

CHRISTIAN LIMBERG

Bioinspirierte Chemie und Oberflächenmodelle zur Aktivierung kleiner Substrate

Koordinationschemie und Katalyse

Der Fortschritt in akademischen und industriellen Laboratorien hängt sehr davon ab, inwieweit es gelingt, kleine Moleküle, die leicht zugänglich aber unreaktiv sind, zu aktivieren und so als Bausteine für chemische Reaktionen verfügbar zu machen – idealerweise im Zuge eines katalytischen Prozesses. Metalloenzyme beherrschen dies meisterlich und zeigen dabei exzellente Selektivitäten. Aufgrund des begrenzten Zugangs zu solchen biologischen Katalysatoren werden in industriellen Prozessen häufig Heterogenkatalysatoren genutzt. Letztere wie auch die Enzyme dienen dem Arbeitskreis Limberg als Vorbilder und Inspiration für die Synthese von neuartigen Koordinationsverbindungen, die zum einen molekulare Einblicke in die Wirkungsweise solcher Systeme liefern und zum anderen selbst in homogener Lösungsphase für Funktionalisierungen genutzt werden können.

Allgemeine Einführung in das Fachgebiet

Die chemische Katalyse erlaubt die energiesparende, umweltschonende und atom-ökonomische Herstellung von Molekülen und Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften, und so kommt bei der Produktion von 80% aller Verbindungen, die in der chemischen und pharmazeutischen Industrie hergestellt werden, zumindest bei einem der Syntheseschritte ein

Internet

www.chemie.hu-berlin.de/aglimberg



Abb. 1

oben: Das aktive Zentrum der membrangebundenen Methanmonooxygenase als Vorbild für biomimetische, sauerstoffaktivierende Kupfer-Komplexe; rechts: die Oberfläche eines Silika-getragenen Vanadiumoxid-Katalysators als Inspiration für molekulare Systeme, die als Homogenkatalysatoren für Oxidationsreaktionen getestet werden.

unten: Dr. Christian Limberg, Professor für Anorganische Chemie am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin. (Foto: privat)

Katalysator zum Einsatz. Gleichzeitig ist zur Herstellung von Feinchemikalien, ausgehend von einfachen Kohlenwasserstoffen in der Regel ein Oxidationsschritt erforderlich, der oftmals durch eine Metall-Verbindung vermittelt werden muss, da preiswerte und »grüne« Oxidationsmittel wie O_2 ohne vorherige Aktivierung zu unreaktiv sind. Die Katalyse von Oxidationsreaktionen ist daher ein in vielen Bereichen intensiv untersuchtes Forschungsfeld. In industriellen Verfahren werden dazu gegenwärtig häufig Metalloxide eingesetzt, die bei vergleichsweise hohen Temperaturen arbeiten. Umso bemerkenswerter ist es, dass in der Natur verschiedene Metalloenzyme existieren, die die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit hoher Effizienz und Selektivität unter physiologischen Bedingungen bewerkstelligen können. Generell sind Enzyme auf dem Gebiet der Katalyse in ihrer Effektivität nicht zu schlagen; sie ermöglichen in biologischen Systemen eine Vielzahl von interessanten Reaktionen, ausgehend von kleinen Molekülen, die beispielsweise Bestandteile der Luft sind und als Reservoirs für chemische Energie verwendet werden. Da diese kleinen Moleküle, wie z.B. N_2 , H_2 und

CO₂, üblicherweise thermodynamisch sehr stabil sind, erfordert ihre erfolgreiche Nutzung eine vorhergehende Aktivierung, und genau wie im Falle des Sauerstoffs nutzen Enzyme hierzu Metallionen. Nun können Enzyme, die idealen Katalysatoren, mangels ausreichender Zugänglichkeit und Stabilität abseits der natürlichen Systeme leider nur selten in chemischen Laboratorien eingesetzt werden. Aktuelle Katalysatorforschung lässt sich daher mitunter von den Enzymen inspirieren: Ziel ist dabei, zu synthetischen Verbindungen zu gelangen, die eine vergleichbare Reaktivität zeigen.

Forschungsgebiete

■ 1. Metall-Sauerstoff-Systeme

Vor dem im einführenden Teil erläuterten Hintergrund befasst sich ein Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe Limberg mit molekularen Metalloxo- bzw. mit Metall-Disauerstoff-Komplexen (O₂-Aktivierung) sowie mit der Verwendung von solchen Verbindungen zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen; dabei werden u.a. auch die zugrundeliegenden, häufig sehr komplizierten Mechanismen intensiv untersucht.

Um die Elementarschritte metallvermittelter Oxidationsreaktionen in komplexen Systemen zu untersuchen, werden beispielsweise Modellverbindungen entwickelt, die es erlauben, ein Bild von der Struktur bzw. vom Reaktionsverhalten der auftretenden Schlüsselspezies zu kreieren, und diese Modellverbindungen werden wiederum selbst als Katalysatoren getestet. Zudem werden die Zwischenstufen, die bei Oxidationen mit Metalloxo-Verbindungen auftreten, mit Hilfe von geeigneten Tieftemperaturmethoden – wie z. B. der Matrixisolationstechnik – direkt untersucht. Ein weiteres Ziel ist die Synthese von Komplexen mit neuartigen Metalloxo-Funktionen, die sich zur selektiven Oxyfunktionalisierung von Kohlenwasserstoffen nutzen lassen. Als

Vorbilder dienen beispielsweise ausgewählte Strukturelemente oxidischer Festkörper, die in heterogenen Oxidationskatalysen eingesetzt werden, oder auch die reaktiven Zentren sauerstoffübertragender Enzyme (Abb. 1). Konkret sind aktuell folgende Bereiche von Interesse:

A) Modellierung reaktiver Metalloxo-Oberflächen-Spezies und metallorganischer Intermediate auf Oxo-Oberflächen

Trotz jahrzehntelanger, intensiver Forschung, die auf ein molekulares Verständnis der mechanistischen Prinzipien und Reaktionsschritte katalytischer Oxidationen auf Oberflächen abzielte, sind noch immer viele Fragen ungeklärt, und viele Systeme müssen nach wie vor als unzureichend definiert bezeichnet werden. Dies liegt mitunter auch daran, dass bei der Charakterisierung von Reaktionsintermediaten und aktiven Stellen auf Oberflächen zahlreiche Probleme zu überwinden sind, wie z.B. die Heterogenität der Oberfläche, die verschiedene Spezies mit unterschiedlichen Aktivitäten aufweist,

Abstract

Surfaces of selected oxide catalysts as well as the prosthetic groups of oxo transferring enzymes are serving as paragons to the research group Limberg for the design of molecular metal/oxygen systems and their utilization for the oxidation of hydrocarbons; these investigations also include in-depth mechanistic studies. Another focus lies on the activation of small (inert) substrates (e.g., H₂, N₂, CO₂) with the objective of making them usable for subsequent chemistry. For this purpose homo- and heterobimetallic complexes are synthesized, partly also inspired by biological systems.

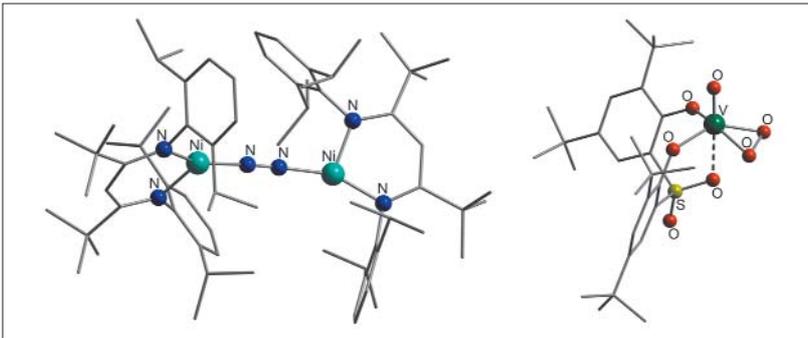
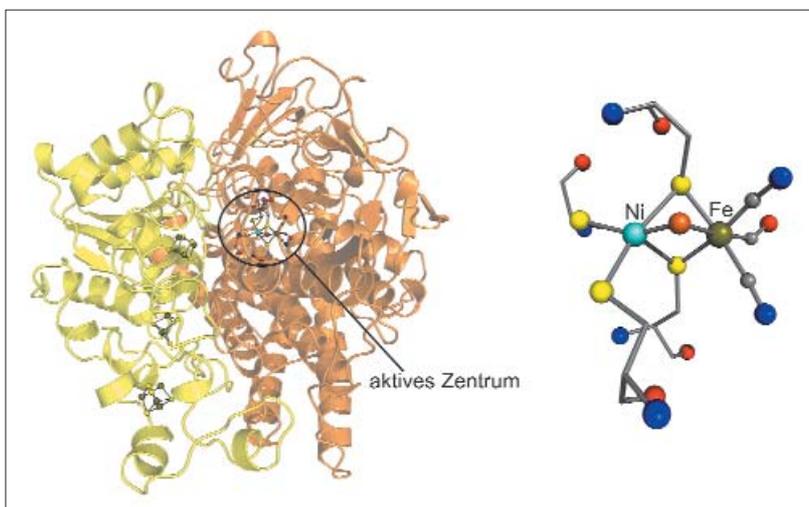


Abb. 2
Links: Distickstoff-Aktivierung zwischen zwei Nickel-Zentren;
rechts: Mononuklearer Vanadium-Komplex mit Peroxido-Funktion

über die dann bei der analytischen Untersuchung gemittelt wird. Der Arbeitskreis Limberg beschäftigt sich daher mit der molekülchemischen Modellierung ausgewählter Oberflächenspezies, die bei heterogen-katalysierten Prozessen potentiell auftreten bzw. für solche postuliert werden, und ihrer Reaktivität sowie mit den Möglichkeiten und Grenzen eines solchen Ansatzes.

B) Biomimetische O₂-Aktivierung und Oxidation

Aus dem Bereich der Natur kennt man zahlreiche dinukleare Metalloenzyme, die in der Lage sind,



Disauerstoff für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu aktivieren. Insofern verfolgt der Arbeitskreis Limberg die gezielte Synthese entsprechender zweikerniger Eisen- und Kupferkomplexe, die dann auf ihr Potential als funktionale Modelle für die oben genannten Enzyme getestet werden. Darüber hinaus ist aber auch die Nachahmung bzw. das Verständnis von mononuklearen oxygenierenden Metalloproteinen, wie z.B. Nicht-Häm-Eisen-Dioxygenasen oder Peroxidasen, von Interesse (Abb. 2, rechts).

C) Matrixisolationsstudien

Oxidationsintermediate sind oftmals zu reaktiv (bzw. kurzlebig), als dass sie unter normalen Bedingungen identifiziert werden könnten. Wir erzeugen und isolieren solche Intermediate daher in Tieftemperatur-Gas-Matrizes (10 K), um sie dann unter diesen sehr inerten Bedingungen zu charakterisieren und ihr Reaktionsverhalten zu untersuchen.

■ 2. Aktivierung von kleinen Substraten wie N₂, CO₂ und H₂ mit Hilfe von dinuklearen Komplexen

Um die Aktivierung kleiner Substrate zu erreichen, werden auf der einen Seite Komplexe hergestellt, in denen zwei Metall-Zentren (Zn, Fe, Mn, Cu, Mg, Al, Ni) über eine spezielle Ligand-Matrix in einem bestimmten Abstand zueinander fixiert sind, so dass eine chemische oder elektronische Kooperation möglich wird; im Anschluss werden dann die katalytischen Eigenschaften dieser Komplexe untersucht, beispielsweise im Hinblick auf die CO₂-Epoxid-Copolymerisation, Epoxidierungen oder Hydrierungen. Auf der anderen Seite werden unterkoordinierte Übergangsmetallkomplex-Fragmente eingesetzt, die in der Lage sind, kleine Moleküle zu binden und zu aktivieren. Auch dabei

Abb. 3
Das aktive Zentrum einer [NiFe]-Hydrogenase.

spielen oftmals bimetallische Anordnungen eine entscheidende Rolle (siehe Abb. 2 links), die sich hier ohne Vorgabe durch das Ligandsystem arrangieren. Gleichzeitig wird auch gezielt am Aufbau heterobimetallischer Einheiten gearbeitet: So dienen beispielsweise die [NiFe]-Hydrogenasen (Abb. 3) als Vorbilder für die Synthese von niedermolekularen NiFe-Komplexen, die als Katalysatoren für die H₂-Aktivierung genutzt werden sollen.

■ 3. Molekulare Vorstufen für funktionale Materialien

Um zu Materialien, insbesondere zu oxidischen Materialien, mit neuartigen Zusammensetzungen oder Morphologien zu gelangen, werden gezielt molekulare Verbindungen maßgeschneidert, die in einem nachgeschalteten Syntheseschritt von Kooperationspartnern zu Materialien mit den gewünschten Eigenschaften verarbeitet werden können. Ziel ist es hier, die Materialeigenschaften, z.B. die von Silikaten oder Heterogenkatalysatoren, bereits über die molekulare Vorstufe zu prägen.

■ 4. Grundlegende Themen in der Organometall- und Koordinationschemie

Auf dem Weg zu den Zielen, die unter den Punkten 1 und 3 genannt sind, ergeben sich oftmals sehr grundsätzliche Fragen im Hinblick auf inter-

essante Bindungssituationen, ungewöhnliche Reaktionen oder besondere Mechanismen, denen jeweils mit speziellen experimentellen wie auch theoretischen Methoden nachgegangen wird.

Ausgewählte Publikationen

- S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, C. Knispel, B. Braun, E. Bill, R. Stößer, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 13684–13691.
- C. Ohde, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 6892–6899.
- I. Siewert, C. Limberg, *Angew. Chem.* 2008, 120, 8071–8074.

Prof. Dr. Christian Limberg, D. Phil.

Jg. 1965, studierte von 1985 bis 1990 Chemie in Bochum, wo er 1992 auch promovierte. Einen anschließenden postdoktoralen Aufenthalt an der Oxford University beendete er mit einer weiteren Doktorarbeit (D. Phil.). Von 1995 bis 1999 führte er seine Habilitationsarbeit an der Universität Heidelberg durch, wo er zunächst als Heisenberg-Stipendiat weiterforschte, bis er 2001 eine Lehrstuhlvertretung an der TU München übernahm. Seit 2003 ist er C4-Professor an der Humboldt-Universität zu Berlin. Für seine Arbeiten wurde er z.B. durch ein Karl-Winnacker-Stipendium, den Akademiepreis der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen sowie durch den Carl-Duisberg-Gedächtnispreis der GDCh ausgezeichnet. Kürzlich erhielt er den Horst-Dietrich-Hardt Preis der Universität des Saarlandes.

Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Chemie

E-Mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de

www.chemie.hu-berlin.de/aglimberg/

Kooperationen

Die Arbeitsgruppe stellt einen aktiven Teil des Berliner Exzellenzclusters »Unifying Concepts in Catalysis« dar, und C. Limberg leitet dort den Bereich der biomimetischen Chemie. Daneben ist er Vice-Sprecher des SFB 546 »Übergangsmetalloxo-Aggregate« und Principal Investigator innerhalb der beantragten Graduiertenschule SALSA.