

Mangankomplexe mit N,O-Chelatliganden als
innovative
Epoxidierungskatalysatoren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Björn Dingwerth
aus Düsseldorf

Düsseldorf 2002

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent Prof. Dr. W. Kläui

Korreferent Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 1996 bis Dezember 2001 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl I, der *Heinrich-Heine-Universität* Düsseldorf unter Leitung von Herrn *Prof. Dr. W. Kläui* ausgeführt. Für das interessante und perspektivreiche Thema, den großzügig gewährten Freiraum bei der Bearbeitung und seine ständige Diskussionsbereitschaft möchte ich mich herzlich bedanken. Herrn *Prof. Dr. M. Braun* danke ich für die freundliche Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Allen Institutsmitarbeitern und Angestellten möchte ich an dieser Stelle herzlich für ihre stete Hilfsbereitschaft und die freundliche Arbeitsatmosphäre danken.

Herrn *Dr. Eckhardt Bill* vom Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim, danke ich für die Aufnahme der ESR-Spektren.

Besonderer Dank gebührt unserer Laborantin und meiner Laborkollegin Frau *Birgit Tommes*, deren große Hilfsbereitschaft und präparatives Geschick zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:

- B. Dingwerth, W. Kläui, Poster "*Hydrogen Peroxide as an effective oxidation agent: a novel catalyst for oxirane synthesis*", The XVIII International Conference on Organometallic Chemistry, München 1998
- B. Dingwerth, W. Kläui, Poster "*Kinetically stable and catalytically active? Mn(IV)-epoxidation catalysts*" Symposium „Trends in Catalysis“, Münster 1999
- B. Dingwerth, W. Kläui, Poster "*Yet Another Oxidation Catalyst?*", International Conference on Coordination Chemistry, Edinburgh (Scotland) 2000

In Vorbereitung:

- B. Dingwerth, W. Kläui, *Europ. J. Inorg. Chem.*, 2002

Für meine Eltern.

Für Inge.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Mangan-Komplexe mit 2,2'-Dihydroxyarylazomethin- und 2,2'-Dihydroxyarylazomethin-Liganden als Oxidationskatalysatoren eingesetzt. In diesem Zusammenhang wurden Mangan(IV)-Komplexe des allgemeinen Typs $\text{Mn}(5\text{-R-azp})_2$ ($\text{R-azp} = [\text{R-C}_6\text{H}_3(\text{O})\text{-N=N-C}_6\text{H}_4(\text{O})]^{2-}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**2a**), $t\text{-Bu}$ (**2b**)) und $\text{Mn}(\text{R-nazp})_2$ ($\text{nazp} = [\text{R-C}_6\text{H}_3(\text{O})\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_6(\text{O})]^{2-}$, $\text{R} = \text{H}$ (**5**), 5-Me (**5a**), 5- $t\text{-Bu}$ (**5b**), 5-Cl (**5c**), 4- NO_2 (**5d**), 5- NO_2 (**5e**)) sowie der Mangan(III)-Komplex $\text{Mn}(\text{acac})(\text{azp})(\text{MeOH})$ (**6**) und der Mangan(II)-Komplex $\text{Mn}_2(\text{azp})_2$ (**7**) dargestellt und charakterisiert. Die Azomethin-Liganden wurden als Komponenten von *in situ* generierten Katalysatoren untersucht.

Die neuen Katalysatoren wurden erfolgreich für die Oxidation von *cis*-Cycloocten, Cyclohexen, Norbornen, Styrol, α -Methylstyrol und 1,1-Diphenylethylen verwendet. Hierbei ist die Anwesenheit eines Co-Katalysators, wie z.B. Imidazol, erforderlich. Neben Imidazol wurden mehrere Verbindungen auf ihre Eignung als Co-Katalysatoren hin untersucht. Dabei erwiesen sich neben verschiedenen N-Heterocyclen auch Carboxylate, Harnstoff, Amine und Triphenylphosphin als wirksame Co-Katalysatoren.

Als effizientes Oxidationsmittel konnte Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und Katalysatorbelastungen von 1:20 bis 1:39 werden Cyclohexen, Norbornen und *cis*-Cycloocten quantitativ und selektiv zu den entsprechenden Epoxiden oxidiert. Styrol, α -Methylstyrol und 1,1-Diphenylethylen werden bei hohen Umsätzen zu Gemischen der Epoxide und Aldehyde oxidiert. Der unsubstituierte Komplex $\text{Mn}(\text{azp})_2$ (**2**) als Katalysator bzw. H_2azp (**1**) als Komponente in der *in situ* Synthese des Katalysators zeigten unter allen untersuchten Verbindungen die höchsten katalytischen Aktivitäten.

Die katalytischen Eigenschaften der Komplexe **5-5c** und **5e** korrelieren mit den *Hammett*'schen Substituentenparametern σ_p der Substituenten am Liganden. Sowohl die katalytische Aktivität als auch die Oxidationsbeständigkeit nimmt mit zunehmenden Elektronen-Akzeptoreigenschaften der Substituenten R in der Reihenfolge $\text{R} = -t\text{-Bu} < -\text{Me} < -\text{H} < -\text{Cl} < -\text{NO}_2$ zu.

Die Katalysatoren können entweder als Mangan(IV)-Komplexe in Substanz oder zur *in situ* Synthese als Ligand und Mangan(III)-acetat Dihydrat zugegeben werden. Wird in der *in situ* Synthese statt der 2:1 Stöchiometrie von Ligand zu Metall 1:1 Stöchiometrie gewählt, nimmt die Geschwindigkeit der katalytischen Umsetzung stark zu, erreicht aber nur geringere Umsätze.

Kinetische Untersuchungen unter Variation der Parameter der Reaktion zeigen, daß der Abbruch der Reaktion vor Erreichen der quantitativen Umsetzung des Substrats entweder durch die oxidative Deaktivierung des Katalysators oder die Disproportionierung des Oxidationsmittels verursacht wird.

Mit Hilfe der X-Band ESR-Spektroskopie wurde festgestellt, daß am Ende der Reaktion eine katalytisch inaktive Mangan(II)-Spezies vorliegt. Höchstwahrscheinlich verläuft die Reaktion über einen hochvalente Mangan-Komplex wie z.B. eine Mangan(V)-Oxo-Spezies. Diese wird aus dem Mangan(IV)-Komplex wahrscheinlich über eine intermediär auftretende Mangan(III)-Komponente gebildet.

Schließlich wurden die untersuchten Verbindungen auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Aktivierung von Wasserstoffperoxid als Bleichmittel untersucht. Hierzu wurde Morin als Testsubstrat verwendet. Wie auch in der katalytischen Epoxidierung zeigte der Komplex **2** bzw. die Verbindung **1** als Komponente der *in situ* Synthese sehr hohe Aktivität.

Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen

AAS	Atom-Absorptions-Spektrometrie
acac	Acetylacetonat
amp	o,o'-Dihydroxyarylazomethin-Ligand
Äq.	Äquivalent
H ₂ azp	o,o'-Dihydroxyazobenzol
BC-1	Standardisiert angeschmutztes Testgewebe zur Kontrolle der Bleichaktivität nach Unilever Spezifikation
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
coe	cis-Cycloocten
CV	Cyclovoltammogramm
EI	Electron Impact
ESR	Electron Spin Resonance
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Field Desorption
FID	Flame Ionisation Detector
GC	Gaschromatographie bzw. Gaschromatogramm
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie Kopplung
hs	high spin
IR	Infrarot
FT-IR	Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie
LFSE	Ligandenfeld Stabilisierungsenergie
ls	low spin
Me	Methyl-Rest
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
H ₂ nazp	1-(2-Hydroxy-5-phenylazo)-2-naphthol
NBA	Nitrobenzylalkohol
PBMH	Natriumperborat Monohydrat
R	Substituent
Salen-	N,N'-Ethylenbis[salicylideniminat(2-)]-Ligand
tacn	Triazacyclononan
TAED	N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin

TBAP	Tetra- <i>n</i> -butylammonium-hexafluorophosphat
TOF	Turn Over Frequency $TOF = \frac{\Delta n(Olefin)}{n(Katalysator)} \cdot \frac{1}{\Delta t}$
TON	Turn Over Number $TON = \frac{\Delta n(Olefin)}{n(Katalysator)}$
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Spektroskopie im ultravioletten- und optischen Spektrum
X-Band	9,6 GHz Mikrowellenband

INHALT

1	EINLEITUNG	1
1.1	ZUM BEGRIFF „OXIDATION“	1
1.2	NATÜRLICHE OXIDATIONSKATALYSATOREN: OXIDASEN.....	1
1.3	BIOMIMETISCHE KATALYSATOREN.....	3
1.3.1	<i>Mechanistische Aspekte</i>	5
1.4	MANGAN(IV)-KOMPLEXE ALS KATALYSATOREN?.....	6
2	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN	9
2.1	O,O'-DIHYDROXYARYLAZOVERBINDUNGEN.....	9
2.1.1	<i>Darstellung der 2,2'-Dihydroxyarylazoverbindungen</i>	9
2.1.2	<i>Synthese und Charakterisierung der Mangan(IV)-Komplexe (2-2b und 5-5e)</i>	11
2.1.2.1	Präparative Ergebnisse.....	11
2.1.2.2	Magnetische Eigenschaften der Mangan(IV)-Komplexe.....	12
2.1.2.3	Elektrochemische Eigenschaften.....	12
2.1.3	<i>Synthese weiterer Mangan-Komplexe mit 2,2'-Dihydroxyazobenzol-Liganden</i>	15
2.1.3.1	Synthese und Charakterisierung von Acetylacetonato(-)-2,2'-dihydroxyazobenzolato(2-)-methanol- mangan(III) Mn ^{III} (acac)(azp)(MeOH) (6).....	16
2.1.3.2	Synthese und Charakterisierung von Mn ₂ azp ₂ (7).....	17
2.2	SYNTHESE DER SCHIFFBASEN-VERBINDUNGEN	17
3	KATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN	19
3.1	MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN DES SYSTEMS MN(AZP) ₂ / IMIDAZOL	19
3.1.1	<i>In Gegenwart von Mn(azp)₂/Imidazol mit H₂O₂ epoxidierte Olefine</i>	20
3.1.2	<i>Reaktionsbedingungen</i>	21
3.2	VARIATION DER REAKTIONSPARAMETER	24
3.2.1	<i>Katalytische Eigenschaften der Mangan-Komplexe</i>	24
3.2.1.1	Eigenschaften der Mangan(IV)-Komplexe 2-2b , 5-5e und 3	24
3.2.1.2	Variation der Katalysatorkonzentration	30
3.2.2	<i>Variation der Ligand / Mangan-Stöchiometrie – in situ Synthese des Katalysators?</i>	35
3.2.2.1	In situ Synthese mit 1:2 Stöchiometrie von Mangan zu Ligand.....	35
3.2.2.2	In situ Synthese des Katalysators mit 1:1 Stöchiometrie	36
3.2.3	<i>Einfluß des Co-Katalysators</i>	42
3.2.3.1	Co-Katalysator oder stöchiometrisches Reagenz?.....	43
3.2.3.2	Imidazol und alternative Co-Katalysatoren	45
3.2.3.3	Zur Funktion des Co-Katalysators	47
3.2.4	<i>Effizienz der Monooxygenierung: Das Oxidationsmittel</i>	50
3.2.5	<i>Variation der Olefinkonzentration</i>	52

3.3	WELCHE FAKTOREN BESTIMMEN DEN ABRUCH DER KATALYSERREAKTION?	54
3.3.1	<i>Katalaseaktivität vs. Monooxygenierung</i>	54
3.3.2	<i>Inaktivierung des Katalysators</i>	57
3.3.3	<i>Was passiert mit dem Katalysator beim Abbruch der Reaktion?</i>	59
3.4	DER REAKTIONSMEECHANISMUS DER KATALYTISCHEN OXIDATION	62
4	BLEICHKATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN	71
4.1	EINLEITUNG	71
4.2	EVALUIERUNG NEUER KATALYSATOREN	72
4.2.1	<i>Vom Modell zur Anwendung - Fazit</i>	77
5	SCHLUSSBETRACHTUNG	78
6	EXPERIMENTELLER TEIL	81
6.1	ALLGEMEINES	81
6.2	ANALYTISCHE METHODEN	81
6.3	SYNTHESE DER LIGANDEN	85
6.3.1	<i>Synthese der 2,2'-Dihydroxyazoaryl-Liganden</i>	85
6.3.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Azofarbstoffe mit reaktiven Kupplungskomponenten (Vorschrift I)	85
6.3.1.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Azofarbstoffe mit schwach reaktiven Kupplungskomponenten (Vorschrift II)	86
6.3.2	<i>Synthese der Schiffbasenliganden</i>	87
6.3.3	<i>Synthese der untersuchten Koordinationsverbindungen</i>	88
6.3.3.1	Synthese von 2a (Bis[2,2'-Dihydroxy-5-methylazobenzolato(2-)]-mangan(IV), Mn(5-Me-azp) ₂)	88
6.3.3.2	Synthese von 2b (Bis[2,2'-Dihydroxy-5-tert-butylazobenzolato(2-)]-mangan(IV), Mn(5- <i>t</i> -Bu-azp) ₂)	89
6.3.3.3	Synthese von 5 (Bis[1-(2-Hydroxyphenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), Mn(nazp) ₂)	90
6.3.3.4	Synthese von 5a (Bis[1-(2-Hydroxy-5-methylphenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), Mn(5-Me-nazp) ₂)	91
6.3.3.5	Synthese von 5b (Bis[1-(2-Hydroxy-5-tert.-butylphenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), Mn(5- <i>t</i> -Bu-nazp) ₂)	92
6.3.3.6	Synthese von 5c (Bis[1-(2-Hydroxy-5-chlorphenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), Mn(5-Cl-nazp) ₂)	93
6.3.3.7	Synthese von 5d (Bis[1-(2-Hydroxy-4-nitrophenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), Mn(4-NO ₂ -nazp) ₂ × 2H ₂ O)	94
6.3.3.8	Synthese von 5e (Bis[1-(2-Hydroxy-5-nitrophenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), Mn(5-NO ₂ -nazp) ₂)	95
6.3.3.9	Synthese von 6 (Acetylacetonato-2,2'-dihydroxyazo-benzolato(2-)-methanol-mangan(III), Mn(azp)(acac)(MeOH))	96
6.3.3.10	Synthese von 7 (Di-μ-Oxo-bis{[2,2'-dihydroxyazobenzolato(2-)]-mangan(II)}, Mn ₂ azp ₂)	97
6.4	KATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN	98
6.4.1	<i>Katalytische Oxidation von Coe bei -20 °C - kinetische Beschreibung der Reaktion</i>	99

6.4.2	<i>Variation des Substrats der Katalysereaktion</i>	99
6.4.3	<i>Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von 2-2b, 5-5e und 3</i>	99
6.4.4	<i>Variation der Katalysatorkonzentration</i>	99
6.4.5	<i>Versuche mit in situ generierten Katalysatoren</i>	100
6.4.6	<i>Variation von Art und Konzentration des Co-Katalysators</i>	100
6.4.7	<i>Variation der H₂O₂-Konzentration</i>	101
6.4.8	<i>Katalytische Oxidation bei sehr langsamer Zugabe des H₂O₂</i>	101
6.4.9	<i>Variation der Substratstoffmenge</i>	102
6.4.10	<i>Experiment zum Reaktionsabbruch durch Verbrauch des Katalysators</i>	102
6.4.11	<i>ESR-spektroskopische Reaktionskontrolle</i>	102
6.4.12	<i>UV/Vis-spektroskopische Reaktionskontrolle</i>	102
6.5	EXPERIMENTE ZUR KATALYTISCHEN DISPROPORTIONIERUNG VON H ₂ O ₂	103
6.6	DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN ZUR BLEICHREAKTION VON MORIN	104
7	LITERATURVERZEICHNIS	105

1 EINLEITUNG

1.1 Zum Begriff „Oxidation“

„Den Vorgang der Vereinigung der Körper mit Sauerstoff nennt man Oxydation, einen mit Sauerstoff verbundenen Körper oxydirt, jede Sauerstoffverbindung aber Oxyd“.^[1]

Verglichen mit dieser frühen, auf *Lavoisier* zurückgehenden Definition des Begriffs „Oxidation“ aus einem Lehrbuch von 1876, umfasst das heutige Verständnis dieses Vorgangs weit mehr als die Übertragung von Sauerstoff auf ein Substrat.

Mit Einführung der modernen Auffassung von Oxidationsreaktionen — diese umfasst die Übertragung von Elektronen von einem Substrat auf ein Oxidationsmittel — hat das Spektrum der als Oxidationsreaktionen zu beschreibenden Reaktionen eine enorme Erweiterung erfahren.

Trotz dieser Aufweitung des Begriffs „Oxidation“ spielen besonders die Reaktionen, bei denen eine Oxidation stattfindet, gerade weil Sauerstoff auf ein Substrat übertragen wird, nach wie vor eine bedeutende Rolle; sowohl in der aktuellen Forschung als auch in einer Vielzahl etablierter, wirtschaftlich relevanter Prozesse.

Das Spektrum der Reaktionen reicht hierbei von Verbrennungsvorgängen fossiler Energieträger über aerobe Korrosionsprozesse, der oxidativen Behandlung von Frisch- wie auch von Abwässern, der chlorfreien Bleiche von Papier, Bleichvorgängen in Reinigungsmitteln, industriellen präparativen Oxidationsprozessen bis hin zur Biochemie.

1.2 Natürliche Oxidationskatalysatoren: Oxidasen

Die Übertragung molekularen Sauerstoffs auf organische Substrate ist in der Regel eine exergonische Reaktion. Dennoch läuft die Reaktion bei Normalbedingungen meist extrem

langsam ab. Die Ursache hierfür ist eine kinetische Hemmung^I: Um die Aktivierungsenergie der Reaktion zu überwinden, kann man nun entweder hinreichend viel (thermische) Energie zuführen („zünden“), oder die Barriere mit Hilfe eines Katalysators absenken, wobei unter milden Bedingungen meist das gewünschte Produkt in guten Ausbeuten selektiv gebildet wird.

Generell besitzen natürliche Katalysatoren (Enzyme) ein erheblich höheres Maß an Selektivität und Anpassung an die Erfordernisse einer Reaktion in komplexer Umgebung, als die meisten synthetischen Katalysatoren. Dieses hohe Niveau der Spezialisierung der Enzyme an die Anforderungen der gezielten Synthese biologisch relevanter Produkte in einer physiologischen Umgebung, spiegelt sich oftmals in der hohen Komplexität ihres Ligandensystems^{II} wieder.

Es hat in der Vergangenheit nicht an Ansporn gefehlt, die hohe Spezialisierung natürlicher Katalysesysteme an Probleme der präparativen Chemie zu adaptieren. Viele etablierte Prozesse in der chemischen- und pharmazeutischen Industrie können erst durch Anwendung von Enzymkatalysatoren mit hoher Effizienz durchgeführt werden; viele Zielmoleküle sind so überhaupt erst in nennenswerten Maßstäben zugänglich.^[2,3] Dennoch ist es oftmals wünschenswert, die katalytischen Eigenschaften der Enzyme mit Hilfe wesentlich einfacherer Katalysatormoleküle zu imitieren.

Vergleicht man unter diesen Gesichtspunkten Oxidationskatalysatoren in der Natur mit Oxidationskatalysatoren in der Chemie, findet man bei den Enzymen natürliche Oxidasen, im wesentlichen Monooxygenasen und Peroxidasen, denen verschiedene synthetische Katalysatorsysteme entgegenstehen.

^I Die Ursache dieser kinetischen Hemmung liegt in den unterschiedlichen Multiplizitäten, mit denen molekularer Sauerstoff und die allermeisten natürlichen organischen Verbindungen vorkommen: Während molekularer Sauerstoff im Grundzustand mit Triplettmultiplizität auftritt, hat der Grundzustand der meisten organischen Verbindungen Singulettmultiplizität. Nach der *Wigner'schen* Spinerhaltungsregeln sind chemische Reaktionen zwischen Triplett- und Singulettmolekülen verboten.^[4] Dieser Zusammenhang macht das Leben in einer O₂-haltigen Atmosphäre möglich.

^{II} An dieser Stelle sollen nur Metalloenzyme betrachtet werden, weshalb explizit die Komplexität des Ligandensystems diskutiert wird. Die hohe Selektivität enzymatischer Katalyse spiegelt sich generell im komplexen Aufbau dieser Moleküle wieder.

Peroxidasen verwenden Wasserstoffperoxid als Cofaktor und übertragen ein Atom Sauerstoff vom H_2O_2 auf das Zielsubstrat. Besonders extrazelluläre Peroxidasen spielen bei der natürlichen Lignin-Degradation eine wichtige Rolle und sind daher unentbehrlich für den natürlichen Abbau pflanzlicher Biomasse. Monooxygenasen hingegen sind in der Lage, die Addition bzw. Insertion von einem Sauerstoffatom aus O_2 in ein Substratmolekül zu katalysieren. Den Monooxygenasen, speziell den Cytochromen P-450, kommt dabei eine Schlüsselrolle als fremdstoffmetabolisierende Hydroxylase hydrophober Xenobiotica im Entgiftungssystem der Leber zu.

Die prosthetische Gruppe vieler Peroxidasen sowie Monooxygenasen ist ein Ferriporphyrin (Abbildung 1). Hierbei handelt es sich um ein Eisen(III)-Ion, das von den vier Stickstoffatomen eines Porphyrinsystems koordiniert wird. Im Cytochrom P-450 wird eine fünfte Koordinationsstelle am Metall durch den Schwefeldonor eines Cysteins eingenommen. In Peroxidasen wird diese Koordinationsstelle durch einen Stickstoffdonor eines Imidazols des Histidins besetzt.

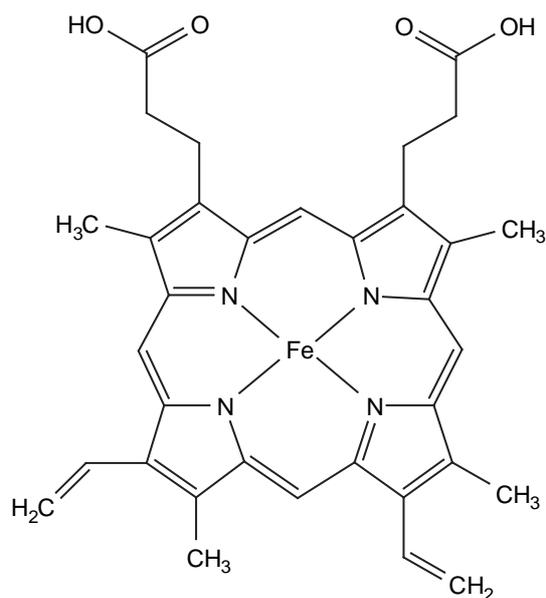


Abbildung 1. Aktives Zentrum von Cytochrom P-450 (Fe-Protoporphyrin IX, prosthetische Gruppe).

1.3 Biomimetische Katalysatoren

Unter biomimetischer Katalyse versteht man die Nachahmung enzymatischer Wirkung mit Hilfe technischer Katalysatoren. Oft findet man in biomimetischen Katalysatoren, insbesondere Oxidationskatalysatoren, die Koordinationsmotive der prosthetischen Gruppen

von Enzymen wieder.^[5] Während in den prosthetischen Gruppen natürlicher Redoxenzyme Eisen eine vorrangige Rolle spielt, ist Mangan hier seltener vertreten.^[6] Unter den biomimetischen bzw. synthetischen Katalysatorsystemen sind gerade Mangankomplexe von herausragender Bedeutung, während Eisenkomplexe hier hingegen weniger häufiger verwendet werden. 1979 führte *Groves* die ersten Eisen-Porphyrin-Komplexe als biomimetische Katalysatoren nach dem Vorbild der prosthetischen Gruppe von Cytochrom P-450 zur Epoxidierung von Olefinen bzw. Hydroxylierung von Alkanen ein.^[7] In der Folge entwickelten *Hill*^[8] und *Groves*^[9] 1980 Mangan-Porphyrin-Komplexe (Abbildung 2), die eine größere katalytische Aktivität aufwiesen, als die zuvor beschriebenen Eisen-Porphyrine.

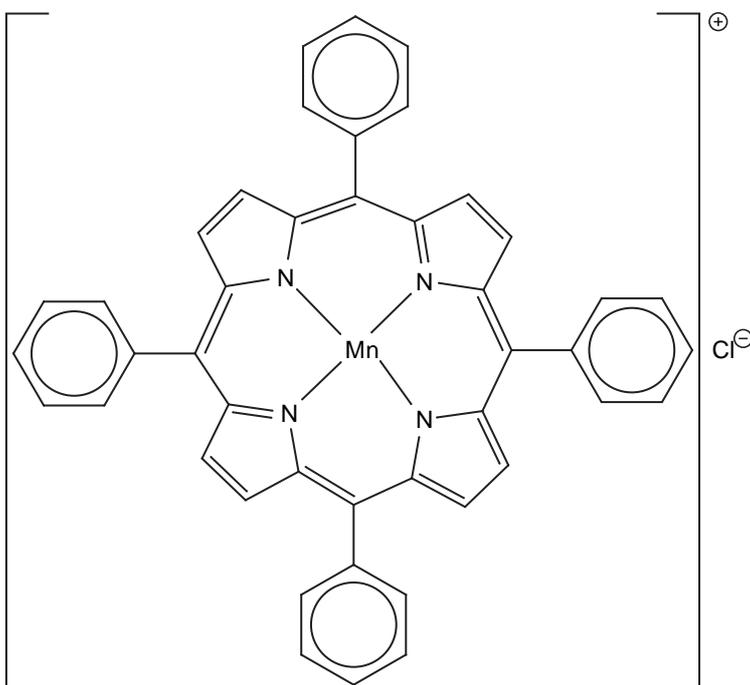


Abbildung 2. Erstmals von *Hill* et al. für die Oxidationskatalyse verwendeter Tetraphenylporphyrin-Mangan(III)-Komplex (MnTPPCl).^[8]

Die von *Kochi* et al. 1986 eingeführten Mangan-Salen-Komplexe (Abbildung 3) weisen ebenfalls vier, näherungsweise coplanare Donoratome auf.^[10] Statt vier Stickstoffatomen fungieren hier neben zwei Imin-Stickstoffatomen zwei phenolische Sauerstoffatome als Donoren.

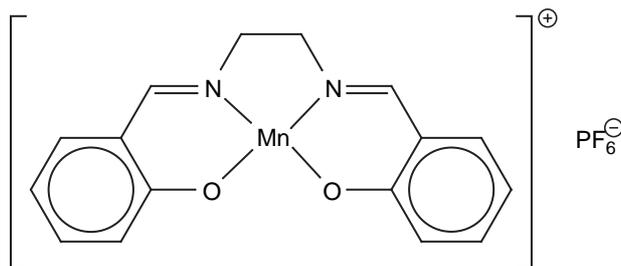


Abbildung 3. Von *Kochi* et al. eingeführter kationischer Salen-Mangan(III)-Komplex. Neben der gezeigten, unsubstituierten Variante sind weitere unterschiedlich substituierte Komplexe beschrieben.^[10]

Die enantioselektive Epoxidierung prochiraler, nichtfunktionalisierter Olefine mit nennenswerten Enantiomerenüberschüssen gelang *Groves* et al. erstmals 1983 mit Hilfe chiraler Eisen-Porphyrin-Komplexe.^[11] Höhere Enantiomerenüberschüsse wurden 1990 nahezu zeitgleich in den Arbeitsgruppen von *Jacobsen*^[12] und *Katsuki*^[13] mit Hilfe chiraler Salen-Mangan(III)-Komplexe erzielt (Abbildung 4). Diese Pionierarbeiten waren die Initialzündung für eine Vielzahl von Arbeiten, die sich sowohl mit der Optimierung dieses Systems in der Anwendung als auch dem Mechanismus der katalytischen Sauerstoffübertragung beschäftigten. Sowohl die Porphyrin-Mangan(III)- als auch die Salen-Mangan(III)-Katalysatoren haben weitreichende Bedeutung erlangt.^[14-18]

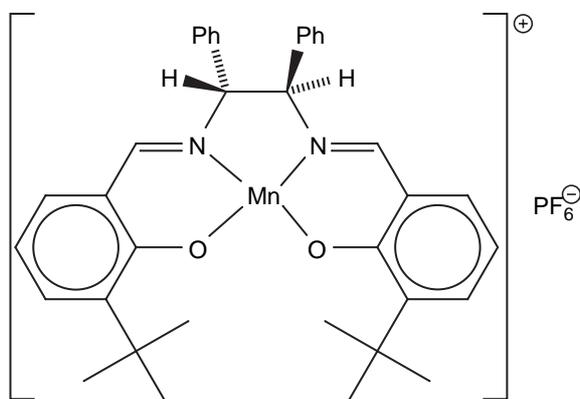


Abbildung 4. Von *Jacobsen* 1990 als Katalysator für die enantioselektive Epoxidierung unfunktionalisierter Olefine eingeführter chiraler Salen-Mangan(III) Komplex.

1.3.1 Mechanistische Aspekte

Schon 1985, ein Jahr vor der Einführung von Salen-Mangan(III)-Komplexen als Oxidationskatalysatoren, konnte *Kochi* et al. ausgehend von Salen-Chrom(III)-Komplexen

eine Salen-Chrom(V)-Oxo-Spezies unter Katalysebedingungen isolieren und strukturell charakterisieren.^[19]

Hinsichtlich der Natur der aktiven Spezies im Verlauf der durch Mangan-Salen-Komplexe katalysierten Epoxidierung vermutete *Kochi* und *Katsuki* eine analoge Salen-Mangan(V)-Oxo-Spezies.^[10,20] Beide nahmen an, daß zunächst ein Sauerstoffatom vom Oxidationsmittel auf den Mangan(III)-Komplex übertragen wird und dieser dadurch zur (Oxo)Mangan(V)-Spezies oxidiert wird, welche wiederum ein Sauerstoffatom auf das Substrat überträgt und dabei wieder zum Mangan(III)-Komplex reduziert wird. Erst 1997 gelang *Plattner* und *Feichtinger* der direkte Nachweis von Salen-Mangan(V)-Oxo-Komplexen mit Hilfe der Elektrospray-Massenspektrometrie.^[21-23]

Die Aktivität der Oxidationskatalysatoren von *Groves* (Fe-Porphyrin-Komplexe), *Groves* und *Hill* (Mn-Porphyrin-Komplexe) und *Kochi* (Cr-, Mn-Salen-Komplexe) scheint eine Funktion des komplexierten Metallions zu sein ($\text{Cr} < \text{Fe} < \text{Mn}$).^{III} Die Elektronenkonfigurationen dieser Metalle ($\text{Fe}^{+III} d^5$, $\text{Cr}^{+III} d^3$ und $\text{Mn}^{+III} d^4$) führen zu unterschiedlichen kinetischen Eigenschaften ihrer Komplexe. Tatsächlich eignen sich wie oben beschrieben die von *Kochi* gewählten Salen-Chrom(III)-Komplexe zwar zur Isolierung und Charakterisierung der entsprechenden Salen-Chrom(V)-Oxo-Komplexe, ihre katalytische Aktivität beschränkt aber ihre Anwendung auf die Katalyse der Oxidation elektronenreicher, leicht epoxidierbarer Olefine.^[10,19] Die Aktivität der später eingeführten Salen-Mangan(III)-Komplexe ist dagegen hinreichend groß, um auch die Epoxidierung weniger reaktiver Substrate, z.B. terminaler Olefine wie 1-Octen, zu katalysieren.^[10]

1.4 Mangan(IV)-Komplexe als Katalysatoren?

Neben der Vielzahl gut untersuchter Mangan(III)-Komplexe weist die Literatur einen Typ einkerniger Mangan(IV)-Komplexe auf, der breite Anwendung als Oxidationskatalysatoren findet. *Hage* et al. führten 1994 Mangan-Komplexe mit substituierten Triazacyclononan-Liganden (Abbildung 5) ein, die sich vor allem als Bleichmittelaktivatoren in

^{III} Die Aktivität der Metallkomplexe hängt natürlich nicht unwesentlich vom verwendeten Ligandensystem ab. Von Ausnahmen abgesehen jedoch, erwiesen sich die meisten Mangan-Komplexe als aktivere Katalysatoren als die Eisen-Komplexe und die wiederum als aktiver als entsprechende Chrom-Verbindungen.

Waschmitteln^[5,24-26] aber auch für die Oxidation olefinischer Substrate mit Hypochlorit^[24] bzw. mit Wasserstoffperoxid^[5,27] bewährt haben.

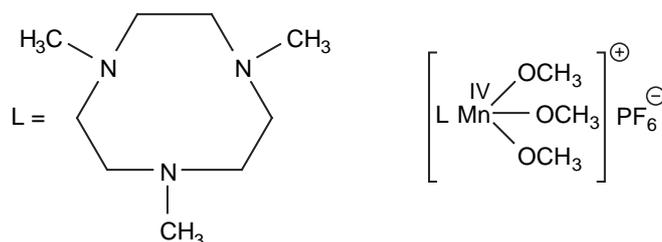


Abbildung 5. Einkerniger Mangan(IV)-Komplex $[(\text{tmtacn})\text{Mn}]\text{PF}_6$ mit dem 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacylononan-Liganden (tmtacn).

Wie bei Salen-Mangan(III)- bzw. Porphyrin-Mangan(III)-Komplexen scheint der Mechanismus der katalytischen Oxidationsreaktion über eine (Oxo)Mangan(V)-Spezies zu verlaufen.^[28]

Ein weiterer Ligand, der sich als geeignet erwiesen hat, Mangan(IV) zu stabilisieren, ist das dreizählige, zweibasige 2,2'-Dihydroxyazobenzol (**1**) (Abbildung 8).^[29] Bereits in meiner Diplomarbeit konnte ich zeigen, daß sich der von *Chakravorty* et al. eingeführte Mangan(IV)-Komplex $\text{Mn}(\text{azp})_2$ (**2**)^[29] (Abbildung 6) als Katalysator für die Epoxidierung olefinischer Substrate mit Wasserstoffperoxid eignet.^[30]

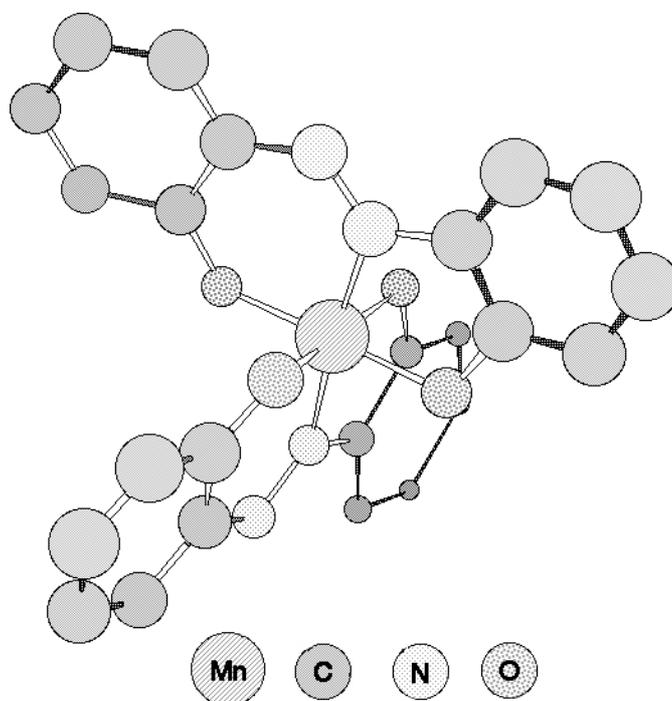


Abbildung 6. Bis[2,2'-Dihydroxyazobenzolato(2-)]-mangan(IV) (**2**). Das Mangan wird oktaedrisch-meridional von zwei dianionischen Liganden koordiniert.

Es zeigte sich, daß der Komplex selbst bei -20 °C noch die Epoxidierung olefinischer Substrate effizient katalysiert. Diese Tatsache ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß in *Kochi's* Chrom(III)-Komplexen^[19] das Metall neben der Koordination durch den vierzähligen Salen-Liganden durch zwei substitutionslabile, einzählige Liganden (z.B. Halogenid, Acetat oder Solvensmoleküle) auf den axialen Positionen des Oktaeders koordiniert wird. Das Mangan(IV) im Komplex **2** wird dagegen durch zwei dreizählige Chelatliganden koordiniert, was ferner zur Stabilität der Verbindung beitragen sollte.

Weiterhin bemerkenswert ist die Tatsache, daß dieser Katalysator die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel erlaubt. Die katalytische Disproportionierung des Oxidationsmittels gemäß $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ verläuft bei geeigneten Reaktionsbedingungen verglichen mit der Sauerstoffübertragung auf das Substrat so langsam, daß Umsätze bis hin zur quantitativen Oxidation des Olefins möglich sind. Die Anwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel ist insofern von Vorteil, da es als „sauberes“ Oxidationsmittel gilt. Im Verlauf der Reaktion entsteht lediglich Wasser als Nebenprodukt aus dem H_2O_2 . Weiterhin ist Wasserstoffperoxid im Vergleich zu den sonst oft verwendeten Oxidationsmitteln wie *t*-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Natriumhypochlorit, Iodosylbenzol, *m*-Chlorbenzoesäure u.a. sehr gut verfügbar, preiswert, sowie leicht und sicher zu handhaben.

In Rahmen dieser Arbeit wurden weitere einkernige Mangan(IV)-Komplexe synthetisiert, charakterisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften in der Oxidation olefinischer Substrate durch Wasserstoffperoxid hin untersucht. Der Zusammenhang zwischen dem Umsatz der katalytischen Oxidationsreaktion und der Konzentration des Katalysators und dessen elektronischen Eigenschaften sowie der Konzentrationen des Co-Katalysators, des Substrats und des Oxidationsmittels wird bestimmt und diskutiert.

Weiterhin wurde versucht, den Mechanismus der katalytischen Oxidation mit Mangan(IV)-Komplexen aufzuklären. In einem weiteren Kapitel wird die katalytische Aktivität der neuen Katalysatoren in der Aktivierung von Wasserstoffperoxid als Bleichmittel untersucht.

2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

Ausgangspunkt für die untersuchten Verbindungen ist der von *Chakravorty* 1991 vorgestellte Komplex Bis[2,2'-dihydroxyazobenzolato(2-)]-mangan(IV) (**2**). Der gleiche Autor beschreibt auch das Schiff-Basen Pendant dieser Verbindung, Bis[N-(2-hydroxyphenyl)-salicylaldimato(2-)]-mangan(IV) $\text{Mn}(\text{amp})_2$ (**3**). Beide Komplexe weisen oktaedrisch-meridionale Koordination des zentralen Mangan(IV)-Ions auf.^[29]

Im Folgenden werden die Synthesen weiterer potentiell dreizähliger und dianionischer Liganden beschrieben. Hierbei handelt es sich um 2,2'-Dihydroxyarylazo- bzw. 2,2'-Dihydroxyarylazomethin-Verbindungen, welche an das Mangan über die phenolischen Sauerstoffatome sowie über die Stickstoffatome der Azo- bzw. der Azomethin-Gruppe koordinieren können (Abbildung 7).

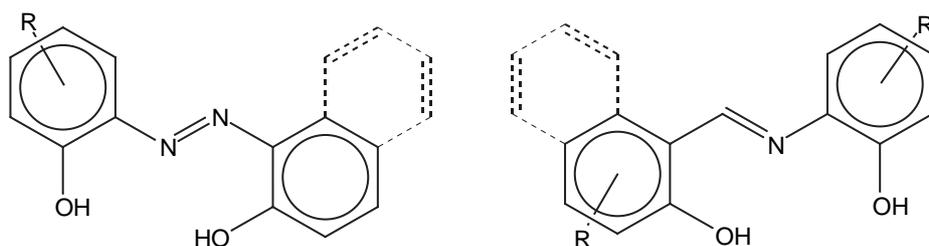


Abbildung 7. Allgemeine Formeln der untersuchten 2,2'-Dihydroxyarylazomethine und 2,2'-Dihydroxyarylazo-Verbindungen. Die Abbildung zeigt die Verbindungen in der protonierten Form. Als dreizählige ONO-Chelatliganden fungieren die dianionischen, deprotonierten Verbindungen.

2.1 o,o'-Dihydroxyarylazoverbindungen

2.1.1 Darstellung der 2,2'-Dihydroxyarylazoverbindungen

Für die Synthese^[31-34] der 2,2'-Dihydroxyarylazoverbindungen kamen zwei Synthesewege zur Anwendung. Beide Routen beinhalten die selben Schlüsselschritte: Diazotierung eines aromatischen Amins und Kupplung des so gebildeten Diazoniumsalzes mit der Kupplungskomponente, einem Phenol.

Die Wahl des Synthesewegs wird durch die Reaktivität der Kupplungskomponente in der Kupplungsreaktion mit dem Diazoniumsalz bestimmt. Bei diesem Schritt handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution ($S_{E}Ar$). Hat die Kupplungskomponente eine im Sinne einer $S_{E}Ar$ hohe Reaktivität, wie es z.B. bei aromatischen Aminen, Polyhydroxyaromaten und Naphtholen der Fall ist, so genügt es z.B. das Diazoniumsalz aus o-Aminophenol mit dem Phenol im alkalischen Milieu zur Reaktion zu bringen, um den Azofarbstoff in hoher Ausbeute zu erhalten.

Zur Synthese von Dihydroxyarylazoverbindungen mit weniger reaktiven und elektronenärmeren Kupplungskomponenten wie z.B. alkyl-, halogen- oder nitrosubstituierten Phenolen, eignet sich der von Schetty aufgezeigte Weg.^[32] Hierbei wird nicht ein o-Aminophenol diazotiert. Statt dessen wird in der Diazotierung o-Methoxyanilin eingesetzt. Nach Azokupplung erhält man so zunächst das 2-Methoxy-2'-hydroxyazobenzol, das durch Umsetzung mit Formamid in Gegenwart von Chrom(III)-Salzen und anschließender Zerstörung des so erhaltenen Chrom(III)-Komplexes zum 2,2'-Dihydroxyazobenzol umgesetzt wird.

Eine Übersicht der verwendeten 2,2'-Dihydroxyarylazoverbindungen gibt Abbildung 8.

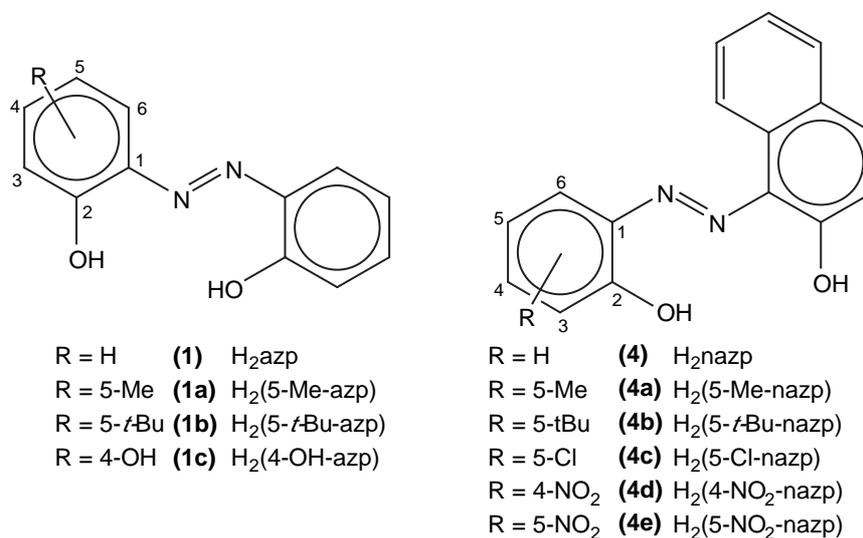


Abbildung 8. Untersuchte 2,2'-Dihydroxyarylazoverbindungen.

2.1.2 Synthese und Charakterisierung der Mangan(IV)-Komplexe (2-2b und 5-5e)

Die Mangan(IV)-Komplexe mit 2:1 Stöchiometrie (Ligand / Metall) wurden durch Umsetzung von Mangan(III)-acetat Dihydrat in Methanol mit den entsprechenden Liganden an Luft erhalten. Experimentell zeigte sich, daß ein Überschuß des Liganden über dem theoretischen 2:1 Verhältnis vorteilhaft für die Ausbeute der Reaktion ist. Entsprechend der allgemeinen Reaktionsgleichung.



wurden auf diesem Wege Mangan(IV)-Komplexe der Liganden **1-1b** und **4-4e** dargestellt (Abbildung 9).

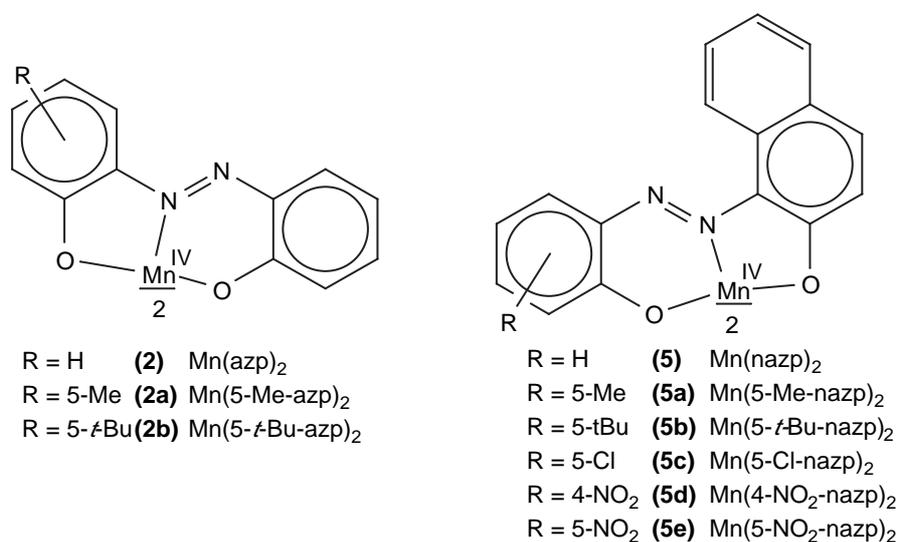


Abbildung 9. Synthetisierte und charakterisierte Mangan(IV)-Komplexe.

2.1.2.1 Präparative Ergebnisse

Der Mangan(IV)-Komplex **2** wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift dargestellt.^[29] Die Synthesen der Komplexe **2a**, **2b** und **5-5e** erfolgten wie oben beschrieben aus Mangan(III)-acetat Dihydrat und den entsprechenden Verbindungen **1a** und **1b** bzw. **4-4e** in methanolischer Lösung, wobei der protonierte Ligand jeweils im Überschuß vorgelegt wurde. Die Zugabe von Kaliumhydroxid zum Deprotonieren der Liganden, wie zur Synthese von Verbindung **2** beschrieben,^[29] erwies sich als nicht erforderlich. Die Oxidation des Mangan(III) zum Mangan(IV) erfolgt durch Luftsauerstoff. Hierzu genügt es, die Synthese an Luft durchzuführen.

2.1.2.2 Magnetische Eigenschaften der Mangan(IV)-Komplexe

Alle untersuchten Komplexe sind paramagnetisch. Mangan(IV) hat die Elektronenkonfiguration $3d^3$. Entsprechend der spin-only-Näherung (Gleichung 1, n ist die Anzahl der ungepaarten Elektronen im Komplex) ergibt sich so als Erwartungswert des magnetischen Moments für Mangan(IV)-Komplexe mit drei ungepaarten Elektronen ein Wert von $\mu_{\text{eff}} = 3,87\mu_{\text{B}}$.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}\mu_{\text{B}} \quad (1)$$

Im einzelnen wurden für die Verbindungen **2a**, **2b**, **5-5e** folgende magnetische Momente bestimmt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Nach der Methode von *Faraday* bestimmte magnetische Momente der untersuchten Mangan-Komplexe **2-2b**, **5-5e**.

Verbindung	magnet. Moment (297 K)
2 Mn(azp) ₂	$\mu_{\text{eff}} = 4,09\mu_{\text{B}}$ (298K) ^[29]
2a Mn(5-Me-azp) ₂	$\mu_{\text{eff}} = 4,05\mu_{\text{B}}$
2b Mn(5- <i>t</i> -Bu-azp) ₂	$\mu_{\text{eff}} = 3,95\mu_{\text{B}}$
5 Mn(nazp) ₂	$\mu_{\text{eff}} = 3,97\mu_{\text{B}}$
5a Mn(5-Me-nazp) ₂	$\mu_{\text{eff}} = 4,10\mu_{\text{B}}$
5b Mn(5- <i>t</i> -Bu-nazp) ₂	$\mu_{\text{eff}} = 4,05\mu_{\text{B}}$
5c Mn(5-Cl-nazp) ₂	$\mu_{\text{eff}} = 3,73\mu_{\text{B}}$
5d Mn(4-NO ₂ -nazp) ₂ × 2H ₂ O	$\mu_{\text{eff}} = 3,88\mu_{\text{B}}$
5e Mn(5-NO ₂ -nazp) ₂	$\mu_{\text{eff}} = 3,96\mu_{\text{B}}$

Werte in diesem Bereich deuten gemäß Gleichung 1 auf drei ungepaarte Elektronen in einem einkernigen oktaedrischen Komplex hin. Alle Komplexe in Tabelle 1 sollten demzufolge Mangan(IV)-Komplexe sein.

2.1.2.3 Elektrochemische Eigenschaften

Die Verbindungen **2a**, **2b** und **5-5c** und **5e** wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie auf ihr Redoxverhalten in Dichlormethan untersucht. Die so ermittelten Redoxpotentiale sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Elektrochemische Daten zu den Mangan(IV)-Komplexen **2-2b** und **5-5c** und **5e**.

Verbindung	Mn(IV) – Mn(III)	Mn(III) – Mn(II)	Mn(IV) – Mn(III)		Mn(III) – Mn(II)	
	$U_{298}^0 / V (\Delta U_p, \text{mV})$	$U_{298}^0 / V (\Delta U_p, \text{mV})$	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)
2 Mn(azp) ₂	+ 0,10 (120)	– 0,80 (200)	107	97	74	56
2a Mn(5-Me-azp) ₂	+ 0,10 (168)	– 0,78 (248)	27	27	22	19
2b Mn(5- <i>t</i> -Bu-azp) ₂	+ 0,07 (208)	– 0,83 (248)	18	15	18	/
5 Mn(nazp) ₂	+ 0,07 (96)	– 0,67 (251)	37	35	26	23
5a Mn(5-Me-nazp) ₂	+ 0,06 (116)	– 0,72 (275)	124	124	99	70
5b Mn(5- <i>t</i> -Bu-nazp) ₂	+ 0,05 (96)	– 0,73 (267)	62	60	47	32
5c Mn(5-Cl-nazp) ₂	+ 0,17 (112)	– 0,57 (228)	12	12	10	10
5e Mn(5-NO ₂ nazp) ₂	+ 0,34 (104)	–	4	4	–	–

Alle Messungen in Dichlormethan. Als Hilfelektrolyt wurde 0,1 M TBAP eingesetzt. Die Potentiale sind auf die Ag/AgCl-Elektrode (3M KCl) bezogen. Die Werte für Mn(azp)₂ sind aus der Literatur entnommen.^[29]

Im Potentialbereich zwischen 50 mV und 340 mV zeigen alle Mangan(IV)-Komplexe quasi-reversible bzw. reversible Einelektronenübergänge zwischen Mangan(IV) und Mangan(III).

Die anodischen- bzw. kathodischen Spitzenströme sind etwa gleich ($\frac{i_{pc}}{i_{pa}} \approx 1$). Der Abstand

der Spitzenpotentiale ΔU_p liegt im Bereich zwischen 96 mV und 208 mV. Dies spricht für quasi-reversible Übergänge. Für ideal reversible Einelektronenübergänge sollte die Differenz gerade 57 mV (25 °C) betragen.^[35,36] Weiter zu kathodischen Potentialen zeigen die

Verbindungen Übergänge zwischen Mangan(II) und Mangan(III) im Bereich von – 550 mV bis – 830 mV. Hierbei handelt es sich um quasi-reversible Übergänge. Die Spitzenströme im kathodischen Hinlauf (i_{pc}) sind größer, als die Spitzenströme im anodischen Rücklauf (i_{pa}).

Die Peakseparationen ΔU_p liegen im Bereich zwischen 190 mV und 275 mV. Dies unterstreicht gleichfalls den weniger reversiblen Charakter des Übergangs Mn(III) / Mn(II).

Abbildung 10 zeigt exemplarisch das Cyclovoltammogramm des Komplexes **5** in Dichlormethan. Die Redoxpotentiale des Übergangs zwischen Mn(IV) und Mn(III) der unsubstituierten bzw. der alkylsubstituierten Komplexe **2**, **2a**, **2b** und **5-5e** liegen alle im Bereich zwischen 50 mV und 100 mV. Erwartungsgemäß ist Mangan(IV) im chloresubstituierten Komplex **5c** weiter destabilisiert, was im höheren Redoxpotential des

Mn(IV) / Mn(III)-Übergangs von 117 mV Ausdruck findet. Durch Wechsel vom Chlor-Substituenten zur Nitrogruppe wird statt eines Substituenten mit einem (-I,+M)-Effekt eine Gruppe mit einem (-I,-M)-Effekt eingeführt. Dies führt zu weiterer Destabilisierung von Mangan(IV), was sich in einer Anhebung des Halbstufenpotentials des Mn(IV) / Mn(III)-Übergangs auf 340 mV widerspiegelt.

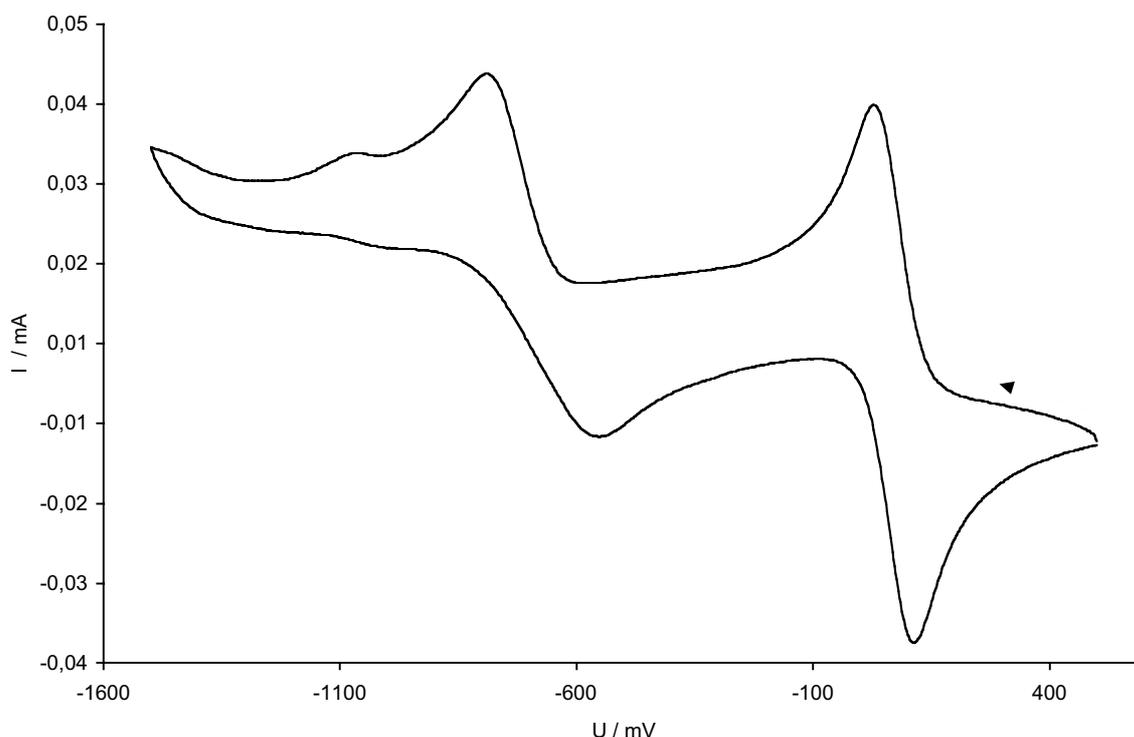


Abbildung 10. Cyclovoltammogramm von $\text{Mn}(\text{nazp})_2$ (**5**) in Dichlormethan. Potentialvorschub 50mV/s. Leitsalz 0,1M TBAP, Referenzelektrode Ag/AgCl (3M KCl). Der Pfeil gibt die Richtung an, in der das Dreieckspotential durchlaufen wurde.

Die Redoxpotentiale der Komplexe **5-5c** und **5e** stehen in linearer Beziehung ($R^2 = 0,981$) zu den *Hammett*-Substituentenparametern σ_p der entsprechenden Substituenten (Abbildung 11).^[4,37] Die unterschiedlichen Redoxpotentiale des Übergangs Mangan(IV) / Mangan(III) der Komplexe **5-5c** und **5e** sind demnach alleine auf die elektronischen Einflüsse der Substituenten zurückzuführen.

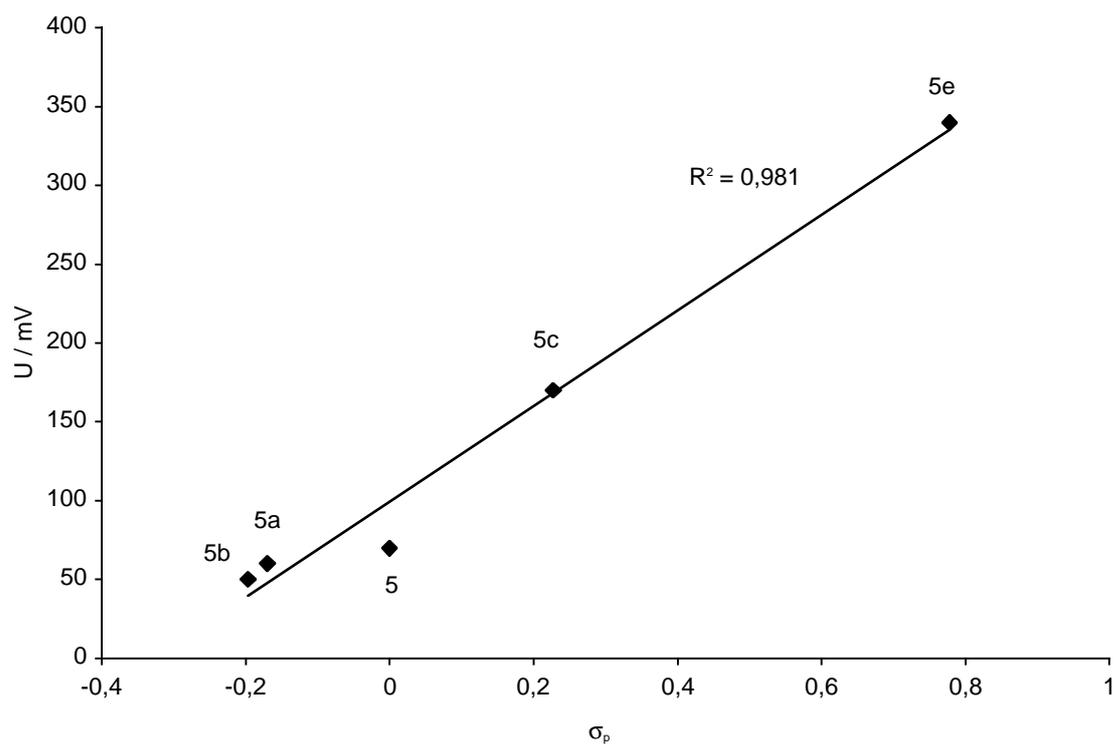
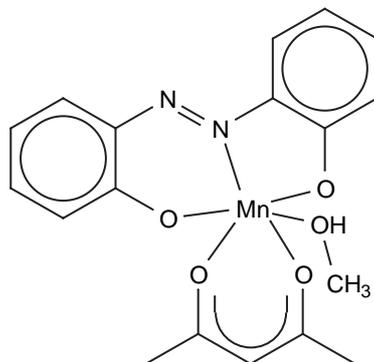


Abbildung 11. Lineare Beziehung zwischen den *Hammett*-Substituentenkonstanten σ_p für die Substituenten R = -H (5), -Me (5a), -*t*-Bu (5b), -Cl (5c), -NO₂ (5e) in Mn(5-R-nazp)₂ und den Redoxpotentialen des Übergangs Mn(IV) / Mn(III) dieser Komplexe.

2.1.3 Synthese weiterer Mangan-Komplexe mit 2,2'-Dihydroxyazobenzol-Liganden

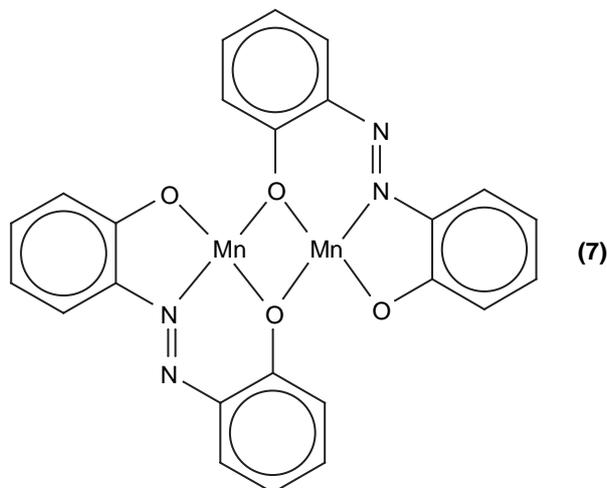
Neben den oben beschriebenen Mangan(IV)-Komplexen wurden weitere Komplexe mit dem 2,2'-Dihydroxyazobenzol-Liganden synthetisiert. Hier tritt das Mangan in den Oxidationsstufen +III und +II auf.

2.1.3.1 *Synthese und Charakterisierung von Acetylacetonato(-)-2,2'-dihydroxyazobenzolato(2-)-methanol-mangan(III) Mn^{III}(acac)(azp)(MeOH) (6)*



In Anlehnung an die Synthese einer ähnlichen Verbindung^[38] erhält man durch Umsetzung von Tris[acetylacetonato(-)]-mangan(III) mit der Verbindung **1** im Verhältnis 1:1 in Methanol die Verbindung **6** als grün glänzendes Pulver. Das magnetische Moment wurde, analog zu den Bestimmungen der magnetischen Momente der Mangan(IV)-Komplexe, nach *Faraday* zu $\mu_{\text{eff}} = 4,96 \mu_{\text{B}}$ (298 K) bestimmt. Entsprechend der spin-only-Näherung (Gleichung 1) korreliert dieser Wert mit vier ungepaarten Elektronen, wie für einen $d^4\text{hs}$ Komplex erwartet. Die Verbindung **6** ist daher ein Mangan(III)-Komplex.

Das CV der Verbindung zeigt einen Übergang von Mangan(III) zu Mangan(II) bei -491 mV . Bei 128 mV findet ein Oxidationsvorgang statt. Die Maxima der Peaks zeigen eine Peakseparation von $\Delta E_{\text{p}} = 631 \text{ mV}$. Denkbar ist, daß der Komplex bei der Reduktion des Metallions zu Mangan(II) zerstört wird. Der Spitzenstrom im kathodischen Hinlauf liegt bei $i_{\text{pc}} = 75 \mu\text{A}$, der Strom im anodischen Rücklauf bei $i_{\text{pa}} = 62 \mu\text{A}$.

2.1.3.2 Synthese und Charakterisierung von Mn_2azp_2 (7)

Durch Umsetzung von Verbindung **1** mit Mangan(II)-acetat Tetrahydrat in 1:1 Stöchiometrie unter Luftausschluß erhält man den Komplex **7** als braunes Pulver. Die C,H,N-Analyse korreliert mit der oben angegebenen Formel. Die Substanz zeigt im Massenspektrum (FAB⁺, NBA) u.a. das Signal des für Mn_2azp_2 erwarteten Molekülions. Die oben angegebene Struktur wird in Analogie zur Struktur des in der Literatur beschriebenen Schiff-Basen Pendants Mn_2amp_2 (**8**) postuliert (Abbildung 12).^[39,40]

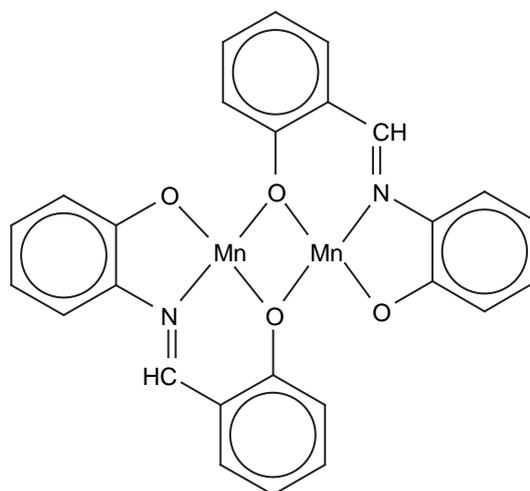


Abbildung 12. Struktur von Mn_2amp_2 (**8**)

2.2 Synthese der Schiffbasen-Verbindungen

Schiffbasen sind durch Kondensation eines primären Amins mit einer aktiven Carbonylkomponente erhältlich.^[41] Die Synthesen werden im wasserfreien Lösungsmittel (Ethanol) durchgeführt (Abbildung 13).

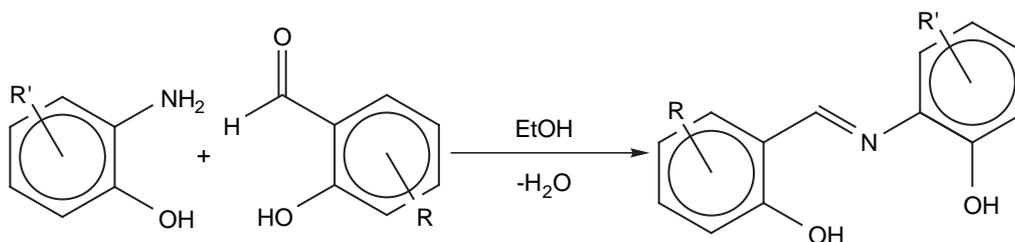


Abbildung 13. Allgemeine Synthese der Azomethine.

Eine Übersicht über die dargestellten und charakterisierten Azomethine gibt Abbildung 14. Abgesehen von Bis[N-(2-hydroxyphenyl)salicylaldiminato(2-)]-mangan(IV) ($\text{Mn}(\text{amp})_2$ **3**)^[29] sowie Mn_2amp_2 (**8**)^[39,40] konnten im Rahmen dieser Arbeit keine definierten Mangan-Komplexe der Azomethinliganden erhalten werden. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Azomethine ist möglicherweise eine Ursache hierfür. Die durch Hydrolyse der Azomethine entstehenden Verbindungen (ein o-Hydroxybenzaldehyd bzw. ein o-Aminophenol) sind ihrerseits zweizählige Liganden, so daß auf diesem Weg neben dem gewünschten Bis[2,2'-dihydroxyazomethinato(2-)]-mangan(IV)-Komplex auch Mangan-Komplexe mit anderen Liganden als dem Azomethin oder verbrückte Komplexe gebildet werden könnten.

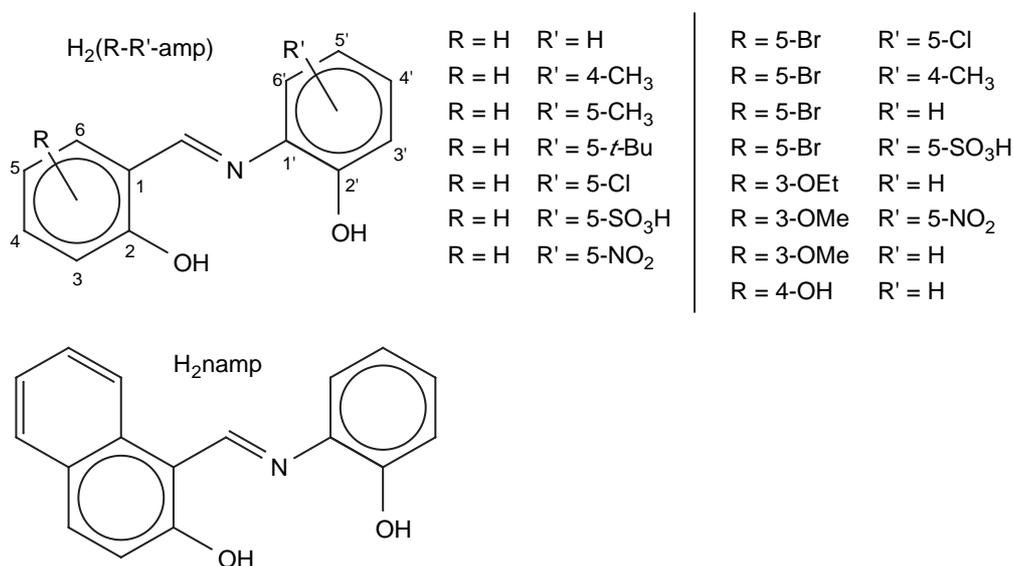


Abbildung 14. Übersicht der untersuchten Schiff'schen Basen. Das unsubstituierte Azomethin ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{H}$) wird mit H_2amp abgekürzt, die substituierten Azomethine werden mit $\text{H}_2(\text{R-R}')\text{-amp}$ bezeichnet.

3 KATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN

Wie schon in der Einleitung geschildert konnte ich bereits in meiner vorhergehenden Diplomarbeit zeigen, daß der Mangan(IV)-Komplex **2** die Oxidation von *cis*-Cycloocten (coe) durch Wasserstoffperoxid katalysiert (Abbildung 15).^[30] Die Gegenwart von Imidazol erwies sich dabei als erforderlich.

Um abzusichern, daß die gefundene katalytische Aktivität im System tatsächlich auf $\text{Mn}(\text{azp})_2$ zurückgeht und nicht etwa bereits durch einfache Mangansalze oder den Liganden alleine verursacht wird, wurde versucht, die Oxidationsreaktion jeweils mit H_2azp (**1**), Mangan(III)-acetat Dihydrat bzw. Mangan(IV)-oxid durchzuführen. In keinem dieser Versuche wurde das Substrat oxidiert. Die Koordination der Verbindung **1** an ein anderes hochgeladenes Metallzentrum als Mangan führt ebenso nicht zu einer katalytisch aktiven Verbindung. Um dies zu überprüfen wurde der Titan(IV)-Komplex mit dem Liganden **1** dargestellt und versucht, diesen als Katalysator in Gegenwart von Imidazol einzusetzen. Hierbei wurde kein Umsatz des coe festgestellt. Offensichtlich ist also die beobachtete katalytische Aktivität auf $\text{Mn}(\text{azp})_2$ zurückzuführen.

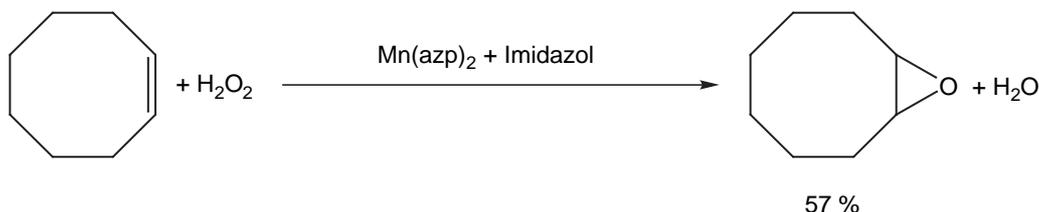


Abbildung 15. Katalytische Oxidation von coe mit Wasserstoffperoxid, Katalysatorbelastung 1:20 (25 μmol $\text{Mn}(\text{azp})_2$, 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H_2O_2 (Zugabe 25 μmol / s), 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1).^[30]

Im Folgenden werden die Eigenschaften des katalytischen Systems näher beschrieben und Vergleiche zu bereits bekannten Katalysatorsystemen mit Mangan(III)-Komplexen gezogen.

3.1 Möglichkeiten und Grenzen des Systems $\text{Mn}(\text{azp})_2$ / Imidazol

Mit $\text{Mn}(\text{azp})_2$ / Imidazol steht ein neues Katalysatorsystem für die Oxidation olefinischer Substrate mit Wasserstoffperoxid unter milden Bedingungen zur Verfügung. Ein typischer Reaktionsansatz besteht aus dem Olefin, Wasserstoffperoxid, Imidazol und dem Katalysator im Verhältnis 1 : 6 : 0,4 : 0,05 in einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (1:1) mit

25 μmol Katalysator. Dieses System wurde in Anlehnung an ein in der Literatur zur Evaluierung von Salen-Mangan(III)-Komplexen als Katalysatoren beschriebenen Prozedur gewählt.^[42] Für die meisten Experimente wurde *cis*-Cycloocten (coe) als Standardsubstrat verwendet. coe weist als Substrat eine hohe Reaktivität in Epoxidierungsreaktionen auf. Das entsprechende Epoxid zeigt nur eine geringe Tendenz zur Ringöffnung.^[43] Nach 45 min Reaktionszeit ist die katalytische Oxidation von coe in dem oben beschriebenen System mit 57 % Umsatz abgeschlossen. Als Produkt wurde ausschließlich Cyclooctenoxid mit Hilfe der GC-MS-Kopplung identifiziert. Dieses Ergebnis wurde durch Zugabe einer authentischen Probe Cyclooctenoxid zum Ansatz und erneuter Aufnahme eines Gaschromatogramms bestätigt. Es wurde kein neuer Peak gefunden, die Integration des dem Produkt zugeordneten Peaks zeigte jedoch eine vergrößerte Fläche.

3.1.1 In Gegenwart von $\text{Mn}(\text{azp})_2$ /Imidazol mit H_2O_2 epoxidierte Olefine

Um die Reaktivität des Systems $\text{Mn}(\text{azp})_2$ (**2**) / Imidazol als Oxidationskatalysator zu untersuchen, wurden neben coe weitere Olefine in der katalytischen Oxidationsreaktion untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Variabilität der mit dem Komplex **2** und Imidazol epoxidierbaren olefinischen Substrate auf elektronenreiche Olefine begrenzt ist. Terminale Olefine wie z.B. 1-Octen oder Allylbenzol lassen sich mit dem System nicht zu den entsprechenden Epoxiden oxidieren. Eine Übersicht über die erfolgreich epoxidierten Olefine gibt Tabelle 3.

Tabelle 3. In Gegenwart von **2 / Imidazol erfolgreich katalytisch epoxidierte Substrate.**

Olefin	Lösungsmittel	Katalysator- belastung	Temp. (°C)	Umsatz (%)
cis-Cycloocten	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1	1:20	20	57
cis-Cycloocten	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1	1:20	- 20	99
cis-Cycloocten	$\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2.5:1	1:39	- 20	89
Cyclohexen	$\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2.5:1	1:39	- 20	100
Cyclohexen	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1	1:20	20	52
Styrol	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1	1:20	- 20	98
1,1-Diphenylethylen	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1	1:20	- 20	87

Olefin	Lösungsmittel	Katalysator- belastung	Temp. (°C)	Umsatz (%)
Norbornen	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	1:20	20	72
Norbornen	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	1:20	- 20	100
α-Methylstyrol	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	1:20	20	66

25 μmol Mn(azp)₂ (1:20) bzw. 13 μmol Mn(azp)₂ (1:39), 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H₂O₂ (Zugabe bei + 20 °C mit 25 μmol/s), 20 ml Lösungsmittel. Die Umsätze (GC) der Reaktionen bei Raumtemp. sind nach 45 min Reaktionszeit bestimmt, im Falle der Reaktionen bei - 20 °C erfolgte die Messung nach 300 min.

Bei allen erfolgreich oxidierten Substraten handelt es sich um elektronenreiche und reaktive Olefine. Terminale Olefine wie 1-Octen oder Allylbenzol können nicht oxidiert werden. Styrol bzw. 1,1-Diphenylethylen ergeben Gemische der entsprechenden Epoxide und Aldehyde. *Kochi* beobachtete bei der Oxidation von Styrol mit Iodosylbenzol und Chrom-Salen-Komplexen als Katalysatoren ebenfalls die Bildung von Phenylacetaldehyd im Gemisch mit Styroloxid.^[10]

Alle anderen in Tabelle 3 beschriebenen Reaktionen führten selektiv zum Epoxid.

3.1.2 Reaktionsbedingungen

Wie die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, verläuft die katalytische Oxidationsreaktion nicht nur bei Raumtemperatur erfolgreich. Wird die Umsetzung statt dessen bei - 20 °C durchgeführt, werden unter sonst gleichen Bedingungen 99 % des Olefins umgesetzt.

Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur gestattet ferner die kinetische Beschreibung des Reaktionsverlaufs (Abbildung 16).

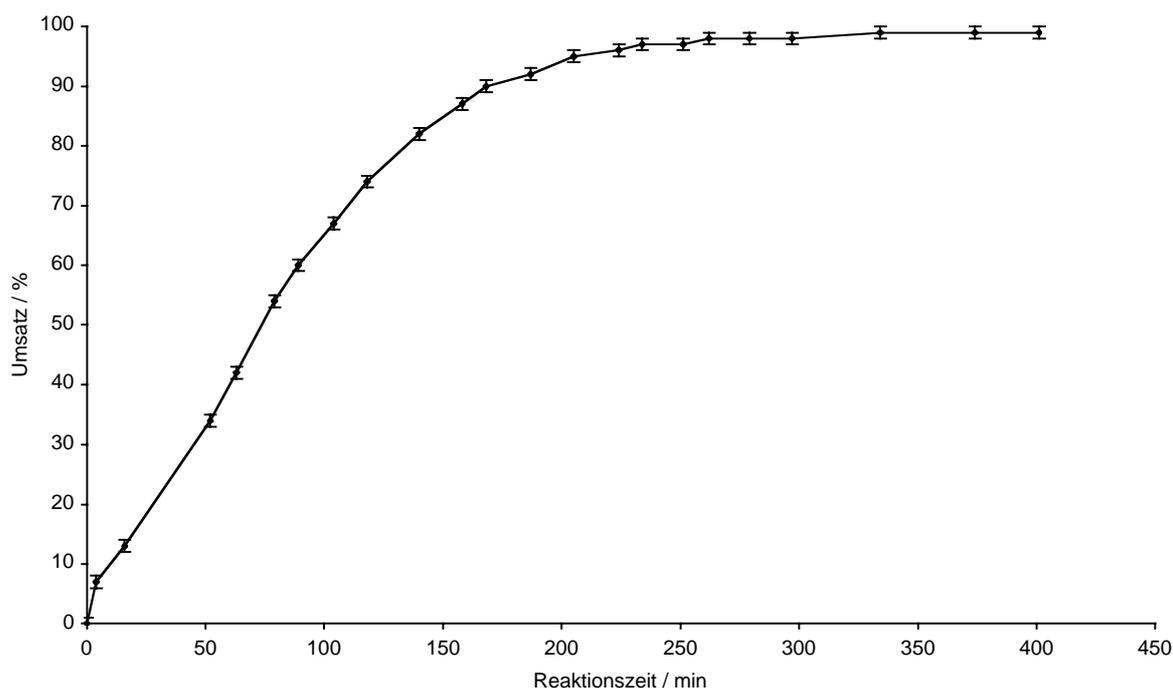


Abbildung 16. Katalytische Oxidation von coe mit Wasserstoffperoxid bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($25\text{ }\mu\text{mol Mn(azp)}_2$, $0,2\text{ mmol Imidazol}$, $0,5\text{ mmol coe}$, $3\text{ mmol H}_2\text{O}_2$, $20\text{ ml CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH 1:1}$).

Der Kurvenverlauf in Abbildung 16 zeigt nach einem schnellen Anstieg des Umsatzes am Beginn der Reaktion einen geringeren Anstieg. Qualitativ weisen alle bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ untersuchten Reaktionen den gleichen Verlauf auf. Dieses Verhalten ist eine Folge der Kinetik der Gesamtreaktion und kein experimentelles Artefakt. Das Perhydrol[®] wurde vor der Zugabe zum Reaktionsansatz nicht temperiert. Daher lag die Annahme nahe, daß dort, wo noch warmes, nicht homogen im Ansatz verteiltes H_2O_2 vorlag, die Reaktion schnell fortschritt und so den unerwarteten Kurvenverlauf verursachte. Diese Hypothese konnte durch ein Experiment mit gekühltem H_2O_2 entkräftet werden. Der Reaktionsverlauf entsprach dem Verlauf der Reaktionen, in denen nicht zuvor temperiertes Perhydrol[®] eingesetzt wurde.

Der Verlauf der Reaktion läßt sich mit Hilfe eines Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung bezüglich coe interpretieren. Die Auftragung von $\log c(\text{coe})$ gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung $m = -0,0078$ ($R^2 = 0,985$). Damit kann die Geschwindigkeitskonstante zu $k = 0,018\text{ min}^{-1}$ bestimmt werden.

Bei einer Katalysatorbelastung von 1:20 läuft die Reaktion mit nahezu quantitativem Umsatz (Abbildung 16). Während bei Raumtemperatur die gesamte Menge des Katalysators (2) gelöst

ist bleibt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Teil ungelöst. Dies gilt insbesondere bei Katalysatorbelastungen kleiner 1:20.

In Chloroform / Methanol 2,5:1 kann die Reaktion im homogenen System durchgeführt werden. Wird die Katalysatormenge weiterhin auf $13\text{ }\mu\text{mol}$ reduziert (Katalysatorbelastung 1:39), erzielt die Reaktion noch 89 % Umsatz.

Dieses System gestattet es ferner, positiv den Gesamtumsatz beeinflussende Modifikationen zu erkennen.

Reine Lösemittel bieten gegenüber Lösemittelgemischen keine Vorteile. Dichlormethan als alleiniges Lösemittel führt, wie reines Methanol auch, zu nur geringen Ausbeuten (11 % bzw. 33 %). Während die Verbindung **2** in reinem Dichlormethan besser löslich ist, als im Gemisch Dichlormethan/Methanol, löst sich das Oxidationsmittel hier nur sehr schlecht. Reines Methanol hingegen ist ein gutes Lösungsmittel für H_2O_2 aber nur ein schlechtes für den Komplex **2**.

Der Erfolg der Oxidationsreaktion ist nicht an die Zugabe konzentrierten Wasserstoffperoxids (30 %) gebunden. Bei Raumtemperatur wird das Wasserstoffperoxid langsam ($25\text{ }\mu\text{mol} / \text{s}$) zugegeben, um 57 % Umsatz zu erzielen. Wird dagegen verdünntes Wasserstoffperoxid (3 % in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1) verwendet, so steigt der Umsatz leicht auf 60 % an, obwohl das Oxidationsmittel jetzt am Beginn der Reaktion auf einmal zugegeben wird (Katalysatorbelastung jeweils 1:20). Langsame Zugabe des Oxidationsmittels bewirkt wie auch die Zugabe einer verdünnten Lösung eine geringere Konzentration des H_2O_2 während der Katalysereaktion. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß bei geringerer Konzentration des Wasserstoffperoxids eine im Sinne der Oxidation des *coe* effizientere Nutzung erfolgt. Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß größere Konzentrationen des Oxidationsmittels dessen Verbrauch in einem anderen Reaktionskanal, der nicht die Oxidation des Substrats zur Folge hat, favorisiert. Die so stattfindende Parallelreaktion könnte z.B. die katalytische Disproportionierung des Wasserstoffperoxids sein.

3.2 Variation der Reaktionsparameter

Um Einsicht in den Ablauf der katalytischen Oxidationsreaktion mit $\text{Mn}(\text{azp})_2$ zu erhalten, wurde die Epoxidierungsreaktion unter Variation unterschiedlicher Reaktionsparameter durchgeführt.

Neben den katalytischen Eigenschaften der dargestellten Mangan-Komplexe wurde untersucht, ob eine *in situ* Synthese der Katalysatoren möglich ist. Der Umsatz der katalytischen Oxidation von *coe* wird in Abhängigkeit unterschiedlicher Konzentrationen von Katalysator, Co-Katalysator, Olefin und Oxidationsmittel bestimmt.

Neben Imidazol werden verschiedene Substanzen auf ihre Eignung als Co-Katalysatoren getestet und die Funktion des Co-Katalysators in der Oxidationsreaktion diskutiert.

3.2.1 Katalytische Eigenschaften der Mangan-Komplexe

Anhand der katalytischen Eigenschaften der Mangan(IV)-Komplexe **2-2b** und **5-5e** wird der elektronische Einfluß von Substituenten am Ligandensystem auf die Katalysereaktion untersucht. Am Beispiel des Mangan(IV)-Komplexes **2** wird untersucht, wie der Umsatz der Katalysereaktion von der Konzentration des Katalysators abhängt.

3.2.1.1 Eigenschaften der Mangan(IV)-Komplexe **2-2b**, **5-5e** und **3**

Die Ergebnisse der katalytischen Epoxidierungen von *cis*-Cycloocten mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Imidazol sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4. Ergebnisse der Epoxidierungsreaktionen^[a] mit den Komplexen **2-2b, **3** und **5-5e** (Katalysatorbelastung 1:39)**

Eintrag	Komplex	Temp. (°C)	Umsatz ^[b] (%)
1	2 $\text{Mn}(\text{azp})_2$	- 20	89
2	2a $\text{Mn}(5\text{-Me-azp})_2$	- 20	70
3	2b $\text{Mn}(5\text{-}t\text{-Bu-azp})_2$	- 20	72
4	5 $\text{Mn}(\text{nazp})_2$	- 20	15
5	5 $\text{Mn}(\text{nazp})_2$	20	10
6	5a $\text{Mn}(5\text{-Me-nazp})_2$	- 20	7

7	5b	Mn(5- <i>t</i> -Bu-nazp) ₂	- 20	7
8	5c	Mn(5-Cl-nazp) ₂	- 20	28 ^[c]
9	5d	Mn(4-NO ₂ -nazp) ₂	- 20	22
10	5e	Mn(5-NO ₂ -nazp) ₂	- 20	48
11	3	Mn(amp) ₂	- 20	67

^[a]Alle Reaktionen wurden jeweils mit 13 µmol Mangan(IV)-Komplex (**2-2b**, **3** und **5-5e**), 0,2 mmol Imidazol, 3 mmol H₂O₂, 20 ml CHCl₃/CH₃OH 2,5:1 durchgeführt. Bei 20 °C wurde das H₂O₂ mit 25 µmol/s zudosiert.

^[b]Die Umsätze wurden nach 300 min Reaktionszeit bzw. ^[c]nachdem der Ansatz weitere 12h bei Raumtemperatur gestanden hat bestimmt

Die Umsätze der durch die Mangan-Komplexe **2a** bzw. **2b** katalysierten Epoxidierungsreaktion sind gegenüber der durch den Komplex **2** katalysierten Oxidationsreaktion geringer (70 % (**2a**) bzw. 72 % (**2b**), verglichen mit 89 % bei Verwendung von Verbindung **2** unter sonst gleichen Bedingungen). Der größere sterische Anspruch der *t*-Butyl-Gruppe verglichen mit dem der Methylgruppe hat fast keinen Einfluß auf die Eigenschaften der Verbindung **2b** als Katalysator in der Oxidationsreaktion. Beide Gruppen weisen ähnliche Eigenschaften als σ -Donoren am aromatischen Ring auf (die Hammett-Parameter σ_p liegen mit -0,17 (- Me) bzw. (-*t*-Bu) -0,197 nahe beieinander).

Im Gegensatz dazu führt der Wechsel vom *o*-Hydroxyphenylring im Azobenzol-Grundgerüst der Liganden zu einem β -Naphtholrest zu drastischen Umsatzeinbußen bei der katalytischen Oxidation (Verbindungen **5-5e**, Einträge 4-10 in Tabelle 4). Mit dem Mangan-Komplex **5** als einfachsten Vertreter dieser Gruppe werden bei Raumtemperatur unter Beibehaltung aller übrigen Rahmenbedingungen nur noch 10 %, bei - 20 °C nur geringfügig mehr (15 %) erreicht (Einträge 4 und 5). Trägt der Ligand dagegen elektronenziehende Gruppen (- Cl **5c** bzw. - NO₂ **5d**, **5e**), erzielt die Katalysereaktion wieder höhere Umsätze, als dies mit dem unsubstituierten Komplex **5** möglich ist (Einträge 8-10). Hierbei erzielt die Reaktion mit dem Komplex mit dem 5-Nitro-Substituenten **5e** mit 48 % in dieser Gruppe den höchsten Umsatz. Mit dem Katalysator mit der Nitro-Gruppe in 4-Stellung (**5d**) werden noch 22 %, mit dem chloresubstituierten Komplex **5c** noch 28 % erzielt. Zusammengefasst läßt sich festhalten, daß Gruppen mit elektronenabgebenden Eigenschaften (Methyl bzw. *t*-Butyl) einen negativen Einfluß auf die Effizienz der entsprechenden Katalysatoren haben (Einträge 2 und 3, verglichen mit dem Komplex **2**, der unter den gleichen Bedingungen 89 % Umsatz erzielte,

sowie Einträge 5-7). Andererseits wirken sich elektronenziehende Gruppen wie -NO₂ bzw. -Cl am Katalysatorkomplex (Einträge 8-10) positiv hinsichtlich des Umsatzes der katalytischen Oxidation aus.

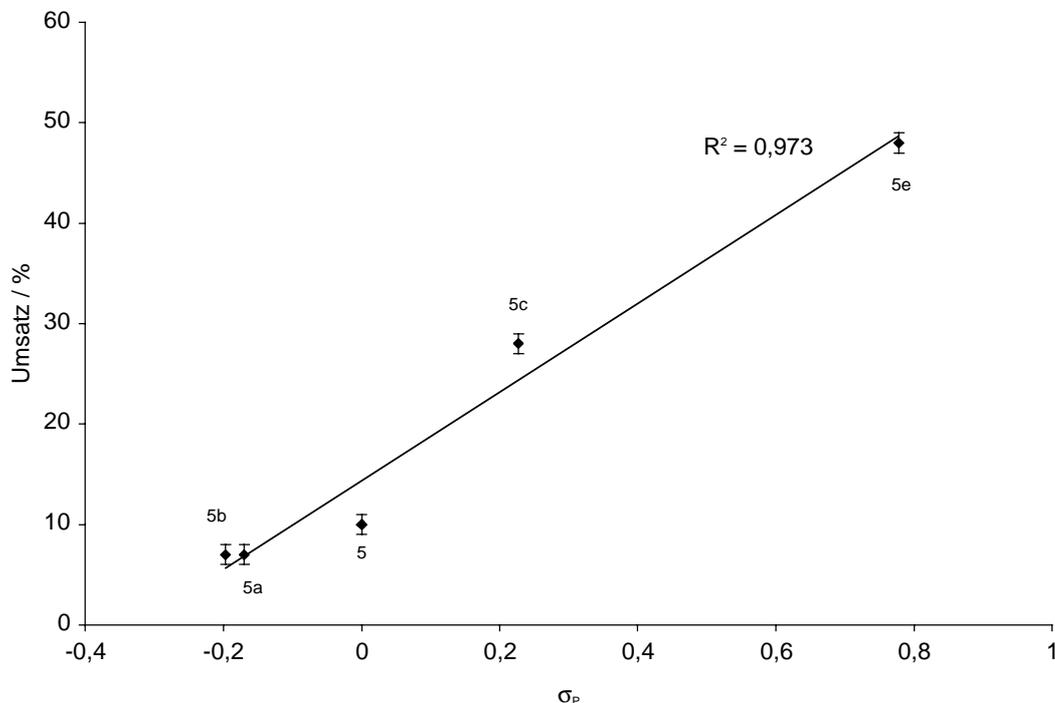


Abbildung 17. Die Umsätze der Epoxidierung von coe, katalysiert durch Mangan(IV)-Komplexe **5-5c** und **5d**, zeigen nahezu lineare Abhängigkeit von den entsprechenden HAMMETT'schen Substituentenparametern σ_p (Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4).

Befindet sich die NO₂-Gruppe in meta-Stellung zur Hydroxylgruppe (**5d**), so liegt der Umsatz der Oxidationsreaktion mit der Verbindung **5d** deutlich unter dem, der mit dem isomeren, in para-Stellung zur Hydroxylgruppe substituierten Katalysator (**5e**) erzielt werden kann. Da die Hammett-Parameter für die Nitro-Gruppe in meta- und in para-Position vergleichbar groß sind ($\sigma_p = 0,78$ $\sigma_m = 0,71$) und auch der sterische Einfluß auf das Reaktionszentrum wahrscheinlich ähnlich stark ist, muss die geringere Effizienz des Katalysators **5d** andere Ursachen haben. Dieser Effekt könnte möglicherweise eine Folge der geringeren Löslichkeit des Komplexes **5d**, verglichen mit den anderen Komplexen dieser Reihe, sein.

Betrachtet man ausschließlich die in 5-Stellung am Liganden substituierten Mangan(IV)-Komplexe **5c** und **5e** bzw. den unsubstituierten Mangan(IV)-Komplex **5**, so findet man einen nahezu linearen Zusammenhang ($R^2 = 0,973$) zwischen den Umsätzen der katalytischen

Oxidationsreaktion und den *Hammett'schen* Parameter σ_p der entsprechenden Substituenten (Abbildung 17). Ein Ansatz, die Effizienzen von Oxidationskatalysatoren in Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Liganden zu erklären, geht davon aus, daß die Ausbeute an Epoxid in der katalytischen Oxidationsreaktion mit der Reaktivität einer als aktive Spezies postulierten (Oxo)Mangan(V)-Spezies korreliert werden kann.^[10,44,45] Elektronenabgebende Gruppen an den Liganden der Katalysatoren führen zur Stabilisierung hoher Oxidationsstufen des Mangans im Komplex. Die Stabilisierung dieser Spezies setzt deren Reaktivität herab. Elektronenziehende Gruppen wie -Cl bzw. -NO₂ am Ligandensystem einer hochvalenten Spezies sollten diese dagegen destabilisieren, deren Reaktivität also erhöhen. *Kochi*^[10], *Jacobsen*^[44] sowie *Palucki*^[45] konnten zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der enantioselektiven Epoxidierung mit Salen-Mangan(III)-Komplexen durch elektronenziehende Substituenten am Salen-Liganden drastisch gesteigert werden kann. Die Autoren führen dieses Ergebnis auf die beschriebenen elektronischen Substituenteneffekte zurück. Gleichzeitig fanden *Jacobsen* und *Palucki*, daß mit σ -Donor-Gruppen substituierte Komplexe höhere asymmetrische Induktion zeigten, als deren Analoga mit elektronenziehenden Substituenten. *Jacobsen* erklärt dieses Verhalten damit, daß ein milderes Oxidationsmittel entsprechend dem *Hammond*-Postulat eine stärkere stereochemische Kommunikation zwischen dem von ihm verwendeten chiralen Katalysator und dem prochiralen Substrat erlaubt. *Jacobsen* et al. konnte ebenfalls zeigen, daß Porphyrin-Mangan(III)-Komplexe wie auch Salen-Mangan(III)-Komplexe mit elektronenabgebenden Gruppen am Salen-Liganden empfindlicher gegenüber oxidativer Deaktivierung des Katalysators im Verlauf der katalytischen Oxidation sind, als solche, die am Ligandensystem elektronenziehende Gruppen tragen.^[14]

Die in Abbildung 17 als Funktion von σ_p dargestellten Umsätze sind nach Abschluß der Reaktion gemessen. Der Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften der Substituenten und dem Umsatz der katalytischen Oxidationsreaktion setzt sich additiv aus beiden oben diskutierten Effekten zusammen: Zum einen steigt die Aktivität des Katalysators, je stärker der Substituent am Liganden elektronenziehende Eigenschaften aufweist. Zum anderen wird der Komplex hierdurch oxidationsstabiler. Der Katalysator steht der Reaktion somit länger zur Verfügung. Das beide Effekte auch bei der durch den Mangan(IV)-Komplex **2** katalysierten Oxidationsreaktion eine Rolle spielen wird ersichtlich, wenn statt der Gesamtumsätze die Umsätze zu einem Zeitpunkt während der Reaktion mit dem *Hammett-*

Parametern korreliert werden (Abbildung 18). Als Maß für die Reaktivität wurde der nach 30 min erzielte Umsatz gewählt. Zu diesem Zeitpunkt zeigen die Katalysatoren **5-5b** und **5e** Aktivität. Eine Ausnahme bildet die Verbindung **5c**, deren katalytische Aktivität erst nach ca. 90 min einsetzt.

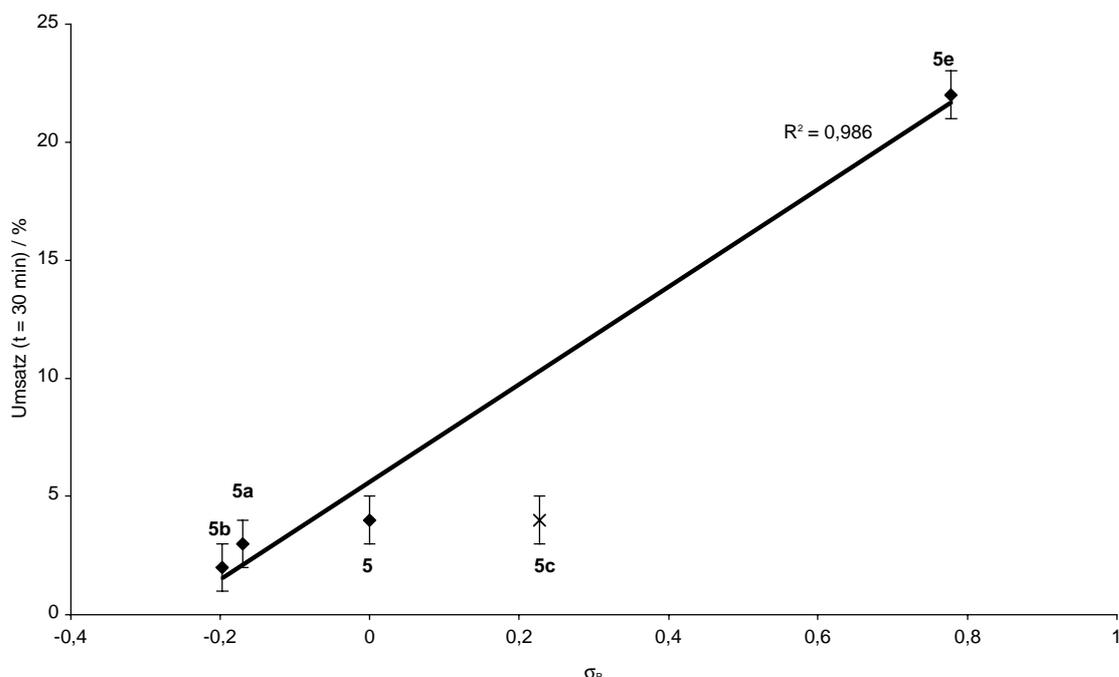


Abbildung 18. Korrelation zwischen dem Umsatz der katalytischen Oxidationsreaktion nach 30 min und den *Hammett*'schen Substituentenparametern für die Katalysatoren **5-5c** und **5e**. Verbindung **5c** ($R = -Cl$) wurde aufgrund der großen Abweichung vom Trend bei der linearen Regression nicht berücksichtigt (zu den Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4).

Der Zusammenhang zwischen den Reaktionsumsätzen nach 30 min Reaktionszeit und dem *Hammett*'schen Parametern zeigt in guter Näherung einen linearen Verlauf ($R^2 = 0,986$). Der chloresubstituierte Komplex **5c** wurde in der Ausgleichsgeraden in Abbildung 18 aufgrund der starken Abweichung nicht berücksichtigt. Die Aussagekraft der linearen Regression durch nur vier Punkte ist stark eingeschränkt, dennoch ist der Trend steigender katalytischer Aktivität mit zunehmenden Elektronen-Akzeptoreigenschaften der Substituenten erkennbar.

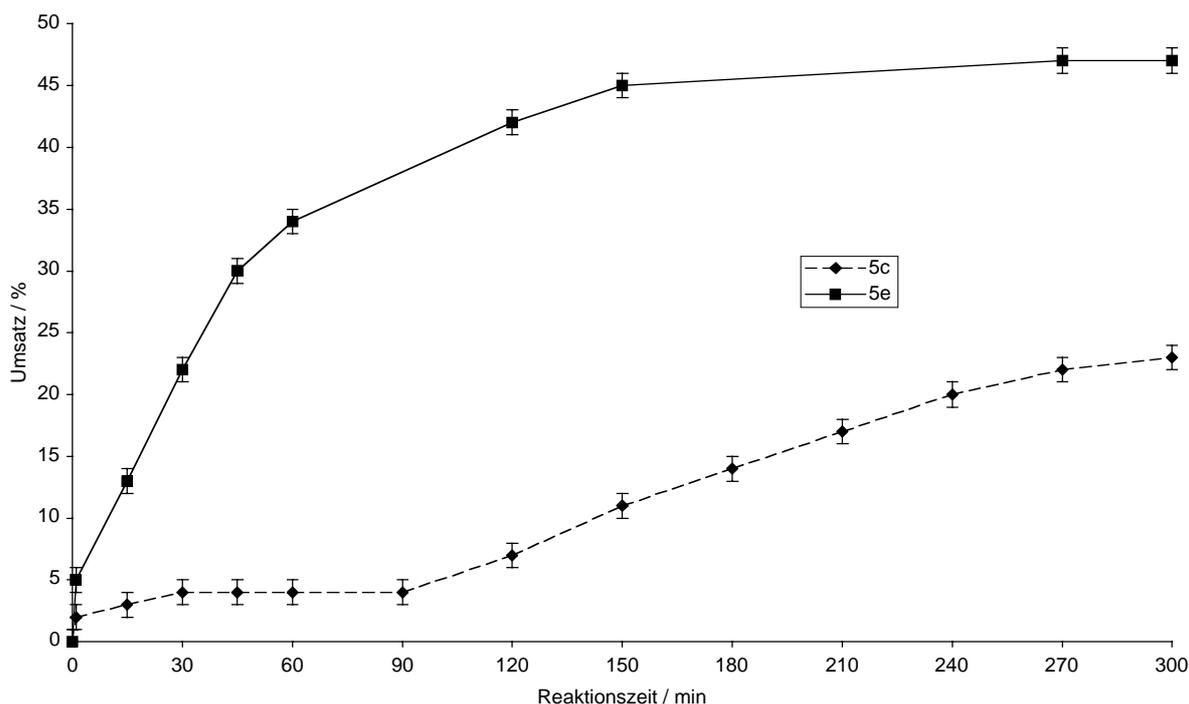


Abbildung 19. Reaktionsverlauf der Oxidation von coe mit H_2O_2 , katalysiert durch die Mangan(IV)-Komplexe **5c** und **5e** ($13 \mu\text{mol}$ **5c** bzw. **5e**, $0,2 \text{ mmol}$ Imidazol, 3 mmol H_2O_2 , 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1, $-20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Obwohl der Katalysator **5c** im Gegensatz zu den anderen untersuchten Verbindungen eine Induktionsperiode aufweist, zeigt er bei Betrachtung der Gesamteffizienzen (Abbildung 17) keine große Abweichung vom beobachteten Trend. Abbildung 19 zeigt den Reaktionsverlauf der Oxidation von coe mit den Katalysatoren **5c** und **5e**. Beide Verbindungen tragen elektronenziehende Substituenten am Liganden (- Cl bzw. - NO_2). Während die Aktivität des Katalysators **5e** ohne Induktionsperiode einsetzt, zeigt der chloresubstituierte nach geringer anfänglicher Aktivität eine etwa 90 min dauernde Induktionsperiode. Dieses Verhalten ist unverständlich. Es wäre denkbar, daß der Chloresubstituent der Verbindung **5c** nicht nur elektronischen Einfluß auf das Reaktionszentrum ausübt. Für diese Spekulation gibt es jedoch keinerlei experimentelle Anhaltspunkte.

Die oben aufgestellte These, daß die Oxidationsstabilität der Katalysatoren durch Substitution mit elektronegativen Gruppen ansteigt, wird durch die Beobachtung gestützt, daß der chlor- und der nitrosubstituierte Komplex über einen längeren Zeitraum noch zunehmende Umsätze in der katalytischen Oxidationsreaktion zeigen, während die Katalyse mit dem

unsubstituierten Komplex **5** bzw. den alkylsubstituierten Komplexen **5a**, **5b** im fortgeschrittenen Verlauf keine signifikante Zunahme des Umsatzes mehr zeigt (Abbildung 20).

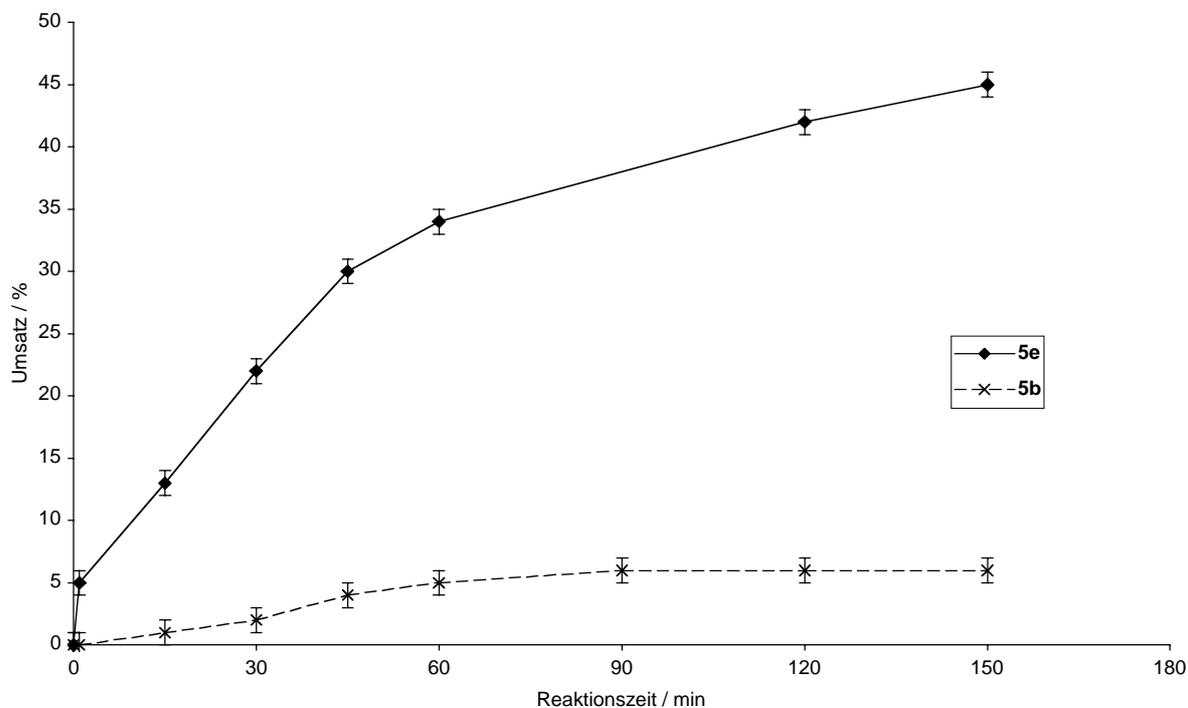


Abbildung 20. Während der *t*-Butyl-substituierte Komplex **5b** nach ca. 60 min keine signifikante Aktivität mehr zeigt, verzeichnet die katalytische Oxidationsreaktion mit dem nitrosubstituierten Komplex **5e** noch zunehmende Umsätze (13 μmol **5b** bzw. **5e**, 0,2 mmol Imidazol, 3 mmol H_2O_2 , 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1, -20°C).

3.2.1.2 Variation der Katalysatorkonzentration

Bisher wurde die katalytische Oxidationsreaktion nur mit Katalysatorbelastungen von 1:39 und 1:20 mit dem Komplex **2** durchgeführt. Hierbei wurden Umsätze von 89 % und 99 % beobachtet. Abbildung 21 zeigt die Reaktionsverläufe der katalytischen Epoxidierungen von *coe* mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen.

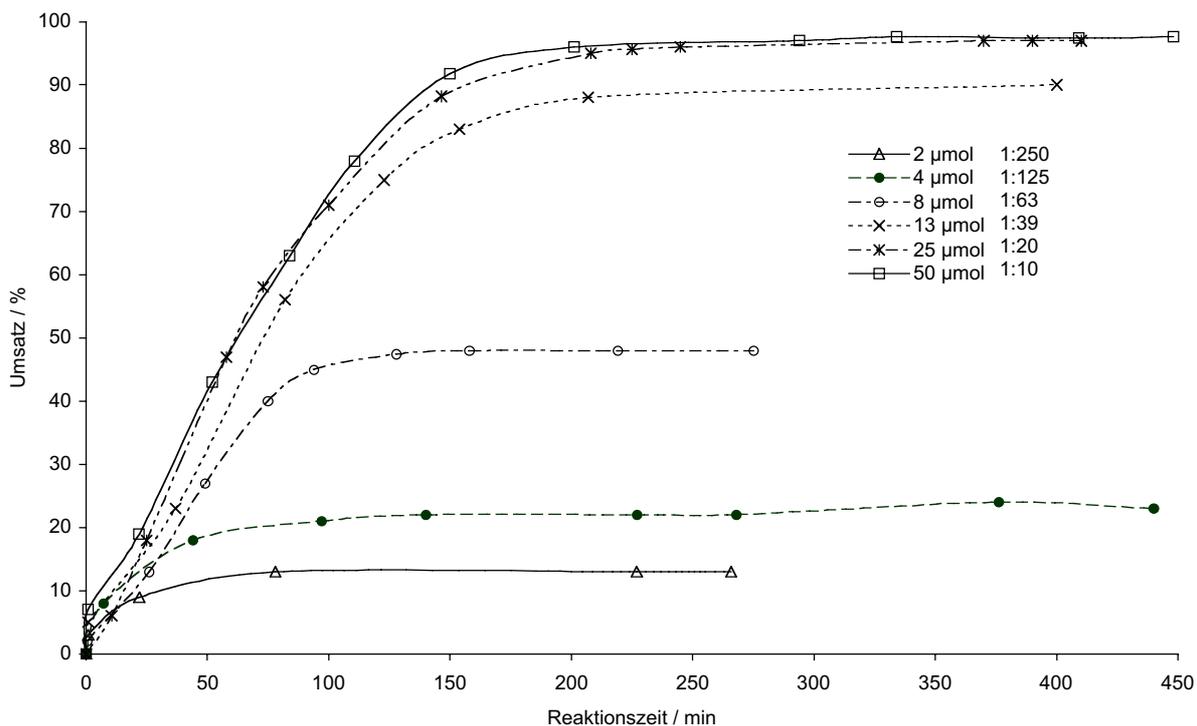


Abbildung 21. Reaktionsverlauf der katalytischen Epoxidierungen mit unterschiedlichen Katalysatormengen bzw. Katalysatorbelastungen. Neben den im Diagramm eingetragenen Stoffmengen des Katalysators 2 enthielten alle Ansätze noch 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H₂O₂ in 20 ml CH₂Cl₂/CH₃OH 1:1 bei -20 °C. Auf die Darstellung von Fehlerindikatoren wurde hier zu Gunsten der Übersichtlichkeit verzichtet.

Bis zu einer Katalysatormenge von 13 µmol nimmt der Umsatz der katalytischen Oxidation unter den gegebenen Bedingungen etwa linear mit der Katalysatormenge zu. Darüber hinaus nähert sich der Umsatz asymptotisch der quantitativen Konversion des eingesetzten Olefins zum Epoxid. Die TON der in Abbildung 22 wiedergegebenen Oxidationsreaktionen liegen entsprechend dem linearen Verlauf eng beieinander (TON 30-34). Geringere Katalysatorbelastungen führen nicht zu höheren TON. Setzt man 25 µmol Katalysator ein, ergibt sich eine TON von 19 (97 % Umsatz). In diesem Fall ist das Olefin quantitativ epoxidiert, bevor der Katalysator aufgebraucht ist. Bei geringeren Katalysatormengen bricht die Reaktion durch den Verbrauch des Katalysators ab. Durch Zugabe größerer Mengen Katalysator steht dem Oxidationsprozeß also lediglich länger Katalysator zur Verfügung, bevor die Reaktion abbricht.

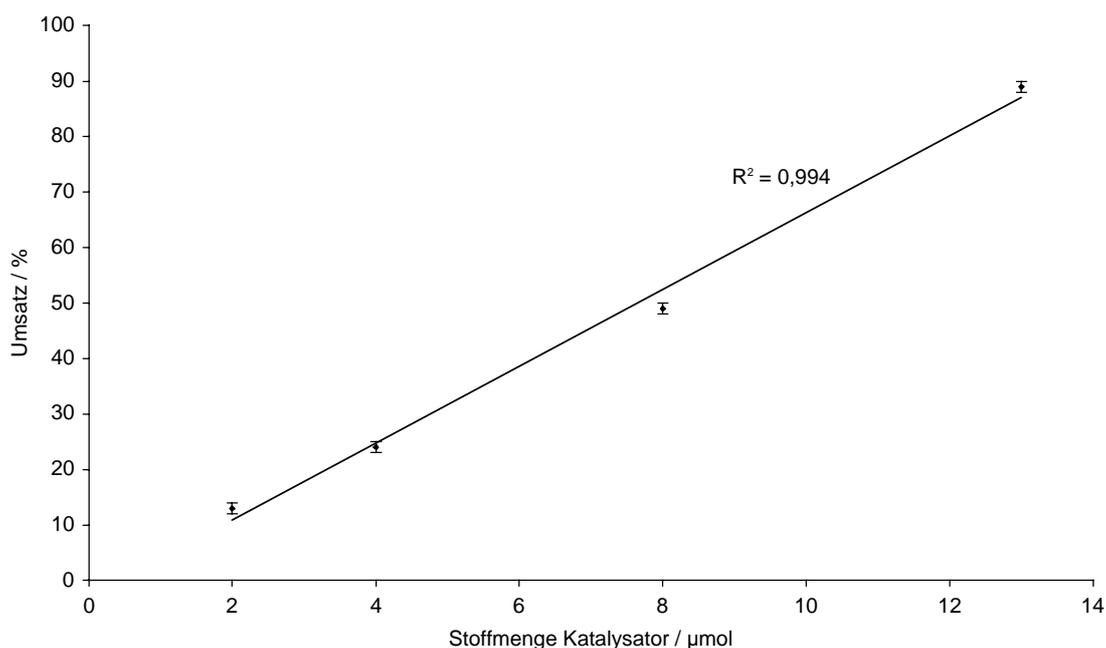


Abbildung 22. Im Bereich zwischen 2 μmol und 13 μmol hängt der erreichbare Umsatz der katalytischen Oxidation linear von der zugegebenen Katalysatormenge ab (alle Ansätze enthielten die im Diagramm angegebene Stoffmenge des Katalysators 2 sowie jeweils 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H_2O_2 in 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Geschwindigkeit der Katalysereaktion ist im untersuchten Bereich nahezu unabhängig von der Konzentration des Katalysators. Zum Beginn der Reaktion zeigen die Umsatz / Reaktionszeit-Kurven in etwa gleiche Steigungen. Diese Beobachtung widerspricht der Erwartung, daß höhere Konzentrationen des Katalysators mehr Katalysezyklen pro Zeit gestatten, die Reaktion also schneller verläuft.

Der Mangan(IV)-Komplex ist wahrscheinlich nur der Vorläufer einer katalytisch aktiven Mangan(III)-Spezies, die nur noch einen der beiden Chelatliganden trägt und in einer dem Katalysezyklus vorgelagerten Reaktion gebildet wird. Analog den Salen- und Porphyrin-Mangan(III)-Katalysatoren wird diese am Beginn des Katalysezyklus stehende Spezies höchstwahrscheinlich durch Wasserstoffperoxid zu einem (Oxo)Mangan(V)-Komplex oxidiert. Die damit gebildete hochvalente Verbindung überträgt ein Atom Sauerstoff auf das Olefin und wird dabei wieder zur Mangan(III)-Spezies reduziert.^{IV}

^{IV} Eine detailliertere Diskussion des Reaktionsmechanismus erfolgt in Kapitel 3.4.

In diesem Mechanismus müssten steigende Mengen des Mangan(IV)-Komplexes auch steigende Konzentrationen der katalytisch aktiven Mangan(III)-Komponente und damit zunehmende (Oxo)Mn(V)-Konzentrationen zur Folge haben. Die gefundene Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Umsetzung und der Menge des Mangan(IV)-Komplexes deutet auf eine im untersuchten Bereich näherungsweise von der Mangan(IV)-Komplex-Konzentration unabhängige Konzentration der aktiven (Oxo)Mangan(V)-Spezies hin. Ein erweitertes Modell der Katalysereaktion, daß diesen Zusammenhang berücksichtigt, könnte ein „Reservoir“ einschließen, in dem Mangan in einer katalytisch inaktiven Spezies gespeichert werden kann. Die Bildung einer solchen „Reservoirspezies“^[22] müsste reversibel erfolgen. Dies folgt aus der Beobachtung, daß die Gesamtumsätze der Katalysereaktion linear mit der Menge des Mangan(IV)-Komplexes **2** zunehmen (Abbildung 22); das Mangan wird dem Katalysezyklus demnach wieder zugeführt.

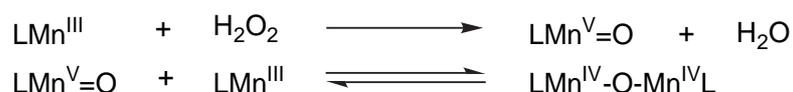
In Studien an Salen-Mangan(III)- und Porphyrin-Mangan(III)-Komplex katalysierten Oxidationsreaktionen wird eine solche Reservoirspezies postuliert. Man nimmt an, daß ein μ -Oxo-verbrückter, zweikerniger Mangan(IV)-Komplex ($\text{LMn}^{\text{IV}}\text{-O-Mn}^{\text{IV}}\text{L}$) gebildet wird, der in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt langsam wieder in seine Edukte disproportioniert.^[10,21,22,46-49]

Hill et al. konnten durch Oxidation eines (Tetraphenylporphyrin)Mangan(III)-Komplexes mit Iodosylbenzol einen Mangan-Komplex isolieren, dem in Analogie zu einem strukturell charakterisierten Dimer die Struktur eines μ -Oxo-verbrückten zweikernigen Mangan(IV)-Komplex mit linearer Mn-O-Mn-Anordnung zugeschrieben wird.^[46,47] *Kochi* et al. konnten durch Behandeln eines Salen-Mangan(III)-Komplexes mit Iodosylbenzol bei tiefer Temperatur eine Verbindung isolieren, die aufgrund ihrer Reaktivität und ihrer spektroskopischen Eigenschaften als dimere μ -Oxo-Mangan-Spezies, analog der von *Hill* et al. zuvor charakterisierten Verbindung, identifiziert wurde.^[10] Letztendlich konnten *Feichtinger* und *Plattner* eine solche Spezies im Verlauf der katalytischen Oxidation mit Salen-Mangan(III)-Komplexen mit Hilfe der Elektrospray-Massenspektrometrie nachweisen.^[21,22]

Kochi beobachtete die Zersetzung der von ihm durch Oxidation eines Salen-Mangan(III)-Komplexes gewonnenen μ -Oxo-Mangan(IV)-Spezies bei Raumtemperatur UV/Vis-spektroskopisch.^[10] Dabei fand er, daß die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion in Gegenwart von Olefinen (Cyclohexen bzw. Styrol) und in deren Abwesenheit etwa gleich schnell fortschreitet, also nullter Ordnung bezüglich des Olefins ist. Er postulierte daher, daß

die Disproportionierungsreaktion des μ -Oxo-Mangan(IV)-Komplexes relativ langsam verläuft, während die Oxidation durch den (Oxo)Mangan(V)-Komplex schnell ist. In diesem Sinne fungiert das Dimer als Reservoir, aus dem langsam die sauerstoffübertragende Spezies ($\text{LMn}^{\text{V}}=\text{O}$) freigesetzt wird, ohne daß das Dimer selbst das Olefin oxidieren kann.

Der μ -Oxo-Mangan(IV)-Komplex wird wahrscheinlich durch Komproportionierung eines Äquivalents des Mangan(III)-Komplexes (LMn^{III}) mit einem Äquivalent des (Oxo)Mangan(V)-Komplexes ($\text{LMn}^{\text{V}}=\text{O}$) zum μ -Oxo-verbrückten Komplex ($\text{LMn}^{\text{IV}}\text{-O-Mn}^{\text{IV}}\text{L}$) gebildet:



Die Disproportionierung liefert wieder je ein Äquivalent der Edukte.

Die (Oxo)Mangan(V)-Spezies ist wahrscheinlich die reaktivste im Katalysezyklus auftretende Komponente. Verglichen mit der Konzentration der Mangan(III)-Spezies am Beginn des Zyklus bzw. der Konzentration des Mangan(IV)-Komplexes **2** wird ihre Konzentration daher während der gesamten Reaktion am geringsten sein. Bei steigenden Konzentrationen des Vorläufer-Komplexes **2** wird die Konzentration der Mangan(III)-Spezies (LMn^{III}) zunehmen und das Gleichgewicht der Dimerenbildung auf die rechte Seite verschoben, das Mangan also in ein stabiles, unreaktives Reservoir übertragen und die Konzentration der reaktiven (Oxo)Mangan(V)-Spezies gesenkt. Die geringere Konzentration der sauerstoffübertragenden Spezies hat eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Durch die reversible Aufnahme von Mangan aus dem Katalysezyklus können steigende Mangan-Konzentrationen abgepuffert und somit die Geschwindigkeit der Katalysereaktion bei unterschiedlichen Mangan(IV)-Konzentrationen ungefähr konstant gehalten werden.

Die Spaltung des μ -Oxo-Mangan-Komplexes wird wahrscheinlich durch die Zugabe eines weiteren Liganden begünstigt. *Jacobsen* postulierte, daß das Gleichgewicht zwischen dem μ -Oxo-Dimeren und den Disproportionierungsprodukten durch die Zugabe von Pyridin-N-oxid als Co-Katalysator auf die Seite der einkernigen Komplexe verschoben werden kann.^[50] Dieser Zusammenhang wurde durch eine Arbeit von *Gupta et al.* bestätigt.^[49] Wie später gezeigt werden wird, hängt die Geschwindigkeit der Oxidation des Olefins mit dem Komplex **2** als Katalysator direkt von der Konzentration des Co-Katalysators (Imidazol) ab.

3.2.2 Variation der Ligand / Mangan-Stöchiometrie – *in situ* Synthese des Katalysators?

Bisher wurden nur Mangan(IV)-Komplexe mit 1:2 Mangan/Ligand-Stöchiometrie als Katalysatoren eingesetzt. Alle Komplexe wurden synthetisiert, charakterisiert und erst dann als Katalysatoren eingesetzt. Mit Blick auf eine praktische Nutzung von Katalysatoren ist eine Vereinfachung der Synthese wünschenswert. Eine wesentliche Vereinfachung ist die *in situ* Synthese des Katalysators durch individuelle Zugabe stöchiometrischer Mengen des Liganden und des Metallsalzes. Dieses stark vereinfachte Verfahren gestattet weiterhin die Untersuchung einer Vielzahl von Verbindungen, auch mit von der Stöchiometrie der Mangan(IV)-Komplexe abweichenden Zusammensetzungen.

Neben den für die Synthese der beschriebenen Mangan(IV)-Komplexe verwendeten 2,2'-Dihydroxyarylazo-Liganden wurden die Verbindung **1c** sowie verschiedene 2,2'-Dihydroxyarylazomethin-Verbindungen als Komponenten der *in situ* Synthese eingesetzt.

3.2.2.1 *In situ* Synthese mit 1:2 Stöchiometrie von Mangan zu Ligand

Durch individuelle Zugabe von Mangansalz ($13 \mu\text{mol Mn}(\text{OAc})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$) und Ligand ($26 \mu\text{mol } \mathbf{1}$) zum Reaktionsansatz der katalytischen Oxidationsreaktion findet offenbar die Synthese einer katalytisch aktiven Komponente statt. Nach 90 min sind 83 % des *cis*-Cycloocten zum Cyclooctenoxid umgesetzt (Abbildung 23). Verglichen mit dem Umsatz der durch den Komplex **2** katalysierten Oxidationsreaktion sind das nur 6 % weniger. Beide Reaktionen unterscheiden sich auch hinsichtlich ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten nur geringfügig. Der Verlauf der in Abbildung 23 gezeigten Reaktionen unterscheidet sich jedoch zum Beginn der Reaktionen. Während die Reaktion mit dem Mangan(IV)-Komplex **2** den bereits in Kapitel 3.1.2 diskutierten Verlauf zeigt (schnelle Reaktion am Beginn und dann langsam weiter fortschreitende Umsetzung), verläuft die Reaktion mit dem *in situ* generierten Katalysator am Beginn mit etwa konstanter Geschwindigkeit. Dieser Unterschied belegt weiter, daß der mit den Mangan(IV)-Komplexen als Katalysatoren gefundene Reaktionsverlauf kein durch die Durchführung des Experiments verursachtes Artefakt ist. Vielmehr deutet der unterschiedliche Reaktionsverlauf in den ersten 20 min mit dem Mangan(IV)-Komplex und dem *in situ* generierten Katalysator an, daß die Ursache der

unterschiedlichen Kinetik aus der dem Katalysezyklus vorgelagerten Reaktion zur Bildung der katalytisch aktiven Spezies resultiert.

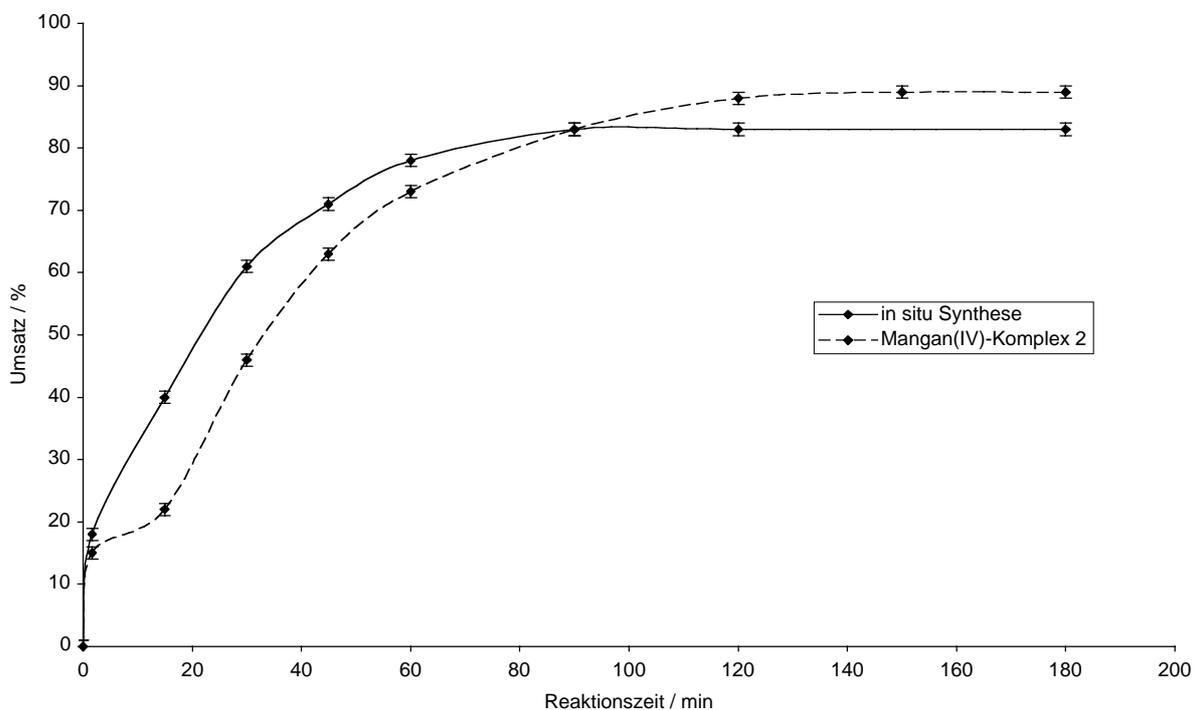


Abbildung 23. Das Diagramm zeigt den Verlauf der katalytischen Oxidation bei *in situ* Synthese des Katalysators in 2:1 Stöchiometrie im Vergleich zur Reaktion mit dem Komplex 2 als Katalysator (neben den Katalysatoren (*in situ* 13 μmol Mangan(III)-acetat Dihydrat, 26 μmol H_2azp (1) bzw. 13 μmol $\text{Mn}(\text{azp})_2$) enthielten die Ansätze jeweils noch 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe und 3 mmol H_2O_2 in 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1 bei -20°C).

Wahrscheinlich unterscheidet sich die Katalysereaktion in ihrem Ablauf mit dem *in situ* generiertem Katalysator nicht wesentlich von der Reaktion, wie sie mit dem als Mangan(IV)-Komplex zugegebenen Katalysator abläuft.

3.2.2.2 *In situ* Synthese des Katalysators mit 1:1 Stöchiometrie

Reduziert man jedoch die Konzentration des Liganden auf die Hälfte, also zu 1:1 Stöchiometrie von Mangan und Ligand (H_2azp), so zeigt das System signifikant höhere Aktivität gegenüber dem, mit einem *in situ* mit 1:2 Stöchiometrie generiertem Katalysator (Abbildung 24). Auf diese Weise werden zwar nur 50 % des Olefins oxidiert; da sind 39 % weniger, als dies bei Zugabe des Komplexes 2 als Katalysator erreicht wird (Abbildung 24)

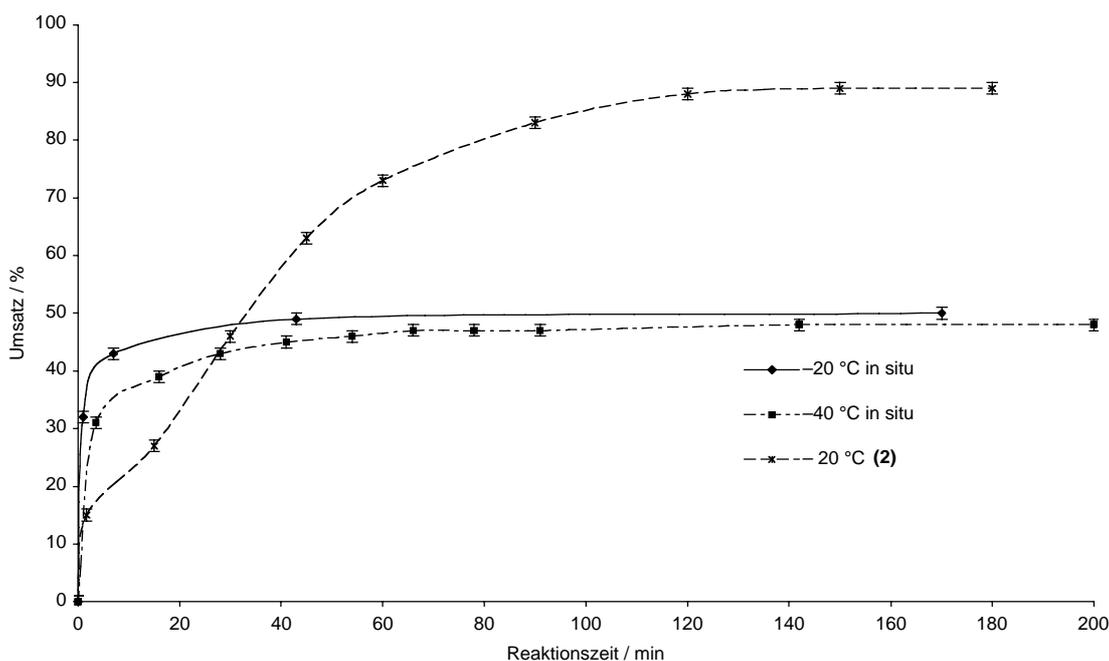


Abbildung 24. Reaktionsverlauf der Epoxidierungen von coe mit Wasserstoffperoxid, katalysiert durch *in situ* generierten Katalysator in 1:1 Stöchiometrie bei -20 °C und -40 °C im Vergleich zur Reaktion mit $\text{Mn}(\text{azp})_2$ (2) bei -20 °C (neben den Katalysatoren (*in situ* 13 μmol Mangan(III)-acetat Dihydrat, 26 μmol H_2azp (1) bzw. 13 μmol $\text{Mn}(\text{azp})_2$) enthielten die Ansätze jeweils noch 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe und 3 mmol H_2O_2 in 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1 bei -20 °C bzw. -40 °C).

Im Gegensatz zur Reaktion mit dem Komplex **2** als Katalysator, verläuft die Reaktion mit dem *in situ* generiertem 1:1 Katalysator zu Beginn aber deutlich schneller: Während mit 13 μmol des Katalysators **2** nach 1 min Reaktionszeit erst 15 % Umsatz erreicht werden, ist die Reaktion mit dem *in situ* 1:1 Katalysator zur gleichen Zeit bereits bis 32 % Umsatz fortgeschritten. Selbst bei -40 °C ist die Aktivität des Katalysatorsystems kaum geringer.

Wie eingangs bereits festgestellt wurde, zeigten weder der Azofarbstoff **1** noch Mangan(III)-acetat Dihydrat alleine katalytische Aktivität. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß tatsächlich die *in situ* Synthese eines Katalysators mit 1:1 Stöchiometrie stattfindet. Dafür spricht auch die Farbveränderung, welche bei Zugabe des Metallsalzes zum Liganden auftritt. Während die Lösung des Liganden orangerot ist, schlägt die Farbe bei Zugabe von $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ nach dunkelrot um.

Exakte 1:1 Stöchiometrie in Substanz besitzen die Verbindungen **6** und **7**. 6,5 μmol des zweikernigen Mangan(II)-Komplexes **7** bzw. 13 μmol des Mangan(III)-Komplexes **6** als Katalysatoren eingesetzt (entsprechend jeweils 13 μmol Mn) zeigen einen analogen Verlauf,

wie er bei Zugabe des Liganden **1** und $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator gefunden wird: Nach einer Minute sind bereits 39 % Umsatz erreicht, nach 10 min sind es 51 %. Ein weiteres Ansteigen des Umsatzes wird nicht beobachtet. Der Komplex **7** ist in Lösung an Luft nicht oxidationsstabil. Wahrscheinlich wird der Mangan(II)-Komplex in der Lösung oxidiert, so daß auf diesem Wege ähnliche Bedingungen, wie sie bei Zugabe von Mangan(III)-acetat Dihydrat und dem Liganden **1** getrennt voneinander vorliegen, geschaffen werden.

Alle anderen mit Hilfe der *in situ* Synthese in der Katalysereaktion untersuchten Liganden zeigen, sowohl hinsichtlich des erzielten Gesamtumsatzes als auch der Geschwindigkeit, mit der dieser Umsatz erreicht wird, signifikant geringere Aktivitäten als der Ligand **1**. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Epoxidierungsreaktionen mit weiteren Liganden in 1:1 Stöchiometrie mit Mangan(III)-acetat Dihydrat als Katalysatoren wiedergegeben.

Tabelle 5. Ergebnisse der katalytischen Oxidationsreaktion von coe mit Wasserstoffperoxid, katalysiert durch *in situ* Synthese in 1:1 Stöchiometrie.

Ligand (13 μmol)	Umsatz / %		
	nach 1 min	nach 30 min	gesamt
1 H ₂ azp	32	49 ^[a]	50
1a H ₂ (5-Me-azp)	18	40	43
1b H ₂ (5- <i>t</i> -Bu-azp)	16	33 ^[a]	40
1c H ₂ (4-OH-azp)	3	5 ^[a]	6
5 H ₂ nazp	4	6 ^[a]	11
5a H ₂ (5-Me-nazp)	2	2	2
5b H ₂ (5- <i>t</i> -Bu-nazp)	0	0	0
5c H ₂ (5-Cl-nazp)	4	12 ^[a]	14
5e H ₂ (5-NO ₂ -nazp)	17	20	20
H ₂ amp	9	36 ^[a]	56
H ₂ (5'-Me-amp)	5	35	44
H ₂ (4'-Me-amp)	5	33 ^[a]	44
H ₂ (5'- <i>t</i> -Bu-amp)	4	31 ^[a]	39
H ₂ (5'-NO ₂ -amp)	11	41	50
H ₂ (5-Br-4'-Me-amp)	8	39 ^[a]	44

Ligand (13 μ mol)	Umsatz / %		
	nach 1 min	nach 30 min	gesamt
H ₂ (5-Br-amp)	9	42 ^[a]	61
H ₂ (5-Br-5'-Cl-amp)	10	45 ^[a]	60
H ₂ (4-OH-amp)	0	0	0
H ₂ (3-OMe-amp)	5	22 ^[a]	48
H ₂ (3-OEt-amp)	4	32 ^[a]	40
H ₂ (3-OMe-5'-NO ₂ -amp)	6	20	36
H ₂ (5'-Cl-amp)	7	42	60
H ₂ (5'-SO ₃ H-amp)	0	18 ^[a]	48
H ₂ (namp)	0	11 ^[a]	15

^[a]Der Umsatz durch Interpolation zwischen benachbarten Messpunkten bestimmt.

Alle Ansätze enthielten 13 μ mol des Liganden, 13 μ mol Mangan(III)-acetat Dihydrat, 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H₂O₂ in 20 ml CHCl₃/CH₃OH 2,5:1 bei – 20 °C.

Wie auch in den katalytischen Oxidationsreaktionen mit Mangan(IV)-Komplexen, findet man bei den durch einen in 1:1 Stöchiometrie *in situ* generierten Komplex katalysierten Oxidationsreaktionen mit Liganden vom Typ H₂(5-R-nazp) eine lineare Abhängigkeit ($R^2 = 0,971$) der nach 30 min erzielten Umsätze von den *Hammett*'schen Substituentenparametern (Abbildung 25).

Die Parallelen in den Trends der Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren, wie sie in Abbildung 25 für 1:1 *in situ* Katalysatoren bzw. in Abbildung 17 (S. 26) und Abbildung 18 (S. 28) für Mangan(IV)-Katalysatoren mit 1:2 Stöchiometrie dargestellt sind, deuten auf einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus hin.

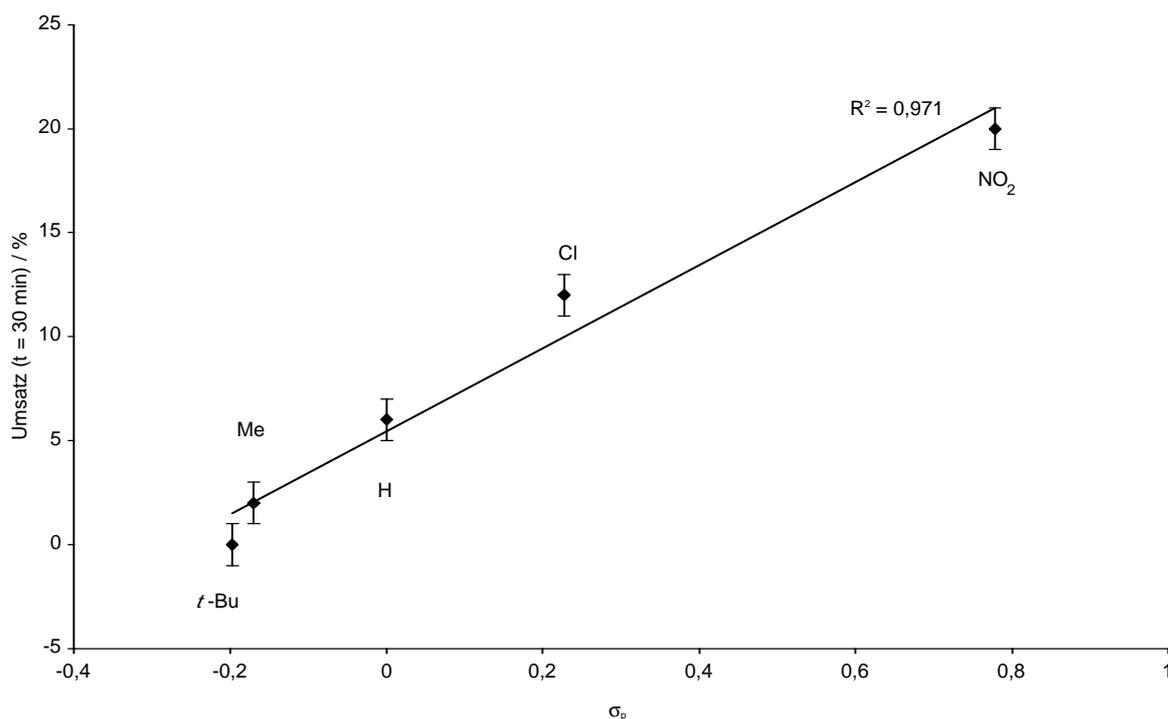


Abbildung 25. Zwischen den mit 1:1 *in situ* generierten Katalysatoren erzielten Umsätzen in der katalytischen Oxidation von coe mit H₂O₂ und den HAMMETT'schen Substituentenparametern σ_p der Substituenten am Liganden H₂(5-R-nazp) besteht ein linearer Zusammenhang (zu den Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 5).

Wahrscheinlich bilden beide Arten von Katalysatoren unterschiedliche Ausgangspunkte bzw. Vorläufer-Spezies für die gleiche Komponente, die letztendlich den Katalysezyklus initiiert.

Die 1:1 *in situ* generierten Katalysatoren mit den untersuchten Azomethinen sind im allgemeinen weniger aktiv, als die Katalysatoren mit den Azophenolen (Abbildung 26). Ein Vergleich der katalytischen Aktivitäten des aus H₂amp und Mangan(III)-acetat Dihydrat 1:1 *in situ* gebildeten Katalysator, des Mangan(IV)-Komplexes **3** und des Mangan(II)-Komplexes **8** zeigt für alle drei Katalysereaktionen sehr ähnliche Verläufe.

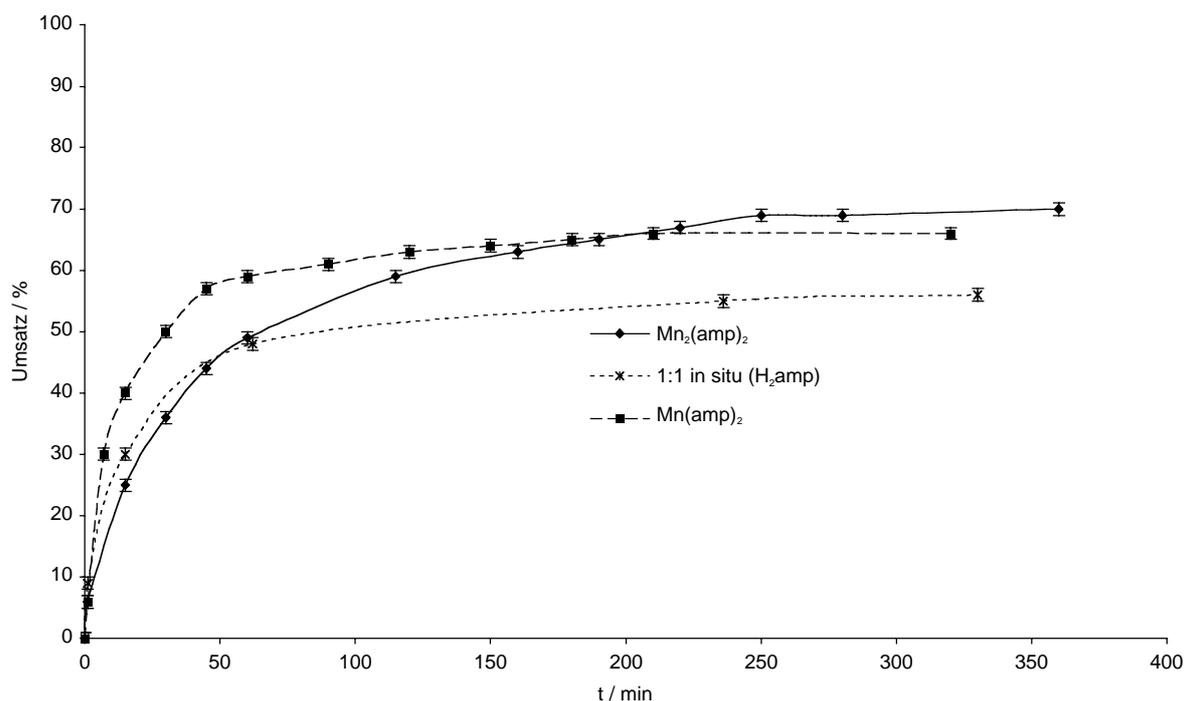


Abbildung 26. Katalytische Oxidation von coe mit Wasserstoffperoxid, katalysiert durch Azomethin-Komplexe und Mangan(III)-acetat (Alle Ansätze enthielten jeweils 13 μmol Mangan, also 6,5 μmol Mn_2amp_2 , 13 μmol $\text{Mn}(\text{amp})_2$ bzw. für den *in situ* gen. Katalysator 13 μmol Mangan(III)-acetat Dihydrat und 13 μmol H_2amp . Die Reaktionen wurden in Gegenwart von 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H_2O_2 in 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1 bei -20°C durchgeführt).

Wie auch bei den entsprechenden Azophenol-Liganden korrelieren die nach 30 min Reaktionszeit bestimmten Umsätze in der durch die 1:1 *in situ* generierten Katalysatoren aus den Azomethinen $\text{H}_2(5\text{-R-amp})$ mit $\text{R} = -\text{H}, -\text{Me}, -t\text{-Bu}, -\text{Cl}, -\text{NO}_2$ und Mangan(III)-acetat Dihydrat linear ($R^2 = 0,960$) mit den *Hammett*'schen Substituentenparametern σ_p (Abbildung 27). Dieser Befund unterstützt die bereits diskutierte Annahme, daß die Katalysereaktion mit den Mangan(IV)-Komplexen als Katalysatoren und die Reaktionen mit den *in situ* generierten Komplexen mit 1:1 und 2:1 Stöchiometrie mechanistisch zumindest sehr ähnlich verlaufen. Sehr wahrscheinlich wird in allen diskutierten Fällen die gleiche Art einer aktiven Spezies gebildet.

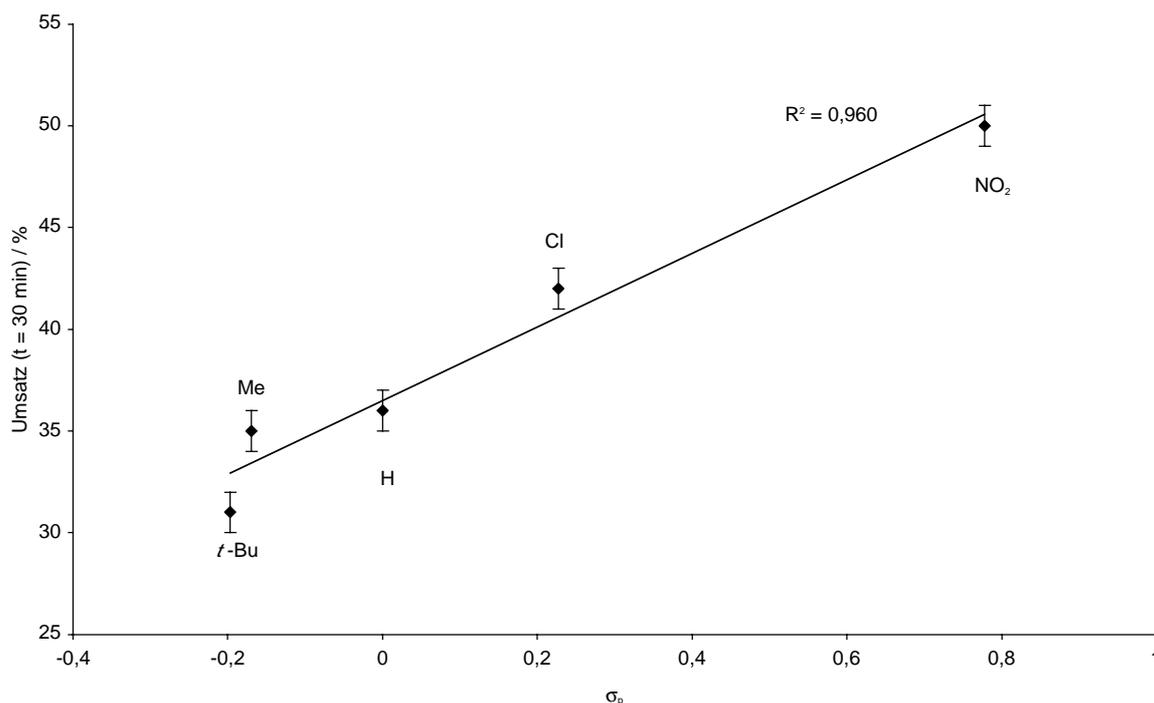


Abbildung 27. Zusammenhang zwischen dem *Hammett*'schen Substituentenparametern σ_p der Substituenten R in $H_2(5-R-amp)$ und dem nach 30 min Reaktionszeit erzielten Umsatz (1:1 *in situ*, zu den Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 5).

3.2.3 Einfluß des Co-Katalysators

Die Tatsache, daß die katalytische Oxidationsreaktion mit den hier beschriebenen Mangan-Katalysatoren nur dann Umsatz erzielt, wenn Imidazol als Co-Katalysator zugegeben wird, wirft eine Reihe von Fragen auf, denen im Folgenden nachgegangen wird. Zunächst wird geklärt, wie der Umsatz und die Geschwindigkeit der Reaktion von der Konzentration des zugesetzten Co-Katalysators (Imidazol) abhängen.

Weiter wird untersucht, ob auch andere Substanzen statt Imidazol als Co-Katalysatoren geeignet sind. Auf Grundlage dieser Ergebnisse und vor dem Hintergrund entsprechender Untersuchungen an Salen-Mangan(III)- und Porphyrin-Mangan(III)-Katalysatoren wird diskutiert, welche Funktion der Co-Katalysator in der Katalysereaktion hat.

3.2.3.1 Co-Katalysator oder stöchiometrisches Reagenz?

Bisher wurde in dieser Arbeit ausschließlich Imidazol als Co-Katalysator bezeichnet und auch nur Imidazol hierfür verwendet. Ohne Imidazol findet keine signifikante Umsetzung statt.^v

Eine Zugabe von Imidazol in der Größenordnung katalytischer Mengen, z.B. 13 μmol führt bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ noch zu 22 % Umsatz (Abbildung 28). Die Verwendung der Bezeichnung „Co-Katalysator“ scheint in Anbetracht der Tatsache, daß geringe Mengen Imidazol bereits signifikanten Umsatz erzielen, gerechtfertigt.

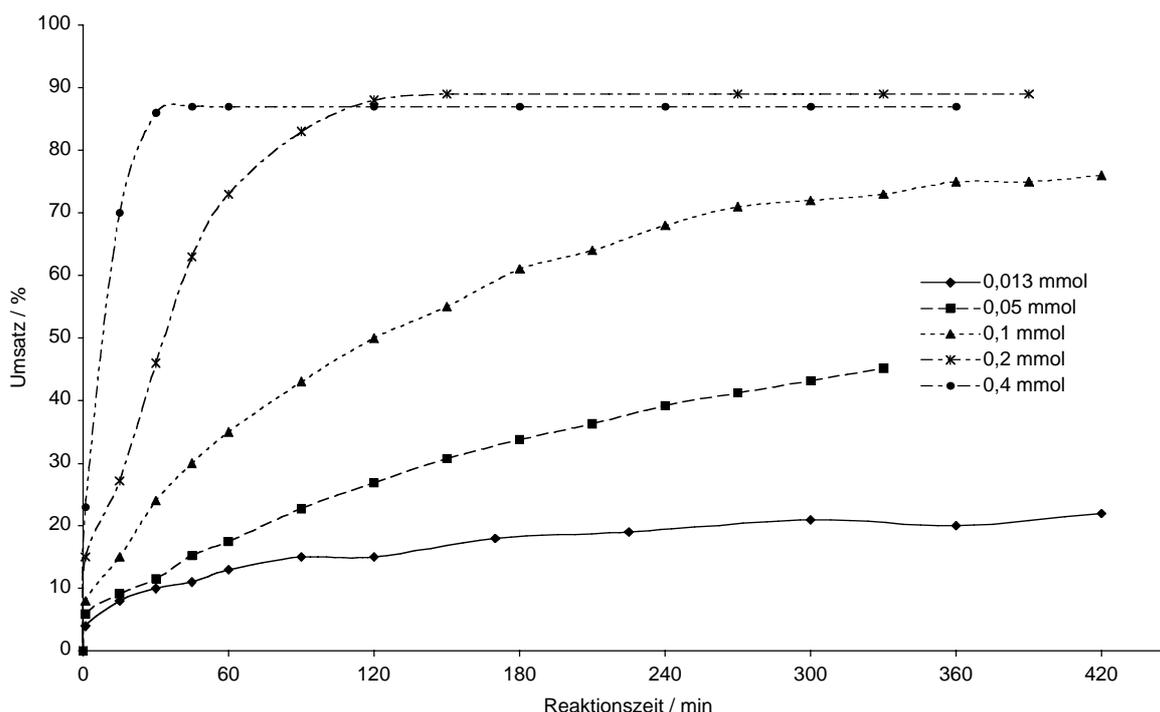


Abbildung 28. Katalytische Oxidation von coe in Gegenwart unterschiedlicher Mengen Imidazol (neben den im Diagramm angegebenen Stoffmengen Imidazol wurden jeweils 13 μmol $\text{Mn}(\text{azp})_2$ (2), 0,5 mmol coe, 3 mmol H_2O_2 in 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt). Auf die Darstellung von Fehlerindikatoren wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit verzichtet.

Innerhalb der untersuchten Reaktion hängt oberhalb von 13 μmol die Geschwindigkeit der katalytischen Oxidationsreaktion direkt von der Menge des zugegebenen Imidazol ab. Die nach 30 min Reaktionszeit mit unterschiedlichen Stoffmengen Imidazol erzielten Umsätze

^v Wasserstoffperoxid ist auch in Abwesenheit eines Katalysators in der Lage, reaktive Olefine zu epoxidieren. Selbst in Gegenwart von $\text{Mn}(\text{azp})_2$ werden ohne Imidazol aber nach langen Reaktionszeiten (12 h) max. 5 % Umsatz in der Oxidation von coe erzielt.

zeigen eine etwa lineare Abhängigkeit des Umsatzes von der Imidazolmenge. In Kapitel 3.2.1.2 wurde die Rolle von Imidazol in der Spaltung eines intermediär auftretenden dimeren μ -Oxo-Mangan-Komplexes diskutiert. Die hier gezeigte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Imidazolkonzentration deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Konzentration der katalytisch aktiven Spezies und der Imidazolmenge hin. Die in Kapitel 3.2.1.2 aufgestellte These, daß die Spaltung einer dimeren Mangan-Reservoirspezies ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist, wird durch den gefundenen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Umsetzung und der Imidazolkonzentration untermauert.

Möglicherweise fungiert das Imidazol weiterhin als basischer Katalysator, der die heterolytische Spaltung der O-O-Bindung des Peroxids gegenüber der homolytischen Spaltung favorisiert, obgleich Imidazol keine starke Base ist (pK_B 7,05 bei 25 ° C / H_2O ^[51]). Wasserstoffperoxid ist hingegen eine um etwa vier Größenordnungen stärkere Säure als Wasser (pK_s (H_2O) = 15,75, pK_s (H_2O_2) = 11,75 / 20 °C, H_2O ^[52]). Damit ist es zwar immer noch eine sehr schwache Säure, hinreichend große Konzentrationen von Imidazol könnten aber das Verhältnis von heterolytischer- zur homolytischen Bindungsspaltung zu Gunsten der Bildung des Hydroperoxid-Anions verschieben. Größere Imidazol-Konzentrationen führen, wie Abbildung 28 zeigt, zunächst zu steigenden Umsätzen. Das Experiment mit 0,4 mmol Imidazol deutet jedoch bereits an, daß höhere Stoffmengen Imidazol keinen positiven Effekt mehr ausüben; der Umsatz der Reaktion steigt nicht über den mit 0,2 mmol Imidazol erzielten Wert an, sondern fällt leicht darunter. Das analoge Experiment bei Raumtemperatur liefert vergleichbare Resultate. Bis zu einem Maximum steigt der Umsatz der Katalysereaktion mit der Imidazolkonzentration an, um danach wieder abzufallen (Abbildung 29).

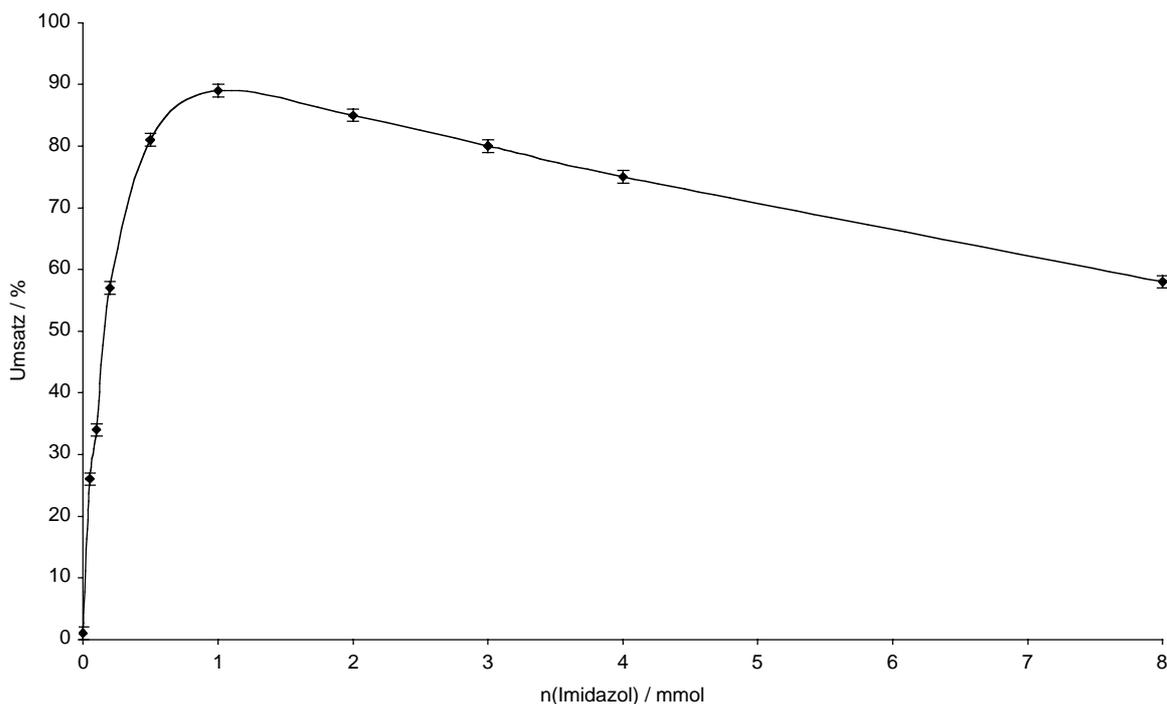


Abbildung 29. Entwicklung des Umsatzes der katalytischen Oxidation von *coe* mit Wasserstoffperoxid, mit zunehmender Stoffmenge Imidazol (neben der im Diagramm angegebene Menge Imidazol wurden $25 \mu\text{mol Mn}(\text{azp})_2$ (2), $0,5 \text{ mmol } \text{coe}$, $3 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$ (zugetropft mit $25 \mu\text{mol/s}$) in $20 \text{ ml CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH } 1:1$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet).

Untersuchungen an Porphyrin-Mangan(III)-katalysierten Oxidationsreaktionen haben gezeigt, daß der Co-Katalysator selbst Substrat der Oxidationsreaktion sein kann, und so zum Verbrauch des Oxidationsmittels beiträgt. Dieses Problem wird bei der Verwendung von Pyridin^[53] bzw. Imidazol^[54,55] als Co-Katalysatoren diskutiert.

Die Konkurrenz zwischen dem Co-Katalysator als Substrat und dem Olefin spielt bei der durch $\text{Mn}(\text{azp})_2$ katalysierten Oxidationsreaktion wahrscheinlich keine entscheidende Rolle als Faktor, der zum Abbruch der Reaktion führt. Erst bei sehr hohen Konzentrationen von Imidazol beginnt der Umsatz der Reaktion wieder zu fallen.

Möglicherweise kann dieser Zusammenhang auch im Sinne einer Konkurrenz des Wasserstoffperoxids mit dem Imidazol um die Koordination am Mangan interpretiert werden.

3.2.3.2 Imidazol und alternative Co-Katalysatoren

Die Literatur weist neben Imidazol und Imidazolderivaten auch andere Substanzen aus, die als Co-Katalysatoren eingesetzt werden. Hierzu zählen Pyridine^[53,56-58] bzw. Pyridin-N-

Oxide^[53,59], aber auch Carboxylate^[60,61], die mit Salen-Mangan(III)- bzw. Porphyrin-Mangan(III)-Komplexen effiziente Systeme für die katalytische Oxidation bilden. Eine Übersicht über die Ergebnisse, der durch den Mangan(IV)-Komplex **2** in Gegenwart verschiedener Co-Katalysatoren katalysierten Oxidationsreaktion, gibt Tabelle 6.

Tabelle 6. Als Co-Katalysator in der katalytischen Oxidation von *coe* getestete Verbindungen.

Co-Katalysator (0,2 mmol)	Solvens (20 ml)	Mn(azp) ₂ (μ mol)	Temp. (°C)	Umsatz (%)
4,5-Dimethylimidazol	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	5
2-Aminoimidazolsulfat	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	18
Ammoniak	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	20
Ammoniumacetat	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	25	20	28
Ammoniumacetat	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	38
Ammoniumformiat	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	42
Benzimidazol	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	40
2-Bromopyridin	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	18
2,6-Dibromopyridin	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	18
4-(Dimethylamino)-pyridin	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	50
N,N-Dimethylformamid	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	18
3,5-Dimethylpyrazol	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	25
Harnstoff	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	16
Imidazol	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	25	20	57
Imidazol	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	89
1-Methylimidazol	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	69
2-Methylimidazol	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	57
Natriumbenzoat	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	25	20	15
Natriumbenzoat	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	10
Natriumsalicylat	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	36
4-Nitroimidazol	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	18
2-Phenylbenzimidazol	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	8
ProtonSponge [®]	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	13	20	0
Pyrazol	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	25	20	18

Co-Katalysator (0,2 mmol)	Solvens (20 ml)	Mn(azp) ₂ (μmol)	Temp. (°C)	Umsatz (%)
Pyridin	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	25	20	30
Pyridin	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	18
Pyridin-N-oxid	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	20
Salicylsäure	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	1
Triethylamin	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 1:1	25	20	21
Triphenylphosphin	CHCl ₃ /CH ₃ OH 2,5:1	13	- 20	18

Weitere Parameter: 0,5 mmol coe, 3 mmol H₂O₂ (bei 20 °C mit 25 μmol/s zugetropft).

Imidazol bzw. Imidazolderivate erwiesen sich demnach auch in der durch den Mangan(IV)-Komplex **2** katalysierten Oxidationsreaktion als die besten Co-Katalysatoren. Die Variabilität der ebenfalls, wenn auch schlechteren Co-Katalysatoren, ist erstaunlich hoch. Wie Tabelle 6 zeigt, erstreckt sie sich über weitere aromatische N-Heterocyclen, aliphatische Amine, Triphenylphosphin aber auch Carboxylate. Die Umsätze der Oxidationsreaktion mit unterschiedlichen Co-Katalysatoren (Tabelle 6) lassen keinen Trend erkennen.

Die große strukturelle Verschiedenheit der als Co-Katalysatoren geeigneten Verbindungen wirft die Frage auf, welche Funktion bzw. Funktionen der Co-Katalysator erfüllt.

3.2.3.3 Zur Funktion des Co-Katalysators

In Studien zu Salen-Mangan(III)- bzw. Porphyrin-Mangan(III)-katalysierten Oxidationsreaktionen findet man ebenfalls Imidazol als erfolgreich eingesetzten Co-Katalysator.^[54,55,58,62]

Neben der Bezeichnung Co-Katalysator wird oftmals auch vom so genannten „axialen Liganden“ gesprochen.^[53,63] Ursprünglich stammt diese Bezeichnung aus der Enzymchemie der Oxidasen. Wie in der Einleitung geschildert, wird in der prosthetischen Gruppe von Cytochrom P-450 (Abbildung 1) das Eisen von vier Pyrrol-Stickstoffdonoren des Häm-Liganden in der Ebene und zusätzlich durch einen Stickstoffdonor eines Imidazolrestes der Aminosäure Histidin axial koordiniert.^[53,64] Vor diesem Hintergrund ist es zunächst nicht überraschend, daß sich explizit der Zusatz von Imidazol bzw. Imidazolderivaten als vorteilhaft für die Effizienz der Mangan-katalysierten Oxidationsreaktionen erwiesen hat. Dies gilt besonders dann, wenn Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel eingesetzt wird.^[42,54,55,65-68]

Die Funktion des Co-Katalysators wird kontrovers diskutiert. In Kapitel 3.2.1.2 bzw. 3.2.3.1 wurde bereits ein möglicher Zusammenhang zwischen der Spaltung einer katalytisch inaktiven, zweikernigen, μ -Oxo-verbrückten Mangan-Reservoirspezies in die katalytisch aktiven Komponenten und der Konzentration des Co-Katalysators dargelegt.

Weiterhin fungiert der Co-Katalysator neben der Funktion als zusätzlicher (axialer) Ligand wahrscheinlich noch als Base, die die heterolytische Spaltung des Oxidationsmittels (H_2O_2) zur Bildung von HO_2^- begünstigt.^[54,69] Das Hydroperoxoanion HO_2^- ist für die Bildung einer Metall-Oxo-Spezies erforderlich. Die homolytische Spaltung der O-O-Bindung würde zum Hydroperoxid-Radikal $\text{HO}\cdot$ führen.

Die These, daß eine Base zur heterolytischen Spaltung des Oxidationsmittels nötig ist, wird ferner durch das Ergebnis gestützt, daß die schwache Base Natriumsalicylat ($\text{pK}_\text{B} = 11,0$) als Co-Katalysator geeignet ist, wo hingegen Salicylsäure ($\text{pK}_\text{S} = 2,97$) keinen Umsatz zeigte. Zu analogen Ergebnissen gelangte 1998 *Pietikäinen* bei der Untersuchung Salen-Mangan(III)-katalysierter Epoxidierungen unter Verwendung von Carboxylaten als Co-Katalysatoren.^[61]

Parallel zur Basenfunktion scheint eine Funktion des Co-Katalysators als zusätzlicher Ligand ebenfalls erforderlich zu sein. Dies unterstreicht ein Experiment, mit 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalin (ProtonSponge[®]) als Co-Katalysator. 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalin ist eine starke Base ($\text{pK}_\text{B1} = 1,66$ ^[70]), aufgrund der sterischen Abschirmung durch die Methylgruppen am Stickstoff aber nur ein schlechter Ligand. Als starke Base sollte es die heterolytische Bindungsspaltung im Peroxid favorisieren. Dennoch wurde in dem Versuch kein Umsatz festgestellt.

Neben der Funktion des Co-Katalysators als Base und Ligand könnten die zugegebenen Verbindungen auch selber oxidiert werden und so zum Verbrauch des Oxidationsmittels beitragen (siehe auch Seite 45). Dieses Problem ist bekannt und wird bei der Verwendung von Pyridin^[53] bzw. Imidazol^[54] als Co-Katalysatoren diskutiert. Ein analoger Effekt (Rückgang des Umsatz bei steigenden Co-Katalysatormengen) wird in der durch den Mangan(IV)-Komplex **2** katalysierten Oxidationsreaktionen erst bei sehr hohen Imidazol-Konzentrationen sichtbar. Es ist daher nicht eindeutig zuzuordnen, ob dieser Effekt durch den Beitrag der Co-Katalysator-Oxidation zum H_2O_2 -Verbrauch zustande kommt, oder ob andere Effekte hier eine Rolle spielen. Denkbar wäre z.B., daß ein sehr großer Überschuß des Co-Katalysators freie Koordinationsstellen einer Katalysatorspezies besetzen und so die katalytische

Monooxygenierung inhibieren könnte. Im vorliegenden Fall gibt aber weder für die eine oder die andere Vermutung stützende Belege.

Die Produkte einer Oxidation des Co-Katalysators könnten ebenfalls im Sinne eines Co-Katalysators aktiv sein. Vor dem Hintergrund, daß N-Oxide, namentlich Pyridin-N-oxid und Derivate erfolgreich als Co-Katalysatoren in der Porphyrin-Mangan(III)- und Salen-Mangan(III)-katalysierten Oxidationsreaktion eingesetzt wurden, erscheint diese These plausibel. *Thellend* verwendet Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Porphyrin-Mangan(III)-Komplexen zur präparativen Oxidation von N-Heterocyclen zu den entsprechenden N-Oxiden.^[71] *Collmann* und Mitarbeiter fanden, daß als Co-Katalysator zugegebenes Pyridin, in der durch Porphyrin-Mangan(III)-Komplex katalysierten Oxidation von Alkanen bzw. Alkenen mit Iodosylbenzol, selektiv zum Pyridin-N-oxid oxidiert wird. Dieses zeigte Aktivität als Co-Katalysator.^[53]

In welchem Umfang die Oxidation von Imidazol in der durch den Mangan(IV)-Komplex **2** katalysierten Reaktion stattfindet, konnte nicht abschließend geklärt werden. Zumindest in den Experimenten, die keine überaus großen Mengen Imidazol verwendeten (in der Regel 0,2 mmol), scheint der oxidative Abbau des Co-Katalysators wenig Relevanz für den Ablauf der Reaktion zu haben. Das EI-Massenspektrum (70 eV), wie es aus einer Probe Reaktionsansatzes erhalten wurde, zeigt als Basispeak ein Signal bei $m/z = 68$ (100 %); dies kann Imidazol mit hoher Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden. Die beiden N-Oxide des Imidazols, das Monooxid mit $M_r = 84$ und das Dioxid mit $M_r = 99$, könnten ebenfalls vorhanden sein. Das Spektrum weist Signale bei $m/z = 84$ (45 %) und $m/z = 99$ (16 %) auf. Eine Zuordnung, besonders des Signals bei $m/z = 99$, ist jedoch nicht sicher möglich. Das MS weist in diesem Bereich eine Vielzahl von Signalen ähnlicher Intensität auf.

Die experimentellen Resultate der durch die Verbindung **2** katalysierten Oxidationsreaktion unter Variation von Konzentration und Art des Co-Katalysators zeigen prinzipiell keine Abweichungen von den an Salen-Mangan(III)- und Porphyrin-Mangan(III)-Systemen gewonnen Resultaten. Es gibt Parallelen sowohl hinsichtlich des Verhaltens bei unterschiedlichen Konzentrationen des Co-Katalysators als auch bezüglich der Reaktivität des Systems mit unterschiedlichen Substanzen als Co-Katalysatoren. Die Funktion des Co-Katalysators erstreckt sich in der durch den Komplex **2** katalysierten Oxidationsreaktion höchstwahrscheinlich sowohl auf die Rolle als Base, die die heterolytische Spaltung des

Peroxids favorisiert, wie auch auf die Funktion als zusätzlichen Liganden zur Stabilisierung der im Katalysekreislauf auftretenden Spezies sowie als Reagens zur Spaltung einer dimeren μ -Oxo-Spezies.

3.2.4 Effizienz der Monooxygenierung: Das Oxidationsmittel

Wie bereits berichtet wurde, werden durch langsame Zugabe des 30 %igen Wasserstoffperoxids bei Raumtemperatur höhere Umsätze erzielt, als dies bei Zugabe des gesamten Oxidationsmittels am Beginn der Reaktion möglich ist. Schnelle Zugabe von verdünntem Wasserstoffperoxid, 3 % statt 30 %, führt zum gleichen Resultat wie langsame Zugabe des konzentrierten Oxidationsmittels.

Generell wurde das Oxidationsmittel im sechsfachen Überschuß bezogen auf das Olefin zugegeben (0,5 mmol Olefin, 3 mmol H_2O_2). Entweder wird also nicht das gesamte Wasserstoffperoxid umgesetzt oder es wird in einer Parallelreaktion abgebaut.

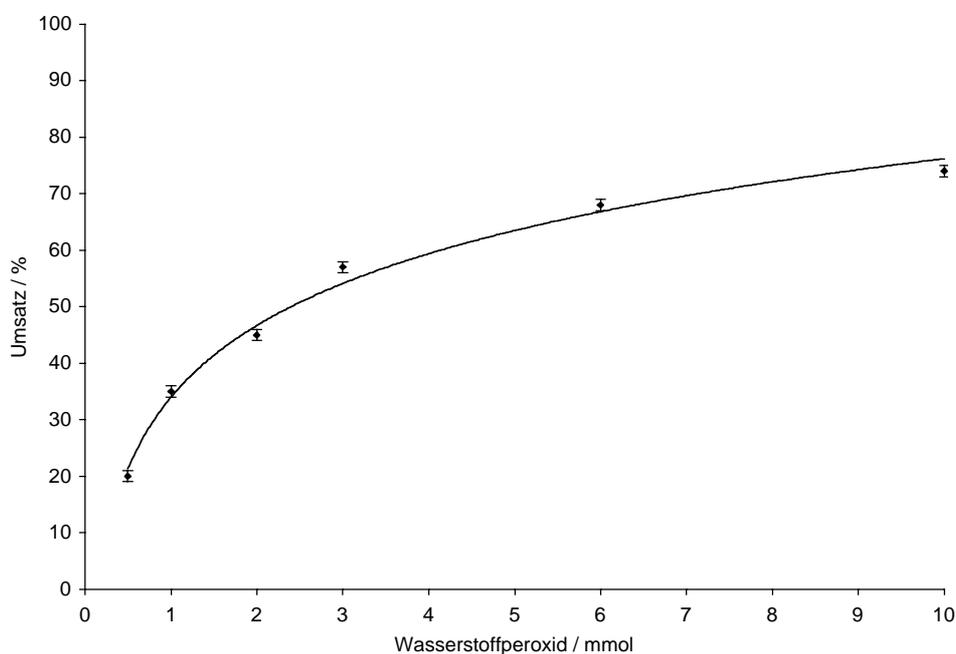


Abbildung 30. Einfluß unterschiedlicher Wasserstoffperoxidmengen auf den Umsatz der katalytischen Oxidationsreaktion (es wurden jeweils 25 μmol $\text{Mn}(\text{azp})_2$, 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe sowie die im Diagramm angegebene Menge H_2O_2 (mit 25 $\mu\text{mol/s}$ zudosiert) in 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 eingesetzt).

Abbildung 30 zeigt den Umsatz der katalytischen Oxidation von *cis*-Cycloocten (0,5 mmol) mit unterschiedlichen Stoffmengen Wasserstoffperoxid zwischen 0,5 mmol und 10 mmol. Der Umsatz der Oxidationsreaktion nimmt mit steigender Wasserstoffperoxid-Konzentration zu. Dennoch wird das Olefin nicht quantitativ umgesetzt. Offenbar wird das H₂O₂ nicht nur in der Epoxidierungsreaktion verbraucht.

Auch wenn die Katalysereaktion bei – 20 °C durchgeführt wird (Abbildung 31), steigt der Umsatz mit zunehmender Konzentration des Oxidationsmittels. Zum Beginn der Reaktion, in Abbildung 31 bis ca. 50 min, unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen nicht, die Graphen laufen parallel.

Bei kleineren Mengen Wasserstoffperoxids bricht die Reaktion lediglich früher ab und erzielt somit geringeren Umsatz. Unter den gegebenen Bedingungen hat die Konzentration des Oxidationsmittels keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung auf das Substrat.

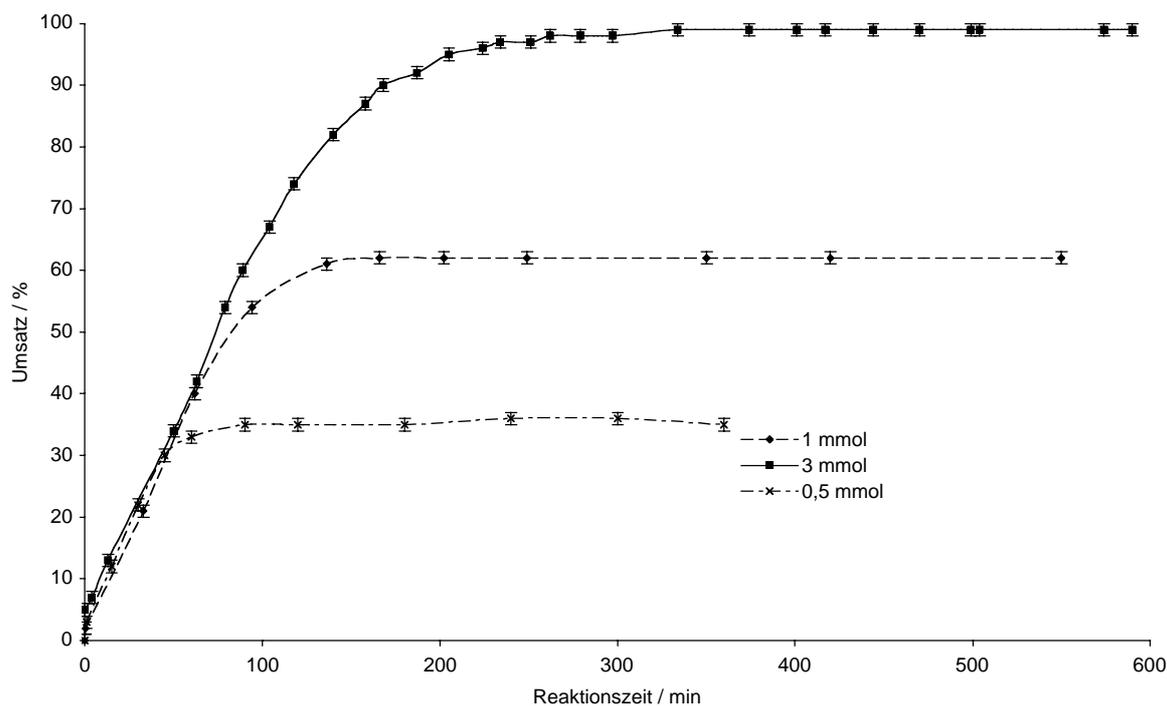


Abbildung 31. Verlauf der katalytischen Oxidation von *cis*-Cycloocten mit unterschiedlichen Konzentrationen Wasserstoffperoxid bei – 20 °C (weitere Parameter: 25 µmol Mn(azp)₂ (2), 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol *cis*-Cycloocten, 3 mmol H₂O₂, 20 ml CH₂Cl₂/CH₃OH 1:1).

Die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion wird durch die Konzentration an katalytisch aktiver Spezies begrenzt, ist also pseudo nullter Ordnung bezüglich H_2O_2 . Das Oxidationsmittel wird in allen drei in Abbildung 31 gezeigten Experimenten im Überschuß, bezogen auf die Konzentration des Katalysators, zugegeben. Ist die gesamte Menge des Mangans in die Katalysereaktion eingebunden, führen auch größere Mengen H_2O_2 nicht zur schnelleren Monooxygenierung des Olefins. Bei höherer H_2O_2 -Konzentration steht der Reaktion nur längere Zeit Oxidationsmittel zur Verfügung. Die experimentellen Befunde bestätigen die bereits am Beginn des Kapitels geäußerte Vermutung, daß das Wasserstoffperoxid in einer Parallelreaktion verbraucht wird. Die Natur dieser Parallelreaktion wird in Kapitel 3.3 diskutiert.

3.2.5 Variation der Olefinkonzentration

Bisher wurde die Abhängigkeit des Umsatzes der Epoxidierungsreaktion von der Konzentration des Katalysators und des Co-Katalysators bzw. des Oxidationsmittels betrachtet. Dabei deutete sich bereits an, daß die Monooxygenierung des Olefins in Konkurrenz mit einer Parallelreaktion steht. Reaktive Substrate erzielen hohe Umsätze (siehe Tabelle 3). Aus dem gleichen Grund sollten auch höhere Olefinkonzentrationen größere Umsätze erzielen.

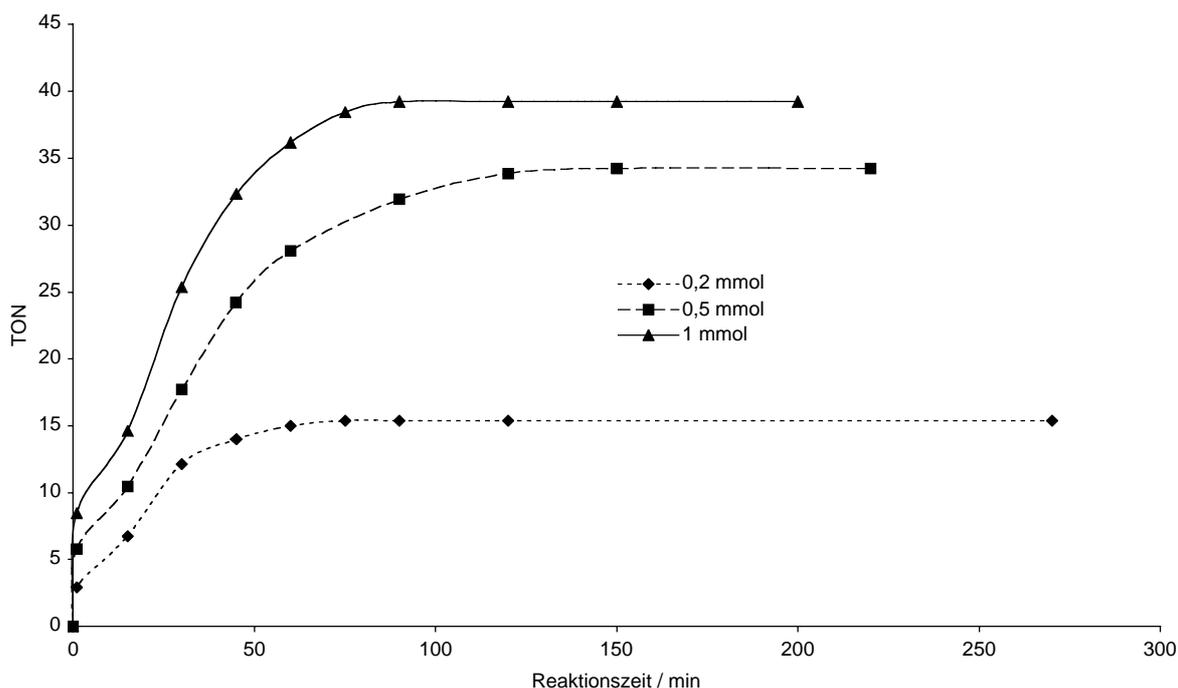


Abbildung 32. Reaktionsverlauf der katalytischen Epoxidierung mit unterschiedlichen Mengen coe. Aufgetragen ist nicht, wie bisher, der Umsatz, sondern die TON gegen die Reaktionszeit (neben den im Diagramm genannten Olefinmengen enthielten die Reaktionsansätze jeweils $13 \mu\text{mol Mn}(\text{azp})_2$ (2), $0,2 \text{ mmol Imidazol}$ und $3 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$ in $20 \text{ ml CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH } 2,5:1$ bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Das Experiment mit unterschiedlichen Olefinkonzentrationen (Abbildung 32) zeigt, daß zunehmende Substratmengen (coe) steigende TON zur Folge haben. Die Geschwindigkeit der Reaktion steigt mit zunehmender Konzentration des Substrats an, hängt aber nicht linear von dieser ab.

Neben einer geringfügigen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit werden aber mit zunehmender Konzentration des Olefins auch zunehmende TON beobachtet.

Diese Resultate erhärten die These, daß die katalytische Monoxygenierung des Olefins von einer Parallelreaktion begleitet wird. Bei höheren Substratkonzentrationen wird mehr Sauerstoff des Oxidationsmittels katalytisch auf das Olefin übertragen; die H_2O_2 -verbrauchende Parallelreaktion wird durch die höhere Konzentration des Olefins zurückgedrängt.

3.3 Welche Faktoren bestimmen den Abbruch der Katalysereaktion?

Den diskutierten katalytischen Oxidationsreaktionen stand genügend Oxidationsmittel zur Verfügung, um das Olefin quantitativ zu oxidieren ($n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Olefin}) \geq 1$). Dennoch kamen die meisten Reaktionen zum Abbruch, bevor ein quantitativer Umsatz erreicht werden konnte. Das Ende der Reaktion kann durch den Verbrauch einer oder mehrerer Komponenten der Katalysereaktion determiniert sein. Denkbar sind z.B.:

- Verbrauch des Oxidationsmittels in einer Parallelreaktion
- Zerstörung des Katalysatorkomplexes
- Zerstörung des Co-Katalysators.

Die weiter oben (Kapitel 3.2.3) diskutierte Annahme, daß die Oxidation von Imidazol Wasserstoffperoxid verbraucht, spielt möglicherweise für den Gesamtverbrauch des Oxidationsmittels eine Rolle, ist aber kein Prozeß, der den Abbruch der Gesamtreaktion wesentlich beeinflusst. Selbst bei Imidazol-Konzentrationen, die deutlich über der Wasserstoffperoxid-Konzentration liegen, wird noch Umsatz erzielt. Wie dargelegt wurde, führt auch der Abbau des Co-Katalysators durch dessen Oxidation nicht zum Abbruch, da die Oxidationsprodukte selbst noch hinreichende co-katalytische Aktivität aufweisen könnten. Es müssen somit noch andere Prozesse zu berücksichtigen sein.

3.3.1 Katalaseaktivität^{VI} vs. Monooxygenierung

Die Durchführung der Katalysereaktion bei tiefen Temperaturen erlaubt generell höhere Umsätze, als dies bei Raumtemperatur möglich ist (Tabelle 3). Abstrahiert bedeutet dies, daß eine den vorzeitigen Abbruch herbeiführende Nebenreaktion stärker temperaturabhängig ist, als die Monooxygenierungsreaktion. Die eine oder mehrere Komponenten abbauende

^{VI}Katalasen spielen eine Schlüsselrolle in der Kontrolle der Wasserstoffperoxid-Konzentration im Organismus aerober Organismen. Sie sind hocheffiziente Katalysatoren für die Disproportionierung von H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff. Sowohl Wasserstoffperoxid als auch das durch die „Superoxid-Dismutase“ katalytisch disproportionierte Superoxid-Anion O_2^- entstehen bei der Reduktion molekularen Sauerstoffs und sind Vorläufer des hochtoxischen Hydroxyl-Radikals.

Nebenreaktion wird also durch Abkühlen des Reaktionsansatzes stärker verlangsamt, als die Epoxidierungsreaktion. Der Umsatz der Epoxidierungsreaktion hängt von der Menge des eingesetzten Wasserstoffperoxids ab. Größere Mengen des Oxidationsmittels haben höhere Umsätze zur Folge. Es liegt daher nahe, die katalytische Disproportionierung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff, die besonders in Gegenwart von Übergangsmetallionen bereitwillig verläuft, als Verbraucher des zur Verfügung stehenden Wasserstoffperoxids in Betracht zu ziehen. Quantitative Bestimmungen der Sauerstoffentwicklung in einem Katalyseansatz bei -20 °C bzw. bei $+20\text{ °C}$ bestätigen diese Vermutung (Abbildung 33). Die in der katalytischen Oxidationsreaktion eingesetzten 3 mmol Wasserstoffperoxid ergeben, quantitativ gemäß $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ zersetzt, 1,5 mmol Sauerstoff. Dies entspricht 36,1 ml Sauerstoffgas bei den Reaktionsbedingungen gemäß der idealen Gasgleichung.

Abbildung 33 zeigt die Sauerstoffentwicklung während der Katalysereaktion unter unterschiedlichen Bedingungen. Bei einer Katalysatorstoffmenge von 25 μmol bei $+20\text{ °C}$ findet nahezu quantitative Zersetzung statt. Berücksichtigt man, daß von den eingesetzten 3 mmol Wasserstoffperoxid bereits 0,3 mmol für die Oxidation des *coe* verbraucht wurden (bei 57 % Umsatz), so bleiben noch 2,7 mmol für die Sauerstoffentwicklung. Diese sollten theoretisch ein O_2 -Volumen von 32,5 ml Sauerstoff ergeben; im Experiment findet man 31,7 ml. Im Rahmen der Meßgenauigkeiten (ca. $\pm 0,5$ ml) wird etwa das gesamte verbleibende H_2O_2 zu Sauerstoff und Wasser zersetzt. Wird die Reaktion dagegen mit 13 μmol $\text{Mn}(\text{azp})_2$ durchgeführt (89 % Umsatz), bilden sich bei Raumtemperatur und bei -20 °C nur knapp 18 ml Sauerstoff (Abbildung 33). Nach 89 % Umsatz sind 0,4 mmol H_2O_2 verbraucht, die verbleibenden 2,6 mmol H_2O_2 können zu 31,3 ml Sauerstoff zersetzt werden. Mit 13 μmol des Komplexes **2** wird somit nicht das gesamte verbleibende Oxidationsmittel zersetzt. Durch iodometrische Titration eines Reaktionsansatzes konnte bestätigt werden, daß der Rest H_2O_2 im Ansatz verbleibt.

Unter diesen Bedingungen trägt die katalytische Disproportionierung also offensichtlich zwar zum Verbrauch des Oxidationsmittels bei, ist aber nicht für den Abbruch der katalytischen Oxygenierung verantwortlich. Während am Beginn der Umsetzung bei Raumtemperatur die Graphen der Sauerstoffentwicklung nahezu parallel laufen, die Reaktionen also gleich schnell ablaufen, schreitet die Zersetzung des Wasserstoffperoxids bei -20 °C wesentlich langsamer fort. Hierdurch steht der Monooxygenierungsreaktion des olefinischen Substrats länger Oxidationsmittel zur Verfügung.

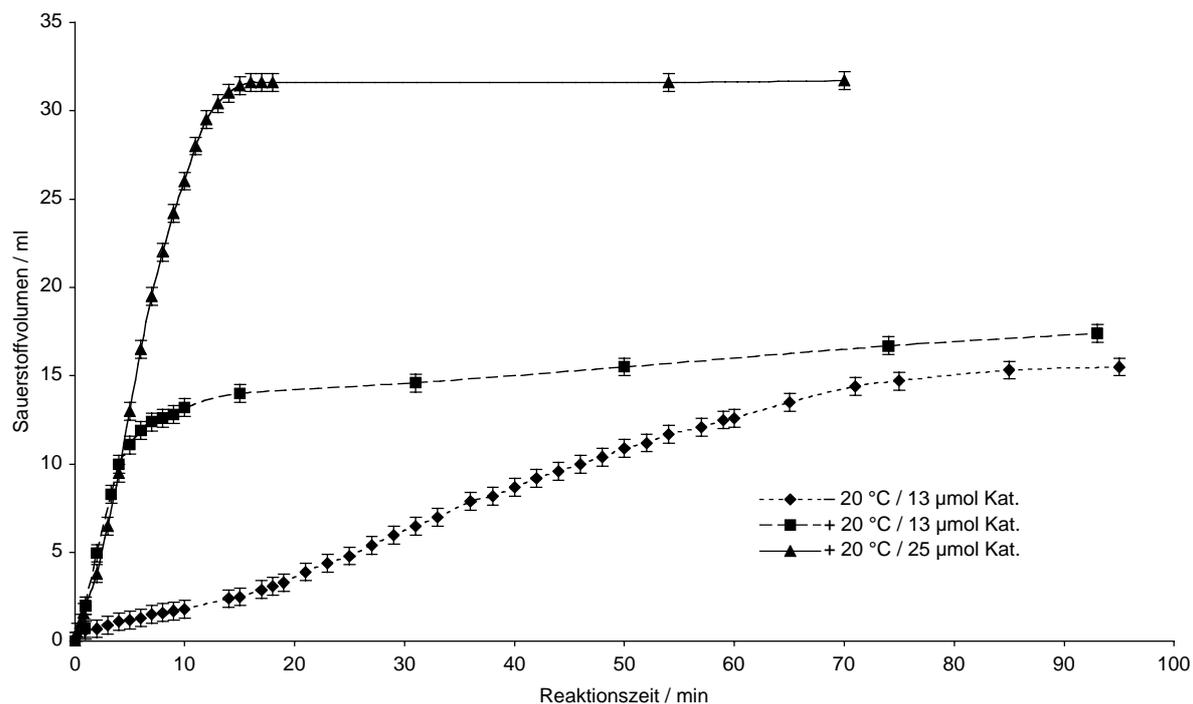


Abbildung 33. Sauerstoffentwicklung während der katalytischen Oxidation von *cis*-Cycloocten mit Wasserstoffperoxid bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (weitere Parameter: 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H₂O₂ in 20 ml CH₂Cl₂/CH₃OH 1:1).

Führt man die Katalysereaktion bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt bei $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch, so ist die Disproportionierung des Wasserstoffperoxids stärker inhibiert als die Monooxygenierung des Olefins (coe).

Werden geringe Katalysatorbelastungen gewählt (1:20), bricht die Reaktion durch Zersetzung des Oxidationsmittels ab. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, werden durch langsame Zugabe des Oxidationsmittels höhere Umsätze erzielt. Das gleiche Resultat findet man, wenn statt langsamer Zugabe von konzentriertem H₂O₂ die gesamte Stoffmenge Wasserstoffperoxid auf einmal verdünnt zugegeben wird. Nahezu quantitativer Umsatz bei Raumtemperatur läßt sich erzielen, wenn in einem Ansatz das Wasserstoffperoxid in kleinen Zugaben von je 0,5 mmol / h zudosiert wird (Abbildung 34). All diese Maßnahmen halten die Konzentration des Oxidationsmittels während der Umsetzung gering, unterdrücken damit die Sauerstoffentwicklung, während die Sauerstoffübertragung auch bei geringen Peroxidkonzentrationen weiterläuft. Wie zuvor gezeigt wurde (Abbildung 31), ist die

Geschwindigkeit der Monooxygenierung unter den betrachteten Bedingungen von der Menge des Oxidationsmittels unabhängig.

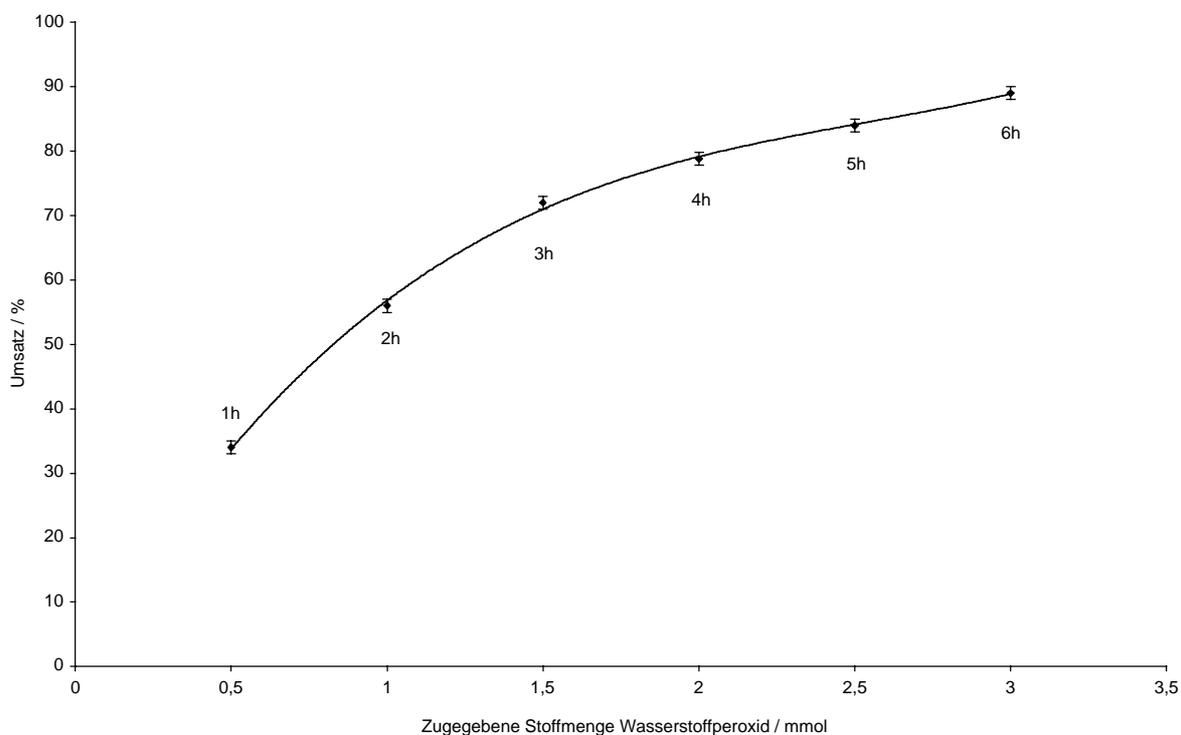


Abbildung 34. Bei langsamer Dosierung von Wasserstoffperoxid (0,5 mmol / h) lässt sich bei Raumtemperatur annähernd quantitativer Umsatz (89 %) erzielen (25 μmol $\text{Mn}(\text{azp})_2$ (2), 0,5 mmol coe, 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1, 20 °C).

Die katalytische Disproportionierung des Wasserstoffperoxids steht in Konkurrenz zu der Monooxygenierung des Olefins. Mögliche Mechanismen der Disproportionierungsreaktion werden in Kapitel 3.4 zusammen mit dem Mechanismus der Monooxygenierungsreaktion diskutiert.

3.3.2 Inaktivierung des Katalysators

Als mögliche Faktoren, die zum Abbruch der Reaktion beitragen, wurden bisher die mögliche Oxidation des Co-Katalysators und die katalytische Disproportionierung des Wasserstoffperoxids diskutiert. Der Katalysatorkomplex selbst ist aber potentiell ebenfalls oxidativ abbaubar. *Oakes* beschreibt die katalytische Wirkung von Mangan(II)-Ionen auf die Oxidation von Calmagit, einem 2,2'-Dihydroxyaryylazo-Farbstoff, durch Kaliumperoxosulfat

bzw. H_2O_2 .^[72] Eine weitere Studie beschreibt die katalytische Oxidation von Azofarbstoffen durch Hydroperoxide in Gegenwart eines Eisen-Porphyrin-Komplexes.^[73]

Einen Beleg für den Abbruch der Reaktion durch Zerstörung des Katalysators liefert der folgende Versuch: Es wird nur eine kleine Menge Katalysator verwendet (Katalysatorbelastung 1:250) und die Reaktion durch Zugabe von Wasserstoffperoxid gestartet. Nach ca. 30 min sind 10 % Umsatz erreicht. Dieser Wert ändert sich weiterhin (bis 100 min) nicht mehr; die Reaktion ist zum Stillstand gekommen. Jetzt wird die gleiche Menge Katalysator (2) erneut zugegeben. Die Reaktion startet erneut und läuft weiter, bis 23 % Umsatz erreicht sind.

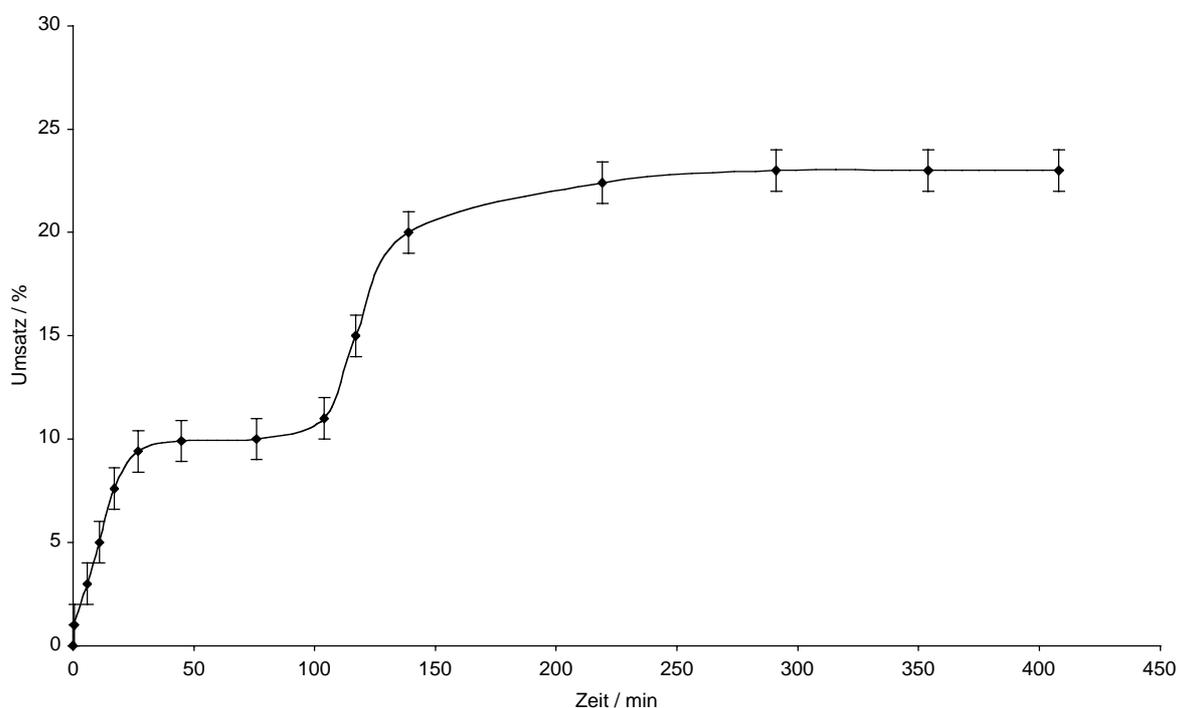


Abbildung 35. Legt man eine nur geringe Menge Katalysator vor, bricht die Reaktion früh bei 10 % Umsatz ab. Durch weitere Zugabe des Katalysators kann sie wieder gestartet werden (weitere Parameter: 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H_2O_2 , 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1, -20°C).

Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der früher diskutierten Beobachtung, daß zwischen der Menge des Katalysators und dem erzielten Umsatz unter bestimmten Bedingungen ein linearer Zusammenhang besteht.

3.3.3 Was passiert mit dem Katalysator beim Abbruch der Reaktion?

Die entscheidende Schwachstelle des Systems $\text{Mn}(\text{azp})_2$ / Imidazol besteht offenbar in der Inaktivierung des Katalysators unter den Bedingungen der Katalysereaktion nach max. 120 Katalysezyklen^{VII}. Es stellt sich daher die Frage, was mit dem Katalysator beim Abbruch der Reaktion geschieht.

Um mehr über die Natur der dabei entstehenden Mangan-Spezies zu erfahren, wurden während der laufenden Katalysereaktion ESR-Spektren aufgenommen (X-Band 9,64 GHz).

Das ESR-Spektrum der Katalysemischung, gemessen bevor die Reaktion durch Zugabe des Oxidationsmittels gestartet wurde, zeigt die für einkernige Mangan(IV)-Komplexe typischen Signale bei $g \approx 4$ und $g \approx 2$ (Abbildung 36, oberes Spektrum).

Das Mangan(IV)-Ion ist ein d^3 -System. Es gelten daher die gleichen theoretischen Überlegungen, wie sie für die ESR-Spektroskopie von Chrom(III)-Verbindungen entwickelt wurden.^[74-76]

Das Erscheinungsbild des ESR-Spektrums einkerniger Mangan(IV)-Komplexe (allg. d^3 -Systeme) wird durch die Nullfeldaufspaltungs-Parameter bestimmt. Hierbei können zwei Grenzfälle unterschieden werden: $2D \gg hv$ oder $2D \ll hv$ ($hv = 0,31 \text{ cm}^{-1}$ bei X-Band ESR 9,64 GHz). Das Spektrum des Mangan(IV)-Komplexes **2** bzw. das des Ansatzes der Katalyse vor dem Start der Reaktion kann $2D \gg hv$ zugeordnet werden.

Nach dem Start der Reaktion durch Zugabe von 3 mmol Wasserstoffperoxid nimmt die Intensität des Signals bei $g \approx 4$ ab. Da die einzige EPR-aktive Spezies, die ein Signal bei $g \approx 4$ erzeugt, im Reaktionsansatz Mangan(IV) ist, kann die Intensität des Signals dort als Maß für die Mangan(IV)-Konzentration verwendet werden. Die Abnahme der Intensität bei $g \approx 4$ kann also mit dem Verbrauch des Mangan(IV)-Komplexes korreliert werden, wobei entweder eine Mangan(III)- und/oder eine Mangan(V)-Spezies gebildet wird. Sowohl einkernige Mangan(III)- als auch Mangan(V)-Komplexe weisen eine große Nullfeldaufspaltung auf, so daß sie im X-Band-ESR kein Signal zeigen. Es resultiert demzufolge eine generelle Abnahme der Signalintensität, wie es das mittlere Spektrum in Abbildung 36 zeigt. Im weiteren Verlauf

^{VII} Die Reaktion kann evtl. durch Zugabe größerer Mengen Imidazol und H_2O_2 hinsichtlich der TON optimiert werden.

gegen Ende der Reaktion (Abbildung 36, unteres Spektrum) tritt bei $g \approx 2$ ein intensives Signal auf, das in sechs Linien aufgespalten ist. Diese Hyperfeinstruktur wird auf Mangan(II) ($S = 5/2$) zurückgeführt. Die Intensität des Signals bei $g \approx 4$ ist weiter stark zurückgegangen, es liegt also nur noch wenig Mangan(IV) in der Lösung vor.

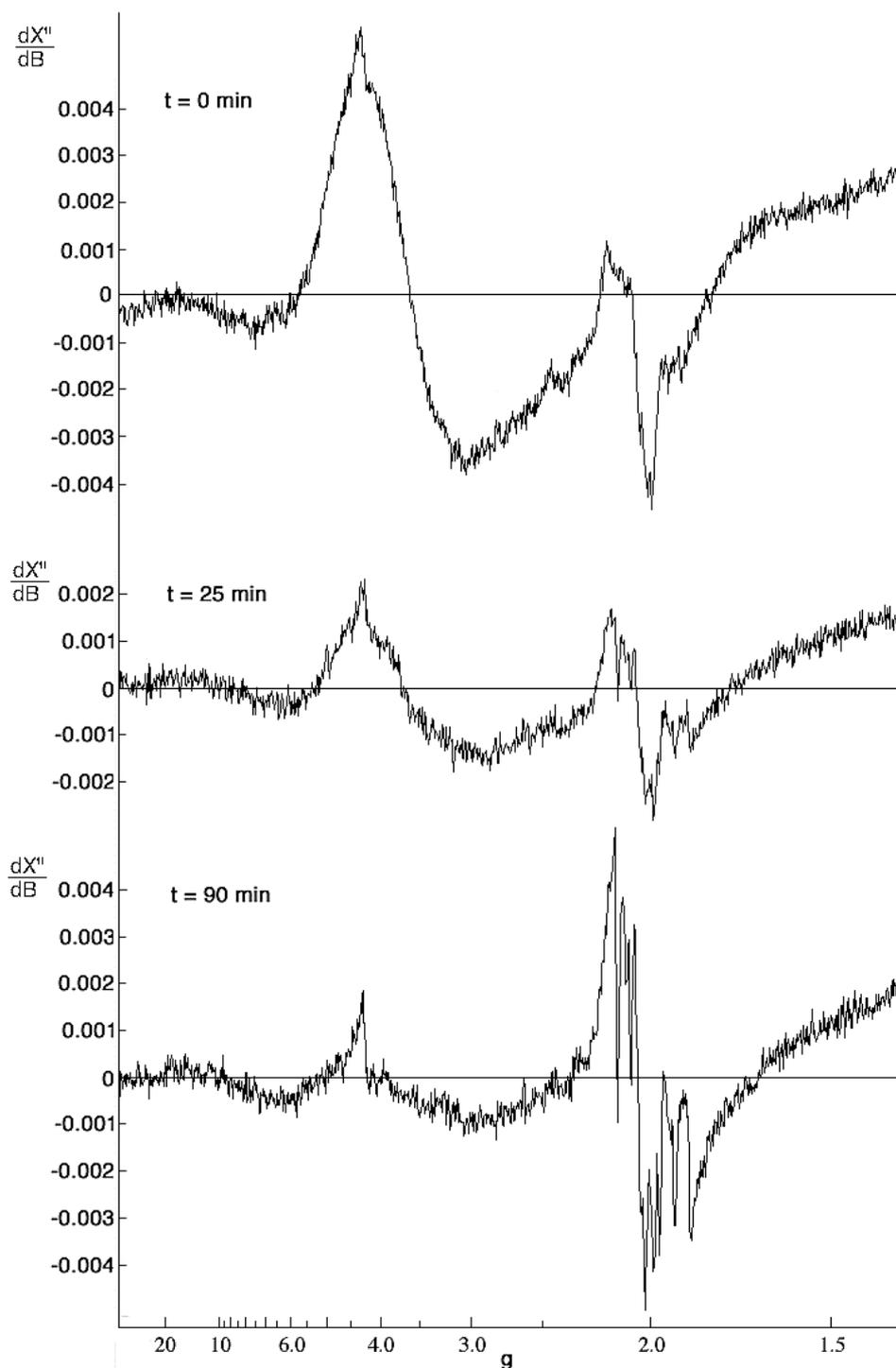


Abbildung 36. ESR-spektroskopische Reaktionskontrolle der katalytischen Oxidation mit Verbindung 2 (25 $\mu\text{mol Mn}(\text{azp})_2$, 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H_2O_2 , 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ bei -20°C).

Der Verlauf der Reaktion kann auch UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden. Visuell erkennt man, daß kurz nach dem Start der Reaktion die tief-rotbraune Lösung nach Zugabe des Oxidationsmittels eine leichte Farbvertiefung erfährt. Im weiteren Verlauf hellt die Lösung zunehmend auf, wobei sich die Farbe von rot nach orangegelb verschiebt. Das UV/Vis-Spektrum einer Probe des Katalyseansatzes vor dem Start der Reaktion entspricht dem des Mangan-Komplexes **2** in Lösung. Es wird durch Banden bei $\lambda = 660$ nm, $\lambda = 480$ nm, $\lambda = 380$ nm und $\lambda = 340$ nm bestimmt (Abbildung 37).

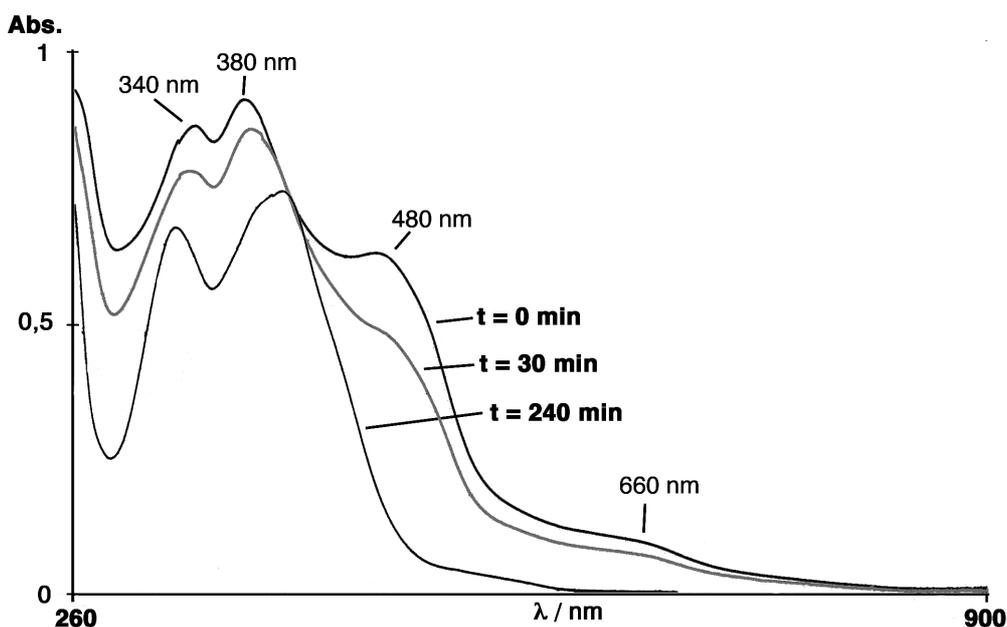


Abbildung 37. Elektronenanregungsspektren des Katalyseansatzes (13 μ mol $\text{Mn}(\text{azp})_2$, 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H_2O_2 , 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1 bei -20 °C).

Bereits nach 30 min erkennt man im UV/Vis Spektrum einen Rückgang der Extinktion bei 480 nm. Der subjektive Farbeindruck verschiebt sich hierbei von rotbraun zu orangerot. Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt die Extinktion aller Banden ab. Nach 240 min Reaktionszeit sind die Banden bei 480 nm und bei 660 nm nicht mehr vorhanden. Die Lösung ist nun nur noch hellorange gefärbt.

Die beobachteten spektroskopischen Veränderungen lassen sich neben der Veränderung des Komplexes im Laufe des Katalysezyklus wahrscheinlich auch auf die Zerstörung des Komplexes bzw. des Liganden zurückführen. Der Ligand (2,2'-Dihydroxyazobenzol) könnte hierbei zum entsprechenden Azoxybenzol oxidiert werden.

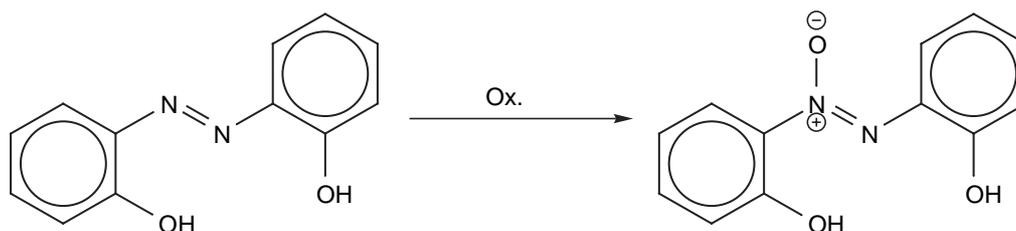


Abbildung 38. Mögliche Oxidation des Liganden zum korrespondierenden Azoxybenzol.

Diese Reaktion (Abbildung 38) ist für Azobenzol beschrieben und läuft in Gegenwart von Persäuren, Hydroperoxiden oder Molybdänkomplexen bereitwillig ab.^[77] Wird die Katalyse in Gegenwart von Carboxylaten durchgeführt, so ist die *in situ* Synthese von Persäuren denkbar. *Pietikäinen* wie auch *Montanari et al.* diskutieren die Bildung von Peroxyacyl-Spezies als mögliche Zwischenstufe in der Salen-Mangan(III)-katalysierten Epoxidierung mit Hilfe von Carboxylaten als Co-Katalysatoren.^[58,61] Wie weiter oben bereits erwähnt, beschreibt *Oakes* die Oxidation von Azofarbstoffen zu Azoxyverbindungen in Gegenwart von Porphyrin-Eisen-Komplexen.^[73] Der direkte Nachweis von 2,2'-Dihydroxyazoxybenzol nach Abschluß der Katalyse mit $\text{Mn}(\text{azp})_2$ gelang nicht. Ein FAB⁺-MS (Matrix *p*-NBA) vom Katalyseansatz zeigt jedoch Signale bei $m/z = 107$ (46 %) und $m/z = 121$ (24 %). Das Molekülion von 2,2'-Dihydroxyazoxybenzol müsste bei $m/z = 230$ auftreten. Hier wird aber nur ein Peak mit 4 % Intensität gefunden. Eine Zuordnung ist so nicht sicher möglich. Typische Fragmentierungen für aromatische Azoxybenzole führen zu Fragmenten wie $\text{Ar-N}_2\text{O}^+$ bzw. Ar-NO^+ .^[78] Die im FAB⁺-MS gefundenen Signale $m/z = 107$ (46 %) und $m/z = 121$ (24 %) entsprechen genau diesen Fragmenten für 2,2'-Dihydroxyazoxybenzol. Diese Zuordnung ist aufgrund des intensitätsschwachen Molekülionpeaks bei $m/z = 230$ (4 %) nur unsicher. In Anbetracht der Reaktionsbedingungen erscheint diese These jedoch nicht unwahrscheinlich.

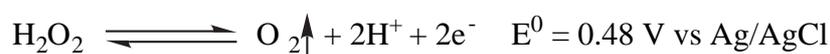
3.4 Der Reaktionsmechanismus der katalytischen Oxidation

Setzt man für die katalytische Aktivität eines Übergangsmetallkomplexes „freie Koordinationsstellen“ oder zumindest solche, die nur substitutionslabil gebundene Liganden wie z.B. Lösungsmittelmoleküle tragen, voraus, so scheidet $\text{Mn}(\text{azp})_2$ selbst mit oktaedrisch-meridionaler Koordination des Mangans als Katalysator aus. Desweiteren ist es wenig wahrscheinlich, daß das Mangan in der Oxidationsstufe +IV in den Katalysezyklus eingeht.

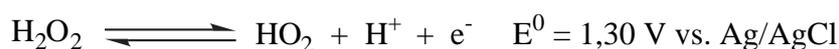
Die klassische Koordinationschemie betrachtet oktaedrische Komplexe mit Ionen in d^3 -Konfiguration als kinetisch inert; die Aquokomplexe dieser Ionen zeigen z.B. sehr geringe Ligandenaustauschgeschwindigkeiten.^[79] Diese Eigenschaft ist hoher katalytischer Aktivität offensichtlich gegenläufig.

Ein Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der katalytischen Oxidationsreaktion müsste also zu einem Startkomplex führen, der zum einen freie Koordinationsstellen aufweist bzw. solche, die nur substitutionslabile Liganden tragen. Weiterhin müsste der Komplex durch einen Wechsel der Oxidationsstufe des koordinierten Mangans nicht mehr kinetisch inert sein. Ausgehend vom Mangan(IV)-Komplex $Mn(azp)_2$ erscheinen die Oxidationsstufen +III (d^4hs) bzw. +V (d^2) zunächst plausibel. Mangan(III) ist ein d^4hs Ion. Oktaedrische Komplexe mit Ionen der Elektronenkonfiguration d^4hs sind in der Regel *Jahn-Teller*-verzerrt. Als Folge dieser Verzerrung sind diese Komplexe labil, zeigen also hohe Ligandenaustauschgeschwindigkeiten.^[79] Mangan(V) hat die Elektronenkonfiguration d^2 und ist somit auch nicht substitutionsinert.

Ausgehend von Mangan(IV) sind zwei Möglichkeiten denkbar, die den Eintritt in den Katalysezyklus gestatten: Die Oxidation zum Mangan(V) sowie die Reduktion zum Mangan(III). Die zweite Möglichkeit, die Reduktion zum Mangan(III), würde direkt zu einen wahrscheinlich *Jahn-Teller*-verzerrten Komplex **II** (Abbildung 41) führen, der einen der beiden dreizähligen Liganden ganz oder teilweise verlieren könnte. Gegen die Hypothese, daß der Mangan(IV)-Komplex **2** bei Eintritt in die Katalysereaktion reduziert wird, spricht ein Vergleich der Redoxpotentiale der hierzu erforderlichen Teilreaktionen. Aus dem Cyclovoltammogramm kann entnommen werden, daß der Übergang Mn^{IV}/Mn^{III} bei einem Halbstufenpotential von 0,10 V (vs. Ag/AgCl, 3M KCl, Dichlormethan) erfolgt.^[29] Wasserstoffperoxid als Redoxpartner müsste um als Reduktionsmittel zu fungieren entsprechend



oder



reagieren.

Die Standardredoxpotentiale dieser Reaktionen zeigen beim Vergleich mit dem Potential des Mangan(IV) / Mangan(III) Übergangs, daß Wasserstoffperoxid gegenüber dem Mangan(IV)-Komplex nicht als Reduktionsmittel fungiert. Das Gleichgewicht liegt für diese hypothetische

Reduktion des Mangans durch H_2O_2 also auf der linken Seite der Gleichung. Die Zahl der gebildeten Mangan(III) Teilchen würde nicht für eine effiziente Katalyse ausreichen. Die Lage der Potentiale macht eine Oxidation des Mangan(V) in einem outer-sphere-Mechanismus als Startreaktion wahrscheinlicher. Die so gebildete Mangan(V)-Spezies **I** könnte mit in der Lösung vorhandenen potentiellen Reduktionsmitteln wie z.B. dem Olefin oder Imidazol reagieren und so selbst zu einer Mangan(III)-Spezies **II** reduziert werden. Eine direkte Reduktion des Mangan(IV)-Komplexes durch den Co-Katalysator oder das Substrat ist unwahrscheinlich. Auch in Gegenwart eines großen Überschusses Imidazol bzw. *cis*-Cycloocten zeigt das UV/Vis-Spektrum im Bereich der Absorptionen des $\text{Mn}(\text{azp})_2$ keine Veränderung.

Ausgehend von dem im oben postulierten Prozeß gebildeten Mangan(III)-Komplex **II** läßt sich nun mit Hinblick auf den Katalysezyklus weiter spekulieren, daß einer der beiden Liganden ganz oder teilweise abgelöst wird und eine Spezies wie **III** entsteht.

Die somit gebildeten freien Koordinationsstellen könnten z.B. durch Wasserstoffperoxid oder ein Hydroperoxid-Anion HO_2^- besetzt werden. Eventuell kann die Koordination eines solchen Anions einen entscheidenden Beitrag zur Triebkraft liefern, die zur Ablösung des Chelatliganden beiträgt. Weitere Koordinationsstellen könnten z.B. durch Lösungsmittelmoleküle (Methanol) oder den Co-Katalysator (Imidazol) besetzt werden (in Abbildung 41 als „L_n“ angedeutet).

Die These, daß die Ablösung eines Chelatliganden vom Komplex für die Katalysereaktion erforderlich ist, wird durch das folgende Experiment gestützt: Wird die katalytische Oxidationsreaktion mit dem Komplex **2** in Gegenwart eines Überschusses des Liganden **1** durchgeführt, so verläuft die Umsetzung mit stark verringerter Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 39).

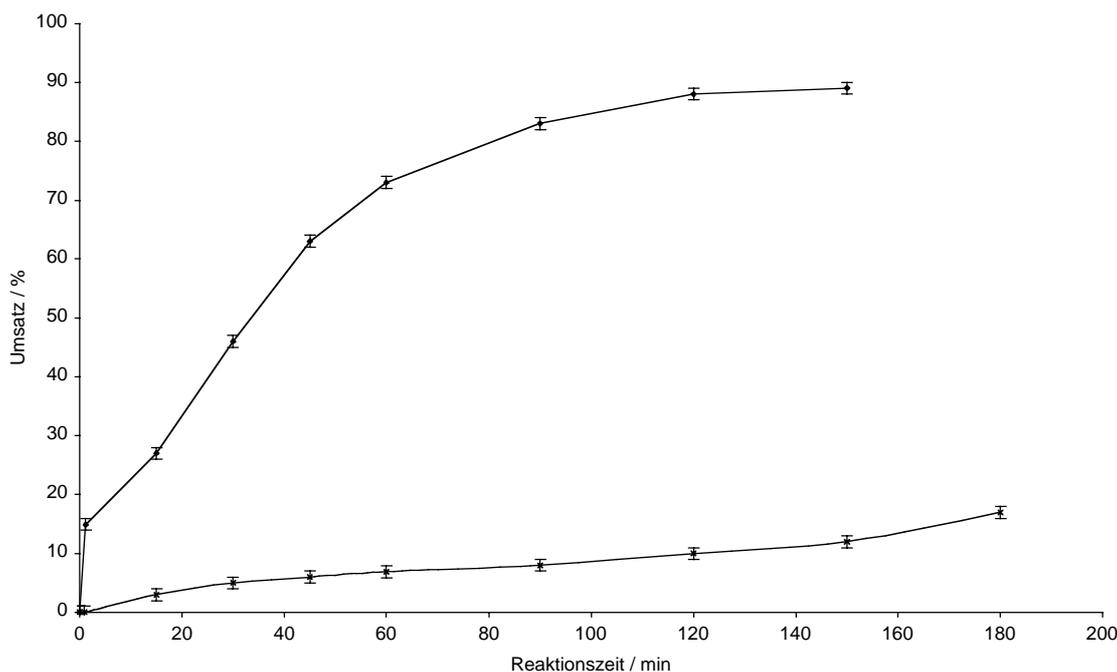


Abbildung 39. Verlauf der katalytischen Oxidation von coe mit Wasserstoffperoxid, katalysiert durch $\text{Mn}(\text{azp})_2/\text{Imidazol}$ in Gegenwart eines Überschusses (0,1 mmol) H_2azp (untere Kurve) im Vergleich zum Ansatz ohne H_2azp (obere Kurve). (weitere Parameter: 13 μmol $\text{Mn}(\text{azp})_2$, 0,2 mmol Imidazol, 0,5 mmol coe, 3 mmol H_2O_2 , 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1, -20°C).

Ohne zusätzlichen Liganden (H_2azp) ist die Reaktion bei 89 % abgeschlossen, selbst nach weiteren 24h bei Raumtemperatur findet man den Umsatz unverändert. Die Reaktion in Gegenwart von H_2azp läuft dagegen weiter, nach weiteren 12h bei Raumtemperatur findet man 88 % des Olefins zum Epoxid umgesetzt. Daraus läßt sich schlussfolgern, daß in Gegenwart des zusätzlichen Liganden über einen längeren Zeitraum Katalysator zur Verfügung steht. Weiterhin zeigt der Kurvenverlauf des Umsatzes der Reaktion ohne zusätzlichen Liganden, daß nach anfänglich hoher Aktivität eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit folgt (s.a. Abbildung 28 sowie Abbildung 32). Eventuell wird dieses Verhalten durch die Freisetzung des Liganden aus dem Komplex verursacht.

Durch den Überschuß H_2azp in der Lösung wird das Gleichgewicht zwischen **II** und **III** zu **II** hin verschoben, wodurch eine geringere Konzentration an **III** dem katalytischen Epoxidierungszyklus (s. Abbildung 41) zur Verfügung steht. Diese Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts der Katalysereaktion führt zu einer geringeren Konzentration der aktiven Spezies und damit zur langsameren Oxidation des Olefins. Daneben ist auch die

Katalaseaktivität im System beträchtlich herabgesetzt. Selbst bei Raumtemperatur steigt der Umsatz über mehrere Stunden noch weiter an. Hieraus kann geschlossen werden, daß auch die Katalaseaktivität nicht von $\text{Mn}(\text{azp})_2$ selbst verursacht wird, sondern wahrscheinlich von **III** bzw. dessen Folgeprodukten.

Ein weiteres Indiz für die Bedeutung einer postulierten Spezies wie **III** wird durch das Resultat der katalytischen Oxidationsreaktion mit *in situ* generierten 1:1 Komplexen als Katalysatoren geliefert. Der Vergleich der Reaktion katalysiert durch die Zugabe von **2** und dem *in situ* Katalysator (Abbildung 24) zeigt den drastischen Unterschied in der katalytischen Aktivität in beiden Ansätzen. Offenbar ist sofort nach dem Start der Reaktion mit dem *in situ* Katalysator die Konzentration der aktiven Spezies sehr viel größer, als dies bei Verwendung von **2** als Katalysator der Fall ist (vorausgesetzt, in beiden Fällen ist die aktive Spezies identisch, wovon aber zunächst ausgegangen wird). Die Verwendung von $\text{Mn}(\text{acac})(\text{azp})(\text{MeOH})$ (**6**) als Katalysator stützt die oben aufgestellte These weiter. Die Verbindung **6** zeigt ebenfalls katalytische Aktivität in der Oxidationsreaktion wie der *in situ* dargestellte Katalysator mit 1:1 Stöchiometrie und der Komplex **7** (Mn_2azp_2) auch.

In Analogie zum Katalysemechanismus der Salen-Mangan(III)- und Porphyrin-Mangan(III)-katalysierten Oxidationsreaktionen kann nun an dieser Stelle der Eintritt in den Katalysezyklus formuliert werden. Hierbei koordiniert wahrscheinlich **III** ein Molekül Wasserstoffperoxid (Abbildung 40). Die Bildung der für Salen-Mangan(III)-Katalysatoren nachgewiesenen aktiven Salen- $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{Oxo})$ -Spezies **IV** aus der zunächst durch Koordination eines Moleküls Wasserstoffperoxid entstandenen Peroxo-Spezies, erfolgt durch heterolytische Spaltung des koordinierten Peroxids. Derartige Mechanismen werden für Porphyrin-Mangan(III) katalysierte Oxidationsreaktionen^[55,69] wie auch für Salen-Mangan(III)-katalysierte Oxidationsreaktionen diskutiert^[18].

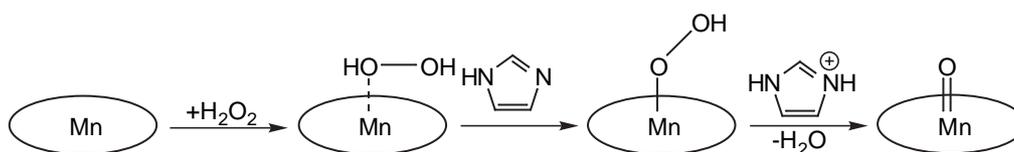
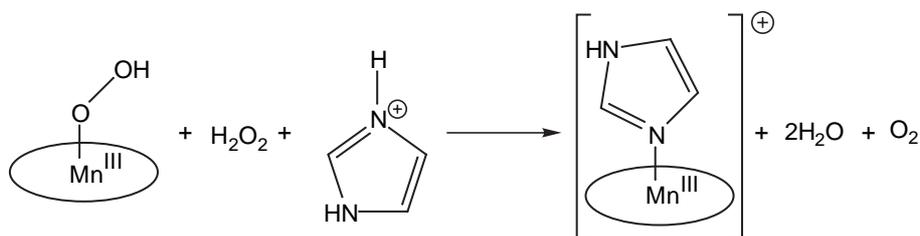


Abbildung 40. Heterolytische Spaltung des koordinierten Wasserstoffperoxids unter Bildung einer (Oxo) $\text{Mn}(\text{V})$ -Spezies. Weitere Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit als Ellipse angedeutet.

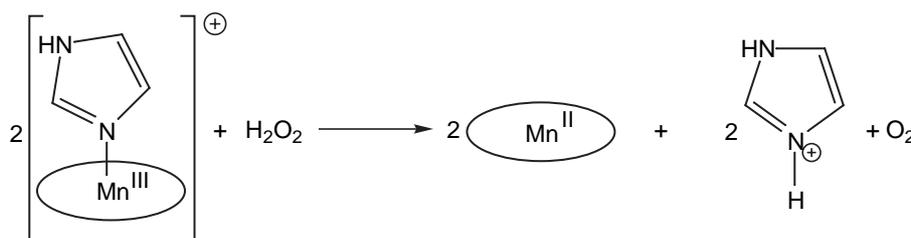
Die durch heterolytische Spaltung gebildete Mangan(V)-Oxo-Spezies **IV** kann nun ein Atom Sauerstoff auf das Substratmolekül übertragen, wobei wiederum die Mangan(III)-Spezies **III** entsteht, die erneut mit Wasserstoffperoxid reagiert und den Katalysekreis damit schließt.

Die Rolle des Co-Katalysators wird, wie zuvor dargelegt, nicht nur als Base zur Begünstigung der heterolytischen- gegenüber der homolytischen Bindungsspaltung im Peroxid diskutiert. Darüber hinaus wird ihm auch die Funktion eines zusätzlichen, "axialen" Liganden zur Stabilisierung hochoxidierten Spezies, wie dem Oxo-Mn(V)-Komplex **IV** zugeschrieben. Mangan(V) ist eine starke *Lewis*-Säure und könnte als solche die Ringöffnung des Epoxids katalysieren. Durch Koordination des Co-Katalysators würde die *Lewis*-Azidität herabgesetzt und so die Epoxidausbeute gesteigert. Weiterhin kann der Oxo-Mn(V)-Komplex **IV** mit einem Molekül der Mangan(III)-Spezies **III** reagieren und so den zweikernigen μ -Oxo-Mangan(IV)-Komplex **V** bilden. Dieser fungiert als Reservoirspezies, aus der langsam in Gegenwart von Imidazol wieder die Verbindungen **III** und **IV** freigesetzt werden können.

Die Disproportionierungsreaktion des Oxidationsmittels könnte zwischen der in Abbildung 40 postulierten $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OOH}$ Spezies und einem Molekül H_2O_2 entsprechend



oder, unter Einbeziehung einer Mangan(II)-Spezies entsprechend



verlaufen. Die letztgenannte Möglichkeit erfährt durch die im am Ende der Reaktion erhaltenen ESR-Spektrum identifizierte Mangan(II)-Spezies Unterstützung. Höchstwahrscheinlich sind mehrere Mechanismen in der Disproportionierung des H_2O_2 involviert. Die $\text{Mn}(\text{II})$ -Spezies katalysiert nicht die Zersetzung des H_2O_2 ; bei Katalysatorbelastungen von 1:39 (13 μmol **2**) würde daher nur sehr wenig H_2O_2 zu O_2 zersetzt.

Ähnliche Mechanismen für die Disproportionierungsreaktion werden für Mangan(III)-Katalysatoren mit Azomethinliganden diskutiert, die sowohl Katalase-Aktivität zeigen, wie auch die Epoxidierung olefinischer Substrate katalysieren.^[80]

Mit Hilfe des Programms *Vensim PLE*^{VIII} wurde ein dem in Abbildung 41 postulierten Mechanismus nachempfundenes Modell für die Simulation konstruiert. Das verwendete Modell sah die Anwendung individueller Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen, im Modell berücksichtigten Teilreaktionen des Mechanismus vor. Folgende Parameter der Reaktion konnten im Modell vorgegeben werden:

- Die Geschwindigkeitskonstante der Bildung des Mangan(III)-Komplexes **II** aus dem Mangan(IV)-Komplex
- die Geschwindigkeitskonstante der Oxidation des Komplexes **II** zur (Oxo)Mangan(V)-Spezies **III**
- die Geschwindigkeitskonstante der Epoxidierung des Olefins und damit der Reduktion der Spezies **III** zum Mangan-Komplex **II**
- die Geschwindigkeitskonstante der Abbaureaktion des Katalysators
- die Geschwindigkeitskonstante der Komproportionierung der Spezies **II** und **III** zum Dimer **V**
- die Geschwindigkeitskonstante der Disproportionierung des Dimeren **V** zu den Komplexen **II** und **III**
- die Geschwindigkeitskonstante der Disproportionierung des Wasserstoffperoxids
- die Stoffmenge des Wasserstoffperoxids am Beginn der Simulation
- die Stoffmenge des Mangan(IV)-Komplexes am Beginn der Simulation.

Leider gelang es nicht, das experimentell ermittelte kinetische Verhalten des Systems durch Simulation zu reproduzieren. Das in Kapitel 3.2.1.2 beschriebene Verhalten des Katalysesystems bei Variation der Katalysatorkonzentration konnte nicht in der Simulation imitiert werden. Während das Experiment zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidierung von der Konzentration des Katalysators weitestgehend unabhängig ist, wies die Simulation mit dem Modell nach Variation der Geschwindigkeitskonstanten zwar eine Abhängigkeit kleiner 1. Ordnung bezüglich des Katalysators auf. Die

^{VIII} Mit der Software *Vensim PLE* 4.2a (Ventana Simulation Environment Personal Learning Edition), *Ventana Systems, Inc.*, können grafisch Modellen dynamischer Systeme erstellt und die Entwicklung dieser Systeme als Funktion der Zeit mit unterschiedlichen Startparametern simuliert werden.

Reaktionsgeschwindigkeit zeigt aber eine signifikante Abhängigkeit von der vorgegebenen Konzentration des Komplexes **2**. Dagegen zeigten die durch die Simulation gewonnen Reaktionszeit / Umsatz-Kurven zum Teil den gleichen Habitus am Beginn der Reaktion, wie die experimentell erhaltenen Kurven.

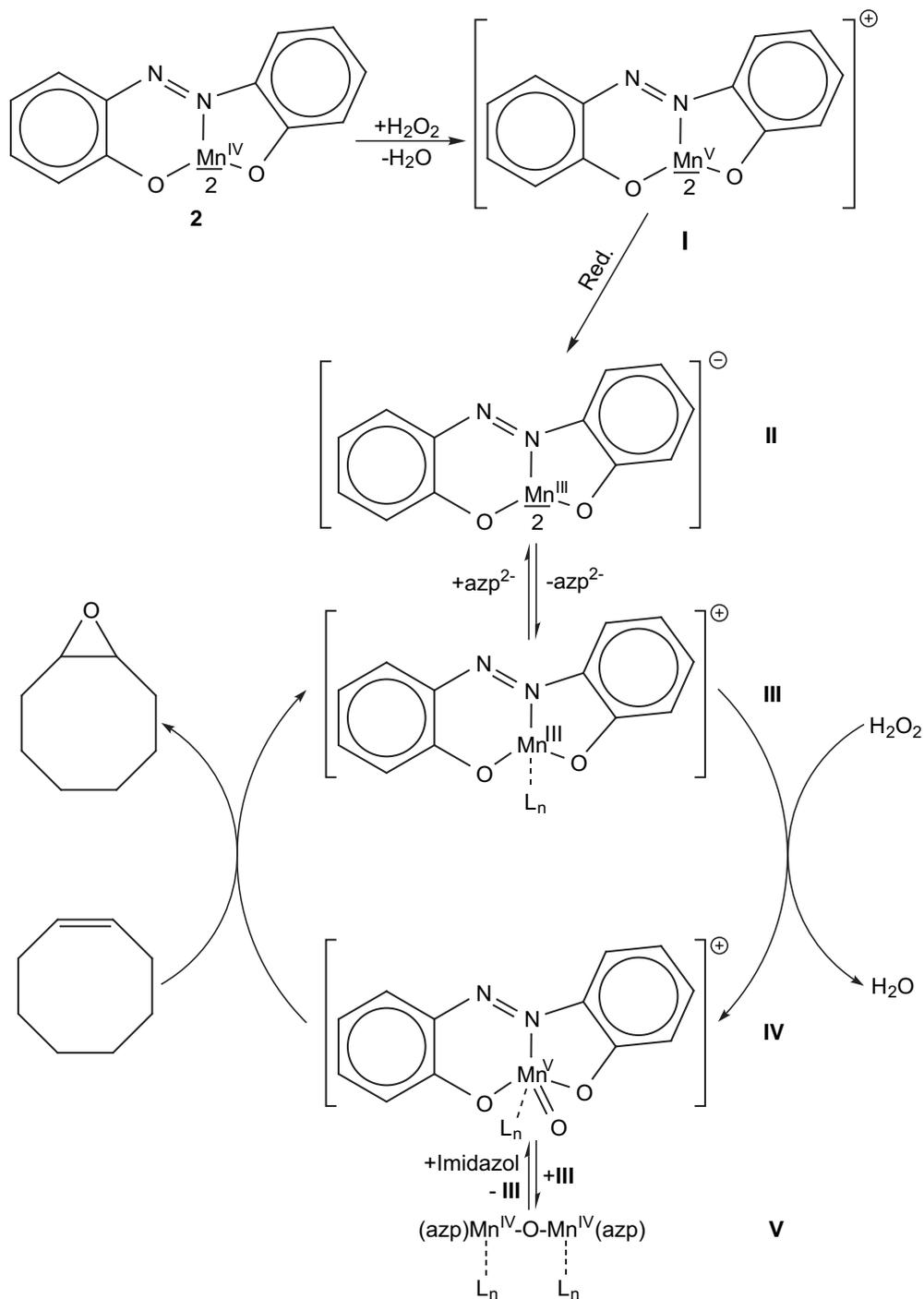


Abbildung 41. Postulierter Mechanismus der Mangan(IV)-Komplex-katalysierten Oxidationsreaktion. L_n symbolisiert weitere Liganden in der Koordinationssphäre des Mangans, z.B. Imidazol oder Solvensmoleküle.

4 BLEICHKATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN

4.1 Einleitung

Die Anwendung der Oxidationskatalyse beschränkt sich nicht auf präparativ genutzte Oxidationsreaktionen. Ein Anwendungsbereich mit potentiell großer wirtschaftlicher Bedeutung ist die Aktivierung von Wasserstoffperoxid als Bleichmittel in Reinigungsmitteln. Bis heute wird das oft so bezeichnete "TAED System" verwendet. Dahinter verbirgt sich eine Kombination aus Natriumperborat und N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (Abbildung 42). Bei TAED handelt es sich nicht um einen Katalysator. Es findet eine stöchiometrische Reaktion zwischen dem TAED und Wasserstoffperoxid unter Bildung von Peroxyessigsäure statt. TAED dient dazu, das aus dem Perborat freigesetzte Wasserstoffperoxid in die aktivere Persäure zu überführen, die höhere Bleichaktivität bei geringeren Temperaturen zeigt, als H_2O_2 alleine. H_2O_2 wirkt erst oberhalb von 60 °C als effektives Bleichmittel.

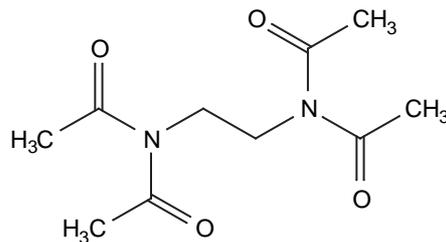


Abbildung 42. TAED (N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin).

Speziell für die Anwendung in Wasch- und Geschirrspülmitteln ist es wünschenswert, effektive und vollständige Entfernung von Verschmutzungen verbunden mit möglichst schonenden Bedingungen für das Reinigungsgut zu ermöglichen. Weiterhin wären bei katalytischer Aktivierung von H_2O_2 die erforderlichen Stoffmengen des Additivs, eben katalytische- nicht stöchiometrische Mengen, wesentlich geringer. Dies würde nicht nur zur Vereinfachung logistischer Fragestellungen bei der Produktion führen sondern auch den Aufwand im Formulierungsprozeß reduzieren.

Ein besonderes Problem, sowohl für Wasch- als auch für Geschirrspülmittel besteht darin, Verschmutzungen, wie sie z.B. durch schwarzen Tee verursacht werden, schonend zu entfernen. Teeflecken werden durch polyphenolische Chromophore verursacht und können daher im alkalischen Medium leicht herausgelöst werden; das stark basische Milieu

verschleißt bei häufiger Benutzung aber die Fasern bzw. greift das Dekor auf Porzellangeschirr an. Es wäre also wünschenswert, unter nur schwach basischen Bedingungen bei niedrigen Temperaturen möglichst hohe Bleichaktivität zu erzielen. Ein wichtiger Ansatz hierzu wurde 1994 von Unilever eingebracht.

Unilever brachte damals Waschmittel auf den Markt, die Mangan-Komplexe mit Triazacyclononan-Liganden als Bleichkatalysatoren enthielten.^[24,25] Die neuen Komplexe (Accelerator™) zeigten hervorragende Bleicheigenschaften, was zu großem wirtschaftlichen Erfolg der damit formulierten Produkte führte.

4.2 Evaluierung neuer Katalysatoren

Um neue Katalysatoren in einem reproduzierbaren Verfahren auf ihre Aktivität hin zu überprüfen kann man entweder standardisiert angeschmutzte Testgewebe (Lauderometer-Experiment, z.B. BC-1) verwenden, oder man verwendet statt dessen Modellsubstanzen. Diese müssen mit den Farbstoffen des Tees strukturelle Ähnlichkeit haben und eine physikalisch gut erfassbare Sonde für den Fortschritt der Reaktion bieten. Eine geeignete Substanz ist das Morin (Abbildung 43).

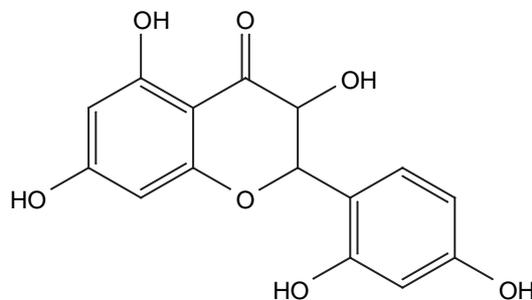


Abbildung 43. Als Modellsubstanz für die Beurteilung der Aktivität neuer Bleichkatalysatoren eignet sich **Morin**.

Das Absorptionsmaximum von Morin liegt bei $\lambda = 400$ nm. Die Beobachtung der Änderung der Absorption bei dieser Wellenlänge mit der Zeit eignet sich, um den durch den Bleichvorgang verursachten Entfärbungsvorgang zu verfolgen.

Die UV/Vis kontrollierte Entfärbungsreaktion wurde bei einem pH-Wert von pH = 9,5 durchgeführt. Das Oxidationsmittel (H_2O_2) wird nicht in Substanz zugegeben. Statt dessen wird, wie bei der Anwendung im Waschmittel, Natriumperborat Monohydrat (PBMH) zudosiert. Nach der Zugabe von PBMH wird der Katalysator (50 ppm Mn) zugegeben.

Der Fortschritt der Bleichreaktion wird als prozentuale Entfärbung $D(t)$ ausgehend von der Extinktion vor dem Start der Reaktion $E(0)$ gemäß Gleichung 2 berechnet ($E(t)$ ist die Extinktion zum Zeitpunkt t).

$$D(t) = \frac{E(t) - E(0)}{E(0)} \cdot 100 \quad (2)$$

Der Katalysator wird entweder in Substanz oder in Form der individuellen Komponenten zur *in situ* Synthese zugegeben. Als Lösungsmittel wurde in der Regel Methanol eingesetzt. Löste sich der Katalysator nur schlecht in Methanol, wurde statt dessen Aceton verwendet.

Die Ergebnisse der Bleichversuche sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse mit den in Substanz zugegebenen Mangan-Katalysatoren; Tabelle 8 fasst die Resultate mit den durch *in situ* Synthese dargestellten Katalysatoren zusammen.

Tabelle 7. Resultate der Morintests mit Mangan-Komplexen. Die prozentuale Entfärbung $D(t)$ wird durch Messung der Extinktion bei 400 nm kontinuierlich registriert. Gemessen wird bei pH 9,5 mit PBMH als Oxidationsmittel.

Eintrag Nr.	Katalysator (50 ppm Mn)	Entfärbung $D(t)$ / % nach		
		t = 8 min	t = 15 min	t = 30 min
1	Mn(azp) ₂ 2	14	20	32
2	Mn(azp) ₂ 2 ^[a]	90	90	91
3	Mn(amp) ₂ 3	35	43	54
4	Mn(amp) ₂ 3 ^[a]	87	89	90
5	Mn(5-Me-azp) ₂ 2a	87	88	89
6	Mn(5- <i>t</i> -Bu-azp) ₂ 2b	87	88	89
7	Mn(nazp) ₂ 5	20	28	41
8	Mn(nazp) ₂ 5 ^[a]	88	89	91
9	Mn(5-Me-nazp) ₂ 5a	24	30	40
10	Mn(5- <i>t</i> -Bu-nazp) ₂ 5b	25	38	53
11	Mn(5-Cl-nazp) ₂ 5c	45	60	73
12	Mn(4-NO ₂ -nazp) ₂ 5d	2	7	17
13	Mn(5-NO ₂ -nazp) ₂ 5e	43	52	64
14	Mn(azp)(acac)(MeOH) 6	89	90	90

^[a]Lösemittel war Aceton. Alle anderen Versuche wurden mit den in Methanol gelösten Komplexen durchgeführt.

(11 µmol Morin, 1,25 mmol PBMH, pH = 9,5, 150 ml H₂O, 50 ppm Mn bei 20 °C)

Tabelle 8. Resultate der Morintests mit 1:1 in situ gebildeten Mangan-Komplexen. Die prozentuale Entfärbung D(t) wird durch Messung der Extinktion bei 400 nm kontinuierlich registriert. Gemessen wird bei pH 9,5 mit PBMH als Oxidationsmittel. Mangan(III)-acetat und Ligand wurden in Methanol gelöst zugegeben.

Eintrag	Ligand Nr. (1:1 mit 50 ppm Mn)	Entfärbung D(t) / % nach		
		t = 8 min	t = 15 min	t = 30 min
1	H ₂ azp 1	89	90	90
4	H ₂ (5-Me-azp) 1a	87	88	89
5	H ₂ (5- <i>t</i> -Bu-azp) 1b	87	87	89
6	H ₂ (4-OH-azp) 1c	89	90	91
7	H ₂ nazp 4	86	88	90
8	H ₂ (5-Me-nazp) 4a	67	75	83
9	H ₂ (5- <i>t</i> -Bu-nazp) 4b	64	79	89
10	H ₂ (5-Cl-nazp) 4c	88	89	89
11	H ₂ (5-NO ₂ -nazp) 4e	78	82	85
12	Mn ₂ azp ₂ 6	62	76	87
13	H ₂ amp	78	82	86
14	H ₂ (4'-Me-amp)	56	62	72
15	H ₂ (5'-Me-amp)	55	60	70
16	H ₂ (5'- <i>t</i> -Bu-amp)	51	58	68
17	H ₂ (5'-Cl-amp)	76	77	83
18	H ₂ (5-NO ₂ -amp)	89	90	90
19	H ₂ (5-Br-amp)	79	80	84
20	H ₂ (3-OMe-amp)	74	79	85
21	H ₂ (3-OEt-amp)	81	82	87
22	H ₂ (4-OH-amp)	86	88	89
23	H ₂ (5'-SO ₃ H-amp)	85	89	90
24	H ₂ (3-OMe-5'-NO ₂ -amp)	82	86	89
25	H ₂ (5-Br-4'-Me-amp)	58	64	73
26	H ₂ (5-Br-5'-Cl-amp)	81	83	86
27	H ₂ (5-Br-5'-SO ₃ H-amp)	68	88	91
28	H ₂ namp	47	55	67

(11 µmol Morin, 1,25 mmol PBMH, pH = 9,5, 150 ml H₂O, 50 ppm Mn bei 20 °C)

Die maximal erzielte Entfärbung beträgt 91 %. Darüber hinaus wird keine weitere Abnahme der Absorption bei 400 nm beobachtet. Möglicherweise absorbieren hier die Produkte der Bleichreaktion von Morin. Die Komplexe **2**, **3** und **5** (Einträge 1,2 bzw. 3,4 und 7,8 in Tabelle 7) zeigen bei Zugabe in Methanol nur geringe katalytische Aktivität. Ursache hierfür ist die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen in diesem Lösungsmittel. Wird dagegen als Lösungsmittel Aceton eingesetzt, zeigen die Mangan(IV)-Komplexe **2**, **3** und **5** hohe Effizienz, nach 30 min sind 90 % (**3**) bzw. 91 % (**2** und **5**) Entfärbung erreicht. Obwohl zu einem relativ großen Volumen des wässrigen Reaktionsansatzes (150 ml) nur ein sehr kleines Volumen (0,75 ml) der Katalysatorlösung in Methanol bzw. Aceton gegeben wird, spielt die Löslichkeit im organischen Lösungsmittel offenbar eine große Rolle. Es ist denkbar, daß sofort bei Zugabe der Katalysatorlösung zum Reaktionsansatz eine schnelle Reaktion zwischen dem Katalysator und dem in der Lösung vorhandenen Wasserstoffperoxid stattfindet. Die dabei gebildete Spezies könnte ionisch sein (z.B. analog der für den Katalysemechanismus der Epoxidierung postulierten Spezies **II** oder **III** in Abbildung 41) und daher selbst im wässrigen Ansatz noch eine hinreichende Löslichkeit aufweisen, um die beobachtete katalytische Wirkung zu erzielen.

Die Anwendung flüchtiger Lösungsmittel wie Methanol oder Aceton in Wasch- oder Spülmitteln ist problematisch. Wasch- und Spülmittel enthalten jedoch Detergentien. Durch die löslichkeitsvermittelnde Wirkung dieser Substanzen könnte das Problem der geringen Löslichkeit der unpolaren Katalysatorkomplexe in der wässrigen Reinigungslösung überwunden werden.

Eindeutige Trends, wie sie zwischen den Katalysatoren mit den Substituenten R (in $\text{Mn}(\text{5-R-nazp})_2$) und den Resultaten der katalytischen Epoxidierungsreaktion gefunden wurden, zeigen sich im Falle der Bleichversuche nur ansatzweise. So sind z.B. die nach 8 min bestimmten Entfärbungen $D(t)$ für die Katalysatoren **5a** und **5b** (Einträge 9 und 10 in Tabelle 7) weiter fortgeschritten (24 % und 25 %), als dies mit dem unsubstituierten Komplex (Eintrag 7, 20 %) zum gleichen Zeitpunkt erreicht wird. Der chloresubstituierte Komplex **5c** dagegen bestätigt den in der Epoxidierung gefundenen Trend (Eintrag 11, 45 %), wohingegen der 5- NO_2 -substituierte Komplex **5e** nur 43 % erzielt (Eintrag 13).

Für die Ergebnisse der mit Hilfe der *in situ* generierten Katalysatoren in 1:1 Stöchiometrie (Tabelle 8) mit 1-(2-Hydroxyphenylazo)-2-naphthol-Liganden ($\text{H}_2(\text{5-R-nazp})$) findet man den

für die Epoxidierung zuvor beschriebenen Zusammenhang von Aktivität des Katalysators und elektronischen Eigenschaften des Liganden weitestgehend bestätigt: Die Experimente mit den alkylsubstituierten Liganden **4a** und **4b** in der *in situ* Synthese des Katalysators (Einträge 8, 9 in Tabelle 8) erzielen geringere Entfärbungen, als ein entsprechender Versuch mit dem unsubstituierten Liganden **4** (Eintrag 7) als Komponente der *in situ* Synthese. Mit dem chloresubstituierten Liganden H₂5-Cl-nazp (**4c**) in der *in situ* Synthese des Katalysators wird nach 15 min bereits fast maximale Entfärbung in der Bleichreaktion erzielt. Er folgt somit dem in der Epoxidierung beobachteten Trend, daß Liganden mit stärker elektronenziehenden Substituenten reaktiver sind, verglichen mit solchen, die weniger elektronenziehende- oder sogar elektronenschiebende Gruppen tragen. Entgegen diesem Trend verhält sich dagegen die 5-Nitro substituierte Verbindung **4e**. Sowohl die nach 15 min als auch die nach 30 min erreichte Bleichwirkung sind geringer, als die mit der Verbindung **4c** erzielten Werte, obwohl die Nitro-Gruppe als (-I,-M)-Gruppe einen stärkeren elektronenziehenden Effekt ausübt, als der einen (-I,+M)-Effekt ausübende Chlor-Substituent. Es ist denkbar, daß die Auswirkungen unterschiedlicher Löslichkeiten der Liganden bzw. der durch die *in situ* Synthese und deren Folgereaktionen im Ansatz gebildeten Spezies das Resultat des elektronischen Substituenteneffekts in der Bleichreaktion überlagern.

Die in 5-Position substituierten Liganden H₂(5'-Me-amp), H₂(5'-*t*-Bu-amp), H₂(5'-Cl-amp), H₂(5'-Br-amp), H₂(5'-SO₃H-amp) und H₂(5'-NO₂-amp) als Komponenten in der *in situ* Synthese des Katalysators der Bleichreaktion zeigen wieder etwa dem Trend der elektronischen Eigenschaften der Liganden entsprechende Umsätze. Hier weicht der unsubstituierte Ligand H₂amp vom Trend ab. Er führt sowohl nach 8 min wie auch nach 30 min zu stärkerer Entfärbung der Lösung, als der Katalysator mit dem Chlor-substituierten Liganden H₂(5-Cl-amp). Die höchste Reaktivität weisen die *in situ* generierten Katalysatoren mit Liganden mit Nitro- bzw. Sulfonsäure-Gruppen auf. Abgesehen von den elektronenziehenden Eigenschaften der Sulfonsäure-Gruppe sind die entsprechenden Verbindungen im wässrigen Medium auch vergleichsweise gut löslich. Dennoch unterscheidet sich die beobachtete Reaktivität nicht signifikant von der, die z.B. im Experiment mit dem nitrosubstituierten Liganden H₂(5-NO₂-amp) erzielt wird. Bei den geringen Konzentrationen des Katalysators (50 ppm Mn) ist möglicherweise die höhere Löslichkeit des Systems mit dem sulfonierten Liganden verglichen mit der des Systems mit dem nitrierten Liganden nicht ausschlaggebend; der nitrosubstituierte Ligand bzw. der mit diesem gebildete Katalysator und dessen Folgespezies sind möglicherweise polar genug, um

im wässrigen Reaktionsansatz vergleichbar gut solvatisiert zu sein, wie das sulfonierte System.

4.2.1 Vom Modell zur Anwendung - Fazit

Die untersuchten Komplexe bzw. die in der *in situ* Synthese untersuchten Liganden waren alle geeignet, um im beschriebenen System die Bleichreaktion des Farbstoffs Morin zu katalysieren. Um die Eignung dieser Verbindungen als Peroxid-Aktivatoren für Wasch- und Spülmittel näher zu beurteilen, müssten diese unter realeren Bedingungen untersucht werden. Hierzu zählt u.a. die Untersuchung der Bleichwirkung auf „echte“ Verschmutzungen anstatt auf die Modellsubstanz Morin sowie die Wirkung der Katalysatoren unter dem Einfluß verschiedener Tenside. Da die Löslichkeit am Beginn der Reaktion eine wichtige Rolle zu spielen scheint, ist gerade die Wirkung von Tensiden auf die Effizienz der Bleichreaktion interessant. Durch eine geeignete Wahl von aufeinander abgestimmten Katalysator/Tensid-Kombinationen könnte die Wirkung des Katalysators u.U. optimiert werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Morin zeigen bereits, daß die Mangan-Komplexe von 2,2'-Dihydroxyarylazo- und 2,2'-Dihydroxyarylazomethin-Verbindungen potentiell als Bleichkatalysatoren geeignet sind. Vor allem die Verbindung **1** bzw. deren Mangan(IV)-Komplex **2** weisen gegenüber Morin etwa die gleiche Aktivität auf, wie sie mit TAED/PBMH erzielt wird.

5 SCHLUSSBETRACHTUNG

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Untersuchung der Epoxidierungsreaktion katalysiert durch Mangan(IV)-Komplexen mit N,O-Chelatliganden. Ein besonderer Schwerpunkt wurde auf die Untersuchung der Katalysatoren mit 2,2'-Dihydroxyarylazo-Liganden gelegt. Die neuen Mangan-Komplexe **2a** und **2b** sowie **5-5e** zeigen alle magnetische Momente zwischen $\mu_{\text{eff}} = 3,73\mu_{\text{B}}$ und $\mu_{\text{eff}} = 4,10\mu_{\text{B}}$, sind also entsprechend der für 3d-Übergangsmetalle häufig in guter Näherung geltenden spin-only-Beziehung Mangan(IV)-Komplexe mit drei ungepaarten Elektronen. Die Redoxpotentiale des Übergangs Mn(III)/Mn(IV) hängen linear von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Liganden ab, sind also alleine eine Funktion der elektronischen Parameter der Substituenten.

Mn(azp)₂ **2** mit Imidazol als Co-Katalysator ist das aktivste der hier untersuchten Systeme, mit dessen Hilfe *cis*-Cycloocten, Norbornen, Cyclohexen und Styrol bei Katalysatorbelastungen zwischen 1:20 und 1:39 quantitativ, α -Methylstyrol und 1,1-Diphenylethylen in hohen Umsätzen oxidiert werden können. Die Styrole und 1,1-Diphenylethylen werden dabei zu einem Gemisch der entsprechenden Aldehyde und Epoxide oxidiert, alle anderen untersuchten Substrate wurden selektiv epoxidiert. Wird die Menge des eingesetzten Olefins weiter gesteigert, können über 100 Katalysezyklen durchlaufen werden, bevor der Katalysator deaktiviert wird.

Sowohl die Reaktivität als auch die Stabilität der Katalysatoren ist eine Funktion der elektronischen Eigenschaften der Liganden bzw. der Substituenten am Liganden. Dies konnte mit den Verbindungen **5-5c** und **5e** gezeigt werden. Der *Hammett*-Parameter σ_{p} der Substituenten am Liganden und der Umsatz der Katalysereaktion stehen in linearer Beziehung zueinander. Sowohl die Aktivität der Katalysatoren als auch die Lebensdauer in der stark oxidierenden Umgebung nehmen mit zunehmend elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten zu. Dieser direkte Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften der Liganden und dem Verhalten in der katalytischen Oxidationsreaktion eröffnet die Möglichkeit, gezielt Liganden für Oxidationskatalysatoren mit 2,2'-Dihydroxyarylazoverbindungen zu konzipieren.

Neben dem Einsatz von Mangan(IV)-Komplexen ist auch die *in situ* Synthese von Katalysatoren durch individuelle Zugabe von Ligand und Mangansalz im Katalyseansatz möglich.

Die Zugabe eines Co-Katalysators ist in allen Fällen obligatorisch; ohne diesen findet keine signifikante katalytische Umsetzung statt. Neben Imidazol zeigt eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher Verbindungen wie Ammoniumacetat, Ammoniumformiat, Pyrazol, Triphenylphosphin, Pyridin und Derivate, Pyridin-N-oxid u.a. Aktivität als Co-Katalysatoren. Imidazol erwies sich unter allen untersuchten Verbindungen als effizientester Co-Katalysator.

Das untersuchte Katalysatorsystem erlaubt die Verwendung von Wasserstoffperoxid. Dieses Oxidationsmittel bietet gegenüber den sonst gängigen, in katalytischen Oxidationsreaktionen eingesetzten Oxidantien (Iodosylbenzol, *t*-Butylhydroperoxid, Cumylhydroperoxid, Natriumhypochlorit, *m*-Chlorperbenzoesäure u.a.) eine Vielzahl von Vorteilen: Wasserstoffperoxid ist gut verfügbar, einfach zu handhaben und günstig. Weiterhin gilt es als umweltverträgliches Oxidationsmittel, da als einziges Nebenprodukt Wasser auftritt, somit keine Probleme mit der Entsorgung oder Verwertung von Nebenprodukten zu lösen sind. Der entscheidende Nachteil von Wasserstoffperoxid besteht in seiner hohen Tendenz zur Disproportionierung, einer Reaktion, die gerade in Gegenwart von Übergangsmetallionen bereitwillig abläuft. Obwohl diese Nebenreaktion auch in der durch Mangan(IV)-Komplexe und Imidazol katalysierten Oxidationsreaktion auftritt, kann sie durch Wahl geeigneter Bedingungen weit zurückgedrängt werden. Wird die Reaktion bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt bei Raumtemperatur durchgeführt, verläuft die Zersetzung signifikant langsamer und der Monoxygenierung des Olefins steht mehr Oxidationsmittel zur Verfügung.

Der Abbruch der Katalysereaktion wird im wesentlichen durch die Zersetzung des Wasserstoffperoxids sowie durch die oxidative Zerstörung der katalytisch aktiven Spezies bestimmt. ESR-Untersuchungen zeigen, daß nach dem Abbruch der Reaktion das Mangan als Mangan(II) im Ansatz vorliegt.

Der Mechanismus der katalytischen Oxidation mit den hier beschriebenen Katalysatoren verläuft höchstwahrscheinlich über eine hochoxidierte Salen-Mangan(V)-Spezies als sauerstoffübertragendes Agens. Zur Bildung dieser Spezies wird der Mangan(IV)-Komplex möglicherweise zu einem Mangan(V)-Komplex oxidiert. Dieser reagiert mit einem in der Reaktionslösung vorliegenden Reduktionsmittel (z.B. Imidazol oder dem Olefin) und bildet so einen Mangan(III)-Komplex. Diese labile Spezies könnte einen Liganden ganz oder

teilweise verlieren und Peroxid mit nachfolgender Bildung des sauerstoffübertragenden (Oxo)Mangan(V)-Komplexes koordinieren.

Die Relevanz einer Mangan(III)-Spezies mit einem Liganden wird durch die katalytische Aktivität der Mangan-Komplexe **6** und **7** untermauert. Die hohe Aktivität in der Katalysereaktion mit dem im Molverhältnis 1:1 *in situ* gebildeten Katalysator und die stark verlangsamte Katalysereaktion in Gegenwart eines Überschusses des Liganden H₂azp erhärten die Vermutung, daß die Abspaltung eines Liganden vom Mangan für die katalytische Aktivität erforderlich ist. Der Verlust beider Liganden ist wiederum unwahrscheinlich, Mangan(III)-acetat Dihydrat und Imidazol zeigen keine signifikante Aktivität als Katalysatoren in der Oxidationsreaktion, ein 2,2'-Dihydroxyarylazol-Ligand ist also erforderlich.

In dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten wie auch die Grenzen der Mangan-Komplexe mit o,o'-Dihydroxyarylazoliganden als Katalysatoren in der Oxidation olefinischer Substrate mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Imidazol umfassend beschrieben. Das neue System eröffnet den Zugang zu einer bisher nicht für die Katalyse von Oxidationsreaktion erwogenen Klasse von Komplexen bzw. Liganden.

Die Wahl entsprechender Substituenten nach dem beschriebenen Konzept gestattet die Optimierung des Systems sowohl hinsichtlich seiner Reaktivität als auch der Lebensdauer in der Katalysereaktion.

Abschließend wurden die dargestellten Mangan-Komplexe wie auch die durch *in situ* Synthese zugänglichen Katalysatoren auf ihre Eignung als Bleichkatalysatoren für die Aktivierung von Wasserstoffperoxid untersucht. Unter Verwendung von Morin als Testsubstrat konnte gezeigt werden, daß sowohl die Mangan-Komplexe wie auch die durch *in situ* Synthese erhaltenen Verbindungen als Bleichaktivatoren fungieren können. Wie auch in den Epoxidierungsreaktion wiesen der Komplex **2** bzw. in der *in situ* Synthese der Ligand **1** die höchsten Aktivitäten auf.

6 EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach laborüblichen Methoden getrocknet, gereinigt und mit Stickstoff gesättigt.^[81,82] Kleine Flüssigkeitsmengen wurden mit Polyethylenspritzen mit Edelstahlkanülen gehandhabt. Tris[acetylacetonato(-)]-mangan(III) wurde nach einer Literaturvorschrift aus Acetylaceton und Kaliumpermanganat dargestellt.^[83] Alle 2,2'-Dihydroxyarylazoverbindungen sowie 2,2'-Dihydroxyarylazomethine wurden nach den weiter unten angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschriften dargestellt. $\text{Mn}(\text{amp})_2$ und $\text{Mn}_2(\text{amp})_2$ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.^[29,39,40] $\text{Ti}(\text{azp})_2$ wurde durch Umsetzung von TiCl_4 mit der Verbindung **1** dargestellt.^[84] Weitere, hier nicht aufgeführte Ausgangsverbindungen sind Handelsprodukte und wurden, wenn nicht anders vermerkt, ohne weitere Behandlung eingesetzt. Der Gehalt des in den katalytischen Untersuchungen eingesetzten Wasserstoffperoxids (Merck, 30 % p.a.) wurde durch manganometrische Titration kontrolliert.

6.2 Analytische Methoden

C,H,N-Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden auf einem Serie II CHN-Analysator 2400 Perkin-Elmer, Bodenseewerk, am Institut für Pharmazeutische-Chemie der *Heinrich-Heine-Universität* durchgeführt. Der gerätebedingte Messfehler liegt bei $\pm 0,3$ %.

Massenspektrometrie

Massenspektren der Liganden und Mangankomplexe wurden unter Anwendung verschiedener Ionisationsmethoden gewonnen. Elektronenionisation (EI) bzw. Felddesorption (FD) wurde mit einem Varian MAT311A als Methode angewandt. „Fast-Atom-Bombardement“ (FAB)-Spektren wurden mit Hilfe eines Varian MAT 8200 Spektrometers mit *p*-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix aufgenommen.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

Die Analyse der Produkte der katalytischen Oxidationen wurden mit Hilfe der Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) durchgeführt. Hierzu wurde ein Hewlett-Packard 5890A Gaschromatograph (Kapillarsäule HP-1 30 m 100 % Dimethylpolysiloxan) mit einem Hewlett-Packard 5970 MSD massenselektivem Detektor (EI, 70 eV) gekoppelt. Zur Absicherung wurden die so gewonnenen Ergebnisse durch Vergleich der Retentionszeiten der Produkte mit denen von authentischen Proben verglichen (Aufstockungsexperimente).

ESR-Spektroskopie

X-Band ESR-Spektren wurden am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim, an einem Bruker ELEXSYS E-500-Spektrometer mit angeschlossenem Oxford Instruments ESR 910 Helium-Flow-Kryostat bei 10K in Methanol/Dichlormethan-Glas gemessen ($\nu = 9,64$ GHz, Mikrowellenleistung 1,0 mW, Modulationsamplitude 12,8 G).

Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS)

Die Bestimmung des Mangangehalts der Komplexe wurde mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektrometrie durchgeführt. Mit einer Multi-Element-Hohlkathodenlampe (Perkin-Elmer Intensitron™ CrCoCuMnNi, 30 mA) wurde mit einem Perkin-Elmer Atomic Absorption Spectrometer 3100 bei 279,5 nm (Spalt 0,2 nm) in einer nichtleuchtenden (blauen) Acetylen / Luft-Flamme gemessen. Zur Kalibrierung wurden Mangan-Standardlösungen aus einer 1000 ppm Mn AAS-Standardlösung, Merck (Darmstadt) mit 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 2,5 ppm und 3 ppm angesetzt. Zur Probenpräparation wurden die eingewogenen Verbindungen (für 2 ppm (1000 ml) berechnet) mit konz. Salpetersäure bei 60 ° C (24 h) aufgeschlossen, die Salpetersäure mit konz. Salzsäure abgeraucht und auf 1000 ml mit 0,5 M HNO₃ aufgefüllt.

Infrarotspektroskopie

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurde ein FT-IR Bruker IFS 66 Spektrometer verwendet. Für die Intensitätsangaben der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark und sh = Schulter.

UV/Vis-Spektroskopie

Elektronenanregungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 5 UV/Vis-Spektrometer im Wellenlängenbereich zwischen 250 nm und 900 nm aufgenommen. Die untersuchten Lösungen wurden in einer Quarzglasküvette ($d = 1$ cm) vermessen. Für die UV/Vis-spektroskopische Analyse der Katalysereaktion wurde der Probenraum des Geräts mit Stickstoff gespült. Gemessen wurde in einer Quarzglasküvette ($d = 1$ cm) mit Kühlmantel bei -50 °C.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Momente der Mangan-Komplexe wurden nach der Methode von *Faraday* bei Raumtemperatur mit einem B-E 10C8 Forschungsmagneten von Bruker-Physik, Karlsruhe und einer Mikrowaage Modell 4107 von Sattorius, Göttingen bestimmt. Das System wurde mit Hilfe von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ als Standard kalibriert. Die so bestimmten effektiven magnetischen Momente wurden nach der Methode von *Pascal* um den Diamagnetismus der Ligandensysteme korrigiert.^[85] Folgende Inkremente wurden hierbei verwendet (Tabelle 9).

Tabelle 9. Inkremente zur diamagnetischen Korrektur nach *Pascal*^[85].

Strukturelement	$\chi_{Mol}^{Pascal} / 10^{-6} (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
Acetylacetonat	52,0
C (Aryl)	0,24
C (neutral)	-6,00
H	-2,93
-HC=N-R (Azomethin)	8,20
-N=N- (Azo)	1,80
O (alkoholisch)	-4,61

Die diamagnetische Korrektur setzt sich dabei additiv aus den Inkrementen gemäß

$$\chi_{Mol}^{Korr.} = \sum_i n_i \chi_{M_i}^{Pascal} \quad (3)$$

zusammen. Die Werte der gemessenen molaren Suszeptibilität wurden gemäß

$$\chi_{Mol} = \chi_{Mol}^{gemessen} - \chi_{Mol}^{Korr.} \quad (4)$$

korrigiert. Die effektiven magnetischen Momente wurden nach der Gleichung

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_B^2}} \sqrt{\chi_{\text{Mol}} T} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{Mol}} T} \quad (5)$$

bestimmt.

Gaschromatographie

Die Bestimmung der Umsätze der katalytischen Oxidationen erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie. Hierfür wurden ein Hewlett-Packard 5890 Serie II Chromatograph mit einer 50 m HP Ultra 2 Säule (0,2 mm × 0,33 µm Film, Starttemperatur 60 °C (5 min), Aufheizrate 5 °C / min) bzw. einem Hewlett-Packard 5890 Serie II Plus Chromatograph mit einer WGA-SB1 Säule (0,25 mm × 0,2 µm Film × 30 m, Starttemperatur 60 °C (5 min), Aufheizrate 5 °C / min) von WGA-Analysentechnik, Neuss, verwendet. Beide Chromatographen waren mit Flammen-Ionisations-Detektoren (FID) ausgestattet. Die Umsatzbestimmungen wurden unter Zuhilfenahme von n-Oktan bzw. n-Decan als interne Standards durchgeführt. Als Maß für den Umsatz wurde die Abnahme des Eduktpeaks (Olefin) genommen. Kontrollversuche zeigten, daß diese sehr gut mit der Zunahme der Produktpeak-Fläche korrelieren. Die Genauigkeit der Methode wurde durch die mehrfache Messung der selben Probe verifiziert. Die Umsatzbestimmung ist demnach in Grenzen von ±1 % reproduzierbar.

Cyclovoltammographie

Cyclovoltammogramme wurden an einem EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 263 aufgenommen. Gemessen wurde mit einer Standard-Dreielektrodenanordnung bestehend aus Arbeits- und Bezugs-Elektrode (jeweils Platin) und einer Ag/AgCl (3M KCl) Referenzelektrode. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffspülung in stickstoffgesättigten Dichlormethan bzw. Dimethylsulfoxid mit Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat (TBAP) in einer Konzentration von 0,1 M. Alle Messungen wurden bei einem Potentialvorschub von 50 mV/s durchgeführt. Aus den Cyclovoltammogrammen wurden gemäß Gleichung 6 die Halbstufenpotentiale abgeleitet (E_{pa} und E_{pc} sind die anodischen- und kathodischen Spitzenpotentiale):^[86,87]

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (6)$$

Unter der Annahme, daß die Diffusionskoeffizienten der oxidierten und der reduzierten Spezies annähernd gleich sind, vereinfacht sich Gleichung 7, so daß die Halbstufenpotentiale in guter Näherung den thermodynamischen Redoxpotentialen E^0 entsprechen.^[87]

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_r}{D_o}} \quad (7)$$

6.3 Synthese der Liganden

6.3.1 Synthese der 2,2'-Dihydroxyazoaryl-Liganden

Die Synthese der 2,2'-Dihydroxyazoaryl-Liganden verläuft je nach Reaktivität der Kupplungskomponenten auf zwei möglichen Reaktionswegen, deren allgemeine Arbeitsvorschriften im Folgenden angegeben werden. Die Verbindungen **1c** und **4-4e** wurden nach der Vorschrift I synthetisiert; die Verbindungen **1a** und **1b** wurden nach der Vorschrift II dargestellt.

6.3.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Azofarbstoffe mit reaktiven Kupplungskomponenten (Vorschrift I)

1 Äquivalent des o-Aminophenols wird in halbkonz. Salzsäure (37 % HCl, demin. Wasser 1:1) unter Rühren gelöst. Wenn nicht das gesamte Amin in Lösung geht, wird solange erwärmt bis alles vollständig gelöst ist und danach unter kräftigem Rühren auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Man löst parallel 1 Äq. NaNO_2 in Wasser (2,5 M) und kühlt auf $0\text{ }^\circ\text{C}$. Diese Lösung wird nun so zutropft, daß die Temperatur nicht über $0\text{ }^\circ\text{C}$ ansteigt. Wenn alles zugegeben ist, wird mit Kaliumiodid-Stärkepapier auf überschüssige Salpetrige Säure geprüft. In diesem Fall werden nun vorsichtig ein bis zwei Spatelspitzen Amidosulfonsäure oder Harnstoff zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar ist bzw. die Reaktion mit Kaliumiodid-Stärkepapier negativ ausfällt.

Diese Lösung läßt man nun langsam zu einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 1 Äq. der phenolischen Kupplungskomponente in verd. Natronlauge (ca. 2,5 M) zutropfen. Die

Temperatur sollte hierbei nicht über 5 °C steigen. Nach beendeter Zugabe wird auf 30 °C erwärmt und für weitere 2 h gerührt.

Durch vorsichtige Zugabe verd. Salzsäure wird nun leicht angesäuert ($\text{pH} \approx 3-4$), so daß die protonierte Form des Farbstoffs als Niederschlag ausfällt. Evtl. werden an dieser Stelle teerartige Nebenprodukte mitgefällt. Der gesamte Niederschlag wird auf einer Fritte (Porosität 4) gesammelt und mit reichlich warmen Wasser gewaschen. Ist der Niederschlag von teerähnlicher Konsistenz, wird dieser mit etwas Methanol behandelt und so die teerartigen Komponenten entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum zunächst über Blaugel, später über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

6.3.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Azofarbstoffe mit schwach reaktiven Kupplungskomponenten (Vorschrift II)

1 Äq. *o*-Methoxyanilin wird in halbkonz. Salzsäure (37 % HCl, demin. Wasser 1:1) unter Rühren gelöst und auf – 10 °C gekühlt. Man löst parallel 1 Äq. NaNO₂ in Wasser (2,5 M) und kühlt auf 0 °C. Diese Lösung wird nun so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 0°C ansteigt. Wenn alles zugegeben ist, wird mit Kaliumiodid-Stärkepapier auf überschüssige Salpetrige Säure geprüft. In diesem Fall werden nun vorsichtig ein bis zwei Spatelspitzen Amidosulfonsäure oder Harnstoff zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar ist bzw. die Reaktion mit Kaliumiodid-Stärkepapier negativ ausfällt.

Diese Lösung läßt man nun langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1 Äq. der phenolischen Kupplungskomponente in verd. Natronlauge (ca. 2,5 M) zutropfen. Die Temperatur sollte hierbei nicht über 5 °C steigen. Nach beendeter Zugabe wird auf 30 °C erwärmt und für weitere 2 h gerührt.

Durch vorsichtige Zugabe verd. Salzsäure wird nun leicht angesäuert ($\text{pH} \approx 3-4$), so daß die protonierte Form des Farbstoffs als Niederschlag ausfällt. Der gesamte Niederschlag wird auf einer Fritte (Porosität 4) gesammelt und mit reichlich warmen Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum zunächst über Blaugel, später über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet. Das Produkt (ein 2-Methoxy-2'-hydroxyazobenzol) wird mit Formamid sowie 0,17 Äq. basischem Chrom(III)-acetat ($\text{Cr}_3(\text{OAc})_7(\text{OH})_2$, Aldrich, 24 % Chrom) oder 0,5 Äq. Tris[acetylacetonato(–)]-chrom(III) unter Rühren für min. 4 h (DC-Reaktionskontrolle) auf 135°C im Ölbad mit Kontakthermometer temperiert.

Nachdem sich die violette Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt hat, wird das Lösungsmittel im Vakuum auf dem Ölbad bei 90-135 °C abdestilliert. Der Rückstand wird in einem

Gemisch aus Ethylenglykolmonomethylether und Wasser (4:1) aufgenommen, Oxalsäure im Überschuß zugegeben (ca. 6 Äq.) und min. 8 h zum Sieden erhitzt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt der Farbstoff entweder als Pulver oder als Teer (z.B. 2,2'-Dihydroxy-5-chlor-azobenzol) zurück. Ist der Rückstand von teerartiger Konsistenz, so wird er in Aceton aufgenommen und auf Kieselgel (KG 60) aufgezogen und in einer Soxhlet-Apparatur mit n-Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bleibt der pulverförmige Farbstoff zurück.

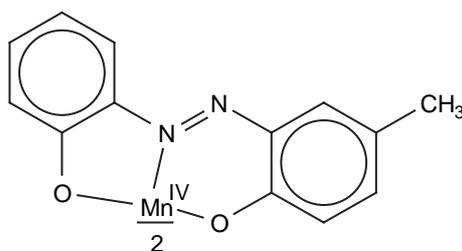
6.3.2 Synthese der Schiffbasenliganden

Die Synthese der untersuchten *Schiff*'schen Basen (Abbildung 14, Seite 18) erfolgte nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift:

1 Äquivalent des 2-Hydroxycarbaldehyds wurde in abs. Ethanol gelöst und 1 Äq. des 2-Aminophenols zugegeben. Es wird 2 h zum Sieden erhitzt und die Lösung zunächst auf Raumtemperatur, dann zur Vervollständigung der Fällung im Kühlschrank auf 4 °C abgekühlt und für mehrere Stunden dort belassen. Der meist kristalline Niederschlag wird auf einer Fritte abfiltriert, mit wenig abs. Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

6.3.3 Synthese der untersuchten Koordinationsverbindungen

6.3.3.1 Synthese von **2a** (Bis[2,2'-Dihydroxy-5-methylazobenzolato(2-)]-mangan(IV), $Mn(5-Me-azp)_2$)



2,0 mmol $H_2(5-Me-azp)$ (0,45 g) werden in 50 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden unter kräftigem Rühren langsam 0,66 mmol Mangan(III)-acetat Dihydrat (0,18 g) gegeben und für 2 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der Niederschlag über eine Fritte G4 abfiltriert. Das schwarze Produkt wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 0,1 g (30 % d. Th.)

CHN-Analyse ($C_{26}H_{20}N_4O_4Mn$ 507,41 g mol⁻¹)

Berechnet: C 61,6 % H 4,0 % N 11,0 %

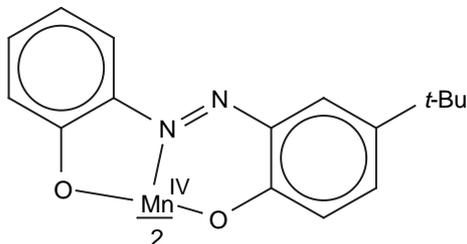
Gefunden: C 61,7 % H 4,0 % N 11,1 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 3430vs, 1614w, 1597m, 1582s, 1569m, 1530s, 1482m, 1460vs, 1409m, 1384s, 1318s, 1299vs, 1280s, 1243s, 1209vs, 1138vs, 1121m, 1008w, 908m, 848m, 815s, 794w, 747vs, 639m, 589w, 564m, 542vs, 476m

MS (EI, 70 eV) m/z (Int. / %): 507 (36) [M^{+}], 281 (93) [MnL], 228 (100) [H_2L], 200 (5) [H_2L-N_2]

Magn. Moment $\mu_{eff.} = 4,05\mu_B$ (297 K).

6.3.3.2 Synthese von **2b** (Bis[2,2'-Dihydroxy-5-tert-butylazobenzolato(2-)]-mangan(IV), $Mn(5-t-Bu-azp)_2$)



Man löst 1,2 mmol $H_2(5-t-Bu-azp)$ (0,31 g) in 50 ml Methanol. Zu dieser Lösung werden unter kräftigem Rühren langsam 0,58 mmol Mangan(III)-acetat Dihydrat (0,16 g) gegeben und für 2 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird zur Hälfte entfernt und die verbleibende Lösung über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Fritte Porosität 4 abfiltriert. Das schwarze Produkt wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 0,2 g (66 % d. Th.)

CHN-Analyse ($C_{32}H_{32}N_4O_4Mn$ 591,57 g mol⁻¹)

Berechnet: C 65,0 % H 5,5 % N 9,5 %

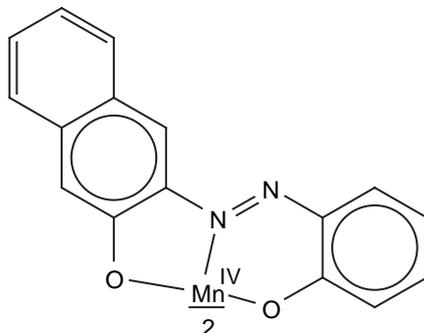
Gefunden: C 64,9 % H 5,4 % N 9,5 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 3435vs, 3062m, 2960vs, 2866m, 1596m, 1583vs, 1523vs, 1460vs, 1411s, 1386vs, 1364s, 1318s, 1303vs, 1284s, 1257vs, 1214vs, 1192s, 1163s, 1140vs, 1122m, 1104w, 1023m, 951m, 907s, 850m, 838m, 827vs, 800s, 747vs, 702s, 691m, 642s, 625s, 586m, 545vs, 480s, 462m

MS (EI, 70 eV) m/z (Int. / %): 591 (18) [M^{+}], 323 (53) [MnL], 270 (33) [H_2L],
242 (17) [H_2L-N_2]

Magn. Moment $\mu_{eff.} = 3,95\mu_B$ (297 K).

6.3.3.3 Synthese von **5** (Bis[1-(2-Hydroxyphenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), $Mn(nazp)_2$)



Man löst 4,30 mmol Na_2nazp (1,23 g) in 250 ml Methanol. Zu der Lösung werden unter kräftigem Rühren langsam 1,0 mmol Mangan(III)-acetat Dihydrat (0,27 g) gegeben. Es wird noch für 1 h gerührt und der Ansatz dann für 2 Tage unter Luftzutritt belassen. Der Niederschlag wird über eine Fritte Porosität 4 abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 0,5 g (93 % d. Th.)

CHN-Analyse ($C_{32}H_{20}N_4O_4Mn$ 579,48 g mol⁻¹)

Berechnet: C 66,3 % H 3,5 % N 9,7 %

Gefunden: C 66,2 % H 3,5 % N 9,5 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1610m, 1580s, 1542s, 1497s, 1460vs, 1342vs, 1312s, 1296s, 1265s, 1255m, 1241m, 1203s, 1178w, 1149m, 1138s, 1097w, 995s, 900w, 871w, 840w, 824s, 744vs, 654w, 644w, 557s, 498s, 480m, 452m

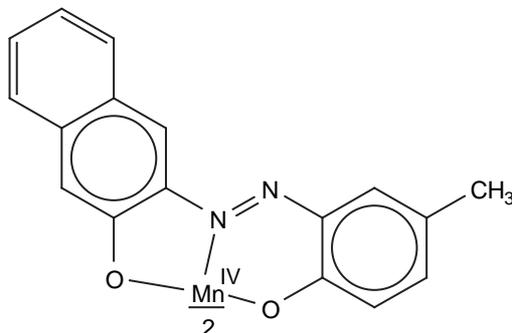
MS (FD) m/z (Int. / %): 579 (100) [M^{+}]

Isotopenmuster m/z (Int. / %): Berechnet: 579 (100), 580 (38), 581 (8)

Gefunden: 579 (100), 580 (30), 581 (6)

Magn. Moment $\mu_{eff.}=3.97\mu_B$ (297 K).

6.3.3.4 Synthese von **5a** (Bis[1-(2-Hydroxy-5-methylphenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), $Mn(5-Me-nazp)_2$)



Man löst 6,00 mmol $H_2(5-Me-nazp)$ (1,67 g) in 150 ml Methanol. Zu der Lösung werden unter kräftigem Rühren langsam 2,0 mmol Mangan(III)-acetat Dihydrat (0,54 g) gegeben. Es wird noch für 2 h zum Sieden erhitzt. Nachdem sich der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt hat und wird er für 12 h unter Luftzutritt belassen und dann über eine Fritte Porosität 4 filtriert. Der entstandene Niederschlag wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 0,9 g (73 % d. Th.)

CHN-Analyse ($C_{34}H_{24}N_4O_4Mn$ 607,53 g mol⁻¹)

Berechnet: C 67,2 % H 4,0 % N 9,2 %

Gefunden: C 67,0 % H 3,9 % N 9,1 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1612w, 1591m, 15634w, 1543m, 1497m, 1437m, 1414w, 1343s, 1292vs, 1256m, 1236m, 1203s, 1153m, 1136m, 943m, 948m, 881w, 824s, 809w, 776m, 752m, 648m, 558s, 521m, 498vs

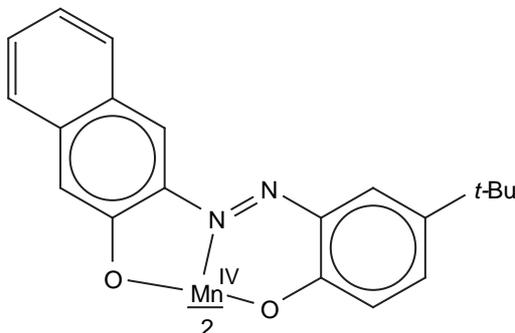
MS (FD) m/z (Int. / %): 607 (100) [M^{++}]

Isotopenmuster m/z (Int. / %): Berechnet: 607 (100), 608 (40), 609 (9)

Gefunden: 607 (100), 608 (29), 609 (10)

Magn. Moment $\mu_{eff.}=4,10\mu_B$ (297 K).

6.3.3.5 Synthese von **5b** (Bis[1-(2-Hydroxy-5-tert.-butylphenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), $Mn(5-t-Bu-nazp)_2$)



Man löst 4,00 mmol $Na_2(5-t-Bu-nazp)$ (1,46 g) in 100 ml Methanol. Zu der Lösung werden unter kräftigem Rühren langsam 1,0 mmol Mangan(III)-acetat Dihydrat (0,27 g) gegeben und für 12 h an Luft gerührt. Der fast schwarze Niederschlag wird über eine Fritte Porosität 4 abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 0,5 g (72 % d. Th.)

CHN-Analyse ($C_{40}H_{36}N_4O_4Mn$ 691,70 g mol⁻¹)

Berechnet: C 69,5 % H 5,3 % N 8,1 %

Gefunden: C 69,3 % H 5,6 % N 8,1 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 3433m, 2958s, 1590m, 1560w, 1543m, 1495m, 1481s, 1437m, 1343s, 1292s, 1257m, 1207w, 1189s, 1150m, 1140w, 998m, 823s, 751m, 626m, 559s, 499m

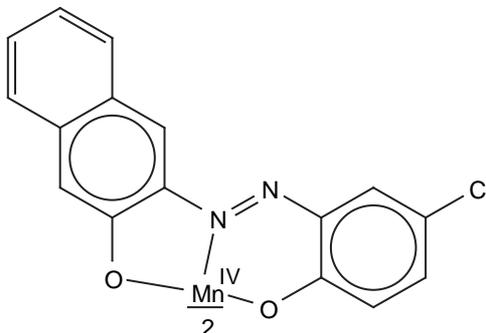
MS (FD) m/z (Int. / %): 691 (100) [M^{++}]

Isotopenmuster m/z (Int. / %): Berechnet: 691 (100), 692 (47), 693 (12)

Gefunden: 691 (100), 692 (24)

Magn. Moment $\mu_{eff.}=4,05\mu_B$ (297 K).

6.3.3.6 Synthese von **5c** (Bis[1-(2-Hydroxy-5-chlorphenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), *Mn*(5-Cl-nazp)₂)



Man löst 8,00 mmol H₂(5-Cl-nazp) (2,37 g) in 100 ml Methanol. Zu der Lösung werden unter kräftigem Rühren langsam 3,0 mmol Mangan(III)-acetat Dihydrat (0,80 g) gegeben und für 2 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nachdem sich der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt hat wird er noch für weitere 8 h an Luft belassen, wonach ein Niederschlag über eine Fritte Porosität 4 abfiltriert wird. Das schwarze Produkt wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute 0,9 g (48 % d. Th.)

CHN-Analyse (C₃₂H₁₈N₄O₄Cl₂Mn 647,37 g mol⁻¹)

Berechnet: C 59,3 % H 2,8 % N 8,6 %

Gefunden: C 60,2 % H 2,9 % N 8,8 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3450w, 1611m, 1590m, 1564m, 1541m, 1497s, 1460vs, 1440m, 1341vs, 1286vs, 1257s, 1195vs, 1151s, 1138m, 1116m, 1065w, 998s, 938m, 876m, 841m, 820s, 759m, 750vs, 677s, 658m, 645w, 556s, 516m, 498s, 476m, 432m

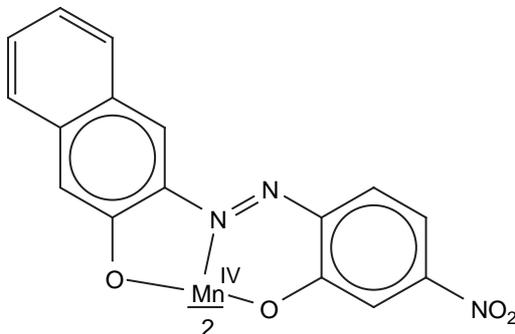
MS (FD) m/z (Int. / %): 647 (42) [M⁺]

Isotopenmuster m/z (Int. / %): Berechnet: 647 (100), 648 (38), 649 (72), 650 (25), 651 (15)

Gefunden: 647 (42), 648 (15), 649 (100), 651 (34)

Magn. Moment $\mu_{\text{eff.}} = 3,73\mu_{\text{B}}$ (297 K).

6.3.3.7 Synthese von **5d** (Bis[1-(2-Hydroxy-4-nitrophenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), $Mn(4-NO_2-nazp)_2 \times 2H_2O$)



Man löst 2,5 mmol $H_2(4-NO_2-nazp)$ (0,77 g) in 50 ml Methanol. Zu der Lösung werden unter kräftigem Rühren langsam 0,92 mmol Mangan(III)-acetat Dihydrat (0,25 g) gegeben und für 2 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nachdem sich der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt hat wird er noch für weitere 2 Tage an Luft belassen, wonach ein Niederschlag über eine Fritte Porosität 4 abfiltriert werden kann. Das schwarze Produkt wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute 0,4 g (57 % d. Th.)

CHN-Analyse ($C_{32}H_{18}N_6O_8Mn \times 2H_2O$ 705,50 g mol⁻¹)

Berechnet: C 54,5 % H 3,1 % N 11,9 %

Gefunden: C 54,8 % H 3,1 % N 11,2 %

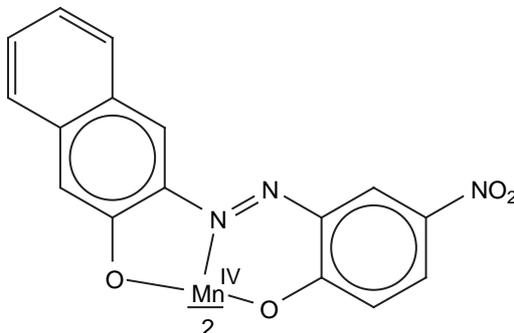
AAS (279,5 nm): Berechnet: Mn 7,8 %

Gefunden: Mn 7,2 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 3435vs, 3065m, 1609w, 1590s, 1520vs, 1500s, 1464s, 1442m, 1431vs, 1370w, 1337vs, 1326m, 1273vs, 1241s, 1211vs, 1153vs, 1101m, 1068s, 997vs, 949m, 898s, 870m, 829m, 818vs, 783w, 754s 741w, 673m, 643m, 590w, 565m, 506s, 478m, 425s

Magn. Moment $\mu_{eff} = 3,88\mu_B$ (297 K).

6.3.3.8 Synthese von **5e** (Bis[1-(2-Hydroxy-5-nitrophenylazo)-2-naphtholato(2-)]-mangan(IV), $Mn(5-NO_2-nazp)_2$)



Man löst 3,40 mmol $H_2(5-NO_2-nazp)$ (1,04 g) in 50 ml Methanol. Zu dieser Lösung werden unter kräftigem Rühren langsam 1,2 mmol Mangan(III)-acetat Dihydrat (0,31 g) gegeben und für 2 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nachdem sich der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt hat wird der entstandene Niederschlag über eine Fritte Porosität 4 abfiltriert. Das schwarze Produkt wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute 0,8 g (100 % d. Th.)

CHN-Analyse ($C_{32}H_{18}N_6O_8Mn$ 669,47 g mol⁻¹)

Berechnet: C 57,4 % H 2,7 % N 12,6 %

Gefunden: C 57,1 % H 3,0 % N 12,4 %

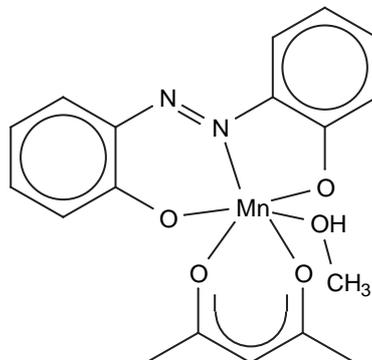
AAS (279,5 nm): Berechnet: Mn 8,2 %

Gefunden: Mn 7,9 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 3432vs, 3090m, 1610w, 1588vs, 1542m, 1499vs, 1465vs, 1455m, 1442m, 1406m, 1372w, 1326s, 1288vs, 1262s, 1208vs, 1174m, 1152vs, 1123s, 1101m, 1071s, 999s, 959s, 883s, 852m, 825vs, 752vs, 724m, 688w, 671s, 654m, 646w, 613w, 557m, 526m, 516m, 501vs, 475w, 454vs, 424vs

Magn. Moment $\mu_{eff.} = 3,96\mu_B$ (296 K).

6.3.3.9 *Synthese von 6 (Acetylacetonato-2,2'-dihydroxyazo-benzolato(2-)-methanol-mangan(III), Mn(azp)(acac)(MeOH)*



Die Verbindung wird in Anlehnung an eine ähnliche Vorschrift^[38] dargestellt. Man löst 1,0 mmol 2,2'-Dihydroxyazobenzol (0,21 g) in 50 ml Methanol und gibt 1,0 mmol Tris[acetylacetonato(-)]mangan(III) (0,35 g) zu, wobei die Farbe der Lösung von gelb nach violett umschlägt. Nach 3 h Sieden läßt man den Ansatz abkühlen. Das Produkt wird über eine Fritte Porosität 4 abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 0,3 g (80 % d. Th.)

CHN-Analyse (C₁₈H₁₉N₂O₅Mn 398,30 g mol⁻¹)

Berechnet: C 54,3 % H 4,8 % N 7,0 %

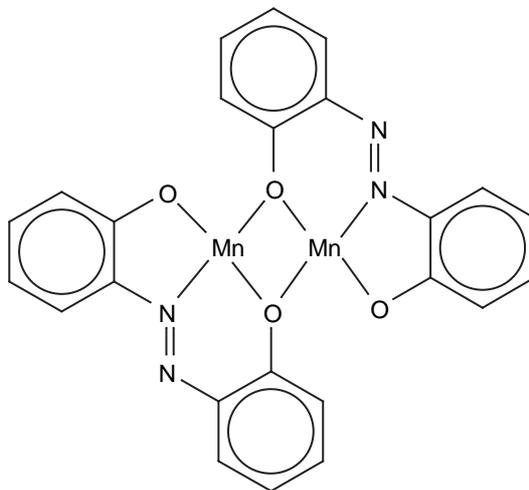
Gefunden: C 54,3 % H 4,8 % N 7,1 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3433w, 3142m, 1584vs, 1536w, 1523vs, 1469vs, 1447m, 1383vs, 1326s, 1305vs, 1283s, 1260s, 1251vs, 1236m, 1214s, 1178m, 1150s, 1141vs, 1121vs, 1038m, 1028vs, 926vs, 879s, 847vs, 806m, 788m, 750vs, 671s, 636s, 572w, 554w, 538vs, 498m, 484w, 444m, 409m

MS (EI 70 eV) m/z (Int. / %): 154 (100) [(acac)Mn⁺⁺], 366 (21) [M⁺⁺]

Magn. Moment $\mu_{\text{eff.}} = 4,96\mu_{\text{B}}$ (298 K).

6.3.3.10 Synthese von **7** (*Di-μ-Oxo-bis*{[2,2'-dihydroxyazobenzolato(2-)]-mangan(II)}, Mn_2azp_2)



Die Synthese von Mn_2azp_2 wurde mit Hilfe der Schlenktechnik unter Ausschluß von Luft unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Man löst 7,00 mmol 2,2'-Dihydroxyazobenzol (1,50 g) in 300 ml Ethanol. Unter Rühren werden 7,00 mmol Mangan(II)-acetat Tetrahydrat (1,72 g) zugegeben und für 2 h zum Sieden erhitzt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird über eine Fritte Porosität 4 filtriert und mit Ethanol gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum über *di*-Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 2,2 g, 59% d. Th.).

CHN-Analyse ($C_{24}H_{16}N_4O_4Mn_2$ 534,30 g mol⁻¹)

Berechnet: C 52,2 % H 3,3 % N 10,1 %

Gefunden: C 52,6 % H 2,5 % N 10,1 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 3415vs, 3057vs, 2607m, 2388w, 1932m, 1795w, 1596vs, 1568m, 1553m, 1539m, 1469vs, 1386vs, 1322s, 1303m, 1282vs, 1238vs, 1215s, 1176s, 1145vs, 1122s, 1105w, 1032s, 939s, 878s, 871m, 837vs, 788m, 743vs, 640s, 613s, 587m, 558w, 542vs, 505s, 470s, 441m

MS (FAB⁺, NBA) m/z (Int. / %): 534 (16) [M^{+}], 267 (62) [(azp)MnH⁺], 214 (8) [H_2azp^{+}], 51 (100) [$C_4H_3^{+}$]

6.4 Katalytische Untersuchungen

Die katalytischen Oxidationen wurden entweder bei Raumtemperatur (19 °C - 22 °C, typ. 20 °C) oder bei – 20 °C bzw. – 40 °C durchgeführt. Temperiert wurde mit einem Colora Ultra-Kryostat der Firma Colora GmbH (Lorch). In allen Experimenten wurden der jeweilige Mangan-Komplex, der Co-Katalysator und das Substrat im Lösungsmittelgemisch (Dichlormethan / Methanol 1:1 oder Chloroform / Methanol 2,5:1) gelöst und evtl. n-Okтан als interner Standard zugegeben. Bei den Untersuchungen an *cis*-Cycloocten brauchte kein Standard zugegeben werden, da das Handelsprodukt immer ca. 5 % Cyclooctan enthielt, das als Standard fungieren kann. Bevor die Reaktion durch Zugabe des Oxidationsmittels gestartet wird, wird ein Chromatogramm aufgenommen. Nach Zugabe des Oxidationsmittels werden aliquote Teile von 1 µl mit einer Mikroliter-Spritze (Hamilton, Bonaduz, Schweiz) dem Ansatz entnommen und in den GC injiziert. Die Umsätze der Katalysereaktion wurden anhand der prozentualen Abnahme des Eduktpeaks bestimmt. In allen untersuchten Fällen konnte die Abnahme der Edukt-Peakfläche mit der Zunahme der Produkt-Peakfläche bzw. der Summe der Produkt-Peakflächen sehr gut korreliert werden. Der Gehalt des Wasserstoffperoxids (30 % Perhydrol[®] Merck, Darmstadt) wurde manganometrisch gegen 0,1 N Kaliumpermanganat-Lösung ermittelt. Der Gehalt der Lösung wurde so zu 30,6 % bestimmt. Der Konzentration der Vorratlösung wurde in unregelmäßigen Intervallen kontrolliert.

Bei den bei Raumtemperatur ausgeführten Reaktionen wurden die Umsätze nach einer Reaktionszeit von 45 min bestimmt. Messungen nach 60 min und nach 90 min zeigten keine weitere Steigerung des Umsatzes. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß unter diesen Bedingungen die Reaktion nach spätestens 45 min zum Stillstand gekommen ist. Im Gegensatz zu den Messungen bei tiefer Temperatur wurde das Wasserstoffperoxid (30 %) langsam zugetropft. Um eine reproduzierbare langsame Zugabe (25 µmol/s) zu realisieren, wurde ein umgebauter Dosimat von Schott, Mainz verwendet. Die Gesamtumsätze der bei – 20 °C durchgeführten Oxidationsreaktionen wurden, sofern nicht anders vermerkt, nach 300 min Reaktionszeit bestimmt. Die Reaktionen wurden in 20 ml Lösemittel durchgeführt.

6.4.1 Katalytische Oxidation von coe bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ - kinetische Beschreibung der Reaktion

Das Katalysagemisch enthielt $25\text{ }\mu\text{mol}$ des Komplexes **2** (12 mg), $0,200\text{ mmol}$ Imidazol (13,6 mg), $0,500\text{ mmol}$ coe (55,1 mg) und $3,00\text{ mmol}$ H_2O_2 ($300\text{ }\mu\text{l}$ Perhydrol[®]) in 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Resultate sind in Abbildung 16 dargestellt.

6.4.2 Variation des Substrats der Katalysereaktion

Wie in Tabelle 3 gezeigt wurden die Oxidationsreaktionen mit Katalysatorbelastungen von 1:20 bzw. 1:39 bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Alle Ansätze enthielten neben dem Katalysator **2** ($13\text{ }\mu\text{mol}$ (6,2 mg) bzw. $25\text{ }\mu\text{mol}$ (12 mg) noch $0,500\text{ mmol}$ des jeweiligen Olefins (coe 55,1 mg, Cyclohexen 41,1 mg, Styrol 52,1 mg, α -Methylstyrol 59,1 mg, 1,1-Diphenylethylen 90,1 mg, Norbornen 47,1 mg) $0,200\text{ mmol}$ Imidazol (13,6 mg) und $3,00\text{ mmol}$ H_2O_2 ($300\text{ }\mu\text{l}$ Perhydrol[®]) in 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 oder 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1. Die Oxidation von coe, Cyclohexen, Norbornen führt selektiv zu den entsprechenden Epoxiden. Die Oxidation von Styrol, α -Methylstyrol oder 1,1-Diphenylethylen ergibt ein Produktgemisch der entsprechenden Epoxide und Aldehyde etwa im Verhältnis 1:1.

6.4.3 Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von **2-2b**, **5-5e** und **3**

Alle Ansätze enthielten $13\text{ }\mu\text{mol}$ der Mangan-Komplexe (**2** 6,2 mg, **2a** 6,6 mg, **2b** 7,7 mg, **5** 7,5 mg, **5a** 7,9 mg, **5b** 9,0 mg, **5c** 8,4 mg, **5d** 9,2 mg, **5e** 8,7 mg, **3** 6,2 mg) und $0,500\text{ mmol}$ coe (55,1 mg, Katalysatorbelastung 1:39) sowie $0,200\text{ mmol}$ Imidazol (13,6 mg) und $3,00\text{ mmol}$ H_2O_2 ($300\text{ }\mu\text{l}$ ml Perhydrol[®]) in 20 ml Chloroform / Methanol 2,5:1. Die Umsätze wurden in der Regel nach 300 min bestimmt. Eine Ausnahme bildet hier die Reaktion mit dem Komplex **5c**. Nach 300 min waren nur 22 % Umsatz erzielt. Nachdem der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gestanden hat, wurden 48 % Umsatz bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

6.4.4 Variation der Katalysatorkonzentration

Die Versuche zur Variation der Katalysatorkonzentration wurden bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $0,500\text{ mmol}$ coe (55,1 mg), $0,200\text{ mmol}$ Imidazol (13,6 mg), $3,00\text{ mmol}$ Wasserstoffperoxid ($300\text{ }\mu\text{l}$

Perhydrol[®]) in 20 ml Dichlormethan/Methanol 1:1 durchgeführt. Der Umsatz wurde als Funktion der Zeit in Gegenwart von 2,0 μmol (1,0 mg), 4,0 μmol (1,9 mg), 8,0 μmol (3,8 mg), 13 μmol (6,2 mg), 25,0 μmol (12,0 mg) und 50,0 μmol (24,0 mg) des Komplexes **2** bestimmt (Abbildung 21).

6.4.5 Versuche mit *in situ* generierten Katalysatoren

Für die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität bei *in situ* Synthese der Katalysatoren wurde zunächst der eingewogene Ligand in etwas Lösemittel gelöst, dann Mangan(III)-acetat Dihydrat, Imidazol und coe zugegeben und mit Chloroform / Methanol 2,5:1 auf 20 ml verdünnt. Alle Reaktionen zur Untersuchung der Aktivitäten von *in situ* generierten Katalysatoren wurden mit 13,0 μmol Mangan(III)-acetat Dihydrat (3,49 mg) in Gegenwart von 0,200 mmol Imidazol (13,6 mg), 0,500 mmol coe (55,1 mg) und 3,00 mmol H₂O₂ (300 μl Perhydrol[®]) bei – 20 °C durchgeführt. Als Liganden wurden **1-1c**, **4-4e** sowie die in Abbildung 14 wiedergegebenen Schiff[®] schen Basen untersucht.

Bei Verwendung von 26,0 μmol **1** (5,57 mg) erzielt die Reaktion 83 % Umsatz (Abbildung 23). Bei 1:1 Stöchiometrie mit 13,0 μmol **1** (2,79 mg) werden 50 % Umsatz erreicht (Abbildung 24). Die gleiche Reaktion bei – 40 °C erzielt 48 % Umsatz. Die Resultate der Experimente mit **1-1c**, **4-4e** sowie die in Abbildung 14 wiedergegebenen Schiff[®] schen Basen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Zum Vergleich wurde die katalytische Oxidationsreaktion mit den Verbindungen **6** (13 μmol , 5,2 mg), **7** (6,5 μmol , 3,5 mg) und **8** (6,5 μmol , 3,5 mg) durchgeführt.

6.4.6 Variation von Art und Konzentration des Co-Katalysators

Die Abhängigkeit des Umsatzes der katalytischen Oxidationsreaktion von der Konzentration des Co-Katalysators wurde bei 13 μmol (0,89 mg), 50 μmol (3,4 mg), 0,10 mmol (6,8 mg), 0,200 mmol (13,6 mg) und 0,400 mmol (27,2 mg) Imidazol mit 13 μmol **2** (6,2 mg), 0,500 mmol coe (55,1 mg), 3,00 mmol H₂O₂ (300 μl Perhydrol[®]) (in 20 ml CHCl₃ / CH₃OH 2,5:1 bei – 20 °C bestimmt (Abbildung 28).

Bei Raumtemperatur wurde die Abhängigkeit des Umsatzes von der Menge des zugegebenen Co-Katalysators bei 50 μmol (3,4 mg), 0,10 mmol (6,8 mg), 0,200 mmol (13,6 mg), 0,500 mmol (34,0 mg), 1,00 mmol (68,1 mg), 2,00 mmol (0,136 g), 3,00 mmol (0,204 g),

4,00 mmol (0,272 g) und 8,00 mmol (0,545 g) bestimmt (25 μmol **2** (12 mg), 0,500 mmol coe (55,1 mg), 3,0 mmol H_2O_2 (0,3 ml Perhydrol[®], 25 $\mu\text{mol/s}$ in 20 ml CH_2Cl_2 / CH_3OH 1:1). Die Resultate sind in Abbildung 29 dargestellt.

Versuche zur Variation der als Co-Katalysator eingesetzten Substanzen wurden bei Raumtemperatur und bei -20 °C in 20 ml Dichlormethan/Methanol 1:1 oder 20 ml Chloroform/Methanol 2,5:1 mit 13 μmol (6,2 mg) und 25 μmol (12 mg) **2** durchgeführt. Es wurden jeweils 0,500 mmol coe (55,1 mg) und 0,2 mmol der jeweils als Co-Katalysator eingesetzten Substanz mit 3,00 mmol H_2O_2 (300 μl Perhydrol[®]) verwendet. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tabelle 6.

6.4.7 Variation der H_2O_2 -Konzentration

Der Umsatz der katalytischen Oxidationsreaktion mit **2** / Imidazol wurde bei Raumtemperatur mit 0,50 mmol (50 μl Perhydrol[®]), 1,00 mmol (100 μl Perhydrol[®]), 2,00 mmol (200 μl Perhydrol[®]), 3,00 mmol (300 μl Perhydrol[®]), 6,00 mmol (600 μl Perhydrol[®]) und 10,00 mmol H_2O_2 (1000 μl Perhydrol[®]) in Gegenwart von 25 μmol **2** (12 mg), 0,200 mmol Imidazol (13,6 mg) und 0,500 mmol coe (55,1 mg) in 20 ml CH_2Cl_2 / CH_3OH 1:1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 zusammengefasst.

Die Untersuchungen bei -20 °C wurden ebenfalls in 20 ml Dichlormethan/Methanol 1:1 mit 25 μmol **2** (12 mg), 0,200 mmol Imidazol (13,6 mg) und 0,500 mmol coe (55,1 mg) mit 0,50 mmol (50 μl Perhydrol[®]), 1,00 mmol (100 μl Perhydrol[®]) und 3,00 mmol (300 μl Perhydrol[®]) durchgeführt. Die Resultate zeigt Abbildung 31.

6.4.8 Katalytische Oxidation bei sehr langsamer Zugabe des H_2O_2

Zu einer Lösung von 25 μmol **2** (12 mg), 0,200 mmol Imidazol (13,6 mg), 0,500 mmol coe (55,1 mg) in 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 werden 0,50 mmol H_2O_2 (50 μl Perhydrol[®]) zugegeben und nach 45 min der Umsatz bestimmt. Insgesamt werden nun weitere 2,50 mmol H_2O_2 mit 0,5 mmol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{h}$ über einen Zeitraum von 6 h zugegeben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt.

6.4.9 Variation der Substratstoffmenge

Die Experimente zum Einfluß unterschiedlicher Substratmengen auf die katalytische Oxidationsreaktion wurde bei -20 °C in 20 ml Chloroform / Methanol 2,5:1 mit $13\text{ }\mu\text{mol}$ $\text{Mn}(\text{azp})_2$ (6,2 mg), 0,200 mmol Imidazol (13,6 mg) und 3,00 mmol H_2O_2 (300 μl Perhydrol[®]) durchgeführt. Der Umsatz wurde als Funktion der Zeit mit 0,200 mmol (22,0 mg), 0,500 mmol (55,1 mg) und 1,00 mmol (0,110 g) coe bestimmt und die aus Umsatz und eingesetzter Stoffmenge berechnete TON gegen die Zeit aufgetragen. Die Resultate sind in Abbildung 32 aufgetragen.

Bei 20,0 mmol coe (2,20 g) wird eine TON von 120 erzielt (andere Parameter wie oben).

6.4.10 Experiment zum Reaktionsabbruch durch Verbrauch des Katalysators

In 20 ml Dichlormethan / Methanol 1:1 werden $2,0\text{ }\mu\text{mol}$ **2** (1,0 mg), 0,200 mmol Imidazol (13,6 mg) und 0,500 mmol coe (55,1 mg) gelöst und bei -20 °C $3,00\text{ }\mu\text{mol}$ H_2O_2 (300 μl Perhydrol[®]) zugegeben. Nach 90 min wird keine Zunahme des Umsatzes beobachtet. Nun werden weitere $2,0\text{ }\mu\text{mol}$ **2** (1,0 mg) zugegeben. Die Reaktion startet erneut und läuft weiter, bis 23 % Umsatz erzielt sind (Abbildung 35).

6.4.11 ESR-spektroskopische Reaktionskontrolle

$25\text{ }\mu\text{mol}$ **2** (12 mg), 0,200 mmol Imidazol (13,6 mg), 0,500 mmol coe (55,1 mg) werden in 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 gelöst und auf -20 °C gekühlt. Eine Probe dieser Lösung wird in flüssigem Stickstoff als Glas gefroren und bei 10 K im X-Band ESR-Spektrometer untersucht. Die Probe wird nach der Messung dem Ansatz wieder zugegeben und die Reaktion durch Zugabe von 3,00 mmol H_2O_2 (300 μl Perhydrol[®]) gestartet. Nach 25 min und nach 90 min werden weitere Proben analog der ersten untersucht. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 36 wiedergegeben.

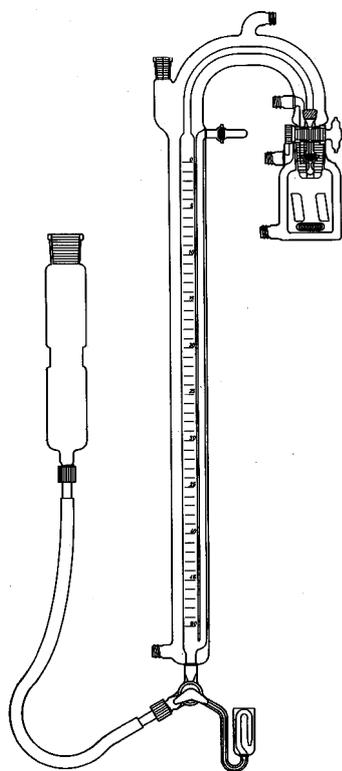
6.4.12 UV/Vis-spektroskopische Reaktionskontrolle

Zur Aufnahme der Elektronenanregungsspektren im Verlauf der katalytischen Oxidationsreaktion wurde das UV/Vis-Spektrometer mit einer Küvette mit Kühlmantel ausgestattet und mit einem Cryostaten auf -50 °C abgekühlt.

Die katalytische Oxidationsreaktion wurde mit 13 μmol **2** (6,2 mg), 0,200 mmol Imidazol (13,6 mg), 0,500 mmol coe (55,1 mg), 3,00 mmol H_2O_2 (300 μl Perhydrol[®]) in 20 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Vom Katalyseansatz wurden mit Hilfe einer Eppendorf Pipette aliquote Probemengen (0,5 ml) entnommen und im auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ auf Trockeneis gekühlten Lösungsmittelgemisch (9,5 ml $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 2,5:1) verdünnt ($3 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) und die Reaktion so gestoppt (bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ läuft die Epoxidierungsreaktion sehr langsam). Von den verdünnten Proben wurden im Bereich zwischen 260 nm und 900 nm bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ Elektronenanregungsspektren aufgenommen. Am Beginn wird das Spektrum durch Banden bei $\lambda = 660\text{ nm}$ ($\epsilon = 4200\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), $\lambda = 480\text{ nm}$ ($\epsilon = 20000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), $\lambda = 380\text{ nm}$ ($\epsilon = 28300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und $\lambda = 340\text{ nm}$ ($\epsilon = 27000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) bestimmt. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 37 dargestellt.

6.5 Experimente zur katalytischen Disproportionierung von H_2O_2

Zur zeitabhängigen Messung des Sauerstoffvolumens während der Epoxidierung, wurde eine modifizierte Mikro-Hydrierapparatur nach *Marhan* verwendet (Abbildung 44).



Während der Gasentwicklung im thermostatisierten Reaktionsgefäß wurde mit Hilfe des Überdruckausgleichsbehälters (im Bild links) der hydrostatische Druck der verdrängten Flüssigkeitssäule kompensiert. Als Sperrflüssigkeit wurde zuvor mit Sauerstoff gesättigtes, entmineralisiertes Wasser verwendet. Die Gasentwicklung wurde bei $+20\text{ }^\circ\text{C}$ sowie bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart von 13 μmol (6,2 mg) und 25 μmol (12 mg) $\text{Mn}(\text{azp})_2$ ($+20\text{ }^\circ\text{C}$) bzw. 13 μmol $\text{Mn}(\text{azp})_2$ ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) bestimmt.

Abbildung 44. Modifizierte Mikro-Hydrierapparatur nach *Marhan*.

Die Ansätze enthielten alle weiterhin 0,20 mmol Imidazol (13,6 mg), 0,500 mmol coe (55,1 mg), 3,00 mmol H₂O₂ (300 µl Perhydrol®) in 20 ml CH₂Cl₂/CH₃OH 1:1. Der Start der Reaktionen erfolgte durch Zugabe von Wasserstoffperoxid, das aus einer 1000 µl Spritze durch ein Septum schnell zum Ansatz zugegeben wurde. Die Resultate der Messungen zeigt Abbildung 33.

6.6 Durchführung der Untersuchungen zur Bleichreaktion von Morin

In einem thermostatisierten (20 °C) Gefäß werden in 150 ml entmin. Wasser 3,75 mg Morin Dihydrat (11,0 µmol) und 147 mg Natriumperborat Monohydrat (1,25 mmol) gelöst. Der pH-Wert dieser Lösung wurde durch Zudosieren von 0,1 M Natronlauge auf pH = 9,5 eingestellt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 0,75 ml der Mangan-Komplex-Lösung (50 ppm Mn) in Methanol bzw. Aceton gestartet, nachdem der Ansatz 6 Minuten durch die Apparatur gepumpt wurde.

Die Lösung wird während der Reaktion mit einer Kolbenpumpe ProMinent „Gamma/4/I“ durch eine Durchflussküvette gepumpt und über einen Zeitraum von 36 min an einem Perkin-Elmer Lambda 5 UV/Vis Spektrometer die Absorption bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ (λ_{max} von Morin) alle zwei Minuten gemessen und als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Der pH-Wert wird kontinuierlich während der Reaktion mit einem pH-Meter ProMinent „Dulcometer“ und einer pH-Glaselektrode „N61“ von Schott (Mainz) gemessen und durch Zugabe von Natronlauge bzw. Salzsäure bei pH = 9,5 konstant gehalten. Die prozentuale Entfärbung der Lösung wird nach

$$D(t) = \frac{E(t) - E(0)}{E(0)} \cdot 100 \quad (8)$$

berechnet. E(t) ist hierin die Extinktion zum Zeitpunkt (t), E(0) die Extinktion vor dem Start der Reaktion und D(t) die prozentuale Entfärbung zum Zeitpunkt t.

Die Resultate der bleichkatalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengefasst.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E.F. von Gorup-Besanez, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie für den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und für das Selbststudium*. 6. Aufl., 1876, Braunschweig: Verlag von Vieweg und Sohn.
- [2] F. Zocher, H. Trauthwein, T.H. Riermeier, U. Dingerdissen, *Chemie in unserer Zeit*, **2001**, 35, 238-249.
- [3] K. Faber, *Biotransformations in Organic Synthesis*. 3. Auflage 1997, Heidelberg: Springer.
- [4] T.H. Lowry, K.S. Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*. 1980, Weinheim: Verlag Chemie.
- [5] R. Hage, J. Kerschner, *Trends Inorg. Chem.*, **1998**, 5, 145-159.
- [6] V.L. Pecoraro, *Manganese Redox Enzymes*. 1. Aufl. 1992, New York: VCH Publishers Inc. 1-290.
- [7] J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1032.
- [8] C.L. Hill, B.C. Schardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6374-6375.
- [9] J.T. Groves, W.J. Kruper, R.C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6375-6377.
- [10] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2309-2320.
- [11] J.T. Groves, Myers, S. Richard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5791-5796.
- [12] W. Zhang, J.L. Loebach, S.R. Wilson, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2801-2803.
- [13] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 7345-7348.
- [14] E.N. Jacobsen, *Asymmetric Catalytic Epoxidation of Unfunctionalized Olefins*, in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima, Editor. 1993, VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, New York, Cambridge. 159-202.
- [15] T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 140, 189-214.
- [16] T. Flessner, S. Soye, *J. Prakt. Chem.*, **1999**, 341, 436-444.
- [17] E.N. Jacobsen, *Fundamental and Applied Studies in Asymmetric Oxidation Catalysts*. in *Stereoselective Reactions of Metal-Activated Molecules*. H. Werner, J. Sundermayer, Editor, 1995. Würzburg: Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH.
- [18] T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, 113, 87-107.

- [19] E.G. Samsel, K. Srinivasan, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7606-7617.
- [20] T. Hamada, T. Fukuda, H. Imanishi, T. Katsuki, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 515-530.
- [21] D.A. Plattner, D. Feichtinger, J. El-Bahraoui, O. West, *Int.J. Mass Spectrom.*, **2000**, *195/196*, 351-362.
- [22] D. Feichtinger, D.A. Plattner, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1796-1798.
- [23] D. Feichtinger, D.A. Plattner, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *3*, 591-599.
- [24] R. Hage, J.E. Iburg, J. Kerschner, J.H. Koek, E.L.M. Lempers, R.J. Martens, U.S. Racherla, S.W. Russell, T. Swarthoff, M.R.P. van Vliet, J.B. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature*, **1994**, *369*, 637-639.
- [25] A.E. Comyns, *Nature*, **1994**, *369*, 609.
- [26] M. Verrall, *Nature*, **1994**, *369*, 511.
- [27] V.C. Quee-Smith, L. DelPizzo, S.H. Jureller, J.L. Kerschner, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6461-6465.
- [28] B.C. Gilbert, N.W.J. Kamp, J.R.L. Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1998**, 1841-1843.
- [29] S. Dutta, P. Basu, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4031-4037.
- [30] B. Dingwerth, Diplomarbeit, *Heinrich-Heine-Universität*, **1996**
- [31] G. Wittke, *Farbstoffchemie*. 2. Aufl. 1984, Studienbücher Chemie, Frankfurt a.M., Berlin, München, Aarau, Salzburg: Diesterweg Salle Sauerländer.
- [32] G. Schetty, *Helv. Chim. Acta*, **1970**, *53*, 1437-1459.
- [33] H. Zollinger, *Azo Dyes and Pigments*, in *Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. 1987, VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim.
- [34] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*. Vol. I. 1994, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [35] D.K. Gosser, Jr., *Cyclic Voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*. 1994, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [36] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. 1980, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons.
- [37] A. Streitwieser, Jr., C.H. Heathcock, *Organische Chemie*. 2. Aufl. 1990, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [38] W. Banße, E. Ludwig, E. Uhlemann, E. Hahn, Th. Lügger, A. Lehmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, *621*, 1483-1488.

- [39] F. Maggio, T. Pizzino, V. Romano, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1974**, *10*, 1005-1008.
- [40] M. Consiglio, F. Maggio, T. Pizzino, V. Romano, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1978**, *14*, 135-137.
- [41] Houben-Weyl, *Methoden in der organischen Chemie*. 4. Aufl., Vol. 11/2. 1958, Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- [42] P. Pietikäinen, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 941-944.
- [43] W.R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1870-1871.
- [44] E.N. Jacobsen, W. Zhang, M.L. Güler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6703-6704.
- [45] M. Palucki, N.S. Finney, P.J. Pospisil, M.L. Güler, T. Ishida, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 948-954.
- [46] B.C. Schardt, F.J. Hollander, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3964.
- [47] J.A. Smegal, B.C. Schardt, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3510-3515.
- [48] K. Srinivasan, S. Perrier, J.K. Kochi, *J. Mol. Catal.*, **1986**, *36*, 297-317.
- [49] J. Skarzewski, A. Gupta, A. Vogt, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1995**, *103*, L63-L68.
- [50] E.N. Jacobsen, L. Deng, Y. Furukawa, L.E. Martinez, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 4323-4334.
- [51] D.R. Lide (Editor), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 72. Aufl. 1991-1992, Boca Raton: CRC Press.
- [52] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*. 1. Aufl. 1988, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- [53] J.P. Collman, A.S. Chlen, T.A. Eberspacher, M. Zhong, J.I. Braumann, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4625-2629.
- [54] A.M. d'A. Rocha Gonsalves, R.A.W. Johnstone, M.M. Pereira, J. Shaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1991**, 645-649.
- [55] P. Battioni, J. P. Renaud, J. F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8462-8470.
- [56] E. Guilmet, B. Meunier, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 2449-2452.
- [57] I. Nakanishi, S. Fukuzumi, J.-M. Varbe, R. Guilard, K.M. Kadish, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1557-1562.
- [58] P.L. Anelli, S. Banfi, F. Montanari, S. Quici, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 779-780.
- [59] D.L. Hughes, G.B. Smith, J. Liu, G.C. Dezeny, C.H. Senanayake, R.D. Larsen, T.R. Verhoeven, P.J. Reider, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 2222-2229.

- [60] A. Thellend, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1035.
- [61] P. Pietikäinen, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4319-4326.
- [62] S. Banfi, A. Maiocchi, F. Montanari, S. Quici, *Gazz. Chim. Ital.*, **1990**, *120*, 123.
- [63] A. Berkessel, M. Frauenkorn, T. Schwenkreis, A. Steinmetz, G. Baum, D. Fenske, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, *113*, 321-342.
- [64] A. Berkessel, M. Frauenkorn, T. Schwenkreis, A. Steinmetz, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1997**, *117*, 339-346.
- [65] E. Baciocchi, T. Boschi, C. Galli, A. Lapi, P. Tagliatesta, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 4497-4502.
- [66] D. Mansuy, *Pure & Appl. Chem.*, **1987**, *59*, 759-770.
- [67] F.G. Doro, J.R.L. Smith, A.G. Ferreira, M.D. Assis, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2000**, *164*, 97-108.
- [68] R. Irie, N. Hosoya, T. Katsuki, *Synlett*, **1994**, 255-256.
- [69] B. Meunier, *Chemical Reviews*, **1992**, *92*, 1411-1456.
- [70] D.D. Perrin (Editor), *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution: Supplement 1972*. 1972, London: Butterworth & Co. (Publishers) Ltd.
- [71] A. Thellend, P. Battioni, W. Sanderson, D. Mansuy, *Synthesis*, **1997**, 1387-1388.
- [72] J. Oakes, P. Gratton, I. Weil, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1997**, 3805-3809.
- [73] G.R. Hodges, J.R. Lindsay-Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1943-1952.
- [74] E. Pedersen, H. Toftlund, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 1603.
- [75] J.C. Hemper, L.O. Morgan, W.B. Lewis, *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 2064.
- [76] L.S. Singer, *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*, 379.
- [77] J.W. Timberlake, J.C. Stowell, *Preparative Procedures*, in *The Chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups*, S. Patai, Editor. 1975, John Wiley & Sons: London. S. 69-107.
- [78] S.W. Tam, *Mass spectra of hydrazo, azo and azoxy compounds*, in *The Chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups*, S. Patai, Editor. 1975, John Wiley & Sons: London. S. 109-127.
- [79] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. 1988, Berlin, New York: Walter de Gruyter.
- [80] R. Krishnan, S. Vancheesan, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1999**, *142*, 377-382.

-
- [81] Autorenkollektiv, *Organikum*. 1988, Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- [82] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano,, *Techniques of Chemistry, Vol. 2: Organic Solvents*. 4. Aufl. Vol. 2. 1986, New York: Wiley & Sons.
- [83] M.N. Bhattacharjee, M.K. Chaudhuri, D.T. Khathing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 669-670.
- [84] E. Ludwig, H. Hefele, U. Schilde, E. Uhlemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 346-352.
- [85] F.E. Mabbs, D.J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*. 1973, Chapman & Hall: London.
- [86] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit*, **1981**, 15, 62-67.
- [87] J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 823-916.