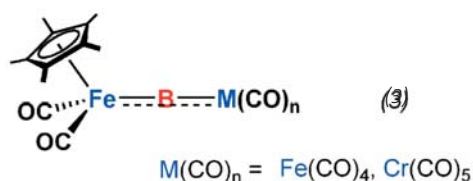
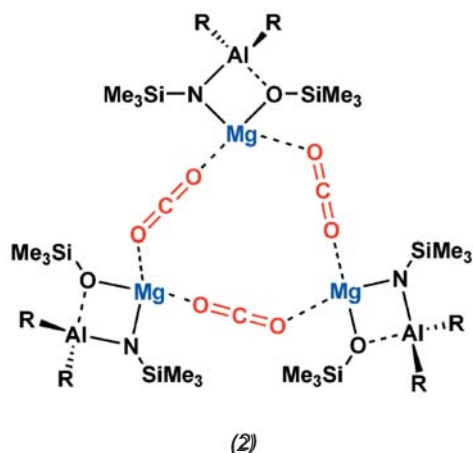
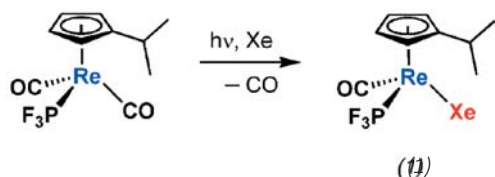


Koordinationschemie

◆ Die Koordinationschemie bleibt Querschnittsdisziplin. Klassische Arbeitsfelder wie Katalyse, Aktivierung kleiner Moleküle, Radikalchemie und verbrückende Liganden erhalten im Jahr 2005 neue Impulse. Weiterhin im Trend liegt der Einsatz von Metallkomplexen in Sensorik und Materialwissenschaften. Lumineszenzverhalten, photochemische Schlüsselschritte und molekulare Schaltprozesse gewinnen zunehmend an Bedeutung.¹⁾



Ungewöhnliche Verbindungen

◆ Aus der Vielzahl an Arbeiten zu Metallkomplexen mit außergewöhnlichen Bindungsverhältnissen können nur wenige exemplarisch herausgegriffen werden.

Die Edelgaschemie liegt weiterhin im Trend. Ein neutraler organometallischer Rhenium(I)-Komplex mit elementarem Xenon als Ligand (1) ist durch UV-Photolyse von $[Re(iPrCp)(CO)_2PF_3]$ in flüssigem Xenon zugänglich ($iPrCp$ = Isopropylcyclopentadienyl).²⁾ Die mittlere Verweildauer des Xe-Liganden von mindestens 27 ms bei $-110^\circ C$ macht (1) bereits so stabil, daß sich die Eigenschaften der Re-Xe-Bindung vollständig durch IR- und NMR-Spektroskopie (^{129}Xe , ^{31}P und ^{19}F) ermitteln lassen.

Nahezu linear verbrückende CO_2 -Liganden liegen in den Al-Mg-Komplexen (2) vor.³⁾ Die O-C-O-Bindungswinkel der hier erstmals beschriebenen $\mu-O_2C$ -Einheiten liegen zwischen 170 und 175° und sprechen für eine sp -Hybridisierung am Kohlenstoffatom. Auch die C-O-Bindungslängen liegen mit $1,15$ bis $1,23 \text{ \AA}$ in der Größenordnung der Werte von freiem Kohlendioxid. Die Verbindungen (2) werden bei Raumtemperatur durch Einleiten von CO_2 in eine Mischung aus $[Mg(NSiMe_3)_2]_2$ und AlR_3 ($R = Me, Et$) in THF erhalten.

Neuigkeiten gibt es auch bei der strukturellen Charakterisierung von Peroxokomplexen zu vermelden.⁴⁾ Im ersten Übergangsmetallkomplex mit μ_6 -verbrückendem Peroxidliganden liegt eine zentrale $Ni_6(O_2)$ -Untereinheit vor. Die O-O-Bindungslänge des im oktaedrischen Nickelkäfig eingeschlossenen Liganden befindet sich mit $1,46 \text{ \AA}$ am unteren Ende der Skala und wird von den Autoren als überwiegend ionische Ni-O-Wechselwirkung interpretiert.

Zweikernkomplexe mit Bor als linear verbrückendem Liganden (3) entstehen bei der Reaktion von $[Fe(BCl_2)\eta^5-(C_5Me_5)(CO)_2]$ mit Carbonylmetallaten.⁵⁾ Die Verbindungen (3) sind die ersten Beispiele,

in denen das Element Bor ausschließlich in klassischer Weise an Übergangsmetalle gebunden ist. Strukturdaten und Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen sprechen für deutliche π -Wechselwirkungen innerhalb beider Metall-Bor-Bindungen.

Über die Koordinationssphäre von Aluminiumionen in neutraler wäßriger Lösung ist bisher erstaunlich wenig bekannt. Kinetische Untersuchungen zum Protonen- und Wasseraustausch an aquatisierten Al^{3+} -Ionen weisen nun darauf hin, daß die vorherrschende Spezies im bio- und geochemisch relevanten pH-Bereich von 4 bis 7 überraschenderweise die Zusammensetzung $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$ hat; Aluminium ist dabei fünffach koordiniert.⁶⁾

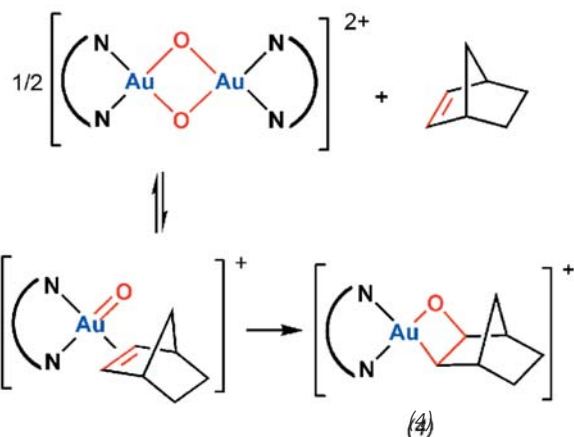
Katalyse

◆ Besondere Aufmerksamkeit verdienen nach wie vor die aktuellen Ergebnisse zur Katalyse mit Goldverbindungen. Spektakulär ist die Isolierung und Charakterisierung von reaktiven Zwischenstufen der durch Gold(III)-Komplexe vermittelten Oxidation von Olefinen.^{7a)} Ausgehend von einem Bis(μ -oxo)-verbrückten Dimer führt die Umwandlung von Norbornen in das entsprechende Epoxid zunächst zum einkernigen Olefinkomplex, der dann weiter zum Auraoxetan (4) reagiert. In vielen anderen goldkatalysierten Systemen bleibt die Oxida-



Günther Knör (Jahrgang 1965) studierte Chemie in Regensburg, wo er 1994 bei Arnd Vogler promovierte. Auslandsaufenthalte führten

nach Bologna (Vincenzo Balzani) und zum Royal Institute of Technology in Stockholm (Björn Åkermark). Nach der Habilitation an der Universität Regensburg (2001) und einer Gastprofessur in Wien vertritt er seit 2004 eine Professur für Anorganische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Er ist Mitglied im Vorstand der Fachgruppe Photochemie der GDCh. Seine Forschungsinteressen sind Koordinationschemie, Photochemie, Lumineszenz und Katalyse.



tionsstufe der aktiven Spezies aber weiterhin unklar, da entsprechende Umsetzungen häufig sowohl durch Gold(I) als auch durch Gold(III) katalysiert werden.^{7b)}

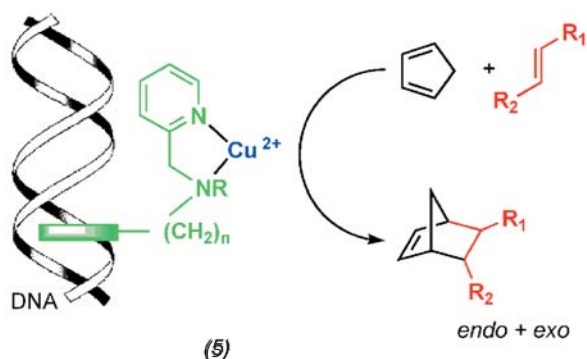
Enantioselektive Katalyse unter Verwendung der DNA-Doppelhelix als Quelle chiraler Information [nicht zu verwechseln mit DNA-Katalyse, vgl. A. Peracchi, *ChemBioChem* 2005, 6, 1316–1322] stellen Roelfes und Feringa vor.⁸⁾ Dabei kommen einfache achirale Chelatliganden zum Einsatz, die sich über einen potentiell intercalierenden Substituenten nichtkovalent an Nucleinsäuren binden lassen (5). Durch Zugabe von Kupfer(II)-Salzen in situ kommt es so in wässriger Lösung zu Lewis-Säure-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen, die in Gegenwart von DNA zu signifikanten Enantiomerenüberschüssen führen. In den bevorzugt gebildeten *endo*-Diels-Alder-Produkten werden bis 53% *ee*, in *exo*-Produkten bis 90% *ee* erreicht.

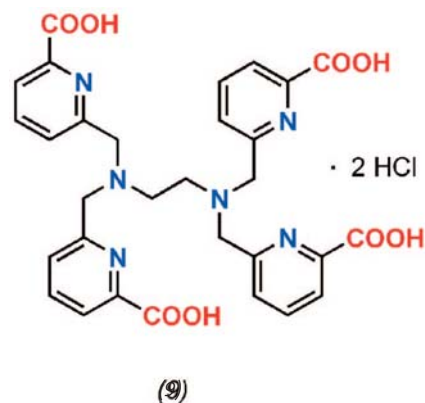
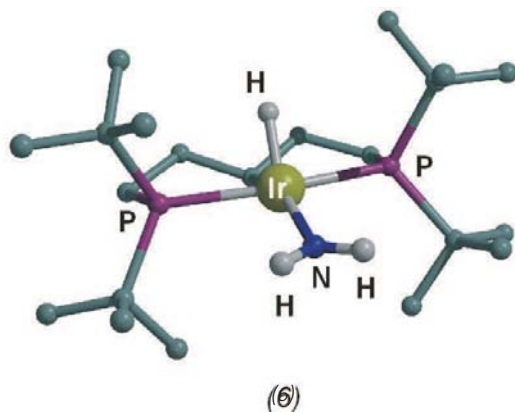
Die Kombination von chiralen Ruthenium-Homogenkatalysatoren mit Fe₃O₄-Nanopartikeln eröffnet möglicherweise vielversprechende

Perspektiven für die Synthese von Feinchemikalien mit asymmetrischer Hydrierung.^{9a)} Durch die Verknüpfung mit dem Eisenoxid lassen sich die so immobilisierten Metallkomplexe sehr leicht mit einem Permanentmagneten aus der Reaktionslösung wiedergewinnen. Ein entsprechendes Konzept mit γ-Fe₂O₃-modifizierten Palladiumkatalysatoren für C-C-Kupplungen beschreiben auch Gao et al.^{9b)}

Aktivierung kleiner Moleküle

◆ Entscheidende Fortschritte hat die N-H-Bindungsaktivierung gemacht. Die Bildung von Amminkomplexen (A. Libavius, 16. Jhdt.) zählt zu den ersten wissenschaftlich dokumentierten Beobachtungen von Koordinationsverbindungen. Neben diesem klassischen Bindungsverhalten des NH₃-Liganden in Metallkomplexen des Typs L_nM-NH₃ wird nun erstmals auch die Reaktion zu einem stabilen einkernigen Amido-Hydrido-Komplex der Zusammensetzung L_nM(NH₂)(H) beschrieben.¹⁰⁾ Die Verbindung (6) bildet



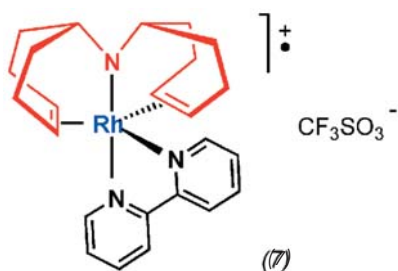


sich bei Raumtemperatur in Lösung durch Umsetzung von Ammoniak mit einem Iridium-Olefinkomplex mit dreizähligem, aliphatischen Pinzettenliganden. Als Schlüsselschritt steht die oxidative Addition des NH_3 -Moleküls an eine koordinativ ungesättigte Iridium(I)-Zwischenstufe zur Diskussion.

Ähnliche oxidative Additionen von C-H-, H-H-, Si-H- oder B-H-Bindungen spielen eine herausragende Rolle in der homogenen Katalyse. Auf Impulse für die Entwicklung katalytischer C-N-Kupplungen mit Ammoniak als Substrat darf man also gespannt sein.

Koordinierte Radikale

◆ Ein durch Komplexierung stabilisiertes Aminylradikal $\text{R}_2\text{N}^\bullet$ ($\text{R} = 5\text{-H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl}$) haben Büttner, Grützmacher, et al. dargestellt.¹¹⁾ Die kationische Rhodiumverbindung (7) ist durch Röntgenstrukturanalyse und hochauflöste EPR-Methoden charakterisiert. Spektroskopische Messungen rechtfertigen eine Formulierung als Aminyl-Rhodium(I)- und nicht als Amido-Rhodium(II)-Spezies. Auch quantenchemische Rechnungen un-



terstützen dieses Bild (57% des ungepaarten Spins sind demnach am Stickstoffatom lokalisiert). Die verstärkte Suche nach nucleophilen Aminylradikalen in biologischen Systemen drängt sich nun auf.

Der zweikernige Kupferkomplex (8) gilt als erste Koordinationsver-

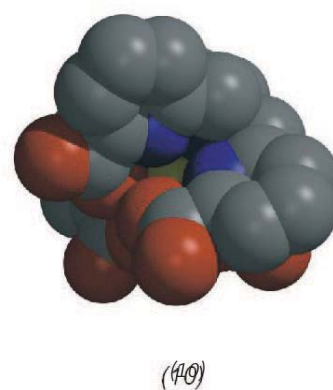


bindung mit μ -verbrückendem Phenoxylradikal.¹²⁾ Anhand der EPR-Resultate werden die Spins der beiden Kupfer(II)-Zentren und des koordinierten Radikals als ferromagnetisch gekoppelt ($S = 3/2$) beschrieben. Auch hier könnten durchaus natürliche Vorbilder mit Tyrosylradikalen existieren.

Zudem wird über unkonventionelle gemischtvalente Metallkomplexe mit Radikalanion-Brückenliganden berichtet.¹³⁾ Die diamagnetischen Verbindungen werden aus einfachen Ruthenium(II)-Einheiten und $\text{L} = 2,2'\text{-Azobipyridin}$ erhalten. Sie zeigen starke antiferromagnetische Kopplung und sind gemäß Struktur, Spektroskopie und DFT-Rechnungen als $(\text{Ru}^{2.5})(\mu\text{-L}^{\bullet-})(\text{Ru}^{2.5})$ -Systeme zu formulieren.

Lumineszenz und Photochemie

◆ Elektronisch angeregte Koordinationsverbindungen spielen in interdisziplinären Arbeiten nicht selten eine Schlüsselrolle. Lumineszierende Metallkomplexe sind aus der Sensorik und der bioanalytischen Chemie nicht mehr wegzudenken. Einen wichtigen Fortschritt für den Einsatz von Lanthanoidemittern in wässriger Lösung markiert der zehnfach koordinierende Ligand (9).¹⁴⁾ Wie für den Europium(III)-Komplex (10) gezeigt, wird das Zentralatom vollständig von den Solvensmolekülen abgeschirmt. Dies führt zu einer deutlich verbesserten Stabilität und Lumineszenz-Quantenausbeute.



Die Effizienz von organischen Leuchtdioden kann durch Dotierung mit phosphoreszierenden Metallkomplexen optimiert werden. Eines der seltenen Beispiele für einen Triplettmitter mit ligandenzentrierter Phosphoreszenz im blau-grünen Spektralbereich stellen Osawa und Mitarbeiter vor.¹⁵⁾ Durch Koordina-

tion von Gold(I) wird die Phosphoreszenz eines Phenanthrylphosphin-Liganden bei Raumtemperatur in Lösung induziert.

Photochemische Prozesse haben ein sehr breites Anwendungspotential. Neben präparativen Aspekten [vgl. auch Trendbericht „Organische Chemie“, diese *Nachrichten*, S. 241] dient Licht in zunehmendem Maße auch zur Kontrolle der Funktion von Systemen auf molekularer Ebene. Zwei Beispiele belegen diesen anhaltenden Trend: Die Stereoselektivität von katalytischen Prozessen kann reversibel durch Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen beeinflusst werden.¹⁶⁾ Aus der Kombination einer photochromen 1,2-Dithienylethen-Untereinheit mit Oxazolin-Substituenten (11) resultiert ein schaltbares Ligandensystem, über das sich die Enantioselektivität von Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen steuern lässt.



Ein reversibler Spinübergang ($HS \leftrightarrow LS$) kann bereits bei Raumtemperatur in Verbindungen des Typs $[Fe(Pyrazine)\{Pt(CN)_4\}]$ (12) durch einzelne ns-Laserpulse ausgelöst werden.^{17a)} Dieses Phänomen lässt sich durch einen lichtinduzierten Phasenübergang interpretieren. Mögliche Anwendungen als optische Schalter und Speichermaterialien werden vorgeschlagen.^{17b)}

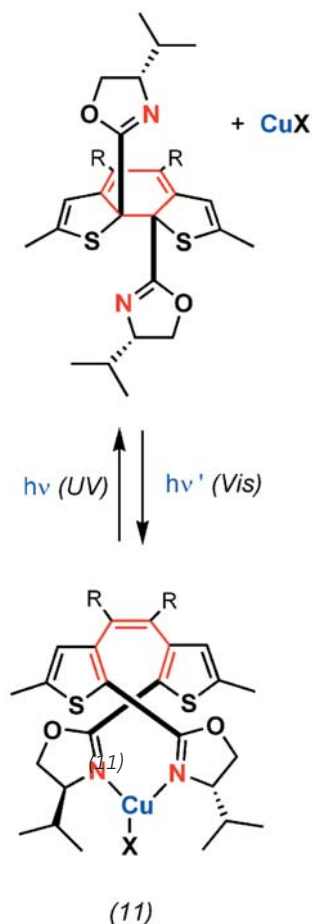
Koordinationspolymere/ poröse Käfigmoleküle

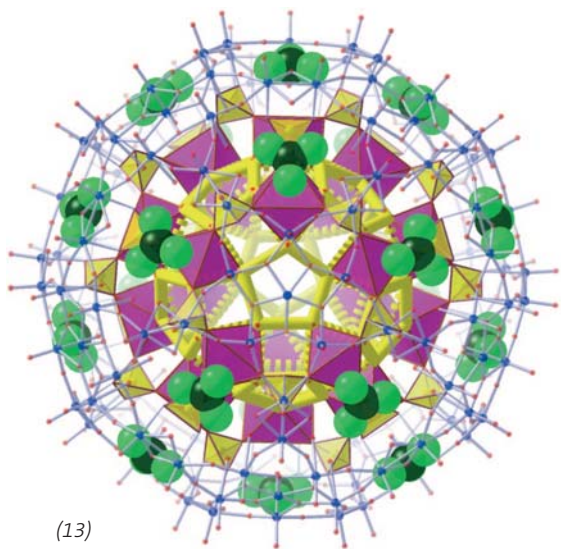
◆ Supramolekulare Koordinationschemie und die Steuerung von Materialeigenschaften liegen immer noch im Trend, wie einige repräsentative Beispiele zeigen.

Ein strukturell charakterisiertes 1D-Koordinationspolymer mit dem noch immer sehr seltenen Verhalten eines Einzelkettenmagneten stellen Gatteschi et al. vor.¹⁸⁾ Die Verbindung auf Lanthanoidbasis zeigt, wie auch für Einzelmolekülmagnete beobachtet, eine langsame Relaxation der Magnetisierung und Hysterese unterhalb von 3 K.

Die „Oberflächen-Koordinationschemie“ zielt auf die Synthese von 2D-Gitterkomplexen mit relativ gut definierten Nanoporen.¹⁹⁾

Bei 3D-Koordinationspolymeren stößt neben der Suche nach porösen Netzwerken vor allem der Aufbau von helicalen Strukturen auf anhal-





(13)

tendes Interesse. Ein ungewöhnliches Beispiel für einen reversibel schaltbaren Sol-Gel-Phasenübergang mit raschem Konformationswechsel zwischen einer gefalteten helicalen Struktur und ungefalteten Ketten beschreiben Lee et al.²⁰⁾

Eine sphärische Polyoxomolybdat-Kapsel (13) mit reversibel verschließbaren Poren präsentieren Müller und Mitarbeiter.²¹⁾ Die Struktur enthält 20 {Mo₉O₉}-Untereinheiten, die ähnlich wie Kronenether protonierte Harnstoffmoleküle (C schwarz, N/O grün) als Gast aufnehmen können. In Gegenwart von Metallkationen wie Ca²⁺ kommt es zur Lockerung dieser Wechselwirkung, und die Metallionen können durch die offenen Poren eindringen.

Günther Knör

Institut für Anorganische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg

- 1) Wesentliche Aspekte der Koordinationschemie mit Bezug zu den Lebenswissenschaften finden sich auch im nachfolgenden Trendbericht „Bioanorganische Chemie“, diese Nachrichten, S. 320.
- 2) G. E. Ball, T. A. Darwish, S. Geftakis, M. W. George, D. J. Lawes, P. Portius, J. P. Rourke, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2005, 102, 1853–1858.
- 3) C.-C. Chang, M.-C. Liao, T.-H. Chang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Angew. Chem. 2005, 117, 7584–7586.
- 4) E. J. Brown, A.-K. Duhme-Klair, M. I. Elliott, J. E. Thomas-Oates, P. L. Timmins, P. H. Walton, Angew. Chem. 2005, 117, 1416–1419.
- 5) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, Angew. Chem. 2005, 117, 1685–1688.
- 6) T. W. Swaddle, J. Rosenqvist, P. Yu, E. Bylaska, B. L. Phillips, W. H. Casey, Science 2005, 308, 1450–1453.
- 7) a) M. A. Cinellu, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, Angew. Chem. 2005, 117, 7052–7055. b) A. S. K. Angew. Chem. 2005, 117, 7150–7154.
- 8) G. Roelfes, B. L. Feringa, Angew. Chem. 2005, 117, 3294–3296.
- 9) a) A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 12486–12487. b) P. D. Stevens, G. Li, J. Fau, M. Xen, Y. Gao, Chem Commun. 2005, 4435–4437.
- 10) J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, Science 2005, 307, 1080–1082.
- 11) T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, Science 2005, 307, 235–238.
- 12) F. Michel, S. Torelli, F. Thomas, C. Duboc, C. Philouze, C. Belle, S. Hamman, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre, Angew. Chem. 2005, 117, 442–445.
- 13) B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim, Angew. Chem. 2005, 117, 5800–5803.
- 14) N. Chatterton, Y. Bretonnière, J. Pécaut, M. Mazzanti, Angew. Chem. 2005, 117, 7767–7770.
- 15) M. Osawa, M. Hoshino, M. Akita, T. Wada, Inorg. Chem. 2005, 44, 1157–1159.
- 16) D. Sud, T. B. Norsten, N. R. Branda, Angew. Chem. 2005, 117, 2055–2057.
- 17) a) S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J. McGarvey, A. Boussekou, Angew. Chem. 2005, 117, 4137–4141. b) Zu photomagnetischen Effekten vgl. auch A. Dei, Angew. Chem. 2005, 117, 1184–1187.
- 18) L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, Angew. Chem. 2005, 117, 5967–5971.
- 19) Vgl. M. Ruben, Angew. Chem. 2005, 117, 1620–1623.
- 20) H.-J. Kim, J.-H. Lee, M. Lee, Angew. Chem. 2005, 117, 5960–5964.
- 21) A. Müller, L. Toma, H. Bögge, C. Schäffer, A. Stammler, Angew. Chem. 2005, 117, 7935–7939.

Bioanorganische Chemie

◆ Die bioanorganische Chemie im Jahr 2005 prägten Untersuchungen an hochvalenten Eisen(IV)-Verbindungen in Modellsystemen und Enzymen und den Vergleich der Reaktivität dieser Spezies in Häm- und Nicht-Häm-Komplexen, wie eine Flut von hochrangigen Publikationen beweist. Daneben waren Übergangsmetallkomplexe mit Radikalen, die Stickstoff-Fixierung und Modellkomplexe für hydrolytische Enzyme wichtige Themen. Auch die Kristallographie an Enzymen hat wieder für einige Höhepunkte gesorgt.

Strukturen von Kupferproteinen

◆ Der Gruppe von Amy Rosenzweig ist es gelungen, die Kristallstruktur der membrangebundenen Methan-Monooxygenase (pMMO) zu lösen.¹⁾ Dieses Enzym ist in der Lage, bei Raumtemperatur Methan zu Methanol zu oxidieren und hat daher auch eine hohe industrielle Relevanz. Das Protein verfügt, wie in Abbildung 1 gezeigt, über drei Metallzentren (a bis c) in jeder Untereinheit. Das katalytisch aktive Zentrum entspricht wahrscheinlich entweder dem zweikernigen (b) oder dem einkernigen Typ-2-Kupferkomplex (a) – die Kristallstruktur lässt hier noch keine eindeutige Aussage zu. Daneben ist auch noch Zink vor-



Nikolai Lehnert, Jahrgang 1969, hat in Düsseldorf Chemie studiert und in Mainz im Arbeitskreis von Philipp Güthlich bei Felix Tuzcek über Modell-

komplexe für die Stickstoff-Fixierung promoviert (1999). Als Postdoktorand bei Edward I. Solomon (Stanford University) beschäftigte er sich mit Modellsystemen für Nicht-Häm-Eisenenzyme. Seit 2001 ist er an der Universität Kiel als Habilitand bei Felix Tuzcek tätig, wo er sich mit Modellsystemen für denitrifizierende Enzyme beschäftigt, speziell mit Porphyrineisen-Nitrosyl-Komplexen. Ende 2005 wurde sein Habilitationsverfahren eröffnet.