

Zusammenfassung im Sinne der Promotionsordnung der Universität zu Köln

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue chirale N_4 - und N_2 -Liganden mit DIANAN-Rückgrat hergestellt. Die Darstellung dieser Liganden beruht auf der reduktiven Aminierung von enantiomerenreinem 2,5-Norbornandion mit unterschiedlichen sekundären Aminen, die den einfachen modularen Zugang zu bi- und tetradentaten Stickstoffliganden gestattet. Die Eisen(II)- und Mangan(II)-komplexe der N_4 -Liganden wurden in der katalytischen Epoxidierung terminaler Olefine mit Wasserstoffperoxid und Peressigsäure untersucht. Die Mangan(II)-komplexe zeigen höhere katalytische Aktivität als die Eisen(II)-komplexe und liefern mit Peressigsäure als Oxidationsmittel racemisches Epoxid in guten Ausbeuten. Des Weiteren wurden die N_4 - und N_2 -Liganden in der aeroben Alkoholoxidation mit Palladium(II) für sekundäre Alkohole sowie Kupfer(II) für primäre und sekundäre Alkohole untersucht. Anhand UV-spektroskopischer Messungen wurden die Komplexbildungskonstanten K_B für Eisen(II) und Mangan(II) mit den neuen N_4 -Liganden sowie mit literaturbekannten Liganden ermittelt. In Verbindung mit Röntgenstrukturanalyse wurde gezeigt, dass sowohl der N,N-Abstand im DIANAN-Rückgrat als auch das Substitutionsmuster am Pyridinring die Bindungsverhältnisse und so die katalytischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst.

Abstract

In this work, new chiral N_4 - and N_2 -ligands based on the DIANANE-backbone were synthesized. Preparation of these ligands was achieved by reductive amination of enantiomerically pure 2,5-norbornandione with various amines, thus allowing a modular approach towards bi- and tetradentate azaligands. Iron(II)- and manganese(II)-complexes of the N_4 -ligands were tested in the catalytic epoxidation of terminal olefins with hydrogen peroxide and peracetic acid. The manganese(II)-complexes showed generally higher catalytic activity than their iron(II)-analogues, providing racemic epoxide in good yields. Furthermore, the N_4 - and N_2 -ligands were investigated in the aerobic alcohol oxidation with palladium(II) for secondary alcohols and copper(II) for primary and secondary alcohols. By means of UV-spectroscopy the binding constants K_B for iron(II) and manganese(II) with the novel N_4 -ligands and for literature known ligands were determined. In combination with x-ray crystallography it was shown that the N,N-distance in the DIANANE-backbone as well as the substitution pattern on the pyridine ring have a pronounced influence on the coordination properties and hence the catalytic activity.