

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institute of Chemistry

Fachgebiet: Catalysis

Betreuer: Prof. Dr. Matthias Beller

Mr. Thirusangumurugan Senthamarai

(e-mail: Thirusangumurugan.senthamarai@catalysis.de)

Sustainable synthesis of amines using molecularly defined and nanoparticles-based catalysts

This dissertation describes the sustainable synthesis and functionalization of amines by catalytic reductive amination of carbonyl compounds and ammonia or amines in presence of molecular hydrogen or formic acid. For these reactions, molecularly defined Ru- and nanoparticles-based catalysts were developed, which enabled the preparation of simple, functionalized and structurally diverse primary, secondary and tertiary amines including N-methyl amines and more complex drug targets. Applying $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ as simple and commercially available catalyst, the synthesis of benzylic, heterocyclic and aliphatic linear and branched primary amines from carbonyl compounds and ammonia is reported. Next, in situ generation of reusable ultra-small cobalt nanoparticles from molecularly defined cobalt-salen complexes and their catalytic applications for the reductive aminations to prepare primary amines from carbonyl compounds and ammonia in presence of molecular hydrogen is demonstrated. In addition to in situ generated nanoparticles, the catalytic application of isolated cobalt nanoparticles for the preparation of secondary and tertiary amines as well as N-methyl amines is showcased. Finally, the synthesis of secondary and tertiary amines as well as N-methylamines and selected drug molecules from carbonyl compounds and nitroarenes or amines has been performed using N-doped graphene surfaces activated cobalt-based nanoparticles in presence of formic acid as hydrogen donor. The detailed characterization of cobalt nanoparticles by TEM, XPS, XRD is presented here, too. In order to design suitable catalysts and to accomplish reductive amination reactions, several optimization and control experiments including kinetic and mechanistic investigations have been performed.

Diese Dissertation befasst sich mit der nachhaltigen Synthese und Funktionalisierung von Aminen mittels katalytischer, reduktiver Aminierung von Carbonylverbindungen zusammen mit Ammoniak oder Aminen in der Gegenwart von Wasserstoff oder Ameisensäuren. Für diese Reaktionen wurden sowohl molekular definierte Ruthenium als auch Nanopartikel-basierte Katalysatoren entwickelt, welche die Synthese von strukturell diversen primären, sekundären und tertiären Aminen ermöglichen, inklusive N-Methyl Aminen und pharmakologischen Wirkstoffen. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, ein einfacher und kommerziell verfügbarer Katalysator, ermöglichte die Synthese von benzyllischen, heterocyclischen wie auch linearen und verzweigten aliphatischen primären Aminen, ausgehend von Carbonylverbindungen und Ammoniak. Des Weiteren wurde eine Methode zur in situ Herstellung von ultra-kleinen Cobalt-Nanopartikeln aus Cobalt-Salen Komplexen entwickelt, welche mehrfach in der reduktiven Aminierung zur Synthese von primären Aminen eingesetzt werden konnten. Neben der Verwendung von in situ hergestellten Nanopartikeln wurde auch die katalytische Aktivität von isolierten Cobalt-Nanopartikeln in der Synthese von sekundären, tertiären und N-Methyl Aminen untersucht. Zuletzt wurden Cobalt-basierte Nanopartikel mit Stickstoff dotierten Graphen Oberflächen hergestellt, welche als Katalysator in der Synthese von sekundären, tertiären und N-Methyl Aminen fungierten, ausgehend von Carbonylverbindungen, Nitroarenen oder Aminen, und Ameisensäure als Wasserstoff Donor. Die beschriebenen Nanopartikel wurden zudem mit Hilfe von TEM, XPS und XRD charakterisiert und im Zuge der Entwicklung der katalytischen Reaktionen wurden unterschiedliche Optimierungen, Kontrollversuche wie auch kinetische und mechanistische Studien durchgeführt.