

New Titanium-Salan and Salalen-Complexes in Oxidation Catalysis: Catalyst Development Based on Mechanistic Insights

Abstract

This work is divided into two parts: In the first part, new metal-complexes (V, Zn, Sn) of the *Berkessel*-salalen-ligand were synthesized and tested for activity in oxidation catalysis, which none of the complexes showed.

In the second part, two new catalysts for oxidation reactions were developed based on the mechanistic knowledge of the *Berkessel-Katsuki* epoxidation. A titanium-salan-catalyzed non-asymmetric epoxidation was developed. It was shown that both the titanium-salan- and titanium-salalen-catalyzed epoxidations show regioselectivity towards terminal double bonds in polyunsaturated substrates (regioselectivity of up to 49:1), while the titanium-salalen gave high diastereoselectivity, too (up to 32:1 *dr*). Two attempts to develop a Ti-catalyst with higher activity in asymmetric epoxidation were made. While the use of pentadentate salan-derived ligands was not successful, by introduction of a nitro-group into the *Berkessel* ligand, the activity was significantly increased, due to enhanced π -stacking. With the same nitro-salalen-ligand the activity of titanium-salalens in asymmetric hydroxylation could be increased. A method for asymmetric hydroxylation of tetralin and indane derivatives, which gave moderate yields (up to 64%) with high enantioselectivity (usually >91%*ee*), was developed.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit ist in zwei Teile aufgeteilt: Im ersten Teil wurden neue Metallkomplexe (V, Zn, Sn) des *Berkessel*-Salalen-Liganden hergestellt und auf ihre katalytische Aktivität in Oxidationsreaktionen untersucht. Keine katalytische Aktivität wurde beobachtet.

Im zweiten Teil wurden, basierend auf dem mechanistischen Verständnis der *Berkessel-Katsuki*-Epoxidierung, zwei neue Katalysatoren für Oxidationsreaktionen entwickelt. Eine Titan-Salan-katalysierte, nicht-asymmetrische Epoxidierung wurde entwickelt und es konnte gezeigt werden, dass sowohl die Titan-Salan-katalysierte als auch die Titan-Salalen-katalysierte Epoxidierung bei mehrfach ungesättigten Substraten eine Regioselektivität für terminale Doppelbindungen zeigen (Regioselektivität bis zu 49:1). Hohe Diastereoselektivitäten (bis zu 32:1 *dr*) konnten mit dem Titan-Salalen-Katalysator erzielt werden. Zwei Ansätze zur Entwicklung eines Titan-Katalysators mit höherer Aktivität in der asymmetrischen Epoxidierung wurden untersucht. Während die Verwendung eines pentadentaten, Salan-basierten Liganden nicht erfolgreich war, konnte durch die Derivatisierung des *Berkessel*-Liganden mit einer Nitro-Gruppe die katalytische Aktivität durch verstärktes π -stacking deutlich

erhöht werden. Mit dem Gleichen Nitrosalalenliganden konnte die Aktivität in der Titan-Salalen-katalysierten asymmetrischen, benzylichen Hydroxylierung erhöht werden. Eine Methode zur Hydroxylierung von Tetralin- und Indanderivaten, die moderate Ausbeuten (bis zu 64%) und hohe Enantioselektivität gibt (normalerweise >91%ee), konnte damit entwickelt werden.