

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue mechanistische Erkenntnisse über die *Juliá-Colonna*-Epoxidierung gewonnen. Modellstudien zeigten, dass die Übertragung der chemischen Eigenschaften des *N*-Terminus einer α -Helix auf ein Templat wie die Cholsäure **21** neue Katalysatoren für die *Juliá-Colonna*-Reaktion liefern kann. Die dargestellten Cholsäurederivate waren in der Lage, die Epoxidierung von Chalkon **1** mit einem Enantiomerenüberschuss von bis zu 36 % zu katalysieren. Die durchgeführten NMR-Studien an Hexa-*L*-Leucin gelöst in DMSO lieferten erste NMR-spektroskopische Ergebnisse zur katalytisch aktiven Spezies der *Juliá-Colonna*-Epoxidierung. Es konnte gezeigt werden, dass bereits Hexa-*L*-Leucin eine bis 313 K stabile 3_{10} -helikale Konformation in Lösung besitzt. Anhand der in dieser Arbeit etablierten HR-MAS-NMR-spektroskopischen Vorgehensweise für die Untersuchung von Polyleucingelen war es erstmals möglich, eine Wechselwirkung von Chalkon **1** mit Poly-*L*-Leucin zu detektieren. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse machen es möglich eine Komplexierung des Wasserstoffperoxydanions an den *N*-Terminus der α -Helix als ersten Reaktionsschritt zu postulieren. Erst danach tritt eine verstärkte Wechselwirkung mit Chalkon **1** auf, welches anschließend über einen ternären Komplex enantioselektiv epoxidiert werden kann.

Abstract

This work offers new mechanistic insights in the *Juliá-Colonna*-epoxidation. The transfer of the chemical constitution of the α -helical *N*-unit of poly-*L*-leucine to a molecular template frame provides a new class of organo-catalysts for the *Juliá-Colonna* reaction. Therefore cholic acid derivatives were synthesized and applied to the epoxidation of chalcone. All derivatives accelerated the epoxidation-reaction and enantioselectivities up to 36 % ee were obtained. For the first time, solution state and HRMAS-NMR spectroscopic studies of the catalytically active species in the *Juliá-Colonna* reaction were accomplished. The shorter analogue hexa-*L*-leucine dissolved in DMSO adopts of a 3_{10} -helical conformation, stable up to 313 K. The studies on poly-*L*-leucine gels allowed the observation of chalcone poly-*L*-leucine interactions. The evaluation of the NMR data points towards a complexation of the hydroperoxide anion at the *N*-terminus of the α -helix. Subsequently, interaction with chalcone occurs which is epoxidized enantioselectively within a ternary complex.