

- 63) D. V. Partyka, M. P. Washington, T. G. Gray, J. B. Updegraff, J. F. Turner, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 10041–10048.
- 64) C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* 2009, 121, 2999–3002.
- 65) A. Lorbach, M. Bolte, H. Li, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, F. Jäkle, M. Wagner, *Angew. Chem.* 2009, 121, 4654–4658.
- 66) H. Li, F. Jäkle, *Angew. Chem.* 2009, 121, 2349–2352.
- 67) L. G. Mercier, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* 2009, 121, 6224–6227.
- 68) A. Wakamiya, K. Mori, T. Araki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 10850–10851.
- 69) J. Kobayashi, K. Kato, T. Agou, T. Kawashima, *Chem. Asian J.* 2009, 4, 42–49.
- 70) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernandez, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 8989–8999.
- 71) S. Graule, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. Autschbach, C. Rousset, J. Crassous, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3183–3185.
- 72) O. Fadhel, D. Szieberth, V. Deborde, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 4914–4924.
- 73) Y. Matano, M. Nakashima, H. Imahori, *Angew. Chem.* 2009, 121, 4062–4065.
- 74) Y. Matano, M. Nakashima, A. Saito, H. Imahori, *Org. Lett.* 2009, 11, 3338–3341.
- 75) C. Romero-Nieto, S. Merino, J. Rodriguez-Lopez, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 4135–4145.
- 76) C. Romero-Nieto, S. Durben, I. M. Kormos, T. Baumgartner, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 14, 3625–3631.
- 77) B. L. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 13222–13223.
- 78) B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 3168–3169.
- 79) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* 2009, 121, 5148–5151.
- 80) S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 4641–4647.
- 81) S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8926–8929.
- 82) S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Koppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 5740–5741.
- 83) D. Nied, W. Klopfer, F. Breher, *Angew. Chem.* 2009, 121, 1439–1444.
- 84) J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* 2009, 121, 2032–2036.
- 85) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* 2009, 121, 6557–6560.
- 86) C. Nickl, D. Joosten, K. Eichele, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, L. Wesemann, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8061–8065.
- 87) M. Scholz, K. Benschdorf, R. Gust, E. Hey-Hawkins, *ChemMedChem* 2009, 4, 746–748.

Bioanorganische Chemie

Metalloenzyme

◆ Komplexe Metalloenzyme wie das Photosystem II (PS II) und die Nitrogenase wurden weiterhin intensiv erforscht: So gelang es Zouni und Saenger durch verbesserte Prozessierung eines vorliegenden Datensatzes die Röntgenstruktur des PS II aus dem Cyanobakterium *Thermosynechococcus elongatus* bis auf 2,9 Å zu verfeinern. Dies erlaubte einen detaillierten Blick auf alle 20 Proteinuntereinheiten und insbesondere auf den Mn₄Ca-Cluster als Zentrum der Wasseroxidation.¹⁾ Unter einem Xenondruck von 10 bar erhaltene Kristalle ermöglichten zudem die Identifizierung von hydrophoben Sauerstoffkanälen vom aktiven Zentrum hin zur Oberfläche dieses Multiproteinkomplexes (Abbildung 1).

Basierend auf solchen strukturellen Daten präsentierte Siegbahn die Ergebnisse von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen an einem Modell, das nicht nur den Mn₄Ca-Cluster sondern auch elf Aminosäuren aus der ersten und zweiten Koordinationssphäre umfasste.²⁾ Der komplette katalytische Zyklus über alle S₀- bis S₄-Zustände wurde untersucht und für den S₂→S₃-Schritt die Bindung des zweiten Wassermoleküls an Mn2 im Mn₃CaO₄-Cluster

statt an das extern gebundene Mn4-Atom vorgeschlagen. Außerdem wurde für den S₄-Zustand ein sauerstoffzentriertes Radikal im Clusterinneren postuliert, das mit einem der μ-Oxo-Liganden schließlich das O₂-Molekül bildet.

Mögliche Mechanismen für die Stickstoffreduktion durch die Nitrogenase diskutierten Hoffman et al. Weiterhin offen bleiben jedoch die Zahl der Elektronen und Protonen, die während der einzelnen Schritte auf das MoFe-Protein übertragen werden, und die Natur des Liganden X im Inneren des FeMo-Clusters.³⁾

Für Überraschungen gut war einmal mehr die [Fe]-Hydrogenase Hmd: Aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse der C176A-Mutante revidierten Thauer, Shima und Ermler die ursprüngliche Struktur des aktiven Zentrums und schlugen nunmehr eine an das Eisen(II)-Zentrum koordinierte Acylgruppe vor (Abbildung 2a, S. 250).⁴⁾ In einem weiteren Beitrag konnte zudem die Struktur des Enzym-Substrat-Komplexes mit dem Methyl-H₄MPT-Cofaktor im aktiven Zentrum bestimmt werden.⁵⁾ Diese strukturellen Daten ermöglichten Yang und Hall erste DFT-Untersuchungen zum katalytischen Mechanismus der heterolytischen H₂-Spaltung durch Hmd.⁶⁾ Dabei fanden sie als zentrale Schritte die Übertragung eines Protons auf das Cys176-Schwefelatom als primäre Base sowie die Stabilisierung des am Eisen gebundenen Hydrids durch eine Fe-H···H-O-Wasserstoff-

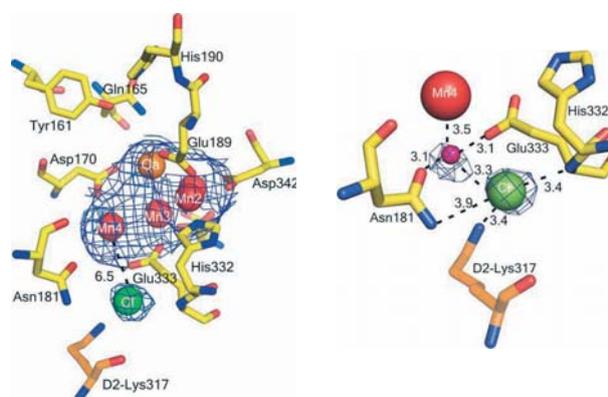


Abb. 1. Die 2,9-Å-Kristallstruktur des Photosystems II aus *Thermosynechococcus elongatus* zeigt ein detailliertes Bild der Anordnung aller Proteinuntereinheiten sowie des aktiven Mn₄Ca-Clusters und seiner Liganden.¹⁾

brücke mit der Hydroxygruppe des 2-Pyridinols (Abbildung 2b). Mehrere Arbeitsgruppen präsentierten zudem erste Modellverbindungen für das aktive Zentrum von Hmd. Dabei wird jedoch die unmittelbare Koordinationsphäre selbst weiterhin nur rudimentär nachgebildet.⁷⁻⁹⁾ Hier sind deutlich verbesserte Modellverbindungen zu erwarten.

Metalloprotein-Engineering

◆ Auch für die [FeFe]- und [NiFe]-Hydrogenasen gab es eine ganze Reihe neuer Modellverbindungen.¹⁰⁾ Wesentlich bedeutsamer für biotechnische Anwendungen dürfte jedoch eine Arbeit von Rousset et al. sein, die mit ortsspezifischer Mutagenese die Sauerstofftoleranz der

[NiFe]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio fructosovorans* verbesserten:¹¹⁾ Der Austausch von Val74 und Leu122 am Zugang zum aktiven Zentrum gegen Methionin führte zu einer deutlich höheren Stabilität der Enzymmutante gegenüber Sauerstoff. Auch in Gegenwart hoher O₂-Konzentrationen blieb sie für etliche Minuten stabil, wenn auch bei deutlich reduzierter Aktivität.

Einen weiteren Beitrag zum Metalloprotein-Engineering lieferte die Gruppe von He, die den Nickel(II)-bindenden Transkriptionsfaktor NikR durch Austausch dreier Aminosäuren im aktiven Zentrum in ein uranilspezifisches Protein umwandelten.¹²⁾ Dabei wurde ein Histidin (H76D) und ein Cystein-Rest (C95D) gegen Asparaginsäure ge-

tauscht sowie Valin gegen Serin (V72S), so dass nicht nur für eine UO₂²⁺-Koordination geeignete harte Sauerstoff-Liganden verfügbar werden sondern das Serin außerdem über eine Wasserstoffbrücke die Uranyl-Einheit weiter stabilisiert (Abbildung 3). Mit einem Gel-mobility-shift-Assay ließ sich nachweisen, dass nur UO₂²⁺, nicht aber Ni²⁺ eine DNA-Bindung dieser NikR-Mutante induziert.

Metaltransport in Zellen und Zusammenbau von Metalloenzymen

◆ Da sich für viele Metalloenzyme mittlerweile ein recht klares Bild des Katalysezyklus auf molekularer Ebene ergeben hat, ist nunmehr der Metalltransport innerhalb der Zelle und

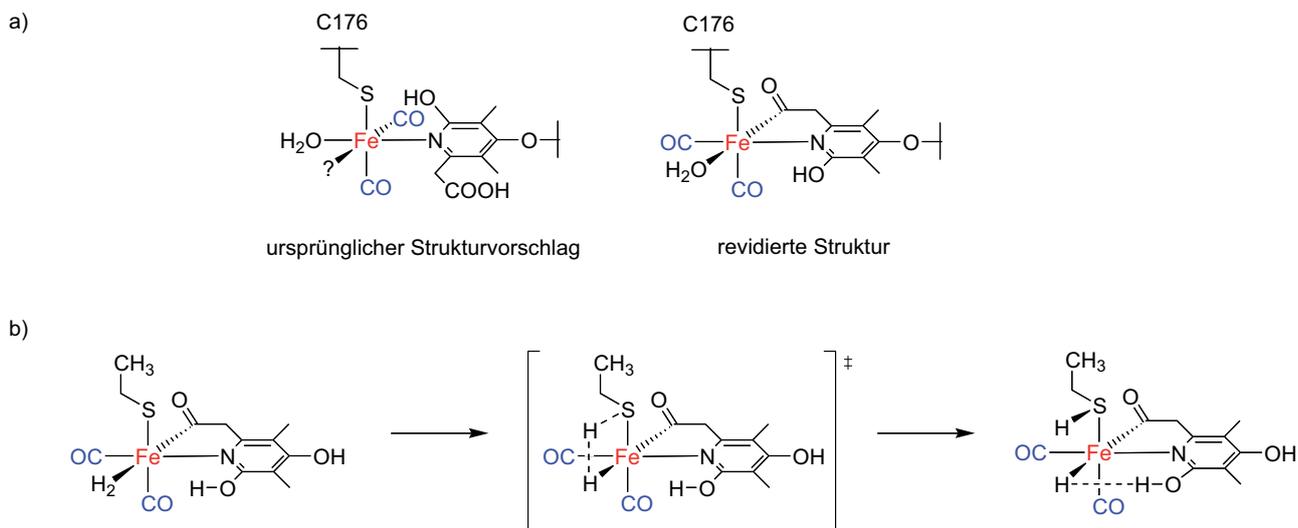


Abb. 2. Schematische Darstellung des aktiven Zentrums der [Fe]-Hydrogenase Hmd: a) ursprüngliche und revidierte Struktur⁴⁾ sowie b) von Yang und Hall auf Basis von DFT-Rechnungen vorgeschlagener Übergangszustand für die heterolytische H₂-Spaltung.⁶⁾

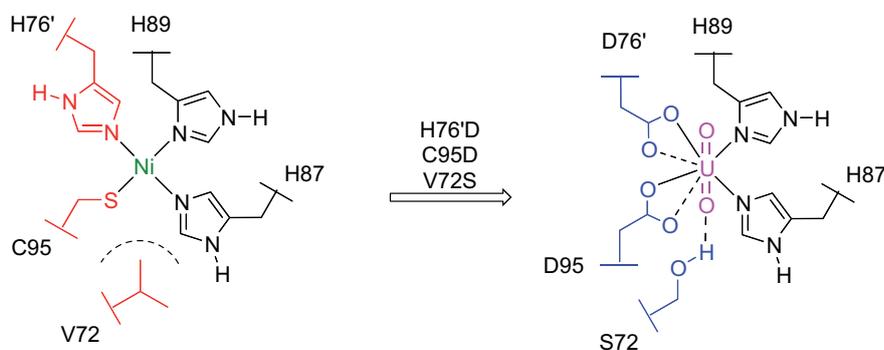


Abb. 3. Durch Metalloprotein-Engineering konnte der Nickel(II)-spezifische Transkriptionsfaktor NikR in ein Protein umgewandelt werden, das stattdessen eine Uranylgruppe (UO₂²⁺) bindet. Gezeigt ist die direkte Liganden-umgebung des Metallzentrums.¹²⁾

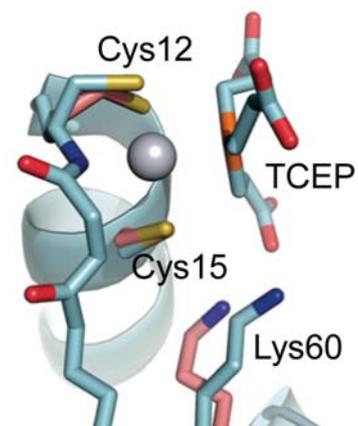


Abb. 4. Kristallstruktur von Cisplatin gebunden an die Dimer-Schnittstelle des Kupfer-Chaperons Atox1.²⁰⁾

der Zusammenbau von Metalloenzymen in den Fokus gerückt.

Nachdem schon länger bekannt ist, dass Kupfer in Zellen ausschließlich in proteingebundener Form vorliegt, präsentierten Boal und Rosenzweig eine ausführliche Übersicht über den intrazellulären Cu-Transport, für den zunehmend strukturelle Informationen vorliegen.¹³⁾ Auch bei der Nickel-Homöostase wurden die Entwicklungen der letzten Jahre ausführlich zusammengefasst,¹⁴⁾ wobei der Hydrogenase- und Urease-Reifung besondere Aufmerksamkeit zukam.^{15,16)} Weiterhin spekuliert wird im Fall der [NiFe]-Hydrogenase allerdings über die Quelle für den Cyanidliganden. Dagegen ist schon länger klar, dass die CO-Liganden aus Carbamoylphosphat erzeugt werden. Auch die Herkunft der CO- und CN⁻-Gruppen und des verbrückenden Dithiolat-Liganden im H-Cluster der [FeFe]-Hydrogenase bleibt weiterhin offen. Hier wurden insbesondere durch AdoMet-Enzyme katalysierte Radikalreaktionen, zum Beispiel mit Glycin als Ausgangssubstanz, diskutiert.

Medizinische anorganische Chemie

◆ Als ausgesprochen dynamisch erwies sich im vergangenen Jahr die medizinische anorganische Chemie. Längst ist das Gebiet deutlich über

die Beschäftigung mit Cisplatin-analogen Verbindungen für die Tumorthherapie hinausgewachsen. Mittlerweile finden sich für nahezu alle Hauptgruppen- und Übergangsmetalle potenzielle Anwendungen in der Diagnose und Therapie von Krebs und anderen Erkrankungen. Dabei ergeben sich zunehmend Einblicke in den Wirkmechanismus solcher Metallotherapeutika auf molekularer Ebene.

Barton et al. erhielten eine weitere Kristallstruktur eines Rhodium-Metalloinsertors, der an eine Oligonukleotidduplex-Struktur mit einem AA-Mismatch bindet. Sie erweiterten so das Spektrum an strukturellen Informationen über die Erkennung von DNA durch Metallkomplexe.¹⁷⁾ Wie schon früher für den CA-Mismatch nachgewiesen, sind auch beim AA-Mismatch die fehlgepaarten Nucleobasen aus der Doppelhelix herausgeklappt und durch den ausgedehnten Chrysenchinondimin-Liganden des Rh-Komplexes ersetzt.

Unerwartete Ergebnisse gab es bei den Ruthenium-Polypyridyl-Komplexen. In der Regel wird die DNA als primäre Zielstruktur für solche Verbindungen angenommen. Untersuchungen von Vogel und Dyson zeigten jedoch, dass dies in vitro nicht notwendigerweise der Fall sein muss. Mit Hilfe des intrinsischen Fluoreszenzsignals einer Rei-

he von Ru(II)-Komplexen mit funktionalisierten Bipyridinliganden wiesen sie nach, dass diese bevorzugt an die Plasmamembran binden. Die Akkumulation im Zellkern war dagegen vernachlässigbar,¹⁸⁾ ein Ergebnis, das sich mit Beobachtungen aus dem Jahr 2008 deckt.¹⁹⁾

Auch für klassische Platinkomplexe erkennt man immer deutlicher, dass neben der für die zytotoxische Wirkung als ursächlich angenommenen Bildung kovalenter DNA-Addukte auch die Wechselwirkung mit anderen Zellbestandteilen von Bedeutung ist. Insbesondere die zellulären Transportsysteme für Kupfer scheinen wichtig zu sein, sowohl für die Aufnahme von Cisplatin und verwandten Verbindungen, als auch für die Resistenzbildung aufgrund von gesteigertem Efflux. So präsentierten Boal und Rosenzweig die Kristallstruktur von Cisplatin gebunden an das Kupfer-Chaperon Atox1.²⁰⁾ Während die beiden Amminliganden an das Platin gebunden bleiben, sind die Chloride durch Cysteinat-Schwefelatome aus einer konservierten CXXC-Sequenz ersetzt (Abbildung 4).

Auch andere Elemente sind mittlerweile aus dem Bereich metallhaltiger Antitumorverbindungen nicht mehr wegzudenken. So erhielten Jaouen et al. nach jahrelanger Optimierung ein vom Ferrocifen abgeleitetes [3]Ferrocenophan, das bereits

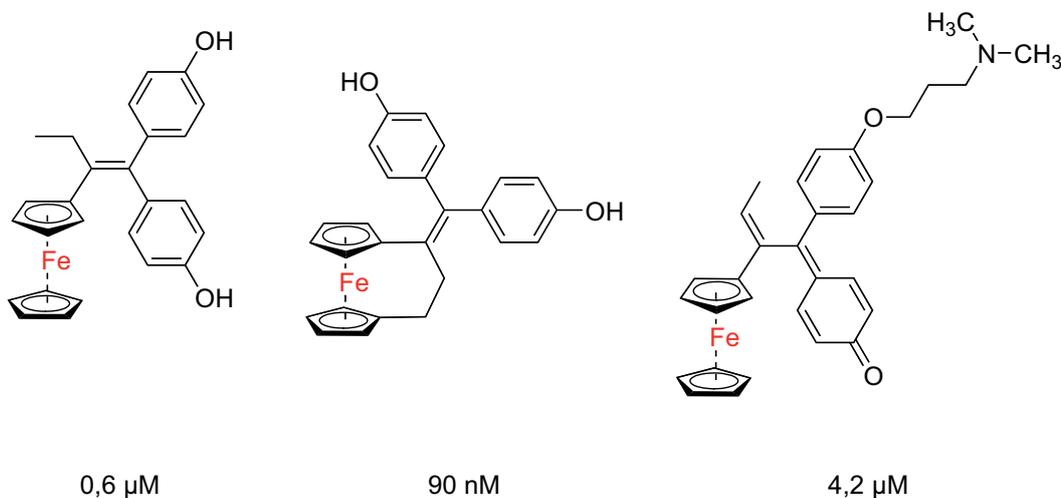


Abb. 5. Ferrocifen (links) und das davon abgeleitete [3]Ferrocenophan (Mitte) mit nanomolarer Aktivität gegen hormon-unabhängige humane Brust- und Prostatakrebszellen und ein durch Metabolisierung erhaltenes, ebenfalls aktives Ferrocen-Chinonmethid (rechts). Die angegebenen Konzentrationen sind IC_{50} -Werte gegen MDA-MB-231-Brustkrebszellen.^{21,22)}

in nanomolarer Konzentration hoch aktiv gegen hormonunabhängige humane Brust- und Prostatakrebszellen ist. Die IC_{50} -Werte von nur 90 nM gegen beide Zelllinien sind die niedrigsten, die bisher für diese Substanzklasse bestimmt wurden.²¹⁾ Durch unabhängige chemische Synthese konnten Jaouen et al. außerdem bestätigen, dass die durch die Ferrocengruppe vermittelte Oxidation des Ferrocifens zum Chinonmethid in der Zelle eine wichtige Rolle für die biologische Aktivität spielt (Abbildung 5, S. 251).²²⁾

Neben der Antitumorwirkung gibt es für Übergangsmetallverbindungen

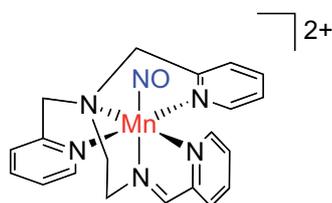


Abb. 6. Ein Mangan-Nitrosyl-Komplex der beim Belichten mit NIR-Licht den niedermolekularen Botenstoff NO freisetzt.²³⁾

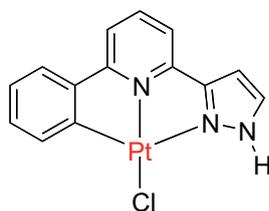


Abb. 7. Cyclometallierter Platinkomplex mit großem Zwei-Photonen-Einfangquerschnitt für Bioimaging-Anwendungen mit NIR-Anregung.²⁸⁾

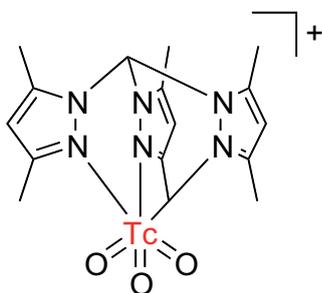


Abb. 8. Funktionalisierung eines Technetium(VII)-Oxo-Komplexes mit Tris(pyrazolyl)methan-Coligand durch [3+2]-Cycloaddition mit Styren, ein neuer Zugang zu oxidationsstabilen hochvalenten ^{99m}Tc -Verbindungen für Radioimaging-Anwendungen.²⁹⁾

vielfältige andere medizinische Anwendungen. So eignen sich Carbonyl- und Nitrosylkomplexe als photolabile Prodrugs für die Freisetzung von CO und NO – beides wichtige niedermolekulare Botenstoffe. Hier präsentierte Maschak einen Mangan-Nitrosyl-Komplex mit einem Schiff-Base-Liganden, der beim Belichten mit NIR-Licht einer Wellenlänge von 780 nm NO freisetzt (Abbildung 6).²³⁾ Auch bei den CO-freisetzenden Molekülen (CO releasing molecules, CORMs) wurde eine Reihe von neuen Verbindungsklassen vorgestellt.^{24–26)}

In den Industrieländern häufig vergessen werden tropische Krankheiten, die in weniger entwickelten Regionen der Welt erheblich zur Morbidität der Bevölkerung beitragen. Ein Beispiel ist die Leishmaniose, die mit über 70 000 Todesfällen weltweit pro Jahr unter den parasitären Infektionen nur noch von der Malaria übertroffen wird. Als Medikamente gegen Leishmaniose dienen insbesondere Antimon(V)-Verbindungen, die im Körper reduziert werden. Die Wirkung des Antimon(III) gegen den speziellen Thiol-Metabolismus der *Leishmania*-Parasiten klärten Colotti und Ilari erstmals auf molekularer Ebene auf, indem sie die Kristallstruktur der Trypanothion-Reduktase (TR) mit einem Antimon(III)-Ion, gebunden im katalytisch aktiven Zentrum, bestimmten.²⁷⁾ Dies ist erst die zweite Kristallstruktur eines antimonhaltigen Proteins überhaupt.

Für das Bioimaging haben Metallkomplexe mit großem Zwei-Photonen-Einfangquerschnitt (two-photon absorption, TPA) ein großes Potenzial: Hier ist eine Anregung mit NIR-Licht möglich, das tief in Gewebe eindringt und unschädlich für die Zellbestandteile ist. Eines der immer noch sehr wenigen Beispiele mit biologischer Anwendung ist ein Platin(II)-Komplex mit einem cyclometallierten Liganden aus der Gruppe von Lam, der nach TP-Anregung die Visualisierung von HeLa-Zellen mit konfokaler Fluoreszenzmikro-

skopie erlaubte (Abbildung 7).²⁸⁾ Dass selbst klassische Imaging-Verfahren wie SPECT (Einzelphotonen-Emissions-Tomografie) mit ^{99m}Tc -Technetium-Verbindungen zu einer spannenden Synthesechemie inspirieren können, demonstrierten Alberto et al.: Da die viel untersuchten *fac*- $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{CO})_3]^+$ -Verbindungen zum Teil empfindlich gegenüber Oxidation sind, sollten hochvalente $[\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_3]^+$ -Komplexe gute Bausteine für Radioimaging-Anwendungen sein. Üblicherweise werden dafür modifizierte Chelatliganden verwendet, in diesem Fall zeigte sich, dass sich auch die Oxo-Liganden durch eine [3+2]-Cycloaddition mit Alkenen für die Einführung zusätzlicher Funktionalitäten eignen (Abbildung 8).²⁹⁾

Ulrich Schatzschneider, Jahrgang 1971, ist seit dem Jahr 2006 Nachwuchsgruppenleiter im Rahmen der DFG-Forschergruppe 630 „Biologische Funktion von Organometallverbindungen“ an der Ruhr-Universität Bochum. Außerdem vertritt er zur Zeit eine Professur für Anorganische Chemie an der Universität Hamburg. Seine Forschungsinteressen gelten medizinischen Anwendungen von Übergangsmetallkomplexen, insbesondere den CO releasing molecules (CORMs). ulrich.schatzschneider@rub.de



Literatur

- 1) A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulhakov, M. Broser, A. Zouni, W. Saenger, Nat. Struct. Mol. Biol. 2009, 16, 334–342.
- 2) P. E. M. Siegbahn, Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1871–1880.
- 3) B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, Acc. Chem. Res. 2009, 42, 609–619.
- 4) T. Hiromoto, K. Ataka, O. Pilak, S. Vogt, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, S. Shima, U. Ermler, FEBS Lett. 2009, 583, 585–590.
- 5) T. Hiromoto, E. Warkentin, J. Moll, U. Ermler, S. Shima, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 6457–6460.
- 6) X. Yang, M. B. Hall, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 10901–10908.
- 7) B. V. Obrist, D. Chen, A. Ahrens, V. Schünemann, R. Scopelliti, X. Hu, Inorg. Chem. 2009, 48, 3514–3516.
- 8) A. M. Royer, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, Organometallics 2009, 28, 3618–3620.
- 9) B. Li, T. Liu, C. V. Popescu, A. Bilko, M. Y. Darensbourg, Inorg. Chem. 2009, 48, 11283–11289.
- 10) C. Tard, C. J. Pickett, Chem. Rev. 2009, 109, 2245–2274.

- 11) S. Dementin, F. Leroux, L. Cournac, A. L. De Lacey, A. Volbeda, C. Leger, B. Burlat, N. Martinez, S. Champ, L. Martin, O. Sanganas, M. Haumann, V. M. Fernandez, B. Guigliarelli, J. C. Fontecilla-Camps, M. Rousset, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 10156–10164.
- 12) S. V. Wegner, H. Boyaci, H. Chen, M. P. Jensen, C. He, Angew. Chem. 2009, 121, 2375–2377.
- 13) A. K. Boal, A. C. Rosenzweig, Chem. Rev. 2009, 109, 4760–4779.
- 14) Y. Li, D. B. Zamble, Chem. Rev. 2009, 109, 4617–4643.
- 15) E. L. Carter, N. Flugga, J. L. Boer, S. B. Mulrooney, R. P. Hausinger, Metallomics 2009, 207–221.
- 16) S. E. McGlynn, D. W. Mulder, E. M. Shepard, J. B. Broderick, J. W. Peters, Dalton Trans. 2009, 4274–4285.
- 17) B. M. Zeglis, V. C. Pierre, J. T. Kaiser, J. K. Barton, Biochemistry 2009, 48, 4247–4253.
- 18) O. Zava, S. M. Zakeeruddin, C. Danelon, H. Vogel, M. Grätzel, P. J. Dyson, ChemBioChem 2009, 10, 1796–1800.
- 19) U. Schatzschneider, J. Niesel, I. Ott, R. Gust, H. Alborzinia, S. Wölfl, ChemMedChem 2008, 3, 1104–1109.
- 20) A. K. Boal, A. C. Rosenzweig, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 14196–14197.
- 21) D. Plazuk, A. Vessières, E. Hillard, O. Buriez, E. Labbe, P. Pigeon, M.-A. Plamont, C. Amatore, J. Zakrzewski, G. Jaouen, J. Med. Chem. 2009, 52, 4964–4967.
- 22) D. Hamels, P. M. Dansette, E. Hillard, S. Top, A. Vessières, P. Herson, G. Jaouen, D. Mansuy, Angew. Chem. 2009, 121, 9288–9290.
- 23) C. G. Hoffmann-Luca, A. A. Eroy-Revelles, J. Alvarenga, P. K. Mascharak, Inorg. Chem. 2009, 48, 9104–9111.
- 24) A. J. Atkin, S. Williams, R. Motterlini, J. M. Lynam, I. J. S. Fairlamb, Dalton Trans. 2009, 3653–3656.
- 25) W. Q. Zhang, A. J. Atkin, R. J. Thatcher, A. C. Whitwood, I. J. S. Fairlamb, J. M. Lynam, Dalton Trans. 2009, 4351–4358.
- 26) H. Pfeiffer, A. Rojas, J. Niesel, U. Schatzschneider, Dalton Trans. 2009, 4292–4298.
- 27) P. Baiocco, G. Colotti, S. Franceschini, A. Ilari, J. Med. Chem. 2009, 52, 2603–2612.
- 28) C.-K. Koo, K.-L. Wong, C.W.-Y. Man, Y.-W. Lam, L.K.-Y. So, H.-L. Tam, S.-W. Tsao, K.-W. Cheah, K.-C. Lau, Y.-Y. Yang, J.-C. Chen, M.H.-W. Lam, Inorg. Chem. 2009, 48, 872–878.
- 29) H. Braband, Y. Tooyama, T. Fox, R. Alberto, Chem. Eur. J. 2009, 15, 633–638.

Koordinationschemie

Ungewöhnliche Bindungssituationen

◆ Durch die Reaktion von substituentenfreien Siliciumclustern $K_6Rb_6Si_{17}$ mit Nickelcarbonylkomplexen wurde das zweikernige Anion $[Ni_2(CO)_2(Si_9)_2]^{8-}$ isoliert. Die Bindungslängen zwischen den Silicium- und den Nickelzentren stimmen mit 2,285 und 2,304 Å gut mit denen in Ni^{2+} -Silylenkomplexen überein (Abbildung 1).¹⁾

Ungewöhnliche Nickel(IV)-Komplexe waren bei der Reaktion zwischen einem Überschuss des gespannten Dibenzocyclooctatradenderivates und einem Nickel(0)-Ausgangskomplex durch Einkristallröntgenstrukturanalyse nachweisbar. Die Bildung von zwei neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen führt zu dem chiralen, verzerrt tetraedrischen Nickela(IV)-spirocyclo-nonanankomplex. Die Autoren gehen davon aus, dass diese luftstabile Ver-

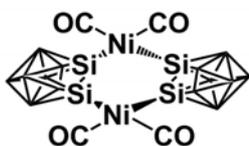


Abb. 1. Das erste Nickel(0)-Siliciumclusterkomplexanion.

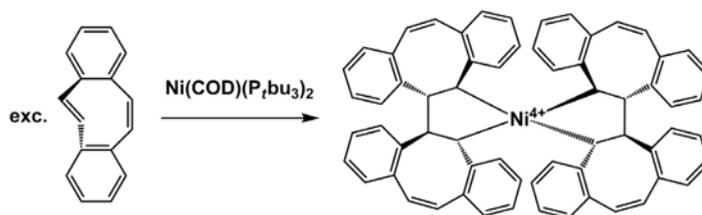


Abb. 2. Synthese des ersten Nickel(IV)-alkylkomplexes.

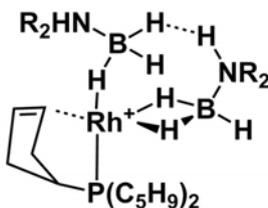


Abb. 3. Pseudooktaedrischer Rh(I)-Komplex mit B-H...N-H Bindungen.

bindung mit dem ungewöhnlich hoch oxidierten Nickelzentrum auch durch die hohe Ringspannung im organischen Ausgangsstoff entsteht (Abbildung 2).²⁾

Die Wechselwirkung zwischen Aminoboranen und Metallzentren ist im Hinblick auf ihr Potenzial zur Wasserstoffspeicherung von Interesse. Detaillierte Studien zur Wechselwirkung zwischen Amionboranderivaten und Rhodiumzentren lieferten ein besseres Verständnis der Reaktivitäten. Besonders die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisierten Derivate mit partiell alkylierten Aminfunktionen deuten darauf hin, dass eine nichtklassische B-H...N-H- und eine B-H...Rh^I-Bindung an der Stabilisierung des pseudooktaedrischen Komplexes hin beteiligt sind (Abbildung 3).³⁾

Das erste echte Trimetalloboran entstand durch Reaktion eines zweikernigen Manganbromborylenkomplexes mit $Na[Co(CO)_4]$ durch Salzmetathese. Ein trigonal koordiniertes Boratom mit Mangan-Bor-Abständen von 2,192(2) Å zum nicht verbrückten Manganzentrum und 2,290(2) Å zum carbonylverbrückten Manganzentrum und einem B-Co-Abstand von 1,903(2) Å kennzeichnet die Struktur. Auf der Basis quantenchemischer Untersuchungen wurden hier erstmals kovalente Metal-Bor-Bindungen nachgewiesen (Abbildung 4).⁴⁾ →

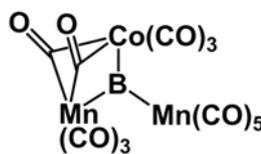


Abb. 4. Dreikerniges Metalloboran.