

Koordinationschemie

◆ Die Koordinationschemie liegt im Trend: In vielen interdisziplinären Arbeiten spielen Koordinationsverbindungen eine Schlüsselrolle. Metallkomplexe finden Anwendung in so unterschiedlichen Disziplinen wie der bioanorganischen und medizinischen Chemie (siehe nachfolgenden Trendbericht), der Katalyse, der Sensorik, der supramolekularen Chemie sowie in porösen Feststoffen und schließlich in den Materialwissenschaften generell.

Ungewöhnliche Verbindungen

◆ In das Jahr 2003 fiel die Entdeckung eines paramagnetischen Zink(I)-Zentrums in einem mikroporösen Silicoaluminophosphat. Zink in der formalen Oxidationsstufe +I findet sich auch im Komplex $[\text{Cp}^*\text{ZnZnCp}^*]$ (1), ($\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$), der ersten Molekülverbindung mit einer Zn-Zn-Bindung, die spektroskopisch und strukturell charakterisiert wurde. Der zweikernige Komplex (1) entsteht bei der Umsetzung von Decamethylzincocen $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$ mit $[\text{ZnEt}_2]$.¹⁾ Überraschenderweise enthält (1) eine Zn-Zn-Bindung mit einem Abstand von 2,31 Å ohne unterstützende Brückenliganden. Die Autoren schließen aufgrund kristallographischer und spektroskopischer Befunde sowie von Folgereaktionen eine zweifach hydridverbrückte Spezies aus.

Anhand theoretischer Betrachtungen erkannten Jutzi und Mitarbeiter, dass das $[\text{Cp}^*\text{Si}]^+$ -Kation das stabilste Derivat des einfachsten Silyliumylidens HSi^+ sein sollte. Ausgehend von Decamethylsilicocen $[\text{Cp}^*_2\text{Si}]$ konnten sie in einer Neutralisationsreaktion mit $[\text{Cp}^*\text{H}_2]^+$ unter Bildung von zwei Äquivalenten Cp^*H das $[\text{Cp}^*\text{Si}]^+$ -Kation (2) in Form des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Salzes isolieren.²⁾ Über NMR-spektroskopische Indizien hinaus bewies die Einkristallröntgenstrukturanalyse die pentagonale Anordnung der Atome des Si-C-Gerüsts. Die Autoren betrachten das $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Si}]^+$ -

Kation (2) als den Ruhezustand für das „echte“, σ -gebundene Silyliumyliden-artige Kation $[(\eta^1\text{-Cp}^*)\text{Si}]^+$ und konnten ihre These durch Reaktivitätsstudien untermauern.

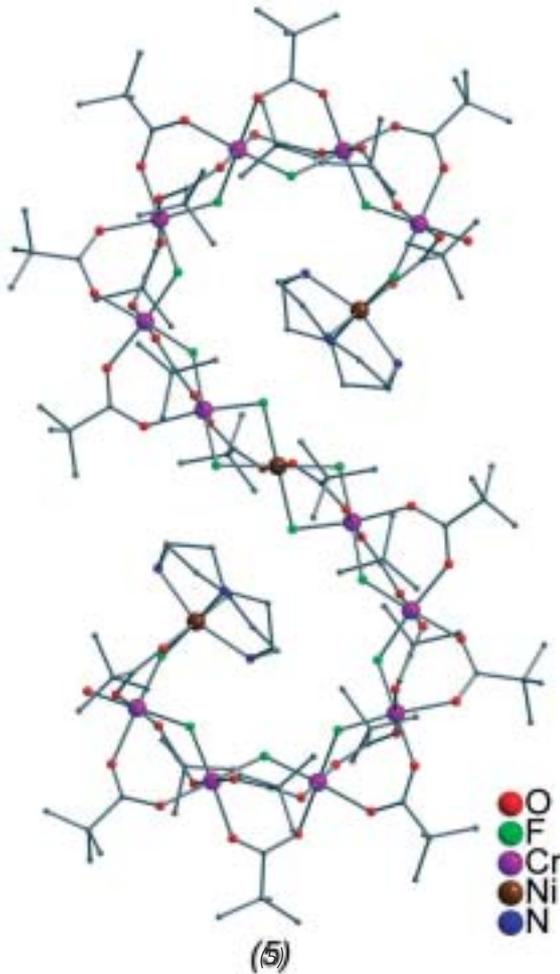
Komplex (3) ist das erste Beispiel für eine Verbindung mit $\text{Pt}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Einheit. Für ihre Stabilisierung sind zwei große Polyoxowolframat-Liganden notwendig.³⁾ Der kurze Pt-O-Abstand von 1,72 Å spricht für einen Oxo- statt einen Hydroxyliganden (typischer Abstand ca. 2,0 Å). Gestützt wird diese Zuordnung durch Einkristallneutronenbeugungsuntersuchungen. Späte Übergangsmetalle mit terminalen Oxoliganden sind selten, da die für diesen Koordinationsmodus typische π -Donor-Wechselwirkung durch die gefüllten d_π -Orbitale des Metalls repulsiv wirkt. Jedoch werden solche Einheiten als Intermediate in Katalyseprozessen in der Natur bis hin zur Oberflächenkatalyse diskutiert. Die Autoren schließen aus der Analyse der Elektronenabsorptionsspektren, dass die Stabilität dieser $\text{Pt}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Einheit auf einer effektiven Rückbindung der gefüllten Pt- π -Orbitale über die verbrückenden Sauerstoffatome in die leeren W- π -Orbitale der Polyoxowolframate beruht.

Ein linear koordinierender $\text{CO}_2^{\bullet-}$ -Ligand ($\eta^1\text{-OCO}$) liegt im Urankomplex (4) vor.⁴⁾ Ausgehend vom entsprechenden Uran(III)-Komplex und CO_2 vermuten Meyer et al., daß durch Elektronentransfer



Thorsten Glaser (Jahrgang 1970) studierte Chemie an der Ruhr-Universität Bochum und promovierte 1997 bei Karl Wieghardt.

Nach einem zweijährigen Postdoc-Aufenthalt bei Ed Solomon und Keith Hodgson an der Stanford University begann er 2000 bei Ekkehardt Hahn in Münster mit der Habilitation, die er 2004 abschloss. Seine Arbeiten zu Verbindungen mit ferromagnetischen Wechselwirkungen wurden mit dem ADUC-Jahrespreis 2002 für Habilitanden, der Werner-vonSiemens-Medaille und dem Nachwuchs-Forschungspreis 2004 der Universität Münster ausgezeichnet.



ein an Uran(IV) koordiniertes $\text{CO}_2^{\bullet-}$ -Radikalanion entstanden ist. Der Grund für die nahezu lineare U-O-C-O-Anordnung ist, so die Autoren, im sterischen Anspruch der großen Adamantylsubstituenten des Triazacyclononan-tris(phenolat)-Liganden zu suchen.

Die Reaktion von Nickelcarbonat, Cyclen (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan) und Chromfluorid in Pivalinsäure ergibt die wohl längste diskrete Koordinationskette der Welt. Die 15 Metallionen enthaltende Kette (5) nimmt eine S-Form an und hat an ihren Enden und in der Mitte jeweils ein Ni^{II} -Ion; dazwischen befinden sich Cr^{III} -Ionen.⁵⁾ Die bisher längste Kette enthielt den Autoren zufolge sieben Metallionen.

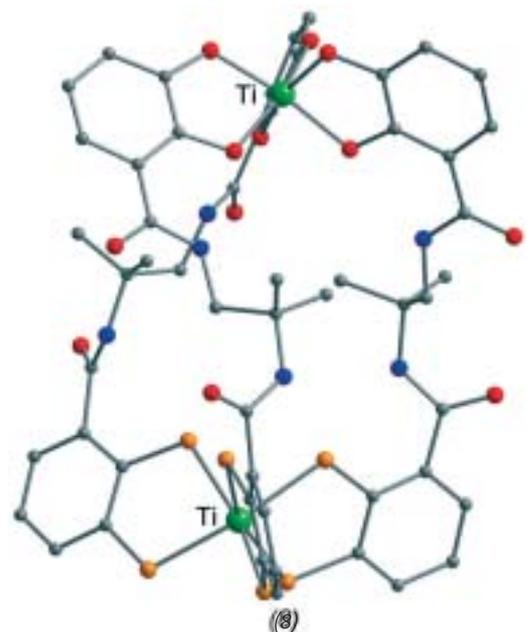
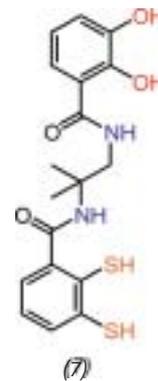
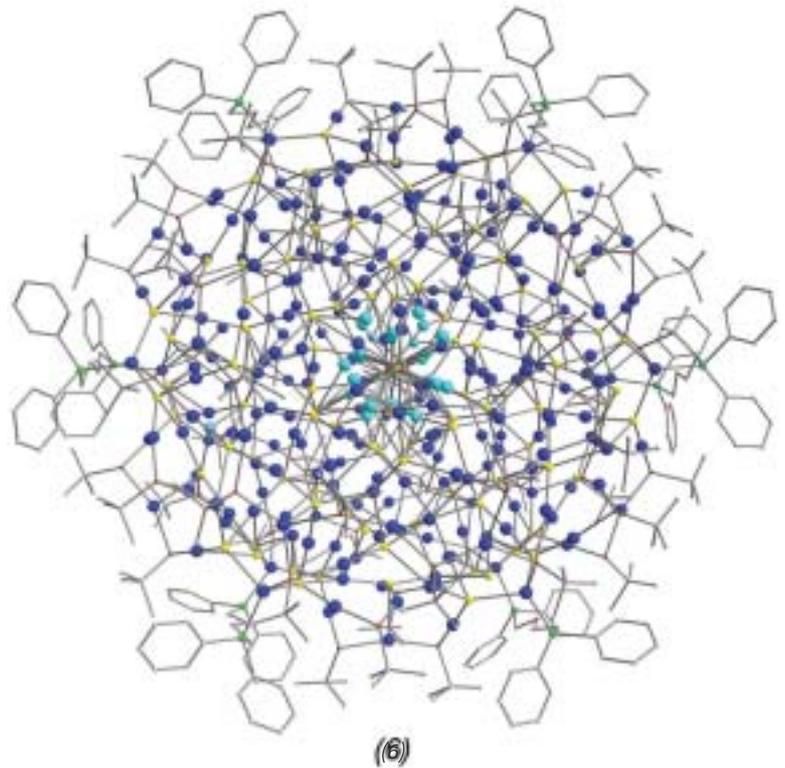
Wie groß kann ein Molekül werden? Neben nanometergroßen Oxomolybdaten⁶⁾ und metalloiden Clustern⁷⁾ loten Metallchalkogenide immer neue Grenzen aus. Fenske und Mitarbeiter synthetisierten nun mit

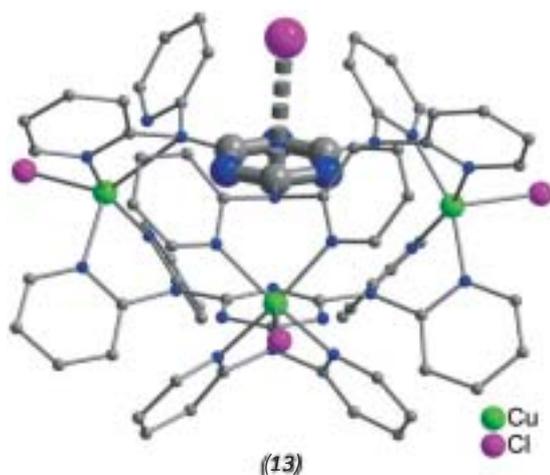
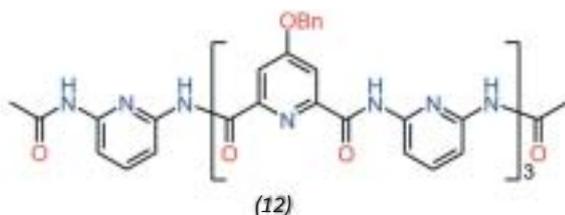
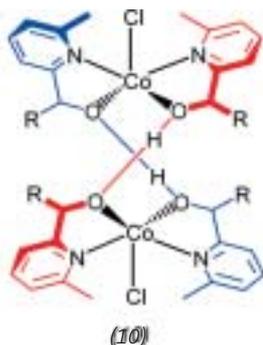
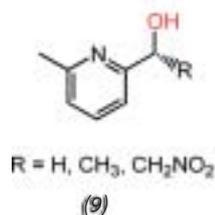
$[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{StBu})_{62}(\text{dppb})_6]$, (6), (dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan) einen sehr großen Komplex auf Silbersulfidbasis.⁸⁾ Das Innere von (6) stellt in diesem Fall keinen Ausschnitt aus der Struktur bekannter Ag_2S -Phasen dar.

Supramolekulare Koordinationschemie

◆ Ein besonderes Augenmerk gilt in der supramolekularen Koordinationschemie immer noch Metallhelicaten. Gewöhnlich dienen zur Herstellung zwei- oder dreisträngiger Helicate zweifach bidentate Liganden.

Hahn und Mitarbeiter haben nun den ersten zweifach bidentaten Liganden (7) mit einem gemischten Brenzcatechin/Benzoldithiol-Donorsatz synthetisiert.⁹⁾ NMR-spektroskopische Untersuchungen und die Röntgenstrukturanalyse des zweikernigen Titan(IV)-komplexes (8) des Liganden (7) zeigten, dass im





dreisträngigen Helicat die direktionalen Liganden ausschließlich parallel ausgerichtet sind: Die Bildung dieses Regioisomers führen die Autoren auf den sterischen Einfluß des unsymmetrischen Spacers zurück.

Einen Ansatz zur Darstellung von Übergangsmetall-Helicaten ohne kovalente Verknüpfung der Ligandenstränge haben Telfer und Mitarbeiter gewählt. Mit Liganden des Typs (9) konnten zweikernige Zweistrang-Helicat (10) isoliert werden, in denen die Ligandenstränge über Wasserstoffbrücken verknüpft sind.¹⁰⁾

Das Helicat mit den bisher wohl meisten Metallionen konnte mit dem Komplex (11) strukturell charakterisiert werden. In (11) sind sechs Cu^{II}-Ionen von zwei Strängen des Liganden (12) koordiniert.¹¹⁾

Nichtkovalente Wechselwirkungen aromatischer Ringe spielen eine zentrale Rolle in Selbsterkennungsprozessen biologischer wie auch artifizierlicher supramolekularer Systeme. Insbesondere Kationen- π -Wechselwirkungen elektronenarmer Kationen mit der π -Elektronenwolke aromatischer Ringe sind weitverbreitet. Die analoge Wechselwirkung mit Anionen scheint a priori dagegen repulsiv zu sein.

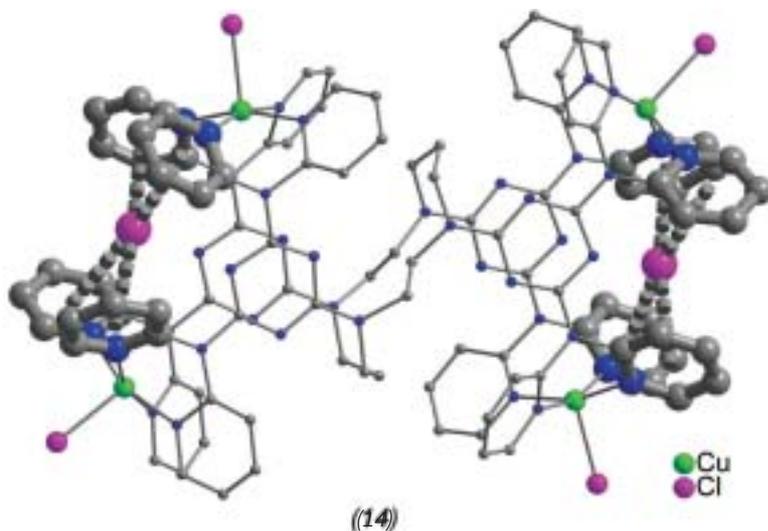
Strukturanalytisch gesichert sind nun zwei Beispiele für attraktive Wechselwirkungen von Heteroaromaten mit geringer π -Elektronen-

dichte und Chloridionen. In beiden Fällen handelt es sich um mehrkernige Kupferkomplexe mit triazin-haltigen Liganden. In Komplex (13) ist ein Chloridion nur 3,17 Å vom Triazinring entfernt.¹²⁾ Im Kupferkomplex (14) dagegen werden zwei Chloridionen von je vier koordinierten Pyridinringen regelrecht in die Zange genommen.¹³⁾ Die längeren Ring-Cl-Abstände von 3,47 bis 3,70 Å demonstrieren das geringere Elektronendefizit der Pyridinringe im Vergleich zum Triazinring.

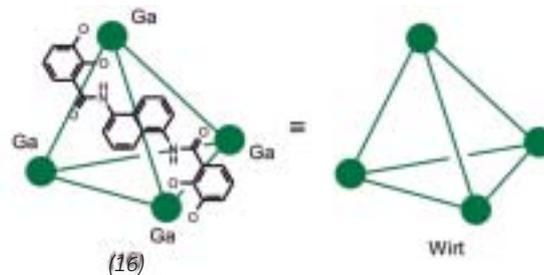
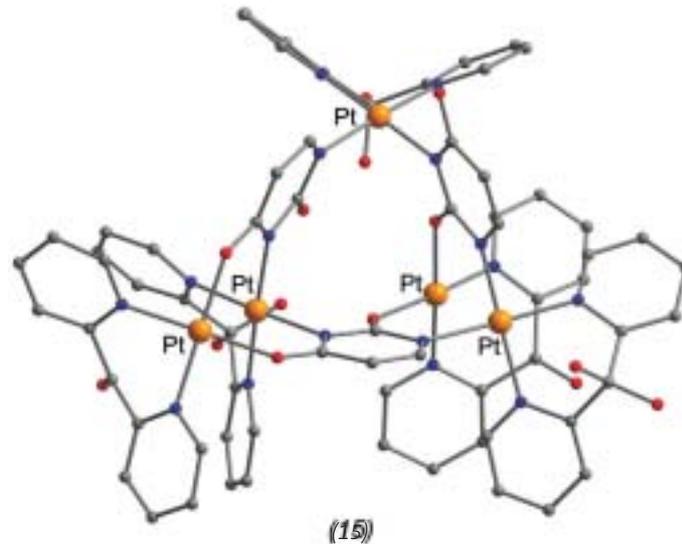
Das Potential makrocyclischer Metallkomplexe, kleine Moleküle form- und größenspezifisch zu binden, rückt für Anwendungen in der Katalyse, der Sensorik und in der molekularen Erkennung in den Mittelpunkt.

Ein neuer Typ von Metallocalixarenen mit einer immanenten Asymmetrie und mit funktionellen, für supramolekulare Wechselwirkungen mit Gästen geeigneten Gruppen in der Kavität konnte unter Verwendung von Cisplatin-Analoga mit tertiären Aminliganden und den Nucleobasen Uracil oder Thymin aufgebaut werden: [Pt₂(dpk)₂(dpkOH)₂X₃]⁴⁺ (15) mit dpk = 2,2'-Dipyridylketon und X = Uracilat oder Thyminat.¹⁴⁾ Die isotypen Pt₂-Komplexe können eine Reihe unterschiedlicher Anionen binden.

Supramolekulare Koordinationsverbindungen mit definierten Innen-



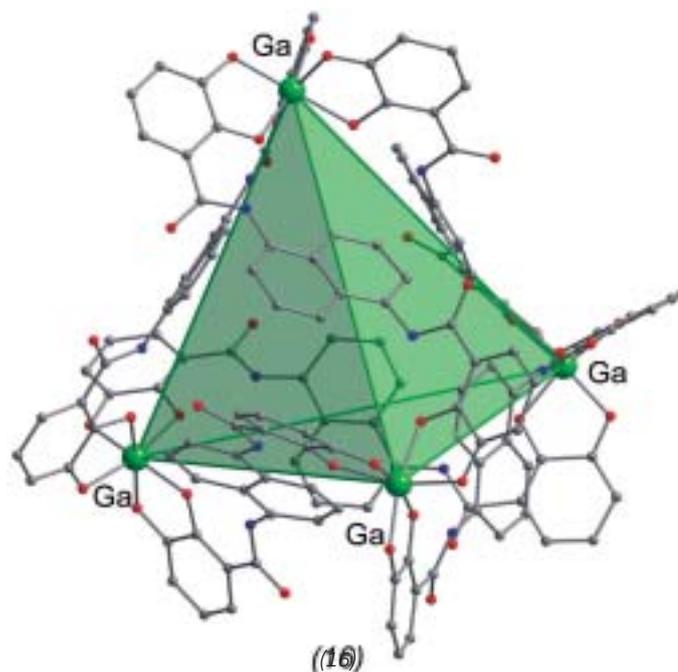
räumen haben Raymond, Bergman und Mitarbeiter zur Durchführung metallorganischer Reaktionen mit Größen- und Formselektivität genutzt.¹⁵⁾ Der für die Aufnahme von Kationen bekannte tetraedrische Wirt (16) diente zur Einkapselung des metallorganischen Komplexkations $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$, das C-H-Bindungen aktiviert. Die Umsetzung dieses Wirt-Gast-Komplexes mit Aldehyden in wässriger Lösung führt zur C-H-Aktivierung nur in den Fällen, in denen die Aldehyde aufgrund ihrer Form und Größe gemeinsam mit dem bereits vorhandenen Gast in das Innere des Wirtes passen. Konkurrenzexperimente schließen eine Reaktion außerhalb des Wirtes aus. Als supramolekularer Katalysator fungiert (16) bei der kationischen Aza-Cope-Umlagerung.¹⁶⁾ Mit enantiomerenreinem $\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$ - (16) gelingt die dynamische Racematspaltung des C-C-Kupplungsreagenz $[\text{Cp}^*\text{Ru}(2\text{-Ethylbutadien})]\text{Cl}$.¹⁷⁾

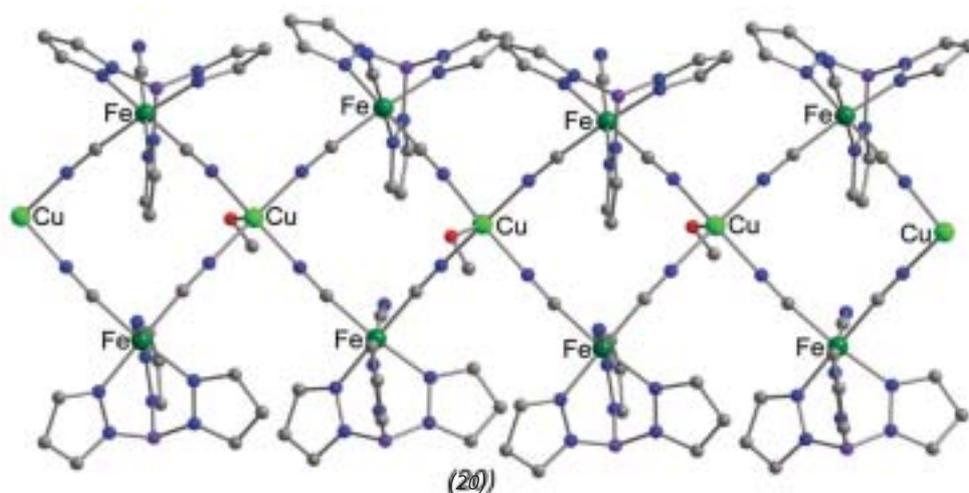
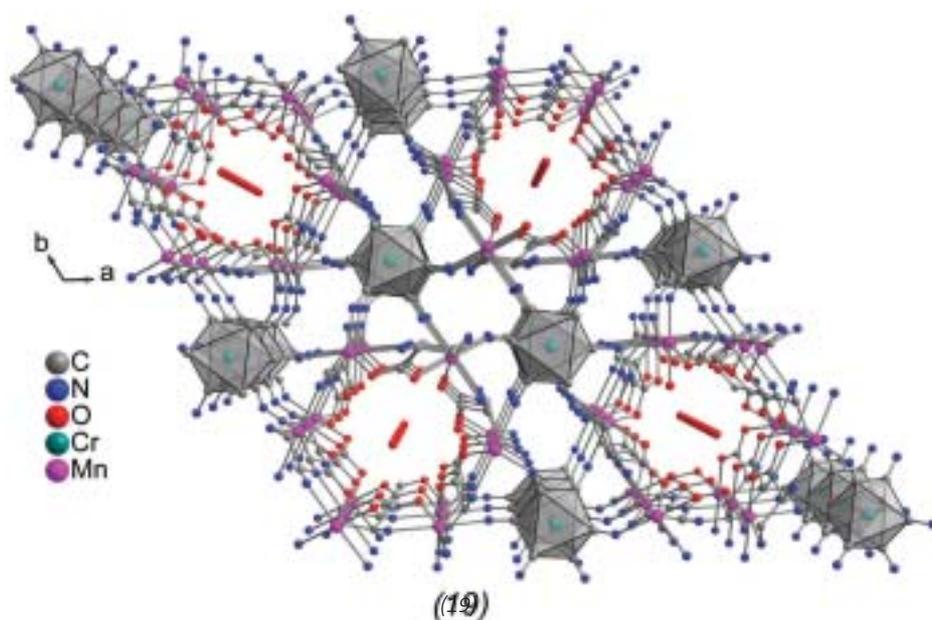
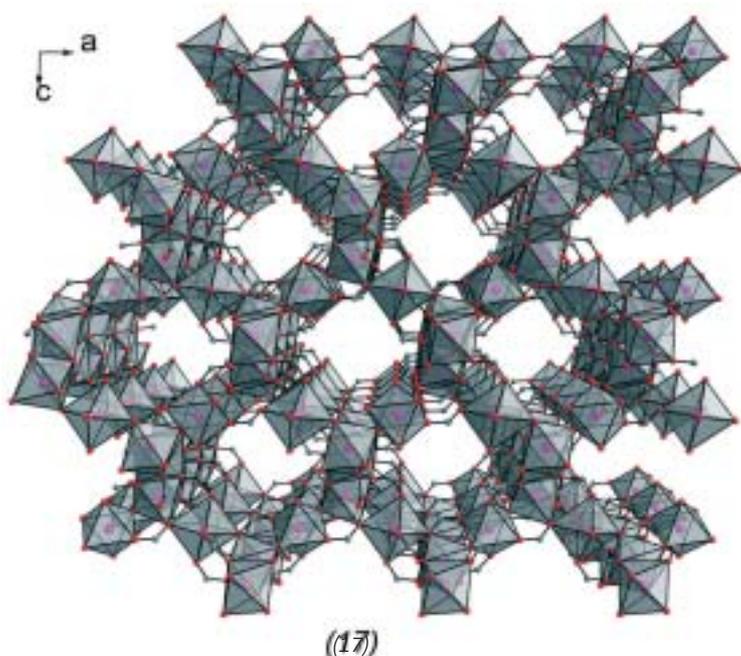


Koordinationspolymere/ poröse Netzwerke

◆ Die Zahl der Veröffentlichungen, die sich mit der Synthese von Koordinationspolymeren und metalloorganischen Netzwerken (ein schnell misszuverstehender Begriff!) und der Untersuchung ihrer Eigenschaften beschäftigen, nimmt exponentiell zu. Diese Verbindungen interessieren in Hinblick auf Porosität und somit Gasspeichervermögen, heterogene Katalyse, Sensorik sowie optische und magnetische Eigenschaften. Zur Synthese werden zwei Ansätze verfolgt. Kleine, flexible Liganden führen unter zumeist solvothermalen Bedingungen zu Festkörpern mit oft überraschenden Strukturen. Der zweite Ansatz besteht in der Verwendung von mehrzähligen Liganden mit einem relativ starren Gerüst. Hier ist von einer definierten Anordnung der Metallatome im Produkt auszugehen.

Ein Beispiel für den ersten Ansatz ist die Umsetzung von Mangan(II)-chlorid mit Ameisensäure in einer Diethylformamid/Dioxan-Mischung





unter solvothermalen Bedingungen.¹⁸⁾ Es entsteht $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 1/3$ Dioxan, $((17) \cdot 1/3 \text{Dioxan})$, ein 3D-Netzwerk mit idealisierter Diamantstruktur. Die adamantanartigen Hohlräume (5,5 Å Durchmesser) sind mit Lösungsmittelmolekülen besetzt und entlang der b-Achse über 4,5 Å weite Fenster zu 1D-Kanälen verbunden. Durch Entfernung der Lösungsmittelmoleküle entsteht ein weiterhin kristallines, poröses Netzwerk, das selektiv H_2 und CO_2 , aber nicht N_2 , Ar und CH_4 adsorbiert. (17) nimmt mehr H_2 auf als jeder Zeolith und zeigt die höchste bekannte Oberflächenbelegung.

Das poröse metallo-organische Netzwerk $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2$ (18) zeigt eine Hysterese in der H_2 -Adsorption: Bei Verringerung des H_2 -Druckes tritt fast keine Desorption auf.¹⁹⁾ Die Autoren spekulieren über eine H_2 -Adsorption bei hohen Drücken und H_2 -Lagerung bei niedrigen Drücken.

Ein 3D-Koordinationspolymer aus chiralen tripelhelicalen Strängen unter Verwendung enantiomerenreiner D- oder L-Aminoalanin-Liganden liegt in (19) vor. Die 1D-Helicate werden über Hexacyanochromat-Einheiten verbrückt, wodurch eine ferrimagnetische Ordnung unterhalb von 35 K resultiert.²⁰⁾ Die Kombination von magnetischer Ordnung und Chiralität ist ein Ansatz zur Erzeugung interessanter Materialeigenschaften wie des magnetochiralen Dichroismus.

Das 1D-Koordinationspolymer (20) zeigt das bisher seltene Verhalten eines Einzelkettenmagneten. Derartige Verbindungen zeigen wie Einzelmolekülmagnete keine magnetische Ordnung, sondern eine langsame Relaxation der Magnetisierung. Für (20) wurde eine hohe Blocktemperatur von 6K bestimmt und eine Hysterese in der Magnetisierung bei 1,8K gefunden.²¹⁾

Thorsten Glaser
Institut für Anorganische
und Analytische Chemie
Universität Münster
tglaser@uni-muenster.de

- 1) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* 2004, 305, 1136–1138.
- 2) P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Science* 2004, 305, 849–851.
- 3) T. M. Anderson, W. A. Neiwert, M. L. Kirk, A. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, D. G. Musaev, K. Morokuma, R. Cao, C. L. Hill, *Science* 2004, 306, 2074–2077.
- 4) I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* 2004, 305, 1757–1759.
- 5) S. L. Heath, R. H. Laye, C. A. Muryn, N. Lima, R. Sessoli, R. Shaw, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* 2004, 116, 6258–6261.
- 6) A. Müller, D. Rehder, E. T. K. Haupt, A. Merca, H. Bögge, M. Schmidtman, G. Heinze-Brückner, *Angew. Chem.* 2004, 116, 4566–4570.
- 7) a) J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 2004, 116, 306–309;
b) J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 2004, 116, 3248–3252.
- 8) D. Fenske, C. Persau, S. Dehnen, C. E. Anson, *Angew. Chem.* 2004, 116, 309–313.
- 9) F. E. Hahn, C. Schulze Isfort, T. Pape, *Angew. Chem.* 2004, 116, 4911–4915.
- 10) S. G. Telfer, T. Sato, R. Kuroda, *Angew. Chem.* 2004, 116, 591–594.
- 11) V. Maurizot, G. Linti, I. Huc, *Chem. Commun.* 2004, 924–925.
- 12) S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4508–4509.
- 13) P. D. Hoog, P. Gamez, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Angew. Chem.* 2004, 116, 5939–5941.
- 14) M. J. Rauterkus, B. Krebs, *Angew. Chem.* 2004, 116, 1321–1324.
- 15) D. H. Leung, D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* 2004, 116, 981–984.
- 16) D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* 2004, 116, 6916–6919.
- 17) D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3674–3675.
- 18) D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 32–33.
- 19) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* 2004, 306, 1012–1015.
- 20) H. Imai, K. Inoue, K. Kikuchi, Y. Yoshida, M. Ito, T. Sunahara, S. Onaka, *Angew. Chem.* 2004, 116, 5736–5739.
- 21) S. Wang, J.-L. Zuo, S. Gao, Y. Song, H.-C. Zhou, Y.-Z. Zhang, X.-Z. You, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8900–8901.