

## **Anlage II: Einzelberichte aller Kollegiaten**

### **Inhaltsverzeichnis**

<b>Einzelberichte der Doktoranden .....</b>	<b>3</b>
<b>Projektbereich A: Nachhaltige katalytische Reaktionen .....</b>	<b>3</b>
Dr. Hagemann, Bernhard .....	3
Dr. Krüger geb. Alex, Karolin .....	5
Dr. Schwarz, Nicolle .....	8
Schröder, Kristin .....	11
Driller, Katrin Marie .....	14
Boddien, Albert .....	15
Loges, Björn .....	17
Piras, Irene .....	19
Dr. Erre, Giulia .....	20
Addis, Daniele .....	23
Dr. Khedkar, Vivek .....	25
Dr. Bach, Marc .....	27
Dr. Jäger-Fiedler, Ulrike .....	30
Dr. Beweries, Torsten .....	33
Klahn, Marcus .....	37
Peitz, Stephan .....	40
Dr. Preetz, Angelika .....	42
Dr. Schmidt, Thomas .....	45
Fischer, Christian .....	48
<b>Projektbereich B: Alternative Reaktionsmedien .....</b>	<b>50</b>
Schäffner, Benjamin .....	50
Bilenko, Vitaly .....	53
Rahn, Thomas .....	55
Dr. Kozlova, Svetlana .....	58
Dr. Shavyalyova, Marina .....	61
Toktonov, Alexey .....	63
Stepurko, Elena .....	65
Vishnevskaya, Elena .....	67
Ralys, Richardas .....	69
Dr. Otero Martinez, geb. Wächtler, Heike .....	70

---

Dr. Duwensee geb. Lembrecht, Julia .....	72
Oppermann, Sebastian .....	75
Masuck, Ines .....	76
Fritz, Ria.....	78
Klembt geb. Dorbritz, Sandra.....	80
<b>Projektbereich C: Neue Methoden in der Analytik und Automation .....</b>	<b>82</b>
Fröhlich, Anne .....	82
Kleinwächter, Andre .....	85
Dr. Schmidt, Enrico .....	87
Dr. Krüger, Thomas.....	89
<b>Einzelberichte der Postdoktoranden.....</b>	<b>91</b>
<b>Projektbereich A: Nachhaltige katalytische Reaktionen .....</b>	<b>91</b>
Dr. Sayyed, Iliyas A.....	91
Dr. Sergeev, Alexey .....	93
Dr. Iovel, Irina.....	95
Dr. Routaboul, Lucie .....	97
Dr. Burlakov, Vladimir V.....	99
Dr. Redkin, Dmitry .....	102
Dr. Rufanov, Konstantin .....	104
Dr. Dai, Zhenya .....	106
<b>Projektbereich B: Alternative Reaktionsmedien .....</b>	<b>108</b>
Dr. Andrushko, Vasyl .....	108
Dr. Birkholz, Mandy-Nicole.....	110
Dr. Progrebnoi, Serghei .....	111
Dr. Dubrovina, Natalia.....	112
Dr. Yemel'yanenko, Vladzimir .....	113
<b>Einzelberichte der Forschungsstudenten.....</b>	<b>116</b>
Peitz, Stephan.....	116

**Einzelberichte der Doktoranden****Projektbereich A: Nachhaltige katalytische Reaktionen****A1 Matthias Beller**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Hagemann, Bernhard</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Synthese und Reaktionen monodentater Binaphthosphosphepine
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	9/2004
<b>Abschlussstermin:</b>	09/2006
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	07/2005–06/2006
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	2003 - FH Fresenius Idstein
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

**Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

Im Rahmen des Projektes sollten neue stereoselektive Katalysatoren für die Hydrierung von Olefinen, Carbonylverbindungen und Iminen entwickelt werden.

Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die katalytischen Reaktionen werden schwerpunktmäßig in Autoklaven durchgeführt. Die Testung der chiralen Liganden erfolgte in einem von den AG Stoll und Thurow entwickelten Parallelautoklaven.

Ergebnisse/Zusammenfassung:

Bernhard Hagemann untersuchte die Herstellung neuer monodentater Phosphan-Liganden und den Einsatz dieser Liganden in verschiedenen asymmetrischen katalytischen Hydrierreaktionen. Das Thema hat Bedeutung für die technische Herstellung von enantiomerenreinen Zwischenprodukten für die Pharma- und Agroindustrie. Zunächst untersuchte er die Synthese von 4,5-Dihydrodinaphthosphosphepinen. Basierend auf Vorarbeiten von Dr. Kathrin Junge konnte er eine in der eigenen Forschungsgruppe

entwickelte Syntheseroute zur Darstellung von 8 neuen Binaphthosphosphinen anwenden. Neben der Synthese von neuartigen Aryl-4,5-dihydrodinaphthosphosphinen prüfte Herr Hagemann auch die Darstellung von 1-Oxazoliny- bzw. Ferrocenyl-substituierten Binaphthosphosphinen. Leider konnten hier jedoch keine charakterisierbaren Produkte erhalten werden. Im Folgenden wurden die entsprechenden Liganden in der asymmetrischen Hydrierung von  $\beta$ -Ketoestern, Aminosäurederivaten, Enaminen, Enamiden und Itaconsäuredimethylester getestet. In den Katalyseexperimenten wurden die kritischen Reaktionsparameter sowie Liganden systematisch variiert. Bei den Katalysereaktionen zu Aminosäurederivaten konnten Enantioselektivitäten von bis zu 95% ee realisiert werden. Der Hauptteil der Testungen wurde im Bereich der asymmetrischen Hydrierung von  $\beta$ -Ketoestern durchgeführt. Auch hier konnten sehr gute Enantioselektivitäten bei verschiedenen einfachen Substraten erhalten werden.

Stand der Promotion: abgeschlossen.

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. S. Enthaler, **B. Hagemann**, K. Junge, G. Erre, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2912-2917; Enantioselective rhodium-catalyzed hydrogenation of enamides in the presence of chiral monodentate phosphines.
2. S. Enthaler, R. Jackstell, A. Zapf, **B. Hagemann**, G. Erre, K. Junge, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4652-4659; Efficient transfer hydrogenation of ketones in the presence of ruthenium *N*-heterocyclic carbene catalysts.
3. S. Enthaler, **B. Hagemann**, G. Erre, K. Junge, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 853-860; New Ruthenium Catalysts for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Prochiral Ketones.
4. K. Junge, **B. Hagemann**, S. Enthaler, M. Beller, *Arcivoc* **2007**, 50-66; Synthesis and catalytic application of novel binaphthyl-derived phosphorous ligands.
5. S. Enthaler, G. Erre, K. Junge, J. Holz, E. Alberico, I. Nieddu, A. Börner, S. Gladiali, M. Beller, *Org. Proc. Res. Dev.* **2007**, 11, 568-577; Development of Practical Rhodium Phosphine Catalysts for the Hydrogenation of  $\beta$ -Dehydroamino Acid Derivates.
6. S. Enthaler, **B. Hagemann**, G. Erre, K. Junge, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 598-604; An environmentally benign process for the hydrogenation of ketones with iron catalysts.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Kooperation mit Teilprojekt Börner (B1) und Thurow (C1), Stoll (C2)

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller

<b>Name:</b>	<b>Dr. Krüger geb. Alex, Karolin</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Synthese von Alkaloiden mittels Katalyse
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1, Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2005
<b>Abschlussstermin</b>	10/2008
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2005–09/2007; anderw. finanz.: 2008: 10 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	23
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock, 08/2005

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

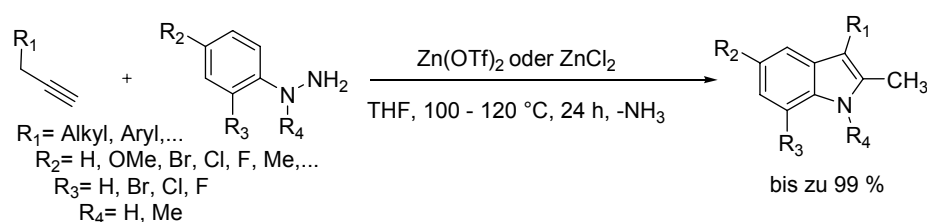
### Zielsetzung:

Indole sind in vielen interessanten Naturprodukten und biologisch aktiven Verbindungen präsent. Basierend auf unserem stetigen Interesse an Indolsynthesen suchten wir nach alternativen Katalysatoren für die intermolekulare Hydrohydrazinierung. Das Problem der Sensibilität der bisher angewendeten Titankomplexe gegenüber funktionellen Gruppen sowie die Notwendigkeit einer Hydrazinschutzgruppe und der daraus folgenden Indolentschützung verhindern eine breite Anwendbarkeit.

### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

In einem ACE Druckrohr werden unter Argon  $\text{ZnCl}_2$  (4.5 mmol) oder  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  (1.5 mmol) in THF gelöst. Zu dieser Lösung gibt man nun das Arylhydrazin (1.95 mmol) sowie das Alkin (1.5 mmol). Das Druckrohr wurde verschlossen und über 24 h bei  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, konnte der Rückstand mit Hilfe der Säulenchromatographie (Hexan/Ethylacetat) aufgereinigt werden. Die entsprechenden Indole wurden in moderaten bis sehr guten Ausbeuten erhalten.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:



Wir entwickelten eine elegante Eintopf-Methode für die Synthese von verschiedenartig substituierten Indolen. Ausgehend von kommerziell erhältlichen Arylhydrazinen und

terminalen Alkinen wurde eine Reihe von pharmakologisch interessanten Indolbausteinen selektiv in Gegenwart von  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  oder  $\text{ZnCl}_2$  erhalten. Des Weiteren untersuchten wir die Zn-katalysierte Hydroaminierung von terminalen Alkinen mit primären und sekundären aromatischen Aminen.

Stand der Promotion: abgeschlossen

Publikationen im Berichtszeitraum:

1. **K. Alex**, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *ChemSusChem*. **2008**, *1*, 333-338; A New Intermolecular Hydroamination of Terminal Alkynes with Primary and Secondary Aromatic Amines catalyzed by Zinc triflate.
2. **K. Alex**, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2314-2317; A General and Convenient Zinc-promoted Hydrohydrazination of Terminal Alkynes – An Efficient Domino Synthesis of Indoles.
3. N. Schwarz, A. Pews-Davtyan, **K. Alex**, A. Tillack, M. Beller, *Synthesis* **2007**, 3722-3730; Palladium-Catalyzed C–O and C–C Coupling Reactions of Electron-Rich Indoles.
4. N. Schwarz, **K. Alex**, I. A. Sayyed, V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Synlett* **2007**, 1091-1095; Titanium-Catalyzed Hydroamination of Propargyl Alcohol Derivatives: Synthesis of 3-Silyloxy-2-methylindoles via Hydrohydrazination.
5. A. Sayyed, **K. Alex**, A. Tillack, N. Schwarz, D. Michalik, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4525-4528; A Convenient and General Method for the Synthesis of Indole-2,3-Dicarboxylates and 2-Aryl-Indole-3-Carboxylates.
6. N. Schwarz, A. Tillack, **K. Alex**, I. A. Sayyed, R. Jackstell, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2897-2900; A novel palladium catalyst for the amination of electron-rich indole derivatives.
7. **K. Alex**, N. Schwarz, V. Khedkar, I. A. Sayyed, A. Tillack, D. Michalik, J. Holenz, J. L. Díaz, M. Beller, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1802-1807; Synthesis of 3-(N,N-Diethylaminoethoxy)indoles as Potential 5-HT<sub>6</sub> Receptor Ligands.
8. I. A. Sayyed, **K. Alex**, A. Tillack, N. Schwarz, A. Spannenberg, D. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4590-4595; Highly selective reduction and functionalization of diethyl 1-alkyl-1H-indole-2,3-dicarboxylates.
9. **K. Alex**, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2377-2379; Zinc-catalyzed Synthesis of Pyrazolines and Pyrazoles via Hydrohydrazination.
10. **K. Alex**, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4607-4609; First synthesis of 4,5-dihydro-3(2H)-pyridazinones via Zn-mediated hydrohydrazination.
11. N. Schwarz, A. Pews-Davtyan, D. Michalik, **K. Alex**, A. Tillack, J. L. Díaz, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5425-5435; Palladium-catalyzed Amination and Sulfonylation of 5-Bromo-3-(N,N-diethylamino-ethoxy)-indoles to Potential 5-HT<sub>6</sub> Receptor Ligands.
12. **K. Krüger (nee Alex)**, A. Tillack, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2153-2167; Synthesis of Indoles from Alkynes.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **K. Alex**, 3<sup>rd</sup> *Symposium of Research Training Group 1213, New Methods for Sustainability in Catalysis and Technique*, Rostock, 06.-07.09.2007; An Efficient Procedure for the Synthesis of Indoles via Zinc-mediated Hydrohydrazination of Alkynes.
2. **K. Alex**, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, Poster vorgestellt auf *EUROPACATVIII*, Turku (Finnland), 26.-31.08.2007; New Method for the Synthesis of Indoles via Hydrohydrazination of Alkynes.
3. **K. Alex**, Vortrag auf dem 2<sup>nd</sup> *Symposium Research Training Group 1213 - New Methods for Sustainability in Catalysis and Technique*, Rostock, 17.10. 2006; Medicinal chemistry strategies to 5-HT<sub>6</sub> receptor ligands as target for central nervous system-mediated diseases.
4. **K. Alex**, Vortrag auf der *Summer School Medicinal Chemistry, Regensburg*, 26. 9. 2006; New Method for the Synthesis of Tryptamines via Catalytic Hydrohydrazination of Alkynes.

5. **K. Alex**, N. Schwarz, A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, Poster vorgestellt auf dem *1st European Chemistry Congress*, Budapest, 29. 8. **2006**; New Method for the Synthesis of Tryptamines via Catalytic Hydrohydrazination of Alkynes.
6. **K. Alex**, N. Schwarz, A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, Poster vorgestellt auf der *Summer School Medicinal Chemistry*, Regensburg, 25.-27. 9. **2006**; New Method for the Synthesis of Tryptamines via Catalytic Hydrohydrazination of Alkynes.
7. **N. Schwarz**, K. Alex, A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, Poster, *39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, 15.-17. 3. **2006**; Eine neue Methode für die Synthese von Tryptaminen und Tryptopholen mittels katalytischer Hydrohydrazinierung von Alkinen.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Im Rahmen der Indol- und insbesondere der Aminsynthesen wurden Herrn PD Dr. Verevkin Amine zur Bestimmung von physikalischen Parametern zur Verfügung gestellt.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller

<b>Name:</b>	<b>Dr. Schwarz, Nicolle</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Synthese von Tryptamin- und Tryptopholderivaten über Ti-katalysierte Reaktionen - Hydroaminierung von Silylprogarylether
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1, Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2005
<b>Abschlussstermin</b>	09/2008
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2005 – 09/2007; anderw. finanz.: 2008: 9 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	23
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 08/2005
<b>ggf. Auslandsaufenthalte:</b>	3 Monate Universität Durham (UK), Prof. Todd B. Marder

### **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Das Indolgrundgerüst stellt eines der wichtigsten Heterozyklen in der Natur da. Substituierte Indole werden häufig als pharmazeutische Strukturen bevorzugt, da sie oft imstande sind, viele biologisch strukturverwandte Rezeptoren zu binden. Aufgrund ihrer Wichtigkeit als „building blocks“ in der Pharmazie und ihr Vorkommen in Naturstoffen ist die Herstellung von neuen Indolderivaten ein aktuelles Thema in der organischen Chemie. Unser Ziel ist die Synthese neuer Indolderivate durch die Addition von Arylhydrazinen an Propargylalkohol-derivate, die bekannteste Klasse der funktionalisierten aliphatischen Alkine. Zusätzlich sollen die entsprechenden Indole durch Buchwald-Hartwig-Aminierungen und Ether-Kupplungen weiter spezifiziert werden.

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

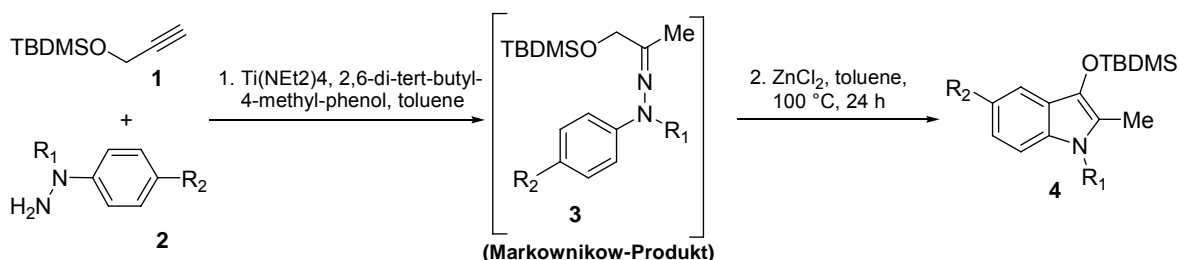
Alle Reaktionen bzw. Reaktionsoptimierungen wurden im Druckrohr unter Schutzgas im Allgemeinen bei 100°C und einer Reaktionszeit von 24 h durchgeführt. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte mittels Säulenchromatographie.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung

Wir entwickelten eine neue effiziente Methode für die Synthese von 3-Silyloxy-2-methylindolen und konnten auf diesem Wege 10 neue Indolderivate (Abb.1) synthetisieren. Weiterhin führten wir Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen an Position 5 mit verschiedenen Aminen und Phenolen durch und konnten 20 neue Kupplungsprodukte isolieren. Als ein günstiges Katalysatorsystem, sowohl für die C-N- als auch für die C-O-Kupplung, erwies sich Pd(OAc)<sub>2</sub>/N-Phenyl-2-(di-1-adamantylphosphin)pyrrol.



Stand der Promotion: abgeschlossen 2008



**Abb.1:** Hydrohydrazinierung des Silyl-geschützten Propargylalkohols zu 3-Silyloxy-2-methylindolen

Weitere Folgereaktionen mit Indolderivaten durch Variationen an Position 3 und Cu-katalysierte Kupplungsreaktionen mit sekundären Aminen an Position 5.

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **N. Schwarz**, K. Alex, I. A. Sayyed, V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Synlett* **2007**, 7 1091-1095; Titanium-Catalyzed Hydroamination of Propargyl Alcohol Derivatives: Synthesis of 3-Silyloxy-2-methylindoles via Hydrohydrazination.
2. **N. Schwarz**, A. Tillack, K. Alex, I. A. Sayyed, R. Jackstell, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2897-2900; A novel palladium catalyst for the amination of electron-rich indole derivatives.
3. **N. Schwarz**, A. Pews-Davtyan, K. Alex, A. Tillack, M. Beller, *Synthesis* **2007**, 23, 3722-3730; Palladium-Catalyzed C-O and C-C Coupling Reactions of Electron-Rich Indoles.
4. I. A. Sayyed, K. Alex, A. Tillack, **N. Schwarz**, D. Michalik, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4525-4528; A Convenient and General Method for the Synthesis of Indole-2,3-Dicarboxylates and 2-Aryl-Indole-3-Carboxylates.
5. K. Alex, A. Tillack, **N. Schwarz**, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2314-2317; A General and Convenient Zinc-promoted Hydrohydrazination of Terminal Alkynes – An Efficient Domino Synthesis of Indoles.
6. **N. Schwarz**, A. Tillack, K. Alex, I. A. Sayyed, R. Jackstell, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2897-2900; A novel palladium catalyst for the amination of electron-rich indole derivatives.
7. K. Alex, **N. Schwarz**, V. Khedkar, I. A. Sayyed, A. Tillack, D. Michalik, J. Holenz, J. L. Díaz, M. Beller, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1802-1807; Synthesis of 3-(N,N-Diethylaminoethoxy)indoles as Potential 5-HT<sub>6</sub> Receptor Ligands.
8. I. A. Sayyed, K. Alex, A. Tillack, **N. Schwarz**, A. Spannenberg, D. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron* **2008**, 64, 4590-4595; Highly selective reduction and functionalization of diethyl 1-alkyl-1H-indole-2,3-dicarboxylates.
9. K. Alex, A. Tillack, **N. Schwarz**, M. Beller, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2377-2379; Zinc-catalyzed Synthesis of Pyrazolines and Pyrazoles via Hydrohydrazination.
10. K. Alex, A. Tillack, **N. Schwarz**, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4607-4609; First synthesis of 4,5-dihydro-3(2H)-pyridazinones via Zn-mediated hydrohydrazination.
11. **N. Schwarz**, A. Pews-Davtyan, D. Michalik, **K. Alex**, A. Tillack, J. L. Diaz, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5425-5435; Palladium-catalyzed Amination and Sulfonylation of 5-Bromo-3-(N,N-diethylamino-ethoxy)-indoles to Potential 5-HT<sub>6</sub> Receptor Ligands.
12. K. Krüger (nee Alex), A. Tillack, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2153-2167; Synthesis of Indoles from Alkynes.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **N. Schwarz**, K. Alex, A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, *XXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, 15.-17.03.2006 (Poster). Eine neue Methode für die Synthese von Tryptaminen und Tryptopholen mittels katalytischer Hydrohydrazinierung von Alkinen.

2. **N. Schwarz**, K. Alex, A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, *1st European Chemistry Congress*, Budapest, 28.-31.08.2006, Ungarn. (Poster). Synthesis of New Indole Derivatives via Hydroamination.
3. **N. Schwarz**, K. Alex, A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, *Regensburg*, 25.-27.09.2006. (Poster). Synthesis of New Indole Derivatives via Hydroamination, School Medicinal Chemistry.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller.

<b>Name:</b>	<b>Schröder, Kristin</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Entwicklung neuer, verbesserter Fe-Katalysatoren für die Epoxidation von Olefinen mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oder O <sub>2</sub>
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2007
<b>Voraussichtlicher Abschlussstermin:</b>	07/2010
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2007–09/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	24
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	08/2007 - Universität Rostock
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Mit wachsendem Umweltbewusstsein in der Gesellschaft steht heute die Frage nach einer umweltfreundlichen und verträglichen „grünen“ Chemie und entsprechend sauberen Produkten im Vordergrund<sup>[1]</sup>. Oxidationsprodukte, wie Epoxide und Alkohole, sind dabei wichtige Schlüsselbausteine, welche sowohl in einer Vielzahl von industriellen Produkten als auch bei der Herstellung von Naturstoffen eingesetzt werden. Ausgehend von der rutheniumkatalysierten Epoxidation wurde mit Hilfe eines biomimetischen Ansatzes bereits eine 3-Komponenten eisenkatalysierte Epoxidationsreaktion erhalten<sup>[2]</sup>. Diese Epoxidationsreaktion konnte durch den Einsatz von Imidazoliganden und dem Katalysator FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O noch vereinfacht werden (Schema 1)<sup>[3]</sup>.

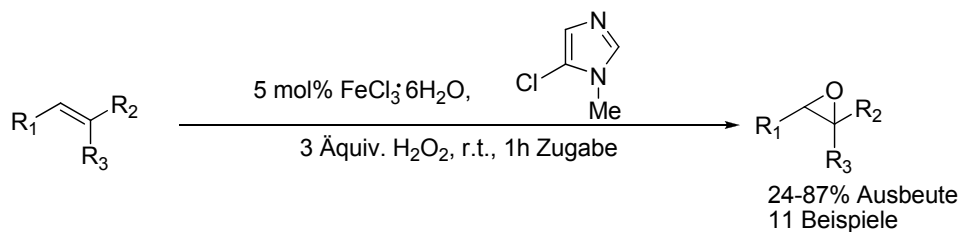
Auf Grundlage dieses naturanalogen Epoxidationssystem wurden weitere Untersuchungen bezüglich der Verbesserung des Systems (besonders im Bezug auf aliphatische Olefine) und der Katalysatorstruktur in Lösung durchgeführt. Mit dem Einführen von 1-aryl-substituierten

<sup>[1]</sup> (a) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686; (b) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 3.

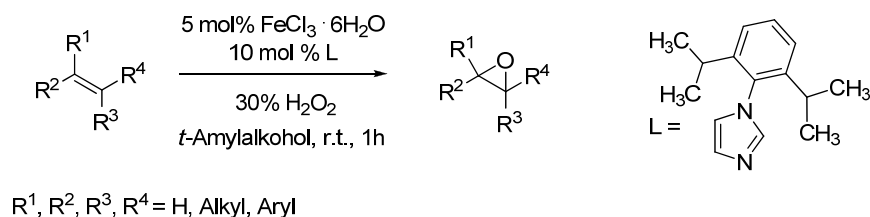
<sup>[2]</sup> (a) B. Bitterlich, G. Anilkumar, F. G. Gelalcha, B. Spilker, A. Grotevendt, R. Jackstell, M. K. Tse, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 521; (b) G. Anilkumar, B. Bitterlich, F. G. Gelalcha, M. K. Tse, M. Beller, *Chem. Commun.* **2007**, 289.

<sup>[3]</sup> K. Schröder, X. Tong, B. Bitterlich, M. K. Tse, F. G. Gelalcha, A. Brückner, M. Beller *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6339-6342.

Imidazoliganden gelang es, auch aliphatische Olefine in guten Ausbeuten zu oxidieren (Tabelle 1).

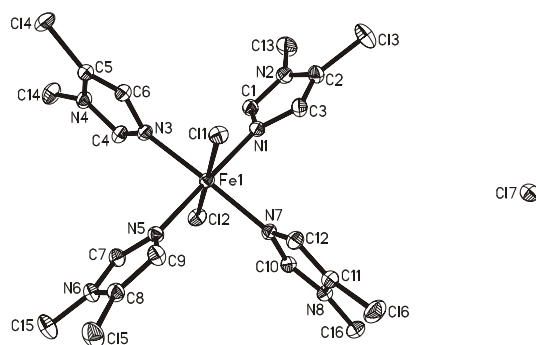


**Schema 1.** Biometrische eisenkatalysierte Epoxidationsreaktion.



Nr.	Substrat	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	Sel. [%]
1		77	65	84
2		67	53	82
3		44	37	82
4		38	28	74
5		24	18	75
6		49	42	86
7		26	8	31

**Tabelle 1.** Anwendbarkeit der verbesserten Epoxidationssystems



**Figur 1.** Kristallstruktur von  $\text{trans-[FeCl}_2\text{(5-chloro-1-methylimidazole)}_4\text{]Cl}$ .

Bei mechanistischen Untersuchungen (UV/Vis, NMR, MS, X-ray Analysen) dieser naturnahen Reaktionen wurden ebenfalls entscheidende Fortschritte erzielt, die in der Röntgenkristallstruktur eines Prekatalysators mündeten (Figur 1).

Auf Basis dieses neu entwickelten biometrischen Systems und der Vielzahl an vorhandenen Enzymen aus der Natur (z.B. Methan-Monooxygenase oder Rieske Dioxygenasen) [4] werden zurzeit mechanistische und katalytische Versuche mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und verschiedenen Substratklassen (Olefine, Alkane) durchgeführt.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. D. Li, **K. Schröder**, B. Bitterlich, M. K. Tse, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5976-5979; Iron-catalyzed hydroxylation of cyclic  $\beta$ -ketoesters with hydrogen peroxide.
2. B. Bitterlich, **K. Schröder**, M. K. Tse, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* 4867-4870; A general iron-catalyzed epoxidation of aromatic and aliphatic olefins with hydrogen peroxide as oxidant.
3. M.K. Tse, **K. Schröder**, M. Beller in "Modern Oxidation Methods" Ed: J.-E. Bäckvall, WILEY-VCH, **2009** in press; Dihydroxylation.
4. **K. Schröder**, S. Enthaler, B. Bitterlich, T. Schulz, A. Spannenberg, M. K. Tse, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, in press; Design and Mechanistic Studies of a Biomimetic Iron-imidazole Catalyst System for the Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide.
5. S. Enthaler, G. Erre, K. Junge, **K. Schröder**, D. Addis, D. Michalik, M. Hapke, D. Redkin, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3352-3362; Development of Iridium Catalysts Containing Single Monodentate  $H_8$ -Phosphoramidites for the Hydrogenation of  $\alpha$ -Dehydroamino Acid Derivatives.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. B. Bitterlich, G. Anilkumar, F. G. Gelalcha, **K. Schröder**, M. K. Tse, M. Beller, *41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker* Weimar (Germany), 27.-29. February **2008**; An efficient Fe-catalyzed epoxidation of olefins using hydrogen peroxide.
2. **K. Schröder**, B. Bitterlich, M. K. Tse, M. Beller, *10<sup>th</sup> JCF Frühjahrssymposium* Rostock (Germany), 27.-29. March **2008**; Novel biomimetic iron-catalysts for an environmentally benign epoxidation of olefins.
3. B. Bitterlich, **K. Schröder**, M. K. Tse, M. Beller, *10<sup>th</sup> JCF Frühjahrssymposium* Rostock (Germany), 27.-29. March **2008**; Environmentally benign epoxidation of olefins via iron catalysis.
4. **K. Schröder**, B. Bitterlich, M. K. Tse, M. Beller, *Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation (ADHOC 2008)* Venice (Italy), 20.-25. July **2008**; Environmentally benign iron-imidazole system for epoxidation of olefins.
5. B. Bitterlich, **K. Schröder**, M. K. Tse, M. Beller, *Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation (ADHOC 2008)* Venice (Italy), 20.-25. July **2008**; Epoxidation of aromatic and aliphatic olefins via iron catalysis with hydrogen peroxide as oxidant.
6. **K. Schröder**, B. Bitterlich, M. K. Tse, M. Beller, *116<sup>th</sup> BASF International Summer Course* Ludwigshafen (Germany), 11.-22. August **2008**; Environmentally benign iron-imidazole system for the epoxidation of olefins.
7. **K. Schröder**, B. Bitterlich, M. K. Tse, M. Beller, *6<sup>th</sup> International Forum: Life Science Automation* Rostock-Warnemünde (Germany), 10.-12. September **2008**; Bio-inspired Fe-catalyzed epoxidation using hydrogen peroxide.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: mit A2 eine gemeinsame Publikation (siehe Publi.5)

#### Teilnahme am Studienprogramm:

1. Englischkurs im Rahmen des Graduiertenkollegs (M. Wigger), 28.10.2008-06.01.2009
2. Insights Seminar im Rahmen des Graduiertenkollegs, (G. Jörn, Insight Discovery Seminare) 13.11.2008

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof.M. Beller

<b>Name:</b>	<b>Driller, Katrin Marie</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Eisen-katalysierte C-C- und C-N-Verknüpfungen
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	09/2008
<b>Voraussichtlicher Abschlussstermin:</b>	07/2011
<b>Dauer der Promotion:</b>	-
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	9/2008 – 8/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 09/2008
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

## **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

### Zielsetzung:

Im Rahmen des Projektes sollen neue umweltfreundliche eisen-katalysierte Carbonylierungs- und Aminierungsreaktionen entwickelt werden. Aufgrund aktueller Resultate anderer Stipendiaten im GRK (Bjoern Loeges und Albert boddien) soll auch der Einfluss von Licht auf derartige katalytische Reaktionen studiert werden.

### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die katalytischen Reaktionen werden schwerpunktmäßig in Autoklaven durchgeführt. Für den Einfluss von Licht auf Druckreaktionen wird eine neuartige Apparatur aufgebaut.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Erste Ergebnisse zeigen, dass eisen-katalysierte Aminocarbonylierungen von Alkinen zu verschiedenen Amiden gelingen. Aktuell wird das Katalysatorsystem optimiert und an der Substratbreite gearbeitet.

Stand der Promotion: Die Kollegiatin hat sich in das Thema eingearbeitet und mit eigenen Forschungen begonnen.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Kooperation mit Teilprojekt Börner B1 und Heller A3

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof.M. Beller

<b>Name:</b>	<b>Boddien, Albert</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Neue Katalysatoren zur Herstellung von Wasserstoff
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2008
<b>Abschlussstermin:</b>	07/2011
<b>Dauer der Promotion:</b>	-
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	09/2008 – 12/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 07/2008
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

### Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

#### Zielsetzung:

Entwicklung von neuen Katalysatoren zur Herstellung von Wasserstoff

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die Versuche werden mit Standard-Glasapparaturen durchgeführt. Daneben werden neue Apparaturen zur Untersuchung des Einflusses von Licht auf Wasserstoffbildung aufgebaut.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Nach einer Einarbeitungsphase in die Thematik konnte Herr Boddien die bekannten Katalysatoren zur Generierung von Wasserstoff aus Ameisensäuren bereits signifikant verbessern. Er beobachtete weiterhin einen positiven Effekt von Licht auf die Bildung von Wasserstoff, die derzeit genauer untersucht wird.

Stand der Promotion: Einarbeitung in die Thematik erfolgreich abgeschlossen.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. B. Loges, H. Junge, B. Spilker, C. Fischer, M. Beller, *Chem.-Ing. Technik* **2007**, 79, 741-753; Herstellung von Wasserstoff aus nachwachsenden Rohstoffen mit molekular definierten Katalysatoren.
2. B. Loges, **A. Boddien**, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3962-3965; Controlled generation of hydrogen from formic acid at room temperature and application in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cells.
3. B. Loges, **A. Boddien**, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem.* **2008**, 1, 751-758; Hydrogen generation from formic acid at room temperature and application in fuel cells.

4. H. Junge, **A. Boddien**, F. Capitta, B. Loges, J. R. Noyes, S. Gladiali, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2009**, im Druck; Improved Hydrogen Generation from Formic Acid.
5. B. Loges, **A. Boddien**, H. Junge, J. R. Noyes, W. Baumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, eingereicht 23.12.2008; Hydrogen Generation: Catalytic Acceleration and Control by Light.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller



<b>Name:</b>	<b>Loges, Björn</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Wasserstoffgewinnung aus erneuerbaren Rohstoffen
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2006
<b>Abschlussstermin:</b>	10/2009
<b>Dauer der Promotion:</b>	-
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2008–8/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 09/2006
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	Geplant für 04/2009–07/2009 St Andrews (Prof. D. Cole-Hamilton, Schottland)

### Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

#### Zielsetzung:

Entwicklung von neuen Katalysatoren zur Herstellung von Wasserstoff aus erneuerbaren Rohstoffen.

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die Versuche werden mit Standard-Glasapparaturen durchgeführt. Daneben werden neue Apparaturen zur Untersuchung des Einflusses von Licht auf Wasserstoffbildung aufgebaut.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Nach einer Einarbeitungsphase in die Thematik konnte Herr Loges, die bekannten Katalysatoren zur Generierung von Wasserstoff aus Ameisensäuren bereits signifikant verbessern. Er beobachtete weiterhin einen positiven Effekt von Licht auf die Bildung von Wasserstoff, die derzeit genauer untersucht wird.

Stand der Promotion: Einarbeitung in die Thematik erfolgreich abgeschlossen.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. H. Junge, **B. Loges**, M. Beller, *Chem. Commun.* **2007**, 522-524; Ruthenium-catalyzed Generation of Hydrogen from *iso*-Propanol.
2. **B. Loges**, H. Junge, B. Spilker, C. Fischer, M. Beller, *Chem.-Ing. Technik* **2007**, 79, 741-753; Herstellung von Wasserstoff aus nachwachsenden Rohstoffen mit molekular definierten Katalysatoren.

3. **B. Loges**, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962-3965; Controlled generation of hydrogen from formic acid at room temperature and application in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cells.
4. **B. Loges**, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem.* **2008**, *1*, 751-758; Hydrogen generation from formic acid at room temperature and application in fuel cells.
5. H. Junge, A. Boddien, F. Capitta, **B. Loges**, J. R. Noyes, S. Gladiali, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2009**, im Druck; Improved Hydrogen Generation from Formic Acid.
6. **B. Loges**, A. Boddien, H. Junge, J. R. Noyes, W. Baumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, eingereicht 23.12.2008; Hydrogen Generation: Catalytic Acceleration and Control by Light.

Teilnahme am Studienprogramm: Bewerbungstraining im Rahmen des Graduiertenkollegs, (P. Schwartz, Schwartz Coaching Seminare)

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M.Beller

<b>Name:</b>	<b>Piras, Irene</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Development of new Carbonylation Catalysts
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2006
<b>Abschlussstermin:</b>	-
<b>Dauer der Promotion:</b>	-
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	11/2008–12/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	27
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	University of Sassari, Italy 07/2006
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

### **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Entwicklung von neuartigen Katalysatoren für Carbonylierungen

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die Experimente werden schwerpunktmäßig mit Druckautoklaven durchgeführt.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Im Rahmen ihrer bisherigen Arbeiten entwickelte Irene Piras neue iridium-katalysierte Hydroformylierungen von Olefinen. Aktuell untersucht sie die Hydroformylierung und Hydroaminomethylierung von ungesättigten Verbindungen zu Aldehyden und Aminen in Gegenwart von Eisen-Katalysatoren.

Stand der Promotion: Abschluss 2009 geplant.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

2 Publikationen in Vorbereitung

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Kooperationen gab es mit dem Forschungsbereich von Prof. Börner.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller

<b>Name:</b>	<b>Dr. Erre, Giulia</b>
	<b>Doktorandin</b>

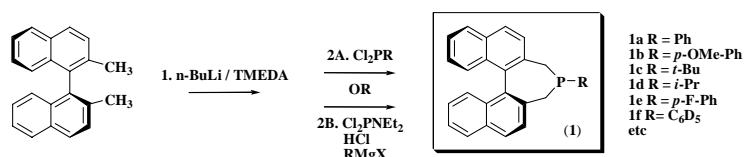
<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Neue axial-chirale einzähnige P-Donor-Liganden für die asymmetrische Katalyse Novel axially-chiral monodentate P-donor ligands for asymmetric catalysis
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1, Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	01/2005
<b>Abschlussstermin:</b>	05/2008
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	anderw. finanz.: 2005: 6, 2006: 12 und 2007: 12 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Laurea – Università degli Studi di Sassari – 16.07.2004

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Transition metal-catalysed asymmetric reactions are an efficient and economical method for the synthesis of enantiomerically pure compounds. In order to improve both reactivity and enantioselectivity of catalytic reactions it is essential to synthesize new chiral ligands.

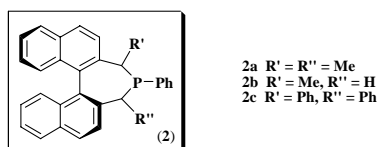
Our research group has reported synthesis and applications of new monodentate chiral phosphines based on a 4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*;1',2'-*e*]phosphepine structure **1**, bearing different substituents on the phosphorous (Scheme 1). Those stable chiral ligands have been applied in the ruthenium- and rhodium-catalysed asymmetric hydrogenation of different  $\beta$ -keto esters and  $\alpha$ -amino acids precursors obtaining excellent yields and enantioselectivities.



**Scheme 1.** General route to 4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*;1',2'-*e*]phosphepine ligands **1**.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:

In order to expand the scope of this ligand class, we directed our efforts to the synthesis of derivatives **2**, which contain additional stereocenters due to the introduction of different substituents on the aliphatic carbon in  $\alpha$  position to the phosphorous (Figure 1).



**Figure 1.** New chiral monodentate phosphine ligands.

The new chiral monodentate ligands have been investigated in some catalytic benchmark tests yielding enantioselectivities up to 70%. Further investigation on the ligand structure and catalytic potential is in process.

Stand der Promotion: abgeschlossen

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. S. Enthaler, B. Hagemann, **G. Erre**, K. Junge, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2912–2917. Enantioselective Rhodium-Catalyzed Hydrogenation of Enamides in the Presence of Chiral Monodentate Phosphanes.
2. S. Enthaler, B. Hagemann, **G. Erre**, K. Junge, M. Beller *Chem. Asian. J.* **2006**, *1*, 598–604. An environmentally benign process for the hydrogenation of ketones with homogeneous iron catalysts.
3. S. Enthaler, **G. Erre**, M. K. Tse, K. Junge, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8095–8099. Biomimetic transfer hydrogenation of ketones with iron porphyrin catalysts.
4. S. Enthaler, R. Jackstell, B. Hagemann, K. Junge, **G. Erre**, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4652–4659. Efficient transfer hydrogenation of ketones in the presence of ruthenium N-heterocyclic carbene catalysts.
5. K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, **G. Erre**, M. Beller, *ARKIVOC*, **2007**, *5*, 50–66. Synthesis and catalytic application of novel binaphthyl-derived phosphorous ligands.
6. J. Durand, S. Gladiali, **G. Erre**, E. Zangrando, B. Milani, *Organometallics*, **2007**, *26* (4); 810–818. Palladium Chemistry of 2-Ferrocenyl-1,10-phenanthroline Ligand
7. S. Enthaler, **G. Erre**, K. Junge, J. Holz, A. Börner, E. Alberico, I. Nieddu, S. Gladiali, M. Beller *Organic Process Research & Development* **2007**, *11*(3), 568–577. Development of Practical Rhodium Phosphine Catalysts for the Hydrogenation of  $\beta$ -Dehydroamino Acid Derivatives
8. S. Enthaler, B. Hagemann, S. Bhor, G. Anilkumar, M. K. Tse, B. Bitterlich, K. Junge, **G. Erre**, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 853 – 860. New Ruthenium Catalysts for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Prochiral Ketones.
9. S. Enthaler, **G. Erre**, K. Junge, D. Michalik, A. Spannenberg, F. Marras, S. Gladiali, M. Beller, *Tetrahedron: Asymmetry* **18**, **2007**, 1288–1298. Enantioselective rhodium-catalyzed hydrogenation of enol carbamates in the presence of monodentate phosphines.
10. **G. Erre**, S. Enthaler, K. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Coord. Chem. Reviews*, **2007**, doi:10.1016/j.ccr.2007.09.021. Synthesis and application of chiral monodentate phosphines in asymmetric hydrogenation.
11. **G. Erre**, S. Enthaler, K. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Coord. Chem. Reviews*, **2007**, doi:10.1016/j.ccr.2007.09.021. Synthesis and application of chiral monodentate phosphines in asymmetric hydrogenation.
12. **G. Erre**, S. Enthaler, K. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2007**, doi:10.1016/j.molcata.2007.10.023. Novel rhodium catalyst for asymmetric hydroformylation of styrene: Study of electronic and steric effects of phosphorus seven-membered ring ligands.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **G. Erre**, K. Junge, S. Enthaler, B. Hagemann, F. Marras, S. Gladiali, M. Beller, “Novel axially-chiral monodentate P-donor ligands for asymmetric catalysis”, Poster vorgestellt auf XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (Germany), 15.–17.03.2006.
2. **G. Erre**, K. Junge, S. Enthaler, B. Hagemann, F. Marras, S. Gladiali, M. Beller, “Novel axially-chiral monodentate P-donor ligands for asymmetric catalysis”, Poster vorgestellt auf XXII

*International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2006)*, Zaragoza (Spain), 23-28 July **2006**.

3. **G. Erre**, K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, M. Beller, “*Synthesis of chiral binaphthophosphine ligands and their application in asymmetric catalysis*”, Poster vorgestellt auf *4th International Forum Life Science Automation*, Rostock (Germany), 14-15 September **2006**, *ICIQ Summer School*. Tarragona (Spain), 23-27 July **2007**.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Es erfolgte eine Doppelbetreuung: Prof. M. Beller (Leibniz-Institut für Katalyse e.V.) und Prof. S. Gladiali (Università degli Studi di Sassari)

<b>Name:</b>	<b>Addis, Daniele</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Iron in reduction chemistry
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2006
<b>voraussichtlicher Abschlussstermin:</b>	10/2009
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2006–12/2006; anderw. finanz.: 2006: 3 und 2007: 12 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Laurea - Università degli studi di Sassari - 19.07.2006

### Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

#### Zielsetzung:

Entwicklung von neuartigen eisen-katalysierten Reduktionsreaktionen

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die Experimente werden mit Standard-Schlenkapparaturen durchgeführt.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Im Rahmen der bisherigen Arbeiten wurden neue eisen-katalysierte Hydrierungen und Hydrosilylierungen von Carbonylverbindungen und Olefinen entwickelt. Aktuell untersucht Herr Addis die wichtige Reduktion von Amiden zu Aminen mittels umweltfreundlicher Reduktionsmittel, da gegenwärtig immer noch stöchiometrische Mengen von Metallhydriden zu derartigen Reduktionen notwendig sind.

Stand der Promotion: Abschluss 2009 geplant

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. G. Erre, K. Junge, S. Enthaler, **D. Addis**, D. Michalik, A. Spannenberg, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 887-894; Synthesis of new monodentate H<sub>8</sub>-binaphthol-based phosphoramidites and their application in iridium-catalyzed asymmetric hydrogenation.
2. S. Enthaler, G. Erre, K. Junge, K. Schröder, **D. Addis**, D. Michalik, M. Hapke, D. Redkin, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3352-3363; Iridium-catalyzed hydrogenation of  $\beta$ -dehydroamino acid derivatives applying monodentate phosphoramidites.

3. S. Enthaler, **G. Erre**, K. Junge, D. Addis, R. Kadyrov, M. Beller, *Chem. As. J.* **2008**, *3*, 1104-1110; Enantioselective synthesis of 1,2,3,4-tetrahydro- $\beta$ -carbolines and *N*-acyl-1-arylethylamins via rhodium-catalyzed hydrogenation.
4. S. Enthaler, D. Addis, K. Junge, **G. Erre**, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9491-9494; A General and Environmentally Benign Catalytic Reduction of Nitriles to Primary Amines.
5. **G. Erre**, S. Enthaler, K. Junge, D. Addis, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, eingereicht 06.01.2009; Iridium-catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Enamides in the Presence of 3,3'-substituted H<sub>8</sub>-Phosphoramidites.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Kooperationen gab es mit dem Forschungsbereich von Prof. Rosenthal A1 (Dr. Hapke) und Profs. Thurow C1 und Stoll C2 hinsichtlich der verwendeten parallelisierten Reaktionen.

Teilnahme am Studienprogramm:

1. Bewerbungstraining im Rahmen des Graduiertenkollegs, (P. Schwartz, Schwartz Coaching Seminare) 8.-9.05.2007

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller



<b>Name:</b>	<b>Dr. Khedkar, Vivek</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Catalytic Regioselective Hydroamination of Alkenes and Alkynes
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2003
<b>Abschlussstermin:</b>	10/2006
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	anderw. finanz 2005, 6 Monate
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	CRS Pune, Indien
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

### Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

#### Zielsetzung:

Entwicklung von Katalysatoren für Aminierungsreaktionen

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die Experimente werden schwerpunktmäßig Standardapparaturen und Druckautoklaven durchgeführt.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Herr M. Sc. Vivek Tukaram Khedkar beschäftigte sich im Rahmen seiner Promotionsarbeit „*Catalytic Regioselective Hydroamination of Alkenes and Alkynes*“ mit der Untersuchung und Weiterentwicklung von katalytischen Aminierungsreaktionen von ungesättigten Verbindungen (Olefinen und Alkinen). Im ersten Teil der Arbeit wurde die basenkatalysierte Hydroaminierung von Ethylen mit Diethylamin untersucht. Nach Modelluntersuchungen zum Einfluss wichtiger Reaktionsparameter (Lösungsmittel, Ethylendruck, Aminliganden) auf die Zielreaktion konnte Herr Khedkar in Übereinstimmung mit literaturbekannten Ergebnissen zeigen, dass der Abbau des Liganden Tetramethylethyldiamin (TMEDA) ein wesentliches Problem für die mangelnde Stabilität des Basenkatalysators ist. Trotz Durchführung von stöchiometrischen Modellreaktionen - zum Beispiel mit deuterierten Edukten - und auch unter Zuhilfenahme von Li-NMR-Spektroskopie gelang es ihm leider nicht, die verschiedenen Abbauspezies der Katalysereaktionen zu identifizieren. Daher wurden empirisch eine Reihe weiterer Aminliganden in der Zielreaktion getestet. Dabei gelang es Herrn Khedkar ein neues tridentates Ligandensystem für basenkatalysierte Aminierungen zu identifizieren, das vergleichbare Aktivitäten wie das TMEDA-System aufweist. Alle Katalysereaktionen wurden

in Druckautoklaven durchgeführt. Im Folgenden versuchte Vivek Tukaram Khedkar, die basenkatalysierten Aminierungen auf höhere Olefine auszuweiten. Die regioselektive Addition von Nucleophilen wie Aminen an höhere terminale Olefine zählt zu den bedeutendsten Zielen der modernen Katalyseforschung und ist noch immer ungelöst. Es ist erfreulich, dass sich der Kandidat dieser sehr schwierigen und risikoreichen Fragestellung gestellt hat. Dabei konnte er zeigen, dass grundsätzlich Aminierungen von höheren Olefinen möglich sind, allerdings nur in sehr geringen Ausbeuten, was eine präparative Nutzung der Reaktionen derzeit noch ausschließt. Neben den basenkatalysierten Hydroaminierungsreaktionen hat er sich auch mit Übergangsmetall-katalysierten Hydroaminierungen von Alkinen beschäftigt. Diese Reaktionen haben in den letzten Jahren signifikante Aufmerksamkeit erfahren und Herr Khedkar musste sich der Konkurrenz einer Reihe international bekannter Gruppen wie Bergmann, Odom, Schaefer und Doye stellen. Konkret untersuchte er hier den Einfluss von Liganden auf die Regioselektivität der titankatalysierten Aminierung von terminalen Alkinen. In Zusammenarbeit mit Fr. Dr. A. Tillack zeigte er, dass sterisch gehinderte Phenole ausgezeichnete Steuerliganden für diese Reaktion sind. Unerwarteterweise ist die Regioselektivität durch geringfügige sterische Veränderungen im Ligandengerüst steuerbar. Dieser interessante Effekt ist von großem synthetischen Nutzen für die weitere Anwendung derartiger Reaktionen. In Erweiterung dieser methodischen Studien werden auch neue Anwendungen der titankatalysierten Hydroaminierung von Alkinen präsentiert. Konkret werden die Synthesen von pharmakologisch interessanten Tryptaminen und Tryptopholen durch Umsetzung von Chloralkylalkinen und Hydrazinen bzw. durch Reaktion von Silyloxyalkylalkinen mit Hydrazinen in Gegenwart der zuvor entwickelten Titankatalysatoren präsentiert. Besonders die Tryptaminsynthesen, die durch eine neuartige Dominoreaktion bestehend aus titankatalysierter Hydrazonsynthese, anschließender Fischer-Indol-Cyclisierung und abschließender nucleophiler Substitution des Halogenatoms durch den in situ gebildeten Ammoniak entstehen, stellen eine Verbesserung des Stands der Technik dar.

Stand der Promotion: abgeschlossen.

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. K. Alex, N. Schwarz, **V. Khedkar**, I. A. Sayyed, A. Tillack, D. Michalik, J. Holenz, J. L. Díaz, M. Beller, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1802-1807; Synthesis of 3-(*N,N*-Diethylaminoethoxy)indoles as Potential 5-HT<sub>6</sub> Receptor Ligands.
2. N. Schwarz, K. Alex, I. A. Sayyed, **V. Khedkar**, A. Tillack, M. Beller, *Synlett* **2007**, 1091-1095; The first Titanium-catalyzed Amination of Propargyl Alcohol Derivatives: Synthesis of 3-Silyloxy-2-methylindoles.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Kooperationen gab es mit dem Forschungsbereich von Prof. Stoll C2 und Thurow C1.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller

**A2 Uwe Rosenthal**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Bach, Marc</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Praktische und theoretische Studien zur Chemie von ungewöhnlichen Metallacyclen des Titans und Zirconiums
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A2; Uwe Rosenthal
<b>Beginn der Promotion:</b>	2004
<b>Abschluss der Promotion:</b>	08/2007
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	07/2005 – 08/2007
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	28
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Kaiserslautern 2004
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	Indian Institute of Science, Bangalore, 2005
<b>Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	Ingenieur bei ZESTRON/ Wack-Chemie

**Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

Die vorliegende Arbeit richtete den Fokus auf 1-Metallacyclopent-3-ine der vierten Gruppe des Periodensystems, deren Strukturmerkmale eine Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionsmustern erwarten lässt. Da die Bindungsverhältnisse dieser ungewöhnlichen Stoffgruppe noch immer nicht im Detail verstanden sind, war das Ziel dieser Arbeit, durch eine möglichst breit angelegte Reaktivitätsstudie zum Modell der 1-Metallacyclopent-3-ine beizutragen. In Abhängigkeit vom „chemischen Blickwinkel“ sollten sich sehr unterschiedliche Reaktionspfade und Möglichkeiten ergeben. Diese experimentellen Studien wurden durch theoretische Berechnungen ergänzt. Ein wichtiger Aspekt bei all diesen Untersuchungen war stets der Vergleich mit den eng verwandten und bereits besser erforschten fünfgliedrigen Metallacyclocumulenen.

Ergebnisse/Zusammenfassung:

In den 1-Metallacyclopent-3-inen könnte das C<sub>4</sub>-Gerüst sowohl als Dien oder auch als Dienophil aufgefasst werden. Deshalb wurde versucht, diese Verbindungen mit reinen Dienophilen wie Ethylen, Acetylen, Bis(trimethylsilyl)acetylen, Benzonitril, Acetonitril und 1,4-Dichlorbutin sowie Dienen umzusetzen. Keiner der Reaktionsansätze erbrachte Hinweise auf eine Cycloaddition.

Mit dem 1-Zirconacyclopent-3-in  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)$  konnte keine [2+2]-Cycloaddition realisiert werden, wobei im Falle des Sonnenlichtspektrums keine Umsetzung eintrat und UV-Strahlungen zu Zersetzungen führten. Diese Versuche belegen, dass die eingesetzten 1-Metallacyclopent-3-ine keine typischen Reaktionen von Dreifachbindungen zeigen.

Fünfgliedrige Metallacyclocumulene und 1-Metallacyclopent-3-ine zeigen eine große strukturelle Ähnlichkeit, was auch bei der Reaktion mit Komplexfragmenten früher oder später Übergangsmetalle zu weitgehend vergleichbaren Produkten führt. Als Fazit der untersuchten Reaktionen von 1-Metallacyclopent-3-inen lässt sich feststellen, dass diese Verbindungen keinesfalls eine hochreaktive Verbindungsklasse mit zahlreichen Reaktionsmustern und synthetischen Möglichkeiten sind. Die Reaktivität bleibt deutlich hinter den Erwartungen für hochgespannte, ungesättigte Verbindungen zurück. Wahrscheinlich senkt die interne Wechselwirkung der Dreifachbindung mit dem Übergangsmetall die Reaktivität dieser fünfgliedrigen Metallacyclen soweit ab, dass nur wenige Reaktionen tatsächlich eintreten. Die geringe Reaktionsbereitschaft der  $\text{C}\beta\text{-C}\beta'$ -Bindung der untersuchten 1-Metallacyclopent-3-ine ist ein Indiz für eine intensive Beeinflussung durch den Metallkern und nur schwer vereinbar mit dem  $\sigma\text{-}\pi$ -Resonanzhybrid-Modell.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **M. A. Bach**, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2005**, *24*, 3047-3052. Nickel(0) Complexes of 1-Zirconacyclopent-3-yne
2. **M. A. Bach**, T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, W. Bonrath, *Organometallics* **2005**, *24*, 5916-5918. Reactions of 1-Titana- und 1-Zirconacyclopent-3-yne with Tris(pentafluorophenyl)borane.
3. V. V. Burlakov, **M. A. Bach**, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 48-53. Activation of Metallacyclopropenes, five-membered Metallacyclocumulenes and Metallacyclopentyne of Zirconium with  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ .
4. T. Beweries, V. V. Burlakov, **M. A. Bach**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 247-249. Complexation of bis(trimethylsilyl)acetylene by decamethylhafnocene to give the hafnacyclopentene  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ : An unusually strong metal-alkyne interaction.
5. T. Beweries, **M. A. Bach**, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 241-244. Synthesis of *ansa*-Dimethylsilylanediyl-dicyclopentadienyl-zirconacyclopent-3-yne,  $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)$ , and Its Reactions with  $\text{Ni}(0)$  and  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .
6. T. Beweries, U. Jäger-Fiedler, **M. A. Bach**, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000-3004. Ring-Opening Reactions of Tetrahydrofuran versus Alkyne Complexation by Group 4 Metallocene Complexes Leading to General Consequences for Synthesis and Reactions of Metallocene Complexes.
7. **M. A. Bach**, P. Parameswaran, E. I. D. Jemmis, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 2149-2156. Bimetallic Complexes of Metallacyclopentyne: cis versus trans and Planarity versus Nonplanarity.
8. **Review mit Cover:** U. Rosenthal, V. V. Burlakov, **M. A. Bach**, T. Beweries, *Chem Soc. Rev.* **2007**, *36*, 689-820. Five-Membered Metallacycles of Titanium and Zirconium – Attractive Compounds for Organometallic Chemistry and Catalysis.
9. **M. A. Bach**, T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 4592-4597. Migratory Insertion of an Isocyanide into 1-Zirconacyclopent-3-yne.
10. **VIP mit Cover:** T. Beweries, V. V. Burlakov, **M. A. Bach**, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7031-7035; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907-6910. Tandem Si-C and C-H Activation for Decamethylhafnocene and Bis(trimethylsilyl)acetylene.

- Spannenberg, T. Beweries, **M. A. Bach**, U. Rosenthal, . *Z. Kristallogr. NCS*, **2007**, 222, 187-188., Crystal structure of *m*-oxo-bis(*s*-1,2-bis(trimethylsilyl)vinylhafnocene) benzene solvate,  $[C_2H\{Si(CH_3)_3\}_2Hf(C_5H_5)_2]_2O \cdot C_6H_6$ .
- Spannenberg, **M. A. Bach**, T. Beweries, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. NCS*, **2007**, 189-191. Crystal structure of 3,3-bis(*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-bicyclo[3.1.0]hex-3-zircona-1(5)-ene-6-nickela-6,6-bis(triphenylphosphine),  $(C_9H_{13})_2(ZrC_4H_4)Ni(C_{18}H_{15}P)_2$ .
- T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, **M. A. Bach**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, 26, 6827-6831; Reactions of Decamethylhafnocene with 1,3-Butadiynes: Formation of Hafnacyclocumulenes and C-H Activation at Pentamethylcyclopentadienyl Ligands.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

- M. A. Bach**, Vortrag gehalten auf dem Meeting of the *International Research Training Group Münster-Nagoya*, 28. August **2006**, Wettringen/Münster. Complexation of 1,2,3-Butatrienes to Five-membered Metallacyclopentynes.
- M. A. Bach**, Vortrag gehalten *IRTG MS-NG „Complex Functional Systems in Chemistry“*. Reactivity of Metallacyclocumulenes and Metallacyclopentynes.
- M. A. Bach**, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Poster auf dem *Hamburger Makromolekulares Symposium 2005*; Hamburg, 10.-12.10.2005, P3. Single Component Catalysts for the Olefin Polymerisation from five-membered Metallacyclocumulenes and Metallacyclopentynes of Ti and Zr with  $B(C_6F_5)_3$ .
- M. A. Bach**, Vortrag auf dem *2<sup>nd</sup> Symposium Research Training Group 1213, New Methods for Sustainability in Catalysis and Technique*, Rostock, 17.10. 2006; Complexation of 1,2,3-Butatrienes to Five-membered Metallacyclopentynes.

#### Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten:

Teile dieser Resultate sind komplementär zu anderen DFG-Projekten. Sie ergänzen, komplettieren oder führen sowohl zeitlich als auch inhaltlich Untersuchungen anderer DFG-Projekte weiter wie z. B. RO 1269/6-2, SPP 1118 Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate: „Bedeutung und Potenzial unbeabsichtigter C-F-Aktivierungen“ und RO 1269/7-1 „Zur Chemie ungewöhnlicher Metallacyclocumulene und Metallacyclopentine“; eine Doppelförderung ist dabei ausgeschlossen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Rosenthal

<b>Name:</b>	<b>Dr. Jäger-Fiedler, Ulrike</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Ungewöhnliche stöchiometrische und katalytische Bindungsaktivierungen
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A2; Uwe Rosenthal
<b>Beginn der Promotion:</b>	01.09.2003
<b>Abschluss der Promotion:</b>	10.10.2006
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	07/2005 – 08/2006
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	28
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock, 09/2003

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Ziel der vorliegenden Arbeit waren grundlegende Untersuchungen zur stöchiometrischen C-F-Aktivierung von ausgewählten fluorierten Kohlenwasserstoffen mittels Zirconocenalkin-Komplexen sowie Zirconocen(IV)-dihydriden. Auf der Basis dieser Ergebnisse konnten einerseits ein katalytisches System zur Hydrodefluorierung von Pentafluorpyridin entwickelt und andererseits Beiträge für die Wirkungsweise von kationischen Komplexen des Typs  $[\text{Cp}'_2\text{Zr}^+\text{R}]$  bei der Polymerisation von Olefinen erarbeitet werden.

### Experimenteller Aufbau und Durchführung:

Alle durchgeführten Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik oder in der Glovebox unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Zur Analytik der Verbindungen wurden die im Hause gängigen Verfahren (NMR, IR, MS, EA, X-Ray) genutzt.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Die Reaktion von Tetrafluorpyridin mit Zirconocenalkin-Komplexen verläuft stets unter C-H-Aktivierung und gleichzeitiger Bildung von sigma-Alkenyltetrafluorpyridylkomplexen mit agostischer Wechselwirkung. Bei der Umsetzung des Alkin-Komplexes  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$  mit Pentafluorpyridin erhält man unter C-F-Aktivierung der *para*-Position einen Zirconocenmonofluorotetrafluorpyridylkomplex. Nach Reaktionen von dem Zirconocen(IV)-difluorid *rac*-(*ebthi*) $\text{ZrF}_2$  mit DIBAL-H zum Komplex  $[\textit{rac}\text{-(ebthi)ZrH}(\mu\text{-H})_2]$  sollte überprüft werden, ob Zirconocenkomplexe mit anderen Liganden analog reagieren. Dabei zeigte sich, dass das analoge Hydrid  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]$  auch aus dem entsprechenden Zirconocen(IV)-difluorid synthetisiert werden konnte.

Sehr gute Resultate können bei der katalytischen C-F-Aktivierung von Pentafluorpyridin mit dem System  $[\text{Cp}'_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]$ / DIBAL-H ( $\text{Cp}' = \text{Cp}$ , *rac*-(ebthi)) erzielt werden. Im Vergleich zur Literatur (TON = 3.5) erreicht man sehr gute Werte für die „Turn over number“. Außerdem zeigt sich, dass die Katalyse mit dem sterisch anspruchsvolleren Liganden *rac*-(ebthi) zu den besten Werten führt. Die katalytische C-F-Aktivierung kann auch erfolgreich mit dem Katalysatorsystem  $\text{Cp}'_2\text{ZrF}_2$  / DIBAL-H ( $\text{Cp}' = \text{Cp}$ , *rac*-(ebthi)) und dem Substrat Pentafluorpyridin durchgeführt werden, das selektiv zum 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin reagiert. Sehr gute Ergebnisse werden bei Raumtemperatur für die „Turn over number“ (TON = 67) im Vergleich zur Literatur (TON = 3.5) erreicht.

Der Komplex  $[\textit{rac}\text{-}(\text{ebthi})\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]$  spaltet sehr effektiv die C-F-Bindungen des  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , was zu einer nahezu quantitativen Bildung von *rac*-(ebthi) $\text{ZrF}_2$  führt. Der Reaktionsverlauf der Umsetzung von  $[\textit{rac}\text{-}(\text{ebthi})\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zum *rac*-(ebthi) $\text{ZrF}_2$  konnte aufgeklärt werden. Diese Arbeit trägt zusätzlich zum Verständnis der Deaktivierung von Olefin-Polymerisations-Katalysatoren bei. Die vorherrschende Meinung, dass Metallocenfluoride keine geeigneten Präkatalysatoren sind und ihre Ausbildung einen wichtigen Deaktivierungsprozess darstelle, konnte widerlegt werden. Die unerwartete Bildung und innerhalb dieser Arbeit erklärte Aktivität des Zirconocen(IV)-difluorids *rac*-(ebthi) $\text{ZrF}_2$  als Präkatalysator in der Olefin-Polymerisation eröffnet einen völlig neuen Blick auf Deaktivierungsmechanismen dieser Polymerisations-Katalysatoren.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **U. Jäger-Fiedler**, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2842-2849; Reactions of Zirconocene Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes with Fluorinated Pyridines: C–H versus C–F Bond Activation.
2. A. Spannenberg, **U. Jäger-Fiedler**, P. Arndt, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 253-254; Crystal Structure of *rac*-1,2-ethylene-1,1'-bis( $\eta^5$ -tetrahydroindenyl)-chloro-( $\eta^2$ -N,C-3,4,5,6-tetrafluoropyridyl)-zirconium(IV).
3. P. Arndt, **U. Jäger-Fiedler**, M. Klahn, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4301-4304; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2006**, 45, 4195-4198; Formation of Zirconocene Fluoro Complexes: No Deactivation of Olefins by the Contact-Ion-Pair Catalysts  $[\text{Cp}'_2\text{ZrR}]^+[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .
4. **U. Jäger-Fiedler**, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2006**, 261, 184-189; Room-Temperature Hydrodefluorination of Pentafluoro-pyridine by Zirconocene Fluoro Complexes and Diisobutylaluminumhydride.
5. **Mit Cover:** P. Arndt, V. V. Burlakov, **U. Jäger-Fiedler**, M. Klahn, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **2007**, 72, 475-491; Reactions of Titanocene- and Zirconocene-Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes with Selected Heterocyclic and Aromatic NH and OH Acid Compounds.
6. T. Beweries, **U. Jäger-Fiedler**, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, 26, 3000-3004; Ring-Opening Reactions of Tetrahydrofuran versus Alkyne Complexation by Group 4 Metallocene Complexes Leading to General Consequences for Synthesis and Reactions of Metallocene Complexes.
7. **Book contribution:** U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, **U. Jäger-Fiedler**, Marcus Klahn, M. Hapke *Activating Unreactive Bonds*, (Eds. C. Bolm and F. E. Hahn) Wiley-VCH, **2009**, 165-182; Reactions of C–F bonds with Titanocene and Zirconocene: From Secondary Interaction via Bond Cleavage to Catalysis.

**Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:**

1. **U. Jäger-Fiedler**, P. Arndt, W. Baumann; V. V. Burlakov, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Vortrag gehalten auf dem *8. Norddeutschen Doktorandentreffen AC*, Rostock-Warnemünde, 29./30.9.2005, V16.
2. **U. Jäger-Fiedler**, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Poster vorgestellt *XVI. FEICHEM Conference on Organometallic Chemistry*, Budapest-Ungarn, 03.-08.09.2005; Activation and Cleavage of Carbon-Fluorine Bonds by Zirconocene Complexes.
3. **U. Jäger-Fiedler**, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Vortrag gehalten auf dem *1<sup>st</sup> Symposium of the GRK 1213*, Rostock, 02.11.2005; Zirconocenehydride - C-F Activation without Deactivation by Reactivation.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Teile dieser Ergebnisse sind komplementär zu anderen DFG-Projekten. Sie ergänzen, komplettieren oder führen sowohl zeitlich als auch inhaltlich Untersuchungen anderer DFG-Projekte weiter wie z. B. RO 1269/6-2, SPP 1118 Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate: „Bedeutung und Potenzial unbeabsichtigter C-F-Aktivierungen“ und RO 1269/7-1 „Zur Chemie ungewöhnlicher Metallacyclocumulene und Metallacyclopentine“; eine Doppelförderung ist dabei ausgeschlossen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Rosenthal



<b>Name:</b>	<b>Dr. Beweries, Torsten</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Ungewöhnliche Metallacyclen von Titan, Zirconium und Hafnium
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A2; Uwe Rosenthal und A3; Detlef Heller
<b>Beginn der Promotion:</b>	09/2006
<b>Abschlussstermin:</b>	07/2008
<b>Dauer der Promotion:</b>	1 Jahr 11 Monate
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	01/2007–07/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	24
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 08/2006
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	University of Chicago (Arbeitsgruppe Professor Richard F. Jordan), Thema: Polymerisation von Acrylnitril mit Amiden der Gruppe 4, 09/2007-12/2007

## Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Ziel der von mir durchgeführten Arbeiten ist es, die Kenntnisse bezüglich der Chemie kleiner Metallacyclen des Titan, Zirconium und Hafnium zu erweitern. Dabei geht es besonders um die Darstellung und die Reaktivität von Hafnacyclen, da diese bislang eine eher untergeordnete Rolle gespielt haben, in letzter Zeit aber vermehrt in den Fokus getreten sind.

### Experimenteller Aufbau und Durchführung:

Alle von mir durchgeführten Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik oder in der Glovebox unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Zur Analytik der Verbindungen wurden die im Hause gängigen Verfahren (NMR, IR, MS, EA, X-Ray) genutzt.

### Ergebnisse und Zusammenfassung:

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese des ersten Zusatzligand-freien Hafnocen-Alkin-Komplexes  $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ . Darüber hinaus wurden die bei der Synthese entstehenden Nebenprodukte identifiziert und isoliert. Dadurch konnte ein Reaktionsschema erstellt werden, das die erhöhte Reaktivität von Hafnocenverbindungen gegenüber den entsprechenden Titan- und Zirconiumverbindungen darstellt.

Diese erhöhte Reaktivität zeigt sich auch in Reaktionen der Metallocenverbindungen (Cp = Cp\*) in Gegenwart von THF in reduzierender Umgebung. Während für Titan keine Nebenreaktionen auftreten, entstehen für Zirconium und Hafnium THF-Ringöffnungsprodukte; für Hafnium entstehen ausschließlich diese Verbindungen.

Außerdem gelang die Komplexierung von Butadiinen an Hafnocenfragmenten zu den fünfgliedrigen Hafnacyclocumulenen. Darüber hinaus wurde eine unterschiedliche Reaktivität der Hafnocen-Butadiin-Addukte gegenüber Isonitrilen beobachtet.

Durch einen Auslandsaufenthalt an der University of Chicago (Arbeitsgruppe Prof. Richard F. Jordan) wurden weiterhin Kenntnisse auf dem Gebiet der Polymerchemie gesammelt. Untersucht wurde die Polymerisation von Acrylnitril mit Amiden der Gruppe 4 hinsichtlich der Möglichkeit, Acrylnitril stereoselektiv mit Einfluss auf die Taktizität zu polymerisieren.

Außerdem wurden Hafnocen-Alkin-Komplexe und ihrer Reaktivität gegenüber Ethylen im Vergleich mit den entsprechenden Titan- und Zirconiumverbindungen untersucht.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. M. A. Bach, **T. Beweries**, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, W. Bonrath, *Organometallics* **2005**, *24*, 5916-5918; Reactions of 1-Titana- und 1-Zirconacyclopent-3-yne with Tris(pentafluorophenyl)borane.
2. **T. Beweries**, V. V. Burlakov, M. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 247-249; Complexation of bis(trimethylsilyl)acetylene by decamethylhafnocene to give the hafnacyclopentene  $Cp_2Hf(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ : An unusually strong metal-alkyne interaction.
3. **T. Beweries**, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 241-244; Synthesis of *ansa*-Dimethylsilanediyl-dicyclopentadienyl-zirconacyclopent-3-yne,  $Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)_2Zr(\eta^4-H_2C_4H_2)$ , and Its Reactions with Ni(0) and  $B(C_6F_5)_3$ .
4. **T. Beweries**, U. Jäger-Fiedler, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000-3004; Ring-Opening Reactions of Tetrahydrofuran versus Alkyne Complexation by Group 4 Metallocene Complexes Leading to General Consequences for Synthesis and Reactions of Metallocene Complexes.
5. **Review mit Cover:** U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, **T. Beweries**, *Chem Soc. Rev.* **2007**, *36*, 689-820; Five-Membered Metallacycles of Titanium and Zirconium – Attractive Compounds for Organometallic Chemistry and Catalysis.
6. M. A. Bach, **T. Beweries**, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 4592-4597; Migratory Insertion of an Isocyanide into 1-Zirconacyclopent-3-yne.
7. **VIP mit Cover:** **T. Beweries**, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7031-7035; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907-6910. Tandem Si-C and C-H Activation for Decamethylhafnocene and Bis(trimethylsilyl)acetylene.
8. Spannenberg, **T. Beweries**, M. A. Bach, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. NCS*, **2007**, *222*, 187-188; Crystal structure of *m*-oxo-bis(*s*-1,2-bis(trimethylsilyl)vinylhafnocene) benzene solvate,  $[C_2H\{Si(CH_3)_3\}_2Hf(C_5H_5)_2]_2O \cdot C_6H_6$ .
9. Spannenberg, M. A. Bach, **T. Beweries**, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. NCS*, **2007**, 189-191; Crystal structure of 3,3-bis(*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-bicyclo[3.1.0]hex-3-zircona-1(5)-ene-6-nickela-6,6-bis(triphenylphosphine),  $(C_9H_{13})_2(ZrC_4H_4)Ni(C_{18}H_{15}P)_2$ .
10. **T. Beweries**, V. V. Burlakov, S. Peitz, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 6827-6831; Reactions of Decamethylhafnocene with 1,3-Butadiynes: Formation of Hafnacyclocumulenes and C-H Activation at Pentamethylcyclopentadienyl Ligands
11. V. V. Burlakov, V. C. Bogdanow, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, **T. Beweries**, P. Arndt, U. Rosenthal, V. B. Shur, *Russ. Chem. Bull. (Russ.)* **2008**, *57*, 1294-1295; First Structural Characterization of a five-membered Hafnacyclocumulene  $Cp_2Hf[\eta^4-t-BuC_4-t-Bu]$ .

12. **T. Beweries**, V. V. Burlakov, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3954-3959; Synthesis and Reactions of Cp\*<sub>2</sub>Hf(η<sup>2</sup>-Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) with Water and Carbon Dioxide.
13. **T. Beweries**, C. Fischer, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, *angenommen*; Combination of Spectroscopic Methods: *in situ* NMR and UV/Vis Measurements to understand the Formation of Group 4 Metallacyclopentanes from the corresponding Metallacyclopropenes.
14. V. V. Burlakov, **T. Beweries**, V. S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, K. A. Lyssenko, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Organometallics* **2009**, *eingereicht*; Synthesis and Isolation of Bis(*n*-butyl)hafnocene and Its Application as a Versatile Starting Material for the Synthesis of Hafnacycles.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **T. Beweries**, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Vortrag *IRTG MS-NG „Complex Functional Systems in Chemistry“*, Wettringen, 28.08.-30.08.2006; Complexation of Alkynes, Butatrienes and Butadiynes by Metallocenes of Titanium, Zirconium and Hafnium.
2. **T. Beweries**, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Vortrag auf dem *9. Norddeutsches Doktorantentreffen 2006*, Warnemünde, 05.10.-06.10.2006; Struktur und Reaktivität von 1-Zirconapent-3-inen.
3. **T. Beweries**, V. V. Burlakov, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Vortrag auf dem *XXV<sup>th</sup> Poland - Germany Colloquy on Organometallic Chemistry*, Jastrzębia Góra, Polen, 24.03.-28.03.2007; Unprecedented Si-C and C-H Activation Steps in the Formation of Hafnocene Alkyne Complexes.
4. **T. Beweries**, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Poster auf dem *10. Norddeutschen Doktorantentreffen 2007*, Bremen, 26.09.-28.09.07; Unprecedented Si-C and C-H Activation Steps in the Formation of Hafnocene Alkyne Complexes.
5. **T. Beweries**, V. V. Burlakov, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *4<sup>th</sup> Symposium of the Research Training Group 1213*, Rostock, 16./17. Juni 2008; Studies on the Synthesis and Reactivity of Hafnocene Alkyne Complexes
6. **T. Beweries**, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *10. Frühjahrssymposium*, Rostock, 26.-29.03.2008; Reactions of Five-Membered Group 4 Metallacycles with B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> – Polymerization of Ethylene.
7. **T. Beweries**, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *7th International Conference on Inorganic Chemistry*, Cardiff (Vereinigtes Königreich), 9.-11.04.2008; Unprecedented Si-C and C-H Activation Steps in the Formation of Hafnocene Alkyne Complexes.
8. **T. Beweries**, V. V. Burlakov, S. Peitz, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *38th International Conference on Coordination Chemistry*, Jerusalem (Israel), 20.-25.07.2008; Unprecedented Si-C and C-H Activation Steps in the Formation of Hafnocene Alkyne Complexes.
9. **T. Beweries**, V. V. Burlakov, S. Peitz, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, Meeting of the International Research Training Group Münster – Nagoya, Münster, 24.-25.10.2008; Unprecedented Si-C and C-H Activation Steps in the Formation of Hafnocene Alkyne Complexes.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Im Rahmen einer Zusammenarbeit innerhalb der GRK 1213 werden UV-Vis-Techniken der Arbeitsgruppe PD Dr. Detlef Heller genutzt.

Teile dieser Resultate sind komplementär zu anderen DFG-Projekten. Sie ergänzen, komplettieren oder führen sowohl zeitlich als auch inhaltlich Untersuchungen anderer DFG-Projekte weiter wie z. B. RO 1269/6-2, SPP 1118 Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate: „Bedeutung und Potenzial unbeabsichtigter C-F-Aktivierungen“ und RO 1269/7-1 „Zur Chemie

ungewöhnlicher Metallacyclocumulene und Metallacyclopentine“; eine Doppelförderung ist dabei ausgeschlossen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Rosenthal und PD Dr. D. Heller

<b>Name:</b>	<b>Klahn, Marcus</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Chirale und nichtchirale Titanocen- und Zirconocenverbindungen in Katalysen
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A2; Uwe Rosenthal
<b>Beginn der Promotion:</b>	09/2006
<b>voraussichtlicher Abschlussstermin:</b>	2009
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	01/2007–12/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 08/2006

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Ziel dieses Dissertationsprojektes ist die Nutzung von Metall-Fluor- sowie Kohlenstoff-Fluorbindungen für stöchiometrische und katalytische Anwendungen. Aspekte dieser Reaktionen für Metallocene der vierten Gruppe mit chiral substituierten Cyclopentadienyl-liganden sollen verstärkt untersucht und genutzt werden.

### Durchführung:

Die Versuchstechnik basiert auf die Nutzung von Schlenkgefäßen, die es ermöglichen, alle Arbeiten (Lösen, Filtrieren, etc) unter einer Inertgasatmosphäre durchzuführen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, eine Glovebox zu benutzen. Die Analytik für die Versuche wird in der hauseigenen Serviceabteilung durchgeführt.

### Ergebnisse:

Nicht aktivierte C-F-Bindungen können durch die Präkatalysatoren  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{B}$ ) und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  sowie durch Zugabe von Diisobutylaluminiumhydrid katalytisch hydrodefluoriert werden. Es kommt zur Freisetzung von Triphenylmethan und zur Ausbildung der aktiven Spezies dem Aluminiumkation  $[\text{i-Bu}_2\text{Al}]^+$  und dem jeweiligen nicht-koordinierenden Gegenion aus dem Präkatalysator  $[\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{B}$ ) und  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ . Das Aluminiumkation ist sehr reaktiv gegenüber C-F-Bindungen und bildet sehr leicht das  $\text{i-Bu}_2\text{AlF}$  unter Freisetzung des Carbokations. Dieses Kation abstrahiert von einem Molekül Aluminiumhydrid, das im Überschuss vorliegt, ein Hydrid und Ausbildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs. Dabei wird die aktive Spezies  $[\text{i-Bu}_2\text{Al}]^+$  regeneriert und kann von neuem eine Katalysezyklus beginnen.

Metallorganische Komplexe mit chiralen Liganden sind von Bedeutung als katalytische oder stöchiometrische Vermittler in enantioselektiven Reaktionen. Daher besteht das Bestreben, Metallocene der vierten Gruppe mit chiral substituierten Cyclopentadienylliganden zu synthetisieren. Als Beispiel sei an dieser Stelle der (-)-Menthylcyclopentadienylligand genannt. Ausgehend vom Metallocendichlorid ist es möglich, die Alkin- sowie die Difluoridverbindungen zu bilden. Diese sind interessant für neue Reaktionen, insbesondere das (-)-Menthyl-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>TiF<sub>2</sub>, welches z.B. in der Buchwald-Hydrosilylierung von C=N-Doppelbindungen eingesetzt werden kann, eröffnet Chancen für hochselektive Reaktionen. Es war auch möglich, im Rahmen dieser Arbeit die bisher unbekannte Verbindung Bis(8-phenylmenthylcyclopentadienyl)dichlorzirconium(IV) zu synthetisieren, welche aufgrund eines  $\pi$ -stacking-Effektes eine größere chirale Induktion bewirken könnte. Gerade von dieser Gruppe von Verbindungen werden verstärkte chirale Induktionen erwartet.

Stand der Promotion: Voraussichtlicher Abschluss 2009

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. V. V. Burlakov, M. A. Bach, **M. Klahn**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 48-53; Activation of Metallacyclopropenes, five-membered Metallacyclocumulenes and Metallacyclopentynes of Zirconium with *i*-Bu<sub>2</sub>AlH..
2. P. Arndt, U. Jäger-Fiedler, **M. Klahn**, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4301-4304; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2006**, 45, 4195-4198; Formation of Zirconocene Fluoro Complexes: No Deactivation of Olefins by the Contact-Ion-Pair Catalysts [Cp'<sub>2</sub>ZrR]+[RB(C6F5)3]-.
3. U. Jäger-Fiedler, **M. Klahn**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2006**, 261, 184-189; Room-Temperature Hydrodefluorination of Pentafluoro-pyridine by Zirconocene Fluoro Complexes and Diisobutylaluminumhydride.
4. **M. Klahn**, P. Arndt, A. Spannenberg, A. Gansäuer, U. Rosenthal, *Organometallics* **2008**, 27,5846-5851; Menthyl Substituted Group 4 Metallocene Dihalides.
5. **M. Klahn**, W. Baumann, P. Arndt, V. V. Burlakov, Th. Schareina, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2009**, 28, 915-918; Syntheses and Characterization of First Chiral Group 4 Metallocene Alkyne Complexes: ( $\eta^5$ -menthyl-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>M( $\eta^2$ -Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) M = Ti, Zr.
6. **Mit Cover:** P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Jäger-Fiedler, **M. Klahn**, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **2007**, 72, 475-491; Reactions of Titanocene- and Zirconocene-Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes with Selected Heterocyclic and Aromatic NH and OH Acid Compounds.
7. Spannenberg, V. V. Burlakov, P. Arndt, **M. Klahn**, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. NCS*, **2007**, 222, 192-194; Crystal structure of bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-pyrrolide-titanium(III), Ti(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N).
8. **M. Klahn**, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrah. Letters* **2007**, 48, 8900-8903; Hydrodefluorination of non-activated C–F bonds by diisobutylaluminiumhydride.
9. **Book contribution:** U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Jäger-Fiedler, **M. Klahn**, M. Hapke *Activating Unreactive Bonds*, (Eds. C. Bolm and F. E. Hahn) Wiley-VCH, **2009**, 165-182; Reactions of C–F bonds with Titanocene and Zirconocene:From Secondary Interaction *via* Bond Cleavage to Catalysis.
10. P. Arndt, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, **M. Klahn**, D. Heller, C. Fischer, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Comm.*, **2008**, 12, 1452-1454; Reaction of the Titanocene Alkyne Complex Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) with Methanol: Preparation and Characterisation of a Novel Trinuclear Titanium Complex [{Cp<sub>2</sub>Ti(OMe)}<sub>2</sub>{Ti(OMe)<sub>4</sub>}].
11. **M. Klahn**, P. Arndt, A. Spannenberg, A. Gansäuer, U. Rosenthal, *Organometallics*, **2008**, 27, 5846-5851; Menthyl Substituted Group 4 Metallocene Dihalides
12. **M. Klahn**, P. Arndt, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics*, **2009**, 28, 28, 915-918; Syntheses and Reactions of First Chiral Group 4 Metallocene Alkyne Complexes:( $\eta^2$ -menthyl-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>M( $\eta^2$ -Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) M = Ti, Zr.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **M. Klahn**, Diplomverteidigung, Rostock (LIKAT), 15.08.2006; Beiträge zur C-F-Bindungsaktivierung für katalytische Olefinpolymerisationen und Hydrodefluorierungen.
2. **M. Klahn**, U. Jäger-Fiedler, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, Vortrag auf Arbeitsgruppentreffen organisiert durch *IRTG MS-NG „Complex Functional Systems in Chemistry“*, Wettringen, 28. - 30.08.2006; Contributions to C-F-Bond Activation for Catalytic Olefin Polymerisations and Hydrodefluorinations.
3. **M. Klahn**, U. Jäger-Fiedler, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, Vortrag auf dem 9. *Norddeutschen Doktorantentreffen*, Rostock – Warnemünde, 05. - 06.10.2006; Beiträge zur C-F-Bindungsaktivierung für katalytische Olefinpolymerisationen und Hydrodefluorierungen.
4. **M. Klahn**, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Vortrag auf *XXV<sup>th</sup> Poland - Germany Colloquy on Organometallic Chemistry*, Jastrzębia Góra (Polen), 24. - 28.03.2007; Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes.
5. **M. Klahn**, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Vortrag auf dem 10. *Norddeutschen Doktorantentreffen*, Jacobs University Bremen, 26. - 28.09.2007; Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes.
6. **M. Klahn**, U. Jäger-Fiedler, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, Vortrag auf dem 3. *Symposium des Graduiertenkollegs 1213, Rostock* (LIKAT), 06. - 07.09.2007; C-F Bond Activation for Olefinpolymerisation and Hydrodefluorination.
7. **M. Klahn**, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *XI<sup>th</sup> International Seminar for Ph. D. Students on Organometallic and Coordination Chemistry*, Sayda, 06.04. - 10.04.2008; Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes.
8. **M. Klahn**, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, 11. *Norddeutsches Doktorantentreffen*, Warberg, 25.09. -26.09.2008; Syntheses, Structures and Reactions of Chiral Group 4 Metallocenes.
9. **M. Klahn**, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *XXVI<sup>th</sup> Poland - Germany Colloquy on Organometallic Chemistry*, Bad Alexandersbad, 26.09. -30.09.2008; Syntheses, Structures and Reactions of Chiral Group 4 Metallocenes.
10. **M. Klahn**, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, 10. *Frühjahrssymposium des JCF*, Rostock, 27.03.-29.03.2008; Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes.
11. **M. Klahn**, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, 38<sup>th</sup> *International Conference on Coordination Chemistry*, Jerusalem (Israel), 20.07.-24.07.2008; Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes.
12. **M. Klahn**, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Meeting of the International Research Training Group Münster - Nagoya*, Münster, 24.10.-25.10.2008; Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Teile dieser Resultate sind komplementär zu anderen DFG-Projekten. Sie ergänzen, komplettieren oder führen sowohl zeitlich als auch inhaltlich Untersuchungen anderer DFG-Projekte weiter wie z. B. RO 1269/6-2, SPP 1118 Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate: „Bedeutung und Potenzial unbeabsichtigter C-F-Aktivierungen“ und RO 1269/7-1 „Zur Chemie ungewöhnlicher Metallacyclocumulene und Metallacyclopentine“; eine Doppelförderung ist dabei ausgeschlossen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Rosenthal

<b>Name:</b>	<b>Peitz, Stephan</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Chromkatalysen
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A2; Uwe Rosenthal
<b>Beginn der Promotion:</b>	09/2008
<b>voraussichtlicher Abschlussstermin:</b>	2011
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	09/2008 – 12/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie Diplom
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 08/2008

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Ziel der beginnenden Arbeit ist es, Kenntnisse bezüglich der Chemie metall-organischer Verbindungen des Chroms in der selektiven Trimerisierung von Ethen zu 1-Hexen gewinnen. Dabei geht es besonders um die Darstellung möglicher Katalysatorvorstufen und deren Reaktivität in der Katalyse.

### Experimenteller Aufbau und Durchführung:

Alle durchgeführten Arbeiten werden mit Schlenk-Technik oder in der Glovebox unter Schutzgas (Argon), die Katalyse-Experimente am Autoklaven durchgeführt. Zur Analytik der Verbindungen werden die im Hause gängigen Verfahren (NMR, IR, MS, EA, X-Ray) und zur Untersuchung der Katalyse-Ergebnisse die GC genutzt.

### Ergebnisse und Zusammenfassung:

In den ersten vier Monaten konnten bereits grundlegende Erkenntnisse zum Dissertationsthema und zu Kooperationsprojekten gewonnen und auch schon veröffentlicht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit gelangen Zuarbeiten zur Synthese des ersten Zusatzligand-freien Hafnocen-Alkin-Komplexes  $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ . Dabei wurden die bei der Synthese entstehenden Nebenprodukte identifiziert und isoliert. Dadurch konnte ein Reaktionsschema erstellt werden, das die erhöhte Reaktivität von Hafnocenverbindungen gegenüber den entsprechenden Titan- und Zirconiumverbindungen zeigt.

Diese erhöhte Reaktivität zeigte sich besonders in Reaktionen der Metallocenverbindungen ( $\text{Cp} = \text{Cp}^*$ ) in Gegenwart von THF in reduzierender Umgebung. Während für Titan keine



Nebenreaktionen auftreten, entstehen für Zirconium und Hafnium THF-Ringöffnungsprodukte; für Hafnium entstehen ausschließlich diese Verbindungen.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum

1. Wöhl, W. Müller, N. Peulecke, B. H. Müller, **S. Peitz**, D. Heller, U. Rosenthal\*, *J. Mol. Cat. A.* **2009**, 297, 1; Reaction Kinetics of the Ethene Tetramerization Catalyst System  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pr})\text{PPh}_2$  and MAO: The unexpected and unusual Formation of odd-numbered 1-Olefins.
2. T. Beweries, V. V. Burlakov, **S. Peitz**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2008**, 27, 3954-3959; Synthesis and Reactions of  $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$  with Water and  $\text{CO}_2$ .
3. T. Beweries, C. Fischer, **S. Peitz**, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, angenommen; Combination of Spectroscopic Methods: in situ NMR and UV/Vis Measurements to understand the Formation of Group 4 Metallacyclopentanes from the corresponding Metallacyclopropenes.
4. **VIP mit Cover**: T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, **S. Peitz**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7031-7035; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2007**, 46, 6907-6910. Tandem Si-C and C-H Activation for Decamethylhafnocene and Bis(trimethylsilyl)acetylene.
5. T. Beweries, V. V. Burlakov, **S. Peitz**, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, 26, 6827-6831; Reactions of Decamethylhafnocene with 1,3-Butadiynes: Formation of Hafnacyclocumulenes and C-H Activation at Pentamethylcyclopentadienyl Ligands
6. T. Beweries, C. Fischer, **S. Peitz**, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, angenommen; Combination of Spectroscopic Methods: in situ NMR and UV/Vis Measurements to understand the Formation of Group 4 Metallacyclopentanes from the corresponding Metallacyclopropenes.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **S. Peitz**, 11. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, Burg Warberg (Braunschweig), 25.-26.09.2008; Poster Synthesis and Reactions of  $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$  with Water and  $\text{CO}_2$ .
2. **S. Peitz**, 26<sup>th</sup> Poland Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Bad Alexandersbad, 26.-30.09.2008; Poster Synthesis and Reactions of  $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$  with Water and  $\text{CO}_2$ .
3. **S. Peitz**, IRTG Minisymposium, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, 24.-25.10.2008; Poster "Synthesis and Reactions of  $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$  with Water and  $\text{CO}_2$ ."

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Rosenthal

**A3 Detlef Heller**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Preetz, Angelika</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Katalysatorvorstufen für enantioselektive Katalysen
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A3; Detlef Heller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2005
<b>Abschlussstermin</b>	02/2009
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2005 – 09/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	24
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 08/2005
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	05/2007-06/2007, Fa. Esteve, Barcelona

**Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

Im Rahmen der Promotionsarbeit soll für verschiedene asymmetrische Katalysen (z.B. Hydrierung) untersucht werden, wie sich die Anwendung unterschiedlicher Katalysatorvorstufen sowohl auf die Aktivität als auch auf die Selektivität auswirkt.

Experimenteller Aufbau/Durchführung:

In anaerober Arbeitsweise werden asymmetrische Hydrierungen an einer in <sup>[4]</sup> beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Ergebnisse/Zusammenfassung:

Rhodiumkomplexe der Arten  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{solv})]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Rh}(\text{PP})_2(\text{BF}_4)_2]$ ,  $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\text{X})_2]\text{BF}_4$  oder  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{PP})_2]$  (mit PP = chirales Bisphosphin, solv = Lösungsmittel z.B. MeOH, X = OH, OMe, Cl, Br) werden ausführlich durch Röntgenkristallstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Ihr Potenzial als Präkatalysatoren für die asymmetrische Hydrierung von Testsubstraten wie (Z)-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester (AMe) wird bestimmt. In Abbildung 1 ist die Hydrierung des Testsubstrates AMe mit verschiedenen Komplexen des DIPAMP dargestellt. Die maximale Aktivität wird mit dem Solvenskomplex erreicht. Für die Bildung derartiger Solvenskomplexe wurden die Vorhydrierzeiten der entsprechenden Diolenkomplexe bestimmt. Werden Rh-Dreikernkomplexe eingesetzt, sinkt die Aktivität deutlich, allerdings kann durch die Zugabe von Säuren eine Aktivierung erreicht werden. Im

<sup>[4]</sup> H.-J. Drexler, A. Preetz, T. Schmidt, D. Heller, „*Handbook of homogeneous hydrogenation*“ (Ed. H. deVries, C. Elsevier), Kapitel 10: „*Kinetics of homogeneous hydrogenations: measurement and interpretation*“, S. 257-293, WILEY VCH, 2007.

Gegensatz zum hochempfindlichen Solvenskomplex sind Dreikernkomplexe des oben genannten Typs als lagerbare Katalysatorvorstufen deutlich besser zu handhaben.

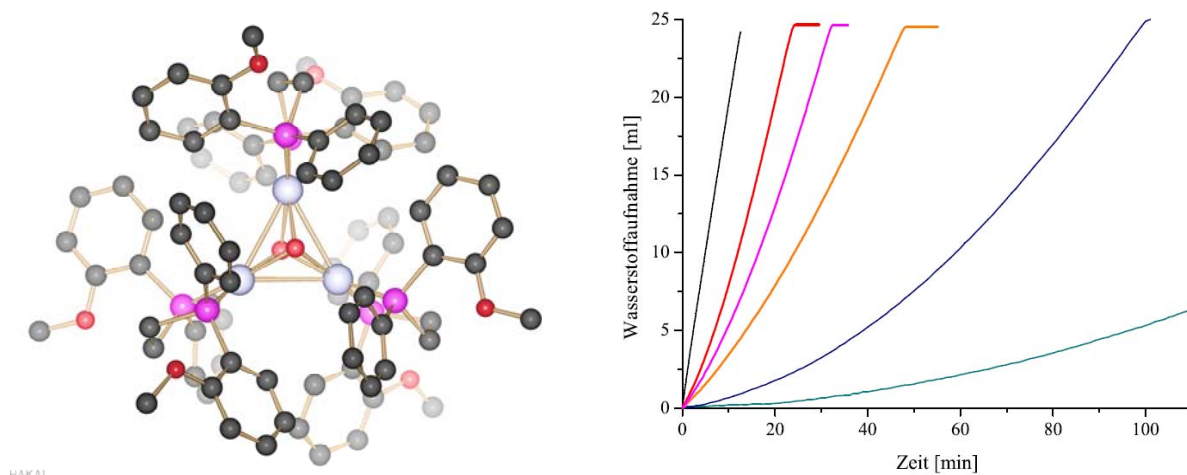


Abbildung 1:a) Röntgenkristallstruktur von  $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$  und b) Vergleich der Wasserstoffaufnahmekurven der Hydrierung von AME mit  $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$  unter Zusatz verschiedener Mengen  $\text{HBF}_4$  [Rh: $\text{HBF}_4$ =1:100 (rot), 1:30 (rosa), 1:10 (orange), ohne Säurezusatz (türkis)] mit der Referenz des Solvenskomplexes (schwarz) und mit dem COD-Komplex (blau).

Stand der Promotion: abgeschlossen

#### Publikationen im Berichtszeitraum

1. Z. Dai, D. Heller, **A. Preetz**, H.-J. Drexler, *Z. Kristallogr. NCS* **2007**, *222*, 111-113; Crystal structure of  $(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-diene})\text{-N-(2-(diphenylphosphinoxy)-3-(naphthalen-1-yloxy)propyl)-N-(pentan-3-yl)-1,1-diphenylphosphineamine-rhodium(I)}$  tetrafluoroborate,  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{NO}_2\text{P})][\text{BF}_4]$ .
2. H.-J. Drexler, **A. Preetz**, T. Schmidt, D. Heller, „*Handbook of homogeneous hydrogenation*“ (Ed. H. deVries, C. Elsevier), Kapitel 10: „*Kinetics of homogeneous hydrogenations: measurement and interpretation*“, S. 257-293, WILEY VCH, **2007**.
3. J. Bayardon, J. Holz, B. Schäffner, V. Andrushko, S. Verevkin, **A. Preetz**, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5971-5974; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6075-6078; Propylene Carbonate as a Solvent for Asymmetric Hydrogenations.
4. **A. Preetz**, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445-1451; Rhodium-Complex Catalyzed Asymmetric Hydrogenation: Transformation of Precatalysts into Active Species.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum

1. **A. Preetz**, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, Vortrag auf dem 39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 15. - 17.03.2006; Mehrkernkomplexe für die asymmetrische Hydrierung.
2. **A. Preetz**, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, Vortrag auf der 37. International Conference on Coordination Chemistry (ICCC), Kapstadt, 14.-18.08.2006; Trinuclear rhodium complexes as pre-catalysts for the asymmetric hydrogenation.
3. **A. Preetz**, Poster beim 9. Norddeutschen Doktorandentreffen, Rostock, 05.-06.10.2006; Cationic Rh-catalysts for the asymmetric ring opening of oxabenzonorborendienes.
4. **A. Preetz**, H.-J. Drexler, Z. Dai, D. Heller, Vortrag beim 2. Graduiertenkolleg-Symposium, 17.-18.10.2006; Asymmetric ring opening of oxabenzonorborendienes with cationic Rh solvent complexes.

5. **A. Preetz**, H.-J. Drexler, Z. Dai, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, Poster auf dem 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 14.-16.03.2007. Die Bedeutung von Rhodium-Dreikernkomplexen für die asymmetrische Hydrierung.
6. **A. Preetz**, H.-J. Drexler, Z. Dai, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, Poster auf der Konferenz *Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS)* 14, Nara, Japan, 02.-06.08.2007. Deactivation in asymmetric hydrogenation caused by trinuclear Rhodium species (“OMCOS **Poster prize** in Organometallic Chemistry” und “**Poster prize** at OMCOS 14 Presented by “ICOMC 2008” Rennes”)
7. **A. Preetz**, H.-J. Drexler, Z. Dai, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, Poster auf der EUROPACAT 8, Turku, Finnland, 26.-31.08.2007. Deactivation in asymmetric hydrogenation caused by trinuclear Rhodium species.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Aus einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Börner B1, in der Vorhydrierzeiten für Präkatalysatoren in Propylencarbonat als „green solvent“ bestimmt wurden, ging die Publikation *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5971-5974; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6075-6078 sowie *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445-1451 hervor.

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD Dr. D. Heller.

<b>Name:</b>	<b>Dr. Schmidt, Thomas</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Mechanistische Untersuchungen zur homogenen Rhodiumkomplex-katalysierten enantioselektiven Hydrierung prochiraler Olefine
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A3; Detlef Heller
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2004
<b>Abschlussstermin:</b>	04/2008
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	11/2005 – 12/2007
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	24
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock, 8/2004
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	05/2005-10/2005 Universität Stockholm, Organische Chemie

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Im Rahmen der Promotion sollte die Kinetik der Hydrierung prochiraler Olefine (Dehydroaminosäurederivate, Enamide, Itaconsäurederivate) untersucht, das mechanistische Verständnis der Hydrierung entsprechender Substrate entwickelt bzw. vertieft sowie der Selektivitätsursprung geklärt werden.

### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Über die Messung des Wasserstoffverbrauchs unter isobaren Bedingungen erfolgte die Bestimmung der Kinetik. Die Intermediate der Reaktion wurden mittels  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen sowie Röntgenkristallstrukturanalysen untersucht und charakterisiert. Zur Korrelation der NMR-Daten mit den Röntgenkristallstrukturen wurden Tieftemperatur-NMR-Messungen, Festkörper-NMR-Messungen sowie die CD-Spektroskopie in fester und flüssiger Phase angewendet.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Aus den kinetischen Untersuchungen geht hervor, dass die Kinetik sehr stark von dem jeweiligen Substrat abhängt und sich nicht immer mit der Michaelis-Menten-Kinetik beschreiben lässt. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass bei den Itaconsäurederivaten im Gegensatz zu anderen Substraten wie Dehydroaminosäurederivaten eine teilweise starke Abhängigkeit der gebildeten Komplexe vom Katalysator-Substrat-Verhältnis zu beobachten ist und sich die NMR-Spektren über die Zeit ändern. Es

gelang die Isolierung und Charakterisierung von insgesamt acht weiteren Substratkomplexen mit dem Rh-DIPAMP-Katalysator. Der Koordinationsmodus des Substrates ist hierbei in einigen Fällen unterschiedlich zu bisher bekannten Komplexen (siehe Abbildung 1). Vor Beginn der Promotion waren nur drei Katalysator-Substrat-Komplexe als Intermediate in der Literatur beschrieben. Für sechs der untersuchten Systeme wurde die Gültigkeit des Major-Minor-Prinzips gefunden.

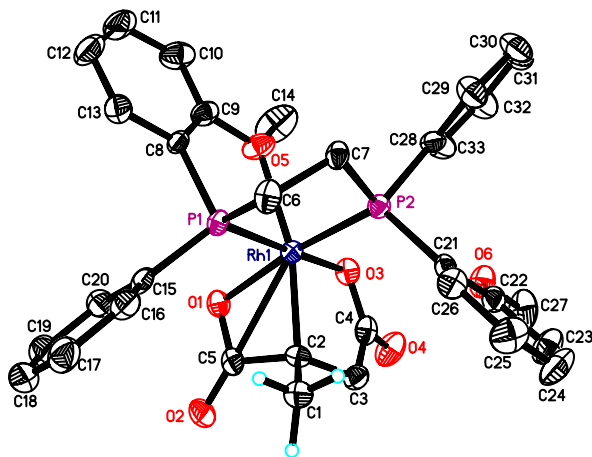


Abbildung 1: Röntgenkristallstrukturanalyse des [Rh(DIPAMP)(Methylsuccinat)].

Stand der Promotion: abgeschlossen 04/2008

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. H.-J. Drexler, W. Baumann, **T. Schmidt**, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, C. Fischer, H. Buschmann, D. Heller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1184-1188; Are  $\beta$ -acylamino acrylates hydrogenated in the same way as  $\alpha$ -acylamino acrylates?
2. **T. Schmidt**, W. Baumann, H.-J. Drexler, A. Arrieta, H. Buschmann, D. Heller, *Organometallics* **2005**, *24*, 3842-3848; About the crystal structure of [Rh((S,S)-DIPAMP)((Z)-2-benzoylamino-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylic acid methyl ester)]BF<sub>4</sub> – Major or minor substrate complex?
3. H.-J. Drexler, A. Preetz, **T. Schmidt**, D. Heller, "Handbook of homogeneous hydrogenation" (Ed. H. deVries, C. Elsevier), chapter 2: "Kinetics of homogeneous hydrogenations: measurement and interpretation", Wiley-VCH Weinheim, **2007**.
4. **T. Schmidt**, Z. Dai, H.-J. Drexler, M. Hapke, A. Preetz, D. Heller, *Chem. Asian J.*, **2008**, *3*, 1170-1180; The Major/Minor Concept – quo vadis? The Selectivity of homogeneously catalyzed reactions in dependence on reactivity ratio and concentration ratio of the intermediates.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **T. Schmidt**, Hans-Joachim Drexler, W. Baumann, S. Zhang, A. Spannenberg, C. Fischer, Detlef Heller, Vortrag, *Norddeutsches Doktorandenseminar*, Warnemünde, 28./29.09.**2005**; Are  $\beta$ -Acylaminoacrylates Hydrogenated in the Same Way as  $\alpha$ -Acylaminoacrylates?
2. **T. Schmidt**, Vortrag im Rahmen des *Graduiertenkollegs*, Rostock, 05.04.**2006**; Synthesis of Shvo Derivatives and Mechanistic Investigation on Hydrogen Transfer Reactions.
3. **T. Schmidt**, H.-J. Drexler, W. Baumann, Z. Dai, D. Heller, Poster, 9. *Norddeutsches Doktorandentreffen*, Warnemünde, 05.-06.10.**2006**; Mechanistic Contributions concerning the Asymmetric Hydrogenation of Itaconic Acid Derivatives.
4. **T. Schmidt**, H.-J. Drexler, W. Baumann, Z. Dai, D. Heller, Poster, 40. *Jahrestreffen deutscher Katalytiker*, Weimar, 14.-16.03.**2007**; Mechanistic Contributions concerning the Asymmetric Hydrogenation of Itaconic Acid Derivatives.
5. **T. Schmidt**, H.-J. Drexler, W. Baumann, Z. Dai, D. Heller, Poster, *Europakat 8*, Turku, Finnland, 26.-31.10.**2007**; Mechanistic Contributions concerning the Asymmetric Hydrogenation of Itaconic Acid Derivatives.

- 
6. **T. Schmidt**, H.-J. Drexler, W. Baumann, Z. Dai, D. Heller, Poster, *Wissenschaftsforum Chemie* 2007, Ulm, 14.-16.09.**2007**; Mechanistic Contributions concerning the Asymmetric Hydrogenation of Itaconic Acid Derivatives.

Teilnahme am Studienprogramm:

1. Präsentationstraining im Rahmen des Graduiertenkollegs (P. Schwartz, Schwartz Coaching Seminare) 14.11.**2005**
2. Bewerbungstraining im Rahmen des Graduiertenkollegs, (P. Schwartz, Schwartz Coaching Seminare) 8.-9.05.**2007**

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD Dr. D. Heller.

<b>Name:</b>	<b>Fischer, Christian</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Komplexchemische Untersuchungen an Rhodiumkatalysatoren
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A3; Detlef Heller und A1; Uwe Rosenthal
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2006
<b>voraussichtlicher Abschlussstermin:</b>	10/2009
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2006 – 01/2009, anderw. Finanz.: 2007: 1Mon., 2006: 3 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Lehramt Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock, 30.06.2006

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie sollen für verschiedene Rhodium-Katalysatoren kinetische und thermodynamische Daten gemessen werden. Unter anderem sollen Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten für unterschiedliche Rh-Ligand-Olefin-Lösungsmittel Systeme ermitteln werden.

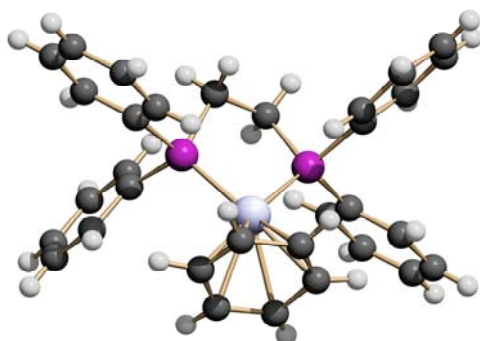
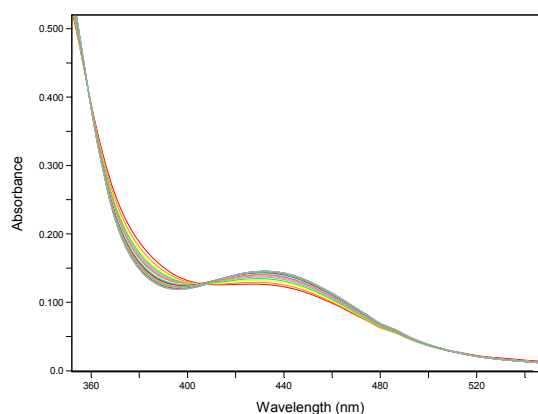
### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Für die interessierenden Stabilitätskonstanten wurden zwei Methoden zur Ermittlung derselben genutzt. Mit der Möglichkeit schnelle Reaktionen mit einer stopped-flow-Apparatur in Kombination mit einem Diodenarray zu messen wird neben dieser dynamischen auch die klassische statische Methode zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten herangezogen.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Halpern et al. ermittelte die bis jetzt einzigen Stabilitätskonstanten für Aromatenkomplexe vom Typ  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{aromat})]^+$ . Zielstellung war nun, ebenfalls Stabilitätskonstanten für andere Liganden zu ermitteln. Dafür wurde zum einen auf den entsprechenden Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$  der entsprechende Aromat titriert und die Gleichgewichtseinstellung registriert (statische Methode). Zum anderen wurde der Aromatenkomplex als Kristall (Fig. 1) eingesetzt und dann in Lösung die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes gemessen (dynamische Methode) (Fig. 2).



Fig. 1: [Rh(DPPE)(Benzen)]BF<sub>4</sub>Fig. 2: Verfolgung der Einstellung des Gleichgewichtes von [Rh(DPPE)(Benzen)]BF<sub>4</sub> zum Solvenskomplex

Stand der Promotion: voraussichtlicher Abschlusstermin 2009

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. A. Preetz, H.-J. Drexler, **C. Fischer**, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445-1451; Rhodium complex catalyzed asymmetric hydrogenation - Transfer of pre-catalysts into active species.
2. T. Beweries, **C. Fischer**, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, *angenommen*; Combination of Spectroscopic Methods: *in situ* NMR and UV/Vis Measurements to understand the Formation of Group 4 Metallacyclopentanes from the corresponding Metallacycloprenes.
3. P. Arndt, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, M. Klahn, D. Heller, **C. Fischer**, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Comm.*, **2008**, *12*, 1452-1454; Reaction of the Titanocene Alkyne Complex Cp<sub>2</sub>Ti(η<sup>2</sup>-Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) with Methanol: Preparation and Characterisation of a Novel Trinuclear Titanium Complex [(Cp<sub>2</sub>Ti(OMe))<sub>2</sub>Ti(OMe)<sub>4</sub>].
4. A. Preetz, W. Baumann, H.-J. Drexler, **C. Fischer**, J. Sun, A. Spannenberg, O. Zimmer, W. Hell, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1979-1982. Trinuclear Rhodium Complexes and Their Relevance for Asymmetric Hydrogenation.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **C. Fischer**, D. Heller, *Presentation* 3<sup>rd</sup> Symposium Research Training Group 1213, Rostock, 06. - 07.09.2007. UV/Vis-spectroscopic Investigations in Homogeneous Catalysis.
2. **C. Fischer**, D. Heller, Vortrag auf Colloquium Optische Spektroskopie, Berlin, 12. - 13.11.2007. UV/Vis Spektroskopie als Untersuchungsmethode in der Homogenen Katalyse.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Mit der AG Börner B1 wurden Untersuchungen zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für die Diolefinhydrierung in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Erste Versuche zur kinetischen Untersuchung zur Bildung und Stabilität von *rac*-[1,2-Ethylene-1,1'-bis(η<sup>5</sup>-tetrahydroindenyl)]-hafnacyclopentan in Zusammenarbeit mit Torsten Beweries aus dem AK Prof. Dr. Uwe Rosenthal.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Betreuung durch PD Dr. D. Heller und Prof. U. Rosenthal.

**Projektbereich B: Alternative Reaktionsmedien****B1 Armin Börner**

<b>Name:</b>	<b>Schäffner, Benjamin</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Asymmetric Catalysis in Organic Carbonates
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B1, Armin Börner
<b>Beginn der Promotion:</b>	03/2006
<b>Abschlussstermin:</b>	03/2009
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	06/2006-05/2009, anderw. finanz.: 2006: 3 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	25
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Dipl. Chemie / TU Clausthal 06/2006
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	Derzeit: Tarragona / Spanien; 12/2008 – 02/2009

**Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

Die in der Doktorarbeit präsentierten Ergebnisse basieren auf der Verwendung von organischen Carbonaten (insbesondere Propylencarbonat) als Lösungsmittel in der asymmetrischen Katalyse. Im letzten Jahrzehnt wurde diese Lösungsmittelklasse als alternative Lösungsmittel in der Katalyse zunehmend attraktiv und in diversen Publikationen vorgestellt. In der Promotionszeit sollte daher die Verwendung organischer Carbonate als Lösungsmittel bei homogenen Palladium-, Rhodium- und Iridium-katalysierten Reaktionen untersucht werden. Im Mittelpunkt soll dabei die Verwendung der asymmetrischen, Rhodium-katalysierten Hydrierung stehen.

Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Für die Umsetzung der Ziele wurde unter wasser- und sauerstofffreien Bedingungen gearbeitet. Dabei wurde insbesondere Glasgeräte mit Schlenk-Technik verwendet. Für die Hydrierungen wurden sowohl ein 8-fach Autoklav mit automatischer Druck- und Temperaturanpassung sowie ein 1-bar isobarer, isothermer Autoklav verwendet. Die Arbeiten zur Abtrennung der Produkte wurden an einer Fischer-Technology Spaltrohrkolonne durchgeführt.

Ergebnisse/Zusammenfassung:

Die Promotion liegt derzeit Gutachtern zur Bewertung vor. Die Ergebnisse sind weitestgehend abgeschlossen, lediglich einige Untersuchungen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. M. Diegez und Dr. O. Pamis an der Universität Rovira i Virgili in Tarragona stehen noch aus. Alle Laborarbeiten in Rostock wurden erfolgreich abgeschlossen und liegen als Publikationsmanuskripte den entsprechenden Verlagen vor. Innerhalb des Zeitraums entstand eine größere Anzahl von Publikationen, welche neben den katalytischen Untersuchungen auch physikalische Messungen beleuchten:

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **B. Schäffner**, V. Andrushko, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *Chirality*, **2009**, eingereicht; Organic Carbonates as Alternative Solvent for Hydrogenation.
2. **B. Schäffner**, V. Andrushko, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 934-940; Rhodium-catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unsaturated Lactate Precursors in PC.
3. **B. Schäffner**, S. P. Verevkin, A. Börner, *Chemie in unserer Zeit*, **2009**, im Druck; Organische Carbonate als alternative Lösungsmittel in der Chemie.
4. K. N. Gavrilov, E. B. Benetsky, T. B. Grishina, E. A. Rastorguev, V. A. Davankov, **B. Schäffner**, A. Börner, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, eingereicht; (S)-6-Bromo-BINOL-based phosphoramidite ligand with C<sub>1</sub> symmetry for enantioselective hydrogenation and allylic substitution.
5. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, **B. Schäffner**, A. Börner, Cyclic, *J. Chem. Thermodynamics*, **2008**, *40*, 1428-1432; Alkylene Carbonates. Experiment and First Principles Calculations for Prediction of Thermochemical Properties.
6. K. N. Gavrilov, S. V. Zheglov, P. A. Vologzhanin, M. G. Maksimova, A. S. Safronov, S. E. Lyubimov, V. A. Davankov, **B. Schäffner**, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3120-3123; A P\*-chiral bisdiamidophosphite ligand with a 1,4:3:6-dianhydro-d-mannite backbone and its application in asymmetric catalysis.
7. **B. Schäffner**, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 349-353; Organic Carbonates as Alternativ Solvents for Palladium Catalyzed Substituion Reactions.
8. S. P. Verevkin, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, **B. Schäffner**, A. Börner, *Fluid Phase Equilibria*, **2008**, *268*, 1-6; Vapour Pressure and Enthalpy of Vaporization of Cyclic Alkylene Carbonates.
9. S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, M. Georgieva, S. P. Verevkin, Y. Chernyak, **B. Schäffner**, A. Börner, *J. Chem. Thermodynamics*, **2008**, *40*, 1136-1140; Vapour pressure and enthalpy of vaporization of aliphatic dialkyl carbonates.
10. **B. Schäffner**, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 768-771; Rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation with self-assembling catalysts in propylene carbonate.
11. C. Torborg, J. Huang, T. Schulz, **B. Schäffner**, A. Zapf, A. Spannenberg, A. Börner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, im Druck; Palladium-catalyzed Sonogashira coupling reactions of aryl chlorides without copper co-catalysts.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **B. Schäffner**, V. Andrushko, A. Preetz, S. P. Verevkin, A. Börner, *Green Solvents – Process in Science and Application*, Friedrichshafen, **2008** Germany. Organic Carbonates as Alternative Solvents, Auszeichnung mit dem Poster-Preis für herausragende Poster-Präsentationen
2. **B. Schäffner**, J. Bayardon, V. Andrushko, J. Holz, C. Torborg, M. Beller, A. Börner, *Green Solvents – Process in Science and Application* Friedrichshafen, **2008** Germany. Catalysis in propylene carbonate – a double benefit to sustainability
3. **B. Schäffner**, V. Andrushko, A. Preetz, S. P. Verevkin, A. Börner, *16<sup>th</sup> ORCHEM* Weimar, **2008** Germany. Organic Carbonates as Alternative Solvents.

4. **B. Schöffner**, J. Bayardon, V. Andrushko, J. Holz, C. Torborg, M. Beller, A. Börner, 16<sup>th</sup> *ORCHEM* Weimar, Catalysis in propylene carbonate – a double benefit to sustainability Germany.
5. **B. Schöffner**, V. Andrushko, A. Preetz, S. P. Verevkin, A. Börner, 16<sup>th</sup> *ISHC – International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Florence / Italy, **2008**. Organic Carbonates as Alternative Solvents.
6. **B. Schöffner**, J. Bayardon, V. Andrushko, J. Holz, C. Torborg, M. Beller, A. Börner Catalysis in propylene carbonate – a double benefit to sustainability, 16<sup>th</sup> *ISHC – International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Florence / Italy, **2008**. Catalysis in propylene carbonate – a double benefit to sustainability.
7. **B. Schöffner**, V. Andrushko, A. Preetz, S. P. Verevkin, A. Börner, Dream Reactions – Synthesis and Processes for Sustainable Chemistry, Aachen / Germany, **2008**. Organic Carbonates as Alternative Solvents.
8. **B. Schöffner**, V. Andrushko, A. Preetz, S. P. Verevkin, A. Börner, 10<sup>th</sup> young scientists conference on chemistry, Rostock / Germany **2007**. Organic Carbonates as Alternative Solvents,

#### Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten:

Während der Doktorarbeit kam es zu zahlreichen Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen. So wurden die physikalischen Messungen in der Arbeitsgruppe von Dr. S. P. Verevkin in der physikalischen Chemie durchgeführt. Liganden wurden getestet für die Arbeitsgruppen von Dr. K. N. Gavrilov, Ryazan / Russland und Dr. O. Pamis und Dr. M. Diegez, Tarragona / Spanien. Desweiteren wurden in der Palladium-katalysierten Sonogashira Reaktion NMR Experimente in Propylencarbonat in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Beller im Hause durchgeführt.

#### Teilnahme am Studienprogramm:

1. Insight Persönlichkeitsanalysen (Insight Seminare)

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. A. Börner

<b>Name:</b>	<b>Bilenko, Vitaly</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Neue Phosphorliganden für die asymmetrische Katalyse
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B 1; Armin Börner
<b>Beginn der Promotion:</b>	
<b>Abschluss der Promotion/ voraussichtlicher Abschlussstermin*):</b>	
<b>Dauer der Promotion:</b>	
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2005 – 05/2006
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	
<b>Studienfach:</b>	
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	
<b>ggf. Auslandsaufenthalte:</b>	
<b>ggf. Grund für den Abbruch der Dissertation:</b>	
<b>ggf. Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	

### **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Zur Vorbereitung der Untersuchungen zur Reaktion in organischen Carbonaten sollten neue P-Liganden hergestellt werden.

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Es wurden neuartige Phospholanliganden mit Lactonringen, die besonders geeignet für Reaktionen in organischen Carbonaten in relativ kurzen Synthesesequenzen sind, präpariert. Als wichtige Reaktion zur Erzeugung eines chiralen Epoxides erwies sich die Sharpless-Epoxidation von konjugierten Dienen, die zum ersten Mal erfolgreich durchgeführt wurde.

### Ergebnisse/Zusammenfassung

Es wurden neue Methoden zur Konstruktion von Phospholanen untersucht. Dabei erwies sich die Hydrophosphonierung von ungesättigten Weinsäurederivaten als gangbarer Weg, derartige Phosphinliganden zu synthetisieren. Ein alternativer Versuch, die asymmetrische Sharpless-Epoxidation von Bisallylalkoholen für die Synthese einzusetzen, lieferte zwar erstmals die gewünschten Bisepoxide. Leider gab die anschließende Phosphinaddition ein Gemisch von Diastereomeren, das nicht für die Synthese von Liganden geeignet war.

Stand der Promotion: V. Bilenko promoviert gegenwärtig an der T.-Schevtchenko-Universität in Kiew (Ukraine) und nutzt dazu die Ergebnisse, die in Rostock erarbeitet wurden.

### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **V. Bilenko**, A. Spannenberg, W. Baumann, I. Komarov, A. Börner, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2082-2087; A New Chiral Monodentate Phospholane Ligands by Highly Stereoselective Hydrophosphination.
2. **V. Bilenko**, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Fischer, H. Reinke, J. Kösters, I. Komarov, A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 758-767; A New Target for Highly Stereoselective Katsuki-Sharpless-Epoxidation - One-Pot Synthesis of C<sub>2</sub>-Symmetric 2,2'-Bisoxiranes.

### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. Komarov, **V. Bilenko**, A. Spannenberg, W. Baumann, A. Börner, *Tetrahedron Symposium*, Berlin **2006**; New Monodentate Phospholane Ligands for Asymmetric Catalytic Hydrogenation.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. A. Börner; für die Gesamtbetreuung der Dissertation in Kiew ist Prof. Dr. I. Komarov zuständig.

**B1 Armin Börner****B4 Peter Langer**

<b>Name:</b>	<b>Rahn, Thomas</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Synthese und Reaktionen funktionalisierter Oligo( $\beta$ -oxo)ester
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B1; Armin Börner und B4; Co-Betreuer: Peter Langer
<b>Beginn der Promotion:</b>	08/2006
<b>Abschlussstermin:</b>	12/2009
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre, 5 Monate
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	01/2008–12/2009, anderw. finanz.: 2007: 12 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	27 Jahre
<b>Studienfach:</b>	Diplom Biochemie, Promotionsstudium Organische Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Greifswald Mai 2006
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	keine

**Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

1,3,5-Tricarbonyl derivatives and their higher homologues occur in a variety of pharmacologically important natural products (polyketides) and represent important starting materials for stereoselective syntheses of polyols. 1,3-Dicarbonyl dianions<sup>2</sup> represent versatile building blocks for the synthesis of polyketides. In their pioneering work, Hauser and Weiler reported the reaction of 1,3-dicarbonyl dianions with esters and nitriles. These reactions have been successfully applied to the synthesis of pyran-2-ones. However, reactions of dianions with esters may suffer from proton transfer and O-acylation. In addition, the preparative scope is limited to substrates which tolerate the presence of strong nucleophiles and bases. The reaction of 1,3-dicarbonyl dianions with acid chlorides has been reported to give complex mixtures. In contrast, the condensation of dianions with *N*-acyl-2-methylaziridines and Weinreb amides proved to be very efficient. Harris and coworkers developed elegant biomimetic syntheses of 1,3,5-tricarbonyl compounds, 1,3,5,7-tetracarbonyl compounds and higher homologues by condensation of 1,3-dicarbonyl dianions or 1,3,5-tricarbonyl trianions with esters and diesters, Weinreb amides, and salts of  $\beta$ -ketoesters. Yamaguchi *et al.* reported the condensation of 1,3-dicarbonyl dianions with ethyl chloroacetate and other acylating agents. 3,5-Diketoesters have been prepared also by other methods – for example, methyl 3,5-dioxohexanoate is available by ring-opening of 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-pyran-2-one – and have found various applications in organic synthesis.

1,3-Bis(silyl enol ethers) can be regarded as electroneutral equivalents of 1,3-dicarbonyl dianions (masked dianions). Reactions of 1,3-bis(silyl enol ethers) with acid chlorides have

been reported. Chan and coworkers reported the synthesis of methyl 3,5-dioxohexanoate by reaction of 1-methoxy-1,3-bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadiene with acetyl chloride. Chan and Chaly reported the [3+3] cyclization of a 1,3-bis(silyl enol ether) with a protected 3-oxooctanoyl chloride. The  $\text{TiCl}_4$  mediated reaction of a 1,3,5-tris(silyl enol ether) with acid chlorides and imidazolides resulted in the formation of salicylates by attack of the triene onto the acid derivative and subsequent Mukaiyama aldol reaction ([5+1] cyclization). We reported the synthesis of 3(2H)furanones by condensation of 1,3-bis(silyl enol ethers) with chloroacetyl chloride and subsequent cyclization.  $\gamma$ -Alkylidenebutenolides are available by cyclization of 1,3-bis(silyl enol ethers) with oxalyl chloride or phthaloyl chloride.

In the dissertation of Thomas Rahn, the synthesis of 1,3,5-tricarbonyl compounds by condensation of 1,3-bis(silyl enol ethers) with acid chlorides was developed. The conditions of these reactions, which proceed under mild conditions, were optimized and the preparative scope was thoroughly studied. In this context, attempts to optimize the yields by the use of organic carbonates as innovative solvents played an important role.

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

A variety of 1,3,5-tricarbonyl derivatives were prepared by reaction of 1,3-bis(silyl enol ethers) with acid chlorides under mild conditions. This includes reactions of both aromatic and aliphatic acid chlorides and bis(acid chlorides).

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

A variety of 1,3,5-tricarbonyl derivatives were prepared by reaction of 1,3-bis(silyl enol ethers) with acid chlorides under mild conditions. The yields vary depending on the type of acid chloride employed. Optimal yields for the reaction of 1,3-bis(silyl enol ethers) with acid chlorides were obtained in the absence of any Lewis acid; notably, the use of  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  resulted in decomposition. In addition, the stoichiometry played an important role: the reactions were carried out using 1.0 equiv. of the 1,3-bis(silyl enol ethers) and 1.5 equiv. of the acid chloride. The yields decreased when 2.0 equiv. of the 1,3-bis(silyl enol ethers) and 1.0 equiv. of the acid chloride were employed. The temperature ( $-78 \rightarrow 20$  °C), the addition procedure (the acid chloride was slowly added to a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of the silyl enol ether) and the work-up procedure (use of an aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$ ) also played an important role. Experiments have been carried out to optimize the yields using organic carbonates as solvents. However, the use of organic carbonates did not result in an increase of the yield.

All products were characterized by spectroscopic methods and exist (in  $\text{CDCl}_3$  solution) as mixtures of keto/enol tautomers or exclusively as enol tautomers. Most of the 5-aryl-3,5-dioxopentanoates exclusively exist in their enol tautomeric form. Initially we focussed on reactions of 1-methoxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadiene with various simple aromatic and aliphatic acid chlorides (Table 1). This work has been published in the *Journal of Organic Chemistry*. The products are interesting substrates for asymmetric hydrogenations (cooperation Langer/Börner), for  $\text{FeCl}_3$ -catalyzed benzylations (cooperation M. Beller), and Cu-catalyzed arylations (cooperation Beller).

We then focussed on reactions of unsaturated and functionalized acid chlorides. It is important to note that functionalized substrates, such as  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters, cannot be successfully used in condensations with free dianions, due to various side-reactions (e. g. conjugate addition of the dianion onto the double bond of the substrate). This work has been published in *Org. Biomol. Chem.*

The reaction of enolates with sulfonyl chlorides was previously reported to result in chlorination rather than formation of  $\beta$ -ketosulfones.  $\beta$ -Ketosulfones are available by reaction of enolates with disulfides and subsequent oxidation of the sulphide moiety. Kamigata *et al.* reported the synthesis of  $\beta$ -ketosulfones by  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -catalyzed reaction of silyl enol ethers with sulfonyl chlorides. However, the scope of this method is limited to acetophenone-derived silyl enol ethers. Other reactions of silyl enol ethers with sulfonyl chlorides have, to the best of our knowledge, not been reported to date. Therefore, we have studied the



reaction of 1,3-bis(silyl enol ethers) with sulfonic acid chlorides. Noteworthy, the products reported herein are not available by direct reaction of 1,3-dicarbonyl dianions with carboxylic acid derivatives. The use of organic carbonates as solvents resulted in decreased yields.

The reaction of 1-methoxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadiene with 2-methoxybenzoyl chlorides afforded 3,5-diketoesters which were transformed, by treatment with boron tribromide into functionalized 2-hydroxychroman-4-ones or chromones. The use of organic carbonates as solvents resulted in decreased yields. The reaction of 1-methoxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadiene with 2-nitrobenzoyl chlorides and subsequent reduction afforded functionalized 4-hydroxyquinolines. The use of organic carbonates as solvents resulted again in decreased yields. In collaboration with Dr. Baumann, Mr. Rahn extensively studied the tautomerism of the products.

Mr. Rahn found in his work that [3+2] cycloadditions can be carried out in propylene carbonate (PC) in excellent yields (compared to classical solvent systems). This work will be completed and published in 2009.

Finally, Mr. Rahn developed, the first synthesis and characterization of cyclopropyl-polyketides. For the cyclopropanations, the use of organic carbonates was studied. However, decreased yields were obtained compared to the use of DMSO. This work is a combined experimental and theoretical study. The structural elucidation was carried out in collaboration with Dr. Baumann (NMR and Dr. Spannenberg (X-ray). In fact the conformations of the products could be successfully determined by NMR spectroscopy. A theoretical study was carried out in collaboration with Dr. H. Jiao.

*Conclusions.* A new catalytic method for the synthesis of oligo( $\beta$ -oxo)esters was developed and thoroughly explored. The possibilities of organic carbonates as new solvent systems were studied, however, decreased yields were obtained compared to classical solvent systems. The work was carried out in strong collaboration between the groups of Profs. Börner and Langer. Collaborations to the group to Prof. Beller have been started (use of di- and tricarbonyl derivatives in Fe- and Cu-catalyzed reactions, see above).

The application of organic carbonates in [3+2] cycloadditions is promising. This work will be completed in 2009.

Stand der Promotion: voraussichtlicher Abschluss 12/2009

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **T. Rahn**, V. T. H. T. Dang, A. Spannenberg, C. Fischer, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 3366; Regioselective Synthesis of Functionalized 3,5-Diketoesters and 2,4-Diketosulfones by Uncatalyzed Condensation of 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes with  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Acid Chlorides and Sulfonyl Chlorides.
2. **T. Rahn**, H. Jiao, W. Baumann, A. Spannenberg, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 971-974; Synthesis and characterization of cyclopropyl-polyketides. A combined experimental and theoretical study.
3. **T. Rahn**, T. H. Nguyen, T. H. T. Dang, Z. Ahmed, M. Lalk, C. Fischer, A. Spannenberg, P. Langer, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1957-1961; Synthesis of 1,3,5-Tricarbonyl Derivatives by Condensation of 1,3-Bis(Silyl Enol Ethers) with Carboxylic Acid Chlorides.
4. **T. Rahn**, B. Appel, E. Holtz, W. Baumann, H. Jiao, C. Fischer, A. Börner, P. Langer, to be submitted **2009**; Synthesis of chromones and 4-hydroxyquinolines based on uncatalyzed condensations of 1-methoxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadiene with 2-alkoxy- and 2-nitrobenzoyl chlorides and related reactions.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. A. Börner und Prof. P. Langer

**B2 Sergey Verevkin**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Kozlova, Svetlana</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Experimentelle Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von "Green Solvents"-Alkylcarbonaten und Ionischen Flüssigkeiten
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B2; Sergey Verevkin
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2005
<b>voraussichtlicher Abschlussstermin:</b>	12/2008
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2005–09/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	22
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Dipl.-Ing., Staatliche Technische Universität Samara, 06/2005

**Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse:**Zielsetzung:

Die „Green-Chemistry“-Konzeption besteht darin, die Menge von Abfällen in der chemischen Industrie zu reduzieren.

Meist werden organische Synthesen in Lösungsmitteln durchgeführt. Aber die oft verwendeten organischen Lösungsmittel sind leichtflüchtig, was im industriellen Maßstab zu einer starken Verschmutzung der Umwelt führen kann. Neben den bekannten Lösungsmitteln wurde in letzter Zeit eine neue Gruppe chemischer Substanzen – „green solvents“ entwickelt und Untersuchungen über die Möglichkeiten der Verwendung dieser Substanzen als innovative Reagenzien und Medien vorgenommen. Wegen der geringen Sättigungsdampfdrucke und niedrigen Toxizitäten wurden „green solvents“ zu einem interessanten Untersuchungsobjekt. In dieser Arbeit sind einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Alkylcarbonaten, ionischen Flüssigkeiten und Ethylenester systematisch untersucht werden.

Durchführung:

Entsprechend der Themenstellung wurden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von organischen Carbonaten (aliphatische, aromatische und cyclische Verbindungen) untersucht. Derartige Carbonate besitzen hervorragende Voraussetzungen für eine Anwendung in der Industrie.

Experimentelle Bestimmungen der Sättigungsdampfdrucke, Verdampfungsenthalpien und Verbrennungsenthalpien von Alkylcarbonaten sind abgeschlossen. Die Daten sind für die interne Konsistenz geprüft und auch mit Ergebnissen aus modernen ab initio Rechnungen verglichen worden. Standardbildungsenthalpien und Enthalpien von Phasenänderungen

(Verdampfung, Sublimation, Schmelzen) sind Basisdaten für die Berechnung von Energiebilanzen für die Verfahrens- und Sicherheitstechnik, u.a. auch in der Ökologie.

Die thermodynamischen Eigenschaften der Alkylcarbonate lassen sich als Funktion ihrer Struktur darstellen, und somit sind die Eigenschaften neuer Materialien abschätzbar. Die physikalisch-chemische Eigenschaft einer neuen Substanz wird durch Vergleich der Daten homologer Strukturen erhalten, üblicherweise mit additiven Inkrementen, die man einzelnen Struktureinheiten zuordnet.

Die systematische Entwicklung von einem Gruppeninkrementen-Verfahren („spannungsfreie Inkremente“) und die Anwendung von ab initio Rechnungen für die Berechnung der Spannung eines Moleküls werden als ein Konzept für die Vorhersage von thermodynamischen Eckwerten für die große Variabilität organischer Materialien und Werkstoffen vorgeschlagen. Die ermittelten Daten für Alkylcarbonate sind in ein Rechenschema eingeflossen, das die Vorhersage von physikalisch-chemischen Eigenschaften von organischen Carbonaten erlaubt

Alkylcarbonate sind auch als Ausgangsprodukte für verschiedene chemische Reaktionen interessant. Wir haben die Alkohololyse von Ethylen- und Propylencarbonaten untersucht. Die Reaktionsenthalpien von diesen Reaktionen sind wichtig für die Auswertung der Daten in solchen stark assoziierten Lösungen.

#### Zielsetzung:

Eine weitere Alternative als „grüne Lösungsmittel“ sind ionische Flüssigkeiten („ionic liquids“, ILs). Ionische Flüssigkeiten sind als Medium oder auch als Katalysatoren einsetzbar. Wir haben einige charakteristische ILs: [BMIM][AlCl<sub>3</sub>]<sub>1.5</sub>, [PSPy][HSO<sub>4</sub>], [BSPy][HSO<sub>4</sub>] ausgewählt und getestet für die typische Alkylierungen von Benzol-Derivaten.

Ionische Flüssigkeiten sind auch als Mizellare Katalysatoren wirksam. Eine Reihe von kalorimetrischen Untersuchungen des Mizellisationsvorganges (CMC und Mizellbildungsenthalpie) der oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten C<sub>16</sub>MIMCl und C<sub>16</sub>MIMBF<sub>4</sub> im Wasser und in Ethylammoniumnitrat als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen wurde durchgeführt.

#### Durchführung:

1. Aliphatische Alkylcarbonate. Experimentelle Bestimmung des Sättigungsdampfdruck, der Verdampfungsenthalpie und der Verbrennungsenthalpie. Ab initio Rechnungen als Vorhersagemittel der thermodynamischen Eigenschaften.
2. Alkylcarbonate als Reagenzien und Produkte der chemischen Reaktionen. Alkohololyse Ethylen- und Propylencarbonaten.
3. Ionische Flüssigkeiten als biphasen Katalysatoren. Chemische Reaktionen bei Vorhandensein der ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren. ILs: [BMIM][AlCl<sub>3</sub>]<sub>1.5</sub>, [PSPy][HSO<sub>4</sub>], [BSPy][HSO<sub>4</sub>].
4. Ionische Flüssigkeiten in mizellarer Katalyse. Kalorimetrische Untersuchung des Mizellisationsvorganges (CMC und Mizellbildungsenthalpie) der oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten C<sub>16</sub>MIMCl und C<sub>16</sub>MIMBF<sub>4</sub> im Wasser und Ethylammoniumnitrat als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen.

Die systematische Entwicklung von einem Gruppeninkrement-Verfahren, das erst für Alkylcarbonate gedacht wurde, ist inzwischen weiter vorangeschritten. Ein nicht-auditiver Parameter ist in diesem Verfahren eine intramolekulare Wasserstoffbrücke. Wir quantifizieren aktuell die Stärke von Wasserstoffbrücken in ortho-substituierten Benzolen, Pyridinolen, Piperidinolen und Furanen durch thermochemische Messungen und „ab initio“ Rechnungen.

Stand der Promotion: 2008 abgeschlossen.

Publikationen im Berichtszeitraum:

1. **S. A. Kozlova**; S. P. Verevkin; V. N. Emel'yanenko, Y. Chernyak; B. Schäffner, A. Börner, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 10667-10673; Organic Carbonates: Experiment and Ab Initio Calculations for Prediction of Thermochemical Properties.
2. V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, **S. A. Kozlova**, S. P. Verevkin, V. Andrushko, N. Andrushko, A. Börner, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 4036-4045; Structure-Energy Relationships in Unsaturated Esters of Carboxylic Acids. Thermochemical Measurements and Ab Initio Calculations.
3. V. N. Emel'yanenko, S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, G. N. Roganov, *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, 39, 10-15; Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the  $\delta$ -lactones.
4. S. P. Verevkin, **S. A. Kozlova**, V. N. Emel'yanenko, E. D. Nikitin, A. P. Popov, E.L. Krasnykh, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 51, 1896-1905; Vapor pressures, enthalpies of vaporization, and critical parameters of a series of the linear aliphatic dimethyl esters of dicarboxylic acids.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **S. A. Kozlova**, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, A. Heintz, Poster, *THERMODYNAMIK-KOLLOQUIUM der VDI-Gesellschaft Energietechnik* und von ProcessNet vom 8.-10. Oktober **2007** an der Universität Rostock; Untersuchung der Mizellbildungsenthalpie der oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten  $C_{16}MIMCl$  und  $C_{16}MIMBF_4$  in Wasser und Ethylammoniumnitrat (EAN) bei verschiedenen Temperaturen.
2. **S. A. Kozlova**, J.K.Lehmann, S. P. Verevkin, A. Heintz, Poster 2<sup>nd</sup> *COIL*, 5-10.08.2007 - Yokoama, Japan; Calorimetric Study of the Micellation Process of  $[C_{16}MIM]Cl$  and  $[C_{16}MIM]BF_4$  in Aqueous Solution and Ethylammoniumnitrate.
3. **S. A. Kozlova**, J. K.Lehmann, S. V. Verevkin, A. Heintz, Poster, 5<sup>th</sup> *International Forum "Life Science Automation 2007* 28.-31.10.2007 - Washington D.C; Calorimetric Study of the Micellation Process of  $[C_{16}MIM]Cl$  and  $[C_{16}MIM]BF_4$  in Aqueous Solution and Ethylammoniumnitrate.

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD Dr. Verevkin

<b>Name:</b>	<b>Dr. Shavyalyova, Marina</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Experimentelle Bestimmung der physiko-chemischen Eigenschaften von "Green Solvents"-Alkylcarbonaten und Ionischen Flüssigkeiten
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B2; Sergey Verevkin
<b>Beginn der Promotion:</b>	
<b>Abschluss der Promotion</b>	12/2007 an der Universität Minsk
<b>Dauer der Promotion:</b>	
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2005 – 12/2005
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Minsk
<b>ggf. Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	

### **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Ionic liquids are promising medium for divers catalytic reactions. Thermodynamics of the reactions and solubility of some semi-products of caprolactam production have been a subject of this work.

The main interest is aimed at bicyclohexyl-1-ol-2'-one which is the product of cyclohexanone dimerization and the key substance during formation of bicyclic ketones; and binary mixtures of cyclohexanone oxime,  $\epsilon$ -caprolactam and water with ionic liquids 1-hexyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate.

#### Durchführung und Ergebnisse:

Thermodynamic properties for bicyclohexyl-1-ol-2'-one in different aggregative states were obtained: experimental heat capacity in the temperature range from (5 to 370) K, parameters of fusion and temperature dependence of saturated vapor pressure and parameters of vaporization were determined, thermodynamic properties in the condensed and ideal-gas state were estimated. Equilibrium of cyclohexanone dimerization in the liquid state was investigated. Regularity in change of equilibrium compositions during cyclohexanone dimerization with forming of bicyclohexyl-1-ol- 2'-one and bicyclohexyl-1-ol-2'-one

dehydration with forming of 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone and 2-cyclohexylidene-cyclohexanone in the liquid and vapor phase was fixed. Binary mixtures «cyclohexanone oxime–1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide», «caprolactam–1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide» and «water–1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate» were investigated, compositions of equilibrium phases in the system «solid–liquid» were determined by visual-polythermic method. Activity coefficients of the components were estimated in the wide range of temperature and composition with the use of effusion Knudsen method, transpiration method and gas-liquid chromatography method. The results obtained in this work can be used for ground of energy-saving technology during caprolactam production.

Stand der Promotion: Verteidigung am 18.12.2007 an der Uni Minsk

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **M. P. Shevelyova**, D. H. Zaitsau, Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 52, 1949-1952; Thermodynamics of 2-(1'-hydroxycyclohexyl)cyclohexanone: Vaporization, Sublimation and the Ideal-Gas State Thermodynamic Properties.
2. I. A. Sumartschenkowa, S. P. Verevkin, T. V. Vasiltsova, E. Bich, A. Heintz, **M. P. Shevelyova**, G. J. Kabo, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 52, 2138-2144; Experimental Study of Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Ethyl Sulfate Using Gas-Liquid Chromatography and Transpiration Method.
3. **M. P. Shevelyova**, Dz.H. Zaitsau, Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, S.P. Verevkin, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 1360-1365; Solid-Liquid Equilibrium and Activity Coefficients for Caprolactam+1-Hexyl-3-Methylimidazolium bis(Trifluoro-methylsul-fonyl)imide and Cyclohexanone oxime+1-Hexyl-3-Methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide Binaries.

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD S. Verevkin

<b>Name:</b>	<b>Toktonov, Alexey</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Chemische Reaktionen von "Green Solvents"- Alkylcarbonaten und Ionische Flüssigkeiten
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B2; Sergey Verevkin
<b>Beginn der Promotion:</b>	10/2005
<b>voraussichtlicher Abschlussstermin:</b>	04/2009
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2005 – 04/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	28
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Burjatische Staatliche Universität in Ulan-Ude, Russland, 17.06.1999

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

In recent years, organic synthesis (including polymer chemistry) has improved to the points of being environmentally-friendly. Many excellent methodologies have been devised for green chemistry and environmentally-friendly manufacturing. Applications of ionic liquids (IL) with their well-known characteristic properties (for example, no vapor pressure, non-flammability, high thermal stability, high ionic conductivity) are being vigorously explored in various fields. In IL reaction proceeds in an environment totally different from that when water or ordinary organic solvents are used and therefore, high selectivity is possible. Furthermore, if it necessary IL can be used in small amounts as a catalyst. Using such properties like the low solubility in water and low polar organic solvents, IL (and also some alkylcarbonates) can be recovered and reused after reaction product is extracted with organic solvents. From the viewpoint of green chemistry the methods studying in this thesis are pointed to the reducing the load on the environment.

### Durchführung und Ergebnisse:

- Cyclic Carbonates: Thermochemical Experiment and Ab Initio Calculation for Prediction of Thermochemical Properties. Reactions in Cyclic Carbonates: Asymmetric Hydrogenation in Propylene Carbonate
- Thermochemistry of Ionic Liquid-Catalysed Reactions: Experimental and Theoretical Study of Chemical Equilibria of Cyclohexanone Oxime's Rearrangement into Caprolactam
- Introduction.
- Synthesis and Thermochemical Study of Polyesterification Polymers

- Synthesis and Thermochemical Study of Polyamidines
- Unsaturated Esters: Thermochemical Experiment and Ab Initio Calculation for Prediction of Thermochemical Properties
- Triglycerides as High-energy Fuels: Thermochemical Experiment and Ab Initio Calculation for Prediction of Thermochemical Properties.

Stand der Promotion: Abschluß 04/2009

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. V. N. Emel'yanenko, **A. V. Toktonov**, S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, V. Andrushko, N. Andrushko, A. Börner. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4036-4045. Structure-Energy Relationships in Unsaturated Esters of Carboxylic Acids. Thermochemical Measurements and Ab Initio Calculations.
2. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *266*, 64-75. Transpiration method. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of some low-boiling esters.
3. S. P. Verevkin, **A. V. Toktonov**, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *268*, 1-6. Vapour Pressure and Enthalpy of Vaporization of Cyclic Alkylene Carbonates.
4. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, **A. V. Toktonov**, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 1428-1432. Cyclic Alkylene Carbonates. Experiment and First Principles Calculations for Prediction of Thermochemical Properties.
5. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, **A. V. Toktonov**, J. Duwensee, U.Kragl; C. Schick, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, accepted. Thermodynamics of Sebacic Acid and 1,4-Butanediol and their Biocatalytic Polymerisation.
6. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, **A. V. Toktonov**, A. Leolko, J. Duwensee, U. Kragl, S. M. Sarge, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, submitted. Thermochemical and Ab Initio Studies of Biodiesel Fuel Surrogates: 1,2,3-Propanetriol Triacetate, 1,2-Ethandiol Diacetate, and 1,2-Ethandiol Monoacetate.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **A. V. Toktonov**, L. Nikishenkova, S. P. Verevkin. Amides. *17. Ulmer Kalorimetrietage*, 28-30.03.2007, Freiberg/Sa., Germany; Thermochemical Studies of a Series of the Linear Aliphatic.
2. **A. V. Toktonov**. *2<sup>nd</sup> Symposium*; 17-18 October, 2006. *LIKAT*, Rostock, Germany.

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD Dr. S. Verevkin



<b>Name:</b>	<b>Stepurko, Elena</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Thermochemische Eigenschaften von Phenyl- und Vinyl-Carbonaten. Dampfdruckmessungen und kalorimetrische Untersuchungen
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B2; Sergey Verevkin
<b>Beginn der Promotion:</b>	06/2007
<b>Abschlussstermin:</b>	September 2009
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	09/2008-12/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	24
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Diplom Chemikerin, Mogilev State Foodstuffs University Mogilev, Schmidt av, 3, 212027, Belarus
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	

### **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden für die Voraussage der thermodynamischen Eigenschaften der organischen Carbonaten.

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Um den Zusammenhang zwischen Struktur und thermodynamischen Eigenschaften von organischen Stoffen möglichst vollständig zu erfassen, sind die Bildungsenthalpien in kondensiertem Zustand bzw. in der Gasphase und Enthalpien der Phasenübergänge erforderlich. Die Enthalpien der Phasenübergänge (Verdampfungsenthalpien und Sublimationsenthalpien) wurden mit Hilfe der Überführungsmethode (Transpirationsmethode) gemessen. Für die Bestimmung der Bildungsenthalpien der Substanzen im kondensierten Zustand wurde die Verbrennungskalorimetrie eingesetzt.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Die thermodynamischen Eigenschaften der organischen Stoffe lassen sich als Funktion ihrer Struktur darstellen und somit sind die Eigenschaften neuer Materialien abschätzbar. Die physikalisch-chemische Eigenschaft einer neuen Substanz wird durch Vergleich der Daten homologer Strukturen erhalten, üblicherweise mit additiven Inkrementen, die man einzelnen Struktureinheiten zuordnet. Dampfdruckmessungen und kalorimetrische Untersuchungen von Phenyl- und Vinyl-Carbonaten tragen für Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden bei. Die Ermittlung der Gruppenbeiträge basierte auf experimentellen Daten. Die Beiträge wurden

nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate ermittelt. Die additiv berechneten Werte sind mit experimentellen Daten verglichen. Die mittlere Abweichung von den experimentellen Daten betrug  $\pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wobei die maximale Differenz  $2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  betrug. Bei üblicher experimenteller Fehlerbreite um  $0,3\text{-}0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist diese Abweichung akzeptabel.

Stand der Promotion: Abschluss 12/2009 in Mogilev State Foodstuffs University (Weißrussland) geplant

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. S. P. Verevkin, **E. Stepurko**, V. N. Emel'yanenko, Y. Chernyak, B. Schöffner, A. Börner, *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, in preparation. Phenyl Carbonates. Experiment and First Principles Calculations for Prediction of Thermochemical Properties.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Börner B1 in Rahmen des Vorhabens „*Neue Katalytische Transformationen in Organischen Carbonaten und Verwandten Innovativen Solvenssystemen*“

Teilnahme am Studienprogramm:

1. Präsentationstraining im Rahmen des Graduiertenkollegs (E. Stepurko Working Group Seminare in PCI) 11.12.2008

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD. Dr. S. Verevkin

<b>Name:</b>	<b>Vishnevskaya, Elena</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Neue Methoden für die Bestimmung der Polymerisationsenthalpien
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B2; Sergey Verevkin
<b>Beginn der Promotion:</b>	09/2007
<b>Abschlussstermin:</b>	06/2010
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2008-12/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	24
<b>Studienfach:</b>	Chemie-Ingenieur
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Diplom Chemikerin, Samara State Technical University (Russland)
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

### **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Entwicklung der neuen Methoden für die Bestimmung der Polymerisationsenthalpien von biokompatiblen Materialien.

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Bildungsenthalpien von Monomeren und Polymeren wurden mit der Verbrennungskalorimetrie bestimmt. Die Enthalpien der Phasenübergänge (Verdampfungsenthalpien und Sublimationsenthalpien) wurden mit Hilfe der Überführungsmethode gemessen.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Biokompatible Materialien als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Kunststoffen sind von aktuellem Interesse für Wissenschaft und Industrie. Unter anderem sind Polylactide - die Polymere der Milchsäure - interessante Produkte. Diese Polylactide können aus den verschiedensten, nachwachsenden Rohstoffquellen oder gar aus Abfallstoffen anderer Produktionsprozesse wie beispielsweise der Milchwirtschaft erzeugt werden. Thermodynamische Eigenschaften von Milchsäure und Milchsäure Alkylestern wurden experimentell bestimmt. Bildungsenthalpien von zwei Polylactiden wurden gemessen und resultierende Polymerisationsenthalpien wurden ausgerechnet.

Stand der Promotion: Der abschluss ist 2010 in Samara State Technical University (Russland) geplant

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. S. P. Verevkin E. Stepurko, **E. Vishnevskaya**, V. N. Emel'yanenko, *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, in preparation; Lactic Acid Derivatives. Experiment and First Principles Calculations for Prediction of Thermochemical Properties.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Kragl (B3) in Rahmen des Vorhabens „Neue Methoden für die Bestimmung der Polymerisationsenthalpien und Reaktortechnische Untersuchungen in Polyester-Synthesen“

Teilnahme am Studienprogramm:

1. Präsentationstraining im Rahmen des Graduiertenkollegs (E. Vishnevskaya Working Group Seminare in PCI) 04.12.2008

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD Dr. S. Verevkin

<b>Name:</b>	<b>Ralys, Richardas</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Entwicklung der neuen Methoden für Dampfdruckmessungen und kalorimetrische Untersuchungen von Green Solvents
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B2; Sergey Verevkin
<b>Beginn der Promotion:</b>	11/2008
<b>Abschlussstermin:</b>	06/2010
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	11/2008-11/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Diplom Chemiker, St.Petersburg State University. Russia, St. Petersburg, 198504, Universitetskiy prospect, 26, Petrodvoretz, (Russland)
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	

### **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

Zielsetzung: Entwicklung der neuen Methoden für Dampfdruckmessungen und kalorimetrische Untersuchungen von Green Solvents.

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die verschiedenen Apparaturen für die Bestimmungen der Enthalpien der Phasenübergänge (Verdampfungsenthalpien, Sublimationsenthalpien, und Schmelzenthalpien) sind im Aufbau.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Im Rahmen des GRK ist eine systematische Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von drei Reaktionsmedien: organische Alkylcarbonate, ionische Flüssigkeiten und Polyether geplant Diese neuen alternativen Lösungsmittel – „Green Solvents“ weisen einen geringeren Sättigungsdampfdruck und niedrigere Toxizität auf.

Stand der Promotion: voraussichtlicher Abschluß 2010

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Kooperation mit Arbeitsgruppen von Prof. Thurow (C1) und Prof Stoll (C2) in Rahmen des Projektes *Neue Methoden für Dampfdruckmessungen, Verbrennungskalorimetrie und Prognosen der Thermodynamischen Eigenschaften von Ökologisch Attraktiven Alternativen Reaktionsmedien.*

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD Dr. S. Verevkin

**B3 Udo Kragl**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Otero Martinez, geb. Wächtler, Heike</b>
	<b>Doktorandin</b>

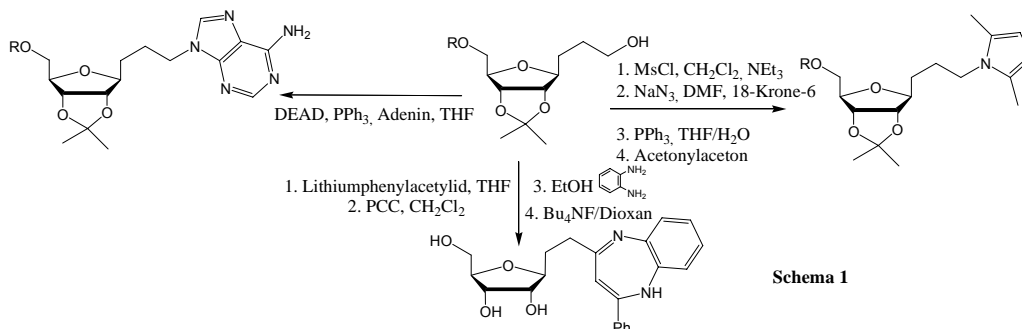
<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Ribosederivate durch Kombination von Synthese und Biokatalyse
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B3; Udo Kragl
<b>Beginn der Promotion:</b>	11/2005
<b>Abschlussstermin:</b>	7/2008
<b>Dauer der Promotion:</b>	2,5 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	5/2006-07/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	24 Jahre
<b>Studienfach:</b>	Chemie Diplom
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock, 8/2005
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

**Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollen Homonucleosidanaloga synthetisiert werden. Da in den natürlich vorkommenden Nucleosiden als Zuckerbaustein die  $\beta$ -D-Ribose bzw. ihre 2-Deoxy-Form enthalten ist, konzentriert sich die Arbeit auf diese Verbindungen.

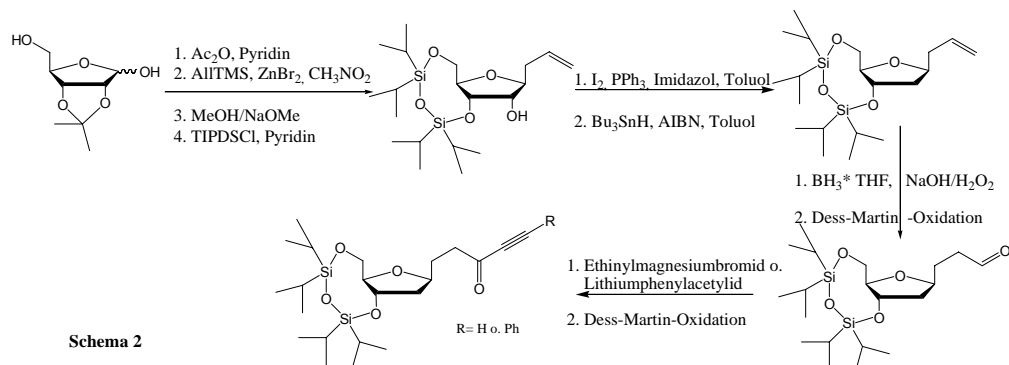
Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Durchführung im organischen Syntheselabor mit konventionellen Hilfsmitteln.

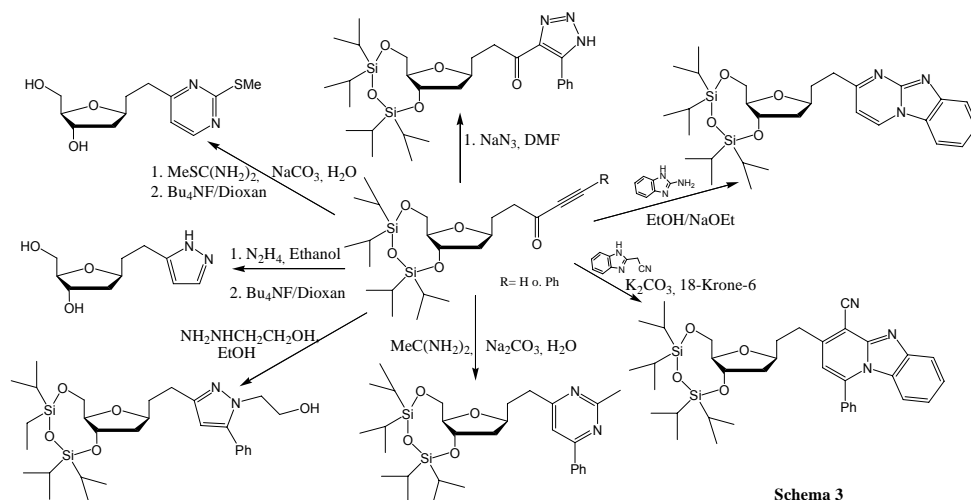
Ergebnisse/Zusammenfassung:

Als erstes sollten nun ergänzend zu den bisher synthetisierten Homo-C-Nucleosidanaloga der Ribose auch Homo-N-Nucleosidanaloga synthetisiert werden. Die Ergebnisse sind in Schema 1 zusammengefasst, sowie die Darstellung eines Homo-C-Nucleosids mit Siebenring.

Außerdem sollte die Synthese von  $\beta$ -C-Allyldeoxyribose realisiert werden. Dabei wurden sowohl biokatalytische als auch konventionelle organische Synthesen getestet. In Schema 2 ist der so erarbeitete Syntheseweg dargestellt.



Die so synthetisierten Ausgangsstoffe wurden zu Nucleosidanaloga umgesetzt und teilweise anschließend entschützt. Schema 3 zeigt die so erhaltenen Derivate, die u. a. für die enzymatische Polyester-synthese getestet werden sollen.



Stand der Promotion: abgeschlossen

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **H. Otero Martinez**, *Synthesis*, submitted; Peracetylated beta-allyl C-glycosides of D-ribofuranose and 2-deoxy-D-ribofuranose - mirages in the chemical literature so far

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **H. Otero Martinez**, U. Kragl, C. Vogel, *4. Iminiumsals-Workshop*, 18.-22. Juni **2008**, Diedrichshagen; Synthese von Homo-C-Nucleosiden.
2. **H. Otero Martinez**, U. Kragl, C. Vogel, *11th Bratislava Symposium on saccharides*, 21.-26. September **2008**, Bratislava, Slovakia; Synthesis of Deoxyribofuranosyl-spacer-C-nucleosides.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Die Derivate sollen in weiterführenden Arbeiten als Substrate für die enzymatische Veresterung eingesetzt werden. Entschützte Derivate wurden für Tests auf biologische Wirksamkeit an verschiedene Arbeitsgruppen abgegeben, die Ergebnisse stehen aber noch aus.

Teilnahme am Studienprogramm:

1. H. Wächtler, "Synthese neuer Spacer-N- und -C-Nucleosid Analoga"; Seminar of the Research Training Group 1213, New Methods for Sustainability in Catalysis and Technique, Rostock, 06.02. 2007.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Kragl (und Prof. Dr. C. Vogel)

<b>Name:</b>	<b>Dr. Duwensee geb. Lembrecht, Julia</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Enzymatische Polymersynthese in Carbonaten und anderen Lösungsmitteln
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B3; Udo Kragl
<b>Beginn der Promotion:</b>	09/2005
<b>Abschlussstermin:</b>	01/2009
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre, 5 Monate
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	09/2005-08/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26 Jahre
<b>Studienfach:</b>	Diplom-Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock, 08/2005
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	5/2007 – 7/2007 Dalian University of Technology, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian, VR China

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Im Rahmen des Projektes wurde die Polykondensation von hydrophilen Monomeren untersucht. Diese wurde zur Erhöhung der Monomerkonzentration in der Umgebung des Enzyms im binären Reaktionssystem mit integrierter Produktentfernung (IPR) durchgeführt.

### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Zu Beginn der Arbeit wurde ein neuartiges Reaktionssystem entwickelt, welches eine effektive Herstellung des Polyesters ermöglicht. Dazu sollte eine möglichst hohe Konzentration der Monomere im Gesamtsystem sichergestellt sein und ebenfalls eine leichte Aufarbeitung der entstehenden Polyester resultieren. Dieses wird durch ein 2-Phasen System aus wässriger Phase, welche die Zucker in hoher Konzentration enthält, und organischer Phase, welche das Produkt nach der Reaktion aus dem Gleichgewicht entfernt, ermöglicht.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Im Falle der Polykondensation von Sebacinsäure und 1,4-Butandiol verläuft die Reaktion im binären Reaktionssystem mit Umsätzen von  $> 90\%$  und Molekülmassen von  $> 2000 \text{ g mol}^{-1}$  sehr gut. Limitierend auf die Reaktion wirken sich neben der Temperatur ( $> 50^\circ\text{C}$ ) der pH-Wert und die Wahl des Extraktionsmittels aus. Besonders die Verteilungskoeffizienten der Substrate und Produkte beeinflussen die Molekülmasse und den Umsatz.



Der Polyester aus Glucose und Citronensäure lässt sich ebenfalls im binären Reaktionssystem herstellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aufgrund der Hydrophilie der Monomere und deren voluminöser Struktur geringer, als es bei Modell 1 festgestellt wurde. Hieraus und aus dem geringen Endumsatz kann geschlussfolgert werden, dass die CaLB hydrophile Substrate mit voluminösen funktionellen Gruppen nicht gut als Substrat akzeptiert. Eine besonders stark inhibierende Wirkung, welche für kurzkettige Säuren bereits von Romero et al. festgestellt wurde, konnte für die Citronensäure ermittelt werden. Limitierend auf die Reaktion wirken sich neben der Temperatur ( $> 50^{\circ}\text{C}$ ) ein extremer pH-Wert und die Wahl des Extraktionsmittels aus. Besonders die Verteilungskoeffizienten der Substrate und Produkte steuern die Molekülmasse, die Polydispersität und den Umsatz. Eine Verschiebung des Monomerenverhältnisses  $r_0$  zu hohen Glucosekonzentrationen bewirkte einen gleichbleibenden Umsatz.

Bei der Betrachtung der Polymerstruktur fällt auf, dass sowohl das Poly(butylsebacat) wie auch das Poly(glucosylcitrat) als AABB-Polymer vorliegen. Genau ein Molekül Disäure wird mit einem Molekül Diol verknüpft und bildet so die Repeating Unit. Dieses ist im Falle von Glucose und Citronensäure ein interessantes Ergebnis, denn bei der Vielzahl von Verknüpfungsmöglichkeiten erfolgt die Kondensation immer an den endständigen Gruppen der Citronensäure und zwei OH-Gruppen der Glucose. Hiermit bleiben viele funktionelle Gruppen für weitere Reaktionen erhalten.

Darüber hinaus konnte im Rahmen der Arbeit COSMO-RS, ein quantenchemisches Berechnungsprogramm, genutzt werden, um Verteilungskoeffizienten verschiedener Dirole und Disäuren zu berechnen. In der Tendenz korrelieren die Ergebnisse mit den experimentellen Daten. Hiermit konnte COSMO-RS erfolgreich etabliert werden, um Verteilungskoeffizienten vorherzuberechnen. Der experimentelle Aufwand für die Übertragung der Modellsystem-Ergebnisse auf andere Monomere kann so verringert werden, denn anhand der berechneten Verteilungskoeffizienten können die Systemparameter abgeschätzt werden.

Stand der Promotion: abgeschlossen

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. S. Dreyer, **J. Lembrecht**, J. Schumacher, U. Kragl, Patel R (Ed.): *Biocatalysis in the Pharmaceutical and Biotechnology Industries* **2006**, CRC-Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 791-828; Enzyme catalysis in non-aqueous media – past-present-future.
2. M. F. Eckstein, **J. Lembrecht**, J. Schumacher, W. Eberhard, A. Spieß, M. Peters, C. Roosen, L. Greiner, W. Leitner, U. Kragl, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, 348, 1597–1604; Maximise your equilibrium conversion in biphasic catalysed reactions: How to obtain reliable data for equilibrium constants?
3. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, **J. Duwensee**, U. Kragl, C. Schick, *Industrial & Chemical Research* **2009**, submitted; Thermodynamics of Sebacic Acid and 1,4-Butanediol and their Biocatalytic Polymerisation.
4. **J. Duwensee** U. Kragl, *Organic Process Research & Development* **2009**, submitted; Polycondensation in water – a new approach for polyester synthesis.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **J. Lembrecht**, U. Kragl, Poster presentation at *Catalysis and Biocatalysis in Green Chemistry*, Cambridge, United Kingdom **2005**; Prediction of the thermodynamic equilibrium position of the alcohol dehydrogenase catalysed reduction of acetophenone in biphasic media.
2. **J. Lembrecht**, U. Kragl, Poster presentation at *International Congress on Biocatalysis*, Hamburg, Germany **2006**. Enzymatic polycondensation of dicarboxylic acids and diols.
3. **J. Lembrecht**, *AchemAsia* **2007**, Peking (Dechema e.V.) 14.05.2007-18.05.2007.
4. **J. Lembrecht**, S. Wenda, U.Kragl, Poster presentation at *International Congress on Biocatalysis*, Hamburg, Germany **2008**; Polycondensation in water – an new approach for polyester synthesis.

5. J. Ratzka, **J. Lembrecht**, U. Kragl, Poster presentation at *International Congress on Biocatalysis*, Hamburg, Germany **2008**; Kinetik limitations of lipase-catalysed esterification in biphasic media.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Die Arbeiten erfolgten in enger Abstimmung mit Projekt B2, Betreuer PD S. Verevkin. Für die von Frau Duwensee näher untersuchten Systeme wurden von seinen Mitarbeitern thermodynamische Daten der Monomere und Oligomere bzw. Polymere hergestellt. Damit konnten mögliche Limitierungen in Hinblick auf die Triebkraft der Reaktion im einphasigen und zweiphasigen Reaktionssystem untersucht werden und eine vorhersage über die erwarteten Umsätze gegeben werden.

Darüber hinaus wurden die von Prof. Börner (Projekt B1) genutzten cyclischen Carbonate für die Verwendung als Cosolventien in der enzymatischen Synthese eingesetzt. Diese führten aber bei den hier eingesetzten Enzymen zu einer starken Deaktivierung und wurden daher nicht weiter untersucht. Zur Testung weiterer Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen wurden mit Prof. Thurow und Prof. Stoll (Projekt C2) die Bedingungen für ein Roboterbasiertes Screening festgelegt, um das Robotersystem zukünftig auf die Erfordernisse enzymatischer Reaktionen abzustimmen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. Dr. U. Kragl

<b>Name:</b>	<b>Oppermann, Sebastian</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Enzymkatalyse in Mischungen funktionaler Fluide
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B3, Udo Kragl
<b>Beginn der Promotion:</b>	01/2009
<b>Abschlussstermin:</b>	Voraussichtlich 12/2011
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre (geplant)
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	01/2009-12/2009 + 2 Jahre (geplant)
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26 Jahre
<b>Studienfach:</b>	Biochemie, Diplom
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Greifswald 10/2008
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

### **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Aufbauend auf den Vorarbeiten der Dissertationen von Frau Duwensee (im Rahmen des GRK gefördert) und aktuellen Publikationen zum Verständnis der Proteindenaturierung in unterschiedlichen Lösungsmitteln soll Herr Oppermann Strategien entwickeln, für wasser-mischbare und nicht-mischbare Lösungsmittel Enzyme unter Erhalt der Aktivität zu lösen. Statt Lösungsmittel wird hier der Begriff Fluide benutzt, um auch Mischungen (z.B. Öle, Oligomere, eutektische Mischungen, kondensierte Gase etc., ) einzubeziehen. In gleichem Maße sollen die Lösungseigenschaften auch auf die Substrate und Produkte abgestimmt werden, um z.B. die Kondensation unter wasserentziehenden Bedingungen voranzubringen. Hier sollen auch rekombinante Enzyme genutzt werden, um ihre Aktivität und Stabilität an die Reaktionsbedingungen anzupassen. Aus Vorarbeiten ist bekannt, dass die Art und Anzahl der auf der Proteinoberfläche befindlichen Aminosäuren eine wichtige Rolle spielt.

Stand der Promotion: begonnen

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Die begonnene Zusammenarbeit mit den Projekten B2, Betreuer PD S. Verevkin (Bestimmung thermodynamischer Größen) und C2, Betreuer Prof. Thurow und Prof. Stoll (Automatisierte Screeningmethoden) soll verstärkt werden

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Kragl

<b>Name:</b>	<b>Masuck, Ines</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Aufreinigung von Wertsstoffen durch Reaktivadsorption
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B3; Udo Kragl
<b>Beginn der Promotion:</b>	03/2008
<b>Abschlussstermin:</b>	Frau Masuck ist vorzeitig Ende 04/08 ausgeschieden und hat aus persönlichen Gründen eine Stelle in Berlin angetreten.
<b>Dauer der Promotion:</b>	-
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	03/2008-04/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	24 Jahre
<b>Studienfach:</b>	Diplom Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 03/2008
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

### **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Sowohl in chemischen als auch in biotechnologischen Herstellungsprozessen kommt der Abtrennung und Reinigung des gewünschten Produktes eine wichtige Rolle zu, denn sie entscheiden über die Effizienz und Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Die Aufreinigungstechniken sind für die hohen Qualitätsstandards von Chemikalien und letztendlich für die Wirtschaftlichkeit von Herstellungsprozessen von zentraler Bedeutung. Besonders dienen effiziente Aufreinigungstechniken zur Reduzierung von unnötigen Abfällen und entsprechen damit dem Ziel einer nachhaltig zukunftsfähigen Entwicklung. Im Rahmen des Promotionsvorhabens sollte die Reaktivadsorption als eine Aufarbeitungsmethode für Wertkomponenten aus Reaktionsgemischen entwickelt, bewertet und etabliert werden.

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Bei der Reaktivadsorption handelt es sich um eine synergetische Kombination aus Adsorption und Reaktivextraktion, bei der die Extraktion mit einer chemischen Reaktion gekoppelt ist. Adsorptionsverfahren finden in der Industrie häufig dann Anwendung, wenn andere Aufarbeitungsverfahren versagen. Nachteilig sind bei der Adsorption die unzureichende Selektivität des Prozesses und die fehlende, ausreichende Beschreibung des Trennungsvorgangs. Abhilfe kann dabei die Reaktivadsorption schaffen.

Eine Möglichkeit, um die Adsorption selektiv zu gestalten, ist, einen flüssigen Ionenaustauscher z.B. Tri-n-octylamin auf makroporöse Harze wie z.B. Amberlite XAD 16 Harz mittels eines geeigneten Imprägnierungsverfahrens aufzubringen. Man spricht dann von „Solvent

Impregnated Resins“. Es entsteht eine große Feststoffoberfläche, welche mit einer Schicht an Ionentauschern überzogen ist. Der aufgebrauchte Ionentauscher extrahiert auf der Grundlage eines Ionenaustausch-mechanismus den Wertstoff.

Ergebnisse/Zusammenfassung:

Für die kinetische Analyse des Extraktionsschrittes wurde zunächst eine gerührte Zelle mit zwei getrennten Kammern und definierter Austauschfläche angefertigt, mit der Stoffübergänge in homogener Phase untersucht werden können. Damit konnten Extraktionsvorgänge bei der enzymatischen Polykondensation im Zweiphasensystem charakterisiert werden. Die Übertragung auf heterogene Systeme wie oben beschreiben wurde durch das Ausscheiden von Frau Masuck zunächst zurückgestellt.

Stand der Promotion: abgebrochen wegen Ortswechsel von Frau Masuck aus persönlichen Gründen

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Kragl

<b>Name:</b>	<b>Fritz, Ria</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Charakterisierung von Enzymen und Proteinen unter Prozessbedingungen
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B3; Udo Kragl
<b>Beginn der Promotion:</b>	09/2008
<b>Abschlussstermin:</b>	30.9.2011 (geplant)
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre (geplant)
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	09/2008–12/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	24 Jahre
<b>Studienfach:</b>	Diplom Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 09/2008
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	-

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Enzyme katalysieren in Labor und Technik eine Vielzahl von Reaktionen, z. T. unter nicht-natürlichen Bedingungen. Dabei kommt es je nach Protein und Prozessbedingungen zu einer unterschiedlich schnellen Deaktivierung der Enzyme. Diese kann reversibel in Form einer Hemmung oder irreversibel in Form einer Denaturierung erfolgen. Um die Mechanismen besser zu verstehen, und vor allem den Einfluss der Aminosäurezusammensetzung und möglicher Reaktionen an der Peptidkette zu erfassen, sollen aktive Enzyme und Modellproteine mit Hilfe der LC/MS untersucht werden. Diese Analysenmethode erlaubt darüber hinaus die Identifikation von Proteinen mit ähnlicher Struktur aus verschiedenen Quellen.

### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die Proteine werden, falls notwendig, durch Gelelektrophorese getrennt und durch die Protease Trypsin in Peptide gespalten. Für die Auswertung der Daten und Identifikation der Proteine wird die Software BioWorks™ eingesetzt.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Die denaturierende Gelelektrophorese unter reduzierenden und nichtreduzierenden Bedingungen konnte reproduzierbar etabliert werden. Dafür wurden die Proteine Transferrin, Bovines Serum Albumin (BSA), Myoglobin, Hämoglobin und Lysozym verwendet. Die Gele wurden mit dem SimplyBlue Coomassie-Färbesystem angefärbt. Durch den Einsatz von Mikrowellen-Strahlung konnte der Zeitaufwand von etwa 3 h auf 21 min reduziert werden.

Proteine konnten in Lösung und in der Gelmatrix mit Trypsin verdaut werden und durch die LC-MS/MS Analytik detektiert werden. Die Auswertung der erhaltenen Chromatogramme zeigte, dass prinzipiell kein Unterschied zwischen InLösungs- und InGel-Verdau besteht, da in allen Messungen ähnliche Peakmuster auftraten und die Proteine identifiziert werden konnten. Alle eingesetzten Standardproteine konnten durch die LC-MS/MS und die anschließende Auswertung mit BioWorks<sup>TM</sup> eindeutig identifiziert werden.

Stand der Promotion: Im ersten Jahr

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Zusammenarbeit mit Prof. Thurow (Projekt C1) zur Nutzung der Algorithmen zur Auswertung hochaufgelöster Massenspektren

Teilnahme am Studienprogramm:

1. Fortbildung am LC/MS Anwenderforum von Thermo Scientific im Okt 2008

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Kragl

<b>Name:</b>	<b>Klembt geb. Dorbritz, Sandra</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Analytik & Verständnis von ionischen Flüssigkeiten
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	B3, Udo Kragl
<b>Beginn der Promotion:</b>	09/2002
<b>Voraussichtl. Abschlussstermin:</b>	04/09
<b>Dauer der Promotion:</b>	5 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	anderweitig finanziert 09/02-03/09 einschließlich 1 Jahr Elternzeit
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26 Jahre
<b>Studienfach:</b>	Diplom-Chemie
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 09/2002
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	Universität Zaragoza, Spanien, 2003, 2 Monate

## **Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**

### Zielsetzung:

Im Rahmen der Dissertation sollten analytische Methoden etabliert werden, um die Reinheit von ionischen Flüssigkeiten und ihrem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln und Soluten zu untersuchen. Damit sollen die speziellen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten z.B. in Hinblick auf Verbesserung der Löslichkeit hydrophober Substanzen besser verstanden werden.

### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die Analytik erfolgt mit Kopplungsmethoden GC/MS und LC/MS sowie Leitfähigkeitsmessungen, photometrischen Messungen sowie elektrochemischen Methoden mit einer 4-Elektroden Anordnung. Von besonderem Vorteil hat sich hierbei herausgestellt, dass die beiden Massenspektrometer mit einem Direkteinlass bzw. Spritzenpumpe ausgestattet sind und so ionische Flüssigkeiten und Lösungen direkt untersucht werden können.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Die Untersuchungen von Frau Dorbritz mit Hilfe von LC-MS-Untersuchungen zeigen, dass in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen die ionischen Flüssigkeiten in Aggregaten vorliegen. Diese Nachweise können mit anderen Beobachtungen zu den Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten (Leitfähigkeit, Lösungsverhalten) korreliert werden. Dabei konnte je nach Konzentration der ionischen Flüssigkeiten und des verwendeten Lösungsmittels eine



deutliche Korrelation zwischen der Hydrophobizität und der Größe der verwendeten Cluster gefunden werden. Die experimentellen Ergebnisse stimmen dabei sehr gut mit Molekulardynamischen Simulationen überein. Der Transport ionischer Flüssigkeiten über die Grenzfläche zwischen einer wäßrigen und einer organischen Phase wurde mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht. Neben Untersuchungen zu Clustergrößen konnten Standardtransferenthalpien und Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Die Gasphase der schwer verdampfenden ionischen Flüssigkeiten konnte mittels des GC-gekoppelten Massenspektrometers und der Direkteinlaßtechnik analysiert werden. Somit war nicht nur ein direkter Nachweis der Verbindungen in der Gasphase möglich sondern es konnten auch Rückschlüsse auf Umlagerungsreaktionen während des Phasenübergangs gezogen werden. Zusätzlich wurden molare Verdampfungsenthalpien bestimmt.

Stand der Promotion: praktische Arbeiten abgeschlossen

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **S. Dorbritz**, W. Ruth, U Kragl, *Adv. Synth.Cat. A* **2005**, 347,1273-1279; Investigation on aggregate formation of ionic liquids.
2. **S. Klemmt**, S. Dreyer, M. Eckstein, U. Kragl, *Biocatalytic reactions in ionic liquids in Wasserscheid, P.; Welton, T. (eds.) 2002*; Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH Weinheim 2<sup>nd</sup> Ed. pp. 641-662.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **S. Dorbritz**, Vortrag, *226th ACS National Meeting*, New York, September **2003**.
2. **S. Dorbritz**, Vortrag Workshop on "Applications of Ionic Liquids II", Clausthal-Zellerfeld, Oktober 2003

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Die Arbeiten erfolgten in enger Abstimmung mit Projekt B2, Betreuer PD S. Verevkin. Zusammen mit ihm und Prof. Ludwig, Physikalische und theoretische Chemie, wurden weitere Messungen durchgeführt bzw. unsere Ergebnisse zum Vergleich mit Simulationsrechnungen herangezogen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Kragl

**Projektbereich C: Neue Methoden in der Analytik und Automation****C1 Kerstin Thurow****C2 Norbert Stoll**

<b>Name:</b>	<b>Fröhlich, Anne</b>
	<b>Doktorandin</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Kopplung eines Mikroreaktorsystems an ein HRMS
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	C1; Kerstin Thurow
<b>Beginn der Promotion:</b>	07/2007
<b>Abschlussstermin:</b>	12/2010
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2007-12/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	27
<b>Studienfach:</b>	Maschinenbau
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 06/2007
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	

**Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

Die Kopplung eines Mikro-Konti-Reaktors an ein HTMS ermöglicht es in den chemischen Prozess hineinzuschauen und zwar zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Reaktion. Man erhält somit Einblick in verschiedene Reaktionsstadien. In diesem Projekt soll das Mikroreaktionssystem von Ehrfeld Mikrotechnik BTS an ein hochauflösendes Time Of Flight - Massenspektrometer (TOF) mit ESI-Quelle (Elektrosprayionisation) gekoppelt werden. Das schnelle Analyseverhalten und die Fähigkeit verschiedene Substanzen gleichzeitig zu unterscheiden, soll eine Überwachung des Reaktorinhaltes in Real-Time ermöglichen.

Ziel ist somit eine Überwachung der in dem Reaktor ablaufenden Prozesse, um für jede individuelle Reaktion einen idealen Katalysator synthetisieren zu können.

Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Das System lässt sich in 3 Bereiche unterteilen, in den Reaktor mit dem Reaktionsaufbau und der entsprechenden darin ablaufenden Reaktion, die Probennahme und -vorbereitung, sowie die Analyse.

Gekoppelt werden zwei Apparaturen mit unterschiedlichen Anforderungen. Auf der einen Seite ein Mikroreaktionssystem mit variablen Durchflüssen, in welchem Reaktionen in

unterschiedlichen Lösungsmitteln und Konzentrationen ablaufen, auf der anderen Seite ein hochauflösendes Massenspektrometer mit ESI-Quelle. Der zugelassene, einströmende Volumenstrom liegt zwischen 0,1 ml/min und 1 ml/min. Die Probe muss ionisierbar sein und in einer analysierbaren Konzentration vorliegen.

Aus den Modulen des Mikroreaktionssystems von Ehrfeld Mikrotechnik BTS wurde ein Versuchsaufbau realisiert. Dem Mäanderreaktor können zwei Eduktströme mit je einem Volumenstrom von 0,3 bis 18 ml/min zugeführt werden. Mit einen entsprechenden Untersetzungsgetriebe wird der Volumenstrombereich von (0,07-4) ml/min abgedeckt. Aus der Summe der Ströme ergibt sich direkt die Aufenthaltsdauer im Reaktor. Mit der vorhandenen Konfiguration der Pumpen ist eine Aufenthaltsdauer und somit eine Reaktionszeit von maximal 1 h möglich, ohne Untersetzungsgetriebe von 18 min. Die Möglichkeit des Beheizens mit dem an den Reaktor angeschlossenen Heizelement bis 200°C ist gegeben.

Windowsbasierend wird mit MFC eine Anwendersoftware entwickelt. Sie bietet die Möglichkeit, den Volumenstrom ins TOF in einem Intervall von 0,1 ml/min bis 1 ml/min festzulegen, sowie die Probenlänge in Sekunden variabel zu gestalten. Die Software berechnet die Umdrehungen der Pumpen und kommuniziert mit ihnen. Der Dialog kann im Log-Fenster verfolgt werden. Während des Versuchsablaufs fördert die Pumpe P5 kontinuierlich Lösungsmittel mit gewähltem Durchfluss in das TOF. Das Zuführen von Probe wird mit START in Gang gesetzt. Das 3/2-Wege Ventil steht in Position 1 und fördert mit dem für Pumpe P3 eingestellten Volumenstrom kontinuierlich in den ‚waste‘.

Für den Versuch ohne Durchflussregler wird nun die Pumpe P5 abgestellt und gleichzeitig des 3/2-Wegeventil auf Schaltposition 2 gesetzt. Der Probenfluss wird nun durch die Pumpe P3 in das TOF gefördert und dort analysiert.

Ist der Durchflussregler integriert, überwacht er ständig den Volumenfluss in das TOF. Dadurch muss die Pumpe P5 beim Setzen des Ventils auf Position 2 nicht abgeschaltet werden, sondern wird durch den Durchflussregler herunter geregelt, bis der Gesamtvolumenstrom dem des Volumenstroms in das TOF entspricht.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

In einem ersten Versuchsaufbau werden die Stärke des am ESI-TOF ankommenden Signals und dessen Charakter in Anhängigkeit von der manuellen Verdünnung und dem Durchfluss untersucht. Dazu wird die Probe manuell in Stufen vorverdünnt. Die Signale können später zur Kalibrierung des Systems herangezogen werden.

Windowsbasierend wird mit MFC eine Anwendersoftware entwickelt.

Erste Versuche zur strömungsmesstechnischen Kalibrierung werden mit einem einfachen Lösungsmittel durchgeführt. Um den Charakter des Signals bei verschiedenen Probenlängen und Verdünnungen, sowie Volumenströmen zu untersuchen wird dem Lösungsmittel ein Standard in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Aus den Messungen erfolgt dann die Ableitung wichtiger Parameter für die Softwareimplementierung. Diese Messungen stehen am Anfang und werden fortgesetzt.

Ein weiterer Punkt ist die Kommunikation mit dem TOF und das Einbinden in die Software.

Im zweiten Schritt erfolgt die Umsetzung des Konzepts sowie die Implementierung sowohl der Probennahme und -vorbereitung als auch der Spülvorgänge in die Software. Das Kernstück ist der Mischer, im ersten Konzept als T-Stück ausgelegt. Das Mischungsverhalten bei verschiedenen gewählten Mischungsverhältnissen mit unterschiedlichen Volumenströmen in Hinblick auf die Homogenität der Probe und besonders dem tatsächlichen Mischungsverhältnis soll untersucht werden. Als Alternativen stehen der LH2-Schlitzplattenmischer des Ehrfeldsystems oder beispielsweise ein Kaskadenmischer zur Verfügung.

Stand der Promotion: in Bearbeitung

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum: Poster LSA2008

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Automatisierte Synthese

Teilnahme am Studienprogramm:

1. Englischkurs (Kursleiterin Fr. Wigger)

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. N. Stoll und Prof. K. Thurow

<b>Name:</b>	<b>Kleinwächter, Andre</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Entwicklung einer flexiblen Roboterplattform für die Laborautomatisierung im Einzel-Gefäß-Handling
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	C1; Kerstin Thurow und C2; Norbert Stoll
<b>Beginn der Promotion:</b>	07/2007
<b>Abschlussstermin:</b>	12/2010
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	01/2008–12/2009
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	30
<b>Studienfach:</b>	Elektrotechnik / Automatisierungstechnik
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	Teilnahme an der Messe/Konferenz "LabAutomation" 2009 in Palm Springs (Kalifornien/USA)

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Das Ziel ist die Planung, Entwicklung und Errichtung einer flexiblen Laborroboteranlage, die zwei wesentlichen Anforderungen gerecht werden soll.

1. Gewährleistung eines einfachen und herstellerunabhängigen Austauschs von einzelnen Soft- und Hardwarekomponenten durch ein offenes Automatisierungskonzept
2. Anwendung eines Prozessleitsystems mit einer grafischen Benutzeroberfläche für den intuitiven prozessorientierten Methodenentwurf und dessen Überwachung

Als dritten Schwerpunkt verfolgt diese Arbeit die Ausarbeitung eines Workflows, der sich auf die Handhabung von Einzelgefäßen optimieren lässt. Im Vordergrund steht dabei die Parallelisierung und Verschachtelung von Einzelprozessen, um den Durchsatz von Laborroboteranlagen zu erhöhen und somit Zeit und Kosten zu sparen.

### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Ausgangspunkt für die Umsetzung der gesteckten Ziele ist eine Roboterplattform der Firma *Caliper* (ehemals *Zymark*). Diese basiert softwareseitig auf einem zentralen und unflexiblen Automatisierungskonzept, welches darüber hinaus den heutigen Anforderungen an eine anwenderfreundliche und frei skalierbare Laborroboterplattform nicht gerecht wird. Aus diesen Gründen wird diese Automatisierungsstruktur durch das Softwarepaket *Sami/Silas* ersetzt, welchem das *Sagian Core System* zugrunde liegt.

Zusammen stellen sie ein Prozessleitsystem (PLS) dar, welches auf Grund seiner Modularität, Erweiterbarkeit, Zuverlässigkeit und schnellen Implementierung in vielen Gebieten der Laborautomatisierung Anwendung findet.

Bisher ist der Einsatz dieser Software jedoch auf den Umgang mit Mikrotiterplatten beschränkt. Deshalb gilt es, die Software so zu modifizieren, dass auch Substanzen in einzelnen Gefäßen (1 - 250 ml) verarbeitet werden können. Neben dem Programmieren der Integrationsmodule für die anzuschließenden Peripheriegeräte ist das PLS für die Abbildung der gesamten Anlage bis hin zur Visualisierung der Prozesse im Einzelgefäßhandling anzupassen.

Bei der Entwicklung der Softwaremodule für diese Hardware wird darauf geachtet, dass die Geräte zu einem späteren Zeitpunkt durch labor- und methodenspezifische Hardware unkompliziert ausgetauscht werden können. Dadurch wird man dem Anspruch gerecht, einen maximal hohen Grad an Modularität zu erreichen.

Ergänzt wird diese Anordnung von modernen Peripheriegeräten zum Temperieren, Schütteln oder Dispensieren von Proben.

Ein zweiter Schwerpunkt bei der Entwicklung der Softwaremodule ist die Nutzung der vom Scheduler zur Verfügung gestellten Funktionalität, um eine Verschachtelung und damit eine möglichst hohe Parallelität der Prozesse zu erreichen.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Die Arbeitsschwerpunkte umfassen folgende Bereiche:

Nach einer ausführlichen Recherche der themenrelevanten Literatur erfolgte zunächst eine Einarbeitung in das Softwarepaket *Sami/Silas* anhand von Geräteintegrationen von Inkubatoren und eines Thermoschüttlers. Basierend auf den entwickelten Modulen erfolgte dann die Entwicklung des Integrationsmoduls für den Kühlthermomixer MKR23. Einen wesentlichen Schwerpunkt der bisherigen Arbeiten stellt die Entwicklung der Teachsoftware für den Integrationsroboter bestehend aus Roboteransteuerung und Bedienung dar. Dazu erfolgte auch die Erstellung eines Softwaremoduls für den Integrationsroboter *XP-Robot*, das in weiteren Arbeiten erweitert werden soll.

Weitere zukünftige Arbeiten beinhalten u.a. die Entwicklung des Integrationsmoduls für die *Zymark Capping Station Z410* zum Öffnen und Schließen von Gefäßen. Darüber erfolgt die Konzeptionierung einer flexiblen Dispenserstation zum Befüllen der eingesetzten Gefäße und die Entwicklung des Softwaremoduls für die Dispenserstation.

In Abhängigkeit von den jeweiligen Applikationen kann dann die Integration weiterer Peripheriegeräte (z.B. Photometer) erfolgen.

Das entwickelte System wird an unterschiedlichen Syntheseapplikationen getestet, für die geeignete Arbeitsabläufe im Einzelgefäß-Handling erstellt werden (Workflow-Diskussion).

Stand der Promotion: in Bearbeitung

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **A. Kleinwächter**, Vortrag, *4. Symposium der Research Training Group 1213*, 06/2008.
2. **A. Kleinwächter**, Poster, *6<sup>th</sup> International Forum Life Science Automation*; 09/2008.
3. **A. Kleinwächter**, Poster, *LabAutomation 2009* (Konferenz & Industriemesse), 01/2009.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Automatisierte Synthese

#### Teilnahme am Studienprogramm:

1. Englischkurs (Kursleiterin Fr. Wigger)

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. Stoll und Prof. Thurow

<b>Name:</b>	<b>Dr. Schmidt, Enrico</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Algorithmierung und automatisierte Datenauswertung für die hochauflösende und ultrahochauflösende Massenspektrometrie
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	C1; Kerstin Thurow und C2; Norbert Stoll
<b>Beginn der Promotion:</b>	01/2004
<b>Abschlussstermin:</b>	09/2007
<b>Dauer der Promotion:</b>	3,75 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	07/2005–09/2007
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	27
<b>Studienfach:</b>	Elektrotechnik
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 03/2003
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Umsetzung von Algorithmen, die es, unter Ausnutzung der vorteilhaften Eigenschaften hoch- und ultrahoch auflösender Massenspektrometer, ermöglichen, die anfallenden Daten automatisiert oder zumindest mit minimaler Interaktion des Nutzers auszuwerten.

### Experimenteller Aufbau / Durchführung:

Die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet konzentrierten sich auf die kombinatorische Zuordnung von Elementarkombinationen (EK) für exakt bestimmte Massen ( $\Delta m \leq \pm 5$  ppm) von Massenspektren und der Reduktion der Lösungsmenge durch Definition verschiedener Ausschlusskriterien und deren Umsetzung in entsprechende Filter<sup>[5]</sup>. Einen viel versprechenden Ansatz stellt hierbei auch die Auswertung spektraler Isotopenmuster dar. Das massenspektrometrisch ermittelbare Isotopenmuster einer Verbindung resultiert aus den relativen Auftretswahrscheinlichkeiten der enthaltenden Elemente und deren Anzahl und ist deshalb eng mit der EK einer Verbindung korreliert. Die Auswertung der spektralen Isotopenmuster nach dem „Pattern Matching“ Verfahren erfolgt nach der kombinatorischen Zuordnung möglicher EK für einen Peak eines Massenspektrums in zwei Schritten.

Der Algorithmus zur Simulation theoretischer Isotopenmuster erzeugt alle möglichen Isotopenkonfigurationen einer EK inklusive deren relativer Auftretswahrscheinlichkeiten

<sup>[5]</sup> Dromey, R. G.; Foyster, G. T.: Calculation of Elemental Compositions from High Resolution Mass Spectral Data. *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 394-398.

(Intensitäten) und deren exakter Massen. Der sich an die Simulation anschließende Vergleich wurde um ein Verfahren zur Berechnung des theoretischen Isotopenmusters beliebiger EK erweitert, um eine auflösungstreue Simulation zu ermöglichen.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Dazu wird das simulierte Isotopenmuster als eine Summe von Impulsfunktionen mit der Höhe  $P_i$  und der Position  $m_i$  der bestimmten Isotopenkonfigurationen  $i$  aufgefasst. Die Berechnung der Hüllkurve einer Isotopenkonfiguration kann auf einen kleinen Bereich um ihr globales Maximum ( $m_i$ ) beschränkt werden. Im Intervall von  $\pm 10\sigma$  um die Masse  $m_i$  fällt die Gaußfunktion auf den  $\exp(-100) = 3.72 \cdot 10^{-44}$ -ten Teil der maximalen Peakintensität  $P_i$  und wird damit vernachlässigbar klein<sup>[6]</sup>. Der berechnete Intensitätsverlauf ( $j, I(j)$ ) einer einzelnen Isotopenkonfiguration wird anschließend zum resultierenden Muster addiert. Dieser Vorgang wird sukzessive für alle Isotopenkonfigurationen wiederholt. Das resultierende Muster ergibt sich aus der additiven Überlagerung der separaten Intensitätsverläufe der einzelnen Isotopenkonfigurationen.

Stand der Promotion: abgeschlossen

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **E. Schmidt**, N. Stoll, K. Thurow, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2006**, 17, 1692-1699; Isotopic Pattern Evaluation for the Reduction of Elemental Compositions assigned to High Resolved Mass Spectral Data from Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry.
2. K. Manda, D. Gördes, A. Mikolasch, E. Hammer, **E. Schmidt**, K. Thurow, F. Schauer, *Applied microbiology and biotechnology* **2007**, 76, 407-416; Carbon-oxygen bond formation by fungal laccases: cross-coupling of 2,5-dihydroxy-N-(2-hydroxyethyl)-benzamide with the solvents water, methanol, and other alcohols.
3. A. Mikolasch, S. Hessel, M. Gesell-Salazar, H. Neumann, M. Manda, D. Gördes, **E. Schmidt**, K. Thurow, E. Hammer, U. Lindeqist, M. Beller, F. Schauer, *Chem. Pharm. Bull* **2008**, 56, 781-786; Synthesis of New N-Analogous Corollosporine Derivates with Antibacterial Activity by Laccase-Catalyzed Animation.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

**E. Schmidt**, K. Thurow, Proceedings, 4<sup>th</sup> International Forum "Life Science Automation", Rostock (D), 14.-15.09.2006, 75; Computer Aided Data Evaluation in High Resolution Mass Spectrometry.

**E. Schmidt**, K. Thurow, 17<sup>th</sup> IMSC, Prague (CZ), 27.08.-01.09.2006, Proceedings, 226; "MassSpectral": A Software Program for Evaluation of High Resolved Mass Spectral Data.

**E. Schmidt**, N. Stoll, K. Thurow, Poster, Proceedings, 5<sup>th</sup> International Forum "Life Science Automation", Washington D.C. (USA), 28.-30.10. 2007, 86; Data Evaluation in High Resolution Mass Spectrometry.

**E. Schmidt**, K. Thurow, N. Stoll, Proceedings, 5<sup>th</sup> International Forum "Life Science Automation", Washington D.C. (USA), 28.-30.10. 2007, 87; Software Solutions for Data Analyses in High Resolution Mass Spectrometry.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Syntheseprojekte, Analytikbegleitung

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. K. Thurow und Prof. N. Stoll

<sup>[6]</sup> a) R. C. Werlen, *Rapid Comm. Mass Spectrom* **1994**, 8, 976-980.

b) N. Stoll, E. Schmidt, K. Thurow, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, 1692-1699.



<b>Name:</b>	<b>Dr. Krüger, Thomas</b>
	<b>Doktorand</b>

<b>Thema des Dissertationsprojektes:</b>	Beiträge zur Optimierung von automatischen Flüssigkeitsdosiersystemen auf Basis der Piezotechnologie
<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	C1; Kerstin Thurow und C2; Norbert Stoll
<b>Beginn der Promotion:</b>	05/2004
<b>Abschlussstermin:</b>	10/2008
<b>Dauer der Promotion:</b>	3 Jahre
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	07/2005 – 12/2007, anderw. finanz.: 10 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	26
<b>Studienfach:</b>	Elektrotechnik
<b>Diplom – Hochschule und Datum</b>	Universität Rostock 05/2005
<b>Auslandsaufenthalte:</b>	MARC, Virginia, Oktober 2007

## Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Eine geeignete Methode für die Erzeugung sehr kleiner Flüssigkeitstropfen zwischen 50 pl und 500 pl ist die Drop-on-Demand-Technologie. Für die Anwendung dieser Technologie im Bereich der Laborautomation ist die Frage der Bestimmung des Tropfenvolumens von entscheidender Bedeutung. Klassische Verfahren der Volumenmessung eignen sich nicht für den konkreten Anwendungsfall, da sie keine zeitnahe Messung ermöglichen.<sup>[7,8,9]</sup> Das Ziel der Arbeit besteht in der Entwicklung eines automatisierten Systems für die Bestimmung des Tropfenvolumens in Nandosiersystemen.

### Experimenteller Aufbau / Durchführung:

Grundlage für die Bestimmung des Tropfenvolumens ist die Erfassung des Dosiervorgangs. Die Visualisierung wird mit Hilfe eines Stroboskop-Kamera-Systems umgesetzt. Die Einspeisung des Kamerabilds in die Dosiersoftware erfolgt in digitalisierter Form. Die synchrone Auslösung des Stroboskops mit Ansteuerung des Piezokristalls liefert bei kontinuierlichem Betrieb ein Bild von sich überlagernden Tropfen.<sup>[10]</sup> Mithilfe von Bildverarbeitungsalgorithmen werden aus dem erzeugten Bild des Visualisierungssystems die Daten des Tropfens gewonnen. Die Tropfenbestimmung erfolgt in mehreren folgenden

<sup>[7]</sup> G. Porter, *American Biotechnology Laboratory* **2006**, 20, 71-72.

<sup>[8]</sup> P. Cooley, D. Wallace, B. Antohe, *JALA - Journal of the Association for Laboratory Automation* **2002**, 7, 33-39.

<sup>[9]</sup> A. V. Lemmo, D. J. Rose, T. C. Tisone, *Current Opinion in Biotechnology* **1998**, 9, 615-617.

<sup>[10]</sup> H. M. Dong, W. W. Carr, J. F. Morris, *Review of Scientific Instruments* **2006**, 77, 85-93.

Teilschritten. Für die Volumenberechnung des Rotationskörpers erfolgt die Berechnung einzelner Teile sowie deren Aufsummierung. Das Resultat entspricht dem Volumen des Tropfens in der Einheit Voxel (Pixel<sup>3</sup>). Für die weitere Verwendung erfolgt die Umwandlung in Pikoliter mithilfe der Kennwerte des optischen Systems.<sup>[11]</sup>

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Für die praktische Testung des entwickelten Verfahrens wurden Messreihen für Wasser, DMSO und NMP durchgeführt. Im Ergebnis zeigte sich, dass das gemessene Volumen der Bildverarbeitung größer ist als das der gravimetrischen Bestimmung. Dieser systematische Fehler ist anhängig von der Belichtungszeit, der Bildrate der Kamera und der Frequenz von Tropfenerzeugung. Für typische Dosierparameter beträgt die Messunsicherheit ca. ±8%.

Die demonstrierte Methode zur Volumenmessung kann bei Systemen, die bereits über ein Stroboskop-Kamera System verfügen, durch ein Softwareupgrade implementiert werden. Gegenüber den „klassischen“ Verfahren zur Volumenbestimmung ist die Echtzeitfähigkeit der Messung vorteilhaft.

Mit den durch die Bildverarbeitung erfassten Tropfendaten wird außerdem die Grundlage für eine weitere Charakterisierung geschaffen. Damit ist es möglich, eine weitere Bewertung des Tropfenabschusses vorzunehmen und ggf. über eine Rückkopplung zur Aktorik den Tropfen gezielt zu beeinflussen.

Stand der Promotion: abgeschlossen

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum

1. **T. Krüger**, K. Thurow, *GIT* **2008**, 964-966; Volumenbestimmung kleiner Tropfen in der Nanodosierung.
2. K. Thurow, N. Stoll, **T. Krüger**, *Technisches Messen*, **2009**, in print; Ein Verfahren zur Volumenbestimmung kleinster Tropfen in der Nanodosierung.
3. **T. Krüger**, N. Stoll, *BIOForum* **2007**, 30 (1), 42-43; Volumenerkennung für die Dosierung kleinster Volumina.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. **T. Krüger**, N. Stoll, K. Thurow, Proceedings, *6<sup>th</sup> International Forum Life Science Automation*, Rostock (D), 10.-12.09. **2008**, 47; Increasing the Automation Level of Piezo Based Drop-on-Demand Liquid Handlers.
2. **T. Krüger**, K. Thurow, Proceedings, *6<sup>th</sup> International Forum Life Science Automation*, Rostock (D), 10.-12.09. **2008**, 46; New Strategies for the Enhancement of Drop-on-Demand Dispensers in an Automated Laboratory Environment.
3. **T. Krüger**, K. Thurow, N. Stoll, Proceedings, *5<sup>th</sup> International Forum "Life Science Automation"*, Washington D.C. (USA), 28.-30.10. **2007**, 27; Optical Measurement and Image for Enhanced Picoliter Dispensing.
4. **T. Krüger**, K. Thurow, Proceedings, *5<sup>th</sup> International Forum "Life Science Automation"*, Washington D.C. (USA), 28.-30.10. **2007**, 77; Determination of Droplet Volumes of a Piezo Based Nanoliter Dispenser.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Syntheseprojekte, Analytikbegleitung

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. K. Thurow und Prof. N. Stoll

<sup>[11]</sup> G. J. Awcock, R. Thomas, Applied image processing, McGraw-Hill, **1995**

**Einzelberichte der Postdoktoranden****Projektbereich A: Nachhaltige katalytische Reaktionen****A1 Matthias Beller**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Sayyed, Iliyas A.</b>
	<b>Postdoktorand</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Aminierung zu Indolderivaten
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Eintritt in das GRK:</b>	07/2005
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	07/2005-12/2005
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	29
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	Chemie, NCL Pune, Indien 2004
<b>Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	Industrietätigkeit in Indien

**Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

Entwicklung neuer Aminierungsreaktionen für Indole

Experimenteller Aufbau und Durchführung:

Druckreaktionen und Standardglasapparaturen

Ergebnisse und Zusammenfassung:

Indole and its derivatives have been termed as “privileged pharmacologic structures” since they bind to many biological receptors with high affinity. In addition, the indole moiety is found in numerous natural products and is an important building block of several families of alkaloids. For some time we have been interested in the improvement and exploration of methodologies for the synthesis and functionalization of indoles. For example, we developed a titanium-catalyzed as well as zinc-mediated synthesis of functionalized tryptamines and tryptophol derivatives starting from commercially available arylhydrazines and alkynes. Within the GRK, we reported also a transition-metal-free one-pot synthesis of indole-2,3-dicarboxylates **1** from arylhydrazines and acetylene dicarboxylates. Based on this work Iliyas Sayyed became interested in the selective reduction of indole-2,3-dicarboxylates and

developed a selective protocol which offers direct access to a variety of novel indole derivatives.

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. N. Schwarz, A. Tillack, K. Alex, **I. A. Sayyed**, R. Jackstell, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2897-2900; A novel palladium catalyst for the amination of electron-rich indole derivatives.
2. **I. A. Sayyed**, K. Alex, A. Tillack, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4525-4528; A practical method for the synthesis of diethyl 1-alkyl-1H-indole-2,3-dicarboxylates.
3. Kar, **I. A. Sayyed**, W. F. Lo, H. M. Kaiser, M. Beller, M. K. Tse, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3405-3408; A General Copper-catalyzed Sulfonylation of Arylboronic Acids.
4. K. Alex, N. Schwarz, V. Khedkar, **I. A. Sayyed**, A. Tillack, D. Michalik, J. Holenz, J. L. Díaz, M. Beller, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1802-1807; Synthesis of 3-(*N,N*-Diethylaminoethoxy)indoles as Potential 5-HT<sub>6</sub> Receptor Ligands.
5. **I. A. Sayyed**, K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, A. Spannenberg, D. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4590-4595; Highly selective reduction and functionalization of diethyl 1-alkyl-1H-indole-2,3-dicarboxylates.

Beschreibung der kollegspezifischen Aufgaben: Implementierung von spezifischem Know How zu Aminierungsreaktionen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller

<b>Name:</b>	<b>Dr. Sergeev, Alexey</b>
	<b>Postdoktorand</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Neue Palladium-Katalysatoren
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Eintritt in das GRK:</b>	01/2006
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	anderw. finanz: 01/2006-12/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	29
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	Chemie, Moscow State University 2005
<b>Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	-

### Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse

#### Zielsetzung:

Entwicklung neuer palladium-Katalysatoren für C-C-Verknüpfungen und mechanistische Untersuchungen

#### Experimenteller Aufbau und Durchführung:

Druckreaktionen und Standardglasapparaturen

#### Ergebnisse und Zusammenfassung:

The palladium-catalyzed formylation of aryl halides constitutes an attractive method for the preparation of aromatic aldehydes. In general, synthetic protocols for catalytic formylation of aryl halides use combinations of CO or acetic formic anhydride as carbonylation agents and silyl or tin hydrides as well as formate salts as hydrogen donors. Unfortunately, side reactions such as reductive dehalogenation, limited functional group tolerance as well as high catalyst loadings and environmentally non-benign reagents restricted this methodology. During our search for more reliable protocols allowing one to tackle these limitations, we turned our attention to synthesis gas (CO/H<sub>2</sub> mixture), the simplest and cheapest formylation agent widely used in numerous industrial applications. Alexey Sergeev performed the first comprehensive study of the catalytic cycle of the palladium-catalyzed formylation of aryl bromides with synthesis gas (CO/H<sub>2</sub>, 1:1). The formylation in the presence of efficient (Pd/P<sup>n</sup>BuR<sub>2</sub>, R=1-Ad, <sup>n</sup>Bu) and non-efficient (Pd/P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>) catalysts was in detail investigated. The main organometallic complexes involved in the catalytic cycle were synthesized, characterized, and their solution chemistry was studied in detail. Comparison of stoichiometric and catalytic reactions using P<sup>n</sup>Bu(1-Ad)<sub>2</sub>, the most efficient ligand known for the formylation of aryl halides, led to two pivotal results: 1) The corresponding carbonyl

palladium(0) complex  $[\text{Pd}_n(\text{CO})_m\text{L}_n]$  and the respective hydrobromide complex  $[\text{Pd}(\text{Br})(\text{H})\text{L}_2]$  are resting states of the active catalyst, and they are not directly involved in the catalytic cycle. These complexes, maintain the concentration of most active PdL species at a low level throughout the reaction, making oxidative addition the rate-determining step and provide high catalyst longevity; 2) the product-forming step proceeds via base-mediated hydrogenolysis of the corresponding acyl complex, e.g.  $[\text{Pd}(\text{Br})(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})\{\text{P}(1\text{-Ad})_2^t\text{Bu}\}]_2$  under mild conditions (25-50°C, 5 bar). Stoichiometric studies using the less efficient Pd/ $\text{P}^t\text{Bu}_3$  catalyst resulted in the isolation and characterization of the first stable three coordinated neutral acyl palladium complex  $[\text{Pd}(\text{Br})(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$ . Hydrogenolysis of this complex needed significantly more drastic conditions compared to the dimeric complex. In the presence of amine base the monomeric complex with  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  gave a catalytically inactive diamino acyl complex which explains the low activity of the Pd/ $\text{P}^t\text{Bu}_3$  catalyst formylation of aryl bromides.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **A. Sergeev**, A. Zapf, A. Spannenberg, M. Beller, *Organometallics* **2008**, *27*, 297-300; Synthesis and crystal structure of palladium(0) and arylpalladium(II) bromide complexes of cataCXium® A.
2. H. Neumann, **A. Sergeev**, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4887-4891; Novel Palladium Catalysts for the Formylation of Vinyl Triflates to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes.
3. **A. Sergeev**, A. Spannenberg, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15549-15563; Palladium-catalyzed Formylation of Aryl Bromides: Elucidation of the Catalytic Cycle of an Industrially Applied Coupling Reaction.
4. **A. Sergeev**, T. Schulz, C. Torborg, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, eingereicht; Room temperature synthesis of phenols from aryl halides. Remarkable C-O reductive elimination.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Die Arbeiten wurden partiell in Kooperation mit der AG von Prof. Börner durchgeführt.

Beschreibung der kollegspezifischen Aufgaben: -

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller

<b>Name:</b>	<b>Dr. Iovel, Irina</b>
	<b>Postdoktorandin</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Entwicklung neuer Aminierungsreaktionen
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Eintritt in das GRK:</b>	-
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	anderw. finanz.: 2005. 6 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	58
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	Chemie, Riga 1977 Habilitation 1991
<b>Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	-

### **Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Entwicklung neuer Aminierungsreaktionen

#### Experimenteller Aufbau und Durchführung:

Druckreaktionen und Standardglasapparaturen

#### Ergebnisse und Zusammenfassung:

Nitro-substituted compounds are of significant importance for the bulk and fine chemical industry as building blocks for polymers, dyes, but also for the synthesis of pharmaceuticals and agrochemicals. Most often they serve as valuable intermediates for the corresponding amines and carbonyl compounds, however even some naturally occurring bio-active nitro derivatives are known. For some time, we are interested in the development of new and improved methods for the formation of carbon-nitrogen bonds. In this respect catalytic hydroamination, and hydroaminomethylation of olefins and alkynes as well as environmentally friendly alkylation of alcohols and amines have been of special interest to us. More recently, we got attracted by the possibility to form carbon-nitrogen bonds via nitration of olefins to form nitro olefins or nitro alkanes. The resulting products should be easily reduced to the corresponding amines (Scheme 1). Notably, such a reaction sequence offers an atom-efficient access towards primary amines. Hence, Irina Iovel developed a straightforward and general synthesis of nitro olefins from NO and olefins is presented. Direct nitration of aromatic olefins, allyl compounds, and acrylic acid derivatives proceeds smoothly at room temperature with high regioselectivity and good yields. The advantages of this novel procedure compared to established nitration procedures are demonstrated.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **I. Iovel**, S. Prateptongkum, R. Jackstell, N. Vogl, C. Weckbecker, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2493-2497; A Selective and Practical Synthesis of Nitro Olefins.
2. J. Kischel, **I. Iovel**, K. Mertins, A. Zapf, M. Beller, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 19-22; A convenient FeCl<sub>3</sub>-catalyzed hydroarylation of styrenes.
3. **I. Iovel**, K. Mertins, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3913-3916; An Efficient and General Fe-catalyzed Arylation of Benzyl alcohols and Benzyl Carboxylates.
4. K. Mertins, **I. Iovel**, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 242-246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 238-242; Catalytic Functionalization of Arenes and Heteroarenes using Benzyl Acetates and Alcohols.

Beschreibung der kollegspezifischen Aufgaben: Implementierung von spezifischem Know How zu Aminierungsreaktionen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller



<b>Name:</b>	<b>Dr. Routaboul, Lucie</b>
	<b>Postdoktorandin</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Katalysatoren für Hydroaminomethylierungen
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	A1; Matthias Beller
<b>Eintritt in das GRK:</b>	07/2005
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	anderw. finanz.: 2005: 6 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	28
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	Chemie, CNRS Toulouse 2004
<b>Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	-

### **Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse**

#### Zielsetzung:

Entwicklung neuer Katalysatoren für Hydroaminomethylierungen von Olefinen

#### Experimenteller Aufbau und Durchführung:

Druckreaktionen und Standardglasapparaturen

#### Ergebnisse und Zusammenfassung:

Providing amines directly from ubiquitous available alkenes carbonylative amination (so-called hydroaminomethylation) offers a direct and efficient synthesis of various pharmaceuticals, natural products, agrochemicals, and fine chemicals (Scheme 1). Among other alkenes, especially aromatic olefins (i.e. substituted styrene derivatives) are of significant importance as they provide either 3- and 2-arylpropylamines, which constitute the basic core in many compounds of biological importance. Starting from  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  and 1,3-dimesitylimidazole-2-ylidenes novel  $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{carbene})]$  complexes have been synthesized, characterized, and tested in the hydroaminomethylation of aromatic olefins by Lucie Routaboul. The influence of different ligands and reaction parameters on the catalytic activity was investigated in detail applying 1,1-diphenylethylene and piperidine as a model system. The scope and limitations of the novel catalysts was shown in the preparation of 16 biologically active 1-amino-3,3-diarylpropenes. In general, high chemo- and regioselectivity as well as good yields of the desired products were achieved.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. M. Ahmed, C. Buch, **L. Routaboul**, R. Jackstell, H. Klein, A. Spannenberg, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1594-1601; Hydroaminomethylation with novel rhodium-carbene-complexes: An efficient catalytic approach to pharmaceuticals.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Die Arbeiten wurden partiell in Kooperation mit der AG von Prof. Börner durchgeführt.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. M. Beller

**A2 Uwe Rosenthal**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Burlakov, Vladimir V.</b>
	<b>Postdoktorand</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Gewöhnliche und ungewöhnliche Metallacyclen für Katalysen
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	A2; Uwe Rosenthal
<b>Eintritt in das GRK:</b>	07/2005
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	07/2005 – 09/2005 und 01/2009-02/2009, anderw. finanz.: 2005: 6 Mon. und 2008: 4 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	50
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	Russ. Akademie der Wissenschaften, Inst. of Organoelement Compounds, 1995

**Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

Ziel der durchgeführten Arbeiten ist es, die Kenntnisse bezüglich der Chemie kleiner Metallacyclen des Titan, Zirconium und Hafnium zu erweitern.

Experimenteller Aufbau und Durchführung:

Alle durchgeführten Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik oder in der Glovebox unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Zur Analytik der Verbindungen wurden die im Hause gängigen Verfahren (NMR, IR, MS, EA, X-Ray) genutzt.

Ergebnisse und Zusammenfassung:

Im Rahmen dieser Arbeit gelangen einfache Derivatisierungen von Titanocen- und Zirconocenkomplexen. Synthesen des Komplexes  $\text{Cp}^*\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$  wurden angearbeitet. Darüber hinaus wurden die bei der Synthese entstehenden Nebenprodukte identifiziert und isoliert. Dadurch konnte ein Reaktionsschema erstellt werden, das die erhöhte Reaktivität von Hafnocenverbindungen gegenüber den entsprechenden Titan- und Zirconiumverbindungen aufzeigt.

Diese erhöhte Reaktivität zeigt sich auch in Reaktionen der Metallocenverbindungen ( $\text{Cp}=\text{Cp}^*$ ) in Gegenwart von THF in reduzierender Umgebung. Während für Titan keine Nebenreaktionen auftreten, entstehen für Zirconium und Hafnium THF-Ringöffnungsprodukte; für Hafnium entstehen ausschließlich diese Verbindungen.

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. M. A. Bach, **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2005**, 24, 3047-3052; Nickel(0) Complexes of 1-Zirconacyclopent-3-yne

2. M. A. Bach, T. Beweries, **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, W. Bonrath, *Organometallics* **2005**, *24*, 5916-5918; Reactions of 1-Titana- und 1-Zirconacyclopent-3-yne with Tris(pentafluorophenyl)borane.
3. **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2006**, *25*, 519-522; Simple Almination Reactions of Pentamethylcyclopentadienyl Ligands in the Decamethylzirconocene-Bis(trimethylsilyl)acetylene Complex  $\text{Cp}^*_2\text{Zr}-(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ .
4. **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2006**, *25*, 1317-1320; Simple Functionalizations of by Reactions of Decamethylzirconocene Complexes with Carbon Dioxide.
5. T. Beweries, **V. V. Burlakov**, M. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 247-249; Complexation of bis(trimethylsilyl)acetylene by decamethylhafnocene to give the hafnacyclopentene  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ : An unusually strong metal-alkyne interaction.
6. T. Beweries, M. A. Bach, **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 241-244; Synthesis of *ansa*-Dimethylsilanediyl-dicyclopentadienyl-zirconacyclopent-3-yne,  $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}_4\text{H}_2)$ , and Its Reactions with Ni(0) and  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .
7. T. Beweries, U. Jäger-Fiedler, M. A. Bach, **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000-3004; Ring-Opening Reactions of Tetrahydrofuran versus Alkyne Complexation by Group 4 Metallocene Complexes Leading to General Consequences for Synthesis and Reactions of Metallocene Complexes.
8. **Review mit Cover:** U. Rosenthal, **V. V. Burlakov**, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem Soc. Rev.* **2007**, *36*, 689-820; Five-Membered Metallacycles of Titanium and Zirconium – Attractive Compounds for Organometallic Chemistry and Catalysis.
9. M. A. Bach, T. Beweries, **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 4592-4597; Migratory Insertion of an Isocyanide into 1-Zirconacyclopent-3-yne.
10. **VIP mit Cover:** T. Beweries, **V. V. Burlakov**, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7031-7035; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907-6910. Tandem Si-C and C-H Activation for Decamethylhafnocene and Bis(trimethylsilyl)acetylene.
11. T. Beweries, **V. V. Burlakov**, S. Peitz, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 6827-6831; Reactions of Decamethylhafnocene with 1,3-Butadiynes: Formation of Hafnacyclocumulenes and C-H Activation at Pentamethylcyclopentadienyl Ligands
12. **V. V. Burlakov**, V. C. Bogdanow, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, T. Beweries, P. Arndt, U. Rosenthal, V. B. Shur, *Russ. Chem. Bull. (Russ.)* **2008**, *57*, 1294-1295; First Structural Characterization of a five-membered Hafnacyclocumulene  $\text{Cp}_2\text{Hf}[\eta^4\text{-t-BuC}_4\text{-t-Bu}]$ .
13. T. Beweries, **V. V. Burlakov**, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3954-3959; Synthesis and Reactions of  $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\square^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$  with Water and Carbon Dioxide.
14. T. Beweries, C. Fischer, S. Peitz, **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, *angenommen*; Combination of Spectroscopic Methods: *in situ* NMR and UV/Vis Measurements to understand the Formation of Group 4 Metallacyclopentanes from the corresponding Metallacycloprenes.
15. **V. V. Burlakov**, T. Beweries, V. S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, K. A. Lyssenko, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Organometallics* **2009**, *eingereicht*; Synthesis and Isolation of Bis(*n*-butyl)hafnocene and Its Application as a Versatile Starting Material for the Synthesis of Hafnacycles.
- 16.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. T. Beweries, M. A. Bach, **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Vortrag IRTG *MS-NG Complex Functional Systems in Chemistry*, Wettringen,

28.08.-30.08.**2006**; Complexation of Alkynes, Butatrienes and Butadiynes by Metallocenes of Titanium, Zirconium and Hafnium.

2. T. Beweries, M. A. Bach, **V. V. Burlakov**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Vortrag auf dem 9. *Norddeutsches Doktorantentreffen* 2006, Warnemünde, 05.10.-06.10.**2006**; Struktur und Reaktivität von 1-Zirconapent-3-inen.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Im Rahmen einer Zusammenarbeit innerhalb der GRK 1213 werden UV-Vis-Techniken der Arbeitsgruppe PD Dr. Detlef Heller genutzt.

Teile dieser Resultate sind komplementär zu anderen DFG-Projekten. Sie ergänzen, komplettieren oder führen sowohl zeitlich als auch inhaltlich Untersuchungen anderer DFG-Projekte weiter wie z. B. RO 1269/6-2, SPP 1118 Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate: „Bedeutung und Potenzial unbeabsichtigter C-F-Aktivierungen“ und RO 1269/7-1 „Zur Chemie ungewöhnlicher Metallacyclocumulene und Metallacyclopentine“; eine Doppelförderung ist dabei ausgeschlossen.

Beschreibung der kollegspezifischen Aufgaben: Einweisung der Doktoranden des Bereiches Rosenthal in spezielle präparative Aspekte der Metallocenchemie.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Rosenthal

<b>Name:</b>	<b>Dr. Redkin, Dmitry</b>
	<b>Postdoktorand</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	[2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen zur Darstellung von chiralen Pyridinen
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	A2; Uwe Rosenthal
<b>Eintritt in das GRK:</b>	10/2007
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2007–12/2008, anderw. finanz.: 2007: 9 Mon., 2006: 12 Mon. und 2005: 3 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	31
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	Russ. Akademie, Moskau, Inst f. Erdölsynthese 05/2002

### Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse

#### Zielsetzung:

Im Förderungszeitraum sollten unterschiedliche Themen vor dem Hintergrund von [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen als hocheffizientem Werkzeug zur Darstellung von chiralen Pyridinen bearbeitet werden

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Alle durchgeführten Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik oder in der Glovebox unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Zur Analytik der Verbindungen wurden die im Hause gängigen Verfahren (NMR, IR, MS, EA, X-Ray) genutzt.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung

Die Darstellung chiraler Pyridine durch Cycloadditionsreaktionen lässt sich grundsätzlich auf zwei unterschiedlichen Wegen bewerkstelligen, wobei die Position bzw. Einführung der chiralen Information entscheidend sind. Bei der Synthese von Pyridylalkoholen beispielsweise geht man dazu von chiralen Cyanhydrinen aus, bei denen sich die chirale Information bereits im Startmaterial befindet und unverändert in den chiralen Pyridylalkohol überführt wird. Für diese Art der Darstellung von chiralen Pyridinen erwies sich die von uns benutzte photo- und cobaltkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition als äußerst geeignet, da sie unter milden Bedingungen abläuft und das chirale Zentrum unverändert lässt. Es gelang, eine effiziente Methode zu entwickeln, mit der aus Aldehyden in zwei katalytischen Schritten mittels asymmetrischer Cyanierung und anschließender [2+2+2]-Cycloaddition chirale Pyridylalkohole dargestellt werden können, die ihrerseits interessante Startverbindungen für eine Reihe von Anwendungen sind. Die Cyanierungsreaktion wurde von uns dabei noch eingehender untersucht.

In einem weiteren Projekt wurde der andere Weg zur Einführung von Chiralität gewählt: die Synthese von axial-chiralen Biarylen durch Cycloadditionsreaktionen. Dabei wird aus einem achiralen Substrat wie z. B. substituierten Naphthyldiinen durch Verwendung eines chiralen

Cobalt-Katalysators die Einführung einer chiralen Achse induziert. Auf diesem Wege lassen sich unterschiedliche Biarylstrukturendarstellen, in denen der Einbau von Stickstoff bzw. Phosphorylgruppen zu Ligandensystemen führt, die für unterschiedliche katalytische Anwendungen geeignet sind. Die potentielle Eignung wird anhand von verschiedenen metallkatalysierten Reaktionen untersucht.

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. B. Heller, **D. Redkin**, A. Gutnov, C. Fischer, W. Bonrath, R. Karge, M. Hapke, *Synthesis* **2008**, 69-74.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Rosenthal

<b>Name:</b>	<b>Dr. Rufanov, Konstantin</b>
	<b>Postdoktorand</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Neue Ligandensysteme für Lanthanoid-Katalysatoren
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	A2; Uwe Rosenthal
<b>Eintritt in das GRK:</b>	07/2005
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	07/2005 – 02/2006
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	Project Manager, Chemical Diversity Research Institute, Rabochaya 2-a, Khimki, Moscow, 141401 Russia

## Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse

### Zielsetzung:

Zielsetzung bei den Arbeiten von Herrn Rufanov waren grundlegende Arbeiten zur Synthese neuer Seltenerdkomplexe. Diese sollten einerseits synthetisch breit anwendbar sein und andererseits die Basis für Reaktionen mit Phosphorylidliganden bilden, was Inhalt des DFG SPP 1166 „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material“ war.

### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die Experimente mussten streng anaerob durchgeführt werden, da die eingesetzten und entstehenden Lanthanoidverbindungen extrem hydrolyse- und oxydationsempfindlich sind.

### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Optimale Synthesen von Ausgangskomplexen wie  $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  oder  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  standen im Vordergrund der Untersuchungen. Diese und andere Startmaterialien wurden synthetisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Isolobalbetrachtungen wurden an einer breiten Palette von Verbindungen angestellt. Basierend auf diesen Ergebnissen ergaben sich Ansatzpunkte für eine erfolgreiche Bearbeitung innerhalb des SPP

Bei Umsetzung des Liganden  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-(o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)$  mit  $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  oder  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  kommt es zur Ausbildung von zweikernigen Komplexen, wobei die Verbrückung über die ylidischen Kohlenstoffatome und zusätzlich über die o-Metallierung jeweils zweier Phenylringe des Liganden erfolgt. Weiterhin wird die Koordination der Methoxygruppen der Liganden und die Koordination von ein (für  $\text{M} = \text{Lu}$ ) bzw. zwei THF-Molekülen (für  $\text{M} = \text{Y}$ ) beobachtet. Die Struktur des Yttriumkomplexes konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse belegt werden.

Mono-Cp\*-Komplexe  $\text{Cp}^*\text{Ln}((\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2$  mit  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$  konnten durch Umsetzung von  $\text{NaCp}^*$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Li}$  und  $\text{LnCl}_3$  erhalten werden. Diese Komplexe bieten eine große Variationsbreite (Austausch des Lanthanoids, Cp oder Indenyl anstatt Cp\*). Für die Seltenerdmetalle Sc, Y, Yb und Lu wurde die Bildung von Monomeren, für das größere



Dy die Bildung eines dimeren Komplexes beobachtet. Im Fall des Dysprosium liegt der Ligand Diphenylphosphoniumbismethylid sowohl im chelatisierenden als auch im verbrückenden Bindungsmodus vor.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **K. A. Rufanov**, B. H. Mueller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *New Journal of Chemistry* **2006**, 30, 29-31; Synthesis and molecular structures of the first phosphoranylidene complexes of rare earth metals.
2. **K. A. Rufanov**, A. Spannenberg, *Mendeleev Communications* **2008**, 18, 32-34; New rare-earth complexes with phosphonium bis-ylide ligand  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2]^-$  (*byl*) and the first structural evidence for the *byl* bridging coordination mode.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum

1. **K. A. Rufanov**, *XVIII. Tage der Seltenen Erden Terrae Rarae*, Köln (Bonn-Röttgen), 30.11.-2.12.2005; Isolobal Analogy in Motion.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Teile dieser Resultate sind komplementär zu einem anderen DFG-Projekt. Sie bilden sowohl zeitlich als auch inhaltlich die Basis für Untersuchungen des angrenzenden DFG-Projektes SP 688/2-2, „Lanthanoidkomplexe mit Phosphorylidliganden für Katalysen“ innerhalb des Schwerpunktprogramms SPP 1166 „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material“; eine Doppelförderung wurde dabei ausgeschlossen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Rosenthal

**A3 Detlef Heller**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Dai, Zhenya</b>
	<b>Postdoktorand</b>

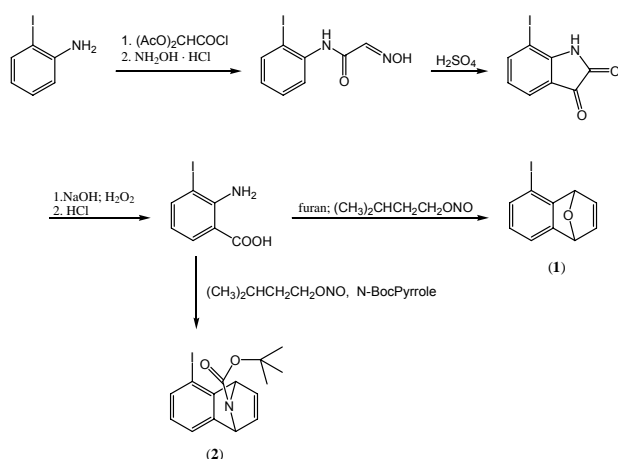
<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Synthesis of organic substrates as starting materials for asymmetric ring opening
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	A 3; Detlef Heller
<b>Eintritt in das GRK:</b>	01.01.2006-30.08.2007
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	01/2006 – 08/2007
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	27
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	Nanjing University im September 2005
<b>Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	China Pharmaceutical University (24 Tong jia xiang, Nanjing 210009, P.R.China)

**Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

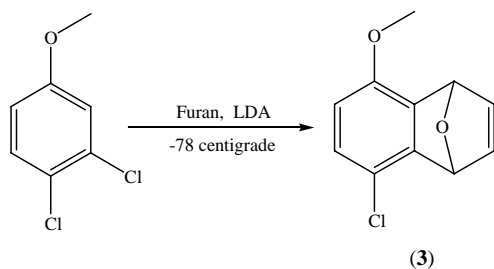
Es sollten die Substrate (1, 2 und 3) synthetisiert werden. Auf allen Synthesestufen sollte getestet werden, ob eine Suzuki-Kupplung mit verschiedenen Boronsäuren durchgeführt werden kann.

Ergebnisse/Zusammenfassung:

Die Synthese der entsprechenden Substrate erfolgte nach der in Schema 1 bzw. 2 dargestellten Methode.

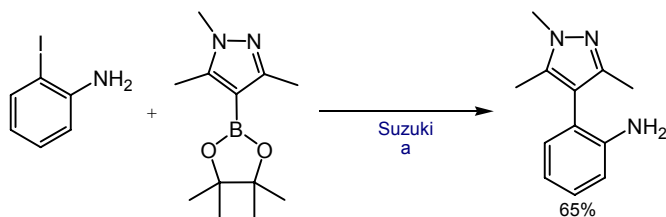


**Schema 1:** Synthese der Substrate (1) und (2).



**Schema 2:** Synthese des Substrates (3).

Die Suzuki-Kupplung konnte auf allen Synthesestufen der Substrate 1, 2 und 3 durchgeführt werden. Beispielhaft ist die Kupplung in Schema 3 dargestellt.



**Schema 3:** Suzuki-Kupplung auf der ersten Synthesestufe.

Publikationen im Berichtszeitraum:

1. Z. Dai, D. Heller, A. Preetz, H.-J. Drexler, *Z. Kristallogr. NCS* **2007**, *222*, 111-113; Crystal structure of  $(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-diene})\text{-N-(2-(diphenylphosphinoxy)-3-(naphthalen-1-yloxy)propyl)-N-(pentan-3-yl)-1,1-diphenylphosphineamine-rhodium(I) tetrafluoroborate}$ ,  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{NO}_2\text{P})][\text{BF}_4]$ .
2. A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445-1451; Rhodium-Complex-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation: Transformation of Precatalysts into Active Species.

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD Dr. D. Heller

**Projektbereich B: Alternative Reaktionsmedien****B1 Armin Börner**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Andrushko, Vasyl</b>
	<b>Postdoktorand</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Investigations of structure-enantioselectivity relationship in the asymmetric hydrogenation in propylene
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	B 1; Armin Börner
<b>Eintritt in das GRK:</b>	01/2007
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	01/2007–03/2008
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	30
<b>Studienfach:</b>	Elementorganische Chemie
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	Institut für Bioorganische Chemie und Petrochemie der National Akademie der Wissenschaften der Ukraine 03/2003
<b>ggf. Auslandsaufenthalte im Rahmen des GRK:</b>	-
<b>ggf. Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	Postdoktorand am Likat

**Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse**Ergebnisse/Zusammenfassung:

Synthese neuer Substrate für die asymmetrische Hydrierung in organischen Carbonaten.

Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. B. Schäffner, **V. Andrushko**, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *Chirality*, **2009**, *im Druck*; Organic Carbonates as Alternative Solvent for Hydrogenation.
2. B. Schäffner, **V. Andrushko**, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *ChemSusChem* 2008, *1*, 934-940; Rhodium-catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unsaturated Lactate Precursors in PC.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. B. Schäffner, **V. Andrushko**, A. Preetz, S. P. Verevkin, A. Börner, *Green Solvents – Process in Science and Application*, Friedrichshafen, Germany; Organic Carbonates as Alternative Solvents.
2. B. Schäffner, J. Bayardon, **V. Andrushko**, J. Holz, C. Torborg, M. Beller, A. Börner, *Green Solvents – Process in Science and Application* Friedrichshafen, Germany; Catalysis in propylene carbonate – a double benefit to sustainability.

3. B. Schäffner, **V. Andrushko**, A. Preetz, S. P. Verevkin, A., *16<sup>th</sup> ORCHEM Weimar*, Germany; Börner Organic Carbonates as Alternative Solvents.
4. B. Schäffner, J. Bayardon, **V. Andrushko**, J. Holz, C. Torborg, M. Beller, A. Börner, *16<sup>th</sup> ORCHEM Weimar*, Germany; Catalysis in propylene carbonate – a double benefit to sustainability.
5. B. Schäffner, **V. Andrushko**, A. Preetz, S. P. Verevkin, A. Börner, *16<sup>th</sup> ISHC – International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Florence / Italy; Organic Carbonates as Alternative Solvents.
6. B. Schäffner, J. Bayardon, **V. Andrushko**, J. Holz, C. Torborg, M. Beller, A. Börner, *16<sup>th</sup> ISHC – International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Florence / Italy; Catalysis in propylene carbonate – a double benefit to sustainability.
7. B. Schäffner, **V. Andrushko**, A. Preetz, S. P. Verevkin, A. Börner, *Dream Reactions – Synthesis and Processes for Sustainable Chemistry*, Aachen / Germany; Organic Carbonates as Alternative Solvents.
8. B. Schäffner, **V. Andrushko**, A. Preetz, S. P. Verevkin, A. Börner, *10<sup>th</sup> young scientists conference on chemistry*, Rostock / Germany; Organic Carbonates as Alternative Solvents.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Benjamin Schäffner, ebenfalls Mitglied im Graduiertenkolleg durchgeführt.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. A. Börner

<b>Name:</b>	<b>Dr. Birkholz geb. Gensow, Mandy-Nicole</b>
	<b>Postdoktorandin</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Phosphinliganden
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	B ; Armin Börner
<b>Eintritt in das GRK:</b>	
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	anderw. finanz.:07/2006–12/2006 und 2007 3 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	
<b>Studienfach:</b>	
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	

### Darstellung des Dissertationsprojekts und der Forschungsergebnisse

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Es wurden monodentate Phosphinliganden mit der Möglichkeit zur Selbstassoziation für die Katalysen in PC synthetisiert und bereit gestellt.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **M.-N. Gensow**, N. V. Dubrovina, H. Jiao, D. Michalik, J. Holz, R. Paciello, B. Breit, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5896–5907. Enantioselective Hydrogenation with New Self-Assembling Rh-Phosphane Catalysts – Influence of Ligand structure and solvent.
2. N. V. Dubrovina, I. A. Shuklov, **M.-N. Birkholz**, D. Michalik, R. Paciello, A. Börner, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2183-2187. Fluorinated Alcohols as Solvents for Enantioselective Hydrogenation with Chiral Self-Assembling Rh-Catalyst.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. A. Börner

<b>Name:</b>	<b>Dr. Progrebnoi, Serghei</b>
	<b>Postdoktorand</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Synthese von Homologen des Propylencarbonates
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	B 1; Armin Börner
<b>Eintritt in das GRK:</b>	01/2007
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	anderw. finanz.: 2007: 3 Mon.
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	45
<b>Studienfach:</b>	-
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	-

### Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse

#### Zielsetzung:

Ziel war die Synthese von enantiomerenreinen Homologen des Propylencarbonats mit der Intention, diese als building blocks in Totalsynthesen zu verwenden.

#### Experimenteller Aufbau/Durchführung:

Die Synthesen wurden entsprechend best practice in der Organischen Chemie durchgeführt.

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Es wurden eine Reihe neuer chiraler Verbindungen, insbesondere Aldehyde, ausgehend von D-Mannitol hergestellt. Eine ursprünglich geplante Variante, die Oxidation von chiralen Glycerolvorstufen verlief nicht erfolgreich. Durch anschließende Wittigreaktion wurden die Aldehyde in Olefine überführt, die interessante Intermediate für die pharmazeutische Chemie darstellen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. A. Börner

<b>Name:</b>	<b>Dr. Dubrovina, Natalia</b>
	<b>Postdoktorandin</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Neue Phosphorliganden für die asymmetrische Katalyse
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	B1; Armin Börner
<b>Eintritt in das GRK:</b>	01/2006
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	01/2006–12/2006

### Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse

#### Ergebnisse/Zusammenfassung:

Es wurden monodentate Phosphinliganden mit der Möglichkeit zur Selbstassoziation für die Katalysen in PC synthetisiert und bereit gestellt.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. M.-N. Gensow, **N. V. Dubrovina**, H. Jiao, D. Michalik, J. Holz, R. Paciello, B. Breit, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5896–5907; Enantioselective Hydrogenation with New Self-Assembling Rh-Phosphane Catalysts – Influence of Ligand structure and solvent.
2. **N. V. Dubrovina**, I. A. Shuklov, M.-N. Birkholz, D. Michalik, R. Paciello, A. Börner, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2183-2187; Fluorinated Alcohols as Solvents for Enantioselective Hydrogenation with Chiral Self-Assembling Rh-Catalysts.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. A. Börner



**B2 Sergey P. Verevkin**

<b>Name:</b>	<b>Dr. Yemel'yanenko, Vladzimir</b>
	<b>Postdoktorand</b>

<b>Thema des Forschungsprojektes:</b>	Experimentelle Bestimmung der physiko-chemische Eigenschaften von Mischungen, die Propylencarbonat enthalten
<b>Teilprojekt des GRK:</b>	B2; Sergey Verevkin
<b>Eintritt in das GRK:</b>	10/2005
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	10/2005–09/2006
<b>Alter bei Eintritt ins GRK:</b>	30
<b>Studienfach:</b>	Chemie
<b>Promotion – Hochschule und Datum:</b>	Mogilev State University of Food, Belarus, 2002
<b>Beschäftigung nach Ausscheiden aus dem GRK:</b>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Rostock, Abteilung Physikalische Chemie

**Darstellung des Forschungsprojektes und der Forschungsergebnisse**Zielsetzung:

Entsprechend der Themenstellung wurden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von organischen Carbonaten (aliphatische, aromatische und cyclische Verbindungen) untersucht. Derartige Carbonate besitzen hervorragende Voraussetzungen für eine Anwendung in der Industrie.

Experimentelle Bestimmungen der Sättigungsdampfdrucke, Verdampfungsenthalpien und Verbrennungsenthalpien von Alkylcarbonaten sind abgeschlossen. Die Daten sind für die interne Konsistenz geprüft und auch mit Ergebnissen aus modernen ab initio Rechnungen verglichen worden. Standardbildungsenthalpien und Enthalpien von Phasenänderungen (Verdampfung, Sublimation, Schmelzen) sind Basisdaten für die Berechnung von Energiebilanzen für die Verfahrens- und Sicherheitstechnik, u.a. auch in der Ökologie.

Ergebnisse/Zusammenfassung:

Die thermodynamischen Eigenschaften der Alkylcarbonaten lassen sich als Funktion ihrer Struktur darstellen, und somit sind die Eigenschaften neuer Materialien abschätzbar. Die physikalisch-chemische Eigenschaft einer neuen Substanz wird durch Vergleich der Daten homologer Strukturen erhalten, üblicherweise mit additiven Inkrementen, die man einzelnen Struktureinheiten zuordnet.

Die systematische Entwicklung eines Gruppeninkrementen-Verfahrens („spannungsfreie Inkremente“) und die Anwendung von ab initio Rechnungen für die Berechnung der Spannung eines Moleküls werden als ein Konzept für die Vorhersage von

thermodynamischen Eckwerten für die große Variabilität organischer Materialien und Werkstoffen vorgeschlagen. Die ermittelten Daten für Alkylcarbonate sind in ein Rechenschema eingeflossen, das die Vorhersage von physikalisch-chemischen Eigenschaften von organischen Carbonaten erlaubt.

Eine weitere Alternative als „grüne Lösungsmittel“ sind ionische Flüssigkeiten („ionic liquids“, ILs). Ionische Flüssigkeiten haben bekanntlich sehr kleine Dampfdrücke sogar bei höheren Temperaturen. Daran sind technische Anwendungen von ILs geknüpft. Wir haben uns die Frage gestellt – wie klein sind die Dampfdrücke der ILs? Dampfdrücke von Imidazolium, Ammonium und Pyrrolidinium ILs wurden mit Hilfe der Überführungsmethode gemessen. Verdampfungsenthalpien wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke abgeleitet und mit dem Resultat aus Effusionsmethode nach Knudsen verglichen. Die Temperaturbeständigkeit von IL wurde während der Messung durch GC-MS Analyse von Kondensat bestätigt. Damit wurden verlässliche Dampfdrücke von unterschiedliche ILs zum erstem Mal gemessen.

Ionische Flüssigkeiten sind bekanntlich nicht brennbar, aber Bildungsenthalpien von ILs sind wichtige Eckwerte, die meistens durch Verbrennungskalorimetrie bestimmbar sind. Wir haben eine neue Methode entwickelt, die die vollständige Verbrennung der Probe ermöglicht. Dadurch ist es uns weltweit zum ersten Mal gelungen, Bildungsenthalpien für mehrere ILs zu bestimmen.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **V. N. Emel'yanenko**, A. V. Toktonov, S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, V. Andrushko, N. Andrushko, A. Börner, *J. Phys. Chem. A* **200**, 112, 4036-4045; Structure-Energy Relationships in Unsaturated Esters of Carboxylic Acids. Thermochemical Measurements and Ab Initio Calculations.;
2. S. P. Verevkin, **V. N. Emel'yanenko**, A. Klamt, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 499-510; Thermochemistry of Chlorobenzenes and Chlorophenols: Ambient Temperature Vapor Pressures and Enthalpies Phase Transitions. Experiment and Calculations.
3. **V. N. Emel'yanenko**, S. P. Verevkin, O. V. Krol, R.M. V.o, and N. V. Chelovskaya, *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, 39, 594-601; Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the ferrocene derivatives.
4. **V. N.Emel'yanenko**, A. Dabrowska, S. P. Verevkin, M. O. Hertel, H. Scheurn, K. Sommer, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 468-471; Vapor pressures, enthalpies of vaporization and limiting activity coefficients in water at 100°C of 2-Furaldehyde, Benzaldehyde, Phenylethanal and 2-Phenylethanol.
5. **V. N. Emel'yanenko**, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Amer. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3930-3937; The Gaseous Enthalpy of Formation of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Dicyanoamide from Combustion Calorimetry, Vapor Pressure Measurements, and Ab Initio Calculations.
6. **V. N. Emel'yanenko**, S. P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky, *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, 37, 73-81; Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of a Series of the Linear Aliphatic Nitriles..
7. **V. N. Emel'yanenko**, S. P. Verevkin, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3960-3966; Enthalpies of Formation and Substituent Effects of ortho-, meta, and para-Amino-Toluenes from Thermochemical Measurements and from Ab Initio Calculations.
8. **. N. Emel'yanenko**, A. Strutynska, S. P. Verevkin, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4375 – 4380; Enthalpies of Formation and Strain of Chloro-Benzoic Acids from Thermochemical Measurements and from Ab Initio Calculations.
9. A. Heintz, L. M. Casás, I. A. Nesterov, **V. N. Emel'yanenko**, S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1510-1514; Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 5. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons Alcohols, Ester and Aldehydes in 1-Methyl-3-Butyl-Imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Imide Using Gas-Liquid Chromatography.

10. G. N. Roganov, P. N. Pisarev, **V. N. Emel'yanenko**, S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1114–1124; Measurement and Prediction of Thermochemical Properties. Improved Benson-type Increments for the Estimation of Enthalpies of Vaporization and Standard Enthalpies of Formation of Aliphatic Alcohols.
11. **V. N. Emel'yanenko**, G. J. Kabo, S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 79-87; Measurement and Prediction of Thermochemical Properties. Improved Increments for the Estimation of Enthalpies of Sublimation and Standard Enthalpies of Formation of Alkyl Derivatives of Urea.
12. D. H. Zaitsau, Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. N. Kolpikau, V. N. **Emel'yanenko**, A. Heintz, S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 130-135; Thermodynamics of the Vaporization of  $\epsilon$ -Caprolactam.
13. **V. N. Emel'yanenko**, S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, G. N. Roganov, *J. Chem. Thermodynamics* **2006**, *39*, 10-15; Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the  $\delta$ -lactones.
14. S. P. Verevkin, S. A. Kozlova, V. N. **Emel'yanenko**, E. D. Nikitin, A. P. Popov, E.L. Krasnykh, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1896-1905; Vapor pressures, enthalpies of vaporization, and critical parameters of a series of the linear aliphatic dimethyl esters of dicarboxylic acids.

#### Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. S. P. Verevkin, **V. N. Emel'yanenko**, G. Nell, 17. *Ulmer Kalorimetrietage*, 28-30.03.2007, Freiberg/Sa., Germany; Is Commercial Combustion Calorimeter Parr-6200 Suitable for Highly Precise Scientific Measurements?
2. L. Nikishenkova, S. P. Verevkin, **V. N. Emel'yanenko**, A. Heintz, 17. *Ulmer Kalorimetrietage*, 28-30.03.2007, Freiberg/Sa., Germany; Thermochemical Insight in the Hydrogen Bond Strength in Proton Sponges.
3. **V. N. Emel'yanenko**, Sergey P. Verevkin, 16th *International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*, 01.-06.07. 2007, Suzdal; Enthalpies of Formation and Substituent Effects in Alkyl-Benzoquinones from Thermochemical Measurements and from Ab Initio Calculations.
4. S. P. Verevkin, Vladimir N. Emel'yanenko, Andreas Heintz, „COIL-2“ *Yokohama*, 5-10 August 2007, Japan; Gaseous Enthalpy of Formation of the Ionic Liquids from Combustion Calorimetry, Vapor Pressure Measurements, and Ab Initio Calculations.
5. G. N. Roganov, P. N. Pisarev, **V. N. Emel'yanenko**, S. P. Verevkin, 15th *International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*, 27.06 - 02.07. 2005, Moscow; Assessment of consistency and reliability of enthalpies of formation of aliphatic alcohols.
6. S. P. Verevkin, **V.N. Emel'yanenko**, *THERMOINTERNATIONAL-2006*, 30.7/4.8 2006, University of Colorado, Boulder, USA.; EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL STUDY OF THERMOCHEMISTRY OF FLUORO- AND CHLORO-PHENOLS.
7. G. J. Kabo, Dz. H. Zaitsau, Y. U. Paulechka, A.V. Blokhin, S. P. Verevkin, A. Heintz, **V. N. Emel'yanenko**, *THERMOINTERNATIONAL-2006*, 30.7/4.8 2006, University of Colorado, Boulder, USA; The comprehensive study of the thermodynamic properties for cyclohexanone oxime.
8. S. P. Verevkin, **V. N. Emel'yanenko**, *THERMOINTERNATIONAL-2006*, 30.7/4.8 2006, University of Colorado, Boulder, USA; THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE GREEN SOLVENTS.
9. S. P. Verevkin, **V. N. Emel'yanenko**, A. Heintz *GVC-Fachausschuß“ Thermodynamik“ und VDI-GET „Thermodynamik-Kolloquium“* 5. /6. Oktober 2006, Universität Dortmund; Quantitative Messungen der Dampfdrücke von ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe der Transpirationmethode und Vergleich mit der Knudse-Zell-Methode.

Betreuung im Graduiertenkolleg: PD Dr. Verevkin

## Einzelberichte der Forschungsstudenten

<b>Name:</b>	<b>Peitz, Stephan</b>
	<b>Forschungsstudent, später Doktorand</b>

<b>Teilprojekt; Betreuer:</b>	A2; Uwe Rosenthal
<b>Förderzeitraum im GRK:</b>	05/2007 – 05/2007
<b>Alter und Fachsemester bei Eintritt ins GRK:</b>	24
<b>Studiengang/Studienfach:</b>	Chemie

### **Tätigkeit im Graduiertenkolleg**

#### Zielsetzung:

Ziel der durchgeführten Arbeiten war es, Kenntnisse bezüglich der Chemie kleiner Metallacyklen des Titan, Zirconium und Hafnium zu erweitern. Dabei ging es besonders um die Darstellung und die Reaktivität von Hafnacyklen mit Nebenreaktionen bei deren Synthese.

#### Experimenteller Aufbau und Durchführung:

Alle durchgeführten Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik oder in der Glovebox unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Zur Analytik der Verbindungen wurden die im Hause gängigen Verfahren (NMR, IR, MS, EA, X-Ray) genutzt.

#### Ergebnisse und Zusammenfassung:

Im Rahmen dieser Arbeit gelangen Zuarbeiten zur Synthese des ersten Zusatzligand-freien Hafnocen-Alkin-Komplexes  $\text{Cp}^*\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ . Dabei wurden die bei der Synthese entstehenden Nebenprodukte identifiziert und isoliert. Dadurch konnte ein Reaktionsschema erstellt werden, das die erhöhte Reaktivität von Hafnocenverbindungen gegenüber den entsprechenden Titan- und Zirconiumverbindungen zeigt.

Diese erhöhte Reaktivität zeigte sich besonders in Reaktionen der Metallocenverbindungen ( $\text{Cp}=\text{Cp}^*$ ) in Gegenwart von THF in reduzierender Umgebung. Während für Titan keine Nebenreaktionen auftreten, entstehen für Zirconium und Hafnium THF-Ringöffnungsprodukte; für Hafnium entstehen ausschließlich diese Verbindungen.

#### Publikationen (und Patente) im Berichtszeitraum:

1. **VIP mit Cover:** T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, **S. Peitz**, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7031-7035; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907-6910; Tandem Si-C and C-H Activation for Decamethylhafnocene and Bis(trimethylsilyl)acetylene.
2. T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 6827-6831; Reactions of Decamethylhafnocene with 1,3-Butadiynes: Formation of Hafnacyclocumulenes and C-H Activation at Pentamethylcyclopentadienyl Ligands.

Kongressbeiträge im Berichtszeitraum:

1. T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, Poster auf dem 10. Norddeutsches Doktorantentreffen **2007**, Bremen, 26.09.-28.09.07. Unprecedented Si-C and C-H Activation Steps in the Formation of Hafnocene Alkyne Complexes.

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten: Im Rahmen einer Zusammenarbeit innerhalb der GRK 1213 werden UV-Vis-Techniken der Arbeitsgruppe PD Dr. Detlef Heller genutzt.

Teile dieser Resultate sind komplementär zu anderen DFG-Projekten. Sie ergänzen, komplettieren oder führen sowohl zeitlich als auch inhaltlich Untersuchungen anderer DFG-Projekte weiter wie z. B. RO 1269/6-2, SPP 1118 Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate: „Bedeutung und Potenzial unbeabsichtigter C-F-Aktivierungen“ und RO 1269/7-1 „Zur Chemie ungewöhnlicher Metallacyclocumulene und Metallacyclopentine“; eine Doppelförderung ist dabei ausgeschlossen.

Betreuung im Graduiertenkolleg: Prof. U. Rosenthal