



Herr Felix Cleemann, geboren am 1. Februar 1977 in Köln, studierte in Bonn und Köln Chemie und promovierte im Juni 2006 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln bei Herrn Prof. Dr. Albrecht Berkessel. Herr Cleemann beschäftigte sich in seiner Dissertation mit der Entwicklung und mechanistischen Untersuchung neuartiger organokatalytischer Verfahren zur Synthese von enantiomerenreinen Aminosäuren.

Bifunktionale Organokatalysatoren für die kinetische Racemattrennung von Azlactonen und Oxazinonen

Aminosäuren besitzen eine zentrale Rolle in der belebten Natur, da sie als Monomere von Proteinen und Enzymen fungieren. Darüber hinaus sind sie wertvolle Synthesebausteine zahlreicher Naturstoffe, Pharmazeutika und Liganden für Katalysatoren. Neben den proteinogenen α -Aminosäuren, die aus natürlichen Quellen leicht zugänglich sind, besteht ein zunehmender Bedarf an nicht-proteinogenen Aminosäuren. Die Entwicklung effizienter, breit anwendbarer Aminosäuresynthesen, die selektiv nur ein Spiegelbildisomer (Enantiomer) der Aminosäure liefern, ist deshalb von großer Bedeutung.

In seiner Doktorarbeit entwickelte Herr Cleemann Verfahren zur Synthese von enantiomerenreinen α - und β -Aminosäuren, die auf der Verwendung neuartiger, bifunktionaler Organokatalysatoren auf (Thio-)Harnstoffbasis beruhen. Durch den Verzicht auf ein katalytisch wirksames Metall zeichnen sich Organokatalysatoren durch eine geringere Toxizität und eine erhöhte Toleranz gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit aus, was die Reaktionsführung an der Luft und in nicht getrockneten Lösungsmitteln erlaubt.

Die genannten Katalysatoren wurden von Herrn Cleemann erfolgreich in der alkoholytischen dynamisch-kinetischen Racemattrennung (DKR) von Azlactonen und der kinetischen Racemattrennung (KR) von Oxazinonen eingesetzt. Als Produkte wurden hoch enantiomerenangereicherte *N*-Acyl- α - bzw. *N*-Acyl- β -Aminosäureester erhalten, die sich leicht in die zugrundeliegenden (nicht-proteinogenen) Aminosäuren überführen lassen. Diese Prozesse sind literatur-

bekannten Systemen im Hinblick auf die erzielten Enantioselektivitäten, die Breite des Substratspektrums und die kürzeren Reaktionszeiten überlegen.

Durch eine Kombination aus spektroskopischen Untersuchungen und kinetischen Experimenten gelang es ein vollständiges mechanistisches Bild der Reaktion zu zeichnen. Ergänzt durch quantenchemische Untersuchungen, die in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Berkessel unternommen wurden, zeigte sich die Analogie der Reaktionsmechanismen dieser Klasse von Organokatalysatoren zu der Enzymklasse der Serin-Proteasen.

Diese Erkenntnisse haben wesentlich zum mechanistischen Verständnis organokatalytischer Verfahren beigetragen und liefern die Grundlage für die rationale Entwicklung zukünftiger asymmetrischer Katalysatoren.