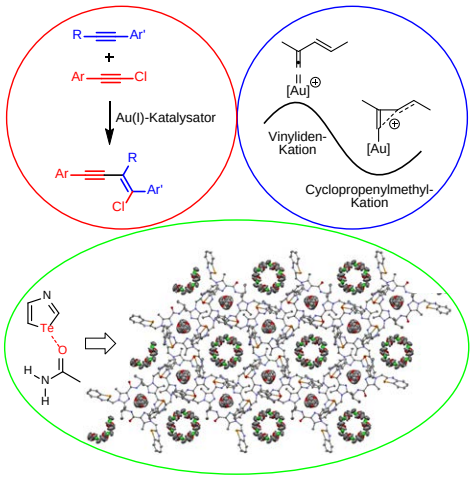
Organische Synthese – Quantenchemische Reaktionsaufklärung – Materialchemie



Der AK Haberhauer hat in diesem Jahr seine aktuellen Forschungsergebnisse in drei Artikeln in der Fachzeitschrift *Angewandte Chemie* veröffentlichen können. In der ersten Mitteilung wird eine neue Kupplung von Halogenacetylenen mit Alkinen vorgestellt (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 9433-9437). Mittels Gold(I)-Katalyse kommt es hierbei formal zu einer Addition eines Halogenatoms und eines Acetylens an die Dreifachbindung des Alkins, wobei mit hoher Selektivität und guten Ausbeuten die *cis*-Halogenenine gebildet werden. Da die Ausgangsstoffe einfach zugänglich sind und die Produkte über die Halogenfunktion weiter funktionalisiert werden können, ist dies eine vielversprechende Synthesemethode zum Aufbau komplexer Moleküle. In der zweiten Publikation konnte mittels quantenchemischer Rechnungen gezeigt werden, dass bei Gold(I)-katalysierten Reaktionen von Alkinen ein Intermediat – nämlich ein Cyclopropenylmethylkation – durchlaufen wird, das bis dato unentdeckt blieb (DOI: 10.1002/anie.202006245). Das bisher angenommene Gold-Vinyliden-Intermediat tritt nur bei kleinen Ringen auf. Da die Art des Intermediats Auswirkungen auf den weiteren Reaktionsverlauf hat, ist die Kenntnis über dieses für das Design neuer Synthesen elementar. Untermauert wurden die Rechnungen durch Experimente mit ^{13}C-markierten Substanzen. Im dritten Artikel wurde eine neue molekulare Erkennungseinheit vorgestellt und gezeigt, dass diese auch zum Aufbau einer supramolekularen Gerüstverbindung genutzt werden kann (DOI: 10.1002/anie.202005374). Bei der neuen Erkennungseinheit handelt es sich um eine Chalkogen-Bindung zwischen einem Telluratom und der Carbonylgruppe eines Amids, die eine ähnliche Stärke aufweist wie eine Wasserstoffbrücke. Die Gerüstverbindung weist wabenartige Strukturen mit zwei Kanaltypen auf, die durch Chalkogen-Bindungen und Wasserstoffbrücken aufgebaut werden. Die Chalkogen-Bindungen und Wasserstoffbrücken sind hierbei chemisch und geometrisch orthogonal zueinander. Diese Arbeit entstand in Kooperation mit Prof. Dr. Rolf Gleiter (Universität Heidelberg).