

6. Werkstattgespräch

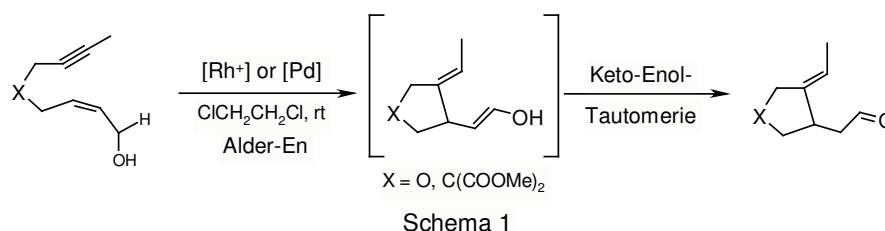
Freitag, 06. Juni 2003

Kleiner Hörsaal, Im Neuenheimer Feld 252, 11.00 Uhr

Christoph Kressierer (AK Müller, Teilprojekt B 3)

“Übergangsmetallkatalysierte Alder-En-Reaktionen von In-Allylkohlen“

Alder-En-Reaktionen können auf milde Weise durch verschiedene Übergangsmetalle wie Palladium, Ruthenium und Rhodium katalysiert werden. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen wurde diese katalytische Cycloisomerisierungsreaktion bereits des öfteren benutzt, um, ausgehend von einfach herzustellenden En-Enen, komplexere Moleküle zu synthetisieren. In unserem Fall werden In-Allylkohole eingesetzt, die nach erfolgter Alder-En-Reaktion die tautomerisierten Aldehyde ergeben (Schema 1).



Dr. Alexander Prikhod'ko (AK Comba, Teilprojekt C 1)

“Electron Self-Exchange Kinetics of Copper(II/I) Bispidine Complexes”

Catechol-oxidase active copper(II/I) bispidine complexes were investigated in order to characterize the relevant electron transfer step by the analysis of the corresponding electron self-exchange kinetics of the metal center. $k_{\text{Cu-Cu}}^{\text{exp}}$ (298.13 K) = $15 \pm 11 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ has been determined by a cross reaction. The analysis based on classical Marcus theory indicates that this relatively slow rate is primarily due to enthalpic terms ($\Delta G_{11}^{\ddagger,\text{exp}} = 62.8 \pm 3.5 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta H_{11}^{\ddagger,\text{exp}} = 36.0 \pm 2.7 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S_{11}^{\ddagger,\text{exp}} = -92 \pm 10 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$). This is believed to be due to the highly elastic coordination geometry which leads to little strain upon distortion enforced by the electron transfer but to comparably large structural changes and hence to a large outer-sphere reorganization term.

Gäste sind herzlich willkommen.

gez. Prof. P. Hofmann
SFB 623