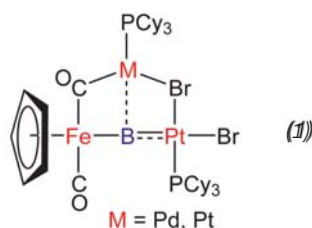


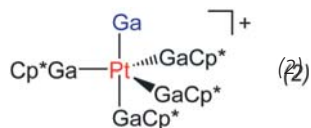
## Koordinationschemie

### Ungewöhnliche Bindungssituationen

◆ War es Braunschweig und Mitarbeitern 2005 gelungen, zwei Metallkomplexfragmente („M“) an ein „nacktes“ Bor („BM<sub>2</sub>“) zu binden, konnten sie letztes Jahr noch „eins draufsetzen“: das BM<sub>3</sub>-System (1)



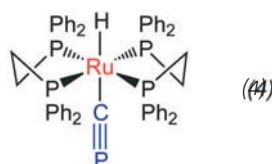
lässt sich am besten als Metall-Base-stabilisierter Metalloborylenkomplex beschreiben; eine stabilisierende Wirkung haben dabei der verbrückende Carbonyl- und der Bromoligand.<sup>1)</sup> Ein Galliumatom konnten Fischer und Mitarbeiter mit Hilfe von [Ga<sub>2</sub>Cp\*][BAr<sup>F</sup>] als Ga<sup>+</sup>-Quelle terminal an Platin koordinieren. In dem leicht verzerrt trigonal-bipyridalen [GaPt(GaCp\*)<sub>4</sub>] (2) wirkt



Ga<sup>+</sup> als σ- und π-Acceptor, das Pt-Fragment [Pt(GaCp\*)<sub>4</sub>] als Donor.<sup>2)</sup>

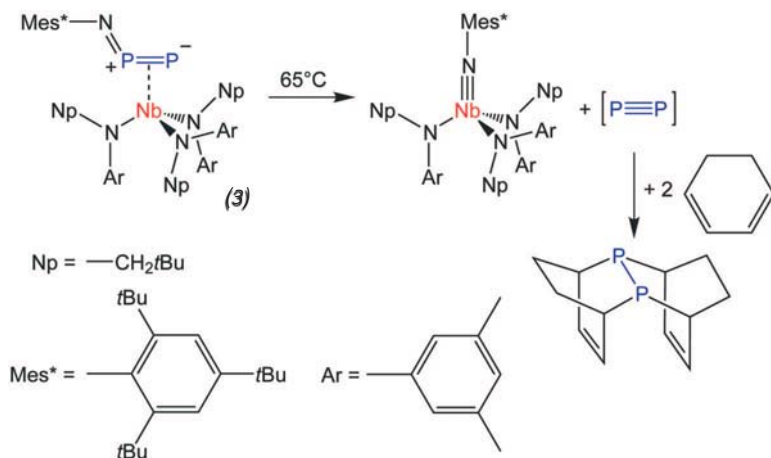
Diphosphor P<sub>2</sub> ist (im Gegensatz zu Distickstoff) bei Raumtemperatur nicht stabil. Dieses Allotrop des Phosphors ließ sich bisher

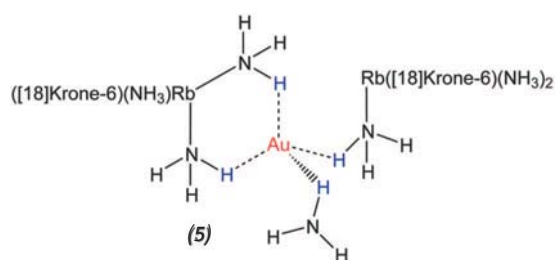
nur durch Thermolyse (1100K) von weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) erhalten. Cummins und Mitarbeiter zeigten, dass P<sub>2</sub>-Äquivalente in der Koordinationssphäre des Niobkomplexes (3) erzeugt und z.B. für Diels-Alder-Reaktionen genutzt werden können.<sup>3)</sup> Genauso klein wie P<sub>2</sub> ist Cyaphid CP<sup>-</sup> (das Phosphoranalogon zu Cyanid) und genauso schwer zu fassen. Grützmacher und Mitarbeitern ist es nun gelungen, diesen „wahren CP-Liganden“ (man beachte die Schreibweise!) in der Koordinationssphäre eines Rutheniumkomplexes zu generieren und zu stabilisieren.<sup>4)</sup> Der CP-Komplex (4) wurde durch Desilylierung eines Silyl-substituierten Phos-



phaalkin-Komplexes erhalten. In (4) ist der Cyaphid-Ligand erwartungsgemäß über das Kohlenstoffatom an Ruthenium gebunden. In Analogie zu bekannten Cyanid-verbrückten Komplexen (Typ Berliner Blau und molekulare Derivate) lassen M-μ-CP-M'-Komplexe eine spannende Chemie erwarten (Komplexe (1) – (4) siehe auch Trendbericht „Hauptgruppenlemente“, diese *Nachrichten*, S. 223).

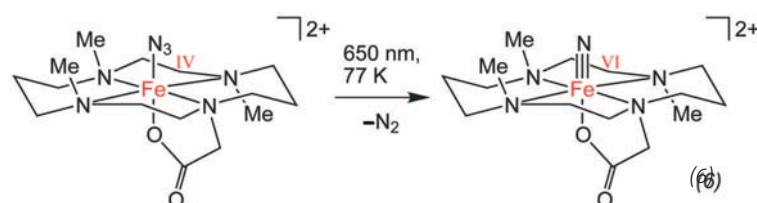
Zum Golde drängt doch alles: In der Festkörperstruktur der Verbindung [Rb([18]Krone-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Au·NH<sub>3</sub> (5) fungiert ein Auridion als Acceptor in N-H...Au<sup>-</sup>-Wasserstoffbrücken [d(Au...H) = 258(1) pm]. Das Auridion in (5) ist verzerrt tetra-





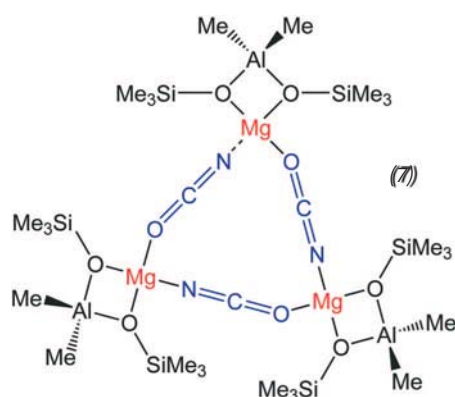
edrisch von vier Ammoniakmolekülen umgeben (siehe auch Trendbericht „Festkörperchemie“, diese *Nachrichten*, S. 239).<sup>5)</sup>

Für Eisen war die Oxidationsstufe +VI bisher nur im tetraedrischen Ferratdianion  $[\text{FeO}_4]^{2-}$  beobachtet worden. Wieghardt et al. erhielten nun durch Tieftemperaturphotolyse eines



$\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Azidokomplexes den oktaedrischen  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ -Nitridokomplex (6), der unterhalb von 77 K stabil ist. Die elektronische Situation in (6) wurde mit spektroskopischen und theoretischen Methoden analysiert (Fe–N-Dreifachbindung 1,57 Å; Singulett-Grundzustand)<sup>6)</sup> (siehe auch Trendbericht „Bioanorganische Chemie“, diese *Nachrichten*, S. 239).

Dichtefunktionalrechnungen (und neuerliche experimentelle Untersuchungen) kamen einer Fehlinterpretation auf die Spur: Die sensationelle Fixierung von  $\text{CO}_2$  an Mg-Kationen<sup>7a)</sup> musste zugunsten einer Koordination von von zu  $\text{CO}_2$  isoelektronischen Cyanationen  $\text{OCN}^-$  umin-

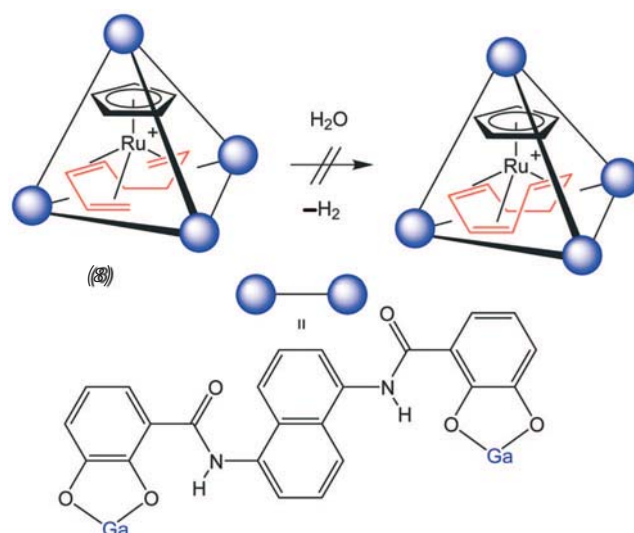


terpretiert werden (7).<sup>7b)</sup> Die Suche nach  $\text{CO}_2$ -Komplexen von  $d^0$ - oder Hauptgruppenmetallen ist damit also wieder eröffnet!

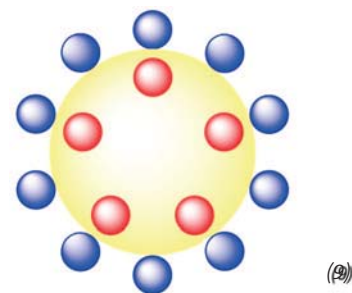
Statt reaktive Moleküle an Metallkomplexfragmenten zu stabilisieren, verpackte das Team um Bergman und Raymond reaktive metallorganische Komplexe in eine tetraedrische supramolekulare Koordinationsverbindung (8) und bewahrte die metallorganischen Gäste somit vor der Zersetzung durch Wasser.<sup>8)</sup> Ungeachtet der Verpackung reagieren die Gastmoleküle jedoch noch mit  $\text{CO}$ .

### Selbstorganisierte Kapseln und Käfige, Einzelmolekülmagnete

◆ Verpacken ist auch ein zentrales Thema, wenn es darum geht, den biologische Ionentransport mit anorganischen Nanokapseln nachzuempfinden. Die Gruppe um Müller fand für Polyoxometallat-Kapseln wie  $[\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)_3\}_0\}]^{12-}$  weitere Reaktionsweisen: Fünf  $\text{Pr}^{3+}$ -Kationen können über Poren in den Hohlraum solch einer Kapsel im Austausch gegen Ammoniumionen aufgenommen werden; bei einem Überangebot



an  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen „verstopfen“ die  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Ionen mit ihrer Hydrathülle die Poren der Kapsel und verhindern die weitere Aufnahme ((9)). Dieser Prozess modelliert somit das spannungsregulierte Öffnen und Schließen zellulärer Ionenschleusen.<sup>9)</sup>



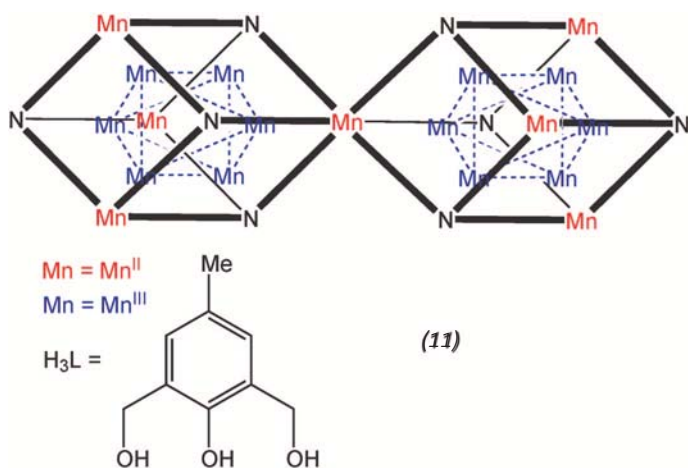
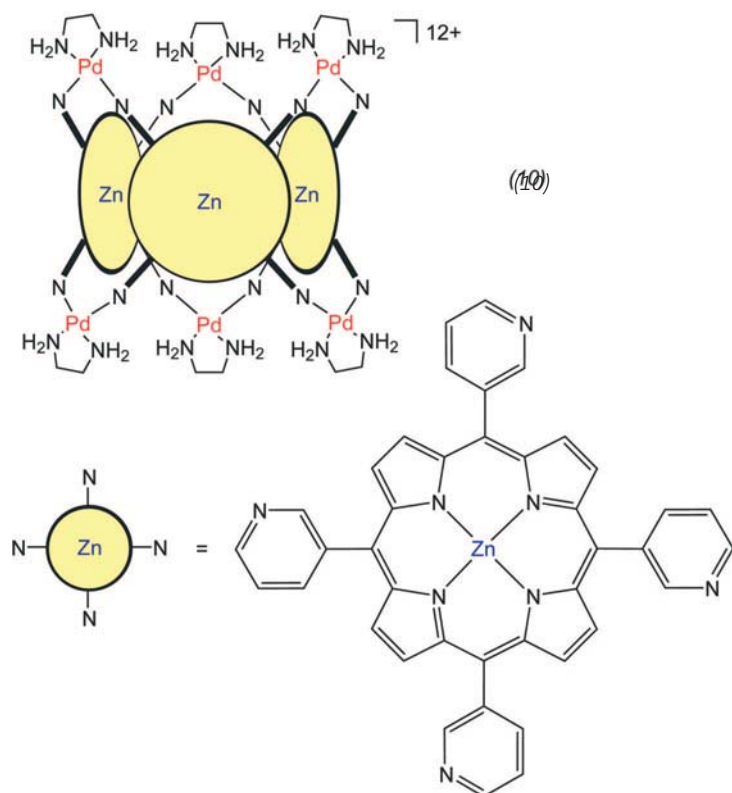
● =  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  (außen)  
● =  $\text{Pr}^{3+}$  (innen)  
● =  $[\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)_3\}_0\}]^{12-}$

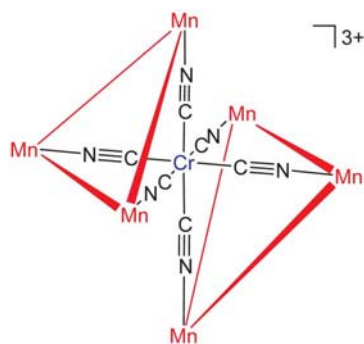
Eine selbstorganisierte Kapsel (10) (s. S. 235) aus drei Tetraakis(3-pyridyl)-substituierten Zn-Porphyrinen und sechs Ethylendiamin-Pd-Bausteinen bindet das Tripeptid Ac-Ala-Ala-Ala- $\text{NH}_2$  mit einer Bindungskonstante von  $10^6 \text{ M}$ . Hydrophobe Wechselwirkungen innerhalb des Käfigs zwingen das eingekapselte Peptid in eine gefaltete Struktur mit  $\beta$ -Schleifen-Motiv.<sup>10)</sup>

Ein Rekord-Spiningrundzustand von  $S = 83/2$  wurde von Powell und Mitarbeitern für das  $\text{Mn}_{10}$ -Aggregat  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_7(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3, \eta^1\text{-N}_3)(\text{HL})_{12}(\text{MeCN})_6]\text{Cl}_2 \cdot 10\text{MeOH} \cdot \text{MeCN}$  (11) nachgewiesen [ $\text{H}_3\text{L} = 2,6\text{-Bis}(\text{hydro-$

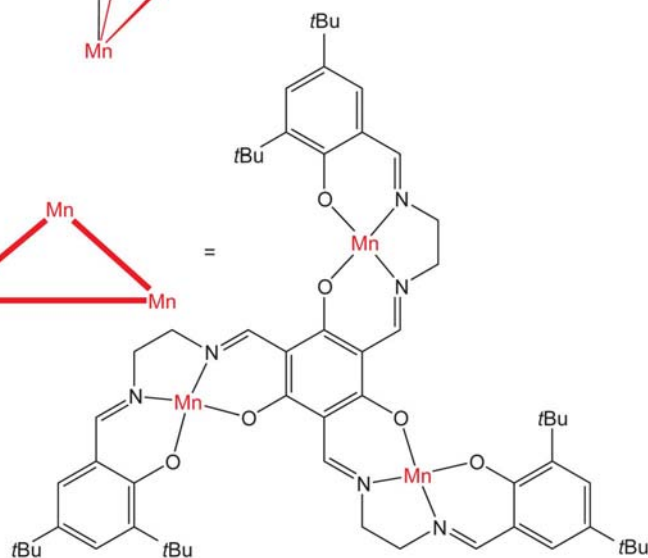
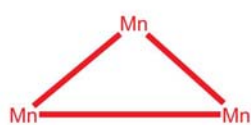
xymethyl)-4-methylphenol].<sup>11)</sup> Das Gerüst von (11) lässt sich durch zwei eckenverknüpfte  $Mn^{II}_4N_4$ -Würfel beschreiben. Alle Flächen der Würfel sind mit  $Mn^{III}$ -Ionen besetzt, und das Aggregat wird durch verbrückende Oxo-, Azido- und Phenolato-Liganden zusammen gehalten. Starke ligandvermittelte ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen  $Mn^{III}$ - und  $Mn^{II}$ -Ionen in (11) bewirken schon bei Raumtemperatur eine so hohe Suszeptibilität, dass sich Kristalle von (11) mit einem einfachen Permanentmagneten bewegen lassen. Obwohl bei den  $Mn^{III}$ -Io-

nen eine starke Jahn-Teller-Verzerrung auftritt, ist das gesamte Aggregat doch nur wenig anisotrop. Könnte man den hohen Spin mit einer großen Anisotropie verknüpfen, so rückten Hochtemperatur-Einzelmolekülmagnete in greifbare Nähe. Einen rationalen Ansatz zum Erreichen großer Anisotropie basierend auf einer maßgeschneiderten Topologie von mehrkernigen Komplexen stellten Glaser und Mitarbeiter vor.<sup>12)</sup> Im  $Mn^{III}_6Cr^{III}$ -Komplex (12) mit einem  $S = 21/2$ -Grundzustand verhindert die dreizählige Symmetrie des Tripelsalen-Liganden ei-



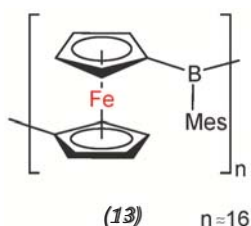


(12)



ne vollständige Auslöschung der lokalen magnetischen Anisotropien. (12) ist ein Einzelmolekülmagnet, der unterhalb von 1,5 K eine Hysterese der Magnetisierung aufweist.

Eine neuartige Polykondensation von 1,1'-Fc(BBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Fc = Ferrocenyl) und HSiEt<sub>3</sub> mit anschließender Alkylierung führt zu einem löslichen Ferrocen-haltigen Oligomer (13), das sich gut für Elektronendelokalisierung entlang der „Eisenkette“ eig-

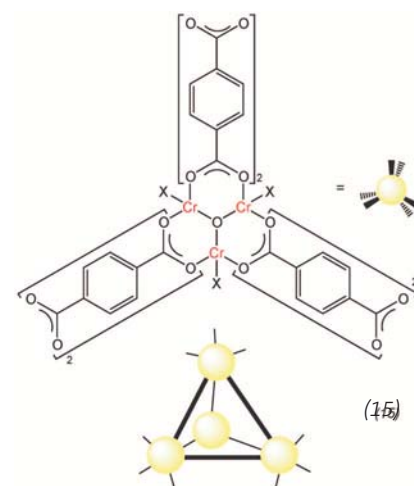


(13) n=16

net. Tatsächlich weist (13) zwei Oxidationsstufen mit einem Potentialunterschied von 705 mV auf.<sup>13)</sup> Durch fünffache Negishi-Kupplung von Pentaiodcyclopentadienylkomplexen erhielten Vollhardt et al. radiale Oligocyclopentadienylkomplexe (14). An der Peripherie dieser sterisch überfrachteten „Super-Cp“-Komplexe lassen sich M-M- und C-C-Bindungen knüpfen.<sup>14)</sup>

### Polymere und poröse Netzwerke

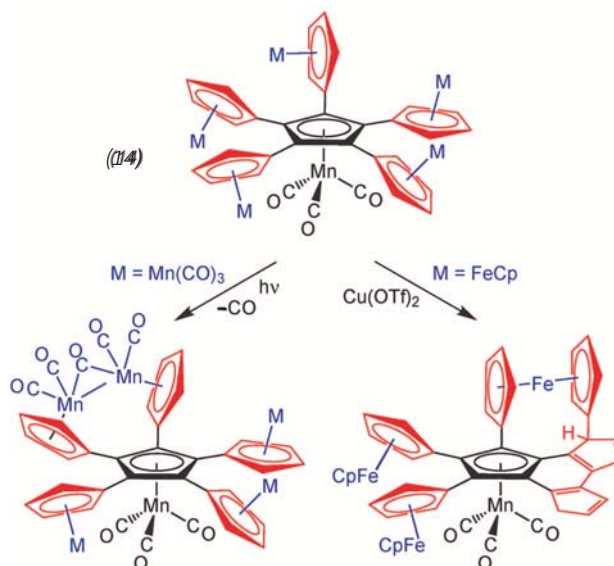
◆ Poröse Festkörper vom Typ „Metal organic framework“ (MOF) empfehlen sich zunehmend für vielfältige Anwendungen (Gasspeicherung, Adsorption, Gastrennung, Katalyse, Magnetismus). Speziell als Wirkstofftransportsysteme wurden poröse Metallcarboxylate mit Terephthalat-Brückenliganden entworfen (15).<sup>15)</sup> μ<sub>3</sub>-Oxo- und μ<sub>2</sub>-Carboxylat-verbrückte Chromtrimere ord-

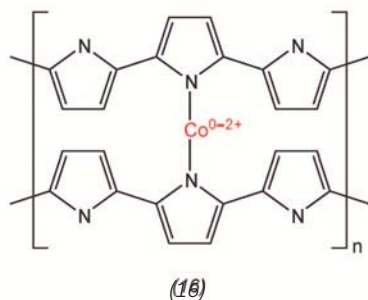


(15)

nen sich in (15) zu Tetraeder-Substrukturen, die das dreidimensionale poröse Gerüst aufbauen. 20 Tetraeder umschließen eine kleinere (∅ = 25–29 Å) und 28 Tetraeder eine größere Pore (∅ = 29–34 Å). Diese Hohlräume und die große spezifische Oberfläche von 5510 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> ermöglichen es, bis zu 1,4g des Wirkstoffs Ibuprofen pro Gramm MOF einzulagern. Innerhalb von sechs Tagen wird das eingelagerte Ibuprofen unter physiologischen Bedingungen wieder vollständig aus dem porösen Wirt freigesetzt.

Auf Basis von Polypyrrol und dem unedlen Metall Cobalt wurde eine kostengünstige Variante für Kathoden von Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen entwickelt.<sup>16)</sup> Im Cobalt/Polypyrrol/Kohlenstoff-Kompositkatalysator (16) sind durch Pyrrolatliganden stabilisierte Cobaltatome die aktiven Zentren für die





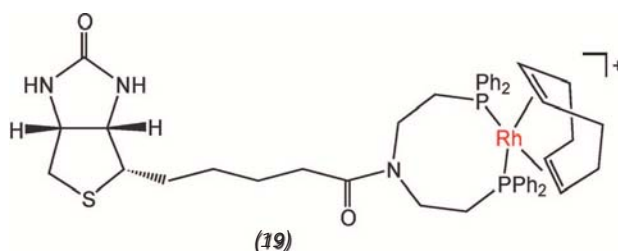
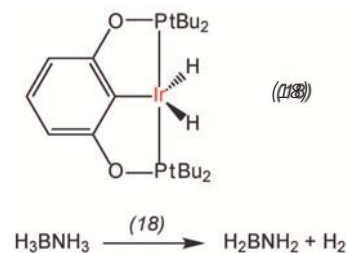
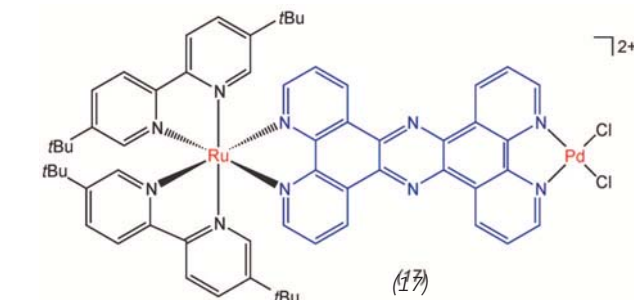
Sauerstoffreduktion. Die Standzeit dieser Kathode übertrifft die der bereits gut untersuchten Kathoden aus pyrolysierten Metalloporphyrinen bei weitem.

### Funktionelle Komplexe

◆ Zur photokatalytischen Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser (benötigt z. B. für Brennstoffzellen) wurden im letzten Jahr einige molekulare Verbindungen entwickelt. Beispielsweise wirkt in dem Heterozweikernkomplex (17) eine Ruthenium-Polypyridin-Einheit als Sensibilisator, die über ein Elektronenrelais (Phenazinbrücke) mit der katalytisch aktiven Komponente (PdCl<sub>2</sub>) verknüpft ist. Bestrahlung von (17) in Gegenwart von Triethylamin als Elektronendonator liefert 56,4 Mol H<sub>2</sub> pro Mol Katalysator.<sup>17)</sup>

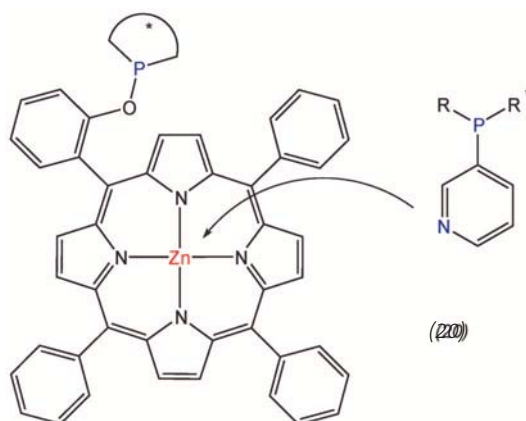
Als H<sub>2</sub>-Speicher wird seit längerem Amminboran H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub> diskutiert, jedoch ist die Dehydrierungsgeschwindigkeit für Anwendungen (z. B. in Autos) noch zu gering. Ein Mol-% des Iridiumkatalysators (18) kann nun aus H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub> innerhalb von Minuten ein Äquivalent H<sub>2</sub> freisetzen.<sup>18)</sup>

Funktionelle Metallkomplexe als selektive Katalysatoren für die organische Synthese stehen nach wie vor im Blickpunkt. Zwei neuartige Konzepte seien exemplarisch vorgestellt: Ein evolutionärer Ansatz von Reetz und Mitarbeitern beruht auf durch Mutagenese erhaltenen Proteinbibliotheken. Die Proteine dienen dabei als chirale Umgebung für biotinylierte Bisphosphan-Rhodiumkomplexe (19) in der asymmetrischen Hydrierung. Nach nur drei Evolutionszyklen konnte der Enantiomerenüberschuss von 23 auf 65 % ge-

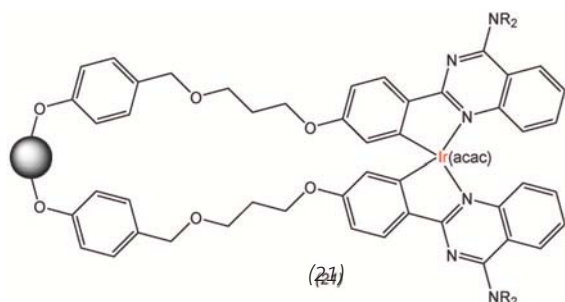


steigert werden.<sup>19)</sup> Durch Selbstorganisation zweier einzähniger Phosphanliganden zu zweizähnigen Chelatliganden über eine koordinative Zn-Pyridin-Bindung und anschließende Komplexierung des entstandenen Diphosphans mit Rh<sup>I</sup> gelangten van Leeuwen und Mitarbeiter zu einer 14-6-Katalysatorbibliothek (20), die mit Hochdurchsatzmethoden analysiert wurde. Dabei wurde ein aktiver und enantioselektiver Rh-Katalysator für die Hydrierung eines schwierigen Enamin-Substrats entdeckt.<sup>20)</sup>

Auch für molekulare Materialien sind Hochdurchsatzmethoden hervorragend geeignet. Rot phosphoreszierende Iridiumkomplexe sind vielversprechende Kandidaten für An-

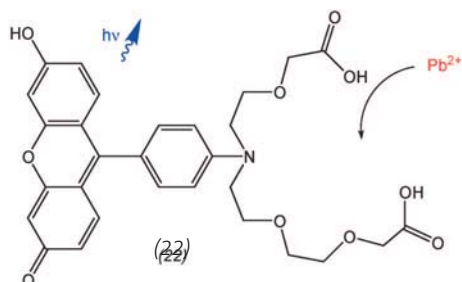


wendungen in Leuchtdioden. Um Quantenausbeuten und Farbreinheit zu verbessern, wurde eine kombinatorische Bibliothek von 48 Iridium(III)-Komplexen (21) durch Festphasensynthese an Polymerkügelchen syn-



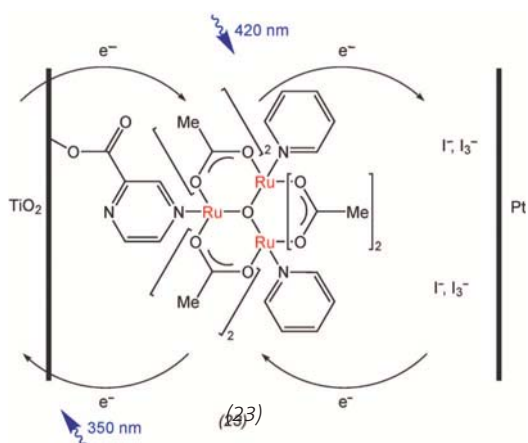
thetisiert und direkt in Harz-gebundener Form spektroskopisch analysiert. Zwei Komplexe, die besonders reines rotes Licht emittieren, konnten identifiziert werden (Leitstrukturen).<sup>21)</sup>

Aus der Vielzahl neuer Anionen- und Kationenrezeptoren und -sensoren sei ein fluoreszierender  $Pb^{2+}$ -Sensor herausgegriffen. Durch eine 18-fach verstärkte Fluoreszenz weist der mit einem Farbstoff markierte Ligand (22) ppb-Mengen von  $Pb^{2+}$ -Kationen selektiv nach, in Gegenwart



anderer Kationen (Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, 3d-Metallionen,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ). Auch in lebenden Zellen kann mit (22) die intrazelluläre  $Pb$ -Verteilung sichtbar gemacht werden.<sup>22)</sup>

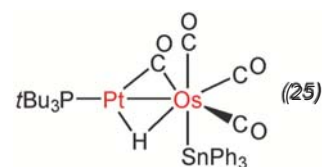
Metallkomplexe bilden häufig das Herzstück molekularer logischer Gatter sowie molekularer Schalter und Maschinen. Zwei Beispiele sollen dies illustrieren. Der dreikernige Acetatverbrückte Rutheniumkomplex (23)



als Farbstoffkomponente einer Grätzel-Zelle ist im photochemisch angeregten Zustand in der Lage, Elektronen aus dem Valenzband eines  $TiO_2$ -Halbleiters aufzunehmen (statt, wie sonst üblich, Elektronen in den Halbleiter abzugeben).<sup>23)</sup> Bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 420 nm fließen Elektronen vom Halbleiter zum Komplex, eine Anregung bei 350 nm (direkte Anregung des Halbleiters) führt zu einem Stromfluss in umgekehrter Richtung; die gleichzeitige Bestrahlung mit beiden Wellenlängen liefert keinen Nettostrom. Diese Konstellation entspricht einem optoelektronischen XOR-Gatter („Exklusiv-Oder“ mit optischer Eingabe und elektrischer Ausgabe).

Im [2]Rotaxan (24) dient ein Bis(picoly)l-Ligand als schaltbarer Stopper.<sup>24)</sup> Die Koordination von  $Cd^{2+}$  oder  $Cu^{2+}$  an den Liganden destabilisiert die Bindung der makrocyclischen Komponente (blau) an der Succinamid-Bindungsstelle (grün) und führt somit zur Verschiebung des Makrocyclus zur Succinamid-ester-Bindungsstelle (rot). Die „Rückfahrt“ zur besseren „grünen“ Station wird durch Dekomplexierung mit Cyanidionen erreicht (allosterische Regulierung).

Erkenntnisse zur bimetallicen Reaktivität lieferte der Komplex  $[(\mu-H)(\mu-CO)(PtBu_3)PtOs(SnPh_3)(CO)_3]$  ( $Pt-Os$ ) (25). Im Gegensatz zum einkernigen Komplex  $[OsH(SnPh_3)(CO)_4]$



insertiert (25) bereitwillig Phenylacetylen in die  $Os-H$ -Bindung. Gründe für die besondere Aktivität von (25) sind die Schwächung der  $Os-H$ -Bindung und ein leeres d-Orbital am Platin als erste Bindungsstelle für das Alkin.<sup>25)</sup>

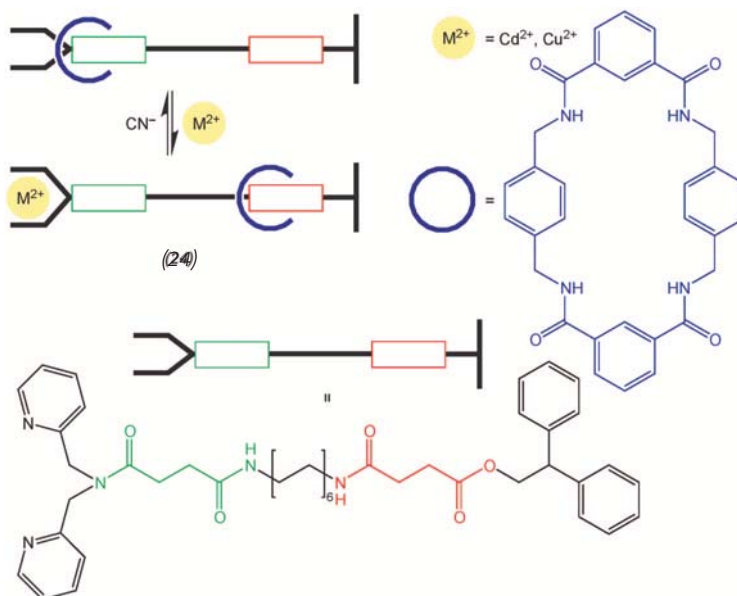
Katja Heinze

Anorganisch-Chemisches Institut

Universität Heidelberg

katja.heinze@urz.uni-heidelberg.de

- 1) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1087–1090.
- 2) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5331–5334.
- 3) N. A. Pira, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* 2006, 313, 1276–1279.
- 4) J. G. Cordano, D. Stein, H. Rügger, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6305–6308.
- 5) H. Nuss, M. Jansen, *Angew. Chem.* 2006, 118, 4476–4479.
- 6) J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. DeBeer George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* 2006, 312, 1937–1941.
- 7) a) C.-C. Chang, M.-C. Liao, T.-H. Chang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7584–7586.  
b) H. Phull, D. Alberti, I. Korobkov, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5457–5460.
- 8) D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* 2006, 118, 759–762.



- 9) A. Müller, Y. Zhou, H. Bögge, M. Schmidt-mann, T. Mitra, E. T. K. Haupt, A. Berke, *Angew. Chem.* 2006, 118, 474–479.
- 10) S. Tashiro, M. Kobayashi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 9280–9281.
- 11) A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5048–5051.
- 12) T. Glaser, M. Heidemeier, T. Weyhermüller, R.-D. Hoffmann, H. Rupp, P. Müller, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6179–6183.
- 13) J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* 2006, 118, 934–939.
- 14) Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1826–1831.
- 15) P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6120–6124.
- 16) R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature* 2006, 443, 63–66.
- 17) S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6361–6364.
- 18) M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12048–12049.
- 19) M. T. Reetz, J. J.-P. Peyralans, A. Maichele, Y. Fu, M. Maywald, *Chem. Commun.* 2006, 4318–4320.
- 20) X.-B. Jiang, L. Lefort, P. E. Goudriaan, A. H. M. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, J. G. de Vries, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1245–1249.
- 21) N.-M. Hsu, W.-R. Li, *Angew. Chem.* 2006, 118, 4244–4248.
- 22) Q. He, E. W. Miller, A. P. Wong, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 9316–9317.
- 23) L. F. O. Furtado, A. D. P. Alexiou, L. Gonçalves, H. E. Toma, K. Araki, *Angew. Chem.* 2006, 118, 3215–3218.
- 24) D. S. Marlin, D. G. Cabrera, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1413–1418.
- 25) R. D. Adams, B. Captain, L. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 13672–13673.

## Bioanorganische Chemie

◆ Die Bioanorganische Chemie präsentierte sich auch 2006 als dynamisches Forschungsgebiet. Einen Schwerpunkt der vielen Veröffentlichungen bildeten grundsätzliche strukturelle und mechanistische Fragen im Zusammenhang mit Metalloproteinen, einen weiteren die feinsten Details bioanorganischer Systeme. In diesem Trendbericht können bei weitem nicht alle relevanten Beiträge berücksichtigt werden, deshalb wird er vornehmlich die eher grundsätzlichen Fragen behandeln.

### Photosystem II

◆ Besonders spannend war eine Diskussion in *Science*, die letztlich zu einem neuen Vorschlag für den Katalysezyklus des Oxygen Evolving Cluster (OEC) führte, der Wasser zu Sau-

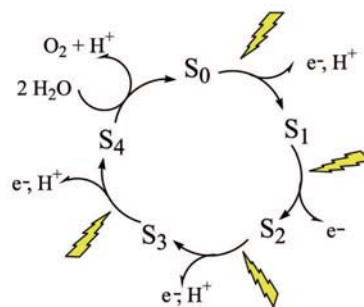


Abb. 1.  
Kok-Zyklus im  
Photosystem II.

erstoff oxidiert.<sup>1)</sup> Bereits in den Jahren 2004 und 2005 hatten die Gruppen um Clausen<sup>2)</sup> und Haumann<sup>3)</sup> Untersuchungen veröffentlicht, die sich zunächst zu widersprechen schienen. Sie beobachteten zwei Intermediate, die an derselben Stelle im Kok-Zyklus (Abbildung 1) einzuordnen waren. Erwartet hatte man jedoch nur ein einziges Intermediat (S<sub>4</sub>). Es handelte sich zum einen um eine Spezies, die man als noch voll oxidiert aber bereits teilweise deprotoniert ansah.<sup>3)</sup> Das zweite Intermediat war bereits teilweise reduziert und das Produkt einer schon erfolg-



**Katja Heinze**, Jahrgang 1969, studierte Chemie in Heidelberg und promovierte 1998 bei Gottfried Huttner. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Heinz

Berke an der Universität Zürich kehrte sie 1999 zurück nach Heidelberg, wo sie sich 2004 bei Gottfried Huttner habilitierte. Ihre Arbeiten über die Entwicklung von Festphasensynthesen mehrkerniger Koordinationsverbindungen wurden 2002 mit dem Lieseberg-Preis der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften der Universität Heidelberg und 2004 mit einem Heisenberg-Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft gewürdigt.