Koordinationschemie

Ungewöhnliche Bindungssituation

◆ Über sehr kurze, durch Phosphanylamido-Brückenliganden stabilisierte Zr-Co-Bindungen berichtete die Arbeitsgruppe von Thomas.¹⁾ Mit 2,14Å zeigt die Struktur von [(THF)Zr(MesNPiPr₂)₃Co] (Abbildung 1a) die bisher kürzeste Bindung zwischen einem valenzelektronenarmen und einem valenzelektronenreichen Übergangsmetall.

Auf dem Weg der Salzmetathese wurden bimetallische Komplexe mit kurzen, unverbrückten M-Fe-Bindungen (M = Cr, Mn und Fe, Abbildung 1b) dargestellt.²⁾ DFT-Rechnungen geben Hinweise darauf, dass die Metall-Metall-Bindungen in diesen Komplexen dativen Charakter aufweisen.

Die Molekülstruktur eines dinuklearen Kupferkomplexes (Abbildung 1c) zeigt eine ungewöhnliche d⁸-d¹⁰-Wechselwirkung zwischen den Kupferatomen.3) Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) und quantenchemische Rechnungen stützen die Hypothese, dass die Kupferatome in diesem gemischtvalenten Komplex in den Oxidationszuständen +I und +III vorliegen. Ein durch Iodid- und Stibonium-Substitution hervorgerufener Push-Pull-Effekt führt im heterometallischen Komplex aus Abbildung 1d zu einer polaren Hg→Sb-Wechselwirkung.⁴⁾ Damit wurde zum ersten Mal gezeigt, dass Quecksilber - ähnlich wie andere elektronenreiche Übergangsmetalle, beispielsweise Gold und Platin, - in einem Metallkomplex als Lewis-Base fungieren kann.

Die molekularen Verbindungen $[Ln(ReCp_2)_3]$ (Ln = La, Sm und Lu, Abbildung 2), in denen das Lanthanoidatom ausschließlich an drei Rheniumatome gebunden ist, entstanden durch die Deprotonierung von Cp₂ReH mit Lanthan-, Samariumund Lutetiumalkylen.⁵⁾ Die Bindungsverhältnisse in den Komplexen





Abb. 2. Intermetallische Lanthanoid-Rheniumverbindungen.



Abb 3. Zwei Grenzstrukturen für den Komplex [Ag(Ar'GeGeAr')]⁺.

ähneln der Situation in festen intermetallischen Phasen.

14-Verbindung isoliert.⁶⁾ Die elektronische Struktur des Kations lässt sich am besten als Hybrid zwischen einem π -Komplex und einer σ -Metallacyclopropenstruktur beschreiben (Abbildung 3).

Die Arbeitsgruppen von Wagler, Filippou und Hillhouse beschrieben neue, außergewöhnliche Komplexe mit Übergangsmetall-Silicium-Bindungen. Die ersten Strukturanalysen für Metallasilatrane zeigen starke, dative Pd→Si- und Pt→Si-Bindungen.⁷⁾ Der Silylidin-Komplex [Cp(CO)₂Mo≡Si-Ar*] $(Ar^* = C_6H_3 - 2, 6 - \{C_6H_2 - 2, 4, 6 - iPr_3\}_2,$ Abbildung 4a) weist eine Mo-Si-Dreifachbindung auf. Bemerkenswert ist auch der Syntheseweg für diesen Komplex: Abstraktion eines N-heterocyclischen Carbenliganden von einem carbenstabilisierten Silyliden-Komplex mit Triarylboran.⁸⁾ Der Ni^{II}-Phosphan-Komplex [(dtbpe)Ni(μ -H)SiMes₂][BAr^F₄]



Abb 4. Neue Übergangsmetall-Silicium-Verbindungen.



Abb. 5. Ein β -Diketiminato-Nickelkomplex mit Ni₃H₄-Strukturmotiv.



Abb 6. Cyclodimerisierung eines Oxoboryl-Platinkomplexes.

(Abbildung 4b) zeigt eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung zwischen Nickel, Silicium und Wasserstoff, die durch partielle 1,2-H-Migration von Silicium zu Nickel gebildet wird.⁹⁾

Ein weiterer ungewöhnlicher Nickel-Hydrido-Komplex ist die Verbindung K₂[LNi(μ -H)₂Ni(μ -H)₂NiL] (L = [HC(CMeN{C₆H₃-2,6-iPr₂})₂]⁻) mit einer planaren Ni₃H₄-Einheit.¹⁰⁾ Die diamagnetische Verbindung enthält ein Ni^{II}-Atom und zwei antiferromagnetisch gekoppelte Ni^I-Zentren.

Mehrere Arbeitsgruppen berichteten im vergangenen Jahr über neue σ -Borankomplexe von Ruthenium, Rhodium und Iridium.¹¹⁾ Derartige Verbindungen sind als Modelle für Intermediate der Amin-Boran-Dehydrierung von Interesse.¹²⁾

Erstmals wurden auch Borinium-Kationen als σ -Liganden in der Koordinationssphäre von Osmium stabilisiert.¹³⁾ Ebenso bemerkenswert ist der Amidodiboranatkomplex [Th(H₃BNMe₂BH₃)₄]: Die in der Festkörperstruktur beobachtete Koordinationszahl 15 für Thorium ist ein neuer Rekord für Komplexe vom Werner-Typ.¹⁴⁾

Der erste Oxoboryl-Platinkomplex trans-[$(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv O)$] wurde durch die oxidative Addition von Dibromo(trimethylsiloxy)boran an [$Pt(PCy_3)_2$] und anschließende Eliminierung von Trimethylsilylbromid synthetisiert.¹⁵⁾ Die Verbindung ist bei Raumtemperatur bemerkenswert stabil. Bei der Abstraktion des Bromoliganden mit Ag⁺-Ionen kommt es jedoch zur Cyclodimerisierung, und es bildet sich ein beispielloser Dioxodiboretandiyl-Komplex (Abbildung 6).¹⁶⁾ Erstmals wurden wohldefinierte Ru^I- und Os^I-Metalloradikale isoliert.¹⁷⁾ EPR-Messungen und DFT-Rechnungen belegen, dass diese ungewöhnlichen, durch Tris(phosphanyl)silylliganden stabilisierten Komplexe als metallzentrierte Radikale vorliegen.

Ein von Grützmacher et al. synthetisierter Rh⁰-Radikalkomplex bildet in Lösung ein Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren mit verschiedenen elektronischen Strukturen. Der P-Rh-P-Bindungswinkel bestimmt, ob das ungepaarte Elektron über das gesamte Molekül delokalisiert ist (Abbildung 7, Isomer D) oder in der P-Rh-Einheit lokalisiert vorliegt (Abbildung 7, Isomer L).¹⁸⁾

Bemerkenswerte Entwicklungen gibt es bei den Urannitriden: Die Photolyse eines Uran(IV)-azids ergibt eine transiente, terminale Uran-Nitridospezies, die in Ligand-C-H-Bindungen einschiebt.19) Stabile dinukleare Nitridokomplexe $[(R^{1}R^{2}N)_{3}U=N=U(NR^{1}R^{2})_{3}]^{x}$ (R¹ = $C_6H_3-2,6-Me_2$, $R^2 = tBu$; x = -1, 0, +1) wurden durch die Umsetzung von $[(R^1R^2N)_3U(THF)]$ mit Natriumazid und anschließende Oxidationen synthetisiert.20) Ein Komplex mit dem nitridosubstituierten Analogon des Uranylkations, [N=U=O]⁺, ist auf ähnlichem Weg zugänglich.²¹⁾

Aktivierung kleiner Moleküle und Bindungsaktivierungen

◆ Eisenkomplexe aus der TAML-Familie (TAML: Tetra Amido Macrocyclic Ligand) besitzen großes Potenzial für die katalytische Oxidation von Wasser zu Sauerstoff.²²⁾ Der in Abbildung 8 gezeigte Komplex gehört mit einer Turnover-



Abb. 7. Elektromere Rh⁰-Radikalkomplexe.



Abb. 8. Ein effizienter Eisenkatalysator für die Wasseroxidation.

Frequenz von über 1,3 s⁻¹ zu den aktivsten bekannten Katalysatoren. Cyclopentadienylsubstituierte Iridium(III)-Halbsandwichkomplexe mit chelatisierenden (NN)- und (CN)-Liganden sind ebenfalls hochaktive Präkatalysatoren für die Wasseroxidation.²³⁾ Sehr aktiv sind Komplexe mit modular gebauten Triazolylidenliganden, die neben der Triazolylideneinheit entweder über eine Ylid- oder eine abnormal gebundene Pyridylidenfunktion verfügen.²⁴⁾ Die von Albrecht et al. entwickelte Ligandenklasse ist durch Klick-Chemie leicht zugänglich. Das modulare Konzept bietet zahlreiche Möglichkeiten für weitere Optimierungen des katalytischen Systems.

Ein Cu¹-Zweikernkomplex reduziert CO₂ an der Luft zu Oxalat-Dianionen, die in einem vierkernigen Cu^{II}-Komplex (Abbildung 9) gebunden werden. Auf Basis dieser Reaktion entwickelten Bouwman et al. ein elektrokatalytisches System, das bei leicht zugänglichen Potenzialen Kohlenstoffdioxid selektiv zu Lithiumoxalat reduziert.²⁵⁾

Ein dinuklearer PNP-Pinzetten-Komplex von Molybdän (Abbildung 10) katalysiert die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak.²⁶⁾ Mit Cobaltocen als Reduktionsmittel und Lutidiniumtriflat als Protonenquelle entstehen unter Normalbedingungen 23 Äquivalente Ammoniak pro Katalysator. Die Studie nährt die Hoffnung, dass bald noch effizientere molybdänbasierte Katalysatoren für die Distickstoffreduktion entwickelt werden können.

Sein ungepaartes Elektron macht Stickstoffmonoxid zu einem sehr reaktiven Molekül, das leicht zum (NO)⁺-Kation oxidiert und zum (NO)⁻-Anion reduziert wird. Evans et al. isolierten durch die Umsetzung des kürzlich entdeckten $(N_2)^{3-}$ -Komplexes K[{(THF){(Me_3Si)_2N}_2Y}_2 (μ_3 - η^2 : η^2 : η^2 - N_2)] mit NO erstmals einen Metallkomplex, in dem der (NO)²⁻-Ligand vorliegt (Abbildung 11).²⁷⁾ Das EPR-Spektrum des Produkts [{(THF){(Me_3Si)_2N}_2Y}_2 (μ - η^2 : η^2 -NO)] und quantenchemische Rechnungen bestätigen die Existenz des (NO)²⁻-Radikals.

Der Trisilylamido-Uran(III)-Komplex [U{N(SiMe₃)₂}₃] kuppelt selektiv Kohlenstoffmonoxid bei Raumtemperatur und Normaldruck zum linearen Dianion (OCCO)^{2–}, das in dem in Abbildung 12 dargestellten Reaktionsprodukt als Brückenligand vorliegt.²⁸⁾ Beim Erwärmen addiert eine Methyl-C-H-Bindung eines Amidoliganden an die C-C-Dreifachbindung. Die Einfachheit, die Selektivität und das Redoxverhalten dieses Systems sind im Hinblick auf die Entwicklung neuer CO-Funktionalisierungen sehr viel versprechend.

Sattler und Parkin veröffentlichten ein faszinierendes Beispiel für die übergangsmetallvermittelte Spaltung einer aromatischen, nicht gespannten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, bei dem Wolfram in die C-C-Bindung von Chinoxalin einschiebt (Abbildung 13). Produkt der Reaktion ist ein ungewöhnlicher Diisocyanobenzol-Komplex.²⁹⁾



Abb 9. Intermediat der elektrokatalytischen Konversion von CO₂ in Lithiumoxalat.



Abb. 10. Ein neuer Katalysator für die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak.



Abb. 11. Isolierung des $(NO)^{2-}$ -Radikaldianions durch Umsetzung von NO mit einem $(N_2)^{3-}$ -Yttriumkomplex.

Zu einer Serie von C-C-Bindungsspaltungen und -knüpfungen kommt es bei der Thermolyse eines μ_3 -Pentylidin- μ_3 -Pentin-Trirutheniumkomplexes.³⁰⁾ Dabei wandert ein C₃-Fragment von einer Seite der Ru₃-Ebene des Clusters auf die andere, wodurch zwei C₅-Einheiten in ein C₂- und ein C₈-Fragment umgewandelt werden.

Die meisten etablierten Protokolle für die katalytische C-H-Aminierung erfordern elektronenziehende Substituenten am Amin. Warren et al. beschrieben nun eine neue Methode für die Aminierung sp^3 -hybridisierter C-H-Bindungen mit nicht aktivierten Alkylaminen. Ein durch β -Diketiminatoliganden stabilisierter Kupfer(II)-amidokomplex wurde als In-



Abb. 12. Durch selektive Kupplung von CO gebildeter In-Diolato-Uran(IV)-Komplex.



Abb 13. C-C-Bindungsspaltung von Chinoxalin durch Wolfram.

termediat identifiziert (Abbildung 14).³¹⁾

Die übergangsmetallvermittelte N-H-Aktivierung von Ammoniak und organischen Aminen ist schwierig, da diese Moleküle leicht an vakante Koordinationsstellen in potenziellen Katalysatoren binden. Dearomatisierte Rutheniumkomplexe mit (PNP)-Pinzettenliganden bieten hier einen neuen Ansatz, da bei diesen Komplexen die N-H-Bindungsaktivierung über einen nicht oxidativen Mechanismus unter Ligandbeteiligung erfolgt.³²⁾

Durch aromatische (PCP)- oder aliphatische (PNP)-Liganden stabilisierte Iridium(I)-Komplexe spalten N-H-Bindungen in Hydrazinderivaten. Eine einfache, oxidative N-H-Addition führt zu Hydrazidokomplexen, während aus der Spaltung von zwei geminalen N-H-Bindungen ungewöhnliche Aminonitrenkomplexe resultieren. Der Komplex aus Abbildung 15 entsteht durch die zweifache N-H-Aktivierung von 1-Aminopiperidin.³³⁾

Jenseits des d-Blocks eröffnet die Addition von Silyl-, Phosphanyl-, Stannyl- und Borylreagenzien an Metall-Kohlenstoffbindungen von f-Block-Element-Carbenkomplexen neue Perspektiven für die Entwicklung katalytischer Reaktionen.³⁴⁾

Supramolekulare Chemie

 Drei Funktionen, hohe Aktivität und Enantioselektivität sowie Wiederverwendbarkeit ermöglicht das Koordinationspolymer auf der Basis von Eisen(II)-bisterpyridin- und Rhodium(I)-phosphoramidfragmenten (Abbildung 16). Der Brückenligand wurde durch eine Sonogashira-Reaktion hergestellt und das Koordinationspolymer über die Bildung des einkernigen Eisenkomplexes und nachfolgende Komplexierung des Rhodiumfragments synthetisiert. Die tiefgefärbten Komplexe sind unlöslich und katalysieren die enantioselektive Hydrierung von Olefinen.³⁵⁾

Cytochrom P450 ist ein Häm-abhängiges Enzym das in der nativen Form organische Substrate oxidiert.



Abb 14. β-Diketiminato-Kupfer(II)- amidokomplex-Intermediat bei C-H-Aminierungsreaktionen.



Abb. 16. Zweikernige Monomereinheit des katalytisch aktiven Koordinationspolymers.



Abb. 15. Aminonitrenkomplex von Iridium.



Abb. 17. Palladiumkatalysator mit Pyrensubstituenten und Wechselwirkung mit Cobaltnanopartikeln.



Abb. 18. Zinkkomplex des Hepta-Porphyrins, Mesosubstituenten nicht gezeigt.





Abb. 19. Mechanismus der photokatalytischen CO₂-Reduktion an einem halbleitergebundenen Ru-Katalysator.

Abb. 20. Struktur eines quadratischplanaren Rhodium(I)-Isonitrilkomplexes.

Durch kovalente Verknüpfung mit einem Rutheniumpolypyridin-Farbstoff über eine nichtnative Cysteinseitenkette kehrten Gray und Mitarbeiter die Reaktivität des Enzyms um und erzeugten photochemisch hochoxidierte Eisenzentren.36) Die Rückgewinnung von palladiumbasierten Katalysatoren für die Hydroxycarbonylierung von Arylhalogeniden gelingt durch Ausnutzung der π-π-Wechselwirkung von Pyrrolsubstitutenten. Diese binden reversibel in wässriger Lösung auf den Graphenoberflächen von magnetischen Cobaltpartikeln (Abbildung 17). Die Freisetzung des Katalysators erfolgt bei 100°C; rückgewinnen lässt er sich nach Abkühlung durch magnetisches Dekantieren.³⁷⁾

Der Aufbau von gitterartigen Metallkomplexen führt zu Verbindungen, die kooperative Effekte zwischen den Metallzentren zeigen. Die Synthese von anionischen Polypyridylpyrazolaten und deren Komplexierung an Eisen(II)-Zentren ergibt vierkernige Komplexe. Die Eisenzentren binden in den terpyridinartigen Taschen, wobei die Eisen-Stickstoffbindungslängen vom Spinzustand des Metalls abhängen. Die Komplexe sind mehrfach schaltbar und weisen stufenförmige Spin- und Redoxübergänge auf.³⁸⁾

Durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen gelang es, heptamere Porphyrine aufzubauen (Abbildung 18). Der Zinkkomplex wurde NMRspektroskopisch und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Kennzeichen dieses bislang größten strukturell vollständig charakterisierten Porphyrinsystems sind breite Absorptionsbanden mit hohen molaren Extinktionskoeffizienten. Dies macht eine Anwendung als Farbstoff möglich.³⁹⁾

Molekulare Materialien

◆ Metallorganische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs) werden nicht mehr nur wegen ihrer Gassorptionseigenschaften untersucht. Zunehmend erkennt man ihr Potenzial als Reaktionsraum oder Modellsystem. Cohen und Mitarbeiter stellten eine Synthese von kristallinen MOFs vor, in denen eckenverknüpfende Terephthalsäuren als nitrobenzylgeschützte Catecholderivate eingeführt wurden. Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass Bestrahlung mit UV-Licht die Nitrobenzylgruppen abspaltet, und dass so freie Hydroxylgruppen in den Hohlräumen des MOF freigesetzt werden. Diese Entschützung führt zu einem Anstieg der Oberfläche um $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Zudem kann die Catecholfunktion an die Eisen(III)zentren binden. Die direkte Synthese des ungeschützten catecholbasierten MOF war nicht möglich.40)

Die photokatalytische CO_2 -Reduktion war an Rutheniumkomplex-Katalysatoren möglich, die an p-Typ-Halbleitern (stickstoffdotiertes Ta₂O₅) gebunden waren (Abbildung 19).⁴¹⁾ In Gegenwart von Triethanolamin als Elektronendonor und unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht wurde CO_2 zu Ameisensäure neben Spuren von CO mit Umsatzzahlen bis zu 89 katalytisch reduziert. Die Selektivität gegenüber der auch auftretenden Bildung von Wasserstoff betrug 75%.

In farbstoffsensibilisierten Solarzellen (dye-sensitized solar cell, DSSC) beeinflussen viele Parameter die Effizienz und Leistungsfähigkeit. Eine wichtige Rolle spielen die Redox-Shuttles, die für die Reduktion des photooxidierten Farbstoffs und die Aufnahme des Elektrons an der Gegenelektrode verantwortlich sind. Eine Reihe neuer borfunktionalisierter Ni^{III}/Ni^{IV}-Bis(dicarbollid)-Cluster zeigte hervorragende Eigenschaften und eine deutlich geringere Korrosivität als das herkömmliche Γ/I_3 -Redoxsystem.⁴²⁾

Elektronentransfer entlang von hierarchisch organisierten polymeren Nanodrähten aus Rhodium(I)-isonitrilkomplexen wurde beobachtet (Abbildung 20).⁴³⁾ Diese quadratisch-planaren Komplexe zeigen eine hohe Tendenz zur Aggregation in wässrigen Lösungen. Es bilden sich Nanodrähte mit einer Länge von mehreren Millimetern



und Dicken von etwa 50 nm sowie weitere Strukturen. Die elektrische Leitfähigkeit eines Bündels dieser Nanodrähte beträgt 10^{-3} S \cdot cm⁻¹.

Robert Wolf, Jahrgang 1977, leitet seit dem Jahr 2008 eine Nachwuchsgruppe an der Universität Münster im Umfeld von Werner Uhl. Wolf promovierte an der Univer-



promovierte an der Universität Leipzig bei Evamarie Hey-Hawkins und absolvierte Postdoc-Aufenthalte bei Philip P. Power an der University of California, Davis, und Koop Lammertsma an der Freien Universität Amsterdam. Seine Forschung beschäftigt sich mit der Chemie reaktiver, niedervalenter Übergangsmetallverbindungen und mehrkerniger Übergangsmetallpolyhydride.

r.wolf@uni-muenster.de

Sven Rau, Jahrgang 1973, ist seit dem Jahr 2008 Professor für anorganische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Er habilitierte bei Dirk Walther und nachfol-

gend 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

- B. P. Greenwood, G. T. Rowe, C.-H. Chen, B. M. Foxman, C. M. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 44–45.
- H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 17399–17401.
- J. García-López, V. Yañez-Rodríguez, L. Roces, S. García-Granda, A. Martínez, A. Guevara-García, G. R. Castro, F. Jiménez-Villacorta, M. J. Iglesias, F. López Ortiz, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 10665–10667.
- 4) T.-P. Lin, C. R. Wade, L. M. Pérez,
 F. P. Gabbaï, Angew. Chem. 2010, 122,
 6501–6504.
- M. V. Butovskii, C. Döring, V. Bezugly, F. R. Wagner, Y. Grin, R. Kempe, Nat. Chem. 2010, 2, 741–744.
- X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, H. Hope, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 13150–13151.

- 7) J. Wagler, E. Brendler, Angew. Chem. 2010, 122, 634–647.
- O. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, Angew. Chem. 2010, 122, 3368–3372.
- 9) V. M. Iluc, G. M. Hillhouse, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 11890–11892.
- S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, C. Knispel, B. Braun, E. Bill, R. Stösser, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 13684–13691.
- 11) a) A. B. Chaplin, A. S. Weller, Angew. Chem. 2010, 122, 591–594;
 b) G. Alcaraz, G. Vendier, E. Clot,
 S. Sabo-Etienne, Angew. Chem. 2010, 122, 930–932;
 c) C. Y. Tang, L. Thompson, S. Aldridge,
- Angew. Chem. 2010, 122, 933–937.
 12) A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Günne, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 13332–13345.
- 13) M. A. Esteruelas, F. J. Fernándes-Alvarez, A. M. López, M. Mora, E. Oñate, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 5600–5601.
- 14) S. R. Daly, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. K. Todorova, L. Gagliardi, G. S. Girolami, Angew. Chem. 2010, 122, 3451–3453.
- H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, Science 2010, 328, 345–347.
- 16) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, Angew. Chem. 2010, 122, 6130–6133.
- A. Takaoka, L. C. H. Gerber, J. C. Peters, Angew. Chem. 2010, 122, 4182–4185.
 F. F. Puschmann, J. Harmer, D. Stein,
- H. Rüegger, B. de Bruin, H. Grützmacher, Angew. Chem. 2010, 122, 395–399.
 P. K. Thomson, T. Cantat, B. L. Scott,
- D. E. Morris, E. R. Batista, J. L. Kiplinger, Nat. Chem. 2010, 2, 723–729.
- 20) A. R. Fox, P. L. Arnold, C. C. Cummins, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 3250–3251.
- 21) S. Fortier, G. Wu, T. W. Hayton, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 6888–6889.
- W. C. Ellis, N. D. McDaniel, S. Bernhard, T. J. Collins, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 10990–10991.
- 23) J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito,
 O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 16017–16019.
- R. Lalrempuia, N. D. McDaniel,
 H. Müller-Bunz, S. Bernhard, M. Albrecht,
 Angew. Chem. 2010, 122, 9959-9962.

- 25) R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz,
 A. L. Spek, E. Bouwman, Science 2010, 327, 313–315.
- 26) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, Nat. Chem. 2011, 3, 120–125.
- 27) W. J. Evans, M. Fang, J. E. Bates, F. Furche, J. W. Ziller, M. D. Kiesz, J. I. Zink, Nat. Chem. 2010, 2, 644–647.
- 28) P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, Chem. Sci. 2010, 1, 77–79.
- 29) A. Sattler, G. Parkin, Nature 2010, 6, 523–526.
- A. Tahara, M. Kajigaya, M. Moriya, T. Takao, H. Suzuki, Angew. Chem. 2010, 122, 6034–6037.
- S. Wiese, Y. M. Badiei, R. T. Gephart,
 S. Mossin, M. S. Varonka, M. M. Melzer,
 K. Meyer, T. R. Cundari, T. H. Warren,
 Angew. Chem. 2010, 122, 9034–9039.
- 32) E. Khaskin, M. A. Iron, L. J. W. Shimon, J. Zhang, D. Milstein, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8542–8543.
- 33) Z. Huang, J. Zhou, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 11458–11460.
- 34) Z. R. Turner, R. Bellabarba, R. P. Tooze,
 P. L. Arnold, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132,
 4050–4051.
- 35) L. Yu, Z. Wang, J. Wu, S. Tu, K. Ding, Angew. Chem. 2010, 122, 3709–3712.
- 36) M. E. Ener, Y.-T. Lee, J. R. Winkler, H. B. Gray, L. Cheruzel, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2010, 107, 18783–18786.
- 37) S. Wittmann, A. Schätz, R. N. Grass,
 W. J. Stark, O. Reiser, Angew. Chem. 2010, 122, 1911–1914.
- 38) B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, Angew. Chem. 2010, 122, 9461–9464.
- J. Song, N. Aratani, P. Kim, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, Angew. Chem. 2010, 122, 3699–3702.
- 40) K.K. Tanabe, C.A. Allen, S. M. Cohen, Angew. Chem. 2010, 122, 9924–9927.
- 41) S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, Angew. Chem. 2010, 122, 5227–5231.
- A. M. Spokoyny, T. C. Li, O. K. Farha,
 C. W. Machan, C. She, C. L. Stern,
 T. J. Marks, J. T. Hupp, C. A. Mirkin,
 Angew. Chem. 2010, 122, 5467–5231.
- 43) Y. Chen, K. Li, H. O. Lloyd, W. Lu, S. Sin-Yin Chui, C.-M. Che; Angew. Chem. 2010, 122, 10164–10167.



