

THOMAS BRAUN

Aktivierung kleiner Moleküle: Von Modellreaktionen zur Katalyse

Metallorganische Chemie, Koordinationschemie, Katalyse, Fluorchemie

Die Forschungsgebiete des Arbeitskreises umfassen Themen zur Metallorganischen Chemie und Katalyse, Koordinationschemie von Haupt- und Nebengruppenelementen sowie zur Fluorchemie. Im Fokus steht u. a. die Entwicklung neuer homogenkatalytischer Prozesse durch Untersuchungen wichtiger Elementarschritte eines denkbaren Katalysezyklus. Zudem werden neue Reaktionsrouten zu sonst nicht zugänglichen fluororganischen Verbindungen entwickelt. In vielen Fällen ist eine Aktivierung kleiner sehr reaktionsträger Moleküle, wie z. B. von Alkanen oder fluororganischen Substraten, an Übergangsmetall-Komplexen ein Schlüsselschritt.

Allgemeine Einführung in das Fachgebiet

Die Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften von hochreaktiven Koordinationsverbindungen, die zur Aktivierung kleiner Moleküle und als Katalysatoren eingesetzt werden sollen. Im Mittelpunkt steht die Entwicklung neuer homogenkatalytischer Prozesse zur Derivatisierung von C-H-, C-F-, N-H- und Si-Si-Bindungen sowie zur

Internet

www2.hu-berlin.de/chemie/braun

Abb. 1

Oben: Vordergrund: Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Struktur eines kationischen Zink-Tripeldecker-Komplexes im Festkörper; Hintergrund: Röntgenbeugungsmuster eines Einkristalls, aus dem sich die Struktur im Festkörper der kristallisierten Verbindung ableiten lässt. Rechts: Dr. Thomas Braun, Professor für Anorganische Chemie am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

Fluorierung oder Oxygenierung organischer Substrate. Von grundsätzlicher Bedeutung sind dabei die chemische Synthese neuer Modellverbindungen sowie mechanistische Untersuchungen, die zum Verständnis neuer katalytischer Reaktionen beitragen können. Zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zur Detektion hochreaktiver Intermediate werden eine Reihe an analytischen Methoden wie NMR-, IR-, Raman-Spektroskopie oder Massenspektrometrie angewandt. Im Rahmen von Modellreaktionen spielen Isotopenmarkierungsexperimente sowie die Röntgenstrukturanalyse eine wichtige Rolle (Abb. 1).

Forschungsgebiete

■ Reaktionsrouten zu fluorierten Synthesebausteinen

Fluorierte organische Verbindungen finden vielseitige Anwendungen beispielsweise als Pharmazeutika, Flüssigkristalle, Ersatzstoffe für FCKW's oder in Polymeren. Im Arbeitskreis Braun werden neue Metall-vermittelte Reaktionswege zu – auf anderem Wege nicht zugänglichen – fluorierten Synthesebausteinen entwickelt. Eine Strategie hierzu um-



fasst die selektive Spaltung einer Kohlenstoff-Fluor-Bindung in höher fluorierten Substraten. Der resultierende fluorierte Baustein kann in der Koordinationssphäre des Zentralmetalls weiter funktionalisiert werden. Auf der Basis von stöchiometrischen Reaktionen werden anschließend katalytische Prozesse entwickelt. Die Spaltung einer C-F-Bindung erfordert die Darstellung äußerst reaktiver Verbindungen wie z.B. Rhodium-Silyl- oder Rhodium-Boryl-Komplexen. Letztere können als Katalysatoren zur Herstellung eines ungewöhnli-

chen Pyridins fungieren (Abb. 2). Eine alternative Strategie zur Synthese fluorierter Verbindungen beinhaltet die Metall-vermittelte Fluorierung organischer Substrate mit Hilfe von Iridium- oder Rhodium-Fluoro-Komplexen.

■ Aktivierung von C-H- und N-H-Bindungen

Ein intensiv bearbeitetes Interessensgebiet beinhaltet die Darstellung hochreaktiver Iridium- und Rhodium-Verbindungen und deren Einsatz in C-H- und N-H-Aktivierungsreaktionen. Dabei werden unterschiedliche Strategien verfolgt. So können mit Hilfe von Silyl- und Boryl-Komplexen C-H- oder N-H-Funktionen silyliert bzw. boryliert werden. Ein wichtiges »Targetmolekül« ist Methan CH_4 , welches die Hauptkomponente von Erdgas ist. Eine katalytische Derivatisierung von CH_4 unter Bildung eines höherwertigen Moleküls wie Methanol stellt eine besondere Herausforderung dar. Die photolytische Aktivierung von Methan gelang im AK Braun mit Hilfe eines Iridium-Komplexes in einem inerten, perfluorierten Solvent. Deri-

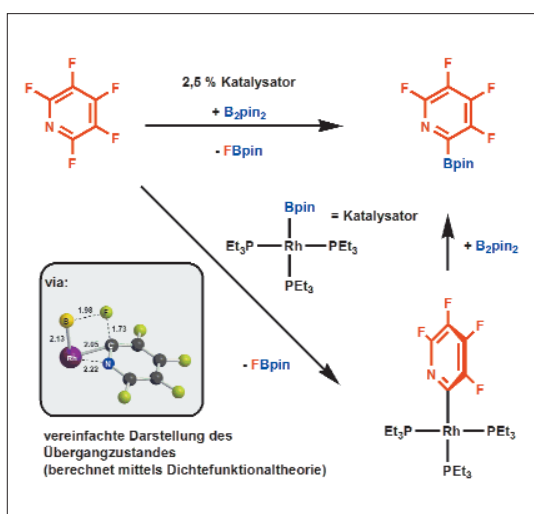


Abb. 2

Selektive C-F-Aktivierung und katalytische Derivatisierung von Pentafluoropyridin unter Verwendung eines sehr reaktiven Rhodiumboryl-Komplexes. (Et = Ethyl, pin = Pinakolato)

Abstract

The research interests of the Braun group include a variety of topics on organometallic chemistry and catalysis, coordination chemistry of main group and transition metals as well as on fluorine chemistry. Research objectives are the development of new homogeneous catalytic processes by studying important elemental steps of a putative catalytic cycle. Furthermore, new reaction routes to novel fluoro-organic compounds, which are otherwise not accessible, are developed. A key-step is often the activation of inert molecules such as alkanes or fluoro-organic compounds at transition metal centers.

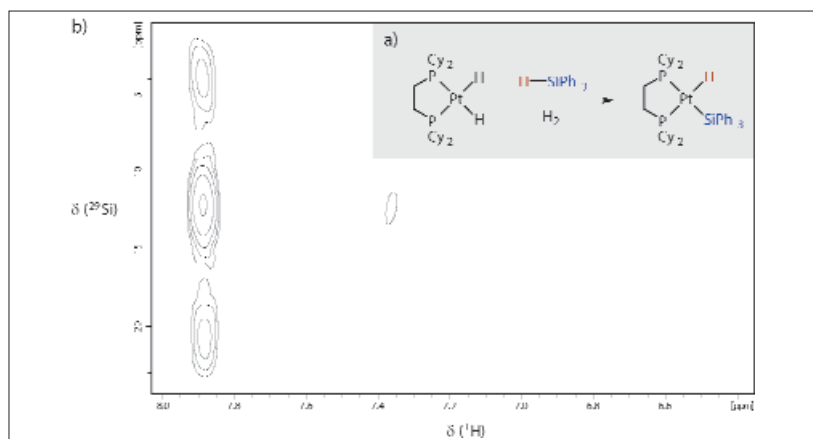


Abb. 3
a) Aktivierung der Si-H-Bindung von Triphenylsilan an einem Platin-Komplex (Ph = Phenyl, Cy = Cyclohexyl); b) Ausschnitt aus dem zweidimensionalen ¹H-²⁹Si-HMBC NMR-Spektrum des Produktes.

vatisierungsreaktionen in der Koordinationssphäre des Metalls werden zurzeit ausgelotet.

■ Silyl-Komplexe

Silane spielen als Synthesebausteine in den Materialwissenschaften zur Darstellung siliziumhaltiger Materialien wie z.B. den Siliconen eine wesentliche Rolle. Im AK Braun wird das Reaktionsverhalten verschiedener Silane und Disilane in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen untersucht.

Zur Identifizierung der Verbindungen spielen zweidimensionale NMR-Techniken eine wesentliche Rolle (Abb 3). Ziel ist die Entwicklung neuer Synthesewege zu siliziumhaltigen Synthesebausteinen, die letztendlich materialwissenschaftlich von Bedeutung sein können.

■ Peroxo-Komplexe und Oxygenierungsreaktionen

Ein weiterer Schwerpunkt beinhaltet die Entwicklung neuer Rhodium- oder Iridium-vermittelter Oxygenierungsreaktionen, d.h. der selektiven Einführung von Sauerstoffatomen in organische oder anorganische Substrate. Dabei wird das Verhalten von Sauerstoff in der Koordinationssphäre der Edelmetalle untersucht, um so ein detailliertes mechanistisches Verständnis der wesentlichen Elementarschritte zu erlangen. Dies sollte wiederum die Entwicklung neuer Katalysen ermöglichen. Die Struktur im Festkörper sowie die Bildung und Reaktivität eines Peroxo-Komplexes, in welchem Sauerstoff an das Zentralmetall gebunden ist, ist in Abb. 4 gezeigt. Die Identifizierung in Lösung gelingt mit Hilfe der IR- und Raman-Spektroskopie in Verbindung mit Isotopenmarkierungsexperimenten. Hierzu wird mit ¹⁸O₂ eine zum hauptsächlich vorkommenden ¹⁶O₂ isotopologe Verbindung verwendet. Dies führt wiederum zu charakteristischen Veränderungen in den IR- und Raman-Spektren (Abb. 4).

■ Lewis-acide Zink-Komplexe

Lewis-acide Verbindungen werden in einer Vielzahl unterschiedlicher katalytischer Prozesse als Katalysatoren eingesetzt. Im Arbeitskreis Braun wird versucht, stark acide, hochreaktive Zink-Komplexe zu isolieren. Die ungewöhnlich hohe Acidität

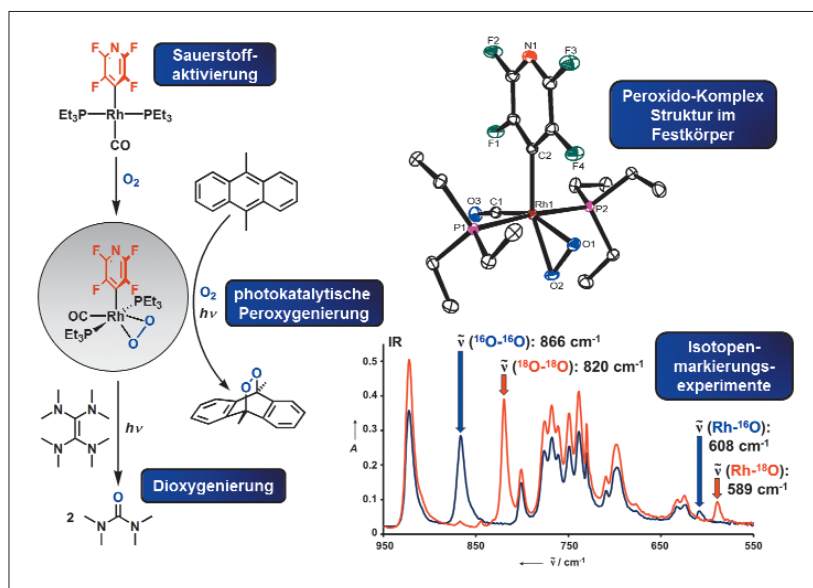


Abb. 4
Synthese und Reaktivität eines Rhodiumperoxo-Komplexes sowie die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Struktur im Festkörper; Vergleich der IR-Spektren zweier mit unterschiedlichen Sauerstoffisotopologen markierter Peroxido-Komplexe.

der Zink-Komplexe wird neue Reaktionswege zur Derivatisierung wenig reaktiver Substrate eröffnen. Grundlegende Fragestellungen zur elektronischen Struktur ungewöhnlicher Bindungsmotive werden in diesem Zusammenhang ebenfalls bearbeitet. In Abb. 1 sind die Struktur sowie das Röntgenbeugungsmuster eines sogenannten »Tripeldecker-Komplexes« gezeigt. Das Kation beinhaltet eine »Slipped-Sandwich« Struktureinheit.

Ausgewählte Publikationen

- G. Meier, T. Braun: A Rhodium Peroxido Complex in Mono-, Di-, and Peroxygenation Reactions, *Angew. Chem.* 2011, 123, 3338–3342, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 3280–3284.
- M. Teltewskoi, J. A. Panetier, T. Braun, S. A. Macgregor: A Highly Reactive Rhodium(I) Boryl Complex as a Useful Tool for C-H Bond Activation and Catalytic C-F Bond Borylation, *Angew. Chem.* 2010, 122, 4039–4043, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 3947–3951.
- T. Braun, M. Ahijado-Salomon, K. Altenhöner, M. Teltewskoi, S. Hinze: C-F Activation at Rhodium Boryl Complexes: Formation of 2-Fluoroalkyl-1,3,2-Dioxaborolanes by Catalytic Functionalization of Hexafluoropropene, *Angew. Chem.* 2009, 121, 1850–1854, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 1818–1822.
- F. Wehmeier, T. Braun: C-F Bond Activation of Highly Fluorinated Molecules at Rhodium: From Model Reactions to Catalysis, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 613–625.
- A. Roscher, T. Braun, A. Bockholt: Towards a Catalytic Hydrogenolysis of Silicon-Silicon Bonds: Formation of Si-H Bonds from Disilanes and H₂ at Platinum, *Dalton Trans.* 2009, 1378–1382.

Aktuelle Kooperationen

- Graduiertenkolleg GRK 1582 »Fluor als Schlüsselement« mit den Arbeitsgruppen von Prof. Kemnitz (HU Berlin), Prof. Lentz (FU Berlin) und Prof. Paulus (FU Berlin);
- Exzellenzcluster »Unifying Concepts in Catalysis« UniCat mit den Arbeitsgruppen von Prof. Drieß (TU Berlin), Prof. Limberg (HU Berlin), Dr. Ray (HU Berlin), Prof. Kaupp (TU Berlin) und Prof. Budisa (TU Berlin);
- Initiative »School of Analytical Sciences Adlershof« SALSA mit den Arbeitsgruppen von Prof. Kemnitz (HU Berlin), Prof. Börner (HU Berlin), Prof. Kneipp (BAM, HU Berlin) und Prof. Panne (BAM, HU Berlin);
- Prof. Kemnitz (HU Berlin): C-H-Aktivierung von Alkanen an Lewis-aciden Oberflächen;
- Prof. S. A. Macgregor (Heriot-Watt, Edinburgh): DFT-Studien zu Reaktionsmechanismen.

Prof. Dr. Thomas Braun

Jg. 1968. 1993 Diplom (Chemie), Universität Würzburg; 1995 Forschungsaufenthalt an der Université de Rennes I (Frankreich) bei Prof. P. H. Dixneuf; 1997 Promotion, Universität Würzburg bei Prof. H. Werner; 1997–2000: Post-doc an der University of York (UK) bei Prof. R. N. Perutz; 2001–2003 Habilitation in Anorganischer Chemie an der Universität Bielefeld, Mentor: Prof. P. Jutz; 2003–2006 Privatdozent an der Universität Bielefeld; 2006 Vertretungsprofessur (W₃) an der Universität Kassel; 2007 W₂-Professor an der Humboldt-Universität zu Berlin; seit 2009 stellvertretender Sprecher des Graduiertenkollegs 1582 »Fluor als Schlüsselement«; seit 2010 Geschäftsführender Direktor des Instituts für Chemie; seit 2011 Sprecher der Arbeitsgruppe »Fluorchemie« der »Gesellschaft Deutscher Chemiker« GDCh; seit 2011 W₃-Professor an der Humboldt-Universität zu Berlin.

Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Chemie

E-Mail: thomas.braun@cms.hu-berlin.de

www2.hu-berlin.de/chemie/braun