



# HeidelCat

## Newsletter des SFB 623 der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

### Molekulare Katalysatoren: Struktur und Funktionsdesign



We go beyond the surface

Ausgabe 3, August 2003

#### Editorial

Mit dem Vortrag von Dr. Ansgar Schäfer, quantenchemischen Forschung der BASF, am 25. Juli ging das Vortrags-Gastwissenschaftler- und Workshop-Programm unseres SFB in eine Pause bis Mitte September.

Am 17. 9. wird der erste Vortrag der zweiten Runde 2003 stattfinden, das bisher feststehende Programm findet sich in diesem Newsletter. Prof. Yamamoto, der erste Referent im September, ist übrigens zugleich Kontaktperson für die anlaufende Partnerschaft unserer Fakultät mit seiner Heimatuniversität, der Tohoku-University in Sendai, Japan.

Eine Nachlese zum **Heidelberg Forum of Molecular Catalysis 2003** am 27. Juni und zum assoziierten **Katalyseforum für Schüler** vom 24. Juni, das zusammen mit der BASF organisiert wurde, ist auf der letzten Seite des Newsletters wiedergegeben. Bilder von beiden Veranstaltungen, für die wir den beteiligten Fotografen (J. Gross, D. Warth, M. Baqué, BASF) herzlich danken, können ebenso wie die Pressemitteilungen der Universität unter der folgenden Web-Adresse oder über die Homepage des SFB eingesehen bzw. heruntergeladen werden:  
[http://www.akph.uni-hd.de/hfmc2003\\_frameseite.htm](http://www.akph.uni-hd.de/hfmc2003_frameseite.htm).

Ein Konferenzbericht über das HFMC 2003 wird wie schon vor zwei Jahren in den „Nachrichten“ erscheinen.

Das nächste Heidelberger Katalyseforum wird - wiederum als gemeinsame internationale Veranstaltung von SFB, Universität und BASF und mit Verleihung des „BASF Catalysis Award“ an eine herausragende wissenschaftliche Nachwuchskraft- im Jahr 2005 stattfinden.

Frau Dr. Petra Schöcker, die interimsmäßig die Geschäftsstelle des SFB übernommen hatte, die mit ebenso großem Engagement wie mit Effizienz das SFB-Sekretariat führte und bei der Organisation des Katalyseforums mitwirkte, sage ich im Namen aller SFB-Mitglieder Dank für Ihr Einspringen nach dem Weggang von Frau G. Bönisch. Wir wünschen ihr alles Gute und viel Erfolg bei den Aufgaben, die sie in ihrer neuen Position in der Industrie nun übernommen hat.

Glücklicherweise ist es für den SFB gelungen, als Nachfolgerin von Frau Schöcker und als neue Mitarbeiterin in der SFB-Geschäftsstelle Frau Kerstin Windisch zu gewinnen, die seit Juli bei uns tätig ist und den meisten von Ihnen schon aus Workshops, Vorträgen oder aus Kontakten mit dem SFB-Büro bekannt sein dürfte. Sie wird sich in der nächsten SFB-Mitgliederversammlung allen vorstellen.

Bezüglich der Geräteausstattung des SFB gibt es zu berichten, dass die High-Throughput Workstation „Accelerator“ (Bild: s. Homepage SFB <http://www.sfb623.uni-hd.de>) nach endlich erfolgter Freigabe der HBFMG-Mittel durch das Ministerium von Firma Chemspeed im Juli (fast vollständig) geliefert worden ist. Momentan steht die Installation (Hardware und Software) im vorgesehenen und dafür vorbereiteten Labor an, die Einweisung von Frau Uta Wiesinger, die für den SFB die verantwortliche Betreuung und in Kooperation mit SFB-Projekten den Betrieb des Großgeräts übernehmen wird, soll in Kürze stattfinden. Einzig zu überwindendes Hemmnis war noch die schon lange beantragte Reparatur des völlig maroden Fensters und des Rolladens im Chemspeed-Labor, die vor der endgültigen Installation aller Anschlüsse und der Inbetriebnahme des Geräts abgeschlossen sein musste und dank der tatkräftigen Hilfe des Bauamts in die Wege geleitet werden konnte. Nach erfolgreichen Tests und der Geräteabnahme werden wir Termine für die laut SFB-Antrag für eine Nutzung in Frage kommenden Gruppen des SFB bekannt geben, um die Funktionsweise und Möglichkeiten des „Accelerator“ vorzustellen und um das Prozedere beim Einsatz des Systems zu regeln.

Insgesamt ist mit Befriedigung festzustellen, dass die Verfügbarkeit des HT- und Syntheseroboters, wie von den SFB-Gutachtern empfohlen (mit nur sehr wenig Verzögerung, die nicht wir zu vertreten haben), schon im 2. Jahr der SFB-Laufzeit gegeben sein wird.

Ich wünsche allen SFB-Mitarbeitern erholsame Urlaubstage und Erfolg bei möglichst ungestörter Forschung in der vorlesungsfreien Zeit

Prof. Dr. P. Hofmann  
Sprecher des SFB 623, Herausgeber **HeidelCat**

# Termine im Herbst 2003

**17. September 2003**

**Prof. Dr. Y. Yamamoto**

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, Japan)

*“New Synthetic Methodologies Using Palladium Catalysts”*

Catalytic asymmetric allylation of imines using allylsilanes and stannanes proceeds in good to high yields and ee's in the presence of a chiral- $\pi$ -allylpalladium complex. The intermediate, bis- $\pi$ -allylpalladium, exhibits reactivity as an amphiphilic catalytic allylation agent. Indols, triazoles, and tetrazoles are synthesized through a  $\pi$ -allylpalladium azide complex. Lewis acid catalyzed reactions of alkynes are compared and an interesting example for a dual role catalyst is demonstrated.

**19. September 2003**

**Prof. Dr. Tobin J. Marks**

(Department of Chemistry, Northwestern University, USA)

*“Bridges between heterogeneous and homogeneous catalysis. The case of single-site and multiple-site olefin polymerization catalysts”*

Chemisorption of many types of organometallic molecules upon metal oxide and halide surfaces can lead to dramatic enhancements in their reactivity. High activities for polymerization and hydrogenation are two illustrative consequences of this altered reactivity. This lecture focuses on chemical and spectroscopic studies using designed organometallic molecules to probe the nature of the molecule-surface coordination chemistry and to understand the reasons for enhanced reactivity. This information in turn leads to design rules for the synthesis of spectroscopically/crystallographically/catalytically characterizable ion-paired “single-site” homogeneous organometallic models for the surface species. Such studies not only afford an improved understanding of the surface organometallic chemistry and catalysis, but also aid the development of new classes of “single-site” and “multiple-site” homogeneous olefin polymerization catalysts.

**22. September 2003**

**Prof. Dr. Zuowei Xie**

(The Chinese University of Hong Kong)

*“Group 4 metal carborane constrained-geometry catalysts: synthesis, structure and olefin polymerization behavior”*

Research interests: organometallic and coordination chemistry of f- and d-block transition metals. He also focuses on metallacarboranes, weakly coordinating anions and activation of small molecules in homogeneous catalysis and polymer synthesis

**25. September - 01. Oktober 2003: Gastprofessur**

**Professor Kenneth D. Karlin**

(Department of Chemistry, Johns Hopkins University, Baltimore, USA)

Dr. Karlin's bioinorganic research focuses on coordination chemistry relevant to biological and environmental processes, involving copper or heme (porphyrin-iron) complexes. Of interest are the reactivities with dioxygen ( $O_2$ ), nitrogen oxides ( $NO_x$ ) and organohalide (R-X) pollutants, and metal/ $O_2$  chemistries with organic substrates, DNA and proteins. Essential copper or heme-containing enzymes function in  $O_2$ -transport, electron transfer,  $O_2$ -reduction (oxidase activity), biological substrate oxygenation (i.e., oxygenase activity), and reduction of  $NO_2^-$ , NO or  $N_2O$ . A variety of novel metal sites are observed in proteins, including those with 1 Cu ion plus cofactor, 2 Cu's, a cluster of 3 or 4 Cu's, or porphyrinate-iron/Cu(Fe) centers.

**26. September 2003 Vortrag Prof. Karlin**

*„Bioinorganic Copper-Dioxygen Chemistry: Copper-Dioxygen Complex Formation, Properties and Substrate Reactivity.“*

**29. September 2003 Vortrag Prof. Karlin**

*„Modeling the Heme-Copper Active Site Dioxygen Reactivity of Cytochrome c Oxidase.“*

**17. Oktober 2003**

**8. Werkstattgespräch**

Teilprojekt C4: AK Metzler-Nolte:

-Referent/in und Titel: noch offen; s. Aushänge -

Teilprojekt A4: AK Köppel/Wadepohl :

**Maik Bittner:**

*„Quantendynamische Untersuchungen zur  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung“*

**Ute Kohl:**

*„Kinetik der Olefin-Insertion.“*

**24. Oktober 2003**

**Prof. Dr. Per Siegbahn**

(Department of Physics, Quantum Biochemistry, University of Stockholm)

*“Quantum Chemical Studies of Redox-Active Enzymes”*

Prof. Siegbahn's research interest are in [theoretical biochemistry](#), in particular reaction mechanisms of metalloenzymes.

Enzymes of main current interest are photosystem II, cytochrome C oxidase, methane monooxygenase, ribonucleotide reductase, manganese catalase, nickel-iron hydrogenase, heme peroxidase, copper amine oxidase, isopenicillin N synthase, galactose oxidase, thermolysin and orotidine decarboxylase.

**07. November 2003**

**Prof. Dr. Louis S. Hegedus**

(Department of Chemistry, Colorado State University, USA)

*“From Microcycles to Macrocycles – from Azapenamams to Cyclams and bis-Cyclams.”*

Photolysis of chromium carbene complexes in the presence of protected imidazolines produces azapenamams, a class of  $\beta$ -lactam not available by classical routes. Deprotection under acidic conditions led to a cleavage/dimerization process to produce dioxocyclams in excellent yields. These are excellent ligands for a range of transition metals. Syntheses of capped cyclams, bridged cyclams, and capped bis-cyclams, all bearing additional coordination sites on the capped, as well as their use in the synthesis of coordination oligomers will be discussed.

**21. November 2003**

**Prof. Oskar Nuyken**

( Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, TU München )

*„Amphiphile Blockcopolymere auf der Basis von 2-Oxazolin und ihre Anwendung in der Mizellaren Katalyse“*

In seinem Vortrag wird Prof. Nuyken die Synthese von AB- und ABC-Typ-Blockcopolymeren beschreiben, die in Wasser amphiphile Eigenschaften zeigen und dort Mizellen bilden. Ganz wesentlichen Raum nimmt die Synthese und Anwendung von solchen Polymeren ein, die im hydrophoben Teil Liganden (z.B.  $\text{PPh}_3$ ) tragen, durch welche Übergangsmetalle im hydrophoben Kern der Mizelle immobilisiert werden können. Solche „Nanoreaktoren“ können für die Katalyse eingesetzt werden. Am Beispiel der

Hydroformylierung, der Heck-Reaktion, der asymmetrischen Hydrierung sowie der ATRP-Polymerisation und nicht zuletzt am Beispiel der Methathese werden die Vorteile dieser Reaktionsführung gegenüber der homogen/heterogenen aber auch gegenüber der Zweiphasenkatalyse aufgezeigt.

**19. Dezember 2003**

**Dr. William J. Kerr**

(Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, UK)

*“New Metal Mediated Methods for Organic Synthesis”*

Research interest: directed towards the formation of organotransition metal complexes and their use in organic synthesis. Both known and novel complexes are being prepared and utilized to develop new techniques in organic synthesis and enantioselective methodology. In turn, these organometallic processes are being applied in the total synthesis of a range of targets of biological interest.

## Das Heidelberg Forum of Molecular Catalysis 2003 im Rückblick

Am 27. Juni 2003 fand in der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften der Universität Heidelberg zum zweiten Mal das „**Heidelberg Forum of Molecular Catalysis**“ (HFMC) statt. Das ganztägige, international hochkarätig besetzte, wissenschaftliche Symposium zum Thema „Molekulare Katalyse“ war eine gemeinsame Veranstaltung der Universität, des **Sonderforschungsbereiches 623 „Molekulare Katalysatoren: Struktur und Funktionsdesign“**, der im vergangenen Jahr von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in der Heidelberger Fakultät für Chemie und Geowissenschaften eingerichtet wurde (<http://www.sfb623.uni-hd.de>), und der BASF Aktiengesellschaft, die wieder als großzügiger Sponsor fungierte. Eine Postersession mit über hundert eingeladenen Postern von Konferenzteilnehmern - zusammengefasst in einem Posterband - und ein gemeinsames Dinner waren Teil des Programms.

Etwa 550 Teilnehmer aus Wissenschaft und Forschung – unter ihnen zahlreiche international anerkannte Katalyseforscher - waren von den hochkarätigen Referenten begeistert. In vier Plenarvorträgen wurde Chemie vom Feinsten geboten: Prof. Dr. John F. Hartwig, (Yale University, USA), Prof. Dr. Eric N. Jacobsen, (Harvard University, USA) und Prof. Dr. Maurice S. Brookhart (University of North Carolina, USA) stellten zusammen mit dem Preisträger Dr. Stefan Mecking (Universität Freiburg) Aspekte ihrer Forschung vor. Sie konnten den hohen Erwartungen des Auditoriums voll entsprechen.

**John F. Hartwig** beschrieb in seinem Vortrag „Discovering and Understanding New Transition Metal-Catalyzed Reactions“ seine neuesten Ergebnisse auf dem Gebiet der katalytischen C-H-Funktionalisierung von Aromaten und Alkanen durch Übergangsmetallborylkomplexe unter milden Bedingungen. Er präsentierte systematische Untersuchungen dieser Systeme und zeigte auf, wie die gezielte Synthese möglicher Intermediate zur Entdeckung der C-H-Funktionalisierung von Aromaten bei Raumtemperatur führte.

**Eric N. Jacobsen** erklärte in seinem Vortrag das von ihm entwickelte Prinzip des „Privileged Ligand Approach“ und des „Privileged Catalyst-Substrate Approach“ am Beispiel der systematischen Untersuchung eines doppelten Aktivierungsmechanismus bei der kinetischen Resolution von chiralen Epoxiden durch Salen-Metallkomplexe, deren Einsatz zu einer enormen Selektivitäts- und Reaktivitätssteigerung führt.

Im anschließenden Vortrag präsentierte **Maurice S. Brookhart** eindrucksvolle Ergebnisse über die Olefinpolymerisation mit späten Übergangsmetallen. Mittels Tieftemperatur-NMR-Messungen gelang es ihm, zu Erkenntnissen über Mechanismus und reaktive Spezies dieses wichtigen technischen Prozesses zu gelangen. Die Untersuchungen sind für das Verständnis der Copolymerisation von Ethylen mit funktionalisierten Monomeren von Bedeutung.

Dem aus Sicht von Hochschule und Industrie wichtigen Aspekt der Nachwuchsförderung trug der mit 10.000 Euro dotierte „**BASF Catalysis Award 2003**“ Rechnung, der vom Sprecher der Forschung im Vorstand der BASF AG, **Dr. Stefan Marcinowski** an **Dr. Stefan Mecking** vom Materialforschungszentrum und Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg verliehen. In seiner Ansprache wies Marcinowski auf die Bedeutung der Katalyse für die Chemische Industrie und die Vernetzung von Industrie und Universität durch Kooperation hin und unterstrich die Bedeutung seiner innovativen Arbeit auf dem Gebiet der Dispersionspolymerisation zur Herstellung flexibler Polymerschichten. Diese Arbeiten präsentierte Dr. Stefan Mecking in seinem anschließenden Vortrag „Catalysis and Polymerization with Nanoscale Multiphase Systems“.

Erstmalig wurde am 24. Juni 2003 im Rahmen des „Heidelberg Forum of Molecular Catalysis“ ein Schüler-Katalyse-Forum durchgeführt. **Thomas J. J. Müller** begeisterte die zahlreich erschienenen Besucher mit seinem sehr anschaulichen Vortrag „Wie wir Molekülen auf die Sprünge helfen“.

Nach dem einstündigen Vortrag hatten die Teilnehmer die Möglichkeit, sich an den von Forschern der BASF Aktiengesellschaft installierten sechs Versuchsstationen über chemischen Grundlagen fundamentaler katalytischer Prozesse zu informieren.

Die sehr hohe Teilnehmerzahl von rund 350 belegt das große Interesse an chemischen Fragestellungen und zeigt, dass die Einführung des HFMC für Schüler und Studenten ein wichtiges Signal dafür ist, die Grundsteine einer erfolgreichen chemischen Forschung nicht erst an der Universität zu legen.

Im Rahmen des Forums wurde die bedeutende Rolle der Rhein-Neckar Region bei der Förderung der Katalyseforschung und als Anziehungspunkt für Nachwuchswissenschaftler aus allen Teilen der Welt herausgestellt.