

- 67) Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12268.
- 68) Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fetting, E. Rivard, P. P. Power, Chem. Commun. 2008, 6042.
- 69) R. Jambor, B. Kascaronná, K. N. Kirschner, M. Schürmann, K. Jurkschat, Angew. Chem. 2008, 120, 1674.
- 70) A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, Angew. Chem. 2008, 120, 5883.
- 71) R. Wolf, J. Fischer, R. C. Fischer, J. C. Fetting, P. P. Power, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 2515.
- 72) J. Beckmann, P. Finke, M. Hesse, B. Wettig, Angew. Chem. 2008, 120, 10130.
- 73) S.-F. Yin, J. Maruyama, T. Yamashita, S. Shimada, Angew. Chem. 2008, 120, 6692.
- 74) H. J. Breunig, L. Koenigsmann, E. Lork, M. Nema, N. Philipp, C. Silvestru, A. Soran, R. A. Varga, R. Wagner, Dalton Trans. 2008, 1831.
- 75) J. Beckmann, P. Finke, S. Heitz, M. Hesse, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 1921.
- 76) N. L. Kilah, M. L. Weir, S. B. Wild, Dalton Trans. 2008, 2480.
- 77) M. L. Coote, E. H. Krenke, K. A. Porter, M. L. Weir, A. C. Willis, X. Zhou, S. B. Wild, Organometallics 2008, 27, 5099.
- 78) H. Poleschner, K. Seppelt, Angew. Chem. 2008, 120, 6561.
- 79) B. Müller, H. Poleschner, K. Seppelt, Dalton Trans. 2008, 33, 4424.
- 80) S. Yao, C. Milsman, E. Bill, K. Wieghardt, M. Driess, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13536.
- 81) M. Risto, R. W. Reed, C. M. Robertson, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, R. T. Oakley, Chem. Commun. 2008, 3278.
- 82) D. J. Eisler, R. J. Less, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, Dalton Trans. 2008, 2382.
- 83) F. E. Hahn, D. Heitmann, T. Pape, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 1039.
- 84) A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. M. Schappacher, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, F. E. Hahn, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 5648.
- 85) S. González-Calera, D. J. Eisler, J. V. Morey, M. McPartlin, S. Singh, D. S. Wright, Angew. Chem. 2008, 120, 1127.
- 86) C. Darwich, T. M. Klapötke, C. M. Sabate, Chem. Eur. J. 2008, 14, 5756.
- 87) T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 4055.
- 88) Y.-H. Joo, B. Twamley, S. Garg, J. n. M. Shreeve, Angew. Chem. 2008, 120, 6335.
- 89) T. Abe, G.-H. Tao, Y.-H. Joo, Y. Huang, B. Twamley, J. M. Shreeve, Angew. Chem. 2008, 120, 7195.
- 90) A. Schulz, A. Villing, Angew. Chem. 2008, 120, 614.
- 91) D. Michalik, A. Schulz, A. Villing, N. Weding, Angew. Chem. 2008, 120, 6565.

Koordinationschemie

Ungewöhnliche Bindungssituationen

◆ Im letzten Jahr fand ein Rennen um die Synthese der kürzesten Chrom-Chrom Abstände statt: Die beteiligten Gruppen nutzten unterschiedliche Konzepte, die zum Teil auf Arbeiten von Hein und Cotton oder neueren Arbeiten von Power beruhen.¹⁾ Sterische Abschirmung und Koordination an gespannte, 2-Aminopyridyl-basierte, anionische Liganden erlauben einen Bindungsabstand von nur 1,749(2) Å (Abbildung 1).¹⁾ Quantenchemische Untersuchungen beschreiben die Bindungssituation als Fünffachbindung. Mit anionischen NCN-Liganden war eine Serie von zweikernigen Chromkomplexen mit sehr kurzen Abständen von 1,7395(7) Å realisierbar.²⁾ Verbrückende guanidin-basierte Liganden stabilisieren einen Chrom(II)-Chrom(II)-Abstand von 1,773(2) Å. Dabei beteiligt sich ein sterisch wenig anspruchsvoller Ligand zusammen mit einer am Chromzentrum gebundenen Methylgruppe am Aufbau des Koordinationspolyeders.³⁾

Die Wechselwirkung sauerstoff-basierter Liganden mit späten Übergangsmetallzentren nutzt der mehr als 100 Jahre alte Wacker-Prozess. Einblicke in die Pt^{IV}-O-Wechselwirkung ergaben sich aus mehreren Derivaten eines PCN-Pinzettenkomplexes, die mit Röntgeneinkristallstrukturanalyse (RKSA) untersucht wurden. Ihre Reaktivität könnte solche PCN-Pinzettenkomplexe auch für die Wasseroxidation interessant machen (Abbildung 2, S. 232).⁴⁾ →

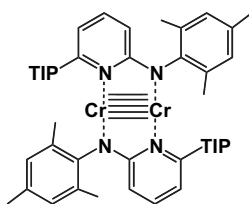


Abb. 1. Zweikerniger Chromkomplex mit sehr kurzer Chrom-Chrom-Bindung von 1,749(2) Å.¹⁾ (TIP = 2,4,6-Triisopropylphenyl)

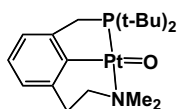


Abb. 2. Kationischer Platin(IV)-Komplex mit terminaler Oxo-Funktion.

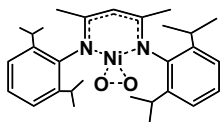


Abb. 3. Side-on-Superoxonickel-Komplex.

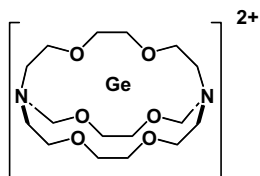


Abb. 4. Ge^{II} -Ion in einem [2.2.2]-Cryptanden.

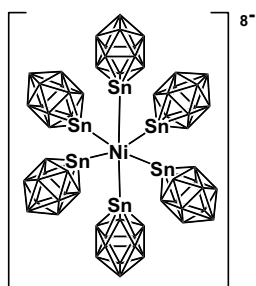


Abb. 5. Der achtfach negativ geladene Nickelkomplex mit Stanna-closo-dodecaborat-Liganden.

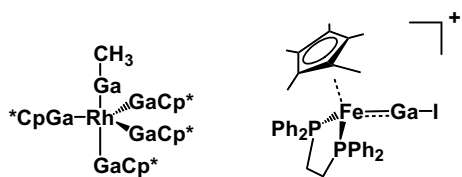


Abb. 6. Struktur des neutralen, trigonal-bipyramidalen Rhodium- GaCH_3 und des kationischen Fe-Ga-I-Komplexes.

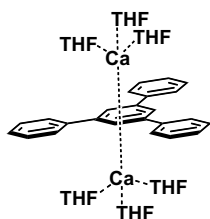


Abb. 7. Zweikerniger Calcium(I)-Komplex mit ungewöhnlicher Bindung eines 1,3,5-Triphenylbenzols.

Mit Sauerstoff reagiert β -Diketiminato(toluol)-Nickel(I) zu einem paramagnetischen, quadratisch-planaren Nickel(II)-Komplex mit koordiniertem Superoxoliganden. Nickel-Sauerstoff-Abstände von 1,817(2) und 1,840(2) Å und Elektronenspinresonanz(ESR)-Untersuchungen deuten auf eine Lokalisierung des Spins auf dem Superoxoliganden hin (Abbildung 3).⁵⁾

Die ligandenfreie Stabilisierung von Germanium(II)-Ionen gelang durch Verkapselung in einem [2.2.2]-Cryptanden, ausgehend von einem NHC-stabilisierten Germaniumkomplex (Abbildung 4). Die Charakterisierung mit Einkristallröntgenstrukturanalyse, Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zeigte entgegen bisherigen Ergebnissen keine starke Wechselwirkung der Donorfunktionen des Cryptanden oder des Triflatanionen mit dem Ge^{II} -Ion. Diese Stabilisierung, die auf die abschirmende Wirkung gegen Cryptanden zurückzuführen ist, verhindert sogar die Wechselwirkung mit Acetonitril.⁶⁾

Ausgehend von einem Diazadienkomplex des Nickels wurde durch Umsetzung mit dem Ammoniumsalz des Stanna-closo-dodecaborats die oktaanionische Verbindung $[\text{Ni}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]^{8-}$ gewonnen. In der annähernd ideal oktaedrischen Verbindung koordinieren die Zinnatome das Nickelzentrum. Der Ni-Sn-Abstand liegt zwischen 2,5274(4) und 2,5475(4) Å und der Sn-Ni-Sn-Bindungswinkel zwischen 89,14(1) und 90,96(1)°. Die Palladium- und Platinverbindungen zeigen größere Bindungslängen (Abbildung 5).⁷⁾

Die Koordination von Übergangsmetallzentren an Gallium(III)-Zentren mit nur einem weiteren am Gallium gebundenen Substituenten gelang in zwei Fällen. Die Abspaltung eines Iodids mit $\text{Na}(\text{BAR}^f)$ aus $(\text{Cp}^*\text{FedppeGaI}_2)$ führt zu einem Komplex, in dem sehr kurze Eisen-Gallium-Bindungen und eine nahezu lineare Fe-Ga-I-Anordnung (171,37(3)°) auf eine Ähnlichkeit

des GaI-Fragments mit CO schließen lassen.⁸⁾ Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{COD})(\text{Py})]$ mit GaCp^* führt nach Protolyse mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAR}^f$ in guten Ausbeuten zu dem Komplex $[(\text{GaCp}^*)_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^+$. Die Struktur ist verzerrt trigonal-bipyramidal mit einer Koordination der GaCH_3 -Gruppe in axialer Position. Hier ist die Rhodium-Gallium-Bindung mit 2,4711(10) Å überraschend lang, wohingegen die überrigen Rh-GaCp*-Bindungen mit 2,2815(6) bis 2,3099(7) Å deutlich kürzer sind (Abbildung 6).⁹⁾

Die ungewöhnliche Koordination eines 1,3,5-Triphenylbenzens in der ersten vollständig charakterisierten zweikernigen Ca^{I} -Verbindung $[(\text{THF})_3\text{Ca}(\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{-Ph}_3)\text{Ca}(\text{THF})_3]$ ist als inverse Sandwich-Architektur zu beschreiben. Die nahezu ideale planare Anordnung der Phenylsubstituenten und eine Wechselwirkung der d-Orbitale der Metallzentren mit dem zweifach negativ geladenen Liganden führen zu einem Ca(I)-Ca(I)-Abstand von 4,279(3) Å. Die eingehende Untersuchung dieser Verbindung mit RKSA, ESR und quantenchemischen Methoden unterstützt diese Bindungshypothese (Abbildung 7).¹⁰⁾

Supramolekulare Chemie

◆ Möbius-Aromatizität wurde in einem ausgedehnten Porphyrin durch Komplexierung mit zwei Palladiumzentren erreicht und durch RKSA charakterisiert. Die Verbindung ist ein 36- π -Elektronensystem. Die Verdrillung erreicht es durch die unterschiedliche Koordination der beiden Palladiumzentren (NNNC und CCNN). Zudem zeigt sie interessante nichtlineare optische Eigenschaften wie relativ hohe Zweiphotonenabsorptionsquerschnitte (Abbildung 8).¹¹⁾

Molekulare Zylinder auf Basis von $(\text{dppf})\text{Pt}^{\text{II}}$ -Zentren und 5,10,15,20-Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin enthalten zwölf Platinzentren, die über sechs Porphyrinliganden verbrückt sind. Die Verbindung entsteht in Ausbeuten von über 90 Prozent und zeichnet sich durch Hohlräume

innerhalb der Zylinder aus. Diese haben ein Volumen von $43550 \text{ \AA}^3$ und ordnen sich zu hexagonalen Kanälen im Festkörper (Abbildung 9). Diese Koordinationsarchitekturen komplexieren Zn^{II} und es kommt zu einer Verbreiterung der Absorptions- und einer Verschiebung der Emissionsbanden.¹²⁾

Eine Matryoschka-artige Anordnung eines Platinkomplexes innerhalb eines sechskernigen Rutheniumkomplexes steigert die Cytotoxizität des inneren Platin(II)-bisacetylacetonato-Komplexes signifikant mit IC_{50} -Werten (IC_{50} = mittlere inhibitorische Konzentration) von 12, während der isolierte Platin-komplex keine Aktivität und der Ruthenium(II)-Cymol-basierte Käfig eine moderate Aktivität von etwa 23 zeigt. Sechs Rutheniumzentren bauen die Hülle auf. Von ihnen sind jeweils zwei durch 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinato-Liganden verbrückt. Die oberen und unteren Deckflächen werden durch die Koordination von 2,4,6-Tris(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazin an drei Rutheniumzentren gebildet (Abbildung 10).¹³⁾

Wie die chirale Umgebung von biologischen Makromolekülen asymmetrische, metallorganische Katalysen steuert, wurde am Beispiel der Biotin-Streptavidin-Konjugate gezeigt. Biotinreste in PNP-Liganden ermöglichen eine Aufnahme der entsprechenden Palladiumkomplexe durch Streptavidin. Innerhalb der so geschaffenen chiralen Umgebung erfolgt dann die asymmetrische allylische Alkylierung von 1,3-Diphenylallylacetat. Die nachfolgende genetische Optimierung des Proteins zeigt, dass der Aufbau des biotinilierten Liganden über die Aktivität entscheidet und dass die Optimierung des Enzyms zum Feintuning der katalytischen Aktivität genutzt werden kann (Abbildung 11).¹⁴⁾

Aktivierung kleiner Moleküle

◆ Die Nutzung von CO_2 als C1-Synthesebaustein ist eine Alternative zu anderen, teilweise sehr kostspieligen Möglichkeiten den

steigenden CO_2 -Gehalt der Atmosphäre einzudämmen. Eine neue Verwendungsmöglichkeit könnte der Sauerstofftransfer unter Bildung von CO sein. Iridiumhydride mit PNP-Liganden bildeten damit über Fischer-Carbene die Produkte COS und Phenylisocyanat (Abbildung 12, S. 234).¹⁵⁾

Durch die Kombination von sterischer Abschirmung des Uranzentralatoms und der Verwendung von Mesitylazid ließ sich eine U^{V} -Imido-Spezies generieren, die mit CO_2 in einer Mehrfachbindungsmetathese zu einem U^{V} -Oxo-Komplex und Mesitylisocyanat reagiert. Die entstehenden U^{V} -Oxo-Komplexe zeichnen sich durch relativ kurze, stark polarisierte U-O-Bindungen von $1,85 \text{ \AA}$ aus, die auf eine formale Dreifachbindung schließen lassen (Abbildung 13, S. 234).^{16,17)}

Mehrere Arbeiten stellten Katalysatoren für die Wasserspaltung vor. Die überraschende Entdeckung, dass Iridium(III)-aquokomplexe in Gegenwart von Ce^{IV} als Oxidationsmittel als Wasseroxidationskatalysatoren mit Umsatzzahlen von bis zu 2760 wirken, stellt in Anbetracht der vielen bekannten Iridium(III)-Komplexe eine interessante Ausgangsbasis für weitere Entwicklungen dar. Die oxidative Zersetzung des organischen Liganden gilt als mögliche Ursache für das Abklingen der katalytischen Aktivität (Abbildung 14, S. 234).¹⁸⁾

Eine neue Alternative zu den vielseitig verwendeten Polypyridinliganden sind Polyoxometallate. Es gibt zwei Synthesemethoden: zum einen aus Kalium- γ -decawolframsilicat und Ru^{III} -chlorid in saurer wässriger Lösung in Gegenwart von Luftsauerstoff und zum anderen ausgehend von $[\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ und $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$. $[\text{Ru}_4\text{O}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ ist ein Katalysator für die Wasseroxidation mit photochemisch generierbarem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ oder Ce^{IV} .^{19,20)}

Für die Wasserspaltung mit Siliciumsolarzellen wurden Katalysatoren aus Kobalt und Phosphat bei $\text{pH} = 7$ in situ an der Anodenoberfläche gebildet. Basierend auf Daten aus EDX, Elementaranalyse und

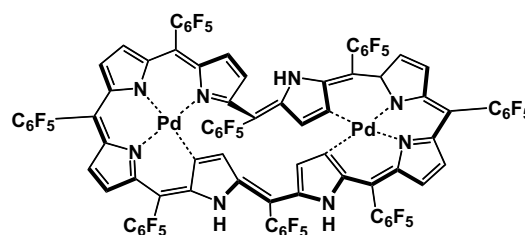


Abb. 8. Möbius-aromatischer zweikerniger Palladiumkomplex mit einem oktapyrrolischen, makrocyclischen Liganden.

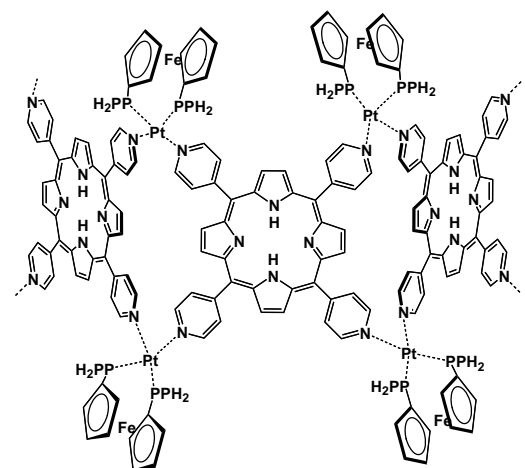


Abb. 9. Ausschnitt aus dem cyclischen Koordinationsoligomer basierend auf dppf-Platinecken und Tetrakis-4-pyridylporphyrinflächen.

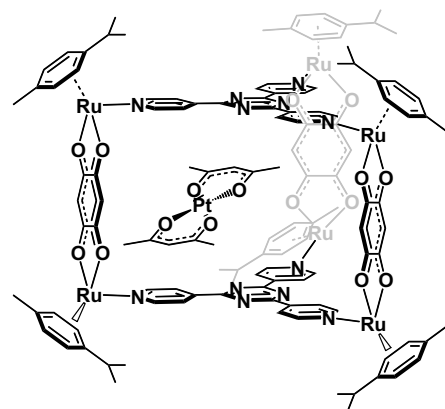


Abb. 10. Supramolekulare Matryoschka aus sechskernigem, sechsfach positiv geladenem Rutheniumkomplex und darin gebundenem Platin-bisacetylacetonatokomplex.

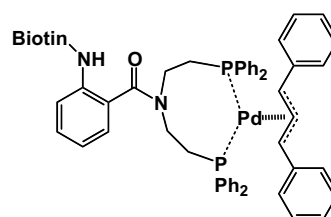


Abb. 11. Ein Palladiumkomplex, der innerhalb von Streptavidin eine asymmetrische allylische Alkylierung katalysiert.

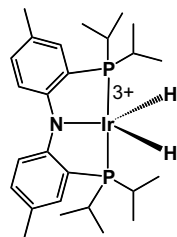


Abb. 12. Iridium-PNP-Katalysator für die Sauerstoffübertragung von CO_2 .

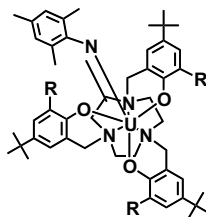


Abb. 13. U^{V} -Mesitylimid-Komplex mit sterisch anspruchsvollen Liganden. Er kann als Sauerstofftransferreagenz mit CO_2 als Sauerstoffquelle eingesetzt werden. (R = Adamantan)

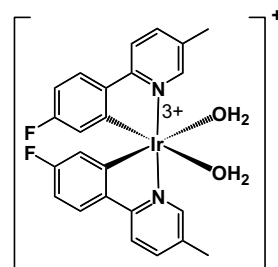


Abb. 14. Struktur des hochaktiven Iridiumkatalysators zur Wasseroxidation.

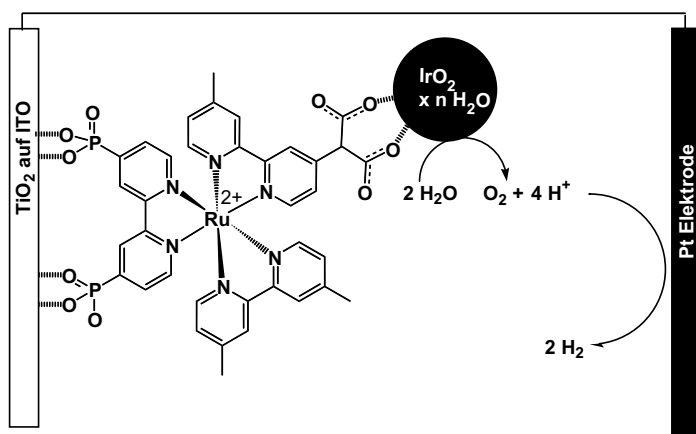


Abb. 15. Anordnung der Funktionseinheiten innerhalb einer wasserspaltenden Farbstoffsolarzelle.

realisierbar. Hier kommt dem Ligandendesign am Rutheniumkomplex eine entscheidende Bedeutung zu: Der Bipyridinligand mit Phosphonatgruppen bindet selektiv auf Titandioxid, wohingegen der malonat-substituierte Ligand das katalytisch aktive $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_2$ -Kolloid bindet. Die gebildete Funktionseinheit besteht aus einer TiO_2 -Elektrodenoberfläche, darauf gebundenem photoaktiven Rutheniumkomplex und am Komplex gebundenem $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_2$ -Kolloid. Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht injiziert das Rutheniumzentrum Elektronen in das Leitungsband des TiO_2 , der oxidierte Rutheniumkomplex wird von Elektronen aus dem IrO_2 reduziert und nach mehrmaligem Durchlaufen dieses Zyklus wird Wasser an den hochoxidierten IrO_2 -Partikeln oxidiert. Die Elektronen im Leitungsband des Titandioxids werden über eine plattinierte Platinelektrode zur Bildung von Wasserstoff genutzt. Die Umsatzzahl ist mit 16 pro Rutheniumkomplex noch gering, allerdings ist eine schnelle Optimierung mit bereits vorhandenen Konzepten für Farbstoffsolarzellen möglich (Abbildung 15).²²⁾

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) besteht das Katalysatormaterial aus $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Zentren, die an Sauerstoffdonorzentren gebunden sind, und Phosphationen. Das Co/P-Verhältnis liegt bei 2:1. Die elektrokatalytische Wasseroxidation mit diesem Katalysator zeichnen ein relativ niedriges Überspannungspotenzial von 0,41 V und hohe Stabilitäten aus.²¹⁾ Als Wasseroxidationskatalysator hat dieser Katalysator mehrere Vorteile: Kobalt ist im Vergleich zu anderen Metallen leicht verfügbar, der Katalysator bildet sich in Lösung aus rein anorganischen Substraten und er zeigt ein Nernst-artiges Verhalten, d.h. die Elektronentransfer- und Protonentransferschritte vor der eigentlichen Wasseroxidation sind reversibel.

Die vollständige Wasserspaltung war in einer den Farbstoffsolarzellen entlehnten Anordnung mit photoredoxaktiven Rutheniumkomplexen

Sven Rau, Jahrgang 1973, ist seit dem Jahr 2008 Professor für anorganische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Er habilitierte bei Dirk Walther und nachfolgend bei Matthias Westerhausen an der Universität Jena, wo er seit September 2007 Privatdozent war. Seine Forschungsschwerpunkte sind lichtgetriebene Katalyse und molekulare Photonik. sven.rau@chemie.uni-erlangen.de



GDCh-Kurs

Verkaufstraining für Chemiker

Win-win-Situationen in anspruchsvollen Beratungs- und Verkaufsgesprächen herstellen (890/09)

21. - 22. April 2009, Frankfurt am Main

Leitung: Dr. Andreas Lotz

Highlights:

- Aktives Kundenbeziehungsmanagement
- Professionelle Verkaufsfertigkeiten
- In Kundengesprächen überzeugen
- Partnerschaftliche Verkäufe
- Erfolgsfaktoren im B2B-Selling

Anmeldung/Information:

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.

Fortbildung

Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475

fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung2009

Literatur

- 1) A. Noor, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7356–7359 und dort zitierte Literatur.
- 2) C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, C.-H. Yen, G.-H. Lee, Y. Wang, Y. C. Tsai, *Angew. Chem.* 2008, 120, 10081–10084.
- 3) S. Horvath, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Angew. Chem.* 2008, 120, 10085–10088.
- 4) E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leituss, L. Konstantinovskii, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* 2008, 455, 1093–1096.
- 5) S. Yao, E. Bill, C. Milschmann, K. Wieghardt, M. Driess, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7218–7221.
- 6) P. A. Rupar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Science* 2008, 322, 1360–1363.
- 7) M. Kirchmann, K. Eichele, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angew. Chem.* 2008, 120, 977–980.
- 8) N. D. Coombs, W. Clegg, A. L. Thompson, D. J. Willock, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5449–5451.
- 9) T. Cadenbach, C. Gemel, D. Zacher, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3487–3490.
- 10) S. Kriek, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, doi: 10.1021/ja808524y.
- 11) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* 2008, 120, 693–696.
- 12) A. K. Bar, R. Chakraborty, G. Mostafa, P. S. Mukherjee, *Angew. Chem.* 2008, 120, 8583–8587.
- 13) B. Therrien, G. Süß-Fink, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3833–3836.
- 14) J. Pierron, C. Malan, M. Creus, J. Gradinaru, I. Hafner, A. Ivanova, A. Sardo, T. R. Ward, *Angew. Chem.* 2008, 120, 713–717.
- 15) M. T. Whited, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5874–5875.
- 16) S. C. Bart, C. Anthon, F. W. Heinemann, E. Bill, N. M. Edelstein, K. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12536–12546.
- 17) Eine Katalyse an Uranzentren scheint angesichts neuester Entwicklungen viel versprechend: A. R. Fox, S. C. Bart, K. Meyer, C. C. Cummins, *Nature* 2008, 455, 341–349.
- 18) N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 210–217.
- 19) Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3960–3963.
- 20) A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5006–5007.
- 21) M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* 2008, 321, 1072–1075.
- 22) W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 926–927.

Bioanorganische Chemie

Hydrogenasen

◆ Hydrogenasen katalysieren die reversible Oxidation von elementarem Wasserstoff und sind aus diesem Grund auch für die Industrie interessant. Bislang waren die Strukturen von zwei Arten der Hydrogenasen bekannt; nämlich diejenigen der [FeFe]- und die der [FeNi]-Hydrogenasen. Shima et al. stellten eine dritte Art mit nur einem Metall im aktiven Zentrum vor: die [Fe]-Hydrogenase.¹⁾ Nach der Röntgenstrukturanalyse ist das Eisen hier von zwei CO-Liganden und einem Cysteinat ähnlich koordiniert wie in den länger bekannten zweikernigen Hydrogenasen (Abbildung 1, S. 236). Mit der Aufklärung dieser wesentlich simpleren Struktur einer Hydrogenase wird es möglich, mit einfacheren synthetischen und theoretischen Modellen den Mechanismus der Hydrogenasen zu untersuchen. Dies macht es wohl auch einfacher, mononukleare und damit kostengünstigere Katalysatoren auf Eisen-Basis für industrielle Anwendungen zu entwickeln.

Anstatt sich auf ein synthetisches Modell zu verlassen, haben Hamburger et al. direkt die [FeFe]-Hydrogenase aus *Clostridium acetobutylicum* für eine photo-elektrochemische Bio-Brennstoffzelle verwendet, um elementaren Wasserstoff zu produzieren (Abbildung 2, S. 236).²⁾ Eine Kohlenstoff-Elektrode mit adsorbierter Hydrogenase diente als Kathode. Die zweite Halbzelle arbeitete mit einer TiO₂-Photoanode. Unter Belichtung produzierte diese Brennstoffzelle Wasserstoff und erreichte 40 Prozent der Aktivität einer Platinelektrode. Bedenkt man jedoch die geringere Zahl der katalytisch aktiven Zentren und die womöglich ungünstige Orientierung der einzelnen Hydrogenasen, so sind die Umsatzraten im Vergleich zur Pt-Elektrode tatsächlich erheblich höher.

Ein Modell für die [FeFe]-Hydrogenase mit einem Bis-Cystein-Peptid-

liganden stellten de Hatten et al. vor.³⁾ Die Cysteinreste binden hier analog zu den Hydrogenasen verbrückend an zwei Eisenzentren (Abbildung 3, S. 237). Mit FTIR-Spektroskopie wiesen die Autoren nach, dass das Peptidrückgrat elektronisch mit dem Eisen-Carbonyl-Cluster wechselwirkt. Sie zeigten also, dass wahrscheinlich auch in vivo das Peptid die enzymatische Katalyse beeinflusst.

Um die Bedeutung der Koordinationsgeometrie des aktiven Zentrums der [FeNi]-Hydrogenasen zu verstehen, synthetisierten Ohki et al. mehrere Eisen-Nickel-Komplexe mit Carbonyl- und teilweise verbrückenden Thiolatliganden.⁴⁾ Durch Variation der Liganden (z. B. Thiolat-Thioether, Phenolat-Thioether oder auch Solvens-Methanol anstelle von Thiolat) stellten sie die Geometrie am Nickel als oktaedrisch, quadratisch-pyramidal oder quadratisch-planar ein. Als flexibel erwies sich dabei einer der drei Thiolatliganden. Er wechselt als Reaktion auf Anlagerung und Abspaltung von Liganden am Nickel zwischen verbrückender (Fe, Ni) und terminaler (Fe) Koordination (Abbildung 4, S. 237) – dies wäre auch im Enzym möglich. Die Autoren schlagen für die [FeNi]-Hydrogenase einen Mechanismus vor, bei dem die Anbindung von elementarem Wasserstoff

GDCh-Kurs
 Grundlagen der Anorganischen und
 Allgemeinen Chemie für
 Kaufleute und Ingenieure (985/09)
 24. - 27. März 2009, Bad Dürkheim
 Leitung: Dr. Jürgen Hocker und/oder
 OStR Rüdiger Hocker
Highlights:
 Verständnis für chemische Zusammenhänge
 Arbeitssicherheit
 Umweltschutz
 Eindrucksvolle chemische Experimente
 Chemische Vorkenntnisse nicht notwendig
Anmeldung/Information:
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung2009