

Koordinationschemie

Mögliche Anwendungen, auch wenn sie noch sehr hypothetisch scheinen, sind kennzeichnend für ein gesteigertes Interesse an Komplexverbindungen. Die Anwendungen konzentrieren sich auf analytische Nachweise durch Komplexbildung und mit Komplexen, auf molekulare Schalter und Maschinen sowie auf Magnetismus und poröse Systeme — (organische) Zeolith-Analoga.

Strukturen und chemische Synthesen alleine können in der Koordinationschemie wohl nur noch selten als herausragend eingestuft werden. Zwei Beispiele wo das noch der Fall ist, seien gleich zu Anfang erwähnt:

Der erste isolierbare Komplex mit einer Metall-Edelgas-Bindung entsteht bei der Reduktion von Gold(III)-fluorid mit Xenongas in der Supersäure SbF_5/HF und wurde als $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Xe}_4]^{2+}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^-$ in Form schwarzer Kristalle erhalten. Das Goldatom in (1) ist quadratisch-planar von vier Xenonliganden umgeben und weist noch Kontakte zu Fluoratomen von Anionen auf.¹⁾

Durch Reduktion von PtO_2 mit Kohlenmonoxid in konzentrierter Schwefelsäure ist der erste homoleptische, dinukleare Pt^{I} -Komplex (2) zugänglich. Auch für die Stabilisierung dieses Kations war die schwache Koordination durch das supersaure Medium entscheidend.²⁾

Spuren-Nachweis von Metallionen durch Komplexbildung

Der Ligand (3) ist ein selektiver Fluoreszenzindikator für Zink in Gegenwart von Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+} . Die Fluoreszenz der Sonde kann durch sichtbares Licht über einen weiten pH-Bereich angeregt werden und steigt mit der Zinkkonzentration. Es wird vorgeschlagen, dass die Verbindung ein nützliches Werkzeug für die Messung von Zinkkonzentrationen in lebenden Zellen ohne den Einsatz von biologisch schädigender UV-Strahlung für die Fluoreszenzaktivität sein kann.³⁾ In ähnlicher Weise komplexiert das Fluorophor (4) selektiv Uran(VI) als UO_2^{2+} in Gegenwart anderer Übergangsmetall-, Lanthanoid- und Actinoidverunreinigungen. Der Ligand läßt sich in einem Kapillarelektrophorese-Mikrochip für den schnellen Uran(VI)-Nachweis in radioaktivem Abfall einsetzen.⁴⁾

Das Phänomen der Kooperativität kann die Affinität eines chemischen Sensors verbessern. Das Bis-trityl-Derivat in (5) ist ein Fluoreszenz-Sensor für Metallionen, d.h. der Zusatz von Metallionen verringert die Fluoreszenzintensität. Nach Anbindung des ersten Metallions wird die freie Rotation der Tritylgruppen gestoppt und das zweite und dritte Ion werden deutlich stärker gebunden als in vergleichbaren Sensoren ohne Möglichkeit der Kooperativität wie etwa (6). Mit (5) ergab sich eine Nachweisgrenze für Ag^+ bis zu $0,5 \mu\text{M}$ im Vergleich zu etwa $10 \mu\text{M}$ für (6). Dafür beträgt der Meßbereich im ersten Fall aber auch nur wenige μM gegenüber mehreren $100 \mu\text{M}$ im zweiten Fall.⁵⁾

Nachweis von Molekülen mit Komplexen

Der Cobalt(II)-Komplex (7) mit zwei Dansylgruppen ermöglicht in Gegenwart von Sauerstoff den Nachweis von NO. Stickstoffmonoxid reagiert mit dem nur schwach fluoreszierenden Komplex (7) unter Abspaltung eines Fluorophor-Molekül-arms. Das gebildete DinitrosylcobaltAddukt (8) zeigt eine intensive Fluoreszenz, da die Lumineszenz des einen Arms nicht mehr durch das Metallion gelöscht wird. Es wird eine Nachweisgrenze für NO von $50 \cdot - - \cdot 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ erreicht.⁶⁾

Eine Matrix von verschiedenen Metalloporphyrinen gibt mit gasförmigen Phosphinen, Ethern, Aminen oder Thioethern einen Farb-Fingerabdruck (Abbildung 1) und könnte so als künstliche Nase dienen. Die charakteristischen Farbmuster können elektronisch ausgelesen und so der Geruch identifiziert werden. Bis jetzt können allerdings ähnliche Moleküle wie n-Butyl- und n-Hexyl-amin noch nicht unterschieden werden.⁷⁾ Über Farbveränderungen kann auch ein poröses System, über das später berichtet wird, als chemischer Sensor für Lösungsmitteldämpfe fungieren.

Molekulare Schalter

Die Spinkonfiguration der quadratischen vierkernigen Eisen(II)-Verbindung (9) läßt sich thermisch, durch Licht oder Druck vom mehrheitlich Low-spin- in den High-spin-Zustand schalten. Die Eisenatome zeigen dabei intramolekulare Kooperativität.⁸⁾

Die AND- und XOR-Schaltlogik von Computern konnte mit den beiden Komplexliganden (10) und (11) nachgestellt werden. Ligand (10) zeigt eine Fluoreszenzantwort (nach Anregung), wenn Ca^{2+} - und H_3O^+ -Ionen gleichzeitig zugegen sind (AND- Ausgang). Liegt nur eines oder keines der beiden Ionen vor, tritt keine Fluoreszenz auf. Eine Lösung von Ligand (11) wird für Licht der Wellenlänge 390 nm durchlässiger, wenn entweder nur Ca^{2+} - oder nur H_3O^+ -Ionen vorhanden sind (XOR-Logik). Liegen beide oder keines der beiden Ionen vor, dann besteht nur geringe Transmission.⁹⁾

Der Terbium(III)-Komplex (12) zeigt eine INHIBIT-Funktion. Eine positive Fluoreszenzantwort wird bei Gegenwart von Protonen und Abwesenheit von Disauerstoff erhalten. Die Komplexgeometrie ist leider nicht genau bekannt.¹⁰⁾

Molekulare Maschinen

Durch das chemische Signal einer Metallionen-Zugabe kann das lineare Rotaxandimer (13) gestreckt oder gestaucht werden. Dieses Verhalten auf molekularer Ebene ist eine einfache Nachbildung der Dehnung und Kontraktion eines natürlichen Muskels. Grundlage für die molekulare Bewegung ist das gleichzeitige Vorhandensein einer zweizähligen und einer dreizähligen Koordinationsstelle für das Metallzentrum im Rotaxanstrang. Metallionen mit verschiedenen Vorzugs-Koordinationsgeometrien bewirken dann eine Längenänderung um beachtliche 27• % zwischen gestreckter und gestauchter Konformation. Die bevorzugte Vierfachkoordination von Cu^I führt zur gedehnten Struktur (14). Mit fünffach koordiniertem Zn^{II} hingegen resultiert die gestauchte Struktur (15).¹¹⁾

Im Bisporphyrinat-Komplex (16) führen die beiden Porphyrinliganden eine relative Drehbewegung zueinander aus. Das dazwischen liegende Metallzentrum kann man als Kugellager ansehen. In einem chiralen Komplex läßt sich diese Drehbewegung über die Racemisierungsgeschwindigkeit anhand des Circular dichroismus verfolgen. Beim Cer-Komplex von (16) beschleunigt sich durch Reduktion die Drehbewegung um den Faktor 300. Umgekehrt ließ sich die Bewegung im Zirconium-Komplex um den Faktor 20 (minus 1• e⁻) oder 100 (minus 2e⁻) durch Oxidation verlangsamen. Die Änderung der Geschwindigkeit kann auf eine Abstandsänderung der Ringsysteme durch die Größenänderung des Metallatoms zurückgeführt werden. Eine Reduktion des Cer-Komplexes erhöht den Ionenradius des Metalls und damit den Ligandenabstand. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen den Porphyrinen schwächer, und sie können leichter gegeneinander rotieren. Im Falle von Zirconium wird dessen Radius durch Oxidation der Verbindung weiter verkleinert.¹²⁾

Durch Änderung der Oxidationsstufe des Kupferzentrums lassen sich in (17) Konformationen wechseln. Cu^{II} bindet die Carboxylatgruppe des Methionin-Liganden, während Cu^I die Thiofunktion bevorzugt. Mit der Elektronen-induzierten Änderung der Donoratome ist eine Umkehrung des helicalen Drehsinns des chiralen Komplexes verknüpft. Die helicale Struktur kommt durch die synchrone Orientierung der drei α -C-H-Bindungen zustande.¹³⁾

Magnetismus

Das Elektronentransfer-Salz (18) aus Mangan(III)-porphyrin-Kation und Tetracyanoethylen-Anion weist bei Raumtemperatur höhere Koerzitivfeldstärken auf als kommerzielle Magnete wie SmCo₅ und Nd₂Fe₁₄B. Der Remanenzmagnetismus ist hoch – aber leider nur unterhalb 11• K.¹⁴⁾

[(BEDT-TTF)₃]⁺[Mn^{II}Cr^{III}(C₂O₄)₃]⁻, ein anorganisch/organisches Hybridmaterial, vereint Ferromagnetismus und elektrische Leitfähigkeit. Diese Schichtverbindung ist aufgebaut aus den bereits bekannten Oxalat-verbrückten hexagonalen Dimetall-Netzwerken (19) und dem π -Elektronendonator Bis(ethylendithio)tetrathiofulvalen (20).¹⁵⁾

Poröse Strukturen

Molekülverbindungen oder Koordinationspolymere mit großen Hohlräumen für den reversiblen Einschluß von Gastmolekülen finden weiterhin beachtliches Interesse. Mögliche Einsatzgebiete für derartige mikroporöse Materialien sind Stofftrennung, Adsorption oder heterogene Katalyse.¹⁶⁾

Im dreidimensionalen Koordinationspolymer [CuSiF₆(4,4'-bipy)₂] (21) (4,4'-bipy = 4,4'-Bipyridin) liegen quadratische, 8• $\sqrt{8}$ Å² große Kanäle vor. Das mikroporöse 3D-Netzwerk wird durch Verbrückung der 2D-Cu(4,4'-bipy)₂-Netze über die SiF₆-Dianionen aufgebaut (Abbildung 2). Das poröse Koordinationspolymer ist in Abwesenheit der zunächst eingelagerten Kristallwassermoleküle stabil. Adsorptionsexperimente mit Methan ergaben, dass (21) ab einem Druck von 5 bar deutlich mehr Methan aufnehmen kann als Zeolith 5A, der die höchste Methan-Adsorptionskapazität aller Zeolithe hat.¹⁷⁾

Der chirale Ligand (22) reagiert mit Zinkionen zu einem homochiralen, offenen 2D-Netzwerk der Formel [Zn₃(μ_3 -O)L₆]_n•2• 2• H₃O⁺• 12 H₂O (24) (L = (22)) mit den dreikernigen Bausteinen (23). Das Koordinationspolymer (24) entsteht durch Vernetzung der Einheiten (23) über die Pyridylgruppen des Liganden; es werden allerdings nur drei der sechs Pyridylgruppen benötigt. Die übrigen drei Pyridylringe ragen in die chiralen 1D-Kanäle hinein und stehen dort als Ankergruppen für Substratmoleküle zur Verfügung. Die Kanäle haben die Form eines gleichseitigen Dreiecks mit ca. 13 Å Kantenlänge. Das Kanalvolumen beträgt etwa 47• % des Gesamtvolumens. Die poröse Struktur ist in Gegenwart von Lösungsmittel stabil. Die H₃O⁺-Kationen und die Kristallwassermoleküle können gegen andere Gastmoleküle austauscht werden. Die in Gleichung (1) gezeigte Umesterung kann in Gegenwart von (24) grössenselektiv in Bezug auf den eingesetzten Alkohol durchgeführt werden, was nahelegt, dass die Reaktion hauptsächlich in den Kanälen abläuft. Bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Alkohole sinkt die Raum-Zeit-Ausbeute. Bei Einsatz eines chiralen Alkohols (1-Phenyl-2-propanol) als Racemat wurde darüber hinaus ein geringfügiger Enantiomerenüberschuß (8• % ee) im

Produktester beobachtet. Beim Kationenaustausch H_3O^+ gegen $\text{D/L-}[\text{Ru}(2,2\text{-bipy})_3]^{2+}$ aus einer racemischen Mischung lagert sich bevorzugt die D-Form (66• % ee) an. Zwar sind die Enantiomerenüberschüsse noch gering, als entscheidend wurde aber eine erstmalige asymmetrische Induktion in einem Koordinationspolymer hervorgehoben.¹⁸⁾

Aus $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4+}$ -Clustern und $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ -Komplexen ist das poröse Koordinationspolymer (25) aufgebaut. Werden Pulverproben dieser Verbindung mit 3D-Gitter in Kontakt mit Lösungsmitteldämpfen gebracht, so können deutliche Farbveränderungen auftreten. So wird das orange Ausgangsmaterial z.B. mit THF rot-violett, mit n-Octanol violett und mit Diethylether blauviolett. Die Porosität des Gitters führt zu einer Größenselektivität gegenüber den Lösungsmittelmolekülen. Die Farbveränderung wird auf den Austausch der Aqualiganden an der Co_2 -Einheit gegen Lösungsmittel zurückgeführt. Gleichzeitig soll ein Wechsel von einer pseudo-oktaedrischen zu einer pseudo-tetraedrischen Koordinationssphäre stattfinden (Gleichung 2). Der Farbwechsel ist reversibel. Die Farbe des $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ -Komplexes kommt in einer Lösungsmittel-freien (wasserhaltigen) Atmosphäre erneut zum Vorschein.¹⁹⁾

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

- 1) S. Seidel, K. Seppelt, *Science* 2000, 290, 117.
- 2) Q. Xu, B. T. Heaton, C. Jacob, K. Mogi, Y. Ichihashi, Y. Souma, K. Kanamori, T. Eguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6862.
- 3) T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano, *Angew. Chem.* 2000, 112, 1094.
- 4) Q. Lu, J. H. Callahan, G. E. Collins, *Chem. Commun.* 2000, 1913.
- 5) T. E. Glass, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 4522.
- 6) K. J. Franz, N. Singh, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* 2000, 39, 2194.
- 7) N. A. Rakov, K. S. Suslick, *Nature* 2000, 406, 710.
- 8) E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* 2000, 112, 2563.
- 9) A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 3965.
- 10) T. Gunnlaugsson, D. A. Mac Donail, D. Parker, *Chem. Commun.* 2000, 93.
- 11) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* 2000, 112, 3422.
- 12) K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7921.
- 13) S. Zahn, J. W. Canary, *Science* 2000, 288, 1404.
- 14) D. K. Rittenberg, K. Sugiura, Y. Sakata, S. Mikami, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Adv. Mater.* 2000, 12, 126.
- 15) E. Coronado, J. R. Galan-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature* 2000, 408, 447.
- 16) M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1391.
- 17) S.-I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem.* 2000, 112, 2162.
- 18) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* 2000, 404, 982.
- 19) L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 2763.

Abb. 1. **Geruchs-Fingerabdruck. Jede Geruchsstoffmischung gibt mit der Metalloporphyrin-Matrix (links) ein charakteristisches Farbmuster (adaptiert aus Lit. 7) TPP = Tetraphenylporphyrin).**

Abb. 2. **Kanalstruktur in $[\text{CuSiF}_6(4,4'\text{-bipy})_2]$ (21) entlang der c-Achse (oben), b- oder a-Achse (unten), schematische Darstellung.**