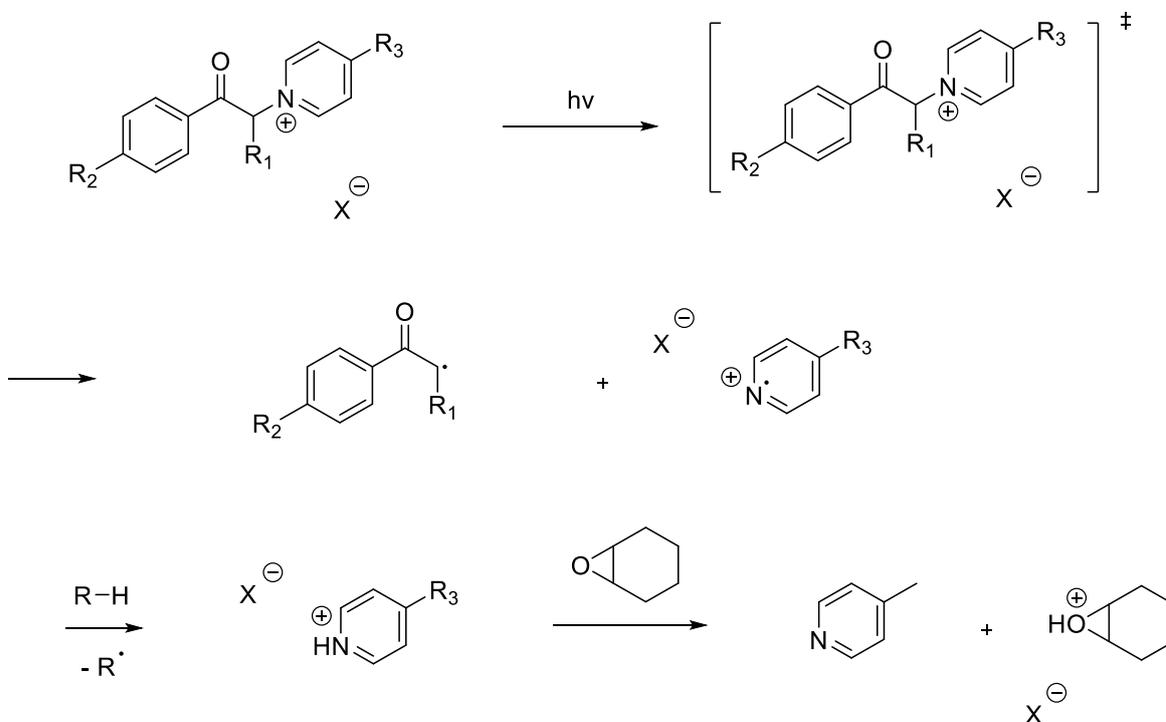


Abbildung 4.4: Angenommener Mechanismus der Photolyse und Initiation von CHO durch Freisetzung von Radikalkationen des Pyridin-Derivates.

Im Fall der Photolyse aus Abbildung 4.4 bildet sich durch eine homolytische Spaltung ein Radikalkation des Pyridin-Derivates und das Radikal des Phenacyl-Derivates. Durch Abstraktion eines H-Atoms von einem Monomer oder Lösemittel wird die protonierte Form des Pyridin-Derivates gebildet, die im Anschluss durch Protonierung des Oxiran-Sauerstoffs die Polymerisation der Epoxidgruppen initiiert.

Der in Abbildung 4.5 dargestellte alternative Mechanismus zeigt eine heterolytische Spaltung des N-Phenacylpyridinium-Salzes unter Freisetzung des Pyridin-Derivates. Das Gegenion des gebildeten Phenacyl-Derivatkations abstrahiert anschließend ein Proton von einem Lösemittel-Molekül oder einem Monomer und bildet die entsprechende Säure, die durch Protonierung des Oxiran-Sauerstoffs die Polymerisation initiiert.

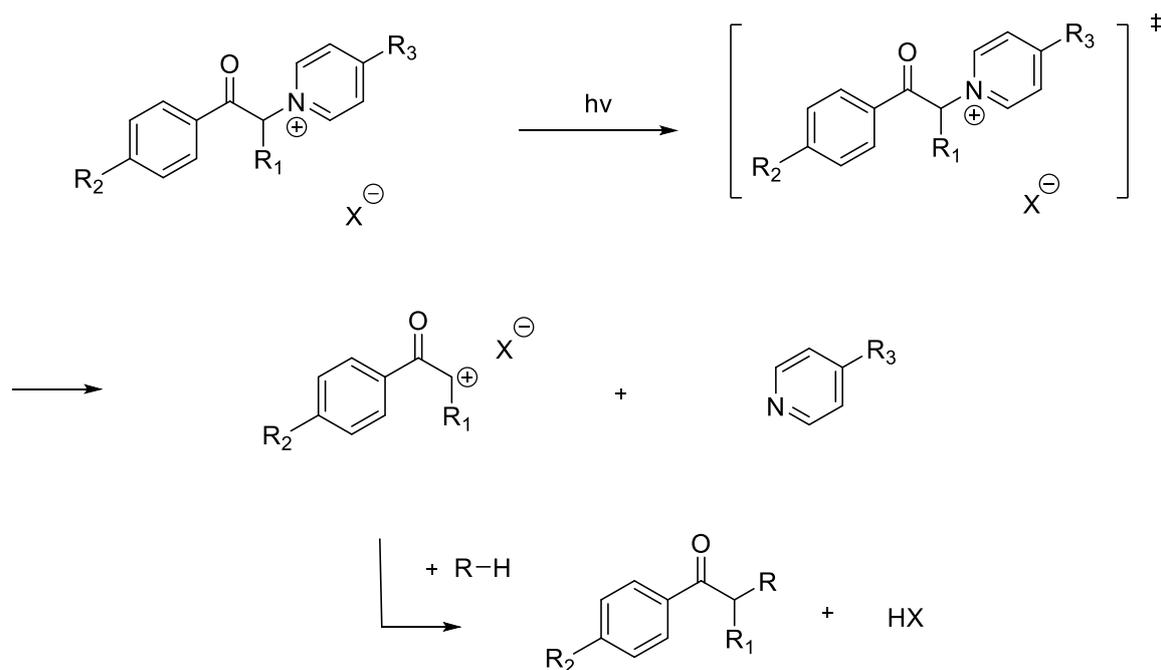


Abbildung 4.5: Angenommener Mechanismus der Photolyse mit Freisetzung der entsprechenden Säure.

Die dargestellten Mechanismen werden angenommen, weil durch die Untersuchung der einzelnen Einflüsse gezeigt werden konnte, dass die Umsetzung der Epoxidgruppen nicht allein durch die Säure (Abbildung 4.5) initiiert werden kann (vgl. Abbildung 4.2). Wie bereits beschrieben, sollte im Falle der ausschließlichen Initiation durch die Säure kein Umsatz der Epoxidgruppen bei Verbindungen mit dem Gegenion **BPh₄⁻** gefunden werden. Daher wird vielmehr angenommen, dass die photolytisch gebildeten Säuren und Pyridin-Derivate sich gegenseitig beeinflussen und so den Gesamteffekt ergeben. Die vergleichsweise starken Säuren **HSbF₆** und **HPF₆** zeigen in Kombination mit den Pyridin-Derivaten **c** und **d** entsprechend hohe Umsatzraten (vgl. Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3), wohingegen Pyridin-Derivat **b** den Umsatz der Epoxidgruppen trotz Bildung von **HSbF₆** bzw. **HPF₆** hemmt (vgl. Abbildung 3.43 und folgende).

Anhand der in Abschnitt 3.2.8 dargestellten Untersuchungen der Klebstoffformulierungen konnte nachgewiesen werden, dass mit den Verbindungen **1c/d PF₆** und **2c/d PF₆** Werte von ca. 4000 N bei Prüfung der dynamischen Scherfestigkeit gefunden werden konnten. Das entspricht ca. 75% im Vergleich mit den Werten der Referenz. Dabei ist jedoch anzumerken, dass die Referenzprobe (LP-0) ohne Temperatur-Lagerung eine dynamische Scherfestigkeit von 5,6 kN aufweist, wohingegen die untersuchten Klebungen mit den genannten

Verbindungen nach einer zusätzlichen Temperatur-Lagerung von 80 °C für 24 h geprüft wurden.

Mit Blick auf die Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit ist bei der Wahl der Gegenionen zu beachten, dass Kaliumhexafluorophosphat im Vergleich zu Kaliumhexafluoroantimonat günstiger und umweltverträglicher ist.

Anschließend an die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen bleibt noch zu prüfen, ob durch die synthetisierten Verbindungen eine radikalische Polymerisation ausgelöst werden kann. Diese Möglichkeit wurde für N-Phenacylpyridinium-Salze von Endo et. al. postuliert und könnte anhand von Bestrahlungen der Verbindungen in Formulierungen mit bspw. Acrylaten überprüft werden.

Darüber hinaus ist ebenso die Kinetik des Epoxidgruppen-Umsatzes in der Klebstoffformulierung zu untersuchen. Mit rheologischen Untersuchungen in Abhängigkeit der Zeit, Temperatur und unterschiedlicher Bestrahlungsdauern sollte für die Auswirkungen der Verbindungen in den Klebstoffformulierungen aufschlussreich sein. Um die Anzahl der Versuche mit den Klebstoffformulierungen zu reduzieren, bietet sich eine statistische Versuchsplanung an. Die erarbeiteten Trends der vorliegenden Arbeit bieten hierfür eine Grundlage.

5 Experimenteller Teil

Alle kommerziell erworbenen Chemikalien, Gase und Lösungsmittel wurden von den Firmen Abcr, Acros Organics, Alfa Aesar, BLDpharm, Carl Roth, Deutero, Fisher Scientific, Köhler, Linde, Merck, Sigma Aldrich (jetzt Merck), TCI Chemicals und VWR bezogen und nach spektroskopischer Untersuchung hinsichtlich der Reinheit ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Diethylether und Tetrahydrofuran wurden bei Bedarf mit elementarem Natrium unter Einsatz von Benzophenon als Indikator absolutiert und unmittelbar vor Gebrauch frisch destilliert.

Synthesen, die eine Inertgas-Atmosphäre erforderten, wurden unter Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die eingesetzten Apparaturen wurden hierfür unmittelbar vor dem Einsatz mehrfach sekuriert.

Für die säulenchromatographischen Auftrennungen der synthetisierten Verbindungen wurde Kieselgel 60 von der Firma Carl Roth mit einer Korngröße von 0,063 mm bis 0,200 mm verwendet. Zur Durchführung der dünnenschichtchromatographischen Trennungen wurden DC-Fertigfolien der Firma Macherey-Nagel mit Kieselgel 60 und Fluoreszenz-Indikator UV₂₅₄ eingesetzt. Die visuelle Detektion der farblosen Substanzen erfolgte durch das Bestrahlen der entwickelten Folien mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bzw. 366 nm oder durch Anfärben der Substanzen in einer Iodkammer.

Alle Formulierungen der Klebstoffmassen wurden bei der Firma Lohmann GmbH & Co. KG in Neuwied Feldkirchen durchgeführt. Die dazu verwendeten Polymere, Harze, Initiatoren und weitere Additive wurden kommerziell von den Lieferanten der Firma Lohmann erworben und nach der Qualitätskontrolle durch die Firma Lohmann ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Die UV-Bestrahlungen der Formulierungen und Substanzen wurden größtenteils mit der Kombination aus Strahlungseinheit LED Cube 100 (REF: 068200.a, SN: 17020416) und Steuereinheit LED powerdrive 40 (REF: 066001.a, SN: 17010286) der Firma Dr. Höhnle AG durchgeführt.

5.1 Analytische Methoden

5.1.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie-Analysen der Substanzen in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem NMR-Spektrometer JNM-ECZ500R (500 MHz für ^1H -NMR und 126 MHz für ^{13}C -NMR) der Firma Jeol an der Universität Koblenz-Landau (Campus Koblenz) durchgeführt.

Als Lösungsmittel wurden CDCl_3 (99,8%), DMSO (99,8%), und Aceton (99,8%) von der Firma Deutero ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Alle aufgeführten Signale beziehen sich nur auf das Produkt. Alle Spektren der vorliegenden Arbeit wurden bei 298 K aufgenommen.

5.1.2 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Die GC-MS-Analytik der organischen Verbindungen wurde mit einem Kopplungsgerät, bestehend aus einer Gaschromatographie-Einheit Agilent 6890N und einem gekoppelten MS-Detektor Agilent 5975B, an der Universität Koblenz Landau (Campus Koblenz) durchgeführt.

Für die Gaschromatographie wurde die Säule 19091S-431UI, HP-5MS UI (15 m x 00250 mm) von der Firma Agilent Technologies, Inc. verwendet. Als Ionisierungsmethode der MS-Einheit wurde die Elektronenstoßionisation (EI) verwendet.

5.1.3 Massenspektrometrie (ESI)

Die MS-Analytik der N-Phenacylpyridinium-Salze wurde freundlicherweise durch Dr. Marie-T. Hopp an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn durchgeführt. Dabei wurde ein LC-ESI-MS mit der MS-Einheit micrOTOF-Q III der Firma Bruker Daltonics GmbH und der LC-Einheit UltiMate 3000 von der Firma ThermoScientific eingesetzt. Die Proben wurden jeweils im positiven und negativen Modus gemessen.

5.1.4 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FTIR Spektrometer IRPrestige-21 der Firma Shimadzu bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die Aufnahme der Spektren wurde die ATR-Einheit MIRacle der Firma PIKE Technologies verwendet.

5.1.5 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen wurden an einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer von Herrn Prof. Dr. Helmar Görls an der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt. Die kristallografischen Daten der analysierten Verbindungen sind im Anhang aufgeführt.

5.1.6 Schmelzpunktbestimmung

Zur Schmelzpunktbestimmung wurde das Melting Point Meter MPM-HV2 der Firma LLG-Labware verwendet. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte visuell mit der halbautomatischen Methode.

5.1.7 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurde an dem Gerät vario MICRO V3.0.3, Serien-Nr.: 15125053 der Firma Elementar Analysensysteme GmbH im CHN-Modus von Herrn Dr. Eric Täuscher an der TU Ilmenau durchgeführt. Die Kalibrierung wurde mit Acetanilid vorgenommen.

5.1.8 Bestimmung Feststoffgehalt

Zur Bestimmung des Feststoffgehalts der Proben wurde eine genaue Masse der entsprechenden Epoxid-Formulierung nach der Bestrahlung in 20 mL Methanol gegeben und für 24 h gerührt. Anschließend wurden alle ungelösten Bestandteile durch Filtern abgetrennt und für weitere 24 h zum Abdampfen des restlichen Methanols im Abzug gelagert. Durch Rückwägung wurde der Feststoffgehalt der Probe nach der Bestrahlung ermittelt. Für alle Proben wurde die Bestimmung dreifach durchgeführt.

5.1.9 Bestimmung der Klebeeigenschaften

Zur Bestimmung der dynamischen Scherfestigkeit wurden die Klebefilme in 125 mm breite Streifen geschnitten und für 20 s mit der UVA-LED bei 100% Lampenleistung bestrahlt. Anschließend wurden die Klebestreifen auf vorgereinigte GFK-Substrate appliziert und mit einem weiteren GFK-Substrat verklebt, sodass die Klebefläche 125 mm x 250 mm beträgt. Die GFK-Substrate wurden vorab mit Isopropanol gereinigt. Die Klebestellen der verklebten Substrate wurden dann mit Klammern fixiert und für 24 h bei RT gelagert. Die Prüfung der

Verklebungen wurden an einer Zugmaschine der Firma Zwick/Roell (Maschinentyp BZ2-MM14460.ZW02) durchgeführt. Dazu wurden die Prüfkörper in die Vorrichtung eingespannt und in entgegengesetzte Richtung mit 2 mm/min auseinandergezogen. Die Prüfung endet mit dem Versagen der Verklebung.

5.1.10 Kinetik des UV-induzierten Zerfalls

Die Epoxid-Formulierungen wurden zu gleichen Volumina in Aluminium-Schälchen gefüllt, um die gleiche Filmschichtdicke für die UV-Bestrahlung zu gewährleisten. Anschließend wurden die jeweiligen Formulierungen für 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60 Sekunden der Strahlung einer UVA-LED ($\lambda = 365$ nm) ausgesetzt und direkt im Anschluss mittels ATR-Infrarotspektroskopie analysiert.

Als spezifische Absorptionsbanden wurden die Wellenzahl-Bereiche um 780 cm^{-1} bzw. $750\text{--}740\text{ cm}^{-1}$ für die Epoxid-Gruppe und $1150\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ für die Ether-Gruppe gewählt. Um etwaige Abweichungen durch bspw. unterschiedlichen Anpressdruck auf der ATR-Einheit des IR-Spektrometers zu verhindern, wurden die entsprechenden Peak-Werte ins Verhältnis zum Absorptionspeak im Wellenzahlbereich von ca. 827 cm^{-1} (Deformationsschwingung des Aromaten) gesetzt. Der ermittelte Wert der nicht bestrahlten Probe wurde dabei als 0% Umsatz gesetzt. Als vollständiger Umsatz (100%) wurde der ermittelte Wert einer Referenzprobe mit einem Onium-Salz als Photoinitiator (Omnicat 432, siehe Experimenteller Teil) gesetzt.

Zur Validierung der Methode wurde die Epoxid-Formulierung mit der Verbindung **1d** PF_6 für 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60 Sekunden der Strahlung einer UVA-LED ($\lambda = 365$ nm) ausgesetzt und anschließend mittels IR-Spektroskopie vermessen. Die Parameter Bestrahlungszeit, UVA-Dosis und Intensität (bleibt konstant) sind in Tabelle 3.5 auf Seite 58 aufgeführt.

5.2 N-Phenacylcarbamate

5.2.1 Synthese von 2-Bromo-1,2-diphenylethan-1-on

Die Synthese der Verbindung erfolgte analog zu der von Moreno et al. vorgeschlagenen Syntheseroute. ^[83]

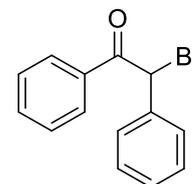
Zu einer Lösung von 1,2-Diphenylethan-1-on (0,1 mol, 19,9 g) in ca. 100 mL Trichlormethan werden unter Rühren 1,5 äquiv. Brom (0,15 mol, 7,7 mL) zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung bis zum Rückfluss erhitzt und für ca. 3h bei dieser Temperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (Kontrolle durch DC) lässt man die Reaktionslösung auf RT abkühlen und entfernt das überschüssige Brom mit Natriumhydrogensulfit-Lsg., trennt die organische Phase und trocknet mit Natriumsulfat. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus wenig Ethanol umkristallisiert. Die Zielverbindung wurde als weißer Feststoff mit einer Rohausbeute von 99 % synthetisiert.

Summenformel: C₁₄H₁₁BrO

Molekulargewicht: 275,15 g/mol

Ausbeute: 99 %

Schmelztemperatur: 58 °C



¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) [ppm]: δ = 6.38 (s, 1H, CH), 7.22 – 7.31 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.27 – 7.36 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.36 – 7.43 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.46 – 7.55 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.92 – 7.98 (m, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) [ppm]: δ = 51.25 (CH), 128.90 (C_{Ph}), 129.10 (C_{Ph}), 129.22 (C_{Ph}), 133.84 (C_{Ph}), 134.20 (C_{Ph}), 136.00 (C_{Ph}), 191.34 (C=O).

MS(EI): m/z = 275 (2) [(M⁺); 195 (22) [(M-Br)⁺]; 105 (100) [Ph-(CO)⁺.]; 77 (13) [Ph⁺].

5.2.2 Synthese von 2-Oxo-2-phenylethyldiisopropylcarbamat

2-Oxo-2-phenylethyldiisopropylcarbamat

Diisopropylamin (0,05 mol, 5,05 g) und 1 äquiv. Cäsiumcarbonat (0,05 mol, 16,55 g) wird in einem 250 mL Schlenk Kolben in 150 mL wasserfreiem DMSO gelöst und gerührt. Das Schlenkgefäß wird mit einem Septum verschlossen und zwei Luftballons, gefüllt mit Kohlenstoffdioxid, werden innerhalb einer Stunde über eine Kanüle in die Reaktionslösung geleitet. Nach vollständiger Zugabe des Kohlenstoffdioxids werden 1,1 äquiv. 2-Bromo-1-phenylethan-1-on (0,055 mol, 10,95 g), gelöst in wenig DMSO, über eine Kanüle der Reaktionslösung zugegeben. Die Umsetzung des 2-Bromo-1-phenylethan-1-on wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt und nach 30 min wird die Reaktionslösung auf Eis geschüttet, um die Reaktion zu quenchen. Anschließend wird dreimal mit jeweils 25 mL Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus n-Hexan/Ethanol (4:1) umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 98 % (12,90 g) erhalten.

Summenformel: $C_{15}H_{21}NO_3$

Molekulargewicht: 263,15 g/mol

Ausbeute: 98 %

Schmelztemperatur: 74,5°C (farbloser, kristalliner Feststoff)

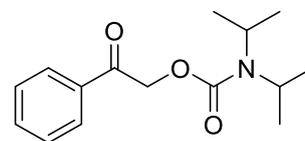
1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) [ppm]: δ = 1.21 – 1.29 (m, 12H, CH_3), 3.81 – 4.12 (m, 2H, CH), 5.33 (s, 2H, CH_2), 7.45 (t, J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.56 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.90 (dd, J = 7.3, 1.2 Hz, 2H, CH_{Ph}).

^{13}C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) [ppm]: δ = 20.99 (CH_3), 46.32 (CH), 66.36 (CH_2), 127.83 (C_{Ph}), 128.84 (C_{Ph}), 133.65 (C_{Ph}), 134.69 (C_{Ph}), 154.80 (C=O), 193.91 (C=O).

MS (EI): m/z (%) = 263 (1) [M^+]; 248 (100) [M^+ - CH_3]; 163 (23) [M^+ - $N(CH(CH_3)_2)_2$]; 105 (21) [M^+ - $CO(CO)N(CH(CH_3)_2)_2$]; 77 (8) [M^+ - $(CO)CO(CO)N(CH(CH_3)_2)_2$].

Kristallografische Daten: monoklin, $P2_1/c$ (weitere Daten siehe Anhang: Tabelle 7.1 und Absatz 7.3)

Elementaranalyse (theoretisch): C, 68.26 (68.42); H, 7.92 (8.04); N, 6.11 (5.32)



IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 1690, 1437, 1371, 1321, 1302, 1221, 1148, 1136, 1099, 1047, 988, 951, 760, 745, 687, 559$

5.2.3 Synthese von 2-Oxo-1,2-diphenylethyldiisopropylcarbammat

2-Oxo-1,2-diphenylethyldiisopropylcarbammat

Die Synthese erfolgte analog zu der unter Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Syntheseroute mit 2-Bromo-1,2-diphenylethan-1-on (0,055 mol, 15,13 g). Das Rohprodukt wurde aus n-Hexan/Ethylacetat (4:1) umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 95 % (16,12 g) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_3$

Molekulargewicht: 339,18 g/mol

Ausbeute: 95 %

Schmelztemperatur: 110,5°C (farbloser, kristalliner Feststoff)

^1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) [ppm]: $\delta = 1.21 - 1.29$ (m, 12H, CH_3), 3.81 – 4.12 (m, 2H, CH), 6.88 (s, 1H, CH), 7.32 – 7.39 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.47 – 7.50 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.96 (dd, $J = 7.3, 1.2$ Hz, 2H, CH_{Ph}).

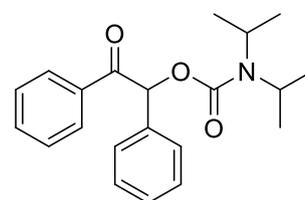
^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 21.62$ (CH_3), 46.81 (CH), 77.68 (CH), 128.65 (C_{Ph}), 128.71 (C_{Ph}), 128.87 (C_{Ph}), 128.97 (C_{Ph}), 129.01 (C_{Ph}), 133.26 (C_{Ph}), 134.50 (C_{Ph}), 135.20 (C_{Ph}), 154.80 (C=O), 195.36 (C=O).

MS (EI): m/z (%) = 341 (2) [M^+]; 280 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3(4x)$]; 253 (2) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$]; 105 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}(\text{CO})\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$]; 77 (15) [$\text{M}^+ - (\text{CO})\text{CO}(\text{CO})\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$].

Kristallografische Daten: monoklin, $P2_1$ (weitere Daten siehe Anhang: Tabelle 7.2 und Absatz 7.3)

Elementaranalyse (theoretisch): C, 74.33 (74.31); H, 7.20 (7.42); N, 4.31 (4.13)

IR (298 K): (cm^{-1}) = 1676, 1445, 1437, 1298, 1254, 1223, 1211, 1186, 1157, 1132, 1086, 1067, 962, 766, 748, 694, 677, 623, 527



5.3 Allgemeine Synthesevorschrift N-Phenacylpyridinium-Salze

Zu einer Lösung von 2-Bromo-1-phenylethan-1-on (0,1 mol, 19,91 g) (bzw. 2-Bromo-1,2-diphenylethan-1-on, 2-Bromo-1-(p-tolyl)ethan-1-on oder 2-Bromo-1-phenylpropan-1-on) in 20 mL Acetonitril in einem 100 mL-Rundkolben wird (ggf. unter Kühlung im Eisbad) sukzessive eine Lösung von Pyridin (0,1 mol, 7,91 g) (bzw. das entsprechende Pyridin-Derivat 4-Methylpyridin, Pyridin-4-carbonsäuremethylester, 4-Cyanopyridin, oder 4-Acetylpyridin) in 10 mL Acetonitril tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung bzw. das bereits gebildete Salz für 24 h bei 50°C gerührt. Das gebildete Bromid wird ohne weitere Aufreinigung für die anschließende Umsetzung mit den entsprechenden Kalium-Salzen weiterverwendet. Dazu wird die Reaktionslösung nach dem Abkühlen in 100 mL VE-Wasser gegeben und mit 30 mL Essigsäureethylester gewaschen um Verunreinigungen sowie organische Nebenprodukte zu entfernen. Die wässrige Phase wird anschließend zu gleichen Anteilen in vier Fraktionen unterteilt. Die einzelnen Fraktionen werden mit den entsprechenden Salzen Kaliumhexafluorophosphat (V), Kaliumhexafluoroantimonat (V), Kaliumtetrafluoroborat (III) und Kaliumtetraphenylborat (III), gelöst in wenig Wasser, versetzt und für 24 h (KPF₆, KSbF₆) bzw. 48h (KBF₄, KBPh₄) gerührt. Das ausgefällte Produkt wird anschließend bei 40 °C im Vakuum getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. In Tabelle 5.1 sind die einzelnen Stoffmengen und Massen der eingesetzten Reagenzien aufgeführt.

In den folgenden Kapiteln 5.4 - 5.7 sind den einzelnen Verbindungen die entsprechenden Ergebnisse der jeweiligen Analysemethoden zugeordnet. Die ESI-MS-Analytik wurde von den Hexafluoroantimonat- und Tetraphenylborat-Salzen durchgeführt.

Tabelle 5.1: Stoffmengen und Massen der eingesetzten Reagenzien.

Bezeichnung	Ab- kürzung	Summen- formel	Stoffmenge /[mol]	Masse /[g]
2-Bromo-1-phenylethan-1-on	1 Br	C ₈ H ₇ BrO	0,1	19,91
2-Bromo-1,2-diphenylethan-1-on	2 Br	C ₁₄ H ₁₁ BrO	0,1	27,52
2-Bromo-1-(p-tolyl)ethan-1-on	3 Br	C ₉ H ₉ BrO	0,1	21,32
2-Bromo-1-phenylpropan-1-on	4 Br	C ₉ H ₉ BrO	0,1	21,32
Pyridin	a	C ₅ H ₅ N	0,1	7,91
4-Methylpyridin	b	C ₆ H ₇ N	0,1	9,31
Pyridin-4-carbonsäuremethylester	c	C ₇ H ₇ NO ₂	0,1	13,71
4-Cyanopyridin	d	C ₆ H ₄ N ₂	0,1	10,41
4-Acetylpyridin	e	C ₇ H ₇ NO	0,1	12,11
Kaliumhexafluorophosphat (V)	KPF₆	KPF ₆	0,025	4,60
Kaliumhexafluoroantimonat (V)	KSbF₆	KSbF ₆	0,025	6,87
Kaliumtetrafluoroborat (III)	KBF₄	KBF ₄	0,025	3,15
Kaliumtetraphenylborat (III)	KBPh₄	KBPh ₄	0,025	8,96

5.4 Synthesen ausgehend von 2-Bromo-1-phenylethan-1-on

5.4.1 Synthese der 1-(2-Oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

1-(2-Oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (1a SbF₆)

Summenformel: C₁₃H₁₂F₆NOSb

Molekulargewicht: 432,99 g/mol

Ausbeute: 91 %

Schmelztemperatur: 168 °C

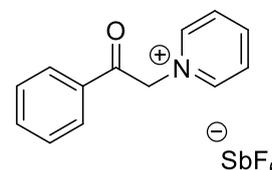
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 6.45 (s, 2H, CH₂), 7.64 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.77 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.23 (dd, *J* = 8.0, 6.5 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.69 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 66.82 (CH₂), 128.38 (C_{Py}), 128.81 (C_{Ph}), 129.71 (C_{Ph}), 134.07 (C_{Ph}), 135.31 (C_{Ph}), 146.86 (C_{Py}), 146.89 (C_{Py}), 191.25 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 198,09 [M⁺]; 199,09 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1701 (C=O), 1638 (C=C), 1493 (Ar), 1342 (CH), 758, 685, 654, 627, 569.



1-(2-Oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (1a PF₆)

Summenformel: C₁₃H₁₂F₆NOP

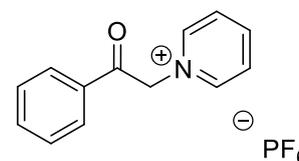
Molekulargewicht: 343,06 g/mol

Ausbeute: 96 %

Schmelztemperatur: 190,5 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 6.44 (s, 2H, CH₂), 7.65 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.77 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.05 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.23 (dd, *J* = 8.0, 6.3 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.69 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.96 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 66.81 (CH₂), 128.38 (C_{Py}), 128.79 (C_{Ph}), 129.72 (C_{Ph}), 134.07 (C_{Ph}), 135.31 (C_{Ph}), 146.85 (C_{Py}), 146.89 (C_{Py}), 191.22 (C=O).



IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1703 (C=O), 1634 (C=C), 1491 (Ar), 1348 (CH), 820, 766, 752, 681, 554.

1-(2-Oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (1a BF₄)

Summenformel: C₁₃H₁₂BF₄NO

Molekulargewicht: 285,09 g/mol

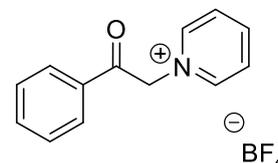
Ausbeute: 82 %

Schmelztemperatur: 181,2 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 6.44$ (s, 2H, CH₂), 7.64 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.77 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.05 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.23 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.69 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Py}), 8.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 66.80$ (CH₂), 128.39 (C_{Py}), 128.79 (C_{Ph}), 129.72 (C_{Ph}), 134.06 (C_{Ph}), 135.32 (C_{Ph}), 146.84 (C_{Py}), 146.92 (C_{Py}), 191.25 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1703 (C=O), 1633 (C=C), 1491 (Ar), 1358 (CH), 756, 679, 569, 521.



1-(2-Oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (1a BPh₄)

Summenformel: C₃₇H₃₂BNO

Molekulargewicht: 517,26 g/mol

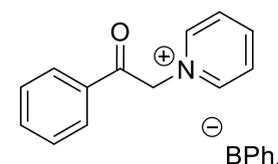
Ausbeute: 98 %

Schmelztemperatur: 200,3 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 6.22$ (s, 2H, CH₂), 6.75 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, CH_{B-Ph}), 6.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H, CH_{B-Ph}), 7.09 – 7.15 (m, 8H, CH_{B-Ph}), 7.56 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.70 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.96 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.05 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Py}), 8.70 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 66.54$ (CH₂), 122.38 (C_{Ph}), 126.00 (C_{Ph}), 126.02 (C_{Ph}), 126.05 (C_{Ph}), 126.07 (C_{Ph}), 128.24 (C_{Ph}), 128.72 (C_{Py}), 129.75 (C_{Ph}), 133.58 (C_{Ph}), 135.57 (C_{Ph}), 135.95 (C_{Ph}), 146.43 (C_{Py}), 146.85 (C_{Py}), 163.21 (C_{Ph}), 163.60 (C_{Ph}), 163.99 (C_{Ph}), 164.38 (C_{Ph}), 191.06 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 198,09$ [M⁺]; $199,09$ [M-H]⁺.



Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17$ [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; $319,17$ [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; $320,17$ [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2972$ (CH), 1701 (C=O), 1633 (C=C), 1479 (Ar), 1341 (CH), 851, 739, 708, 683, 665, 608, 573.

5.4.2 Synthese der 4-Methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

4-Methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (1b SbF₆)

Summenformel: C₁₄H₁₄F₆NOSb

Molekulargewicht: 447,00 g/mol

Ausbeute: 90 %

Schmelztemperatur: 191 °C

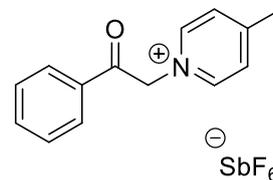
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.64 (s, 3H, CH₃), 6.42 (s, 2H, CH₂), 7.63 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.04 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.05 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.83 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 22.18 (CH₃), 66.03 (CH₂), 128.65 (C_{Py}), 128.80 (C_{Ph}), 129.69 (C_{Ph}), 134.12 (C_{Ph}), 135.24 (C_{Ph}), 145.75 (C_{Py}), 160.39 (C_{Py}), 191.49 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 212,11 [M⁺]; 213,11 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1697 (C=O), 1645 (C=C), 1481 (Ar), 1346 (CH), 765, 692, 652, 576.



4-Methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (1b PF₆)

Summenformel: C₁₄H₁₄F₆NOP

Molekulargewicht: 357,07 g/mol

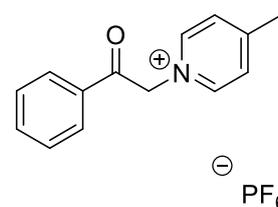
Ausbeute: 91 %

Schmelztemperatur: 172,5 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.64 (s, 3H, CH₃), 6.34 (s, 2H, CH₂), 7.63 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.77 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 22.11 (CH₃), 65.98 (CH₂), 128.64 (C_{Py}), 128.74 (C_{Ph}), 129.69 (C_{Ph}), 134.09 (C_{Ph}), 135.26 (C_{Ph}), 145.71 (C_{Py}), 160.44 (C_{Py}), 191.41 (C=O).

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2968 (CH), 1698 (C=O), 1645 (C=C), 1481 (Ar), 1346 (CH), 827, 762, 741, 691, 556.



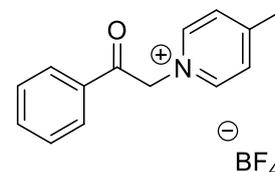
4-Methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (1b BF₄)

Summenformel: C₁₄H₁₄BF₄NO

Molekulargewicht: 299,11 g/mol

Ausbeute: 80 %

Schmelztemperatur: 153,5 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.64 (s, 3H, CH₃), 6.33 (s, 2H, CH₂), 7.63 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.00 – 8.06 (m, 4H, CH_{Py}, CH_{Ph}), 8.76 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 22.11 (CH₃), 65.98 (CH₂), 128.65 (C_{Py}), 128.75 (C_{Ph}), 129.70 (C_{Ph}), 134.08 (C_{Ph}), 135.28 (C_{Ph}), 145.71 (C_{Py}), 160.47 (C_{Py}), 191.44 (C=O).

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2968 (CH), 1680 (C=O), 1645 (C=C), 1481 (Ar), 1352 (CH), 752, 679, 575, 513.

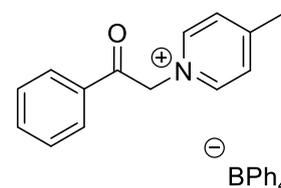
4-Methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (1b BPh₄)

Summenformel: C₃₈H₃₄BNO

Molekulargewicht: 531,27 g/mol

Ausbeute: 96 %

Schmelztemperatur: 188,1 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.61 (s, 3H, CH₃), 6.35 (s, 2H, CH₂), 6.77 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, CH_{B-Ph}), 6.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 8H, CH_{B-Ph}), 7.14 – 7.21 (m, 8H, CH_{B-Ph}), 7.62 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.75 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.00 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.03 (dd, *J* = 8.6 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.75 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 22.19 (CH₃), 66.00 (CH₂), 122.10 (C_{Ph}), 125.85 (C_{Ph}), 125.87 (C_{Ph}), 125.90 (C_{Ph}), 125.92 (C_{Ph}), 128.66 (C_{Py}), 128.78 (C_{Ph}), 129.71 (C_{Ph}), 134.09 (C_{Ph}), 135.28 (C_{Ph}), 136.09 (C_{Ph}), 136.12 (C_{Ph}), 145.71 (C_{Py}), 160.37 (C_{Py}), 163.35 (C_{Ph}), 163.74 (C_{Ph}), 164.14 (C_{Ph}), 164.53 (C_{Ph}), 191.41 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 212,11 [M⁺]; 213,11 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17$ [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; $319,17$ [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; $320,17$ [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2985$ (CH), 1697 (C=O), 1643 (C=C), 1479 (Ar), 1335 (CH), 843 , 735 , 704 , 687 , 654 , 610 , 571 .

5.4.3 Synthese der 4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

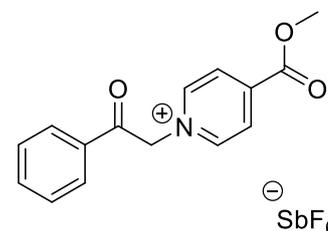
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (1c SbF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₄F₆NO₃Sb

Molekulargewicht: 490,99 g/mol

Ausbeute: 94 %

Schmelztemperatur: 160,4 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 3.99 (s, 3H, CH₃), 6.54 (s, 2H, CH₂), 7.65 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.78 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.05 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.63 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.17 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 54.36 (CH₃), 67.22 (CH₂), 127.57 (C_{Py}), 128.85 (C_{Py}), 129.73 (C_{Ph}), 134.02 (C_{Ph}), 135.36 (C_{Ph}), 145.08 (C_{Py}), 148.37 (C_{Py}), 163.10 (C=O), 190.84 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 256,09 [M⁺]; 257,10 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1730 (C=O Ester), 1703 (C=O), 1687 (C=C), 1435 (Ar), 1335 (CH), 758, 691, 654, 629, 575.

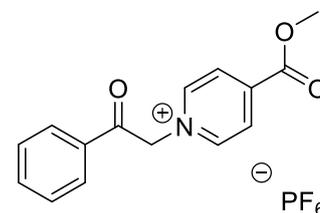
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (1c PF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₄F₆NO₃P

Molekulargewicht: 401,06 g/mol

Ausbeute: 95 %

Schmelztemperatur: 176,8 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 3.98 (s, 3H, CH₃), 6.54 (s, 2H, CH₂), 7.64 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.04 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.62 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.15 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: $\delta = 54.38$ (CH_3), 67.21 (CH_2), 127.56 (C_{Py}), 128.84 (C_{Py}), 129.72 (C_{Ph}), 134.01 (C_{Ph}), 135.35 (C_{Ph}), 145.07 (C_{Py}), 148.36 (C_{Py}), 163.11 (COOCH_3), 190.86 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1737 ($\text{C}=\text{O}$ Ester), 1697 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1439 (Ar), 1348 (CH), 824, 758, 683, 554.

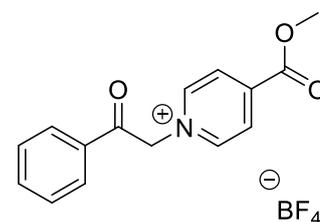
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (1c BF₄)

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{NO}_3$

Molekulargewicht: 343,10 g/mol

Ausbeute: 86 %

Schmelztemperatur: 148 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 3.98$ (s, 3H, CH_3), 6.53 (s, 2H, CH_2), 7.65 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.77 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.05 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.62 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.15 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: $\delta = 54.39$ (CH_3), 67.22 (CH_2), 127.56 (C_{Py}), 128.84 (C_{Py}), 129.73 (C_{Ph}), 134.01 (C_{Ph}), 135.37 (C_{Ph}), 145.09 (C_{Py}), 148.37 (C_{Py}), 163.12 (COOCH_3), 190.86 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1726 ($\text{C}=\text{O}$ Ester), 1697 ($\text{C}=\text{O}$), 1633 ($\text{C}=\text{C}$), 1436 (Ar), 1358 (CH), 762, 672, 575, 521.

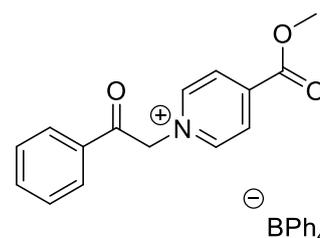
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (1c BPh₄)

Summenformel: $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{BNO}_3$

Molekulargewicht: 575,26 g/mol

Ausbeute: 97 %

Schmelztemperatur: 168,7 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 3.97$ (s, 3H, CH_3), 6.54 (s, 2H, CH_2 , CH_{Ph}), 6.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 6.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.16 – 7.23 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$),

7.63 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.05 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.59 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.13 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 54.38$ (CH₃), 67.22 (CH₂), 122.11 (C_{Ph}), 125.87 (C_{Ph}), 125.89 (C_{Ph}), 125.91 (C_{Ph}), 125.93 (C_{Ph}), 127.55 (C_{Py}), 128.86 (C_{Py}), 129.73 (C_{Ph}), 134.02 (C_{Ph}), 135.37 (C_{Ph}), 136.11 (C_{Ph}), 136.13 (C_{Ph}), 145.01 (C_{Py}), 147.90 (C_{Ph}), 148.37 (C_{Py}), 163.12 (COOCH₃), 163.38 (C_{Ph}), 163.57 (C_{Ph}), 163.77 (C_{Ph}), 163.97 (C_{Ph}), 164.10 (C_{Ph}), 164.16 (C_{Ph}), 164.23 (C_{Ph}), 164.36 (C_{Ph}), 164.55 (C_{Ph}), 190.82 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 256,09$ [M⁺]; 257,10 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17$ [¹⁰B¹²C₂₄¹H₂₀⁻]; 319,17 [¹¹B¹²C₂₄¹H₂₀⁻]; 320,17 [¹¹B¹³C¹²C₂₃¹H₂₀⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2972$ (CH), 1735 (C=O Ester), 1695 (C=O), 1643 (C=C), 1479 (Ar), 1329 (CH), 849, 737, 712, 683, 662, 610, 567.

5.4.4 Synthese der 4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

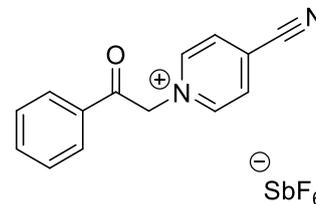
4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (1d SbF₆)

Summenformel: C₁₄H₁₁F₆N₂OSb

Molekulargewicht: 457,98 g/mol

Ausbeute: 91 %

Schmelztemperatur: 175,5 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 6.59 (s, 2H, CH₂), 7.65 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.78 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.05 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.78 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.29 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 67.68 (CH₂), 115.39 (CN), 128.44 (C_{Py}), 128.89 (C_{Ph}), 129.75 (C_{Ph}), 131.27 (C_{Py}), 133.89 (C_{Ph}), 135.44 (C_{Ph}), 148.22 (C_{Py}), 190.43 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 223,08 [M⁺]; 224,09 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1694 (C=O), 1641 (C=C), 1516 (Ar), 1341 (CH), 769, 696, 648, 574.

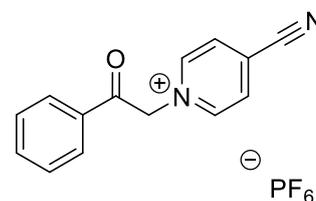
4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (1d PF₆)

Summenformel: C₁₄H₁₁F₆N₂OP

Molekulargewicht: 368,05 g/mol

Ausbeute: 92 %

Schmelztemperatur: 195 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 6.52 (s, 2H, CH₂), 7.66 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.78 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.06 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.76 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.24 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 67.68 (CH₂), 115.38 (CN), 128.50 (C_{Py}), 128.87 (C_{Ph}), 129.77 (C_{Ph}), 131.28 (C_{Py}), 133.87 (C_{Ph}), 135.47 (C_{Ph}), 148.22 (C_{Py}), 190.40 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1703 (C=O), 1643 (C=C), 1491 (Ar), 1348 (CH), 824, 762, 741, 689, 556.

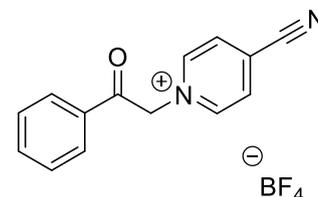
4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (1d BF₄)

Summenformel: C₁₄H₁₁BF₄N₂O

Molekulargewicht: 310,09 g/mol

Ausbeute: 80 %

Schmelztemperatur: 163,5 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 6.59$ (s, 2H, CH₂), 7.64 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.77 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.04 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.77 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.28 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 67.66$ (CH₂), 115.38 (CN), 128.40 (C_{Py}), 128.88 (C_{Ph}), 129.75 (C_{Ph}), 131.26 (C_{Py}), 133.88 (C_{Ph}), 135.44 (C_{Ph}), 148.20 (C_{Py}), 190.46 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1697 (C=O), 1641 (C=C), 1491 (Ar), 1337 (CH), 758, 646, 553, 519.

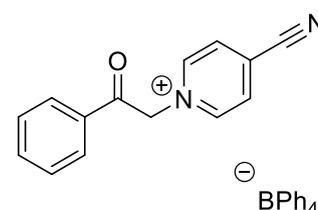
4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (1d BPh₄)

Summenformel: C₃₈H₃₁BN₂O

Molekulargewicht: 542,25 g/mol

Ausbeute: 99 %

Schmelztemperatur: 191,7 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 6.62$ (s, 2H, CH₂), 6.76 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, CH_{B-Ph}), 6.90 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H, CH_{B-Ph}), 7.17 (m, 8H, CH_{B-Ph}), 7.63 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.05 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.74 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.28 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 67.65$ (CH₂), 115.38 (CN), 122.09 (C_{Ph}), 125.85 (C_{Ph}), 125.87 (C_{Ph}), 125.90 (C_{Ph}), 125.92 (C_{Ph}), 128.33 (C_{Py}), 128.90 (C_{Ph}), 129.75

(C_{Ph}), 131.24 (C_{Ph}), 133.90 (C_{Ph}), 135.42 (C_{Ph}), 136.08 (C_{Ph}), 136.10 (C_{Ph}), 148.16 (C_{Py}), 163.35 (C_{Ph}), 163.75 (C_{Ph}), 164.14 (C_{Ph}), 164.34 (C_{Ph}), 164.53 (C_{Ph}), 190.46 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 223,08 [M^+]; 224,09 [M-H]^+$.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17 [^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{20}^-]; 319,17 [^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{20}^-]; 320,17 [^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}\text{H}_{20}^-]$.

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2972 (\text{CH}), 1697 (\text{C=O}), 1638 (\text{C=C}), 1478 (\text{Ar}), 1329 (\text{CH}), 845, 735, 708, 683, 650, 608, 571$.

5.4.5 Synthese der 4-Acetyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

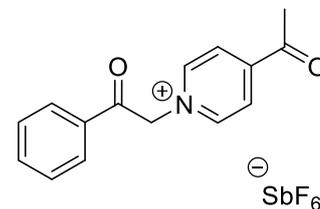
4-Acetyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (1e SbF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₄F₆NO₂Sb

Molekulargewicht: 475,00 g/mol

Ausbeute: 96 %

Schmelztemperatur: 133,5 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.76 (s, 3H, CH₃), 6.53 (s, 2H, CH₂), 7.66 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.78 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.06 (dd, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.60 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.18 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 27.87 (CH₃), 67.05 (CH₂), 126.28 (C_{Py}), 128.84 (C_{Ph}), 129.74 (C_{Ph}), 134.03 (C_{Ph}), 135.36 (C_{Ph}), 148.36 (C_{Py}), 149.51 (C_{Py}), 190.91 (C=O), 196.10 (C=O_{Acetyl}).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 240,10 [M⁺]; 241,11 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1697 (C=O), 1643 (C=C), 1467 (Ar), 1348 (CH), 758, 681, 648, 627, 571.

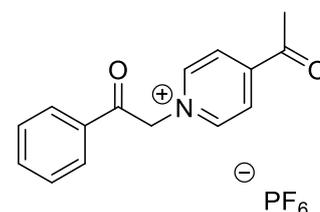
4-Acetyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (1e PF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₄F₆NO₂P

Molekulargewicht: 385,07 g/mol

Ausbeute: 93 %

Schmelztemperatur: 200,7 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.76 (s, 3H, CH₃), 6.52 (s, 2H, CH₂), 7.66 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.78 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.06 (dd, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.60 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.17 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 27.83 (CH₃), 67.05 (CH₂), 126.29 (C_{Py}), 128.82 (C_{Ph}), 129.75 (C_{Ph}), 134.03 (C_{Ph}), 135.37 (C_{Ph}), 148.35 (C_{Py}), 149.53 (C_{Py}), 190.91 (C=O), 196.09 (C=O_{Acetyl}).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1697 (C=O), 1643 (C=C), 1491 (Ar), 1350 (CH), 824, 760, 729, 683, 554.

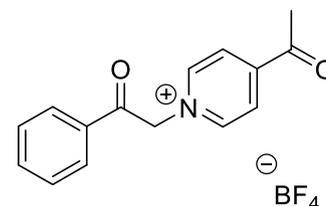
4-Acetyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (1e BF₄)

Summenformel: C₁₅H₁₄BF₄ NO₂

Molekulargewicht: 327,11 g/mol

Ausbeute: 79 %

Schmelztemperatur: 163 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.75$ (s, 3H, CH₃), 6.51 (s, 2H, CH₂), 7.64 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.77 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.05 (dt, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.58 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.15 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 27.80$ (CH₃), 67.03 (CH₂), 126.26 (C_{Py}), 128.81 (C_{Ph}), 129.73 (C_{Ph}), 134.00 (C_{Ph}), 135.37 (C_{Ph}), 148.34 (C_{Py}), 149.51 (C_{Py}), 190.92 (C=O), 196.19 (C=O_{Acetyl}).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1689 (C=O), 1633 (C=C), 1491 (Ar), 1365 (CH), 763, 688, 574, 521.

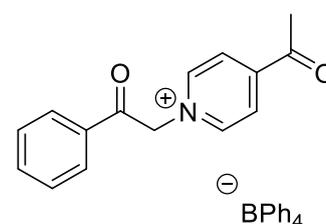
4-Acetyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (1e BPh₄)

Summenformel: C₃₉H₃₄BNO₂

Molekulargewicht: 559,27 g/mol

Ausbeute: 97 %

Schmelztemperatur: 198,6 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.72$ (s, 3H, CH₃), 6.46 (s, 2H, CH₂), 6.79 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, CH_{B-Ph}), 6.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H, CH_{B-Ph}), 7.22 (m, 8H, CH_{B-Ph}), 7.64 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.06 (dd, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.53 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 27.90$ (CH₃), 67.02 (CH₂), 122.13 (C_{Ph}), 125.90 (C_{Ph}), 125.92 (C_{Ph}), 125.94 (C_{Ph}), 125.97 (C_{Ph}), 126.28 (C_{Py}), 128.84 (C_{Ph}), 129.76 (C_{Ph}), 134.02 (C_{Ph}), 135.40 (C_{Ph}), 136.12 (C_{Ph}), 136.15 (C_{Ph}), 148.33 (C_{Py}), 149.46 (C_{Py}),

163.40 (C_{Ph}), 163.72 (C_{Ph}), 163.79 (C_{Ph}), 164.18 (C_{Ph}), 164.26 (C_{Ph}), 164.39 (C_{Ph}), 164.58 (C_{Ph}), 190.85 (C=O), 196.05 (C=O_{Acetyl}).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 240,10 [M^+]; 241,11 [M-H]^+$.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17 [^{10}B^{12}C_{24}^1H_{20}^-]; 319,17 [^{11}B^{12}C_{24}^1H_{20}^-]; 320,17 [^{11}B^{13}C^{12}C_{23}^1H_{20}^-]$.

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2983$ (CH), 1703 (C=O), 1639 (C=C), 1479 (Ar), 1334 (CH), 847, 737, 708, 683, 650, 608, 571.

5.5 Synthesen ausgehend von 2-Bromo-1,2-diphenylethan-1-on

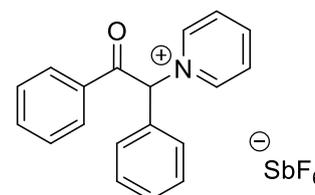
5.5.1 Synthese der 1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium-Salze 1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (2a SbF₆)

Summenformel: C₁₉H₁₆F₆NOSb

Molekulargewicht: 509,02 g/mol

Ausbeute: 87 %

Schmelztemperatur: 138,6 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: δ = 7.4 – 7.51 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.57 – 7.62 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.65 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.98 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.19 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.29 (s, 1H, CH), 8.67 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Py}), 9.06 (d, J = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: δ = 77.29 (CH), 128.37 (C_{Py}), 129.67 (C_{Ph}), 129.83 (C_{Ph}), 130.06 (C_{Ph}), 130.15 (C_{Ph}), 130.71 (C_{Ph}), 130.78 (C_{Ph}), 131.35 (C_{Ph}), 135.28 (C_{Ph}), 145.88 (C_{Py}), 147.56 (C_{Py}), 191.44 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 274,13 [M⁺]; 275,13 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: m/z = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: ν̃ = 2972 (CH), 1703 (C=O), 1638 (C=C), 1493 (Ar), 1342 (CH), 754, 681, 652, 621, 569.

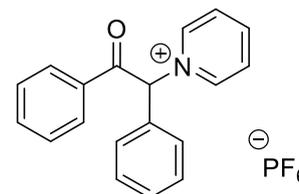
1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (2a PF₆)

Summenformel: C₁₉H₁₆F₆NOP

Molekulargewicht: 419,09 g/mol

Ausbeute: 91 %

Schmelztemperatur: 145,3 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: δ = 7.47 – 7.52 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.54 (d, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.57 – 7.62 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.65 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.98 (d, J = 8.0 Hz,

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 8.17$ (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.29 (s, 1H, CH), 8.66 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Py}), 9.06 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 77.31$ (CH), 128.37 (C_{Py}), 129.67 (C_{Ph}), 129.82 (C_{Ph}), 130.71 (C_{Ph}), 130.78 (C_{Ph}), 131.36 (C_{Ph}), 132.26 (C_{Ph}), 133.87 (C_{Ph}), 135.28 (C_{Ph}), 145.86 (C_{Py}), 147.55 (C_{Py}), 191.44 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1705 (C=O), 1634 (C=C), 1491 (Ar), 1348 (CH), 827 , 754 , 680 , 556 .

1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (2a BF₄)

Summenformel: C₁₉H₁₆BF₄NO

Molekulargewicht: 361,13 g/mol

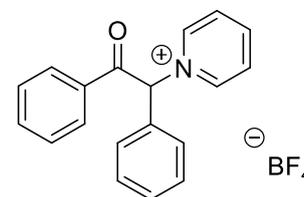
Ausbeute: 76 %

Schmelztemperatur: 75,2 °C

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 7.4 - 7.48$ (m, 3H, CH_{Ph}), 7.49 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), $7.55 - 7.63$ (m, 2H, CH_{Ph}), $7.65 - 7.66$ (m, 1H, CH_{Ph}), 8.04 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.22 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.64 (s, 1H, CH), 8.69 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Py}), 9.19 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 76.95$ (CH), 128.41 (C_{Py}), 129.63 (C_{Ph}), 129.91 (C_{Ph}), 130.66 (C_{Ph}), 130.78 (C_{Ph}), 131.31 (C_{Ph}), 132.43 (C_{Ph}), 133.88 (C_{Ph}), 135.25 (C_{Ph}), 145.84 (C_{Py}), 147.58 (C_{Py}), 191.56 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1687 (C=O), 1630 (C=C), 1449 (Ar), 1358 (CH), 752 , 681 , 567 , 521 .



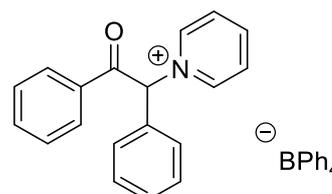
1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetrphenylborat (III) (2a BPh₄)

Summenformel: C₄₃H₃₆BNO

Molekulargewicht: 593,29 g/mol

Ausbeute: 92 %

Schmelztemperatur: 163,3 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 6.80$ (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 6.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.22 – 7.26 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.45 – 7.49 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.52 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.57 – 7.67 (m, 3H, CH_{Ph}), 8.00 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.08 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.30 (s, 1H, CH), 8.54 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Py}), 9.02 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 77.32$ (CH), 128.37 (C_{Py}), 129.67 (C_{Ph}), 129.82 (C_{Ph}), 130.71 (C_{Ph}), 130.78 (C_{Ph}), 131.37 (C_{Ph}), 132.29 (C_{Ph}), 133.86 (C_{Ph}), 135.30 (C_{Ph}), 145.82 (C_{Py}), 147.46 (C_{Py}), 164.00 (C_{Ph}), 164.20 (C_{Ph}), 163.40 (C_{Ph}), 164.59 (C_{Ph}), 191.43 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 274,13$ [M^+]; 275,13 [M-H^+].

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17$ [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 319,17 [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 320,17 [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2972$ (CH), 1691 (C=O), 1633 (C=C), 1477 (Ar), 1341 (CH), 851, 739, 694, 681, 608, 563.

5.5.2 Synthese der 4-Methyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

4-Methyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (2b SbF₆)

Summenformel: C₂₀H₁₈F₆NOSb

Molekulargewicht: 523,03 g/mol

Ausbeute: 88 %

Schmelztemperatur: 167 °C

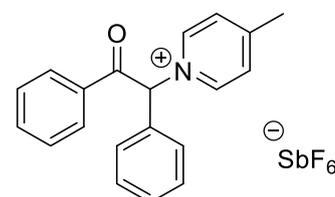
¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: δ = 2.61 (s, 3H, CH₃), 7.47 – 7.48 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.48 – 7.55 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.55 – 7.59 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.65 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.94 – 8.02 (m, 4H, CH_{Ph}/CH_{Py}), 8.21 (s, 1H, CH), 8.88 (d, J = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: δ = 22.10 (CH₃), 76.49 (CH), 128.64 (C_{Py}), 129.66 (C_{Ph}), 129.79 (C_{Ph}), 130.67 (C_{Ph}), 131.24 (C_{Ph}), 132.51 (C_{Ph}), 133.93 (C_{Ph}), 135.23 (C_{Ph}), 144.72 (C_{Py}), 161.26 (C_{Py}), 191.69 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 288,14 [M⁺]; 289,14 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: m/z = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1693 (C=O), 1640 (C=C), 1493 (Ar), 1342 (CH), 741, 689, 652, 631, 599.



4-Methyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (2b PF₆)

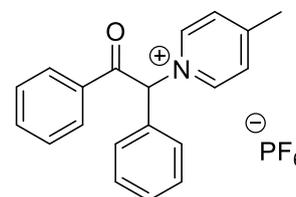
Summenformel: C₂₀H₁₈F₆NOP

Molekulargewicht: 433,10 g/mol

Ausbeute: 86 %

Schmelztemperatur: 181,3 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: δ = 2.61 (s, 3H, CH₃), 7.43 – 7.50 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.47 – 7.57 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.54 – 7.60 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.64 (t, J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.95 – 8.02 (m, 4H, CH_{Ph}/CH_{Py}), 8.19 (s, 1H, CH), 8.88 (d, J = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).



^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 22.08$ (CH_3), 76.53 (CH), 128.63 (C_{Py}), 129.66 (C_{Ph}), 129.78 (C_{Ph}), 130.67 (C_{Ph}), 131.25 (C_{Ph}), 132.49 (C_{Ph}), 133.93 (C_{Ph}), 135.23 (C_{Ph}), 144.72 (C_{Py}), 161.28 (C_{Py}), 191.69 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1703 (C=O), 1634 (C=C), 1491 (Ar), 1348 (CH), 824, 768, 738, 689, 556.

4-Methyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (2b BF_4)

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO}$

Molekulargewicht: 375,14 g/mol

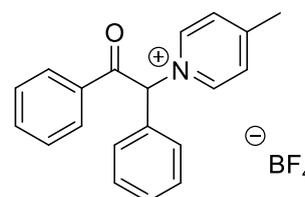
Ausbeute: 74 %

Schmelztemperatur: 122,6 °C

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 2.60$ (s, 3H, CH_3), 7.42 – 7.51 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.52 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.55 – 7.61 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.64 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.94 – 8.02 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ph}}/\text{CH}_{\text{Py}}$), 8.18 (s, 1H, CH), 8.87 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 22.08$ (CH_3), 76.53 (CH), 128.65 (C_{Py}), 129.67 (C_{Ph}), 129.77 (C_{Ph}), 130.67 (C_{Ph}), 131.26 (C_{Ph}), 132.48 (C_{Ph}), 133.92 (C_{Ph}), 135.24 (C_{Ph}), 144.69 (C_{Py}), 161.31 (C_{Py}), 191.69 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1697 (C=O), 1640 (C=C), 1491 (Ar), 1358 (CH), 745, 681, 538, 521.



4-Methyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetrphenylborat (III) (2b BPh_4)

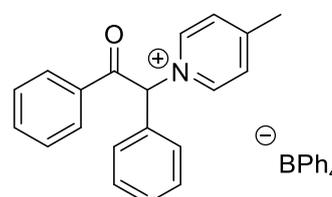
Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{BNO}$

Molekulargewicht: 607,30 g/mol

Ausbeute: 90 %

Schmelztemperatur: 170,6 °C

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 2.54$ (s, 3H, CH_3), 6.79 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 6.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.20 – 7.26 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.44 – 7.47 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.50 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.56 – 7.66 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.89 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.01 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.29 (s, 1H, CH), 8.87 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, CH_{Py}).



^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: δ = 77.32 (CH), 128.37 (C_{Py}), 129.67 (C_{Ph}), 129.82 (C_{Ph}), 130.16 (C_{Ph}), 130.68 (C_{Ph}), 131.25 (C_{Ph}), 132.54 (C_{Ph}), 133.93 (C_{Ph}), 135.25 (C_{Ph}), 144.65 (C_{Py}), 147.13 (C_{Py}), 161.15 (C_{Ph}), 164.00 (C_{Ph}), 164.20 (C_{Ph}), 164.40 (C_{Ph}), 164.59 (C_{Ph}), 191.71 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 288,14 [M^+]; 289,14 [M-H^+].

Negativ-ESI-MS: m/z = 318,17 [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 319,17 [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 320,17 [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1695 (C=O), 1633 (C=C), 1479 (Ar), 1341 (CH), 849, 731, 704, 694, 597, 538.

5.5.3 Synthese der 4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

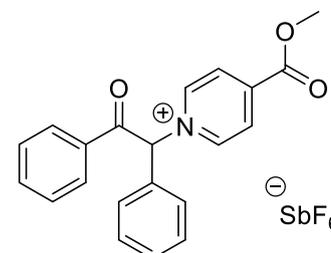
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (2c SbF₆)

Summenformel: C₂₁H₁₈F₆NO₃Sb

Molekulargewicht: 567,02 g/mol

Ausbeute: 91 %

Schmelztemperatur: 151,9 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 3.96 (s, 3H, CH₃), 7.45 – 7.57 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.57 – 7.65 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.66 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.97 – 8.04 (m, 2H, CH_{Ph}), 8.48 (s, 1H, CH), 8.53 (d, J = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.27 (d, J = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 54.37 (CH₃), 77.53 (CH), 128.37 (C_{Py}), 129.67 (C_{Ph}), 129.82 (C_{Ph}), 130.75 (C_{Ph}), 130.83 (C_{Ph}), 131.50 (C_{Ph}), 132.03 (C_{Ph}), 133.81 (C_{Ph}), 135.34 (C_{Ph}), 145.58 (C_{Py}), 146.84 (C_{Py}), 147.39 (C_{Py}), 162.97 (C=O), 191.03 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 332,13 [M⁺]; 333,13 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: m/z = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1741 (C=O Ester), 1705 (C=O), 1638 (C=C), 1493 (Ar), 1342 (CH), 752, 687, 652, 640, 565.

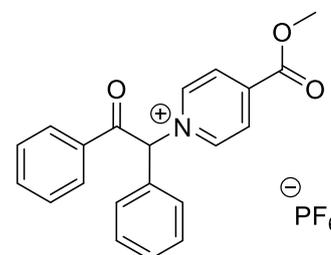
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (2c PF₆)

Summenformel: C₂₁H₁₈F₆NO₃P

Molekulargewicht: 477,09 g/mol

Ausbeute: 93 %

Schmelztemperatur: 181,6 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 3.95 (s, 3H, CH₃), 7.39 – 7.57 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.57 – 7.66 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.66 (t, J = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.96 – 8.02 (m, 2H, CH_{Ph}), 8.41 (s, 1H, CH), 8.53 (d, J = 7.1 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.24 (d, J = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 54.36$ (CH_3), 77.61 (CH), 128.21 (C_{Py}), 129.69 (C_{Ph}), 129.86 (C_{Ph}), 130.77 (C_{Ph}), 130.83 (C_{Ph}), 131.52 (C_{Ph}), 131.99 (C_{Ph}), 133.80 (C_{Ph}), 135.35 (C_{Ph}), 145.61 (C_{Py}), 146.81 (C_{Py}), 147.38 (C_{Py}), 163.03 (C=O), 191.01 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1734 (C=O Ester), 1695 (C=O), 1634 (C=C), 1491 (Ar), 1348 (CH), 828, 762, 748, 683, 556.

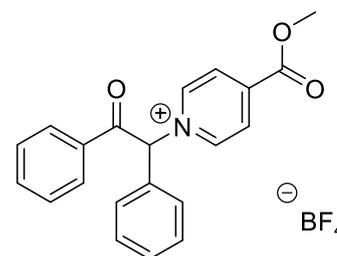
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (2c BF₄)

Summenformel: C₂₁H₁₈BF₄NO₃

Molekulargewicht: 419,13 g/mol

Ausbeute: 75 %

Schmelztemperatur: 78,1 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 3.96$ (s, 3H, CH_3), 7.45 – 7.57 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.57 – 7.64 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.66 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.96 – 8.02 (m, 2H, CH_{Ph}), 8.41 (s, 1H, CH), 8.55 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.24 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 54.39$ (CH_3), 77.61 (CH), 127.45 (C_{Py}), 129.70 (C_{Ph}), 129.86 (C_{Ph}), 130.78 (C_{Ph}), 130.83 (C_{Ph}), 131.53 (C_{Ph}), 131.99 (C_{Ph}), 133.80 (C_{Ph}), 135.36 (C_{Ph}), 145.61 (C_{Py}), 147.38 (C_{Py}), 162.98 (C=O), 191.01 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1732 (C=O Ester), 1695 (C=O), 1633 (C=C), 1491 (Ar), 1358 (CH), 763, 684, 588, 521.

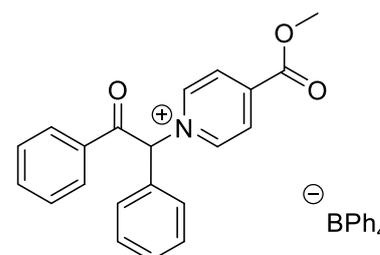
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetrphenylborat (III) (2c BPh₄)

Summenformel: C₄₅H₃₈BNO₃

Molekulargewicht: 651,29 g/mol

Ausbeute: 96 %

Schmelztemperatur: 105 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 3.93$ (s, 3H, CH_3), 6.79 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 6.93 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.19 – 7.25 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.46 – 7.55 (m, 5H, CH_{Ph}),

7.61 – 7.66 (m, 3H, CH_{Ph}), 8.03 (d, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.49 (d, J = 6.2 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.58 (s, 1H, CH), 9.28 (d, J = 6.3 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 54.37 (CH₃), 77.46 (CH), 127.42 (C_{Py}), 129.69 (C_{Ph}), 129.83 (C_{Ph}), 130.75 (C_{Ph}), 130.83 (C_{Ph}), 131.51 (C_{Ph}), 132.06 (C_{Ph}), 133.80 (C_{Ph}), 135.35 (C_{Ph}), 145.47 (C_{Py}), 147.36 (C_{Py}), 164.00 (C_{Ph}), 164.19 (C_{Ph}), 164.26 (C_{Ph}), 164.39 (C_{Ph}), 164.58 (C=O), 191.05 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 332,13 [M⁺]; 333,13 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: m/z = 318,17 [¹⁰B¹²C₂₄¹H₂₀⁻]; 319,17 [¹¹B¹²C₂₄¹H₂₀⁻]; 320,17 [¹¹B¹³C¹²C₂₃¹H₂₀⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1738 (C=O Ester), 1693 (C=O), 1633 (C=C), 1448 (Ar), 1341 (CH), 842, 733, 702, 683, 642, 606, 584.

5.5.4 Synthese der 4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

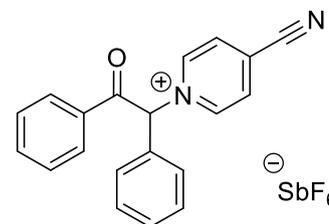
4-Cyano-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (2d SbF₆)

Summenformel: C₂₀H₁₅F₆N₂OSb

Molekulargewicht: 534,01 g/mol

Ausbeute: 89 %

Schmelztemperatur: 215,4 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 7.44 – 7.51 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.52 (t, J = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.61 – 7.69 (m, 3H, CH_{Ph}), 8.01 (d, J = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.67 (s, 1H, CH), 8.73 (d, J = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.46 (d, J = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 77.31 (CH), 128.20 (C_{Py}), 129.68 (C_{Ph}), 129.88 (C_{Ph}), 130.75 (C_{Ph}), 130.83 (C_{Ph}), 131.50 (C_{Ph}), 132.03 (C_{Ph}), 133.81 (C_{Ph}), 135.34 (C_{Ph}), 145.84 (C_{Py}), 147.39 (C_{Py}), 162.97 (CN), 191.03 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 299,12 [M⁺]; 300,12 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: m/z = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1690 (C=O), 1634 (C=C), 1493 (Ar), 1342 (CH), 769, 691, 648, 631, 552.

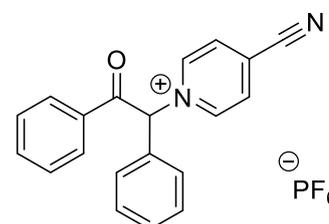
4-Cyano-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (2d PF₆)

Summenformel: C₂₀H₁₅F₆N₂OP

Molekulargewicht: 444,08 g/mol

Ausbeute: 87 %

Schmelztemperatur: 210 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 7.45 – 7.52 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.53 (t, J = 7.8 Hz, 3H, CH_{Ph}), 7.58 – 7.65 (m, 2H, CH_{Ph}), 8.01 (t, J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.99 (d, J = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.39 (s, 1H, CH), 8.71 (d, J = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.36 (d, J = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 77.31$ (CH), 128.20 (C_{Py}), 129.68 (C_{Ph}), 129.88 (C_{Ph}), 130.75 (C_{Ph}), 130.83 (C_{Ph}), 131.50 (C_{Ph}), 132.03 (C_{Ph}), 133.81 (C_{Ph}), 135.34 (C_{Ph}), 145.84 (C_{Py}), 147.39 (C_{Py}), 162.97 (CN), 191.03 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1703 (C=O), 1634 (C=C), 1491 (Ar), 1348 (CH), 824, 787, 765, 683, 556.

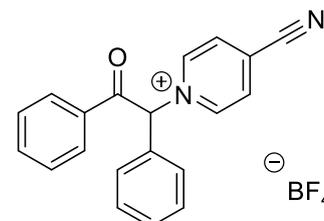
4-Cyano-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (2d BF₄)

Summenformel: C₂₀H₁₅BF₄N₂O

Molekulargewicht: 386,12 g/mol

Ausbeute: 74 %

Schmelztemperatur: 190,2 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 7.44 - 7.53$ (m, 3H, CH_{Ph}), 7.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.57 – 7.65 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.66 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.98 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.38 (s, 1H, CH), 8.71 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.34 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 77.31$ (CH), 128.20 (C_{Py}), 129.68 (C_{Ph}), 129.88 (C_{Ph}), 130.75 (C_{Ph}), 130.83 (C_{Ph}), 131.50 (C_{Ph}), 132.03 (C_{Ph}), 133.81 (C_{Ph}), 135.34 (C_{Ph}), 145.84 (C_{Py}), 147.39 (C_{Py}), 162.97 (CN), 191.03 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1697 (C=O), 1633 (C=C), 1491 (Ar), 1358 (CH), 739, 679, 556, 519.

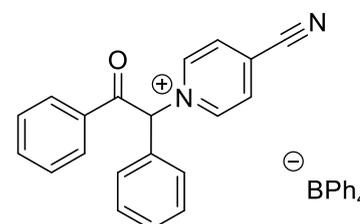
4-Cyano-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetrphenylborat (III) (2d BPh₄)

Summenformel: C₄₄H₃₅BN₂O

Molekulargewicht: 618,28 g/mol

Ausbeute: 91 %

Schmelztemperatur: 175,8 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 6.78$ (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 6.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.18 – 7.24 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{B-Ph}}$), 7.44 – 7.53 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.57 – 7.65 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.66 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.98 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.38 (s, 1H, CH), 8.71 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.34 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: δ = 78.06 (CH), 127.93 (C_{Py}), 129.74 (C_{Ph}), 129.87 (C_{Ph}), 130.74 (C_{Ph}), 130.88 (C_{Ph}), 131.61 (C_{Ph}), 131.90 (C_{Ph}), 133.63 (C_{Ph}), 136.15 (C_{Ph}), 146.55 (C_{Py}), 147.18 (C_{Py}), 164.05 (C_{Ph}), 164.24 (C_{Ph}), 164.44 (C_{Ph}), 164.63 (C_{Ph}), 167.96 (CN), 190.47 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 299,12 [M^+]; 300,12 [M-H^+].

Negativ-ESI-MS: m/z = 318,17 [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 319,17 [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 320,17 [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1701 (C=O), 1633 (C=C), 1450 (Ar), 1341 (CH), 847, 731, 706, 690, 648, 606, 594.

5.5.5 Synthese der 4-Acetyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

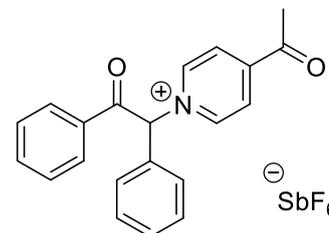
4-Acetyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (2e SbF₆)

Summenformel: C₂₁H₁₈F₆NO₂Sb

Molekulargewicht: 551,03 g/mol

Ausbeute: 86 %

Schmelztemperatur: 99,7 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.72 (s, 3H, CH₃), 7.48 – 7.51 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.54 – 7.57 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.59 – 7.69 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.99 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.39 (s, 1H, CH), 8.51 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.25 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 27.86 (CH₃), 77.47 (CH), 129.10 (C_{Py}), 129.76 (C_{Ph}), 129.86 (C_{Ph}), 130.76 (C_{Ph}), 131.29 (C_{Ph}), 131.46 (C_{Ph}), 132.21 (C_{Ph}), 133.83 (C_{Ph}), 135.34 (C_{Ph}), 145.98 (C_{Py}), 147.42 (C_{Py}), 150.02 (C_{Py}), 191.06 (C=O), 196.02 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 316,14 [M⁺]; 317,14 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1699 (C=O), 1638 (C=C), 1451 (Ar), 1342 (CH), 764, 696, 652, 606, 556.

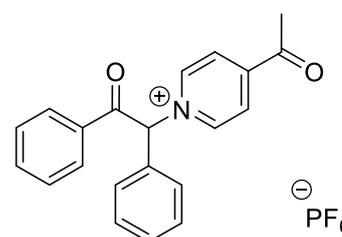
4-Acetyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (2e PF₆)

Summenformel: C₂₁H₁₈F₆NO₂P

Molekulargewicht: 461,10 g/mol

Ausbeute: 89 %

Schmelztemperatur: 111,4 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.72 (s, 3H, CH₃), 7.45 – 7.51 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.50 – 7.61 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.61 – 7.69 (m, 3H, CH_{Ph}), 8.00 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.40 (s, 1H, CH), 8.50 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.26 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 27.83 (CH₃), 77.47 (CH), 129.10 (C_{Py}), 129.70 (C_{Ph}), 129.86 (C_{Ph}), 130.76 (C_{Ph}), 131.29 (C_{Ph}), 131.47 (C_{Ph}), 132.21 (C_{Ph}), 133.83 (C_{Ph}), 135.34 (C_{Ph}), 146.00 (C_{Py}), 147.41 (C_{Py}), 150.02 (C_{Py}), 191.36 (C=O), 196.02 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1699 (C=O), 1634 (C=C), 1450 (Ar), 1348 (CH), 818, 762, 720, 694, 556.

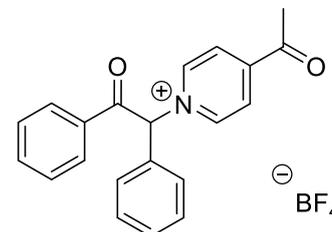
4-Acetyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (2e BF₄)

Summenformel: C₂₁H₁₈BF₄NO₂

Molekulargewicht: 403,14 g/mol

Ausbeute: 70 %

Schmelztemperatur: 102,3 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.72$ (s, 3H, CH₃), 7.45 – 7.51 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.50 – 7.61 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.61 – 7.69 (m, 3H, CH_{Ph}), 8.00 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.40 (s, 1H, CH), 8.50 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.26 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 27.86$ (CH₃), 77.36 (CH), 129.11 (C_{Py}), 129.70 (C_{Ph}), 129.84 (C_{Ph}), 130.75 (C_{Ph}), 131.29 (C_{Ph}), 131.46 (C_{Ph}), 132.25 (C_{Ph}), 133.83 (C_{Ph}), 135.34 (C_{Ph}), 145.89 (C_{Py}), 147.41 (C_{Py}), 150.01 (C_{Py}), 191.58 (C=O), 196.06 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1699 (C=O), 1633 (C=C), 1451 (Ar), 1358 (CH), 764, 696, 569, 521.

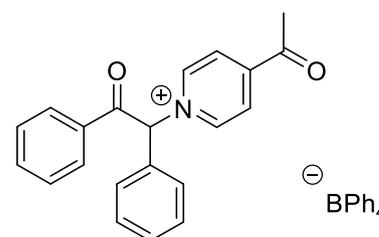
4-Acetyl-1-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (2e BPh₄)

Summenformel: C₄₅H₃₈BNO₂

Molekulargewicht: 635,30 g/mol

Ausbeute: 93 %

Schmelztemperatur: 114,9 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.71$ (s, 3H, CH₃), 7.18 – 7.24 (m, 8H, CH_{Ph}), 6.78 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, CH_{Ph}), 6.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 8H, CH_{Ph}), 7.45 – 7.51 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.50 – 7.61 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.61 – 7.69 (m, 3H, CH_{Ph}), 8.03 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.42 (s, 1H, CH), 8.53 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.27 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 27.91$ (CH₃), 77.29 (CH), 129.13 (C_{Py}), 129.70 (C_{Ph}), 129.90 (C_{Ph}), 130.76 (C_{Ph}), 131.29 (C_{Ph}), 131.45 (C_{Ph}), 132.27 (C_{Ph}), 133.82 (C_{Ph}), 135.34 (C_{Ph}), 146.77 (C_{Py}), 147.37 (C_{Py}), 149.90 (C_{Py}), 164.18 (C_{Ph}), 164.25 (C_{Ph}), 164.38 (C_{Ph}), 164.58 (C_{Ph}), 191.11 (C=O), 195.99 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 316,14 [M^+]; 317,14 [M-H]^+$.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17 [^{10}B^{12}C_{24}^1H_{20}^-]; 319,17 [^{11}B^{12}C_{24}^1H_{20}^-]; 320,17 [^{11}B^{13}C^{12}C_{23}^1H_{20}^-]$.

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2972$ (CH), 1697 (C=O), 1633 (C=C), 1448 (Ar), 1361 (CH), 844, 735, 704, 650, 606, 569.

5.6 Synthesen ausgehend von 2-Bromo-1-(*p*-tolyl)ethan-1-on

5.6.1 Synthese der 1-(2-oxo-2-(*p*-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze

1-(2-oxo-2-(*p*-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (3a SbF₆)

Summenformel: C₁₄H₁₄F₆NOSb

Molekulargewicht: 447,00 g/mol

Ausbeute: 93 %

Schmelztemperatur: 175,4 °C

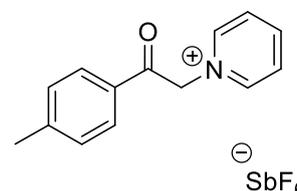
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.41 (s, 3H, CH₃), 6.45 (s, 2H, CH₂), 7.44 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.95 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.24 (dd, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.69 (tt, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.99 (d, ³J = 6.6 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 21.87 (CH₃), 66.82 (CH₂), 128.35 (C_{Py}), 128.92 (C_{Ph}), 130.23 (C_{Ph}), 131.59 (C_{Ph}), 146.06 (C_{Py}), 146.86 (C_{Py}), 190.72 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 212,11 [M⁺]; 213,11 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: m/z = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1692 (C=O), 1638 (C=C), 1491 (Ar), 1334 (CH), 748, 679, 654, 572.



1-(2-oxo-2-(*p*-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (3a PF₆)

Summenformel: C₁₄H₁₄F₆NOP

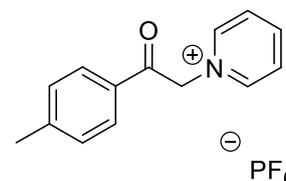
Molekulargewicht: 357,07 g/mol

Ausbeute: 94 %

Schmelztemperatur: 147,3 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.41 (s, 3H, CH₃), 6.44 (s, 2H, CH₂), 7.45 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.95 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.23 (dd, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.69 (tt, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.98 (d, ³J = 6.6 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 21.85 (CH₃), 66.68 (CH₂), 128.34 (C_{Py}), 128.90 (C_{Ph}), 130.23 (C_{Ph}), 131.58 (C_{Ph}), 146.10 (C_{Py}), 146.84 (C_{Py}), 190.71 (C=O).



IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1693 (C=O), 1638 (C=C), 1493 (Ar), 1335 (CH), 828, 785, 747, 679, 556.

1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (3a BF₄)

Summenformel: C₁₄H₁₄BF₄NO

Molekulargewicht: 299,11 g/mol

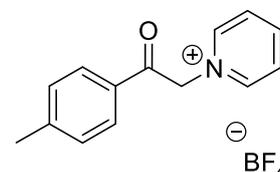
Ausbeute: 84 %

Schmelztemperatur: 152,6 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.40$ (s, 3H, CH₃), 6.47 (s, 2H, CH₂), 7.43 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.94 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.23 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.69 (tt, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.99 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 21.87$ (CH₃), 66.66 (CH₂), 128.34 (C_{Py}), 128.92 (C_{Ph}), 130.22 (C_{Ph}), 131.58 (C_{Ph}), 146.04 (C_{Py}), 146.88 (C_{Py}), 190.75 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2957$ (CH), 1676 (C=O), 1635 (C=C), 1493 (Ar), 1346 (CH), 752, 679, 565, 519.



1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (3a BPh₄)

Summenformel: C₃₈H₃₄BNO

Molekulargewicht: 531,27 g/mol

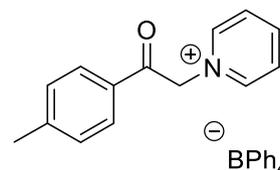
Ausbeute: 99 %

Schmelztemperatur: 186,4 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.39$ (s, 3H, CH₃), 6.46 (s, 2H, CH₂), 6.79 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 4H, CH_{B-Ph}), 6.93 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 8H, CH_{B-Ph}), 7.18 – 7.25 (m, 8H, CH_{B-Ph}), 7.42 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.94 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.13 (dd, ³*J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.58 (tt, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.95 (d, ³*J* = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 21.94$ (CH₃), 66.64 (CH₂), 122.17 (C_{Ph}), 125.91 (C_{Ph}), 125.93 (C_{Ph}), 125.98 (C_{Ph}), 128.28 (C_{Ph}), 128.96 (C_{Ph}), 130.23 (C_{Py}), 131.56 (C_{Ph}), 136.11 (C_{Ph}), 136.14 (C_{Ph}), 146.06 (C_{Py}), 146.79 (C_{Py}), 163.77 (C_{Ph}), 164.16 (C_{Ph}), 164.24 (C_{Ph}), 164.56 (C_{Ph}), 191.69 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 212,11 [M⁺]; 213,11 [M-H]⁺.



Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17$ [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; $319,17$ [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; $320,17$ [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2984$ (CH), 1693 (C=O), 1634 (C=C), 1479 (Ar), 1333 (CH), 847, 735, 706, 675, 606, 559.

5.6.2 Synthese der 4-Methyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze

4-Methyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (3b SbF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₆F₆NOSb

Molekulargewicht: 461,02 g/mol

Ausbeute: 94 %

Schmelztemperatur: 180,1 °C

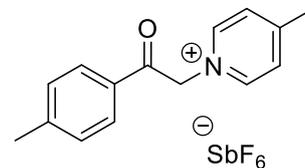
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.40 (s, 3H, CH₃), 2.64 (s, 3H, CH₃), 6.39 (s, 2H, CH₂), 7.43 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.94 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.05 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.83 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 21.87 (CH₃), 22.17 (CH₃), 65.89 (CH₂), 128.63 (CH_{Ph}), 128.90 (CH_{Ph}), 130.21 (CH_{Ph}), 131.63 (CH_{Ph}), 145.75 (CH_{Py}), 160.33 (CH_{Py}), 190.95 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 226,13 [M⁺]; 227,13 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1687 (C=O), 1645 (C=C), 1481 (Ar), 1342 (CH), 748, 652, 638, 567.



4-Methyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (3b PF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₆F₆NOP

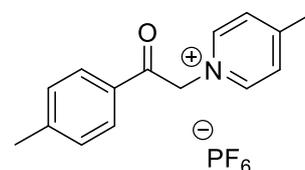
Molekulargewicht: 371,09 g/mol

Ausbeute: 96 %

Schmelztemperatur: 184 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.41 (s, 3H, CH₃), 2.64 (s, 3H, CH₃), 6.33 (s, 2H, CH₂), 7.44 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.93 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.04 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.79 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 21.85 (CH₃), 22.14 (CH₃), 65.88 (CH₂), 128.63 (CH_{Ph}), 128.87 (CH_{Ph}), 130.22 (CH_{Ph}), 131.62 (CH_{Ph}), 146.03 (CH_{Py}), 160.38 (CH_{Py}), 190.90 (C=O).



IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1694 (C=O), 1649 (C=C), 1479 (Ar), 1341 (CH), 822, 745, 706, 667, 556.

4-Methyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (3b BF₄)

Summenformel: C₁₅H₁₆BF₄NO

Molekulargewicht: 313,13 g/mol

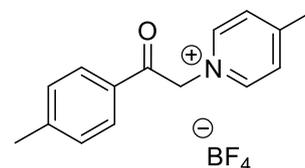
Ausbeute: 77 %

Schmelztemperatur: 146,9 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.40$ (s, 3H, CH₃), 2.63 (s, 3H, CH₃), 6.30 (s, 2H, CH₂), 7.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.02 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.76 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 21.84$ (CH₃), 22.09 (CH₃), 65.85 (CH₂), 128.62 (CH_{Ph}), 128.85 (CH_{Ph}), 130.21 (CH_{Ph}), 131.60 (CH_{Ph}), 146.03 (CH_{Py}), 160.41 (CH_{Py}), 190.91 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1690 (C=O), 1607 (C=C), 1491 (Ar), 1344 (CH), 745, 604, 578, 521.



4-Methyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetrphenylborat (III) (3b BPh₄)

Summenformel: C₃₉H₃₆BNO

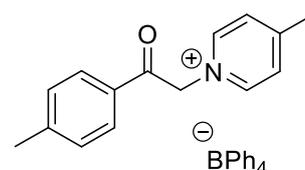
Molekulargewicht: 545,29 g/mol

Ausbeute: 98 %

Schmelztemperatur: 182,3 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.41$ (s, 3H, CH₃), 2.57 (s, 3H, CH₃), 6.27 (s, 2H, CH₂), 6.80 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, CH_{Ph}), 6.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H, CH_{Ph}), 7.19 – 7.27 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.44 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.93 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, CH_{Py}), 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.69 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 21.93$ (CH₃), 22.17 (CH₃), 65.85 (CH₂), 128.62 (CH_{Ph}), 128.90 (CH_{Ph}), 130.25 (CH_{Ph}), 131.62 (CH_{Ph}), 146.04 (CH_{Py}), 160.28 (CH_{Py}), 164.00 (CH_{Ph}), 164.19 (CH_{Ph}), 164.39 (CH_{Ph}), 164.58 (CH_{Ph}), 190.83 (C=O).



Positiv-ESI-MS: $m/z = 226,13 [M^+]; 227,13 [M-H]^+$.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17 [^{10}B^{12}C_{24}^1H_{20}^-]; 319,17 [^{11}B^{12}C_{24}^1H_{20}^-]; 320,17 [^{11}B^{13}C^{12}C_{23}^1H_{20}^-]$.

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2985$ (CH), 1694 (C=O), 1640 (C=C), 1476 (Ar), 1331 (CH), 820, 735, 706, 611, 571.

5.6.3 Synthese der 4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze

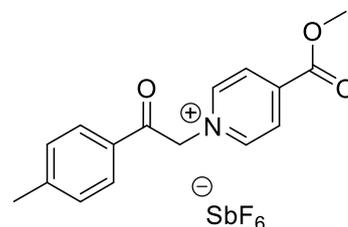
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (3c SbF₆)

Summenformel: C₁₆H₁₆F₆NO₃Sb

Molekulargewicht: 505,01 g/mol

Ausbeute: 89 %

Schmelztemperatur: 123,5 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.42 (s, 3H, CH₃), 3.98 (s, 3H, CH₃), 6.51 (s, 2H, CH₂), 7.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.95 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.62 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.16 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 21.88 (CH₃), 54.38 (CH₃), 67.10 (CH₂), 127.53 (CH_{Ph}), 128.96 (CH_{Ph}), 130.25 (CH_{Ph}), 131.52 (CH_{Ph}), 145.03 (CH_{Py}), 146.15 (CH_{Py}), 148.37 (CH_{Py}), 163.11 (C=O), 190.91 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 270,12 [M⁺]; 271,12 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1730 (C=O Ester), 1699 (C=O), 1647 (C=C), 1467 (Ar), 1348 (CH), 756, 681, 654, 621, 569.

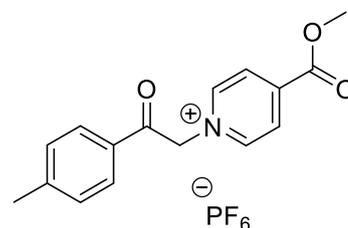
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (3c PF₆)

Summenformel: C₁₆H₁₆F₆NO₃P

Molekulargewicht: 415,08 g/mol

Ausbeute: 91 %

Schmelztemperatur: 194,5 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.41 (s, 3H, CH₃), 3.98 (s, 3H, CH₃), 6.52 (s, 2H, CH₂), 7.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.62 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.17 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Ph}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: $\delta = 21.85$ (CH_3), 54.35 (CH_3), 67.09 (CH_2), 127.52 (CH_{Ph}), 128.95 (CH_{Ph}), 130.24 (CH_{Ph}), 131.52 (CH_{Ph}), 145.02 (CH_{Py}), 146.16 (CH_{Py}), 148.35 (CH_{Py}), 163.10 ($\text{C}=\text{O}$), 190.32 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ Ester), 1694 ($\text{C}=\text{O}$), 1647 ($\text{C}=\text{C}$), 1468 (Ar), 1344 (CH), 828, 781, 754, 687, 556.

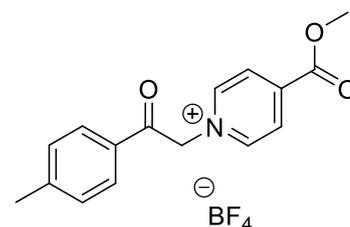
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III)
(**3c BF₄**)

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{NO}_3$

Molekulargewicht: 357,12 g/mol

Ausbeute: 76 %

Schmelztemperatur: 145,7 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 2.41$ (s, 3H, CH_3), 3.98 (s, 3H, CH_3), 6.50 (s, 2H, CH_2), 7.45 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.62 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.15 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_{Ph}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: $\delta = 21.86$ (CH_3), 54.38 (CH_3), 67.09 (CH_2), 127.52 (CH_{Ph}), 128.94 (CH_{Ph}), 130.25 (CH_{Ph}), 131.51 (CH_{Ph}), 145.03 (CH_{Py}), 146.16 (CH_{Py}), 148.36 (CH_{Py}), 163.12 ($\text{C}=\text{O}$), 190.32 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1732 ($\text{C}=\text{O}$ Ester), 1686 ($\text{C}=\text{O}$), 1647 ($\text{C}=\text{C}$), 1464 (Ar), 1294 (CH), 752, 689, 577, 521.

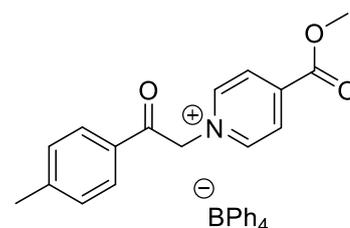
4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III)
(**3c BPh₄**)

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{BNO}_3$

Molekulargewicht: 589,28 g/mol

Ausbeute: 95 %

Schmelztemperatur: 186,6 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 2.41$ (s, 3H, CH_3), 3.96 (s, 3H, CH_3), 6.49 (s, 2H, CH_2), 6.79 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, CH_{Ph}), 6.93 (t, $J = 7.5$ Hz, 8H, CH_{Ph}), 7.18 – 7.25 (m, 8H,

CH_{Ph}), 7.44 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.96 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.57 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.11 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_{Ph}).

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}D_6$) [ppm]: $\delta = 21.94$ (CH_3), 54.37 (CH_3), 67.08 (CH_2), 127.52 (CH_{Ph}), 128.98 (CH_{Ph}), 130.26 (CH_{Ph}), 131.53 (CH_{Ph}), 144.95 (CH_{Py}), 146.15 (CH_{Py}), 148.34 (CH_{Py}), 163.09 (C=O), 164.18 (CH_{Ph}), 164.25 (CH_{Ph}), 164.38 (CH_{Ph}), 164.57 (CH_{Ph}), 190.27 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 270,12$ [M^+]; 271,12 [M-H] $^+$.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17$ [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 319,17 [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 320,17 [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2972$ (CH), 1735 (C=O Ester), 1697 (C=O), 1643 (C=C), 1479 (Ar), 1327 (CH), 847, 735, 710, 681, 665, 611, 529.

5.6.4 Synthese der 4-Cyano-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze

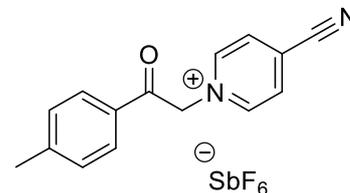
4-Cyano-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (3d SbF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₃F₆N₂OSb

Molekulargewicht: 472,00 g/mol

Ausbeute: 90 %

Schmelztemperatur: 154,4 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.41 (s, 3H, CH₃), 6.54 (s, 2H, CH₂), 7.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.95 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.77 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.27 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 21.90 (CH₃), 67.56 (CH₂), 115.38 (CH_{Ph}), 129.00 (CH_{Ph}), 130.28 (CH_{Ph}), 131.23 (CH_{Ph}), 131.39 (CH_{Ph}), 146.25 (CH_{Py}), 148.21 (CN), 189.90 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 237,10 [M⁺]; 238,11 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1680 (C=O), 1643 (C=C), 1468 (Ar), 1331 (CH), 808, 661, 625, 600, 569.

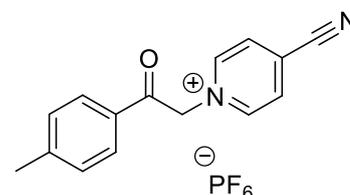
4-Cyano-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (3d PF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₃F₆N₂OP

Molekulargewicht: 382,07 g/mol

Ausbeute: 89 %

Schmelztemperatur: 246,3 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.42 (s, 3H, CH₃), 6.49 (s, 2H, CH₂), 7.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.96 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.76 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.24 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 21.87 (CH₃), 67.55 (CH₂), 115.38 (CH_{Ph}), 128.97 (CH_{Ph}), 130.29 (CH_{Ph}), 131.24 (CH_{Ph}), 131.38 (CH_{Ph}), 146.31 (CH_{Py}), 148.21 (CN), 189.86 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1691 (C=O), 1643 (C=C), 1464 (Ar), 1331 (CH), 824, 785, 741, 705, 552.

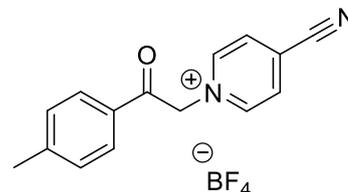
4-Cyano-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (3d BF₄)

Summenformel: C₁₅H₁₃BF₄N₂O

Molekulargewicht: 324,11 g/mol

Ausbeute: 78 %

Schmelztemperatur: 139,8 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.41$ (s, 3H, CH₃), 6.47 (s, 2H, CH₂), 7.45 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.75 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.21 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 21.90$ (CH₃), 67.55 (CH₂), 115.39 (CH_{Ph}), 128.42 (CH_{Ph}), 130.29 (CH_{Ph}), 131.25 (CH_{Ph}), 131.38 (CH_{Ph}), 146.27 (CH_{Py}), 148.20 (CN), 189.87 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1694 (C=O), 143 (C=C), 1454 (Ar), 1333 (CH), 786, 706, 599, 513.

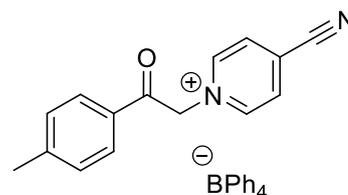
4-Cyano-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (3d BPh₄)

Summenformel: C₃₉H₃₃BN₂O

Molekulargewicht: 556,27 g/mol

Ausbeute: 99 %

Schmelztemperatur: 183,9



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.42$ (s, 3H, CH₃), 6.44 (s, 2H, CH₂), 6.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, CH_{Ph}), 6.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H, CH_{Ph}), 7.19 – 7.26 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.45 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.96 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.63 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.14 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 21.96$ (CH₃), 67.53 (CH₂), 122.14 (CH_{Ph}), 125.28 (CH_{Ph}), 128.32 (CH_{Ph}), 130.31 (CH_{Ph}), 131.39 (CH_{Ph}), 144.95 (CH_{Py}), 146.30

(CH_{Py}), 148.14 (CH_{Py}), 163.42 (CN), 163.81 (CH_{Ph}), 164.01 (CH_{Ph}), 164.21 (CH_{Ph}), 164.60 (CH_{Ph}), 189.81 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 237,10 [M^+]; 238,11 [M-H]^+$.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17 [^{10}B^{12}C_{24}H_{20}^-]; 319,17 [^{11}B^{12}C_{24}H_{20}^-]; 320,17 [^{11}B^{13}C^{12}C_{23}H_{20}^-]$.

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2972$ (CH), 1701 (C=O), 1640 (C=C), 1478 (Ar), 1331 (CH), 843, 739, 708, 683, 665, 608, 567.

5.6.5 Synthese der 4-Acetyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium-Salze

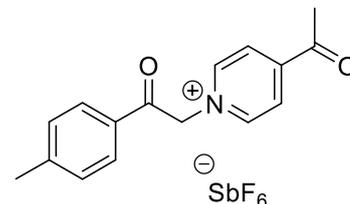
4-Acetyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (3e SbF₆)

Summenformel: C₁₆H₁₆F₆NO₂Sb

Molekulargewicht: 489,01 g/mol

Ausbeute: 96 %

Schmelztemperatur: 138,6 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.43 (s, 3H, CH₃), 2.77 (s, 3H, CH₃), 6.53 (s, 2H, CH₂), 7.47 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.99 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.60 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.21 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 21.83 (CH₃), 27.72 (CH₃), 66.93 (CH₂), 126.23 (CH_{Ph}), 128.95 (CH_{Ph}), 130.26 (CH_{Ph}), 131.52 (CH_{Ph}), 146.23 (CH_{Py}), 148.38 (CH_{Py}), 149.41 (CH_{Py}), 190.37 (C=O), 196.04 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 254,12 [M⁺]; 255,12 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1707 (C=O), 1604 (C=C), 1493 (Ar), 1367 (CH), 700, 652, 613, 590, 567.

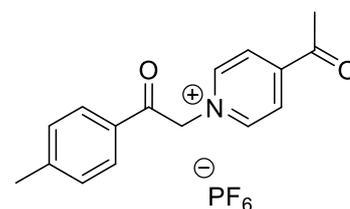
4-Acetyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (3e PF₆)

Summenformel: C₁₆H₁₆F₆NO₂P

Molekulargewicht: 399,08 g/mol

Ausbeute: 97 %

Schmelztemperatur: 142,5 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.76 (s, 3H, CH₃), 6.49 (s, 2H, CH₂), 7.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.59 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.17 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 21.86 (CH₃), 27.83 (CH₃), 66.92 (CH₂), 126.25 (CH_{Ph}), 128.93 (CH_{Ph}), 130.26 (CH_{Ph}), 131.54 (CH_{Ph}), 146.17 (CH_{Py}), 148.35 (CH_{Py}), 149.49 (CH_{Py}), 190.38 (C=O), 196.10 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1705 (C=O), 1643 (C=C), 1464 (Ar), 1339 (CH), 827, 779, 752, 681, 557.

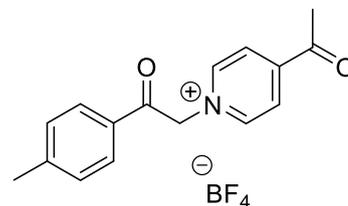
4-Acetyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (3e BF₄)

Summenformel: C₁₆H₁₆BF₄ NO₂

Molekulargewicht: 341,12 g/mol

Ausbeute: 69 %

Schmelztemperatur: 178,9 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.42$ (s, 3H, CH₃), 2.75 (s, 3H, CH₃), 6.48 (s, 2H, CH₂), 7.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.58 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.16 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 21.88$ (CH₃), 27.85 (CH₃), 66.92 (CH₂), 126.25 (CH_{Ph}), 128.93 (CH_{Ph}), 130.27 (CH_{Ph}), 131.52 (CH_{Ph}), 146.16 (CH_{Py}), 148.34 (CH_{Py}), 149.46 (CH_{Py}), 190.41 (C=O), 196.17 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1701 (C=O), 1686 (C=C), 1491 (Ar), 1367 (CH), 756, 698, 578, 521.

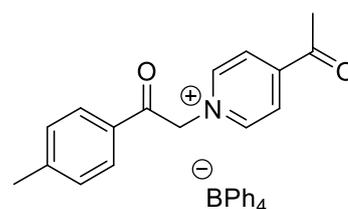
4-Acetyl-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (3e BPh₄)

Summenformel: C₄₀H₃₆BNO₂

Molekulargewicht: 573,28 g/mol

Ausbeute: 98 %

Schmelztemperatur: 194,3 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 2.41$ (s, 3H, CH₃), 2.73 (s, 3H, CH₃), 6.44 (s, 2H, CH₂), 6.77 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, CH_{Ph}), 6.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 8H, CH_{Ph}), 7.14 – 7.20 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.45 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.55 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.11 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, CH_{Ph}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 21.92$ (CH₃), 27.92 (CH₃), 66.92 (CH₂), 126.25 (CH_{Ph}), 128.93 (CH_{Ph}), 130.27 (CH_{Ph}), 131.52 (CH_{Ph}), 146.16 (CH_{Py}), 148.34 (CH_{Py}),

149.46 (CH_{Py}), 163.34 (CH_{Ph}), 163.73 (CH_{Ph}), 164.13 (CH_{Ph}), 164.52 (CH_{Ph}), 190.41 (C=O), 196.17 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 254,12 [M^+]; 255,12 [M-H]^+$.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17 [^{10}B^{12}C_{24}H_{20}^-]; 319,17 [^{11}B^{12}C_{24}H_{20}^-]; 320,17 [^{11}B^{13}C^{12}C_{23}H_{20}^-]$.

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2972$ (CH), 1697 (C=O), 1638 (C=C), 1479 (Ar), 1362 (CH), 864, 735, 706, 683, 662, 608, 567.

5.7 Synthesen ausgehend von 2-Bromo-1-phenylpropan-1-on

5.7.1 Synthese der 1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium-Salze

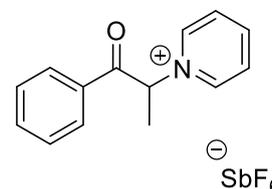
1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (4a SbF₆)

Summenformel: C₁₄H₁₄F₆NOSb

Molekulargewicht: 447,00 g/mol

Ausbeute: 75 %

Schmelztemperatur: 137,4 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.94 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 6.95 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.63 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.75 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.21 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.68 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, CH_{Py}), 9.14 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 18.92 (CH₃), 70.94 (CH), 128.03 (C_{Py}), 129.68 (C_{Ph}), 129.74 (C_{Ph}), 133.40 (C_{Ph}), 135.25 (C_{Ph}), 145.89 (C_{Py}), 147.18 (C_{Py}), 194.08 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 212,11 [M⁺]; 213,11 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1694 (C=O), 1636 (C=C), 1491 (Ar), 1283 (CH), 758, 689, 654, 629, 556.

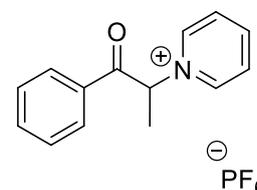
1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (4a PF₆)

Summenformel: C₁₄H₁₄F₆NOP

Molekulargewicht: 357,07 g/mol

Ausbeute: 73 %

Schmelztemperatur: 144,7 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.94 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 6.94 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.63 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.75 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.21 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.67 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, CH_{Py}), 9.14 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: $\delta = 18.89$ (CH_3), 70.94 (CH), 128.02 (C_{Py}), 129.68 (C_{Ph}), 129.74 (C_{Ph}), 133.40 (C_{Ph}), 135.25 (C_{Ph}), 145.87 (C_{Py}), 147.17 (C_{Py}), 194.09 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1694 ($\text{C}=\text{O}$), 1634 ($\text{C}=\text{C}$), 1491 (Ar), 1283 (CH), 826, 760, 741, 687, 556.

1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (4a BF_4)

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{NO}$

Molekulargewicht: 299,11 g/mol

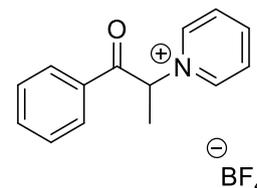
Ausbeute: 54 %

Schmelztemperatur: 179,9 °C

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 1.92$ (d, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 6.92 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH), 7.62 (t, $J = 8.0, 7.5$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.74 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.06 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.20 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.66 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Py}), 9.11 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: $\delta = 18.88$ (CH_3), 70.95 (CH), 128.03 (C_{Py}), 129.66 (C_{Ph}), 129.74 (C_{Ph}), 133.38 (C_{Ph}), 135.26 (C_{Ph}), 145.84 (C_{Py}), 147.20 (C_{Py}), 194.12 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1693 ($\text{C}=\text{O}$), 1633 ($\text{C}=\text{C}$), 1491 (Ar), 1358 (CH), 760, 687, 569, 521.



1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (4a BPh_4)

Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{BNO}$

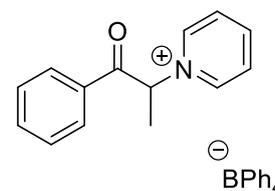
Molekulargewicht: 531,27 g/mol

Ausbeute: 89 %

Schmelztemperatur: 186,3 °C

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: $\delta = 1.91$ (d, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 6.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, CH_{Ph}), 6.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 9H, CH, CH_{Ph}), 7.20 – 7.26 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.62 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.73 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.09 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.13 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.56 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Py}), 9.10 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: $\delta = 18.95$ (CH_3), 70.93 (CH), 122.14 (C_{Ph}), 125.89 (C_{Ph}), 125.92 (C_{Ph}), 125.94 (C_{Ph}), 125.97 (C_{Ph}), 128.01 (C_{Py}), 129.70 (C_{Ph}), 129.76 (C_{Ph}),



133.40 (C_{Ph}), 135.27 (C_{Ph}), 145.84 (C_{Py}), 147.12 (C_{Py}), 163.40 (C_{Ph}), 163.72 (C_{Ph}), 163.79 (C_{Ph}), 163.87 (C_{Ph}), 164.19 (C_{Ph}), 164.27 (C_{Ph}), 164.58 (C_{Ph}), 194.05 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 212,11 [M^+]; 213,11 [M-H]^+$.

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17 [^{10}B^{12}C_{24}H_{20}^-]; 319,17 [^{11}B^{12}C_{24}H_{20}^-]; 320,17 [^{11}B^{13}C^{12}C_{23}H_{20}^-]$.

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2972$ (CH), 1695 (C=O), 1626 (C=C), 1481 (Ar), 1341 (CH), 847, 735, 712, 687, 665, 611, 584.

5.7.2 Synthese der 4-Methyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium-Salze

4-Methyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V)

(4b SbF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₆F₆NOSb

Molekulargewicht: 461,02 g/mol

Ausbeute: 77 %

Schmelztemperatur: 132,6 °C

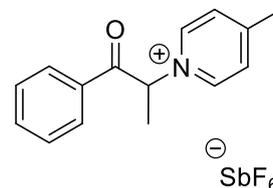
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.91 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 2.63 (s, 3H, CH₃), 6.91 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.62 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.73 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.02 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.08 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.99 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 18.83 (CH₃), 22.02 (CH₃), 70.13 (CH), 128.35 (CH_{Ph}), 129.60 (CH_{Ph}), 129.75 (CH_{Ph}), 133.33 (CH_{Ph}), 135.27 (CH_{Ph}), 144.55 (CH_{Py}), 160.87 (CH_{Py}), 194.38 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 226,13 [M⁺]; 227,13 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1694 (C=O), 1641 (C=C), 1478 (Ar), 1289 (CH), 770, 698, 652, 623, 542.



4-Methyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (4b PF₆)

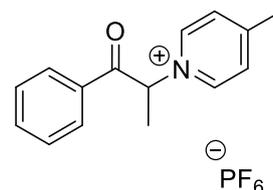
Summenformel: C₁₅H₁₆F₆NOP

Molekulargewicht: 371,09 g/mol

Ausbeute: 79 %

Schmelztemperatur: 136,5 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.88 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 2.61 (s, 3H, CH₃), 6.81 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.60 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.72 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}),



7.97 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.04 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.90 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 18.80$ (CH₃), 21.98 (CH₃), 70.13 (CH), 128.34 (CH_{Ph}), 129.59 (CH_{Ph}), 129.75 (CH_{Ph}), 133.31 (CH_{Ph}), 135.28 (CH_{Ph}), 144.51 (CH_{Py}), 160.90 (CH_{Py}), 194.37 (C=O).

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1685 (C=O), 1641 (C=C), 1478 (Ar), 1288 (CH), 826, 764, 743, 683, 556.

4-Methyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (4b BF₄)

Summenformel: C₁₅H₁₆BF₄NO

Molekulargewicht: 313,13 g/mol

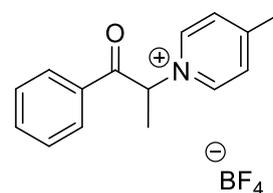
Ausbeute: 61 %

Schmelztemperatur: 153 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 1.88$ (d, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 2.62 (s, 3H, CH₃), 6.82 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH), 7.61 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.73 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.01 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.04 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}), 8.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 18.78$ (CH₃), 21.97 (CH₃), 70.13 (CH), 128.32 (CH_{Ph}), 129.60 (CH_{Ph}), 129.73 (CH_{Ph}), 133.31 (CH_{Ph}), 135.28 (CH_{Ph}), 144.68 (CH_{Py}), 160.90 (CH_{Py}), 194.37 (C=O).

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1703 (C=O), 1633 (C=C), 1491 (Ar), 1358 (CH), 756, 679, 569, 521.



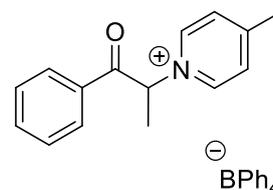
4-Methyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (4b BPh₄)

Summenformel: C₃₉H₃₆BNO

Molekulargewicht: 545,29 g/mol

Ausbeute: 91 %

Schmelztemperatur: 174 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: δ = 1.83 (d, J = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 2.56 (s, 3H, CH₃), 6.70 (q, J = 7.4 Hz, 1H, CH), 6.74 (t, J = 7.3 Hz, 4H, CH_{Ph}), 6.87 (t, J = 7.4 Hz, 8H, CH_{Ph}), 7.07 – 7.14 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.61 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.69 (t, J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.89 (d, J = 6.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.00 (d, J = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}), 8.77 (d, J = 6.8 Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: δ = 18.80 (CH₃), 22.03 (CH₃), 70.15 (CH), 122.30 (CH_{Ph}), 125.94 (CH_{Ph}), 125.97 (CH_{Ph}), 125.99 (CH_{Ph}), 126.01 (CH_{Ph}), 128.38 (CH_{Ph}), 129.53 (CH_{Ph}), 129.81 (CH_{Ph}), 133.12 (CH_{Ph}), 135.41 (CH_{Ph}), 144.68 (CH_{Py}), 161.03 (CH_{Py}), 163.22 (CH_{Ph}), 163.61 (CH_{Ph}), 164.00 (CH_{Ph}), 164.40 (CH_{Ph}), 194.37 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 226,13 [M^+]; 227,13 [M-H^+].

Negativ-ESI-MS: m/z = 318,17 [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 319,17 [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 320,17 [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2980 (CH), 1693 (C=O), 1640 (C=C), 1474 (Ar), 1375 (CH), 841, 733, 698, 667, 638, 611, 542.

5.7.3 Synthese der 4-(Methoxycarbonyl)-1-(2-oxo-2-(p-tolyl)ethyl)-pyridin-1-ium -Salze

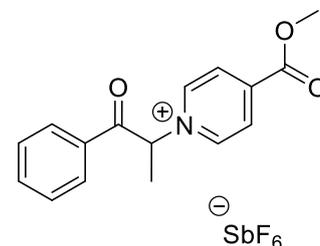
4-(Methoxycarbonyl)-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V) (4c SbF₆)

Summenformel: C₁₆H₁₆F₆NO₃Sb

Molekulargewicht: 505,01 g/mol

Ausbeute: 82 %

Schmelztemperatur: 127,1 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.95 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 3.98 (s, 3H, CH₃), 7.09 (q, *J* = 7.3 Hz, 1H, CH), 7.63 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.75 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.56 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.30 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 19.08 (CH₃), 54.37 (CH₃), 72.81 (CH), 127.75 (CH_{Ph}), 128.96 (CH_{Ph}), 130.64 (CH_{Ph}), 131.41 (CH_{Ph}), 135.29 (CH_{Ph}), 145.26 (CH_{Py}), 147.50 (CH_{Py}), 163.12 (C=O), 193.60 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 270,12 [M⁺]; 271,12 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1745 (C=O Ester), 1694 (C=O), 1638 (C=C), 1451 (Ar), 1292 (CH), 748, 706, 654, 621, 573.

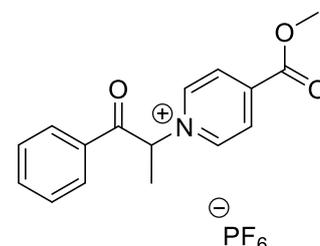
4-(Methoxycarbonyl)-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V) (4c PF₆)

Summenformel: C₁₆H₁₆F₆NO₃P

Molekulargewicht: 415,08 g/mol

Ausbeute: 84 %

Schmelztemperatur: 148 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.96 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 3.99 (s, 3H, CH₃), 7.07 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.64 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}),

8.09 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.58 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.33 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 19.04$ (CH₃), 54.36 (CH₃), 73.60 (CH), 127.76 (CH_{Ph}), 129.09 (CH_{Ph}), 129.75 (CH_{Ph}), 133.30 (CH_{Ph}), 135.30 (CH_{Ph}), 145.30 (CH_{Py}), 147.48 (CH_{Py}), 163.13 (C=O), 193.60 (C=O).

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1743 (C=O Ester), 1694 (C=O), 1634 (C=C), 1451 (Ar), 1294 (CH), 827, 775, 748, 685, 556.

4-(Methoxycarbonyl)-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium

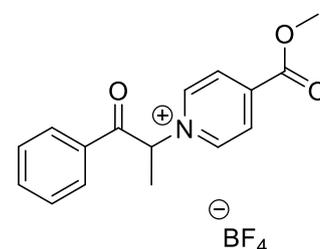
Tetrafluoroborat (III) (4c BF₄)

Summenformel: C₁₆H₁₆BF₄NO₃

Molekulargewicht: 357,12 g/mol

Ausbeute: 42 %

Schmelztemperatur: 165 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 1.93$ (d, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 3.97 (s, 3H, CH₃), 7.02 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H, CH), 7.63 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.75 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.06 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.55 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.29 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 19.25$ (CH₃), 54.37 (CH₃), 71.48 (CH), 127.01 (CH_{Ph}), 129.07 (CH_{Ph}), 129.83 (CH_{Ph}), 133.31 (CH_{Ph}), 135.29 (CH_{Ph}), 145.06 (CH_{Py}), 147.62 (CH_{Py}), 163.07 (C=O), 193.75 (C=O).

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1735 (C=O Ester), 1703 (C=O), 1633 (C=C), 1491 (Ar), 1358 (CH), 756, 679, 569, 521.

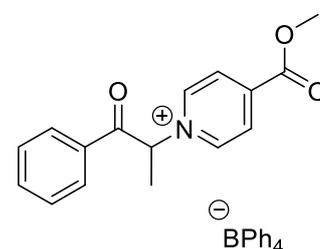
4-(Methoxycarbonyl)-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium

Tetraphenylborat (III) (4c BPh₄)

Summenformel: C₄₀H₃₆BNO₃

Molekulargewicht: 589,28 g/mol

Ausbeute: 87 %



Schmelztemperatur: 186 °C

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: δ = 1.94 (d, J = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 3.97 (s, 3H, CH₃), 6.79 (t, J = 7.3 Hz, 4H, CH_{Ph}), 6.93 (t, J = 7.4 Hz, 8H, CH_{Ph}), 7.08 (q, J = 7.5 Hz, 1H, CH), 7.17 – 7.23 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.62 (t, J = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.74 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.10 (d, J = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.55 (d, J = 6.3 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.32 (d, J = 6.9 Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: δ = 19.10 (CH₃), 54.39 (CH₃), 71.47 (CH), 127.08 (CH_{Ph}), 129.11 (CH_{Ph}), 129.76 (CH_{Ph}), 133.31 (CH_{Ph}), 135.31 (CH_{Ph}), 145.23 (CH_{Py}), 147.49 (CH_{Py}), 163.12 (C=O), 163.38 (CH_{Ph}), 163.70 (CH_{Ph}), 163.78 (CH_{Ph}), 163.85 (CH_{Ph}), 164.17 (CH_{Ph}), 164.25 (CH_{Ph}), 164.38 (CH_{Ph}), 164.56 (CH_{Ph}), 193.58 (C=O).

Positiv-ESI-MS: 270,12 [M⁺]; 271,12 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: m/z = 318,17 [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 319,17 [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 320,17 [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1736 (C=O Ester), 1703 (C=O), 1639 (C=C), 1462 (Ar), 1296 (CH), 864, 737, 708, 683, 665, 608, 573.

5.7.4 Synthese der 4-Cyano-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

4-Cyano-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V)

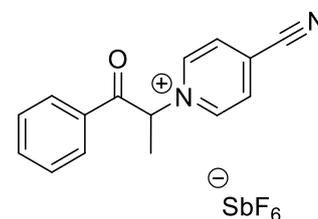
(4d SbF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₃F₆N₂OSb

Molekulargewicht: 472,00 g/mol

Ausbeute: 79 %

Schmelztemperatur: 166,1 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.94 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 7.03 (q, *J* = 7.3 Hz, 1H, CH), 7.64 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.77 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.41 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 19.02 (CH₃), 72.02 (CH₂), 115.35 (CH_{Ph}), 128.60 (CH_{Ph}), 129.75 (CH_{Ph}), 130.83 (CH_{Ph}), 133.13 (CH_{Ph}), 135.41 (CH_{Py}), 147.45 (CN), 193.14 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 237,10 [M⁺]; 238,11 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1703 (C=O), 1643 (C=C), 1470 (Ar), 1342 (CH), 758, 704, 657, 625, 561.

4-Cyano-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V)

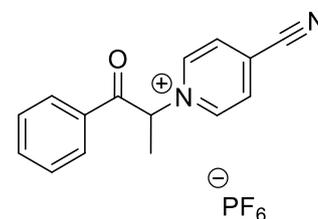
(4d PF₆)

Summenformel: C₁₅H₁₃F₆N₂OP

Molekulargewicht: 382,07 g/mol

Ausbeute: 80 %

Schmelztemperatur: 219,3 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.94 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 7.05 (q, *J* = 7.3 Hz, 1H, CH), 7.64 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.77 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.42 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) [ppm]: $\delta = 19.01$ (CH_3), 71.99 (CH_2), 115.34 (CH_{Ph}), 128.59 (CH_{Ph}), 129.75 (CH_{Ph}), 130.82 (CH_{Ph}), 133.14 (CH_{Ph}), 135.39 (CH_{Py}), 147.46 (CN), 193.14 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1701 (C=O), 1645 (C=C), 1470 (Ar), 1348 (CH), 826, 792, 781, 687, 556.

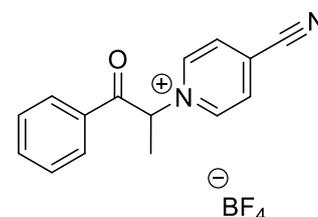
4-Cyano-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (4d BF_4)

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$

Molekulargewicht: 324,11 g/mol

Ausbeute: 39 %

Schmelztemperatur: 128,2 °C



^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) [ppm]: $\delta = 1.95$ (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 7.05 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H, CH), 7.61 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.73 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.81 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.62 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) [ppm]: $\delta = 19.01$ (CH_3), 71.99 (CH_2), 115.34 (CH_{Ph}), 128.59 (CH_{Ph}), 129.75 (CH_{Ph}), 130.82 (CH_{Ph}), 133.14 (CH_{Ph}), 135.39 (CH_{Py}), 147.46 (CN), 193.14 (C=O).

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2980$ (CH), 1680 (C=O), 1601 (C=C), 1495 (Ar), 1358 (CH), 756, 683, 569, 523.

4-Cyano-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III)

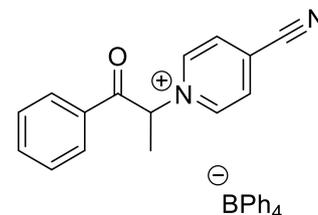
(4d BPh_4)

Summenformel: $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{O}$

Molekulargewicht: 556,27 g/mol

Ausbeute: 91 %

Schmelztemperatur: 160,4 °C



^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) [ppm]: $\delta = 1.95$ (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 6.74 – 6.82 (m, 4H, CH_{Ph}), 6.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 8H, CH_{Ph}), 7.05 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H, CH), 7.18 – 7.25 (m, 8H,

CH_{Ph}), 7.61 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.73 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.81 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.62 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}D_6$) [ppm]: $\delta = 19.07$ (CH_3), 71.96 (CH_2), 115.32 (CH_{Ph}), 128.88 (CH_{Ph}), 129.76 (CH_{Ph}), 130.79 (CH_{Ph}), 133.42 (CH_{Ph}), 135.10 (CH_{Py}), 147.46 (CN), 164.12 (CH_{Ph}), 164.18 (CH_{Ph}), 164.25 (CH_{Ph}), 164.38 (CH_{Ph}), 164.58 (CH_{Ph}), 193.14 (C=O).

Positiv-ESI-MS: $m/z = 237,10$ [M^+]; 238,11 [M-H^+].

Negativ-ESI-MS: $m/z = 318,17$ [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 319,17 [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 320,17 [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2972$ (CH), 1701 (C=O), 1637 (C=C), 1479 (Ar), 1341 (CH), 847, 737, 706, 683, 665, 606, 561.

5.7.5 Synthese der 4-Acetyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridin-1-ium-Salze

4-Acetyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluoroantimonat (V)

(4e SbF₆)

Summenformel: C₁₆H₁₆F₆NO₂Sb

Molekulargewicht: 489,01 g/mol

Ausbeute: 74 %

Schmelztemperatur: 105,6 °C

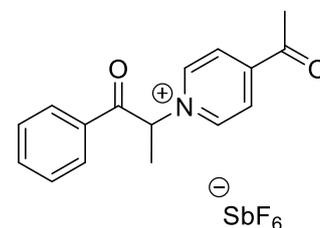
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.96 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 2.76 (s, 3H, CH₃), 7.06 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.64 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.56 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.35 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: δ = 19.06 (CH₃), 27.96 (CH₃), 71.33 (CH), 125.81 (CH_{Ph}), 129.75 (CH_{Ph}), 133.33 (CH_{Ph}), 135.29 (CH_{Ph}), 147.48 (CH_{Py}), 149.85 (CH_{Py}), 193.71 (C=O), 196.30 (C=O).

Positiv-ESI-MS: *m/z* = 254,12 [M⁺]; 255,12 [M-H]⁺.

Negativ-ESI-MS: *m/z* = 234,89 [¹²¹SbF₆⁻]; 236,89 [¹²³SbF₆⁻].

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2972 (CH), 1693 (C=O), 1641 (C=C), 1464 (Ar), 1364 (CH), 774, 698, 652, 627, 558.



4-Acetyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphat (V)

(4e PF₆)

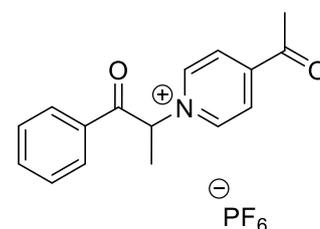
Summenformel: C₁₆H₁₆F₆NO₂P

Molekulargewicht: 399,08 g/mol

Ausbeute: 70 %

Schmelztemperatur: 111,6 °C

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 1.96 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 2.76 (s, 3H, CH₃), 7.10 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.64 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.76 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, CH_{Ph}),



8.10 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.56 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.36 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 19.06$ (CH₃), 27.96 (CH₃), 71.33 (CH), 125.81 (CH_{Ph}), 129.75 (CH_{Ph}), 133.33 (CH_{Ph}), 135.29 (CH_{Ph}), 147.48 (CH_{Py}), 149.85 (CH_{Py}), 193.71 (C=O), 196.30 (C=O).

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1701 (C=O), 1645 (C=C), 1469 (Ar), 1361 (CH), 820, 795, 779, 685, 554.

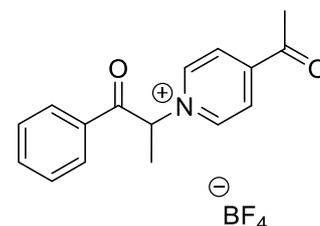
4-Acetyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Tetrafluoroborat (III) (4e BF₄)

Summenformel: C₁₆H₁₆BF₄ NO₂

Molekulargewicht: 341,12 g/mol

Ausbeute: 36 %

Schmelztemperatur: 196 °C



¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) [ppm]: $\delta = 1.92$ (d, $J = 7.7$ Hz, 3H, CH₃), 2.73 (s, 3H, CH₃), 7.02 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H, CH), 7.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.72 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.02 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.50 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, CH_{Py}), 9.30 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, CH_{Py}).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*D*₆) [ppm]: $\delta = 19.13$ (CH₃), 28.05 (CH₃), 71.34 (CH), 125.82 (CH_{Ph}), 129.75 (CH_{Ph}), 133.33 (CH_{Ph}), 135.29 (CH_{Ph}), 147.46 (CH_{Py}), 150.79 (CH_{Py}), 193.80 (C=O), 196.39 (C=O).

IR (298 K) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 2968$ (CH), 1691 (C=O), 1640 (C=C), 1450 (Ar), 1366 (CH), 771, 698, 590, 521.

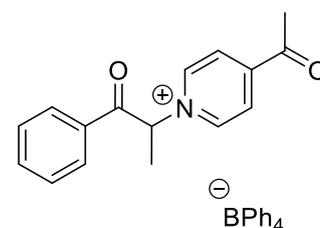
4-Acetyl-1-(1-oxo-1-phenylpropan-2-yl)pyridin-1-ium Tetraphenylborat (III) (4e BPh₄)

Summenformel: C₄₀H₃₆BNO₂

Molekulargewicht: 573,28 g/mol

Ausbeute: 87 %

Schmelztemperatur: 175,4 °C



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) [ppm]: δ = 1.94 (d, J = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 2.74 (s, 3H, CH₃), 6.79 (t, J = 7.2 Hz, 4H, CH_{Ph}), 6.93 (t, J = 7.4 Hz, 8H, CH_{Ph}), 7.14 – 7.24 (m, 9H, CH, CH_{Ph}), 7.62 (t, J = 7.4 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.74 (t, J = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 8.11 (d, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.52 (d, J = 6.3 Hz, 2H, CH_{Py}), 9.38 (d, J = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- D_6) [ppm]: δ = 19.04 (CH₃), 28.08 (CH₃), 71.33 (CH), 125.83 (CH_{Ph}), 129.77 (CH_{Ph}), 133.43 (CH_{Ph}), 135.30 (CH_{Ph}), 147.49 (CH_{Py}), 149.77 (CH_{Py}), 164.17 (CH_{Ph}), 164.24 (CH_{Ph}), 164.37 (CH_{Ph}), 164.56 (CH_{Ph}), 164.56 (CH_{Ph}), 193.73 (C=O), 196.28 (C=O).

Positiv-ESI-MS: m/z = 254,12 [M^+]; 255,12 [M-H^+].

Negativ-ESI-MS: m/z = 318,17 [$^{10}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 319,17 [$^{11}\text{B}^{12}\text{C}_{24}^1\text{H}_{20}^-$]; 320,17 [$^{11}\text{B}^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{23}^1\text{H}_{20}^-$].

IR (298 K) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2995 (CH), 1703 (C=O), 1636 (C=C), 1448 (Ar), 1359 (CH), 843, 737, 708, 696, 646, 608, 582.

6 Literaturverzeichnis

- [1] *DIN EN 923:2016-03 Klebstoffe - Benennungen und Definitionen; Deutsche Fassung EN 923:2015.*
- [2] G. Habenicht, *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, **2009**.
- [3] *DIN EN 1465:2009-07 Klebstoffe - Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen; Deutsche Fassung EN 1465:2009.*
- [4] B. V. Deryagin, *Adhesion of Solids*, Springer US, **2012**.
- [5] E. Helfand, Y. Tagami, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1812.
- [6] L. F. M. Da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams, *Handbook of Adhesion Technology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [7] S. S. Voyutskii, *Autohesion and adhesion of high polymers*, Wiley, **1963**.
- [8] J. W. McBain, D. G. Hopkins, *J. Phys. Chem.* **1925**, *29*, 188.
- [9] D. Symietz, A. Lutz, *Strukturkleben im Fahrzeugbau : Eigenschaften, Anwendungen und Leistungsfähigkeit eines neuen Fügeverfahrens*, [Landsberg/Lech]: Verl. Moderne Industrie, **2006**.
- [10] a) W. R. Ashcroft in *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer, Dordrecht, **1993**, pp. 37–71; b) Y. G. Lin, H. Sautereau, J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 685; c) D. A. Unruh, S. J. Pastine, J. C. Moreton, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6318.
- [11] N. Bouillon, J.-P. Pascault, L. Tighzert, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1403.
- [12] J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1307.
- [13] K. Takuma, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **1993**, *26*, 862.
- [14] J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 977.
- [15] Y. Yagci, I. Reetz, *Prog. Polym. Sci. (Oxford)* **1998**, *23*, 1485.
- [16] B. Gnauck, P. Fründt, *Einstieg in die Kunststoffchemie*, Hanser, München, **1991**.
- [17] B. Ellis (Ed.) *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Blackie Academic & Professional, London, New York, **1993**.
- [18] a) Marco Holst, *Reaktionsschwindigkeit von Epoxidharz-Systemen*, **2001**; b) C. Verma, L. O. Olasunkanmi, E. D. Akpan, M. A. Quraishi, O. Dagdag, M. El Gouri, E.-S. M. Sherif, E. E. Ebenso, *Reac. and Funct. Polym.* **2020**, *156*, 104741; c) H. Wei, J. Xia, W. Zhou, L. Zhou, G. Hussain, Q. Li, K. Ostrikov, *Compos. B. Eng.* **2020**, *193*, 108035; d) Q. Xiang, F. Xiao, *Constr. Build. Mater.* **2020**, *235*, 117529; e) W. Sun, T. Wu, L. Wang, Z. Yang, T. Zhu, C. Dong, G. Liu, *Compos. B. Eng.* **2019**, *173*, 106916.
- [19] E. Takahashi, F. Sanda, T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 3470.
- [20] W. Brockmann, *Klebtechnik: Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*, John Wiley & Sons, **2005**.
- [21] T. Blumenstock, *Analyse der Eigenspannungen während der Aushärtung von Epoxidharzmassen*, **2003**.

- [22] A. Groß, *Modellreaktionen zum Aushärtungsverhalten von Epoxidharz-Klebstoffen*, **1987**.
- [23] T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, L. Leibler, *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2016**, 62, 126.
- [24] M. S. Heise, G. C. Martin, *Macromolecules* **1989**, 22, 99.
- [25] V. Jíšová, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 34, 2547.
- [26] K. Dušek, S. Luňák, L. Matějka, *Polym. Bull.* **1982**, 7, 145.
- [27] J. Rocks, L. Rintoul, F. Vohwinkel, G. George, *Polymer* **2004**, 45, 6799.
- [28] L. Matějka, S. Pokorný, K. Dušek, *Makromol. Chem.* **1985**, 186, 2025.
- [29] J. J. Harris, S. C. Temin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, 10, 523.
- [30] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5083.
- [31] Y. Yagci, W. Schnabel, *Angew. Macromol. Chem.* **1999**, 270, 38.
- [32] a) S. Penczek, P. Kubisa, R. Szymański, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, 3, 203; b) E. Spyrou, *Prog. Org. Coat.* **2001**, 43, 25; c) X. Fernández-Francos, J. M. Salla, A. Cadenato, J. M. Morancho, A. Mantecón, A. Serra, X. Ramis, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, 45, 16; d) P. Kubisa, M. Bednarek, T. Biedroń, T. Biela, S. Penczek, *Macromol. Symp.* **2000**, 153, 217; e) S. Penczek, M. Cyprik, A. Duda, S. Slomkowski, P. Kubisa, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 247; f) A. Arnebold, Universität Bremen, Bremen, **2016**.
- [33] Y. Morita, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97, 1395.
- [34] J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis. Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley, Weinheim, **2012**.
- [35] F. Kasapoglu, Y. Yagci, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 567.
- [36] Y. Yagci, Y. Y. Durmaz, B. Aydogan, *Chem. Rec.* **2007**, 7, 78.
- [37] K. Suyama, M. Shirai, *Prog. Polym. Sci. (Oxford)* **2009**, 34, 194.
- [38] A. Moliere, E. Vigneron (Eds.) *New Developments in Chromophore Research. Design of chromophores for photoinitiators of polymerization: Brief survey and recent achievements*, Nova Science Publishers, Inc., **2013**.
- [39] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2016**.
- [40] A. Jablonski, *Nature* **1933**, 131, 839.
- [41] a) S. Arumugam, V. V. Popik, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 518; b) O. Bogen, P. Milosevic, H. Daroszi, M. Dreger, S. Hecht, F. Hucho, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 497; c) X. Y. Duan, B. C. Zhai, Q. H. Song, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 593; d) R. S. Givens, M. Rubina, J. Wirz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 472; e) A. Herrmann, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 446; f) T. Honda, A. Momotake, T. Arai, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 493; g) V. B. Kammath, P. Šebej, T. Slanina, Z. Kí, P. Klán, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 500; h) D. Wöll, N. Lukzen, U. E. Steiner, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 533; i) B. Wulffen, M. C. R. Buff, M. Pofahl, G.

- Mayer, A. Heckel, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 489; j) J. A. Barltrop, P. Schofield, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 697.
- [42] P. Klán, T. Šolomek, C. G. Bochet, A. Blanc, R. Givens, M. Rubina, V. Popik, A. Kostikov, J. Wirz, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 119.
- [43] <https://www.edinst.com/wp-content/uploads/2019/02/Jablonski-Diagram-1-e1551188553773.png>, abgerufen am 05.03.2022.
- [44] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds. From concepts to practice*, Wiley, Chichester, U.K, **2009**.
- [45] J. Omprakash Rathi, G. Subray Shankarling, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 6861.
- [46] K. Arimitsu, A. Oguri, M. Furutani, *Mater. Lett.* **2015**, *140*, 92.
- [47] M. Shirai, M. Tsunooka, *Photoacid and photobase generators: Prospects and their use in the development of polymeric photosensitive systems*, 00092673, *71*, **1998**.
- [48] L. Kammari, L. Plíštil, J. Wirz, P. Klán, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 50.
- [49] E. Speckmeier, M. Klimkait, K. Zeitler, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3738.
- [50] a) H. Okamura, T. Terakawa, K. Suyama, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2006**, *19*, 85; b) T. Ohba, D. Nakai, K. Suyama, M. Shirai, *J. Photopol. Sci. Technol.* **2004**, *17*, 11; c) J. Lalevée, X. Allonas, J. Fouassier, H. Tachi, A. Izumitani, M. Shirai, M. Tsunooka, *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *151*, 27.
- [51] H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, D. Maréchal, A. Ak, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2012**, *25*, 147.
- [52] X. Yu, J. Chen, J. Yang, Z. Zeng, Y. Chen, *Polymer* **2005**, *46*, 5736.
- [53] a) A. M. Sarker, Y. Kaneko, D. C. Neckers, *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *121*, 83; b) W. Zhang, K. Feng, X. Wu, D. Martin, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 458.
- [54] B. Wang, A. Zheng, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 715.
- [55] A. Chemtob, F. Courtecuisse, C. Croutxé-Barghorn, S. Rigolet, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1803.
- [56] K. Dietliker, R. Hüsler, J. L. Birbaum, S. Ilg, S. Villeneuve, K. Studer, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto et al., *Progress in Organic Coatings* **2007**, *58*, 146.
- [57] N. F. Hall, J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047.
- [58] G. A. Olah, G. K. Prakash, J. Sommer, *Science* **1979**, *206*, 13.
- [59] J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym Sci.* **1979**, *17*, 2877.
- [60] a) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 151; b) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym Sci.* **1979**, *17*, 3845; c) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* **1979**, *17*, 759; d) J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4241; e) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3055.
- [61] a) Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245; b) M. Sangermano, N. Razza, J. V. Crivello, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, *299*, 775.
- [62] J. V. Crivello, S. Kong, *Macromolecules* **2000**, *33*, 825.
- [63] J. C. Sheehan, K. Umezawa, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3771.

- [64] D. E. Falvey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 7419.
- [65] A. Banerjee, D. E. Falvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2965.
- [66] a) C. R. Silva, J. P. Reilly, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17111; b) Y. Kanda, H. Kaseda, T. Matumura, *Spectrochim. Acta* **1964**, 20, 1387.
- [67] W.-H. Fang, D. L. Phillips, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 889.
- [68] R. Haag, J. Wirz, P. J. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 2595.
- [69] Klan, Zabadal, Heger, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1569.
- [70] P. Klán, A. P. Pelliccioli, T. Pospíšil, J. Wirz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, 1, 920.
- [71] B. S. Park, H. J. Ryu, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1512.
- [72] J. A. Pincock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 43.
- [73] a) T. Laird, H. Williams, *J. Chem. Soc., C* **1971**, 1863; b) A. L. Maycock, G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2532.
- [74] J. V. Crivello, S. Kong, *Macromolecules* **2000**, 33, 833.
- [75] F. Kasapoglu, A. Onen, N. Bicak, Y. Yagci, *Polymer* **2002**, 43, 2575.
- [76] H. Tachi, T. Yamamoto, M. Shirai, M. Tsunooka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1329.
- [77] E. Speckmeier, M. Klimkait, K. Zeitler, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 3738.
- [78] D. Cui, M. Nishiura, Z. Hou, *Macromolecules* **2005**, 38, 4089.
- [79] René Rausch, <https://www.periodensystem-online.de/index.php?sel=wertdesc&prop=pKs-Werte&show=list&id=acid>, abgerufen am 05.03.2022.
- [80] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 2721.
- [81] K. Arimitsu, R. Endo, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 4461.
- [82] D. R. Lide (Ed.) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, **1996**.
- [83] I. Moreno, I. Tellitu, E. Domínguez, R. SanMartín, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2126.

7 Anhang

7.1 Umsatz-Zeit-Diagramme

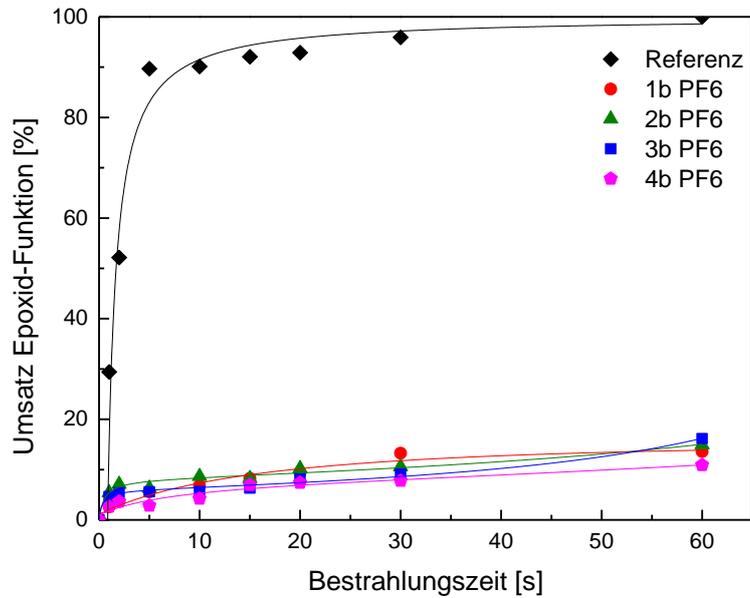


Abbildung 7.1: Änderung des Umsatzes der jeweiligen Epoxid-Formulierung in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

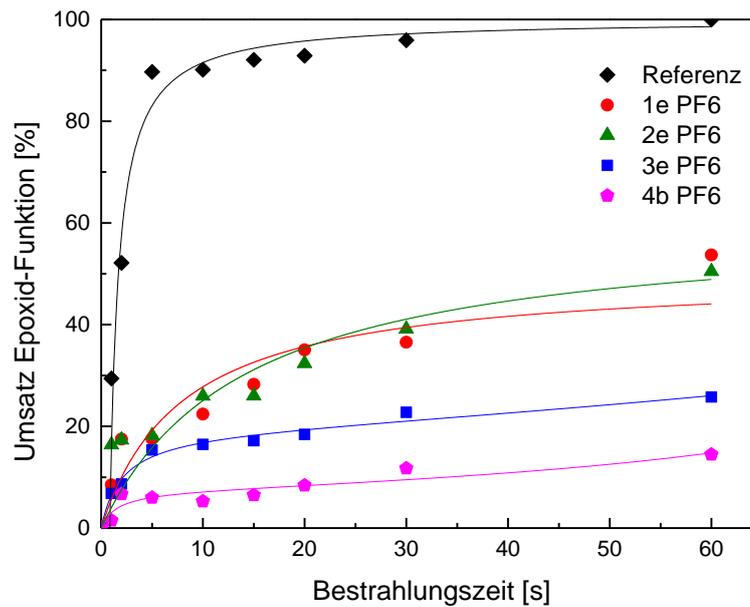


Abbildung 7.2: Änderung des Umsatzes der jeweiligen Epoxid-Formulierung in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

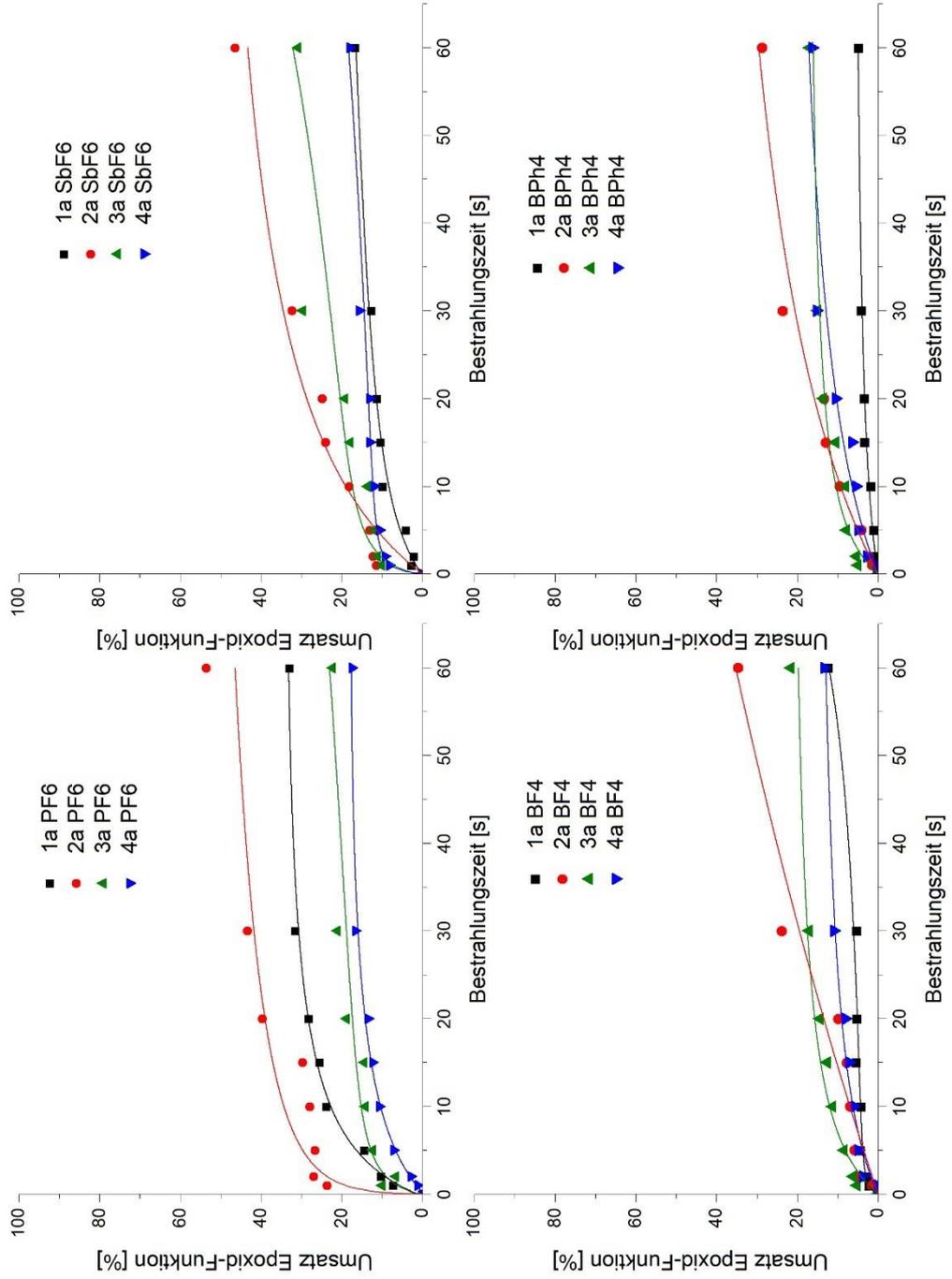


Abbildung 7.3: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierungen mit der Verbindung **1a**, **2a**, **3a**, **4a** mit den Gegenionen **PF₆**, **SbF₆**, **BF₄** und **BPh₄** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

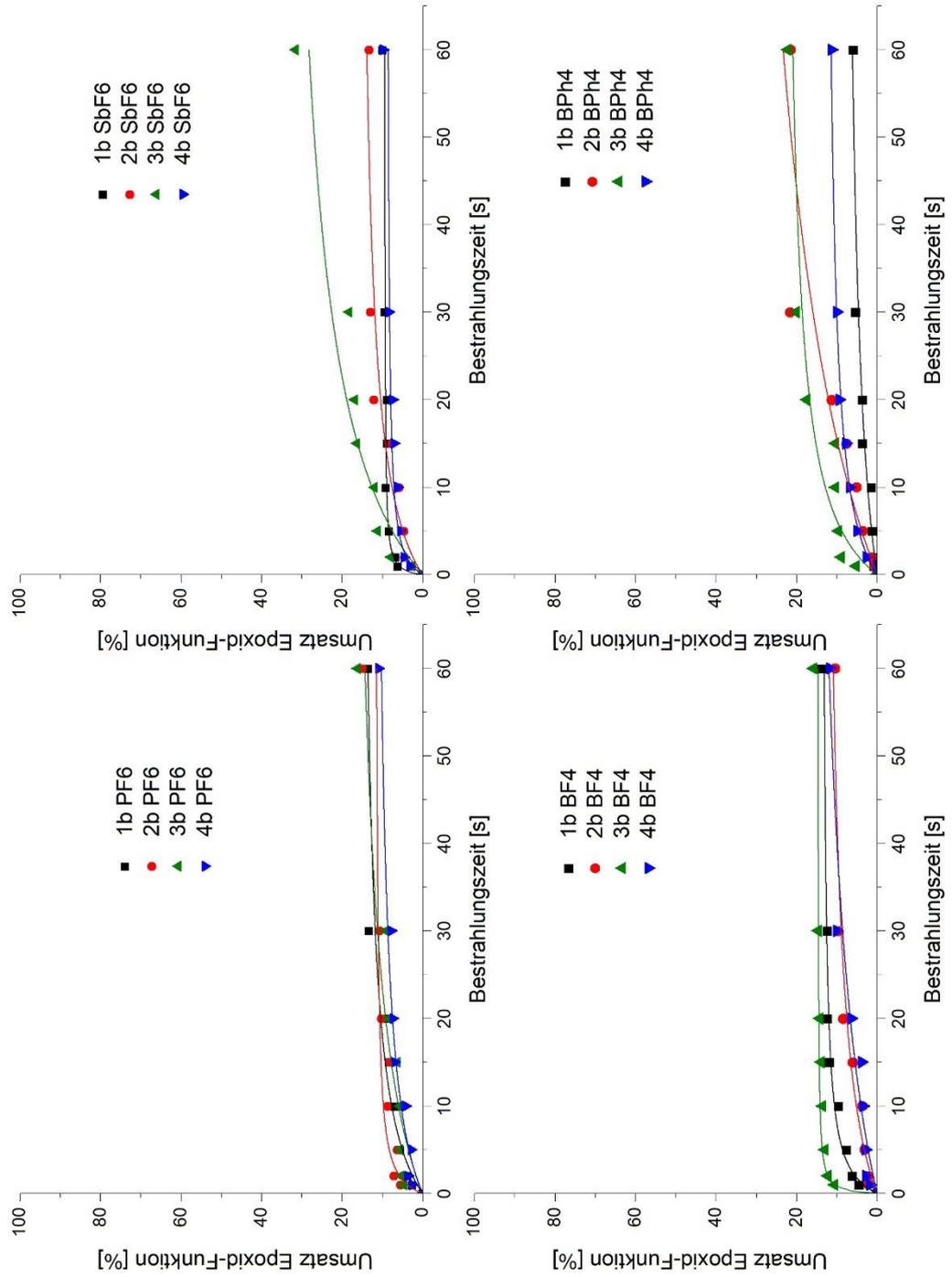


Abbildung 7.4: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierungen mit der Verbindung **1b**, **2b**, **3b**, **4b** mit den Gegenionen **PF₆**, **SbF₆**, **BF₄** und **BPh₄** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

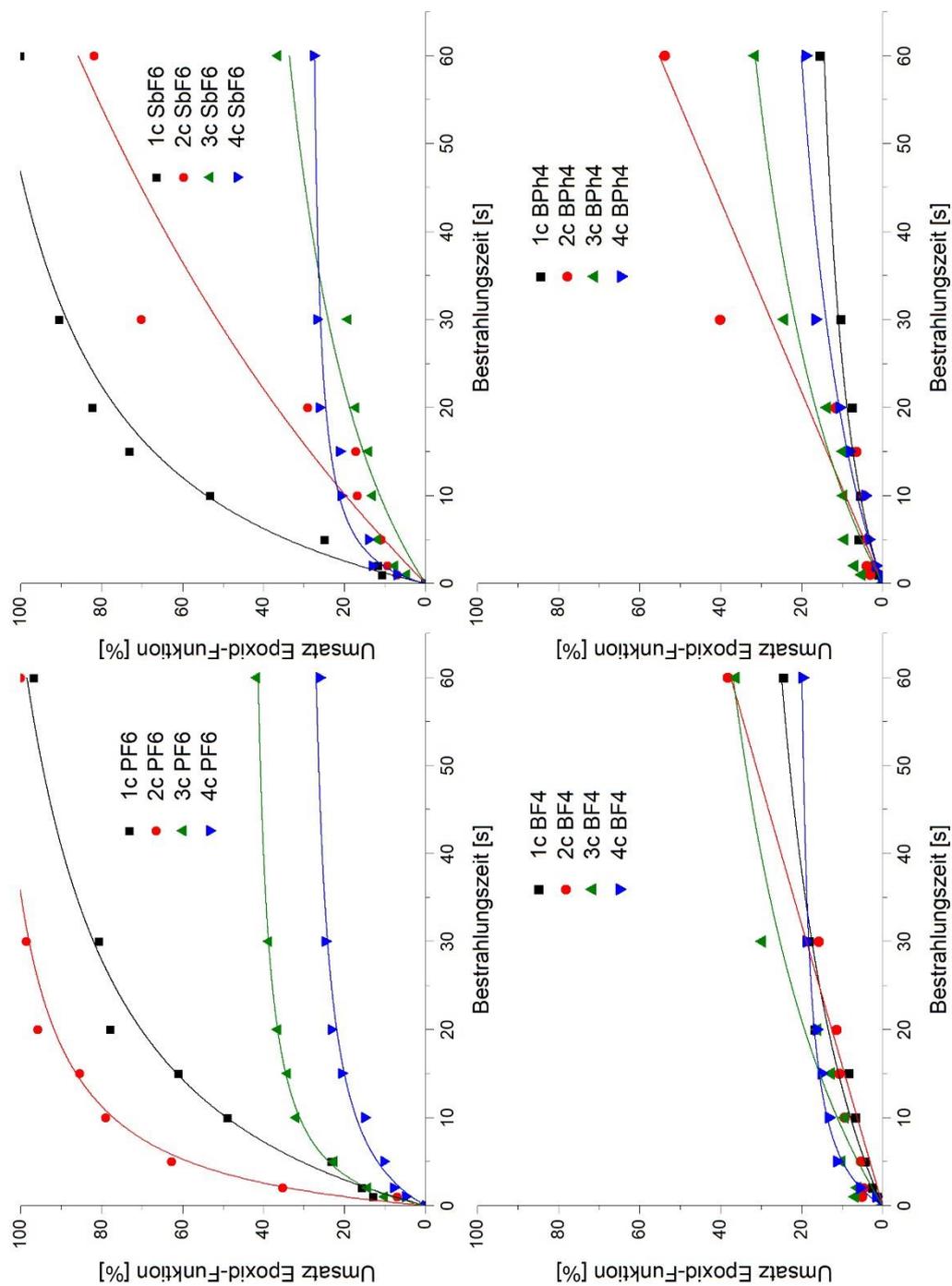


Abbildung 7.5: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierungen mit der Verbindung **1c**, **2c**, **3c**, **4c** mit den Gegenionen **PF₆**, **SbF₆**, **BF₄** und **BPh₄** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

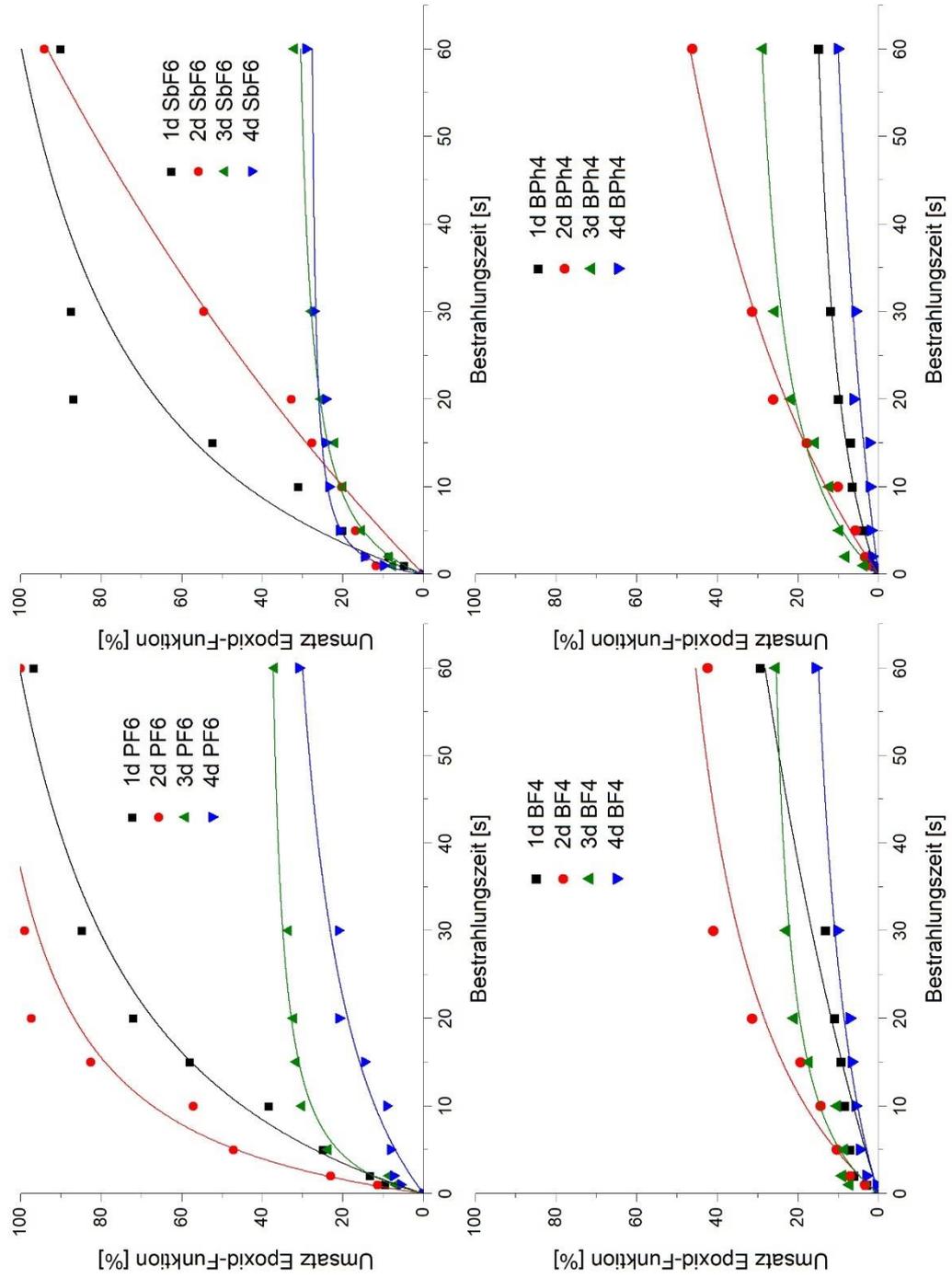


Abbildung 7.6: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierungen mit der Verbindung **1d**, **2d**, **3d**, **4d** mit den Gegenionen **PF₆**, **SbF₆**, **BF₄** und **BPh₄** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

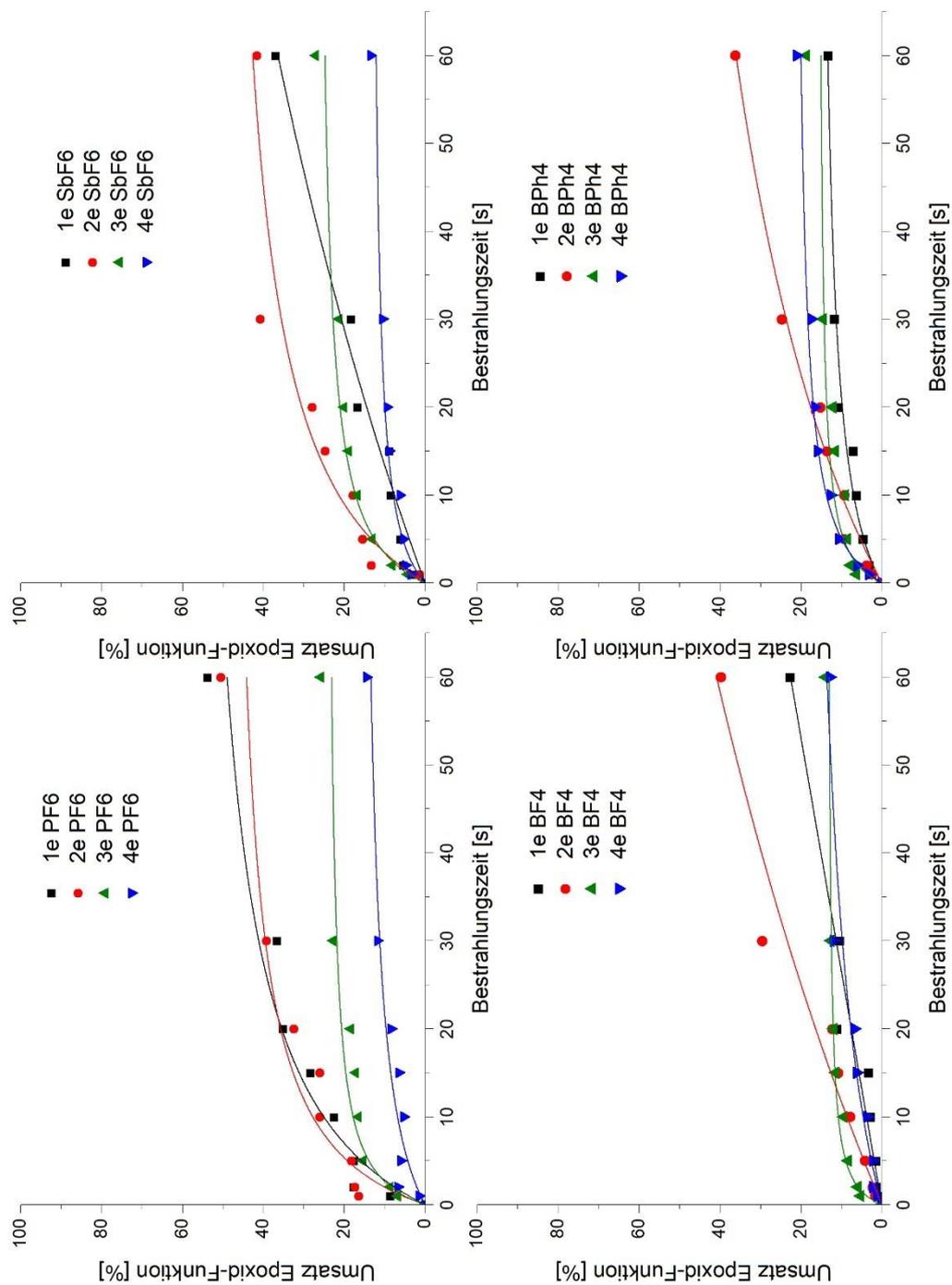


Abbildung 7.7: Änderung des Umsatzes der Epoxid-Formulierungen mit der Verbindung **1e**, **2e**, **3e**, **4e** mit den Gegenionen **PF₆**, **SbF₆**, **BF₄** und **BPh₄** in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer (Strahlungsquelle: UVA-LED mit der Intensität von 162 mW/cm²).

7.2 Kristallografische Daten

Tabelle 7.1: Kristallografische Daten der Verbindung 2-Oxo-2-phenylethylidiisopropylcarbamate (FO7441).

Identification code	FO7441	
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₁ N O ₃	
Moiety formula	C ₁₅ H ₂₁ N O ₃	
Formula weight	263.33	
Temperature	133(2) K	
Wavelength, radiation type	0.71073Å, MoK α	
Diffractometer	KappaCCD	
Crystal system	Monoclinic	
Space group name	P 21/c, (No. 14)	
Unit cell dimensions	a = 18.4574(8) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 5.7020(2) Å	$\beta =$
		113.468(1)°.
	c = 14.8058(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1429.33(10) Å ³	
Number of reflections	14061	
and range used for lattice parameters	2.75° $\leq \theta \leq$ 27.48°	
Z	4	
Density (calculated)	1.224 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.085 mm ⁻¹	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.6840	
F(000)	568	
Crystal size, colour and form	0.102 x 0.098 x 0.084 mm ³ , colourless	
prism		
Theta range for data collection	2.751 to 27.482°.	
Index ranges	-23 $\leq h \leq$ 23, -5 $\leq k \leq$ 7, -19 $\leq l \leq$ 18	
Number of reflections:		
collected	14061	
independent	3281 [R(int) = 0.0424]	
observed [$I > 2\sigma(I)$]	2443	
Completeness to $\theta = 25.2^\circ$	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3281 / 0 / 176	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1095	
R indices (all data)	R1 = 0.0729, wR2 = 0.1181	
Largest diff. peak and hole	0.234 and -0.214 e.Å ⁻³	

Tabelle 7.2: Kristallografische Daten der Verbindung 2-Oxo-1,2-diphenylethylidiisopropylcarbamat (FO7440).

Identification code	FO7440	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₅ N O ₃	
Moiety formula	C ₂₁ H ₂₅ N O ₃	
Formula weight	339.42	
Temperature	133(2) K	
Wavelength, radiation type	0.71073 Å, MoK α	
Diffractometer	KappaCCD	
Crystal system	Monoclinic	
Space group name	P 21, (No. 4)	
Unit cell dimensions	a = 15.7976(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 5.9184(3) Å	$\beta = 90.310(2)^\circ$.
	c = 19.5340(8) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1826.33(13) Å ³	
Number of reflections	18477	
and range used for lattice parameters	1.65° $\leq \theta \leq$ 27.47°	
Z	4	
Density (calculated)	1.234 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.6587	
F(000)	728	
Crystal size, colour and form	0.112 x 0.100 x 0.088 mm ³ , colourless prism	
Theta range for data collection	1.653 to 27.466°.	
Index ranges	-20 $\leq h \leq$ 20, -7 $\leq k \leq$ 7, -25 $\leq l \leq$ 25	
Number of reflections:		
collected	18477	
independent	8221 [R(int) = 0.0508]	
observed [I > 2 σ (I)]	7092	
Completeness to $\theta = 25.2^\circ$	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8221 / 1 / 460	
Goodness-of-fit on F ²	1.086	
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1274	
R indices (all data)	R1 = 0.0853, wR2 = 0.1397	
Absolute structure parameter	?	
Largest diff. peak and hole	0.268 and -0.246 e.Å ⁻³	

7.3 Publikationen

- [1] V. Martens, H. Görls, W. Imhof, Acta crystallographica. Section E, Crystallographic communications **2021**, 77, 785.

„Crystal structure of 2-oxo-2-phenylethyl diisopropylcarbamate“

- [2] V. Martens, H. Görls, W. Imhof, Acta crystallographica. Section E, Crystallographic communications **2021**, 77.

„Crystal structure of 2-oxo-1,2-diphenylethyl diisopropylcarbamate“



CRYSTALLOGRAPHIC
COMMUNICATIONS

ISSN 2056-9890

research communications

Crystal structure of 2-oxo-2-phenylethyl diisopropylcarbamate

Viktor Martens,^a Helmar Görls^b and Wolfgang Imhof^{a*}

^aInstitute of Integrated Natural Sciences, University Koblenz - Landau, Universitätsstr. 1, 56070 Koblenz, Germany, and
^bInstitute of Inorganic and Analytical Chemistry, Friedrich-Schiller-University Jena, Humboldtstr. 8, 07743 Jena, Germany. *Correspondence e-mail: Imhof@uni-koblenz.de

Received 21 June 2021

Accepted 6 July 2021

Edited by M. Zeller, Purdue University, USA

Keywords: crystal structure; urethanes; carbamates; C—H...O hydrogen bonds.

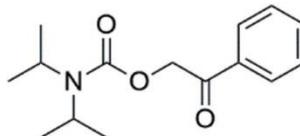
CCDC reference: 2094771

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

In the molecular structure of the title compound, C₁₅H₂₁NO₃, the urethane function and the benzoyl group are almost perpendicular to each other [dihedral angle 88.97 (5)°]. In the crystal structure, infinite supramolecular layers in the *bc* plane are formed by weak C—H...O hydrogen bonds.

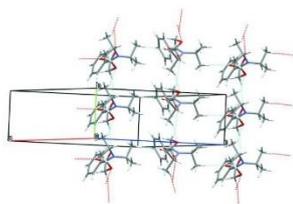
1. Chemical context

Phenacyl and desyl compounds have been a subject of interest for many years due to their use as photoremovable protecting groups (PPGs) (Givens *et al.*, 2012; Kammari *et al.*, 2007; Klán *et al.*, 2013; Sheehan & Umezawa, 1973). Carbamates are used for the protection of carboxylic acids and may also act as suitable protecting groups for amines (Speckmeier *et al.*, 2018). Speckmeier and co-workers synthesized several phenacyl urethanes, but the protection of diisopropylamine by a phenacyl group has not been reported so far. The title compound was synthesized according to reported routes (Speckmeier *et al.*, 2018).



2. Structural commentary

As expected, the carbamate functional moiety (N1/C3/O3/O2) is essentially planar (maximum deviation of 0.01 Å for C3). The same is true for the benzoyl group (C1/O1/C10–C15, maximum deviation of 0.05 Å for O1). These two planes subtend a dihedral angle of 88.97 (5)° and therefore an almost perpendicular arrangement (Fig. 1). Otherwise, the bond lengths and angles are of expected values with C3–N1 [1.348 (2) Å] and C3–O2 [1.368 (2) Å] being slightly shorter than a typical C–O or C–N single bond due to the partial double-bond character of the respective bonds in a carbamate.



3. Supramolecular features

The crystal structure of the title compound features weak hydrogen bonds (Desiraju & Steiner, 2001) of the C—H...O type, as shown in Table 1. The interaction C5—H5B...O3

CC BY OPEN ACCESS

research communications

Table 1
Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C2-H2B\cdots O1^i$	0.99	2.70	3.605 (2)	152
$C5-H5B\cdots O3^{ii}$	0.98	2.62	3.578 (2)	167
$C9-H9B\cdots O2^{iii}$	0.98	2.68	3.599 (2)	157

Symmetry codes: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; (iii) $x, y+1, z$.

links molecules of the title compound into infinite chains parallel to the c -axis direction. Additional $C2-H2B\cdots O1$ and $C9-H9B\cdots O2$ interactions link these infinite chains to a supramolecular sheet parallel to the bc plane (Fig. 2). The latter interaction is accompanied by a short $C9-H9B\cdots C3$ contact, which makes the contact look like a non-classical hydrogen bond towards the π -system of a $C=O$ double bond, again showing the partial double-bond character of the respective bond.

4. Database survey

In the CSD (ConQuest Version 2020.3.0; Groom *et al.*, 2016), only one other carbamate with a $CH_2-C(O)-Ph$ group attached to the carbamate oxygen atom is reported (NIWQUI; Jiang *et al.*, 2019). The respective compound shows a diethylamino group and a p -chlorophenyl substituent instead of the diisopropylamino group and the non-substituted phenyl group in the title compound. In contrast to the title compound, the carbamate plane and the benzoyl plane are almost coplanar. The carbonyl oxygen atoms show numerous short contacts towards different $C-H$ groups of neighboring molecules, leading to a dense three-dimensional network.

5. Synthesis and crystallization

Diisopropylamine (0.05 mol, 5.05 g) and 1 equiv. of cesium carbonate (0.05 mol, 16.55 g) were placed in a Schlenk tube and dissolved in anhydrous DMSO (150 mL). The tube was sealed with a septum and two balloons filled with CO_2 were bubbled through the reaction mixture within one h while stirring. After the addition of CO_2 , 1.1 equiv. of 2-bromo-1-phenylethan-1-one (0.055 mol, 10.95 g) dissolved in a small

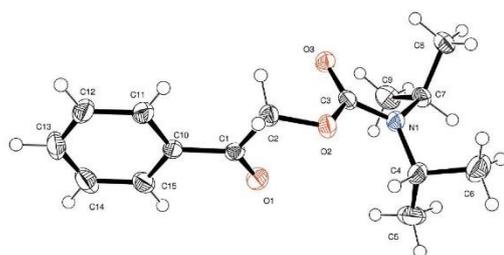


Figure 1
Molecular structure of the title compound with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$C_{15}H_{21}NO_3$
M_r	263.33
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	133
a, b, c (\AA)	18.4574 (8), 5.7020 (2), 14.8058 (6)
β ($^\circ$)	113.468 (1)
V (\AA^3)	1429.33 (10)
Z	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	0.09
Crystal size (mm)	$0.10 \times 0.10 \times 0.08$
Data collection	
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Krause <i>et al.</i> , 2015)
T_{\min}, T_{\max}	0.674, 0.746
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	13968, 3280, 2464
R_{int}	0.040
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.649
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.049, 0.113, 1.04
No. of reflections	3280
No. of parameters	177
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	0.27, -0.21

Computer programs: COLLECT (Nonius 1998), DENZO (Otwinowski & Minor, 1997), SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2018/3 (Sheldrick, 2015), ORTEP-3 (Farrugia, 2012) and Mercury (Macrae *et al.*, 2020).

amount of DMSO was added in one portion. The consumption of 2-bromo-1-phenylethan-1-one was monitored by TLC and after 30 min the reaction mixture was poured on ice to quench the reaction. After extraction with dichloromethane ($3\times$), the combined organic phases were washed with brine, separated and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was recrystallized from n -hexane/ethanol (4:1) to afford the title compound (12.90 g; 98%) as a colorless solid, m.p. 347.5°C . $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $CDCl_3$) [ppm]: $\delta = 7.90$ (*dd*, 2H), 7.55 (*ddt*, 1H), 7.45 (*dd*, $J = 8.4, 7.1$ Hz, 2H), 5.33

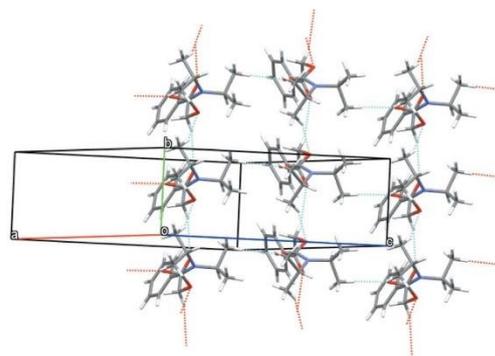


Figure 2
Crystal structure of the title compound showing layers of molecules along the bc plane that are built up by $C-H\cdots O$ hydrogen bonds.

(s, 2H), 3.97 (hept, 2H), 1.25 (d, 12H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) [ppm]: δ = 193.91 (C=O), 154.80 (NC=O), 134.69, 133.65, 128.84, 127.83 (C_{ar}), 66.36 (O=C–O), 46.32 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}$ –], 20.99 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}$ –].

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. All hydrogen atoms were placed in idealized positions (C–H = 0.95–0.99 Å) and refined using a riding model with isotropic displacement parameters calculated as $U_{iso}(\text{H}) = 1.2 \times U_{eq}(\text{C})$ for methylene and hydrogen atoms of the phenyl group or $1.5 \times U_{eq}(\text{C})$ for methyl groups.

Acknowledgements

Financial support of the PhD project of VM by Lohmann GmbH & Co. KG, Neuwied, Germany, is gratefully acknowledged.

References

- Desiraju, G. R. & Steiner, T. (2001). *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford Science Publications.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Givens, R. S., Rubina, M. & Wirz, J. (2012). *Photochem. Photobiol. Sci.* **11**, 472–488.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
- Jiang, H., Zhang, H., Xiong, W., Qi, C., Wu, W., Wang, L. & Cheng, R. (2019). *Org. Lett.* **21**, 1125–1129.
- Kammari, L., Plíštil, L., Wirz, J. & Klán, P. (2007). *Photochem. Photobiol. Sci.* **6**, 50–56.
- Klán, P., Šolomek, T., Bochet, C. G., Blanc, A., Givens, R., Rubina, M., Popik, V., Kostikov, A. & Wirz, J. (2013). *Chem. Rev.* **113**, 119–191.
- Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 3–10.
- Macrae, C. F., Sovago, I., Cottrell, S. J., Galek, P. T. A., McCabe, P., Pidcock, E., Platings, M., Shields, G. P., Stevens, J. S., Towler, M. & Wood, P. A. (2020). *J. Appl. Cryst.* **53**, 226–235.
- Nonius (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Sheehan, J. C. & Umezawa, K. (1973). *J. Org. Chem.* **38**, 3771–3774.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Speckmeier, E., Klimkait, M. & Zeitler, K. (2018). *J. Org. Chem.* **83**, 3738–3745.

supporting information

Acta Cryst. (2021). E77, 785-787 [https://doi.org/10.1107/S2056989021006927]

Crystal structure of 2-oxo-2-phenylethyl diisopropylcarbamate

Viktor Martens, Helmar Görls and Wolfgang Imhof

Computing details

Data collection: *COLLECT* (Nonius 1998); cell refinement: *DENZO* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *Mercury* (Macrae *et al.*, 2020).

2-oxo-2-phenylethyl diisopropylcarbamate

Crystal data

$C_{15}H_{21}NO_3$
 $M_r = 263.33$
 Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 18.4574$ (8) Å
 $b = 5.7020$ (2) Å
 $c = 14.8058$ (6) Å
 $\beta = 113.468$ (1)°
 $V = 1429.33$ (10) Å³
 $Z = 4$

$F(000) = 568$
 $D_x = 1.224$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
 Cell parameters from 13968 reflections
 $\theta = 2.8$ – 27.5°
 $\mu = 0.09$ mm⁻¹
 $T = 133$ K
 Prism, colourless
 0.10 × 0.10 × 0.08 mm

Data collection

Nonius KappaCCD
 diffractometer
 phi + ω – scans
 Absorption correction: multi-scan
 (SADABS; Krause *et al.*, 2015)
 $T_{\min} = 0.674$, $T_{\max} = 0.746$
 13968 measured reflections

3280 independent reflections
 2464 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.040$
 $\theta_{\max} = 27.5^\circ$, $\theta_{\min} = 2.8^\circ$
 $h = -23 \rightarrow 23$
 $k = -5 \rightarrow 7$
 $l = -19 \rightarrow 18$

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$
 $wR(F^2) = 0.113$
 $S = 1.04$
 3280 reflections
 177 parameters
 0 restraints
 Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods
 Secondary atom site location: difference Fourier
 map

Hydrogen site location: inferred from
 neighbouring sites
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0368P)^2 + 0.6743P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.27$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.21$ e Å⁻³
 Extinction correction: SHELXL2018/3
 (Sheldrick 2015)
 Extinction coefficient: 0.0093 (16)

supporting information

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.38605 (6)	0.7949 (2)	0.38826 (9)	0.0338 (3)
O2	0.27936 (6)	0.4581 (2)	0.32610 (8)	0.0280 (3)
O3	0.24228 (6)	0.6202 (2)	0.17458 (8)	0.0285 (3)
N1	0.17054 (7)	0.6836 (3)	0.26709 (9)	0.0285 (3)
C1	0.41005 (8)	0.6137 (3)	0.36687 (11)	0.0234 (3)
C2	0.35448 (8)	0.4079 (3)	0.32488 (12)	0.0257 (3)
H2A	0.348514	0.377390	0.256450	0.031*
H2B	0.376866	0.265560	0.364461	0.031*
C3	0.23136 (8)	0.5945 (3)	0.24965 (11)	0.0249 (3)
C4	0.16762 (9)	0.6747 (4)	0.36534 (12)	0.0371 (4)
H4	0.211633	0.570586	0.407718	0.044*
C5	0.18152 (13)	0.9155 (5)	0.41331 (15)	0.0605 (7)
H5A	0.228794	0.985787	0.409862	0.091*
H5B	0.188987	0.899895	0.482386	0.091*
H5C	0.135734	1.015930	0.378631	0.091*
C6	0.09072 (11)	0.5665 (4)	0.36026 (15)	0.0452 (5)
H6A	0.046572	0.670305	0.322993	0.068*
H6B	0.093071	0.545940	0.427083	0.068*
H6C	0.083000	0.413759	0.327431	0.068*
C7	0.11069 (9)	0.8271 (3)	0.19039 (11)	0.0278 (4)
H7	0.074178	0.887235	0.220031	0.033*
C8	0.06055 (9)	0.6780 (3)	0.10240 (12)	0.0319 (4)
H8A	0.019602	0.775918	0.054376	0.048*
H8B	0.035643	0.551161	0.124422	0.048*
H8C	0.094128	0.610990	0.071729	0.048*
C9	0.14496 (11)	1.0413 (3)	0.16096 (14)	0.0405 (5)
H9A	0.176297	0.991762	0.124230	0.061*
H9B	0.178789	1.126741	0.220191	0.061*
H9C	0.101940	1.143637	0.119443	0.061*
C10	0.49370 (8)	0.5861 (3)	0.37810 (11)	0.0248 (3)
C11	0.51983 (9)	0.3863 (3)	0.34607 (12)	0.0315 (4)
H11	0.484354	0.260546	0.317232	0.038*
C12	0.59781 (10)	0.3710 (4)	0.35634 (13)	0.0420 (5)
H12	0.615586	0.234665	0.334388	0.050*
C13	0.64925 (10)	0.5519 (4)	0.39804 (13)	0.0478 (6)
H13	0.702529	0.540331	0.404875	0.057*
C14	0.62389 (10)	0.7512 (4)	0.43024 (13)	0.0437 (5)
H14	0.659736	0.876252	0.458872	0.052*
C15	0.54637 (9)	0.7686 (3)	0.42078 (12)	0.0327 (4)

supporting information

H15 0.529143 0.904967 0.443406 0.039*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0316 (6)	0.0311 (6)	0.0386 (7)	0.0050 (5)	0.0140 (5)	-0.0076 (5)
O2	0.0204 (5)	0.0369 (6)	0.0260 (6)	0.0011 (5)	0.0087 (4)	0.0069 (5)
O3	0.0261 (5)	0.0375 (7)	0.0229 (6)	0.0009 (5)	0.0108 (4)	0.0031 (5)
N1	0.0201 (6)	0.0433 (8)	0.0219 (7)	0.0018 (6)	0.0081 (5)	0.0037 (6)
C1	0.0248 (7)	0.0269 (8)	0.0182 (7)	0.0041 (6)	0.0080 (6)	0.0014 (6)
C2	0.0227 (7)	0.0278 (8)	0.0264 (8)	0.0023 (6)	0.0095 (6)	0.0021 (6)
C3	0.0199 (7)	0.0310 (8)	0.0211 (7)	-0.0038 (6)	0.0055 (6)	0.0007 (6)
C4	0.0257 (8)	0.0627 (13)	0.0251 (8)	0.0034 (8)	0.0125 (7)	0.0044 (8)
C5	0.0611 (13)	0.0909 (18)	0.0325 (10)	-0.0377 (13)	0.0217 (10)	-0.0224 (11)
C6	0.0487 (11)	0.0512 (12)	0.0475 (11)	-0.0061 (9)	0.0314 (9)	0.0003 (9)
C7	0.0218 (7)	0.0317 (9)	0.0269 (8)	0.0026 (6)	0.0065 (6)	-0.0008 (7)
C8	0.0251 (7)	0.0352 (9)	0.0289 (8)	-0.0006 (7)	0.0041 (7)	-0.0019 (7)
C9	0.0418 (10)	0.0327 (10)	0.0417 (10)	-0.0035 (8)	0.0108 (8)	0.0002 (8)
C10	0.0227 (7)	0.0335 (9)	0.0174 (7)	0.0036 (6)	0.0069 (6)	0.0035 (6)
C11	0.0278 (8)	0.0404 (10)	0.0257 (8)	0.0066 (7)	0.0101 (7)	0.0001 (7)
C12	0.0323 (9)	0.0672 (13)	0.0276 (9)	0.0201 (9)	0.0133 (7)	0.0047 (9)
C13	0.0209 (8)	0.0923 (17)	0.0311 (10)	0.0091 (10)	0.0111 (7)	0.0159 (10)
C14	0.0265 (8)	0.0666 (14)	0.0318 (10)	-0.0123 (9)	0.0051 (7)	0.0068 (9)
C15	0.0288 (8)	0.0404 (10)	0.0252 (8)	-0.0038 (7)	0.0068 (7)	0.0003 (7)

Geometric parameters (Å, °)

O1—C1	1.2149 (19)	C7—C9	1.517 (2)
O2—C3	1.3684 (18)	C7—C8	1.522 (2)
O2—C2	1.4230 (17)	C7—H7	1.0000
O3—C3	1.2148 (18)	C8—H8A	0.9800
N1—C3	1.348 (2)	C8—H8B	0.9800
N1—C7	1.4764 (19)	C8—H8C	0.9800
N1—C4	1.478 (2)	C9—H9A	0.9800
C1—C10	1.494 (2)	C9—H9B	0.9800
C1—C2	1.519 (2)	C9—H9C	0.9800
C2—H2A	0.9900	C10—C15	1.392 (2)
C2—H2B	0.9900	C10—C11	1.392 (2)
C4—C5	1.520 (3)	C11—C12	1.389 (2)
C4—C6	1.522 (2)	C11—H11	0.9500
C4—H4	1.0000	C12—C13	1.371 (3)
C5—H5A	0.9800	C12—H12	0.9500
C5—H5B	0.9800	C13—C14	1.384 (3)
C5—H5C	0.9800	C13—H13	0.9500
C6—H6A	0.9800	C14—C15	1.385 (2)
C6—H6B	0.9800	C14—H14	0.9500
C6—H6C	0.9800	C15—H15	0.9500

supporting information

C3—O2—C2	114.64 (12)	N1—C7—C8	111.27 (13)
C3—N1—C7	119.12 (13)	C9—C7—C8	112.63 (14)
C3—N1—C4	122.37 (13)	N1—C7—H7	106.3
C7—N1—C4	117.83 (13)	C9—C7—H7	106.3
O1—C1—C10	121.89 (14)	C8—C7—H7	106.3
O1—C1—C2	120.45 (14)	C7—C8—H8A	109.5
C10—C1—C2	117.64 (13)	C7—C8—H8B	109.5
O2—C2—C1	110.00 (13)	H8A—C8—H8B	109.5
O2—C2—H2A	109.7	C7—C8—H8C	109.5
C1—C2—H2A	109.7	H8A—C8—H8C	109.5
O2—C2—H2B	109.7	H8B—C8—H8C	109.5
C1—C2—H2B	109.7	C7—C9—H9A	109.5
H2A—C2—H2B	108.2	C7—C9—H9B	109.5
O3—C3—N1	125.75 (14)	H9A—C9—H9B	109.5
O3—C3—O2	122.46 (14)	C7—C9—H9C	109.5
N1—C3—O2	111.72 (13)	H9A—C9—H9C	109.5
N1—C4—C5	111.30 (16)	H9B—C9—H9C	109.5
N1—C4—C6	111.37 (14)	C15—C10—C11	119.50 (15)
C5—C4—C6	111.69 (16)	C15—C10—C1	118.42 (15)
N1—C4—H4	107.4	C11—C10—C1	122.07 (14)
C5—C4—H4	107.4	C12—C11—C10	119.92 (17)
C6—C4—H4	107.4	C12—C11—H11	120.0
C4—C5—H5A	109.5	C10—C11—H11	120.0
C4—C5—H5B	109.5	C13—C12—C11	120.25 (18)
H5A—C5—H5B	109.5	C13—C12—H12	119.9
C4—C5—H5C	109.5	C11—C12—H12	119.9
H5A—C5—H5C	109.5	C12—C13—C14	120.29 (16)
H5B—C5—H5C	109.5	C12—C13—H13	119.9
C4—C6—H6A	109.5	C14—C13—H13	119.9
C4—C6—H6B	109.5	C13—C14—C15	120.11 (18)
H6A—C6—H6B	109.5	C13—C14—H14	119.9
C4—C6—H6C	109.5	C15—C14—H14	119.9
H6A—C6—H6C	109.5	C14—C15—C10	119.93 (18)
H6B—C6—H6C	109.5	C14—C15—H15	120.0
N1—C7—C9	113.40 (13)	C10—C15—H15	120.0

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C2—H2B \cdots O1 ⁱ	0.99	2.70	3.605 (2)	152
C5—H5B \cdots O3 ⁱⁱ	0.98	2.62	3.578 (2)	167
C9—H9B \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0.98	2.68	3.599 (2)	157

Symmetry codes: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $x, y+1, z$.

CRYSTALLOGRAPHIC
COMMUNICATIONS

ISSN 2056-9890

research communications

Crystal structure of 2-oxo-1,2-diphenylethyl diisopropylcarbamate

Viktor Martens,^a Helmar Görls^b and Wolfgang Imhof^{a*}

^aInstitute of Integrated Natural Sciences, University Koblenz - Landau, Universitätsstr. 1, 56070 Koblenz, Germany, and
^bInstitute of Inorganic and Analytical Chemistry, Friedrich-Schiller-University Jena, Humboldtstr. 8, 07743 Jena, Germany. *Correspondence e-mail: Imhof@uni-koblenz.de

Received 20 September 2021
Accepted 6 October 2021

Edited by M. Weil, Vienna University of
Technology, Austria

Keywords: crystal structure; urethanes; carbamates; C—H...O hydrogen bonds.

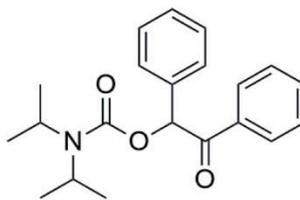
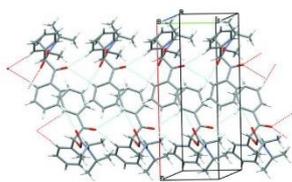
CCDC reference: 2114278

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

The title compound, C₂₁H₂₅NO₃, crystallized as a racemic twin in the Sohnke space group *P*2₁. In the molecular structure of the title compound, both enantiomers show a highly similar conformation with the urethane function and the benzoyl group showing an almost perpendicular arrangement [the dihedral angle is 72.46 (8)° in the *S*-enantiomer and 76.21 (8)° in the *R*-enantiomer]. In the crystal structure, molecules of both enantiomers show infinite helical arrangements parallel to the *b* axis formed by weak C—H...O hydrogen bonds between the phenyl ring of the benzoyl group and the carbamate carbonyl group. In case of the *R*-enantiomer, this helix is additionally stabilized by a bifurcated hydrogen bond between the carbonyl function of the benzoyl group towards both phenyl groups of the molecule.

1. Chemical context

Phenacyl and desyl compounds may act as photoremovable protecting groups (PPGs) and have been a subject of interest for many years (Givens *et al.*, 2012; Kammari *et al.*, 2007; Klán *et al.*, 2013; Sheehan & Umezawa, 1973). In addition to the protection of carboxylic acids, they have also been shown to act as suitable groups for the protection and deprotection of amines (Speckmeier *et al.*, 2018). Besides several carbamate compounds, Lange and co-workers also synthesized the title compound *via* a Cu^I-catalysed stereospecific coupling reaction using α -stannylated benzyl carbamates (Lange *et al.*, 2008). We chose a different procedure to synthesize the title compound, according to a synthetic route that has already been reported by Speckmeier *et al.* (2018). Recently, we reported on the crystal structure of the highly related achiral derivative 2-oxo-2-phenylethyl diisopropylcarbamate (Martens *et al.*, 2021).



2. Structural commentary

The carbamate functional moieties (*S*-enantiomer: N1A/C3A/O3A/O2A; *R*-enantiomer: N1B/C3B/O3B/O2B) are essen-



research communications

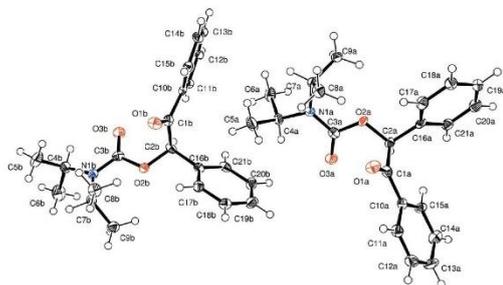


Figure 1
Molecular structures of both enantiomers of the title compound with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level (*R* left; *S* right).

tially planar with the largest deviation for the respective planes being observed for C3A and C3B (in both cases 0.01 Å). The same is true for the benzoyl groups (*S*-enantiomer: C1A/O1A/C10A–C15A; *R*-enantiomer: C1B/O1B/C10B–C15B). In case of the *S*-enantiomer, the carbamate and the benzoyl planes subtend a dihedral angle of 77.46 (8)° whereas for the *R*-enantiomer an angle of 76.21 (8)° is observed (Fig. 1). These angles show a higher deviation from a perpendicular arrangement than was observed for 2-oxo-2-phenylethyl diisopropylcarbamate (Martens *et al.*, 2021), most probably caused by the enhanced steric requirements of the phenyl substituent at C2A or C2B, respectively. All other bond lengths and angles are of expected values with C3A–

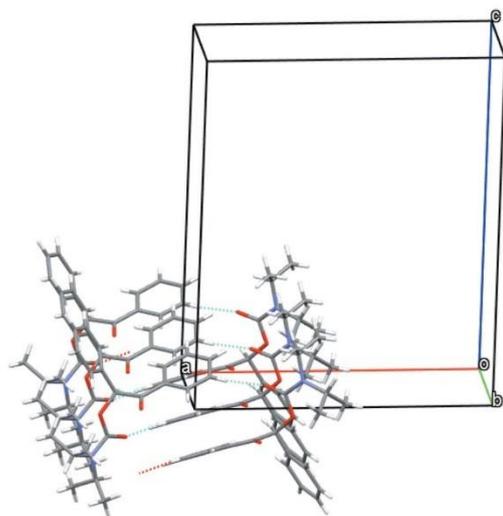


Figure 2
Crystal structure of the *S*-enantiomer of the title compound showing the helical arrangement of molecules parallel to the *b* axis built up by C–H...O hydrogen bonds.

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> –H... <i>A</i>	<i>D</i> –H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> –H... <i>A</i>
C12A–H12A...O3A ⁱ	0.95	2.36	3.309 (2)	174
C14B–H14B...O3B ⁱⁱ	0.95	2.58	3.288 (2)	132
C11B–H11B...O1B ⁱⁱⁱ	0.95	2.69	3.553 (2)	152
C21B–H21B...O1B ⁱⁱⁱ	0.95	2.62	3.522 (2)	158

Symmetry codes: (i) $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z$; (ii) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (iii) $x, y - 1, z$.

N1A [1.354 (7) Å], C3A–O2A [1.360 (7) Å], C3B–N1B [1.350 (7) Å] and C3B–O2B [1.363 (6) Å] being slightly shorter than a typical C–O or C–N single bond due to the partial double-bond character of the respective bonds in a carbamate.

3. Supramolecular features

In the crystal structure, molecules of both enantiomers show infinite helical arrangements parallel to the *b* axis formed by weak C–H...O hydrogen bonds (Desiraju & Steiner, 2001; Figs. 2 and 3) between the phenyl ring of the benzoyl group and the carbamate carbonyl group (*S*-enantiomer: C12A–H12A...O3A, *R*-enantiomer: C14B–H14B...O3B; Table 1). In each of the helices, only one enantiomer is present. Nevertheless, the helices do not act as mirror images because the arrangement of the molecules relative to each other is different. In the case of the *R*-enantiomer (Fig. 3), the supramolecular helix is additionally stabilized by a bifurcated hydrogen bond between the carbonyl function of the benzoyl group towards both phenyl groups of the molecule (C11B–H12B...O1B and C12B–H12B...O1B; Table 1).

4. Database survey

In the Cambridge Structural Database (CSD; ConQuest Version 2020.3.0; Groom *et al.*, 2016) there is only one carbamate reported with a CH₂–C(O)–Ph group attached to the carbamate oxygen atom (NIWQUI; Jiang *et al.*, 2019). This

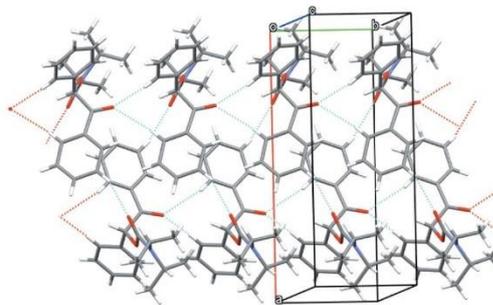


Figure 3
Crystal structure of the *R*-enantiomer of the title compound showing the helical arrangement of molecules parallel to the *b* axis built up by C–H...O hydrogen bonds.

compound shows a diethylamino group and a *p*-chlorophenyl substituent instead of the diisopropylamino group and the non-substituted phenyl group as in the title compound. Contrary to the title compound, the carbamate plane and the benzoyl plane are almost coplanar. The carbonyl oxygen atoms show numerous short contacts towards different C—H groups of neighbouring molecules, leading to a dense three-dimensional network. In addition, we recently reported a structure, in which there also is a CH₂—C(O)—Ph group instead of the CH(Ph)—C(O)—Ph unit in the title compound (Martens *et al.*, 2021). In this structure, a layered arrangement is realized by all three oxygen atoms acting as hydrogen-bond acceptor sites. Moreover, there is one structure reported in the literature that is identical to the title compound with the exception of one bromine substituent at the 4-position of the phenyl ring attached to the C1=O1 carbonyl group (DOKMAS; Lange *et al.*, 2008). In the latter case, the enantiopure *S*-enantiomer was crystallized. The supramolecular structure of this compound shows the same bifurcated hydrogen bond as is observed for the *R*-enantiomer of the title compound. On the other hand, the analogue of O3 is not engaged in a C—H...O interaction but shows a short oxygen–bromine contact (3.139 Å). These two interactions lead to a double-strand arrangement of molecules parallel to the *a* axis.

5. Synthesis and crystallization

Diisopropylamine (0.05 mol, 5.05 g) and one equivalent of caesium carbonate (0.05 mol, 16.55 g) were placed in a Schlenk tube and dissolved in anhydrous DMSO (150 ml). The tube was sealed with a septum, and two balloons filled with CO₂ were bubbled through the reaction mixture within one h while stirring. After the addition of CO₂, 1.1 equivalents of 2-bromo-1,2-diphenylethan-1-one (0.055 mol, 15.13 g) dissolved in a small amount of DMSO were added in one portion. The consumption of the 2-bromo-1,2-diphenylethan-1-one was monitored by TLC, and after 30 min the reaction mixture was poured onto ice to quench the reaction. After extraction with dichloromethane (3 × 40 ml), the combined organic phases were washed with brine, separated and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was recrystallized from *n*-hexane/ethylacetate (4:1, *v/v*) to afford the title compound (16.12 g; 95%) as a colourless crystalline solid. M.p. 485 K; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) [ppm]: δ = 7.96 (*dd*, 2H), 7.50–7.47 (*m*, 3H), 7.39–7.32 (*m*, 5H), 6.88 (*s*, 1H), 4.05 (*s*, 1H), 3.86 (*s*, 1H), 1.28 (*d*, 12H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) [ppm]: δ = 195.4 (C=O), 154.8 (NC=O), 135.2, 134.5, 133.3, 129.0, 129.0, 128.9, 128.7, 128.7 (C_{Ph}), 77.7 (C benzylic), 46.8, 45.9 [(H₃C)₂CH–], 21.6, 21.4 [(H₃C)₂CH–].

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. All hydrogen atoms were placed in idealized positions (C—H = 0.95–0.98 Å) and refined using a riding model with isotropic displacement parameters calcu-

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	C ₂₁ H ₂₅ NO ₃
<i>M_r</i>	339.42
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁
Temperature (K)	133
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	15.7976 (5), 5.9184 (3), 19.5340 (8)
β (°)	90.310 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1826.33 (13)
<i>Z</i>	4
Radiation type	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	0.08
Crystal size (mm)	0.11 × 0.10 × 0.09
Data collection	
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Krause <i>et al.</i> , 2015)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.659, 0.746
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	18477, 8221, 7092
<i>R_{int}</i>	0.051
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.649
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.069, 0.140, 1.09
No. of reflections	8221
No. of parameters	460
No. of restraints	1
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.27, -0.25
Absolute structure	Twinning involves inversion, so Flack parameter cannot be determined

Computer programs: COLLECT (Nonius 1998), DENZO (Otwinowski & Minor, 1997), SHELXT (Sheldrick, 2015a), SHELXL (Sheldrick, 2015b), ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012) and Mercury (Macrae *et al.*, 2020).

lated as $U_{iso}(H) = 1.2(C)$ for methine and hydrogen atoms of the phenyl group or $1.5 \times U_{eq}(C)$ for methyl groups. The crystal studied was refined as a two-component twin with fractions of 29% vs 71%.

Funding information

Funding for this research was provided by: the Open Access Fund of the University of Koblenz-Landau. Financial support of the PhD project of VM by Lohmann GmbH & Co. KG, Neuwied, Germany, is gratefully acknowledged.

References

- Desiraju, G. R. & Steiner, T. (2001). *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford Science Publications.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Givens, R. S., Rubina, M. & Wirz, J. (2012). *Photochem. Photobiol. Sci.* **11**, 472–488.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
- Jiang, H., Zhang, H., Xiong, W., Qi, C., Wu, W., Wang, L. & Cheng, R. (2019). *Org. Lett.* **21**, 1125–1129.
- Kammari, L., Plíštil, L., Wirz, J. & Klán, P. (2007). *Photochem. Photobiol. Sci.* **6**, 50–56.
- Klán, P., Šolomek, T., Bochet, C. G., Blanc, A., Givens, R., Rubina, M., Popik, V., Kostikov, A. & Wirz, J. (2013). *Chem. Rev.* **113**, 119–191.

research communications

- Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 3–10.
- Lange, H., Fröhlich, R. & Hoppe, D. (2008). *Tetrahedron*, **64**, 9123–9135.
- Macrae, C. F., Sovago, I., Cottrell, S. J., Galek, P. T. A., McCabe, P., Pidcock, E., Platings, M., Shields, G. P., Stevens, J. S., Towler, M. & Wood, P. A. (2020). *J. Appl. Cryst.* **53**, 226–235.
- Martens, V., Görls, H. & Imhof, W. (2021). *Acta Cryst.* **E77**, 785–787.
- Nonius (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Sheehan, J. C. & Umezawa, K. (1973). *J. Org. Chem.* **38**, 3771–3774.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Speckmeier, E., Klimkait, M. & Zeitler, K. (2018). *J. Org. Chem.* **83**, 3738–3745.

supporting information

Acta Cryst. (2021), E77 [https://doi.org/10.1107/S2056989021010367]

Crystal structure of 2-oxo-1,2-diphenylethyl diisopropylcarbamate

Viktor Martens, Helmar Görls and Wolfgang Imhof

Computing details

Data collection: *COLLECT* (Nonius 1998); cell refinement: *DENZO* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXT* (Sheldrick, 2015a); program(s) used to refine structure: *SHELXL* (Sheldrick, 2015b); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *Mercury* (Macrae *et al.*, 2020).

2-Oxo-1,2-diphenylethyl diisopropylcarbamate

Crystal data

$C_{21}H_{25}NO_3$
 $M_r = 339.42$
 Monoclinic, $P2_1$
 $a = 15.7976$ (5) Å
 $b = 5.9184$ (3) Å
 $c = 19.5340$ (8) Å
 $\beta = 90.310$ (2)°
 $V = 1826.33$ (13) Å³
 $Z = 4$

$F(000) = 728$
 $D_x = 1.234$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
 Cell parameters from 18477 reflections
 $\theta = 1.7$ – 27.5°
 $\mu = 0.08$ mm⁻¹
 $T = 133$ K
 Prism, colourless
 0.11 × 0.10 × 0.09 mm

Data collection

Nonius KappaCCD
 diffractometer
 phi + ω – scans
 Absorption correction: multi-scan
 (*SADABS*; Krause *et al.*, 2015)
 $T_{\min} = 0.659$, $T_{\max} = 0.746$
 18477 measured reflections

8221 independent reflections
 7092 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.051$
 $\theta_{\max} = 27.5^\circ$, $\theta_{\min} = 1.7^\circ$
 $h = -20 \rightarrow 20$
 $k = -7 \rightarrow 7$
 $l = -25 \rightarrow 25$

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.069$
 $wR(F^2) = 0.140$
 $S = 1.09$
 8221 reflections
 460 parameters
 1 restraint
 Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods
 Secondary atom site location: difference Fourier
 map

Hydrogen site location: inferred from
 neighbouring sites
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 2.2197P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.27$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.25$ e Å⁻³
 Absolute structure: Twinning involves
 inversion, so Flack parameter cannot be
 determined

supporting information

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refined as a two-component inversion twin.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1A	0.8121 (3)	0.6853 (7)	-0.0240 (2)	0.0288 (10)
O2A	0.6870 (3)	0.4176 (7)	0.01863 (19)	0.0190 (9)
O3A	0.7822 (3)	0.2958 (8)	0.0975 (2)	0.0261 (10)
N1A	0.6619 (3)	0.4852 (9)	0.1293 (2)	0.0199 (11)
C1A	0.8205 (4)	0.4889 (10)	-0.0388 (3)	0.0194 (12)
C2A	0.7421 (3)	0.3312 (10)	-0.0333 (3)	0.0170 (11)
H2A	0.759703	0.172549	-0.022792	0.020*
C3A	0.7164 (4)	0.3938 (10)	0.0838 (3)	0.0201 (12)
C4A	0.6799 (4)	0.4475 (11)	0.2031 (3)	0.0224 (13)
H4A	0.731816	0.351359	0.206096	0.027*
C5A	0.6988 (4)	0.6660 (12)	0.2408 (3)	0.0337 (16)
H5AA	0.717040	0.631644	0.287699	0.051*
H5AB	0.647681	0.759697	0.242005	0.051*
H5AC	0.743922	0.747829	0.217106	0.051*
C6A	0.6084 (4)	0.3161 (12)	0.2359 (3)	0.0286 (14)
H6AA	0.625444	0.268598	0.281976	0.043*
H6AB	0.595400	0.182491	0.208083	0.043*
H6AC	0.557999	0.412251	0.238758	0.043*
C7A	0.5909 (3)	0.6403 (10)	0.1106 (3)	0.0186 (12)
H7A	0.563719	0.685615	0.154630	0.022*
C8A	0.6230 (4)	0.8573 (11)	0.0779 (3)	0.0267 (13)
H8AA	0.666444	0.925211	0.107349	0.040*
H8AB	0.575809	0.963387	0.072233	0.040*
H8AC	0.647270	0.822968	0.033024	0.040*
C9A	0.5215 (4)	0.5267 (11)	0.0676 (3)	0.0218 (12)
H9AA	0.471118	0.623236	0.066660	0.033*
H9AB	0.507155	0.380250	0.087855	0.033*
H9AC	0.541918	0.504067	0.020820	0.033*
C10A	0.9019 (4)	0.3949 (9)	-0.0646 (3)	0.0172 (11)
C11A	0.9726 (4)	0.5377 (11)	-0.0640 (3)	0.0238 (13)
H11A	0.967778	0.685807	-0.045748	0.029*
C12A	1.0490 (4)	0.4657 (12)	-0.0897 (3)	0.0303 (15)
H12A	1.096641	0.563704	-0.088757	0.036*
C13A	1.0564 (4)	0.2506 (13)	-0.1167 (3)	0.0327 (16)
H13A	1.108798	0.202773	-0.135411	0.039*
C14A	0.9876 (4)	0.1038 (11)	-0.1168 (3)	0.0297 (15)
H14A	0.993042	-0.044172	-0.135173	0.036*
C15A	0.9104 (3)	0.1759 (10)	-0.0897 (3)	0.0213 (12)

supporting information

H15A	0.863640	0.075140	-0.088342	0.026*
C16A	0.6918 (3)	0.3416 (10)	-0.0996 (3)	0.0184 (12)
C17A	0.6459 (4)	0.5366 (11)	-0.1152 (3)	0.0253 (13)
H17A	0.647648	0.661921	-0.084779	0.030*
C18A	0.5975 (4)	0.5490 (12)	-0.1749 (3)	0.0276 (14)
H18A	0.565708	0.681533	-0.184613	0.033*
C19A	0.5955 (4)	0.3686 (12)	-0.2201 (3)	0.0294 (15)
H19A	0.562904	0.377176	-0.261009	0.035*
C20A	0.6413 (4)	0.1766 (12)	-0.2050 (3)	0.0302 (15)
H20A	0.639871	0.052366	-0.235793	0.036*
C21A	0.6895 (4)	0.1619 (11)	-0.1456 (3)	0.0230 (13)
H21A	0.721040	0.028715	-0.136229	0.028*
O1B	0.6967 (3)	0.7307 (7)	0.4533 (2)	0.0271 (10)
O2B	0.8103 (3)	0.4526 (7)	0.51374 (18)	0.0194 (9)
O3B	0.7098 (3)	0.3500 (8)	0.5898 (2)	0.0264 (10)
N1B	0.8295 (3)	0.5399 (9)	0.6247 (2)	0.0196 (10)
C1B	0.6829 (4)	0.5301 (10)	0.4479 (3)	0.0200 (12)
C2B	0.7551 (3)	0.3627 (10)	0.4613 (3)	0.0183 (12)
H2B	0.732304	0.212046	0.475242	0.022*
C3B	0.7777 (4)	0.4423 (10)	0.5781 (3)	0.0189 (12)
C4B	0.8101 (4)	0.5094 (11)	0.6976 (3)	0.0258 (14)
H4B	0.756939	0.418041	0.700236	0.031*
C5B	0.7933 (5)	0.7329 (14)	0.7337 (3)	0.0413 (19)
H5BA	0.846412	0.817367	0.738191	0.062*
H5BB	0.770122	0.703504	0.779273	0.062*
H5BC	0.752597	0.821747	0.706896	0.062*
C6B	0.8799 (5)	0.3745 (13)	0.7337 (3)	0.0386 (18)
H6BA	0.863578	0.346188	0.781268	0.058*
H6BB	0.932837	0.460894	0.732922	0.058*
H6BC	0.888072	0.230129	0.710081	0.058*
C7B	0.9040 (4)	0.6810 (10)	0.6067 (3)	0.0216 (12)
H7B	0.928159	0.734045	0.651270	0.026*
C8B	0.8777 (4)	0.8945 (11)	0.5683 (3)	0.0278 (14)
H8BA	0.833198	0.972502	0.593895	0.042*
H8BB	0.856216	0.853703	0.522793	0.042*
H8BC	0.926743	0.994531	0.563576	0.042*
C9B	0.9745 (4)	0.5502 (11)	0.5720 (3)	0.0272 (14)
H9BA	0.986965	0.413125	0.598401	0.041*
H9BB	1.025404	0.644571	0.569792	0.041*
H9BC	0.956746	0.508404	0.525597	0.041*
C10B	0.5976 (3)	0.4428 (10)	0.4260 (3)	0.0165 (11)
C11B	0.5695 (4)	0.2237 (10)	0.4395 (3)	0.0206 (12)
H11B	0.606805	0.115534	0.459205	0.025*
C12B	0.4860 (3)	0.1654 (11)	0.4238 (3)	0.0223 (12)
H12B	0.466538	0.016660	0.433074	0.027*
C13B	0.4313 (4)	0.3211 (12)	0.3951 (3)	0.0260 (14)
H13B	0.374611	0.278911	0.384894	0.031*
C14B	0.4588 (4)	0.5393 (11)	0.3809 (3)	0.0232 (13)

supporting information

H14B	0.421022	0.646333	0.361192	0.028*
C15B	0.5419 (4)	0.5997 (10)	0.3959 (3)	0.0221 (13)
H15B	0.561242	0.747893	0.385732	0.027*
C16B	0.8076 (3)	0.3419 (10)	0.3967 (3)	0.0185 (11)
C17B	0.8615 (4)	0.5147 (11)	0.3770 (3)	0.0220 (12)
H17B	0.866476	0.646580	0.404392	0.026*
C18B	0.9080 (4)	0.4954 (11)	0.3172 (3)	0.0235 (13)
H18B	0.944589	0.614749	0.303810	0.028*
C19B	0.9015 (4)	0.3042 (12)	0.2771 (3)	0.0286 (15)
H19B	0.933510	0.292162	0.236173	0.034*
C20B	0.8484 (4)	0.1302 (11)	0.2965 (3)	0.0259 (14)
H20B	0.843657	-0.001200	0.268859	0.031*
C21B	0.8016 (4)	0.1475 (10)	0.3570 (3)	0.0217 (12)
H21B	0.765911	0.026904	0.370783	0.026*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1A	0.026 (2)	0.018 (2)	0.042 (3)	-0.0023 (19)	0.005 (2)	-0.007 (2)
O2A	0.019 (2)	0.022 (2)	0.0166 (18)	0.0056 (17)	0.0047 (16)	-0.0037 (16)
O3A	0.023 (2)	0.029 (3)	0.027 (2)	0.0088 (19)	-0.0014 (18)	0.0011 (18)
N1A	0.017 (2)	0.026 (3)	0.017 (2)	0.004 (2)	-0.0009 (18)	-0.001 (2)
C1A	0.023 (3)	0.015 (3)	0.020 (3)	-0.001 (2)	-0.002 (2)	-0.002 (2)
C2A	0.020 (3)	0.015 (3)	0.016 (2)	0.005 (2)	0.002 (2)	0.000 (2)
C3A	0.022 (3)	0.015 (3)	0.023 (3)	-0.003 (2)	-0.002 (2)	0.001 (2)
C4A	0.024 (3)	0.024 (3)	0.019 (3)	0.006 (3)	-0.003 (2)	-0.003 (2)
C5A	0.037 (4)	0.040 (4)	0.025 (3)	-0.008 (3)	-0.009 (3)	-0.007 (3)
C6A	0.039 (4)	0.026 (3)	0.021 (3)	-0.005 (3)	0.003 (3)	0.000 (3)
C7A	0.017 (3)	0.023 (3)	0.015 (3)	0.006 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)
C8A	0.032 (3)	0.018 (3)	0.029 (3)	0.002 (3)	-0.003 (3)	-0.002 (3)
C9A	0.018 (3)	0.025 (3)	0.022 (3)	0.003 (3)	0.002 (2)	0.001 (3)
C10A	0.023 (3)	0.013 (3)	0.015 (3)	-0.001 (2)	0.000 (2)	0.003 (2)
C11A	0.026 (3)	0.021 (3)	0.024 (3)	-0.004 (3)	0.000 (2)	-0.001 (3)
C12A	0.024 (3)	0.037 (4)	0.030 (3)	-0.009 (3)	0.000 (3)	0.002 (3)
C13A	0.019 (3)	0.045 (4)	0.034 (4)	0.008 (3)	0.008 (3)	0.010 (3)
C14A	0.035 (3)	0.026 (4)	0.029 (3)	0.010 (3)	0.006 (3)	0.008 (3)
C15A	0.017 (3)	0.024 (3)	0.023 (3)	-0.002 (2)	0.005 (2)	0.006 (2)
C16A	0.016 (3)	0.020 (3)	0.019 (3)	-0.007 (2)	0.008 (2)	-0.001 (2)
C17A	0.029 (3)	0.021 (3)	0.026 (3)	-0.001 (3)	0.003 (3)	-0.002 (3)
C18A	0.026 (3)	0.030 (4)	0.026 (3)	0.005 (3)	0.000 (3)	-0.003 (3)
C19A	0.023 (3)	0.044 (4)	0.020 (3)	0.000 (3)	0.000 (2)	-0.004 (3)
C20A	0.029 (3)	0.032 (4)	0.030 (3)	-0.006 (3)	0.004 (3)	-0.012 (3)
C21A	0.022 (3)	0.023 (3)	0.024 (3)	0.004 (3)	0.003 (2)	-0.002 (2)
O1B	0.026 (2)	0.016 (2)	0.039 (3)	-0.0019 (18)	-0.003 (2)	0.0013 (18)
O2B	0.019 (2)	0.022 (2)	0.0173 (18)	-0.0015 (17)	0.0029 (16)	0.0019 (16)
O3B	0.023 (2)	0.029 (2)	0.027 (2)	-0.0082 (19)	0.0045 (17)	0.0007 (19)
N1B	0.020 (2)	0.022 (3)	0.017 (2)	-0.002 (2)	0.0021 (19)	0.000 (2)
C1B	0.024 (3)	0.018 (3)	0.018 (3)	-0.003 (3)	0.003 (2)	0.002 (2)

supporting information

C2B	0.019 (3)	0.014 (3)	0.022 (3)	-0.002 (2)	-0.007 (2)	0.001 (2)
C3B	0.018 (3)	0.015 (3)	0.024 (3)	0.004 (2)	0.000 (2)	0.006 (2)
C4B	0.025 (3)	0.035 (4)	0.017 (3)	-0.009 (3)	0.004 (2)	0.001 (3)
C5B	0.047 (4)	0.047 (5)	0.030 (4)	0.004 (4)	0.015 (3)	-0.007 (3)
C6B	0.054 (5)	0.039 (5)	0.023 (3)	-0.004 (4)	0.000 (3)	0.011 (3)
C7B	0.025 (3)	0.021 (3)	0.020 (3)	-0.005 (2)	0.001 (2)	-0.003 (2)
C8B	0.034 (3)	0.021 (3)	0.028 (3)	-0.004 (3)	0.000 (3)	0.004 (3)
C9B	0.024 (3)	0.028 (4)	0.030 (3)	-0.002 (3)	0.003 (3)	-0.002 (3)
C10B	0.017 (3)	0.019 (3)	0.013 (2)	0.001 (2)	0.002 (2)	-0.003 (2)
C11B	0.019 (3)	0.021 (3)	0.022 (3)	-0.001 (2)	0.001 (2)	0.004 (2)
C12B	0.020 (3)	0.021 (3)	0.026 (3)	-0.006 (2)	0.002 (2)	-0.003 (3)
C13B	0.019 (3)	0.038 (4)	0.021 (3)	-0.004 (3)	0.002 (2)	-0.006 (3)
C14B	0.023 (3)	0.027 (3)	0.020 (3)	0.006 (3)	-0.006 (2)	0.000 (3)
C15B	0.024 (3)	0.020 (3)	0.022 (3)	0.004 (2)	0.003 (2)	-0.003 (2)
C16B	0.018 (3)	0.018 (3)	0.019 (3)	0.000 (2)	-0.004 (2)	0.003 (2)
C17B	0.023 (3)	0.021 (3)	0.022 (3)	0.003 (3)	-0.001 (2)	0.000 (2)
C18B	0.022 (3)	0.024 (3)	0.024 (3)	-0.001 (3)	0.001 (2)	0.007 (3)
C19B	0.025 (3)	0.037 (4)	0.024 (3)	0.004 (3)	0.005 (3)	0.003 (3)
C20B	0.029 (3)	0.025 (3)	0.024 (3)	0.007 (3)	-0.001 (3)	-0.004 (3)
C21B	0.020 (3)	0.019 (3)	0.026 (3)	0.000 (2)	-0.007 (2)	0.002 (2)

Geometric parameters (Å, °)

O1A—C1A	1.205 (7)	O1B—C1B	1.212 (7)
O2A—C3A	1.360 (7)	O2B—C3B	1.363 (6)
O2A—C2A	1.435 (6)	O2B—C2B	1.443 (6)
O3A—C3A	1.219 (7)	O3B—C3B	1.227 (7)
N1A—C3A	1.354 (7)	N1B—C3B	1.350 (7)
N1A—C4A	1.484 (7)	N1B—C4B	1.469 (7)
N1A—C7A	1.493 (7)	N1B—C7B	1.486 (7)
C1A—C10A	1.491 (8)	C1B—C10B	1.503 (8)
C1A—C2A	1.555 (8)	C1B—C2B	1.533 (8)
C2A—C16A	1.516 (8)	C2B—C16B	1.519 (8)
C2A—H2A	1.0000	C2B—H2B	1.0000
C4A—C6A	1.516 (8)	C4B—C5B	1.524 (10)
C4A—C5A	1.518 (9)	C4B—C6B	1.531 (9)
C4A—H4A	1.0000	C4B—H4B	1.0000
C5A—H5AA	0.9800	C5B—H5BA	0.9800
C5A—H5AB	0.9800	C5B—H5BB	0.9800
C5A—H5AC	0.9800	C5B—H5BC	0.9800
C6A—H6AA	0.9800	C6B—H6BA	0.9800
C6A—H6AB	0.9800	C6B—H6BB	0.9800
C6A—H6AC	0.9800	C6B—H6BC	0.9800
C7A—C8A	1.523 (8)	C7B—C9B	1.519 (8)
C7A—C9A	1.532 (8)	C7B—C8B	1.526 (8)
C7A—H7A	1.0000	C7B—H7B	1.0000
C8A—H8AA	0.9800	C8B—H8BA	0.9800
C8A—H8AB	0.9800	C8B—H8BB	0.9800

supporting information

C8A—H8AC	0.9800	C8B—H8BC	0.9800
C9A—H9AA	0.9800	C9B—H9BA	0.9800
C9A—H9AB	0.9800	C9B—H9BB	0.9800
C9A—H9AC	0.9800	C9B—H9BC	0.9800
C10A—C15A	1.392 (8)	C10B—C11B	1.396 (8)
C10A—C11A	1.400 (8)	C10B—C15B	1.405 (8)
C11A—C12A	1.377 (8)	C11B—C12B	1.396 (8)
C11A—H11A	0.9500	C11B—H11B	0.9500
C12A—C13A	1.384 (10)	C12B—C13B	1.380 (9)
C12A—H12A	0.9500	C12B—H12B	0.9500
C13A—C14A	1.391 (9)	C13B—C14B	1.391 (9)
C13A—H13A	0.9500	C13B—H13B	0.9500
C14A—C15A	1.400 (8)	C14B—C15B	1.391 (8)
C14A—H14A	0.9500	C14B—H14B	0.9500
C15A—H15A	0.9500	C15B—H15B	0.9500
C16A—C21A	1.392 (8)	C16B—C17B	1.386 (8)
C16A—C17A	1.396 (9)	C16B—C21B	1.391 (8)
C17A—C18A	1.393 (8)	C17B—C18B	1.388 (8)
C17A—H17A	0.9500	C17B—H17B	0.9500
C18A—C19A	1.386 (9)	C18B—C19B	1.380 (9)
C18A—H18A	0.9500	C18B—H18B	0.9500
C19A—C20A	1.378 (10)	C19B—C20B	1.383 (9)
C19A—H19A	0.9500	C19B—H19B	0.9500
C20A—C21A	1.388 (9)	C20B—C21B	1.400 (8)
C20A—H20A	0.9500	C20B—H20B	0.9500
C21A—H21A	0.9500	C21B—H21B	0.9500
C3A—O2A—C2A	114.8 (4)	C3B—O2B—C2B	114.1 (4)
C3A—N1A—C4A	117.2 (5)	C3B—N1B—C4B	118.1 (5)
C3A—N1A—C7A	124.4 (5)	C3B—N1B—C7B	124.0 (4)
C4A—N1A—C7A	118.0 (4)	C4B—N1B—C7B	117.9 (5)
O1A—C1A—C10A	122.5 (5)	O1B—C1B—C10B	121.5 (6)
O1A—C1A—C2A	118.3 (5)	O1B—C1B—C2B	118.9 (5)
C10A—C1A—C2A	119.2 (5)	C10B—C1B—C2B	119.5 (5)
O2A—C2A—C16A	105.8 (4)	O2B—C2B—C16B	106.8 (4)
O2A—C2A—C1A	108.7 (5)	O2B—C2B—C1B	109.2 (5)
C16A—C2A—C1A	109.4 (4)	C16B—C2B—C1B	108.6 (4)
O2A—C2A—H2A	110.9	O2B—C2B—H2B	110.7
C16A—C2A—H2A	110.9	C16B—C2B—H2B	110.7
C1A—C2A—H2A	110.9	C1B—C2B—H2B	110.7
O3A—C3A—N1A	126.2 (5)	O3B—C3B—N1B	126.4 (5)
O3A—C3A—O2A	122.8 (5)	O3B—C3B—O2B	121.8 (5)
N1A—C3A—O2A	110.9 (5)	N1B—C3B—O2B	111.8 (5)
N1A—C4A—C6A	110.4 (5)	N1B—C4B—C5B	112.3 (5)
N1A—C4A—C5A	112.3 (5)	N1B—C4B—C6B	110.9 (5)
C6A—C4A—C5A	112.1 (5)	C5B—C4B—C6B	111.4 (6)
N1A—C4A—H4A	107.2	N1B—C4B—H4B	107.3
C6A—C4A—H4A	107.2	C5B—C4B—H4B	107.3

supporting information

C5A—C4A—H4A	107.2	C6B—C4B—H4B	107.3
C4A—C5A—H5AA	109.5	C4B—C5B—H5BA	109.5
C4A—C5A—H5AB	109.5	C4B—C5B—H5BB	109.5
H5AA—C5A—H5AB	109.5	H5BA—C5B—H5BB	109.5
C4A—C5A—H5AC	109.5	C4B—C5B—H5BC	109.5
H5AA—C5A—H5AC	109.5	H5BA—C5B—H5BC	109.5
H5AB—C5A—H5AC	109.5	H5BB—C5B—H5BC	109.5
C4A—C6A—H6AA	109.5	C4B—C6B—H6BA	109.5
C4A—C6A—H6AB	109.5	C4B—C6B—H6BB	109.5
H6AA—C6A—H6AB	109.5	H6BA—C6B—H6BB	109.5
C4A—C6A—H6AC	109.5	C4B—C6B—H6BC	109.5
H6AA—C6A—H6AC	109.5	H6BA—C6B—H6BC	109.5
H6AB—C6A—H6AC	109.5	H6BB—C6B—H6BC	109.5
N1A—C7A—C8A	111.7 (5)	N1B—C7B—C9B	113.7 (5)
N1A—C7A—C9A	113.5 (5)	N1B—C7B—C8B	111.6 (5)
C8A—C7A—C9A	112.2 (5)	C9B—C7B—C8B	113.7 (5)
N1A—C7A—H7A	106.3	N1B—C7B—H7B	105.6
C8A—C7A—H7A	106.3	C9B—C7B—H7B	105.6
C9A—C7A—H7A	106.3	C8B—C7B—H7B	105.6
C7A—C8A—H8AA	109.5	C7B—C8B—H8BA	109.5
C7A—C8A—H8AB	109.5	C7B—C8B—H8BB	109.5
H8AA—C8A—H8AB	109.5	H8BA—C8B—H8BB	109.5
C7A—C8A—H8AC	109.5	C7B—C8B—H8BC	109.5
H8AA—C8A—H8AC	109.5	H8BA—C8B—H8BC	109.5
H8AB—C8A—H8AC	109.5	H8BB—C8B—H8BC	109.5
C7A—C9A—H9AA	109.5	C7B—C9B—H9BA	109.5
C7A—C9A—H9AB	109.5	C7B—C9B—H9BB	109.5
H9AA—C9A—H9AB	109.5	H9BA—C9B—H9BB	109.5
C7A—C9A—H9AC	109.5	C7B—C9B—H9BC	109.5
H9AA—C9A—H9AC	109.5	H9BA—C9B—H9BC	109.5
H9AB—C9A—H9AC	109.5	H9BB—C9B—H9BC	109.5
C15A—C10A—C11A	119.1 (5)	C11B—C10B—C15B	119.6 (5)
C15A—C10A—C1A	123.5 (5)	C11B—C10B—C1B	123.4 (5)
C11A—C10A—C1A	117.5 (5)	C15B—C10B—C1B	116.7 (5)
C12A—C11A—C10A	120.8 (6)	C10B—C11B—C12B	119.3 (6)
C12A—C11A—H11A	119.6	C10B—C11B—H11B	120.4
C10A—C11A—H11A	119.6	C12B—C11B—H11B	120.4
C11A—C12A—C13A	119.9 (6)	C13B—C12B—C11B	120.8 (6)
C11A—C12A—H12A	120.0	C13B—C12B—H12B	119.6
C13A—C12A—H12A	120.0	C11B—C12B—H12B	119.6
C12A—C13A—C14A	120.5 (6)	C12B—C13B—C14B	120.4 (6)
C12A—C13A—H13A	119.7	C12B—C13B—H13B	119.8
C14A—C13A—H13A	119.7	C14B—C13B—H13B	119.8
C13A—C14A—C15A	119.4 (6)	C13B—C14B—C15B	119.5 (6)
C13A—C14A—H14A	120.3	C13B—C14B—H14B	120.3
C15A—C14A—H14A	120.3	C15B—C14B—H14B	120.3
C10A—C15A—C14A	120.2 (6)	C14B—C15B—C10B	120.4 (6)
C10A—C15A—H15A	119.9	C14B—C15B—H15B	119.8

supporting information

C14A—C15A—H15A	119.9	C10B—C15B—H15B	119.8
C21A—C16A—C17A	118.6 (5)	C17B—C16B—C21B	119.7 (5)
C21A—C16A—C2A	122.1 (5)	C17B—C16B—C2B	120.7 (5)
C17A—C16A—C2A	119.3 (5)	C21B—C16B—C2B	119.7 (5)
C18A—C17A—C16A	120.5 (6)	C16B—C17B—C18B	120.1 (6)
C18A—C17A—H17A	119.7	C16B—C17B—H17B	119.9
C16A—C17A—H17A	119.7	C18B—C17B—H17B	119.9
C19A—C18A—C17A	120.2 (6)	C19B—C18B—C17B	120.5 (6)
C19A—C18A—H18A	119.9	C19B—C18B—H18B	119.8
C17A—C18A—H18A	119.9	C17B—C18B—H18B	119.8
C20A—C19A—C18A	119.3 (6)	C18B—C19B—C20B	119.8 (6)
C20A—C19A—H19A	120.4	C18B—C19B—H19B	120.1
C18A—C19A—H19A	120.4	C20B—C19B—H19B	120.1
C19A—C20A—C21A	121.0 (6)	C19B—C20B—C21B	120.1 (6)
C19A—C20A—H20A	119.5	C19B—C20B—H20B	120.0
C21A—C20A—H20A	119.5	C21B—C20B—H20B	120.0
C20A—C21A—C16A	120.3 (6)	C16B—C21B—C20B	119.8 (6)
C20A—C21A—H21A	119.8	C16B—C21B—H21B	120.1
C16A—C21A—H21A	119.8	C20B—C21B—H21B	120.1

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C12A—H12A \cdots O3A ⁱ	0.95	2.36	3.309 (2)	174
C14B—H14B \cdots O3B ⁱⁱ	0.95	2.58	3.288 (2)	132
C11B—H11B \cdots O1B ⁱⁱⁱ	0.95	2.69	3.553 (2)	152
C21B—H21B \cdots O1B ⁱⁱⁱ	0.95	2.62	3.522 (2)	158

Symmetry codes: (i) $-x+2, y+1/2, -z$; (ii) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (iii) $x, y-1, z$.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank zukommen lassen, die mich im Laufe der Dissertation unterstützt haben.

In erster Linie gilt mein Dank Professor Dr. Wolfgang Imhof für die Möglichkeit der Anfertigung meiner Dissertation in seiner Arbeitsgruppe sowie die zahlreichen Hinweise und Anregungen im Laufe der Promotion. Durch seine uneingeschränkte Unterstützung bezüglich fachlicher Fragen, aber auch durch die Hilfsbereitschaft bei formellen Dingen, war es mir erst möglich diese Arbeit erfolgreich durchführen zu können. Vielen Dank dafür!

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines Kooperationsprojektes zwischen der Universität Koblenz-Landau und der Firma Lohmann (Neuwied) durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich mich bei der Firma Lohmann für die finanzielle Unterstützung und Bereitstellung von Möglichkeiten bedanken. Insbesondere danke ich Dr. Jochen Britz und Dr. Ruben Friedland für die interessante und fordernde Aufgabenstellung sowie die fachliche Unterstützung und Hilfsbereitschaft. Des Weiteren bedanke ich mich bei den Kollegen der Forschungsabteilung R&D der Firma Lohmann für jede Unterstützung, Unterhaltung und Hilfsbereitschaft während dieser Zeit.

Außerdem möchte ich meinen ehemaligen und aktuellen Arbeitsgruppenkollegen der Organischen Chemie sowie den Kollegen der Technischen und Anorganischen Chemie für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die kooperative Zusammenarbeit danken. Insbesondere danke ich Dr. Nadine Peez und Dr. Carina Schink für das angenehme Arbeitsklima, die vielen konstruktiven Anregungen und die Durchführung von NMR-Messungen. Herrn Mafaz Ahmed danke ich für die äußerst angenehme Zeit im Labor und im Büro sowie für die Durchführung zahlreicher Schmelzpunktbestimmungen und Laborarbeiten. Dr. Michael Kunze danke ich für die Messung der NMR-Spektren und für die Bereitstellung des IR-Spektrometers sowie der Nutzung des Vakuumtrockenschanks.

Ferner gilt mein Dank Dr. Marie-T. Hopp (Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn) für die Durchführung der Massenspektrometrie zahlreicher Verbindungen. Dr. Helmar Görls (Friedrich-Schiller-Universität Jena) danke ich für die röntgenstrukturanalytischen Messungen. Dr. Eric Täuscher (Technische Universität Ilmenau) danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Abschließend gilt mein herzlichster Dank meiner Frau und meiner Familie für die Unterstützung während der gesamten Zeit.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorgelegte Arbeit in dem gemeldeten Zeitraum selbstständig verfasst und die verwendeten Hilfsmittel und Quellen sowie die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben wurden. Alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Stellen wurden von mir gekennzeichnet. Die Arbeit wurde noch keiner Kommission zur Prüfung vorgelegt und verletzt in keiner Weise Rechte Dritter.

Ich erkläre außerdem,...

- dass ich nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen habe
- dass ich die Dissertation nicht in gleicher oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung im In- oder Ausland eingereicht habe
- dass mir bewusst ist, dass ein Verstoß gegen einen der vorgenannten Punkte den Entzug des Dokortitels bedeuten und ggf. auch weitere rechtliche Konsequenzen haben kann.

Koblenz, den 01. April 2022

Unterschrift

(Viktor Martens)