

# Koordinationschemie

Ein Teil der Literatur für diesen Trendbericht wurde versuchsweise statistisch untersucht. Unter der Annahme, daß neue Entwicklungen vor allem in Kurzmitteilungen enthalten sind, wurden (nur) diese aus den folgenden Zeitschriften statistisch ausgewertet: *Angewandte Chemie*, *Chemical Communications*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *Inorganic Chemistry*, *Journal of the American Chemical Society* und *Journal of the Chemical Society*, *Dalton Transactions*. Bis Ende November 1999 enthielten diese Zeitschriften 495 Kurzmitteilungen mit koordinationschemischem Bezug. Aus dem Titel, dem graphischen Element des Inhaltsverzeichnisses und den eventuell angegebenen Keywords wurden dann die Ordnungsbegriffe entnommen. In den Abbildungen 1 bis 4 sind die Nennungen dieser Begriffe entsprechend ihrer Häufigkeit graphisch dargestellt. Auf der Basis der Kurzmitteilungen ergibt sich folgende Bestandsaufnahme:

Abbildung 1 veranschaulicht die „Beliebtheit“ von Ligandendonatoren. Stickstoffdonoren führen hier mit weitem Abstand vor Liganden mit Sauerstoffdonoratomen. Das am häufigsten verwendete Metall in der Koordinationschemie ist Kupfer, gefolgt von Eisen (Abbildung 2). Das Mittelfeld bilden Ruthenium, Zink, Nickel und die Lanthanoide/Actinoide. In Abbildung 3 wurden Arbeitsgebiete und Eigenschaften im Sinne einer funktionellen Zuordnung erfaßt. Das Gebiet mit den häufigsten Einzelnennungen ist die Bioorganische Chemie. Dies relativiert sich jedoch, wenn man die Einträge zur Physikalischen Chemie (196) und zur Strukturaufklärung (226) zusammenfaßt. Bei einem Vergleich der Nennungen zu einzelnen Verbindungsklassen (Abbildung 4) fällt die Häufigkeit auf, mit der Koordinationspolymere und Metalloporphyrine angegeben werden. Einen größeren Umfang nehmen auch Arbeiten zu Clustern, Helicität/Chiralität und Metalloenzymen/-proteinen ein. Im nächsten Jahr soll diese statistische Analyse verfeinert werden, etwa durch Hinzunehmen weiterer Begriffe. Auch soll ein sich über mehrere Jahre erstreckender Vergleich aufgenommen werden (Anregungen zur statistischen Auswertung nimmt der Autor gerne entgegen).

## Physikalische Effekte

Mit dem zweikernigen Gadoliniumkomplex (1) wurde ein Kontrastmittel für die Kernspintomographie beschrieben, dessen Einfluß auf die Spinrelaxationzeiten der Wasserprotonen durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen moduliert wird. Damit können Calciumionen erstmals mit der Kernspintomographie sichtbar gemacht werden. Die Calciumionen schalten dabei den Kontrastmitteleffekt an, indem sie durch Koordinieren an die Iminoacetatgruppen diese aus der Gadoliniumkoordination lösen (Gleichung 1). So wird die Koordinationssphäre des Gadoliniums überhaupt erst für Wassermoleküle zugänglich, und das paramagnetische  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion kann die Spinrelaxationszeiten der Protonen beeinflussen.<sup>1)</sup>

Der fluoreszierende Nickelkomplex (2) könnte sich als molekulares Thermometer für Temperaturen von 27 bis 65 °C eignen. Die Intensität der Fluoreszenzemission nimmt in diesem Bereich stetig mit der Temperatur zu. Grundlage ist ein temperaturabhängiges Spingleichgewicht des  $d^8$ -Nickelzentrums (Gleichung 2). Der bei niedriger Temperatur überwiegende pseudo-oktaedrische Solvenskomplex enthält zwei ungepaarte Elektronen und quencht die Fluoreszenz. In der bei höherer Temperatur vorliegenden solvensfreien, quadratisch-planaren Form sind alle Elektronen gepaart, und die Fluoreszenz des Naphthalenfluorophors wird nicht beeinflusst.<sup>2)</sup>

Der Komplex  $\text{KV}^{\text{III}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  ist als kristalliner molekularer Magnet bis zur neuen Rekordtemperatur von 103 °C verwendbar. Bisheriger Rekordhalter mit 77 °C war ein Tetracyanoethylenvanadium-Komplex.<sup>3)</sup>

Als selektiver und elektronisch schaltbarer Fluoreszenzindikator für Schwermetallionen erweist sich der Ligand (3). In der oxidierten Form wird Quecksilber bei 44-facher Steigerung der Fluoreszenzausbeute gebunden. Im reduzierten Zustand bindet der Ligand Cadmium, und die Fluoreszenz steigt um das Sechsfache.<sup>4)</sup>

Das in der Gasphase mit Elektrospraytechnik erzeugte komplexe Phthalocyaninatocuprat (4) enthält ein Elektron mit einer negativen Bindungsenergie von 0,9 eV. Dieses Elektron wird durch das Feld der negativen Ladungen der Sulfonatgruppen an der Peripherie des Komplexes „eingesperrt“. Zur Überwindung der dadurch gebildeten repulsiven Coulomb-Barriere wäre eine Energie von 3,5 eV notwendig.<sup>5)</sup>

## Komplexe als Katalysatoren

Der Komplex (5) aus Palladiumdiacetat und zweizähligem Stickstoffliganden vom Phenanthrolintyp katalysiert die Umsetzung von  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu Wasserstoffperoxid mit hohen Ausbeuten (Gleichung 3). Die Reaktion wird in einem Zweiphasensystem durchgeführt, mit dem Katalysator in der organischen Phase.<sup>6)</sup>

Die Einführung von Übergangsmetallzentren in das Gitter von Molekularsieben führt zu Katalysatoren, die n-Alkane mit Luft oder Sauerstoff selektiver zu Verbindungen wie 1-Alkoholen und 1-Aldehyden oxidieren. Beim Ersatz von ca. 4 % der Aluminiumionen durch Cobalt- oder Manganionen in Aluminophosphat-Molekularsieben erhält man die terminal oxidierten Produkte verglichen mit den an der C2-Position oxidierten mit einer Regioselektivität von 65 %.<sup>7)</sup>

Metallkomplexe des Porphyrin-analogen Corrolliganden (6) wurden erstmals als Katalysatoren verwendet. Sie erwiesen sich bei der Epoxidierung von Olefinen, der Hydroxylierung von Alkanen mit Iodosylbenzol und der Cyclopropanierung von Alkenen mit Carbenoiden als den Metalloporphyrinen ähnlich.<sup>8)</sup>

Das Dimetall-Katalysatorsystem mit Rhodium(I)- und Iridium(I)-Zentren (7), die mit einem sulfonierten Phosphan-Binaphthyliganden chelatisiert sind, ermöglichte erstmals eine effiziente Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Ammoniak anstatt mit primären oder sekundären Aminen (Gleichung 4).<sup>9)</sup>

## Supramolekulare Chemie

Die metallvermittelte Selbstassoziation von zwei unterschiedlichen Triazinderivaten und drei in *cis*-Position geschützten Palladium(II)- oder Platin(II)-Ethyldiaminkomplexen führt zum Käfigmolekül (8). Zwei identische Käfige durchdringen sich dabei, wie in (9) schematisch angedeutet.<sup>10)</sup>

Die Struktur der Verbindung  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bipyridin})_2] \cdot (\text{pyren})$  kann so interpretiert werden, daß sie aus zwei sich durchdringenden 4,4-Netzen aufgebaut ist. Die Komponente  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bipyridin})_2]$  bildet ein kovalentes quadratisches Teilgitter. Die Pyrenmoleküle ordnen sich durch Kante-Fläche- oder C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen zu einem nichtkovalenten verzerrten Teilgitter. Die Packung der kovalenten und nichtkovalenten Teilgitter führt zu einer neuartigen Durchdringung im Koordinationspolymer (10).<sup>11)</sup>

Das p-Sulfonatocalix[4]aren-Anion (11) ist ein außergewöhnlicher Baustein. Mit der richtigen Menge an Pyridin-N-oxid und Lanthanoidionen konnten 12 Calixareneinheiten zu einer ikosaedrigen Packung zusammengefügt werden (12). Je zwei Lanthanoidzentren verknüpfen dabei die ikosaedrigen Baugruppen untereinander (13).<sup>12)</sup>

Das erste Actinoidionen-haltige poröse Netzwerk wurde durch Erwärmen von Uranylacetat mit Flußsäure in Gegenwart von Piperazin als strukturdirigierendem Reagenz aufgebaut. Das Produkt, ein Uranfluorid der Formel  $[(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_x \cdot \text{U}_2\text{O}_4\text{F}_6]$ , setzt sich aus pentagonalen  $\text{UO}_2\text{F}_5$ -Bipyramiden (14) zusammen, die über U-F-U-Bindungen kanten- und eckenverknüpft sind. Dieses mikroporöse Uranfluorid weist Ionenaustauschkapazitäten für Alkali- und Erdalkalimetallionen auf.<sup>13)</sup>

Von porösen Koordinationspolymeren erhofft man sich, gezielt organische Zeolith-Analoga herstellen zu können. Anders als bei den konventionellen technischen Zeolithen verspricht man sich neuartige Eigenschaften, z.B. chirale Erkennung oder Redoxaktivität. Das Koordinationspolymer  $[\text{Cu}_3(\text{tma})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  kristallisiert unter Bildung einer stark porösen Struktur mit  $9 \times 9 \text{ \AA}^2$  großen quadratischen Poren. In (15) ist die Dikupferbaueinheit gezeigt. Das daraus aufgebaute Koordinationspolymer ist bis 240 °C stabil. Die Aqualiganden am Kupfer können thermisch ohne Verlust der strukturellen Integrität entfernt und gegen Pyridinliganden ausgetauscht werden.<sup>14)</sup>

## Bioanorganische Chemie

Zwei Arbeiten mit eindeutig koordinationschemischem Bezug seien vor dem nachfolgenden Trendbericht „Bioanorganische Chemie“ bereits erwähnt: Der zweikernige, Sauerstoff-verbrückte Mangankomplex (16) wurde als funktionelles Modell für sauerstoffentwickelnde Komplexe bei der Photosynthese beschrieben. Mit dem synthetischen Komplex und Hypochlorit als Oxidationsmittel konnte die Vierelektronenoxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$  katalytisch nachgestellt werden.<sup>15)</sup>

Fliegenpilze speichern das Metall Vanadium im Komplex Amavidin. Die jetzt aufgeklärte Struktur dieses Komplexes ist in (17) gezeigt. Das chirale  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentrum koordinieren zwei 2,2'-(Hydroxyimino)dipropionat-Liganden. Die Carboxylatgruppen der Liganden binden Calciumionen oder sind an Wasserstoffbrücken beteiligt.<sup>16)</sup>

Christoph Janiak; Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg, Freiburg im Breisgau  
E-Mail: janiak@uni-freiburg.de

- 1) W.-H. Li, S. E. Fraser, T. J. Meade, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1413.
- 2) M. Engeser, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, D. Sacchi, *Chem. Commun.* 1999, 1191.
- 3) S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 5593.
- 4) G. Hennrich, H. Sonnenschein, U. Resch-Genger, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 5073.
- 5) X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Nature* 1999, 400, 245.
- 6) D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, M. Ricci, *Angew. Chem.* 1999, 111, 734.
- 7) J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Nature* 1999, 398, 227.
- 8) Z. Gross, L. Simkhovich, N. Galili, *Chem. Commun.* 1999, 599.
- 9) B. Zimmermann, J. Herwig, M. Beller, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2515.
- 10) M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* 1999, 400, 52.
- 11) K. Biradha, K. V. Domasevitch, B. Moulton, C. Seward, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* 1999, 1327.
- 12) G. W. Orr, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Science* 1999, 285, 1049.
- 13) P. S. Halasyamani, S. M. Walker, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 7415.

- 14) S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* 1999, 283, 1148.
- 15) J. Limburg, J. S. Vrettos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science* 1999, 283, 1524.
- 16) R. E. Berry, E. M. Armstrong, R. L. Beddoes, D. Collison, S. N. Ertok, M. Helliwell, C. D. Garner, *Angew. Chem.* 1999, 111, 871.
- Abb. 1. **Häufigkeit von Liganden in der Koordinationschemie, nach Donoratomen gegliedert. In die Auswertung konnten nur Arbeiten aufgenommen werden, bei denen der Ligandenbezug klar zu erkennen und zuzuordnen war, so daß die Gesamtzahl der Einträge kleiner als 495 ist. Halogeno- und Cyanoliganden wurden nicht erfaßt. Die Zahl N der Nennungen in den Abbildungen 1 – 4 basiert auf der Auszählung von Kurzmitteilungen in ausgewählten Zeitschriften (siehe Text).**
- Abb. 2. **Häufigkeit der Verwendung bestimmter Metalle in Komplexverbindungen. Nicht aufgeführte Metalle wurden nicht extra erfaßt, und es kann dann von weniger als 20 Nennungen ausgegangen werden.**
- Abb. 3. **Zahl von Nennungen zu verschiedenen Arbeitsgebieten. Unter Photochemie fallen auch die Stichworte Lumineszenz, Fluoreszenz und Emission. Die Eintragung „Elektronentransfer“ schließt Oxidation und Reduktion ein. Unter „Diverses“ sind die Stichworte Sensoren (3), molekulare Schalter (5), Gemischtvalenz (12), Spin-Crossover (10), Kinetik (4), Elektrochemie (8) zusammengefaßt (in Klammern die Zahl der Nennungen). In die Rubriken Strukturaufklärung und Synthese wurden nur Arbeiten aufgenommen bei denen dieser Aspekt besonders deutlich war. Eine weitaus größere Zahl von Publikationen beschreibt natürlich unter anderem die Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen und die Synthesen von Verbindungen. Entsprechend wurden unter Katalyse nur Arbeiten berücksichtigt, bei denen dem anorganischen, als Katalysatorvorstufe dienenden Metallkomplex eine größere Bedeutung im Rahmen der organisch-chemischen Reaktion zukam. In einigen Fällen wurden Mehrfachzuordnungen vorgenommen, die zu insgesamt 616 Einzeleintragungen in dieses Diagramm führten.**
- Abb. 4. **Häufigkeit von untersuchten Verbindungsklassen.**