

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden durch einen schrittweisen Aufbau zwei neuartige unsymmetrische, an Kieselsäuren angebundene, Salenliganden synthetisiert. Ausgehend von einem dieser Liganden wurden immobilisierte (Salen)Mn(III)- und (Salen)Co(III)-Katalysatoren hergestellt und in der asymmetrischen Epoxidierung von Olefinen bzw. der hydrolytischen kinetischen Racematspaltung von Epoxiden eingesetzt. Bei der Epoxidierung waren die Aktivität und die Selektivität des heterogenen Mangan-Komplexes nur geringfügig niedriger als die des homogenen Jacobsen-Katalysators. Nachteilig war jedoch, dass der heterogenisierte Katalysator bei einem wiederholten Einsatz schlechtere Leistungsmerkmale zeigte. Im Gegensatz zum Mangan-Komplex war die katalytische Aktivität des immobilisierten Kobalt-Komplexes nur sehr gering, was auf einen zu großen Abstand der katalytischen Zentren zurückgeführt wird.

Zusätzlich zur Herstellung der Salenliganden wurde die Anbindung eines P/P-Chelatliganden untersucht. Die Synthese dieses Liganden verlief allerdings nicht erfolgreich, was sich vermutlich mit der hohen Oxophilie des dreiwertigen Phosphors erklären lässt.

Zur Untersuchung der Produkte der Festphasenreaktionen wurden die HR-MAS-NMR- und die DRIFT-Spektroskopie verwendet, mit denen es, in Kombination mit der Synthese und Charakterisierung geeigneter Modellverbindungen, möglich war, äußerst detaillierte Strukturinformationen bezüglich der angebotenen Moleküle abzuleiten. Auch die neu entwickelte Methode des Auflöserns der modifizierten Kieselsäure in 20 %iger Natronlauge und die Messung hochaufgelöster NMR-Spektren an den erhaltenen Lösungen wurde mit großem Erfolg zur Identifizierung der Syntheseprodukte eingesetzt.

Zum Aufbau der genannten Liganden wurden hydrolysestabile SiC-Bindungen auf der Oberfläche der Kieselsäure generiert. Zu diesem Zweck wurde die Kieselsäure mit Thionylchlorid chloriert und danach mit Alkenylgrignardverbindungen umgesetzt. Nach einer Silanierung der noch vorhanden und erreichbaren Silanolgruppen mit Trimethylchlorsilan, wurde die alkenylierte Kieselsäure im nächsten Schritt mit 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol hydrosilyliert. Da nur eine SiH-Funktion des bifunktionellen Silans reagierte, konnte die verbliebene SiH-Funktion als Ausgangspunkt für die weiteren Modifizierungen herangezogen werden.

Zur Synthese der Salenliganden wurden mittels Hydrosilylierung 4-Vinylbenzylchlorid bzw. 3-*tert*-Butyl-2-hydroxy-5-vinyl-benzaldehyd angebunden. An die Benzylchlorid-funktionalisierte Kieselsäure wurden in einer nachfolgenden Umsetzung mit 3-*tert*-Butyl-2,5-dihydroxy-benzaldehyd ebenfalls die zur Synthese der Salenliganden notwendigen Benzaldehydfunktionen angebunden. Die beiden Benzaldehyd-Kieselsäuren ließen sich zum Abschluss der Reaktionsfolge durch Kondensationsreaktionen mit *trans*-1,2-Diaminocyclohexan und 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxy-benzaldehyd zu den Salen-funktionalisierten Kieselsäuren umsetzen.

Der Aufbau des P/P-Chelatliganden begann ebenfalls mit einer Hydrosilylierung der SiH-funktionalisierten Kieselsäure. Dabei wurde 2-Brom-1-methoxy-4-vinylbenzol erfolgreich mittels einer SiH-Addition angebunden. Allerdings ergab die anschließende Umsetzung der Bromfunktion mit *n*-Butyllithium und Diphenylchlorphosphan eine Vielzahl verschiedener Verbindungen, wobei das erwartete Produkt nur in geringer Menge entstanden ist.