

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Mechanismusvorschlag für die Ti-Salalen-katalysierte enantioselektive Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid erarbeitet. Anhand kinetischer Messungen konnte gezeigt werden, dass die sich zunächst in einem vorgelagerten Gleichgewicht ein aktiver Komplex in einer Reaktion des eingesetzten Katalysators mit Wasserstoffperoxid bildet. Von diesem ausgehend erfolgt die Epoxidierung, woraufhin die aktive Spezies durch einen schnellen Ligandenaustausch regeneriert wird. Durch spektroskopische und röntgenkristallographische Studien gelang es, die Konfiguration der aktiven Spezies zu bestimmen. Diese entsteht durch eine schnelle Öffnung der Peroxo-Brücke des Präkatalysators und anschließende langsame Umlagerung. Es wurde ein Sauerstoff-Transfer ausgehend von einem *end-on* koordinierten Hydroperoxo-Liganden vorgeschlagen, wobei dieser durch H-Brückenbindungen und eine n- π -Wechselwirkung gegenüber dem nukleophilen Angriff des Olefins aktiviert wird. Zusätzlich zu den Mechanistischen Untersuchungen wurden neue Liganden basierend auf Isophorondiamin, sowie chiralen Aminoalkoholen synthetisiert. Diese zeigten jedoch in der Ti-Salalen-katalysierten Epoxidierung von 1,2-Dihydronaphthalin keine Aktivität. Zu guter Letzt wurde für verschiedene Diaminocyclohexan-abgeleitete Liganden ein Struktur-Aktivitätsprofil erstellt. Dabei konnte gezeigt werden, dass elektronenziehende Substituenten an beiden Hälften des Liganden sich positiv auf die Aktivität des Katalysators auswirken, allerdings nur einen geringen Einfluss auf die Enantioselektivität besitzen. Diese wird vornehmlich durch die sterischen Eigenschaften des iminseitigen Substituenten beeinflusst.

Abstract

In this work, a mechanism for the titanium salalen catalyzed enantioselective epoxidation was proposed. Based on kinetic measurements, a pre-equilibrium was identified, during which the active catalyst is formed in a reaction of the pre-catalyst with hydrogen peroxide. The active species then performs the oxygen transfer, after which it is regenerated by fast ligand exchange. The configuration of the active species was identified by spectroscopic, as well as x-ray studies. The formation of the active species proceeds via a fast opening of the peroxy-bridge of the pre-catalyst and a subsequent slow rearrangement. An oxygen transfer from an *end-on* coordinated hydroperoxy ligand, which is activated towards the nucleophilic attack of the olefin by H-bonding, as well as n- π interactions, was proposed. In addition to the mechanistic studies, new, isophoronediamine-, as well as chiral amino alcohol-based ligands were synthesized. However, they proved to be inactive in the Ti-salalen catalyzed epoxidation of 1,2-dihydronaphthalene. Last but not least, a structure-activity profile for different diaminocyclohexane-based ligands was established. Electron withdrawing substituents on both sites of the ligand have a positive effect on the catalyst activity, whereas the enantioselectivity is scarcely affected. Therefore, mainly steric factors determine the enantioselectivity of the ligand.