

*Mechanismus der Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch Arsonsäuren
und fluorierte Alkohole: Theorie und Experiment*

Jens Arne Adrio

Kurzzusammenfassung:

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine kombinierte experimentelle und theoretische Untersuchung der Mechanismen von Epoxidierungsreaktionen mit Wasserstoffperoxid durchgeführt. Die katalytische Aktivität von 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP) in der Olefinepoxidierung mit H_2O_2 konnte auf die ausgeprägte H-Brückendonorfähigkeit des fluorierten Alkohols zurückgeführt werden. Zunächst wurden Struktur motive der Konformation und der Selbstaggregation identifiziert, die für die hohe H-Brückendonorfähigkeit von HFIP in der flüssigen Phase verantwortlich sind. Mittels quantenchemischer Simulationen wurde ein Modell für den Reaktionsmechanismus erstellt. Dieses zeigte eine hohe Korrelation mit den experimentellen Befunden und erlaubte eine eindeutige elektronische Charakterisierung der Sauerstoffübertragung als konzertierten, dipolaren Prozess. Für die katalytische Aktivität von Arsonsäuren in der Olefinepoxidierung mit H_2O_2 konnten intermediär gebildete Perarsonsäure und Arsadioxirane als Sauerstoff-übertragende Spezies verantwortlich gemacht werden. Ihre Bildung erfolgt über einen nukleophilen Additions-/Eliminierungsmechanismus. Das synergetische Zusammenspiel von Arsonsäure und HFIP als Lösungsmittel konnte auf eine bevorzugte Bildung der Perarsonsäure und eine Aktivierung dieses Intermediates zur Sauerstoffübertragung auf ein Olefin zurückgeführt werden.