

## Koordinationschemie

### Ungewöhnliche Bindungssituationen

◆ Eisen(V)-Oxo-Komplexe mit einem vierzähligen, makrocyclischen Liganden entstehen durch Oxidation des Eisen(III)-Komplexes mit mCPBA (Abbildung 1).<sup>1)</sup> Mössbauer- und EPR-Untersuchungen weisen auf einen Low-spin-Komplex mit  $S = 1/2$  hin. Nach DFT-Berechnungen stabilisiert besonders der tetraanionische Ligand auf Amidbasis die hohe Oxidationsstufe.

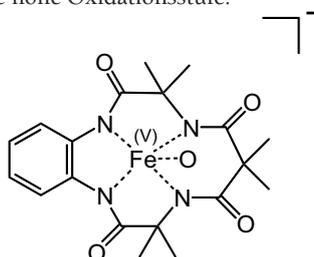


Abb. 1. Struktur des Fe<sup>V</sup>-Oxo-Komplexes.

Eisen in der Oxidationsstufe –I mit zwei  $\eta^4$ -1,3-Butadienliganden lässt sich durch Umsetzung eines leicht zugänglichen Anthracen-Eisen(-I)-Komplexes mit dem Dien erhalten (Abbildung 2).<sup>2)</sup> Die verzerrt tetraedrische Umgebung des 17-Valenzelektronenkomplexes wird anhand dreier strukturell charakterisierter Verbindungen belegt.

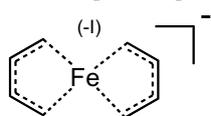


Abb. 2. Struktur eines Eisen(-I)-Bisbutadien-Komplexes.

In einer klassischen Ligandenaustauschreaktion ließ sich mit hohen Ausbeuten Mesitylboran als Ligand in einen Bishydrido-Ruthenium-Komplex einführen. Der oktaedrische Komplex weist eine sehr

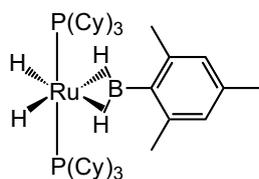


Abb. 3. Struktur des Ruthenium-Mesitylboran-Komplexes.

kurze Ru-B-Bindung von 1,938(4) Å auf (Abbildung 3).<sup>3)</sup>

Gleich zwei stabile, lösliche Magnesium(I)-Magnesium(I)-Verbindungen konnten durch die Reduktion von iodverbrückten zweikernigen Magnesium-Guanidato- oder  $\beta$ -Ketiminatoligand-Komplexen mit elementarem Kalium hergestellt und strukturell charakterisiert werden (Abbildung 4). Die Arylsubstituenten der chelatisierenden N-Donorliganden sorgen für eine ausreichende sterische Abschirmung. Die Mg<sup>I</sup>-Mg<sup>I</sup>-Bindungen sind mit etwa 2,85 Å relativ lang und beide trigonal planare Mg-L-Einheiten sind gegeneinander verdreht.<sup>4)</sup>

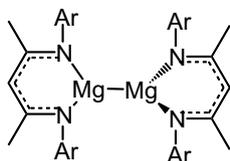


Abb. 4. Zweikerniger Mg<sup>I</sup>-Komplex mit Ar = 2,6-Diisopropylphenyl.

DNA ist wohl einer der „zähnierten“ Liganden. Die Einführung einer nicht biogenen Kernbase, 1-Desazadenin, destabilisiert die Wasserstoffbrückenarchitektur. Das bekannte Helixmotiv lässt sich durch Komplexierung dieser artifiziellen Oligonucleotide mit Silberionen in Gegenwart des komplementären Strangs aufbauen (Abbildung 5). Spektroskopische Untersuchungen und die beobachteten Schmelzpunkterhöhungen untermauern die helikale Struktur.<sup>5)</sup>

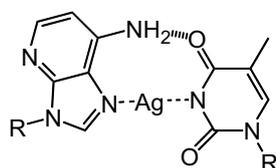


Abb. 5. Durch Silberkomplexierung vermittelte Basenpaarung.

Vier niedervalente Palladiumionen können in unterschiedlichen Topologien durch die Wahl der sie umgebenden polycyclischen Aromaten arrangiert werden (Abbildung 6, S. 248).<sup>6)</sup> Die Sandwicharchitektur erklärt die Aggregation von Pd zu li-

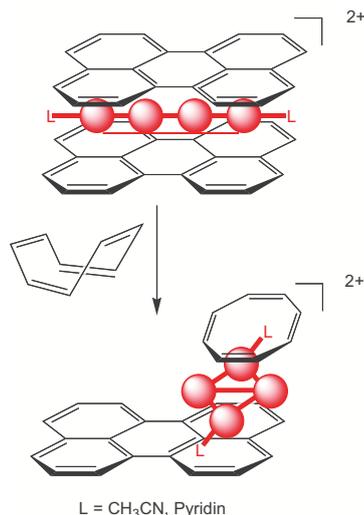


Abb. 6. Struktur des dikationischen vierkernigen Palladiumsandwiches.

nearen und gebogenen Ketten sowie zu flachen Rhomben.

### Selbstorganisierte Kapseln, Käfige, Rotaxane, Einzelmolekülmagnete

◆ Lumineszente Kapseln aus sechs Quecksilberionen und acht trismonodentaten scheibenförmigen Liganden (Hg<sub>6</sub>L<sub>8</sub>) ließen sich durch sorgfältiges Einstellen der Stöchiometrien herstellen (Abbildung 7). Die Veränderung des Ligand/Hg<sup>2+</sup>-Verhältnisses führt zu einer Umlagerung in einen Käfig aus sechs Hg<sup>2+</sup> und vier Liganden, (Hg<sub>6</sub>L<sub>4</sub>). Damit einher geht der Verlust der Emission. Durch die Variation des Hg-Ligand-Verhältnisses lassen sich die Struktur und Lumineszenzeigenschaften reversibel ändern.<sup>7)</sup>

Photoaktive Porphyrine können in sechskernige trigonal prismatische

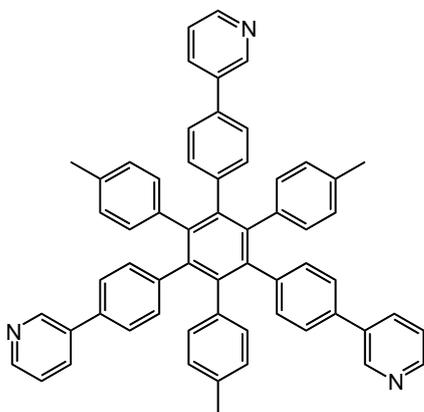


Abb. 7. Scheibenförmiger Ligand zur Bildung von Kapseln und Käfigen.

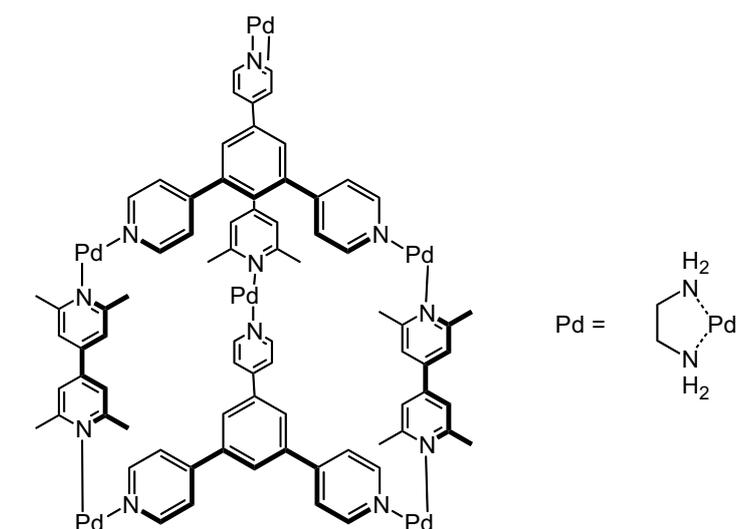


Abb. 8. Sechskerniger Palladiumkomplex, der Porphyrine einlagern kann.

sche Palladiumkomplexe eingelagert werden.<sup>8)</sup> Die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Verbindung besteht aus Pd(en)-Ecken, an die trismonodentate, triazinbasierte Tripyridine als ebene, trigonale Grundflächen binden (Abbildung 8). Die verbleibende Koordinationsstelle besetzen 4,4'-Bipyridinderivate, welche die drei Eckpunkte dieser Grundflächen als Säulen miteinander verbinden. Die dadurch gebildeten trigonal prismatischen Hohlräume können zwei Porphyrine so einlagern, dass sie aufgrund der induzierten räumlichen Nähe neue photophysikalische Eigenschaften besitzen. Kupfer(II)-Zentren in den Porphyrinen führen ebenfalls zu einer Einlagerung in die Käfige. Hier ließ sich mit EPR eine intermolekulare Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Kupferzentren nachweisen.

Die Bildung von Rotaxanen lässt sich durch Prefixierung von Alkynyl-

liganden an einem Palladiumzentrum in *trans*-Position erleichtern (Abbildung 9).<sup>9)</sup> Der makrocyclische Ligand am Palladium besitzt Pyridinondonorfunktionen. Die reduktive Eliminierung des Palladiumzentrums führt zu einem Auffädeln des Makrocyclus auf das gebildete Diin. Die sterisch anspruchsvollen Endgruppen des Diins verhindern das Herausgleiten.

Mit einem rationellen Design lässt sich die Entwicklung von Einzelmolekülmagneten beschleunigen: Der Austausch von end-on-verbrückenden Azidoliganden gegen deprotoniertes η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>:μ<sup>2</sup>-2-Hydroxymethylpyridin in einem 25 Manganionen enthaltenden Einzelmolekülmagnet steigert den Gesamtspin S von 51/2 auf 61/2. Ein wichtiges Ergebnis, da die Struktur der Mn-Einheit während des Ligandenaustauschs erhalten bleibt. Außerdem führte in diesem Fall der Austausch der Azidoliganden zur Steigerung

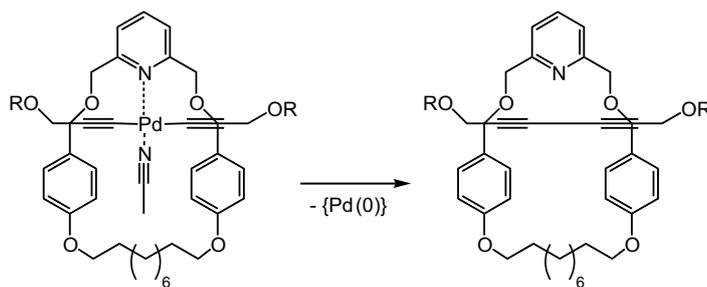


Abb. 9. Rotaxanbildung an makrocyclischen Palladiumkomplexen.

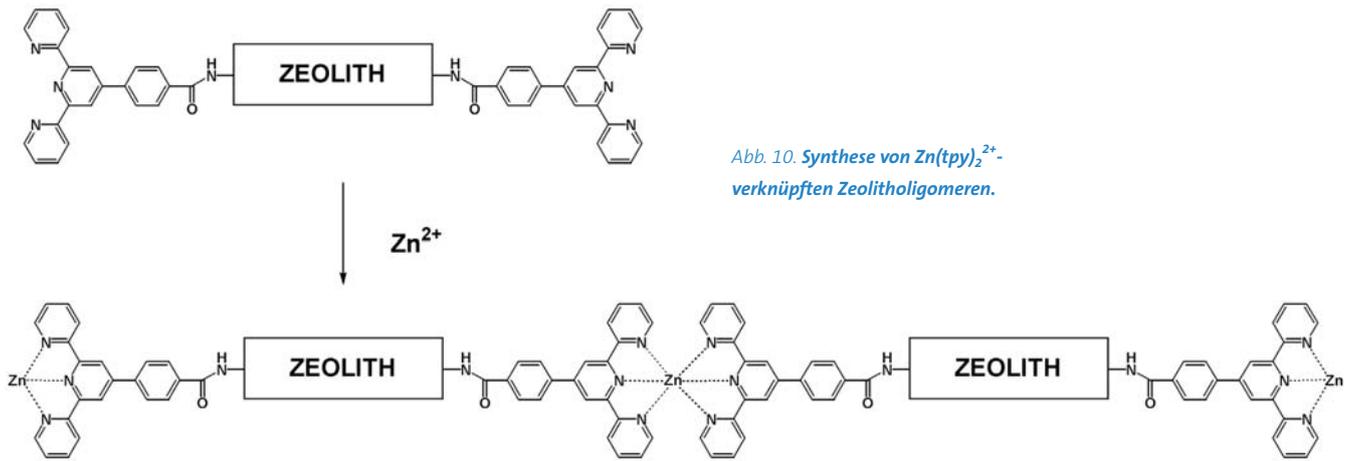


Abb. 10. Synthese von  $\text{Zn}(\text{tpy})_2^{2+}$ -verknüpften Zeolitholigomeren.

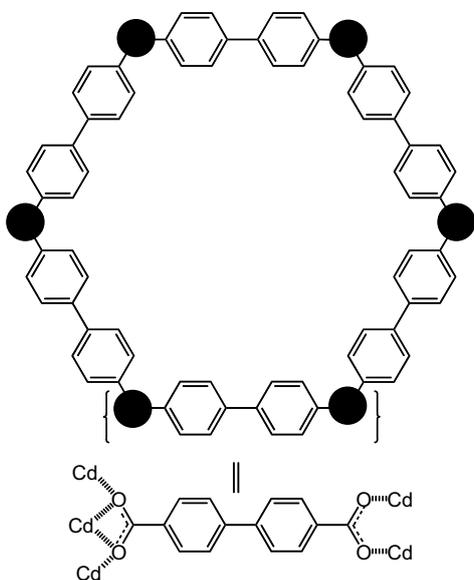


Abb. 11. Metallorganische Netzwerke auf Basis von Cadmium-1,4'-Biphenyldicarbonsäure mit Poren in Nanodimension.

des Spins. Bisher galten Azidoliganden als ein in vielen Fällen geeignetes Mittel, um S zu erhöhen.<sup>10)</sup>

### Polymere und poröse Netzwerke

◆ Mikrokristalline Zeolithe in definierten Dimensionen sind die Basis für einen vielleicht schon mehr als supramolekularen Ansatz. In Zeolith-Poren mit einem definierten Durchmesser von 0,71 nm können Lumineszenzfarbstoffe interkalieren, die verschiedene Emissionsmaxima besitzen. Als Stopfen werden amidfunktionalisierte 4'-Biphenylterpyridine an den Enden der Kanäle durch die Reaktion von dort befindlichen Silylaminen mit einem aktivierten Ester der Terpyridine

eingeführt. Die Terpyridin-Zeolithe lassen sich nun über die Komplexbildung mit Zink(II)-Ionen zu  $\text{Zn-tpy-Zeolith-tpy-}[-\text{Zn-tpy-Zeolith-tpy}]_n-\text{Zn}$ -Oligomeren auffädern (Abbildung 10). Zeolithe mit unterschiedlichen Lumineszenzfarbstoffen lassen sich zu verschiedenen Farben kombinieren. Eine weitere Studie zeigte zudem, dass Zeolithe auch seitenselektiv nach chemischer Oberflächenmanipulation mit *E.coli*-Bakterien reagieren können. Dabei entstehen relativ stabile Zeolith-Bakterien-Chimären.<sup>11)</sup>

Metallorganische Netzwerke auf Cadmiumbasis ließen sich durch die Wahl von 1,4'-Biphenyldicarbonsäure so aufbauen, dass sich Kanäle von 2,5×2,8 nm Durchmesser bilden

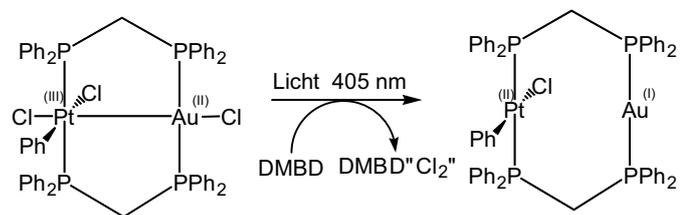


Abb. 12. Photochemische Reduktion des  $\text{Au}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{III}}$ -Komplex.<sup>13)</sup>

(Abbildung 11). Die verbrückende Koordination der Carboxylate führt zu einer eindimensionalen Kette von Cadmiumionen. Diese Poren speichern nicht nur Wasserstoff, sondern interkalieren auch Rhodaminfarbstoffe.<sup>12)</sup>

### Funktionale Komplexe

◆ Bei der photochemischen Reduktion eines heterodinuclearen  $\text{Au}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{III}}$ -Komplexes wird formal Chlor eliminiert, das an 1,3-Dimethylbutadien addiert (Abbildung 12). Diese Reaktion führt zur Bildung eines  $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Pt}^{\text{I}}$ -Komplexes und läuft mit einer Quantenausbeute von nahezu 6% ab. Da verwandte  $\text{Rh}_2$ -Komplexe Katalysatoren der photochemischen Spaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung von Wasserstoff sind, deutet sich ein großes Potenzial dieser Komplexverbindungen an.<sup>13)</sup>

Der photokatalytischen Wasserspaltung ist man möglicherweise einen Schritt näher gekommen. Die vierfache photochemische Reduktion eines einkernigen Rutheniumterpyridin-Komplexes speichert genau die Anzahl an Elektronen in einem speziell entworfenen Liganden die

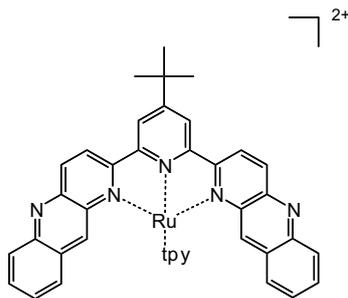


Abb. 13. Struktur eines einkernigen Rutheniumkomplexes der vier Elektronen photochemisch speichern kann.<sup>14)</sup>

bei der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff freigesetzt werden würden (Abbildung 13).<sup>14)</sup> Die Kombination aus röntgenstruktureller Charakterisierung und spektroelektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass bei dieser Reaktion eine relativ stabile Spezies entsteht.

Zweikernige Ruthenium-Nickel-Komplexe in denen das Nickelion von zwei Stickstoff- und zwei Schwefeldonoren koordiniert ist, und letztere als Brückenliganden für die Bindung einer Ruthenium-cymol-aquo-Einheit dienen, können in wässriger Lösung und unter Normaldruck Wasserstoff heterolytisch unter Bildung eines stabilen Hydridokomplexes spalten (Abbildung 14). Die Lage des Hydridliganden ließ sich durch Neutronenbeugung bestimmen. Dieser zweikernige

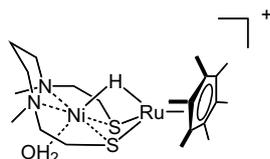


Abb. 14. Heterolytische Wasserstoffsplaltung am Ruthenium-Nickel-Komplex.<sup>15)</sup>

ge Komplex ist ein funktionales Modell für die Eisen-Nickel-Hydrogenase, in der die beiden Metalle ebenfalls über Schwefelbrücken verknüpft sind.<sup>15)</sup>

Gleich zwei anspruchsvolle Substrate, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid, ließen sich in Reaktionen mit Hafnocenkomplexen aktivieren. Die Bindung von  $N_2$  führt zu einem zweikernigen Komplex mit dem verbrückenden Liganden  $(N_2)^+$  (Abbildung 15). Bei der Umsetzung dieses Komplexes mit  $CO_2$  bildet sich ein

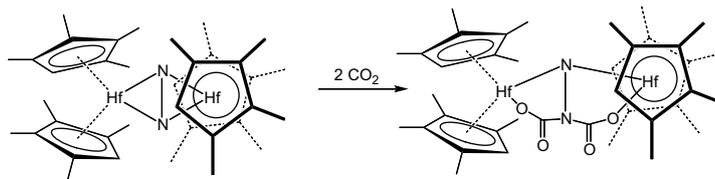


Abb. 15. Reaktion eines zweikernigen Hafnocen-Komplexes mit  $CO_2$  unter Ausbildung eines carboxylierten Hydrazidbrückenliganden.

neuer Brückenligand,  $[N_2(CO_2)_2]^+$ , der sich als Trimethylsilylderivat abfangen lässt.<sup>16)</sup>

Die selektive, oxidative Aktivierung von nichtaktivierten, aliphatischen CH-Bindungen ermöglicht ein Eisen(II)-Komplex (Abbildung 16). Von besonderem Interesse sind die relativ einfache Architektur des Ka-

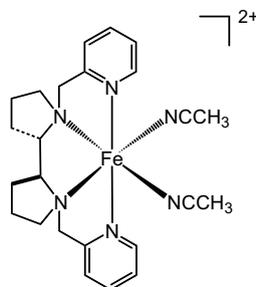


Abb. 16. Struktur des selektiven Oxidationskatalysators.<sup>17)</sup>

talysators und die Möglichkeit, die Oxidationen mit Wasserstoffperoxid durchzuführen. Zudem ließ sich ein hohes Maß an Selektivität erreichen, die aufgrund des sterischen Anspruchs, der elektronischen Struktur und der chemischen Umgebung vorhergesagt werden kann.<sup>17)</sup>

## Farbstoffe

◆ Farbstoffsolarzellen sind eine kostengünstige Alternative zu Siliciumsolarzellen. Ihre Effektivität für die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie hängt auch von dem Absorptionsverhalten der verwendeten Farbstoffkomplexe ab. So zeigt eine Solarzelle mit dem Farbstoff Zinkphthalocyanin,<sup>18)</sup> in dem die Carboxylatgruppen, die zur Verankerung auf dem Titandioxidsubstrat notwendig sind, nur an einem Benzopyrrolring eingeführt wurden, eine deutlich erhöhte Effizienz (Abbildung 17). Ein gerichteter, lichtinduzierter Elektronen-

transfer im Molekül scheint also von entscheidender Bedeutung für die Effizienz der Solarzelle zu sein. Durch die Absorptionseigenschaften der Phthalocyanine lässt sich das Sonnenlicht deutlich besser nutzen – vor allem im roten Bereich um 700 nm.

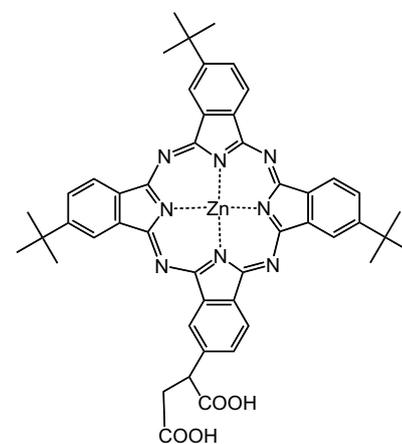


Abb. 17. Der Zinkphthalocyanin-Farbstoff mit Carboxylatfunktionen.<sup>18)</sup>

## Medizin

◆ Funktionelle Metallkomplexe eröffnen eine Vielzahl von Möglichkeiten, Zellen zu untersuchen oder zu manipulieren. Offensichtlich ist dabei nicht die Größe oder Ladung des Komplexes entscheidend für die Aufnahme der Zellen, sondern das Ausmaß der Lipophilizität, wie an Hela-Zellen (menschliche Epithelzellen eines Gebärmutterhalskarzinoms) demonstriert werden konnte. Der Bis-(4,7-Diphenylphenanthrolin)-Ruthenium-Komplex mit einem weiteren Dipyridophenazinliganden zeigt die höchste Aufnahme rate und eine gut detektierbare Lumineszenz in den Zellen (Abbildung 18).<sup>19)</sup> Die Wechselwirkungen der Dipyridophenazine mit DNA weisen auf eine umfangreiche Folgeaktivität in

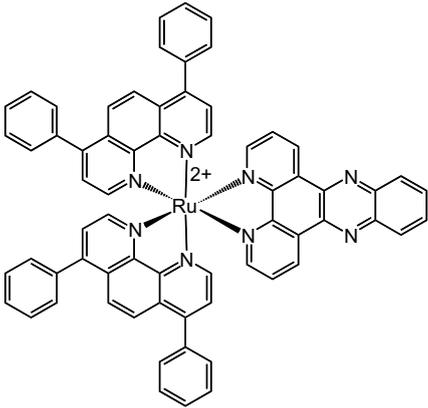


Abb. 18. Struktur des in die Zellen aufgenommenen Rutheniumkomplexes.<sup>19)</sup>

den Zellen hin. Da Rutheniumkomplexe dieses Typs sehr effiziente Singulett-Sauerstoffbildner sind, könnten sie neue photodynamische Therapeutika möglich machen.

Katja Heinze  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
katja.heinze@urz.uni-heidelberg.de  
Sven Rau  
Friedrich-Schiller-Universität Jena  
sven.rau@uni-jena.de

- 1) F. T. de Oliveira, A. Chanda, D. Banerjee, X. Shan, S. Mondal, L. Que Jr., E. L. Bominaar, E. Münck, T. J. Collins, *Science* 2007, 315, 835.
- 2) W. W. Brennessel, R. E. Jilek, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* 2007, 119, 6244.
- 3) G. Alcaraz, E. Clot, U. Helmstedt, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8704.
- 4) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* 2007, 318, 1754.
- 5) F. A. Polonius, J. Müller, *Angew. Chem.* 2007, 119, 5698.
- 6) T. Murahashi, N. Kato, T. Uemura, H. Kurosawa, *Angew. Chem.* 2007, 119, 5379.
- 7) K. Harano, S. Hiraoka, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 5300.
- 8) K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, K. Watanabe, M. Fujita, *Angew. Chem.* 2007, 119, 1835.
- 9) J. Berna, J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Hänni, A.-L. Lee, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* 2007, 119, 5811.
- 10) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem.* 2007, 119, 902.
- 11) Z. Popovic, M. Busby, S. Huber, G. Calzaferri, L. De Cola, *Angew. Chem.* 2007, 119, 9056 und dort zitierte Literatur 27.
- 12) Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, Z. Jin, Y.-Y. Ji, J.-W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang, S.-L. Qiu, *Angew. Chem.* 2007, 119, 6758.
- 13) T. R. Cook, A. J. Esswein, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 10094.
- 14) H. Tannai, T.-A. Koizumi, T. Wada, K. Tanaka, *Angew. Chem.* 2007, 119, 7242.
- 15) S. Ogo, R. Kabe, K. Uehara, B. Kure, T. Nishimura, S. C. Menon, R. Harada, S. Fukuzumi, Y. Higuchi, T. Ohhara, T. Tamada, R. Kuroki, *Science* 2007, 316, 585.
- 16) W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem.* 2007, 119, 2916.
- 17) M. S. Chen, M. C. White, *Science* 2007, 318, 787.
- 18) P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharan, M. Lakshmikantham, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. K. Nazeer, *Angew. Chem.* 2007, 119, 377.
- 19) C. A. Puckett, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 46.



**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.



**Sven Rau**, Jahrgang 1973, studierte Chemie an den Universitäten Jena und Dublin. Nach seiner Diplomarbeit 1997 promovierte er bei Dirk Walther in Jena. Seit 2002 arbeitete er in den Arbeitskreisen von Dirk Walther und nachfolgend Matthias Westerhausen an seiner Habilitation, die er im August 2007 abschloss. Seit September 2007 ist Rau Privatdozent am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena. Seine Forschungsschwerpunkte sind lichtgetriebene Katalyse und molekulare Photonik.

## Bioanorganische Chemie

◆ Im Jahr 2007 hat sich im Vergleich zu anderen biologisch relevanten Metallen das Eisen stärker als Arbeitsschwerpunkt etabliert. Obwohl es auch über andere Metalle einiges zu berichten gibt, war doch die Zahl an Publikationen, die sich mit den diversen Klassen von Eisenproteinen beschäftigten, geradezu überwältigend. Neben der Synthese von hochentwickelten Modellverbindungen wurden auch ungewöhnliche analytische Methoden eingeführt und neue Anwendungsmöglichkeiten für bioanorganische Moleküle erschlossen. Auffällig war weiterhin die Entwicklung der japanischen bioanorganischen Chemie, die eine große Zahl von Beiträgen in erstklassigen Zeitschriften platzieren konnte.

### Hydrogenasen

◆ In den Hydrogenasen, welche die reversible Oxidation molekularen Wasserstoffs katalysieren, liegt das Eisen mit zwei Cyano- und einem Carbonyl-Liganden in für biologi-

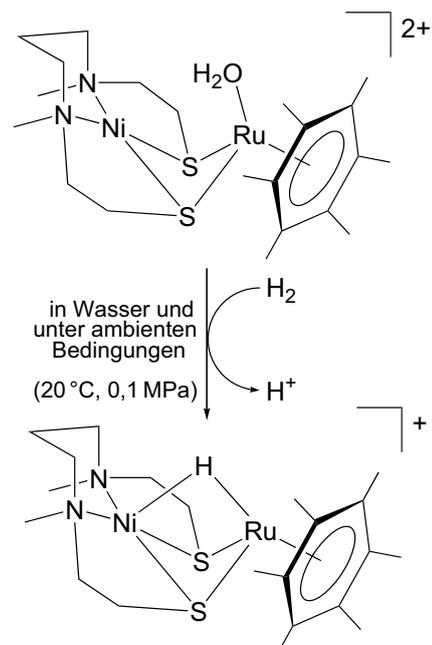


Abb. 1. Heterolytische Spaltung von  $H_2$  durch ein Ni-Fe-Hydrogenase-Modell.  $[(Ni^II)L]Ru^II(H_2O)(\eta^6-C_6Me_6)(NO_3)_2$  mit  $L = N,N'$ -Dimethyl- $N,N'$ -bis(2-Mercaptoethyl)-1,3-Propandiamin.<sup>3)</sup>