

- 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. Vessi  res, 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. Vessi  res, P. Herson, G. Jaouen, D. Mansuy, Angew. Chem. 2009, 121, 9288–9290.
- 23) C. G. Hoffmann-Luca, A. A. Eroy-Reveles, 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 Dibenzocyclooctatetraenderivates 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-

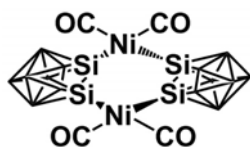


Abb. 1. Das erste Nickel(0)-Siliciumclusterkomplexanion.

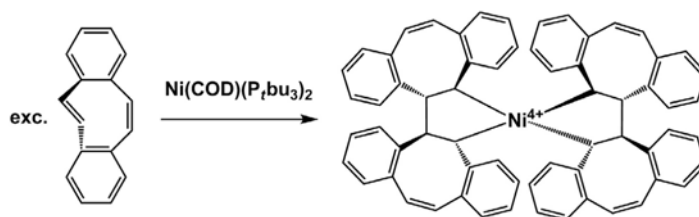


Abb. 2. Synthese des ersten Nickel(IV)-alkylkomplexes.

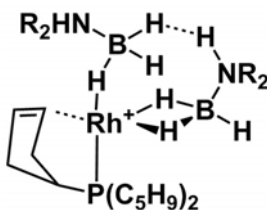


Abb. 3. Pseudooktaedrischer Rh(I)-Komplex mit B-H...N-H Bindungen.

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⁾ ➔

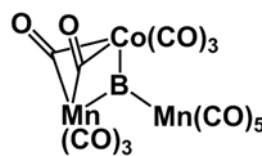


Abb. 4. Dreikerniges Metalloboran.

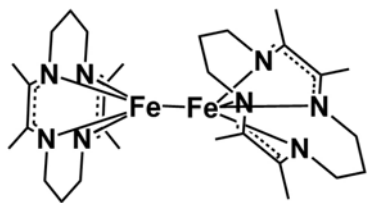


Abb. 5. Der erste unverbrückte zweikernige Eisen-Eisenkomplex.

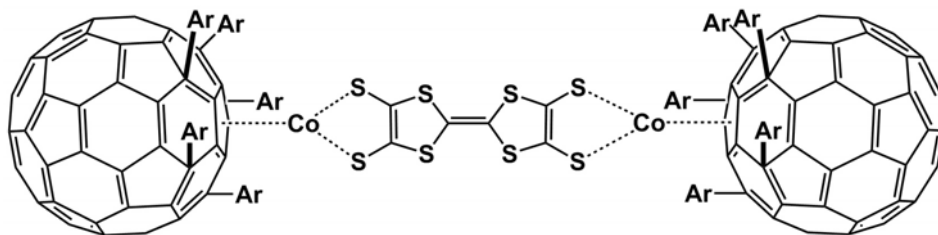


Abb. 6. Ein neues Donor-Akzeptorsystem auf Kobalt-Tetrathiafulvalenbasis.

Die erste unverbrückte Eisen-Eisen-Bindung in Komplexen des Werner-Typs wurde auf der Basis von Tetraen-Eisenkomplexen erhalten. Messungen und quantenchemische Rechnungen bestätigen, dass der zweikernige Eisenkomplex eine gemischtvalente Spezies ist, sowohl bezogen auf die Fe-Ionen als auch auf die Liganden (Abbildung 5). Durch Mößbauer- und magnetische Suszeptibilitätsmessungen wurde die elektronische Äquivalenz der Eisenzentren und ein intermediärer Spinzustand identifiziert.⁵⁾

Supramolekulare Chemie

◆ In einer Käfigverbindung auf der Basis von Tetrapyridoporphyrin-zinkkomplexen, deren Pyridindonor an quadratisch-planare Palladium(II)-Zentren gebunden sind, wurde die induzierte Faltung von kurzen Peptiden beobachtet.⁶⁾ Die Synthese sowie die strukturelle und photoelektrochemische Charakterisierung eines zweikernigen Kobalt- C_{60} -Komplexes mit verbrückendem Tetrathiafulvalen weist diese Verbindung als ein multiredoxaktives Donor-Akzeptor-System aus (Abbildung 6). Das Molekül ist über 2,3 nm lang und luftstabil. Es lässt sich in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel in verschiedenen laminaren Strukturen kristallisieren. Nach Lichtanregung laufen innerhalb der Verbindung sehr schnelle Ladungstransferprozesse zwischen dem Tetrathiafulvalen-Donor- und Kobalt- C_{60} -Akzeptor-System ab.⁷⁾

Die Entwicklung komplexer molekularer „Verhaltensmuster“ erhielt größere Aufmerksamkeit.⁸⁾ Eine Gruppe von Vertretern dieser unter dem Schlagwort Systemchemie zu-

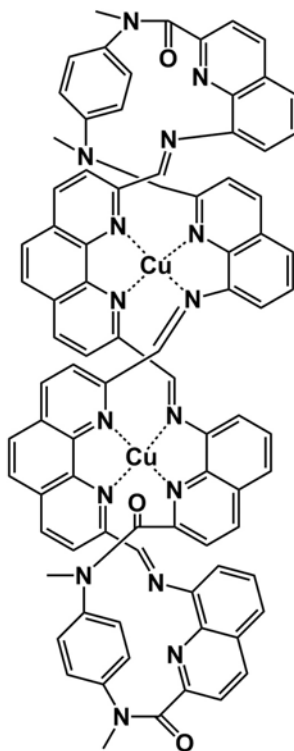


Abb. 7. Zweikerniger Kupfer(I)-komplex mit makrozyklischem Liganden.

sammengefassten Konzepte sind die Kupfer-Phenanthrolin-Makrozyklenkomplexe (Abbildung 7).⁹⁾ Offensichtlich ist ein Zusammenspiel aus elektronischen sowie entropischen Substituenteneffekten und den Vorzugskonformationen organischer Bausteine in Verbindung mit der Komplexchemie des Kupferzentrums für den Aufbau der komplexen Moleküle verantwortlich.

Die Kombination zwischen metallorganischem Gerüst (metal-organic framework, MOF) und Kronenetheruntereinheiten liefert eine komplexe Gruppe neuer Verbindungen. Die archetypischen MOF-Baugruppen mit $Zn_4O(\text{Carboxylat})_6$ -Verknüpfungseinheiten und Dicarbonsäuren mit integriertem

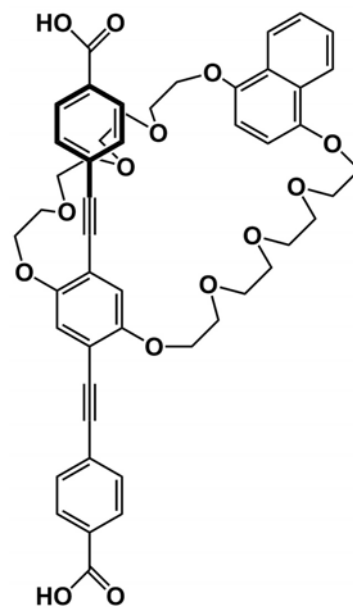


Abb. 8. Dicarbonsäure mit integriertem Kronenether zum Aufbau von MOFs.

Kronenether wurden modular miteinander zu verschiedenen MOF-Strukturen verbunden (Abbildung 8). Mehrere Studien zeigen, dass die Kronenethereinheiten ihre Funktion zum Teil auch im MOF aufrechterhalten.¹⁰⁾

Aktivierung kleiner Moleküle

◆ Stickstoffaktivierung zählt zu den großen Herausforderungen der Chemie, speziell da die biologische Stickstofffixierung im Gegensatz zum Haber-Bosch-Verfahren bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen abläuft. Ein zweikerniger, hydridverbrückter Nickel(II)-komplex mit Diketiminatliganden bindet molekularen Stickstoff unter Reduk-

tion der Nickelzentren. Der zwischen den Nickel(I)-Metallzentren end-on gebundene verbrückende Stickstoff weist eine N-N-Bindungslänge von 1,120(4) Å auf (Abbildung 9). Die ebenfalls mögliche Bildung von einfach und zweifach reduzierten strukturell verwandten Komplexen weitet die N-N-Bindung von 1,143(8) Å zu 1,185(8) Å auf.¹¹⁾

Reduzierte Hafnocene können nicht nur Distickstoff aktivieren, sondern auch in Gegenwart von Kohlenmonoxid die N-N-Bindung unter gleichzeitigem Aufbau von C-N-Bindungen aufspalten. In Abhängigkeit vom verwendeten Kohlenmonoxidpartialdruck ließen sich so unterschiedliche oxamidartige Verbrückungen realisieren oder Isocyanate bilden.¹²⁾

Die Funktionalisierung von Alkanen katalysieren in der Natur einige Enzyme mit hoher Selektivität. Artifizelle Systeme, die Methan in Methanol umwandeln, stehen möglicherweise am Beginn einer rasanten Entwicklung: Gleich zweimal wurden selektive Insertionsreaktionen von O₂ in Metall-Alkylbindungen beobachtet. Während beim Platin-Terpyridinkomplex (Abbildung 10) von einer photochemischen Bildung von Singulett-Sauerstoff als aktivitätsbestimmendem Schritt ausgegangen wird,¹³⁾ sind beim Palladium-Bipyridinkomplex wahrscheinlich radikalische Intermediate beteiligt.¹⁴⁾ Die Bindung von Dichloro-Platinfragmenten an elektronenarme polymerbasierte Tripyridotriazine liefert einen hochaktiven heterogenen Katalysator zur katalytischen Methanoxidation, der SO₃ als Oxidationsmittel nutzt.¹⁵⁾

Nickelkomplexe, die an Kohlenstoffnanoröhren gebunden sind (Abbildung 11), ermöglichen die elektrokatalytische Wasserstoffbildung. Diese Katalysatoren zeichnen sich durch eine relativ niedrige Überspannung und das vergleichsweise leicht zugängliche Katalysatormetall aus. Zudem könnten diese Katalysatoren von den gut entwickelten Verfahren zur Handhabung von Kohlenstoffnanoröhren profitieren.¹⁶⁾

Ein einkerniger Rutheniumkomplex mit einem PNN-Pinzettenliganden

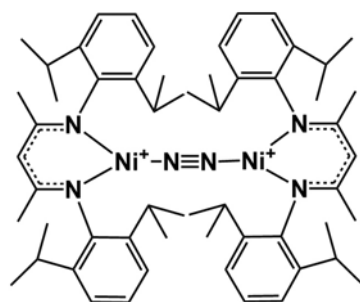


Abb. 9. Ein durch N₂ verbrückter zweikerniger Nickel(I)-komplex.

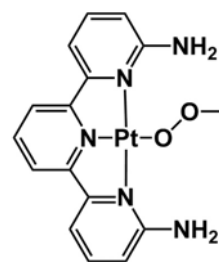


Abb. 10. Ein Terpyridin-Platinkomplex mit Methylperoxoliganden.

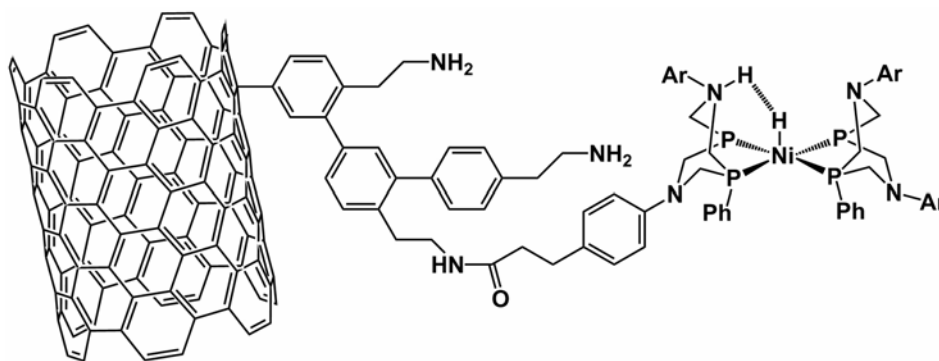


Abb. 11. Ein auf Kohlenstoffnanoröhren fixierter Elektrokatalysator für die Wasserstoffbildung.

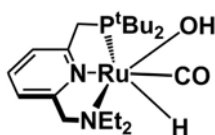


Abb. 12. Ein oktaedrischer Rutheniumkomplex zur Wasserspaltung.

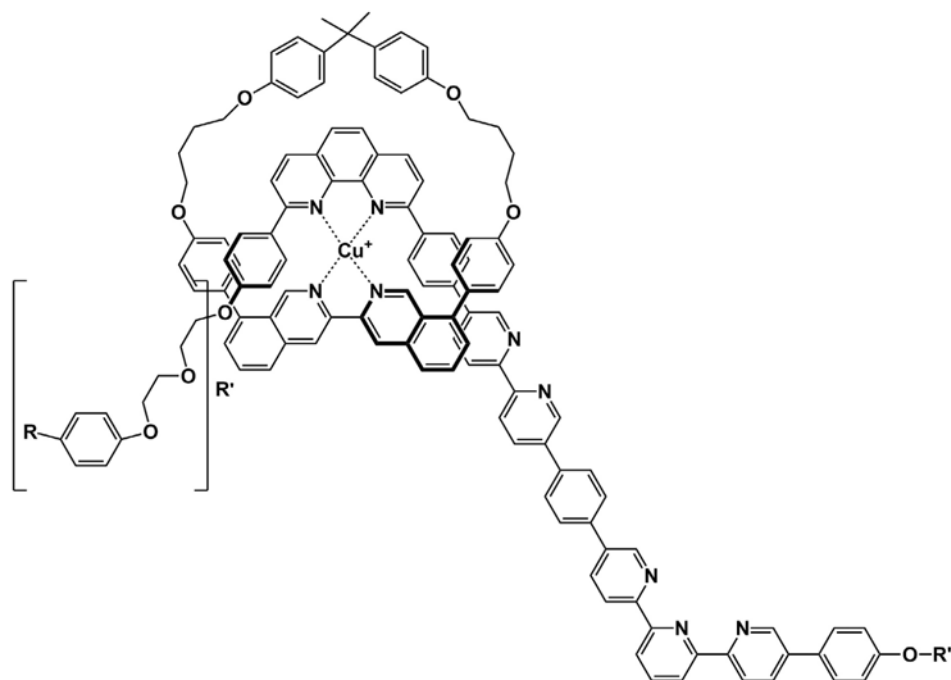


Abb. 13. Ein schnelles molekulares Shuttle in der reduzierten Form.

den wurde zur Wasserspaltung eingesetzt (Abbildung 12). Wasserstoff bildete sich ausgehend von einem Transhydrido-Komplex durch Erhitzen am Rückfluss und die Sauerstofffreisetzung durch photochemische Aktivierung mit UV-Licht.¹⁷⁾

Molekulare Materialien

◆ Die Speicherung von Informationen ließ sich durch ein elektroaktives SAM (surface assembled monolayer) erreichen. Herzstück ist ein substituierter Ruthenium-Terpyridinkomplex der über Alkylketten an die Thiolankerfunktionen gebunden ist. Die Funktionsfähigkeit der auf diesem Komplex basierenden Speichermedien korreliert stark mit der Kettenlänge der Alkyle.¹⁸⁾ Ein elektrochemisch angetriebenes molekulares Shuttle mit einer Shuttledistanz von über 2 nm basiert auf einem metallabhängigen Rotaxan. In der reduzierten Form bindet das Kupfer(I)-Zentrum an die 2,9-disubstituierte Phenanthrolinsphäre (Abbildung 13). Nach der Oxidation erfolgt dagegen eine Bindung in der Terpyridintasche. Die Geschwindigkeit des Metalltransfers zwischen diesen beiden terminalen Bindungstaschen ist im Rahmen der Messgenauigkeit sehr ähnlich zu deutlich kürzeren molekularen Fahren. Dies deutet auf die Bedeutung intermediärer Bindungsstellen (in Form der 5,5'-Bipyridinfunktion) hin.¹⁹⁾

Die oxidative Addition von Halogenen an mikroporösen Koordinationspolymeren des Typs $\{\text{Fe}(\text{pyz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ergibt ge-

mischvalente Metallverbindungen, bei denen das Platinzentrum in den Oxidationsstufen +II und +IV vorliegt $\{\text{Fe}(\text{pyz})[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{X})\}$ (X = Chlorid, Bromid, Iodid). Das magnetische Verhalten inklusive der Breite der Hysterese ist stark von der Art des Halogenids abhängig; auch die Farbe wird davon beeinflusst.²⁰⁾

Durch die Einführung von Iminodiessigsäureeinheiten in das Leucin-Zippersegment von DNA-bindenden Proteinen wurde dieses Protein durch die Komplexbildung von Kobaltionen in seiner helicalen Struktur destabilisiert. Somit wird die Wechselwirkung mit DNA durch die Kobaltbindung determiniert.²¹⁾

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



Literatur

- 1) S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8926–8929.
- 2) M. Carnes, D. Buccella, J. Y.-C. Chen, A. P. Ramirez, N. J. Turro, C. Nuckolls, M. Steigerwald, *Angew. Chem.* 2009, 121, 290–294.
- 3) a) T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 15440–15456;
b) R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem.* 2009, 121, 7007–7010.
- 4) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem.* 2009, 121, 5951–5954.
- 5) C. R. Hess, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 2009, 121, 3758–3761.
- 6) Y. Hatakeyama, T. Sawada, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8851–8854.
- 7) Y. Matsuo, M. Maruyama, S. S. Gayathri, T. Uchida, D. M. Guldi, H. Kishida, A. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 12643–12649.
- 8) J. R. Nitschke, *Nature* 2009, 462, 736–738.
- 9) V. E. Campbell, X. de Hatten, N. Delsuc, B. Kauffmann, I. Huc, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 6138–6142.
- 10) Qi. Li, W. Zhang, O. Š. Miljanic, C.-H. Sue, Y.-L. Zhao, L. Liu, C. B. Knobler, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* 2009, 325, 855–859.
- 11) S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stößer, B. Ziemer, *Angew. Chem.* 2009, 121, 3407–3411.
- 12) D. J. Knobloch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nat. Chem.* 2009, 2, 30–35.
- 13) S. R. A. Taylor, D. J. Law, G. J. Sunley, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Angew. Chem.* 2009, 121, 6014–6017.
- 14) L. Boisvert, M. C. Denney, S. K. Hanson, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 15802–15814.
- 15) R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem.* 2009, 121, 7042–7045.
- 16) A. Le Goff, V. Artero, B. Jousset, P. D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* 2009, 326, 1384–1387.
- 17) S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartzburd, L. Konstantinovskii, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* 2009, 324, 74–77.
- 18) J. Lee, H. Chang, S. Kim, G. S. Bang, H. Lee, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8653–8656.
- 19) J.-P. Collin, F. Durolo, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8684–8687.
- 20) G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem.* 2009, 121, 9106–9109.
- 21) Y. Azuma, M. Imanishi, T. Yoshimura, T. Kawabata, S. Futaki, *Angew. Chem.* 2009, 121, 6985–6988.

KARRIERESERVICE

GDCh

STELLENMARKT

GDCh-Karriereservice und Stellenmarkt
Varrentrappstraße 40-42
60486 Frankfurt am Main

Tel. 0 69/7917-665
Fax 0 69/7917-322

E-Mail karriere@gdch.de
stellenmarkt@gdch.de