

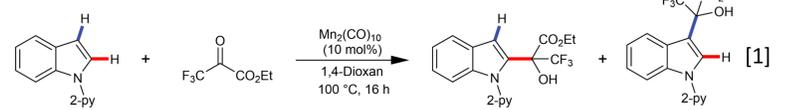
C–H-Aktivierung

Green Chemistry durch nachhaltige Mangankatalyse

Green Chemistry

Die Synthese komplexer, neuartiger Moleküle durch C–C-Bindungsknüpfung ist von großem Interesse für die Industrie, da bisweilen Edelmetalle oder hoch reaktive metallorganische Verbindungen dies ermöglichen. Die Verwendung von Mangankomplexen erscheint deshalb, vor dem Hintergrund der Toxizität und Verfügbarkeit, als erstrebenswert. Mithilfe der direkten katalytischen C–H Funktionalisierung kann im Bezug auf *atom economy* eine deutlich umweltfreundlichere Alternative zur klassischen Kreuzkopplung gewählt werden.

Forschungsfrage



- Derivate des Indols spielen eine große Rolle in der pharmazeutischen Industrie, so z.B. Vincristine und Delavirdine
- Aufklärung des Reaktionsmechanismus und Aktivierungsenergie der oben beschriebenen und bekannten Reaktion
- Der Mechanismus wird für Prozessoptimierung als auch Übertragbarkeit für weitere Reaktionen benötigt

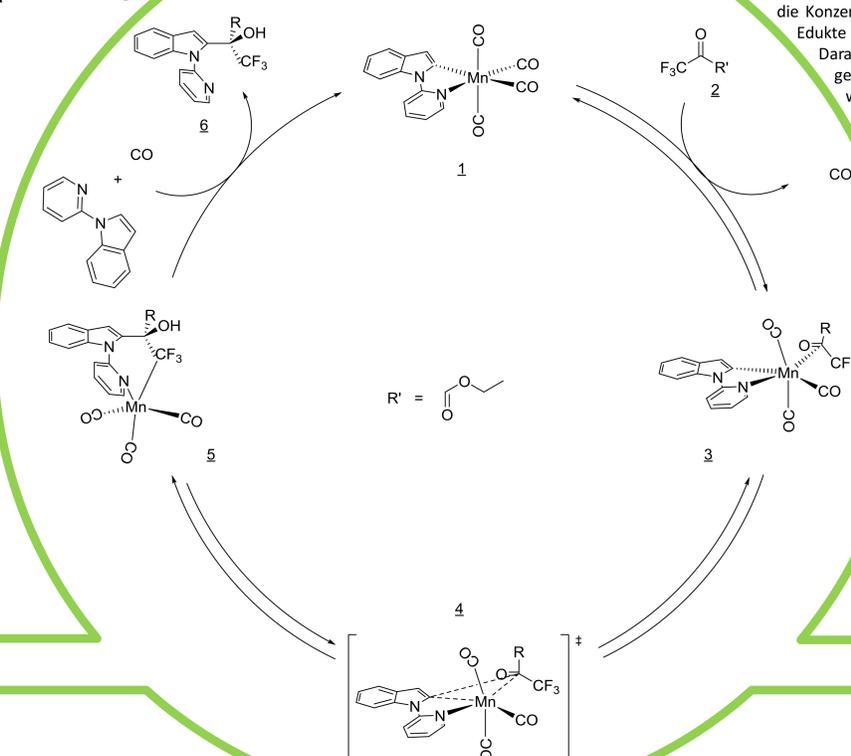
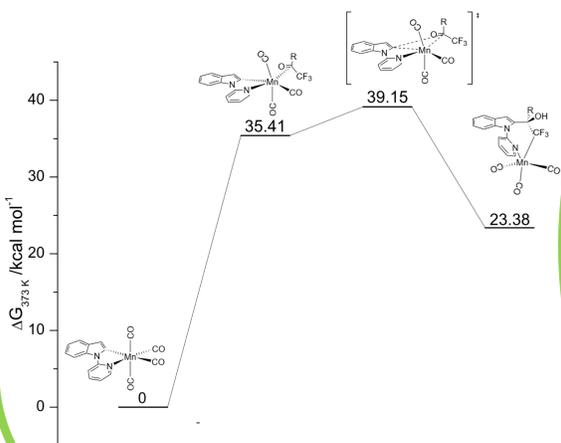
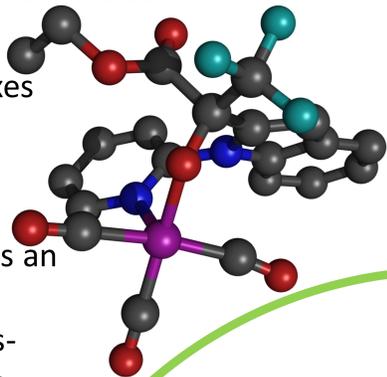
Theoretischer Ansatz - DFT

Ansatz:

- Die Energie der Reaktionsschritte wird mithilfe der Dichtefunktionaltheorie am Computer berechnet
- Aus den berechneten Energien der Reaktion kann der energetisch günstigste Ablauf postuliert werden

Ablauf:

- Modellierung des Ausgangskomplexes
- Möglichkeiten zur Anlagerung des Ketons an den Ausgangskomplex ausprobiert
- Schrittweise Annäherung des Ketons an das Pyridylindol
- Strukturbestimmung des Übergangszustandes und des Intermediats der Annäherung



Experimentelle Herangehensweise – Kinetische Messungen

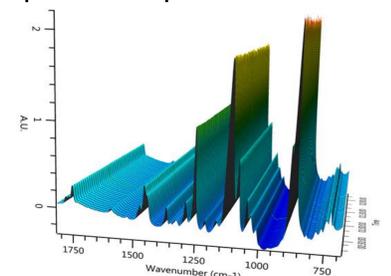
Ansatz:

- Erforschen der Reaktion durch Ermittlung der
 - Aktivierungsenergie
 - Reaktionsordnung einzelner Reaktionskomponenten

Methode:

- Variation der Reaktionsparameter und Bestimmung der *initial rate*
- Zeitlich konstante Probenentnahme und Umsatzbestimmung
- Untersuchung des Reaktionsverlaufs durch Gaschromatographie oder Infrarotspektroskopie

In-situ IR:
Darstellung des Reaktionsverlaufs während der *in-situ* IR-Messung. Über die Zunahme und Abnahme einzelner Banden ergibt sich die Konzentration der Produkte und Edukte in Abhängigkeit zur Zeit. Daraus kann die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden.



Auswertung:

- Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit
-
- Berechnung der Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung

Fazit

- Die theoretisch berechnete Aktivierungsenergie der Reaktion wird von dem Ergebnis der kinetischen Messungen in ihrer Größenordnung bestätigt
- Es wurde ein ausführlicher Katalysezyklus auf Basis der DFT-Berechnungen und der experimentellen Ergebnisse formuliert
- Entgegen der Erwartungen konnte ein signifikantes Entstehen des C3-Isomers beobachtet werden

Ausblick

- Der Vergleich, warum andere Metalle nur eine C2 Aktivierung geben und keine C3
- Über die Kenntnis des Mechanismus soll die Rolle der Base und der Erhalt der Stereoinformationen in dieser Reaktion untersucht werden
- Erreichen von weiteren C–C Bindungsknüpfungen mit Mangan