

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von 1-Octen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Ti-Salalen-Komplexen untersucht. Dabei lag der Fokus auf einer Verbesserung der Reaktionsparameter, wie Substratkonzentration, Reaktionstemperatur, Katalysatorbeladung und Lösungsmittel. Bei einem Vergleich der Referenzreaktion mit 1,2-disubstituierten Olefinen wurde gezeigt, wie sich Elektronendichte und Substitutionsmuster an der Doppelbindung sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken. Weiterhin wurden unterschiedliche Additive (z. B. Pentafluorbenzoesäure) zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht und dabei das optimale Verhältnis zwischen Katalysator und Additiv von 1:2 ermittelt. Für die Epoxidierung von 2,2-disubstituierten Olefinen wurden 20 neue Salalenliganden synthetisiert und auf ihre Aktivität bei der Epoxidierung untersucht. Es zeigte sich, dass das Substitutionsmuster am *cis*-DACH-Salalenliganden eine entscheidene Rolle bei der Epoxidierung dieser Olefine spielt. Der für diese Substratklasse aktivste Ligand weist einen Pentafluorphenyl- und zwei Fluorsubstituenten auf. Der postulierte Mechanismus der asymmetrischen Epoxidierung wurde durch kristallographische Studien untermauert, dabei dienten Carbonsäure-Ti-Salalen-Komplexe als Modellsysteme für die einzelnen Spezies der Reaktion. Abschließend wurde ein Verfahren entwickelt, das erlaubt neue Epoxidierungskatalysatoren auf ihre Reaktivität mit unterschiedlichen Olefinen zu testen.

Abstract

In the present work, the reaction of 1-octene with hydrogen peroxide in the presence of Ti-Salalen complexes was investigated. The focus was on improving the reaction parameters, such as substrate concentration, reaction temperature, catalyst loading and solvent. A comparison of the reference reaction with 1,2-disubstituted olefins showed how the electron density and substitution patterns on the double bond affect the reaction rate. Furthermore, various additives (e.g. pentafluorobenzoic acid) were investigated to increase the reaction rate and determined the optimum ratio between catalyst and additive of 1:2. For the epoxidation of 2,2-disubstituted olefins, 20 new Salalen ligands were synthesized and tested for epoxidation activity. The substitution pattern on the *cis*-DACH-Salalen ligands were found to play a crucial role in the epoxidation of those olefins. The most active ligand for this class of substrate has one pentafluorophenyl moiety and two fluorine substituents. The postulated mechanism of the asymmetric epoxidation was reasoned by crystallographic studies using carboxylic acid-Ti-Salalen complexes as model systems for the individual species of the reaction. Finally, a process has been developed that allows new epoxidation catalysts to be tested for their reactivity with different olefins.