

Thema 1

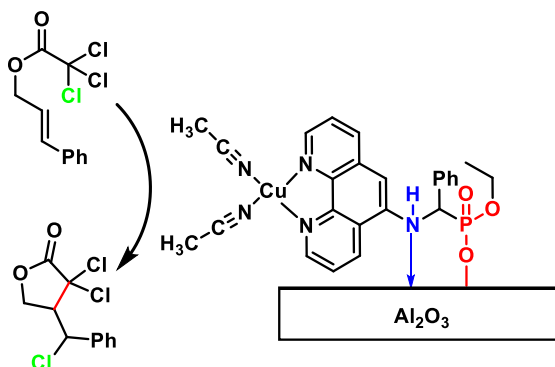
Auf γ -Alumina immobilisierte Kupferkomplexe von 1,10-Phenanthrolinliganden mit einer α -Aminophosphonatgruppe im Rückgrat des Liganden sind gute Katalysatoren für gängige Atomtransfer-Radikalreaktionen wie beispielsweise die Cyclisierung von tosyl-geschützten halogenierten Allylamiden (siehe Abbildung).

1a: Synthese und Katalyse

Der etablierte Katalysator wird für die Umsetzung weiterer Cyclisierungs- und Additionssubstrate eingesetzt, um die Anwendbarkeit für komplexe Synthesen zu testen. Außerdem werden die Kupferkomplexe auf weiteren Trägermaterialien wie mesoporösem Alumina und Titandioxid immobilisiert und die katalytische Aktivität dieser Katalysatoren mit dem etablierten Katalysator verglichen.

1b: Analytik

Die genaue Oberflächenstruktur der immobilisierten Katalysatoren wird vor und nach der Reaktion mithilfe von fortgeschrittenen Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie, der Festkörper UV/Vis- und IR-Spektroskopie sowie mit Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Hierdurch können Informationen über die Prozesse während der Immobilisierung sowie bei der Katalyse und folglich auch der Katalysatorstabilität und Zusammenhänge zwischen Struktur und Aktivität getroffen werden.



Thema 2

Kupferkomplexe des vierzähligen Liganden Trispyridylmethylamin (TPMA) sind besonders aktive Katalysatoren für Atomtransfer-Radikalreaktionen. Allerdings nimmt diese Aktivität bei Verwendung eines immobilisierten TPMA-Liganden mit einer ligandnahen Ankergruppe deutlich ab.

Auf Basis von 2-Aminomethyl-TPMA lässt sich jedoch durch Kopplung mit Triethoxysilylpropylisocyanat (Abbildung) ein immobilisierbarer Ligand mit längerem Linker synthetisieren, was eine höhere katalytische Aktivität verspricht.

Durch die Siloxan-Ankergruppe lässt sich dieser Ligand leicht auf unterschiedlich strukturierten Silica-Materialien immobilisieren. Die Aktivität der auf diese Weise erzeugten, heterogenisierten Kupferkatalysatoren kann dann in verschiedenen Cyclisierungs- und Additionstestreaktionen untersucht werden.

