

Koordinationschemie

Ungewöhnliche Bindungssituation

◆ Die Arbeitsgruppe von Bochmann beschrieb erstmals ein thermisch stabiles Gold(III)-Hydrid $[\text{LAu}^{\text{III}}\text{H}]$ mit einem doppelt cyclometallierten Pinzettenliganden ($L = 2,6\text{-Bis}(4\text{-}t\text{-tert-butylphenyl})\text{pyridin-Dianion}$).¹⁾ Der Komplex wurde durch die Umsetzung des Hydroxids $[\text{LAuOH}]$ mit dem Superhydrid LiBHET_3 synthetisiert (Abbildung 1a). Allene schieben regioselektiv in die AuH-Bindung ein. Die reduktive Kondensation von $[\text{LAuH}]$ mit dem Hydroxid $[\text{LAuOH}]$ ergibt den luftstabilen Gold(II)-Komplex $[\text{L}_2\text{Au}_2]$ (Abbildung 1b) mit einer kurzen, nicht verbrückten Au-Au-Bindung (Au-Au-Abstand: 2,4941(1) Å).

Mit dem gleichen Liganden gelang es erstmals, Gold(III)-Alken-Komplexe mit Ethen, Cyclopenten und Norbornen (Abbildung 1c) zu stabilisieren.²⁾ Die Verbindungen sind isoelektronische Analoga zu den lange bekannten Platin(II)-Alken-Komplexen; sie sind allerdings thermisch weniger stabil und werden selbst von schwachen Nucleophilen wie Trifluoracetat leicht angegriffen.

Das Au^+ -Kation besitzt als weiches, zum H^+ -Ion isolobales, Elektrophil große Bedeutung in der homogenen Katalyse. Gray, Sadighi und Mitarbeiter charakterisierten nun erstmals ein dreieckiges $[\text{L}_3\text{Au}_3]^+$ -Ion ($L = \text{N-heterocyclischer Carbenligand}$, Abbildung 2), dessen elektronische Struktur zum $[\text{H}_3]^+$ -Ion analog ist.³⁾ Dichtefunktionalrechnungen deuten auf eine vollständige Valenzdelokalisierung über die Goldatome hin, wobei sich das HOMO vor allem aus Gold-6s-Orbitalen zusammensetzt und das LUMO wie beim $[\text{H}_3]^+$ -Ion als entartetes Paar vorliegt.

Über das Design neuer Heterometallkomplexe mit Gold- und Silber-Kationen berichteten F. Meyer und Mitarbeiter.⁴⁾ Die Komplexe vom Typ $[\text{AuAg}(\mu\text{-pz})(\text{BF}_4)]_4$ ba-

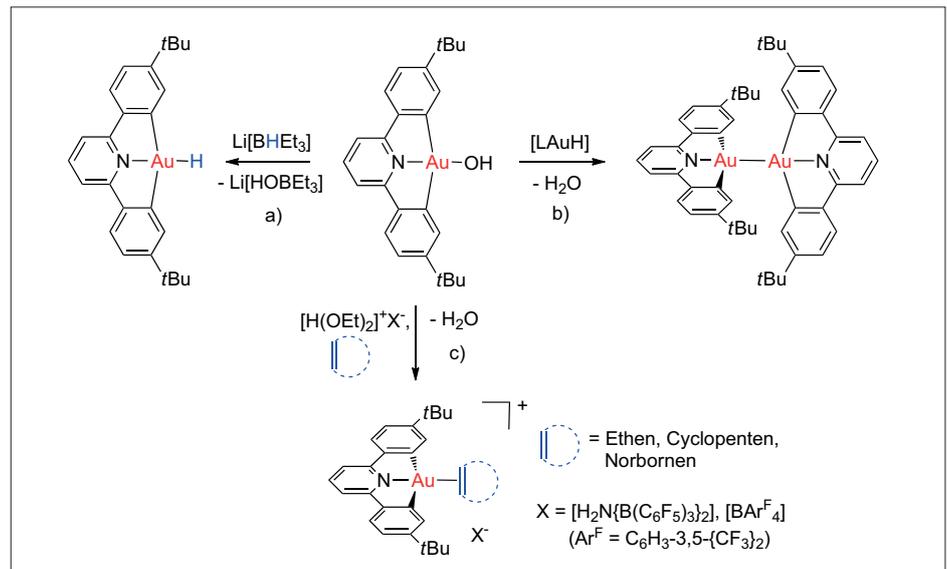


Abb. 1. a) Synthese eines thermisch stabilen Gold(III)-Hydrids, b) Synthese einer dinuklearen Gold(II)-Verbindung mit $\text{Au}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{II}}$ -Bindung und c) Darstellung der ersten Gold(III)-Alken-Komplexe.

sieren auf modifizierten Pyrazolatligen (pz), die zwei Thioether-einheiten am Pyrazolring aufweisen. Mit diesen Liganden gelang es, das bereits bekannte $[\text{Au}(\mu\text{-pz})_4]^-$ Motiv um einen weiteren Ag₄-Ring zu ergänzen (Abbildung 3). Es resultieren achtkernige Komplexe mit kurzen, intramolekularen Ag-Au-Wechselwirkungen, die auch in Lösung stabil sind. Erste physikalische Untersuchungen verweisen auf viel versprechende Photolumineszenzeigenschaften.

Aktuell war im Jahr 2012 auch die Synthese neuartiger Bindungen zwischen Elementen des d- und p-Blocks. Über Übergangsmetall-Bismut-Wechselwirkungen bei Gold-, Palladium- und Platinkomplexen mit einem Chlorbismutan-Liganden (Abbildung 4) berichteten unabhängig voneinander die Arbeitsgruppen von Gabbaï und Limberg.⁵⁾ Da das 6s-Elektronen-paar am Bismut einen inerten Charakter besitzt, ist der verwendete Ligand ein reiner σ -Akzeptor. Die in den Molekülen beobachteten metallophilen Wechselwirkungen sind somit als $\text{M} \rightarrow \text{Bi-Donor-Akzeptor-Bindungen}$ zu beschreiben.

Henning und Wesemann beschrieben erstmalig die η^2 -Koordi-

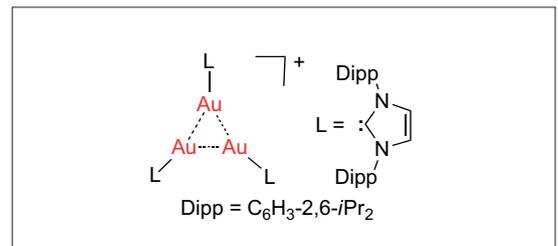


Abb. 2. Ein zum $[\text{H}_3]^+$ -Ion isolobales Trigold-Monokation.

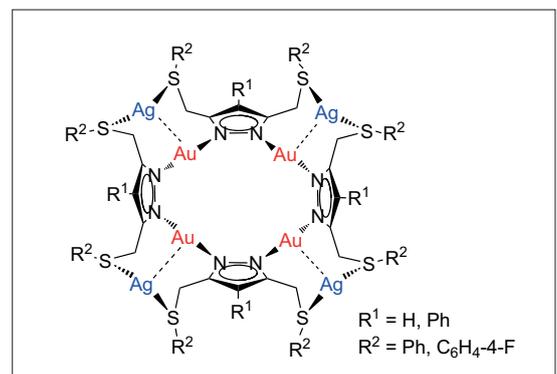


Abb. 3. Lumineszierende Ag_4Au_4 -Komplexe mit metallophilen Wechselwirkungen.

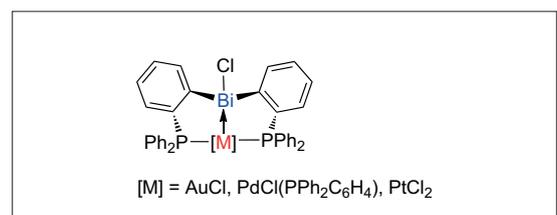


Abb. 4. Ein Chlorbismuthan als σ -Akzeptorligand für elektronenreiche Metallionen.

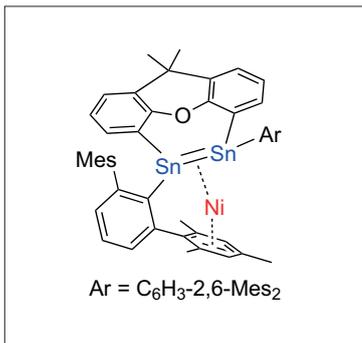


Abb. 5. Koordiniertes Distannen in einem Nickel(0)-Komplex.

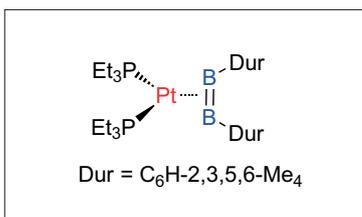


Abb. 6. Platin(0)-Diboren-Komplex mit bindungsverstärkender π -Rückbindung.

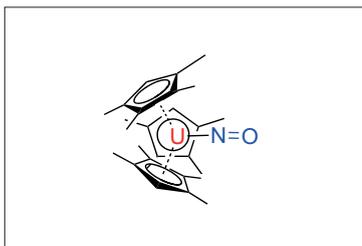


Abb. 7. Erster Uran-Nitrosyl-Komplex.

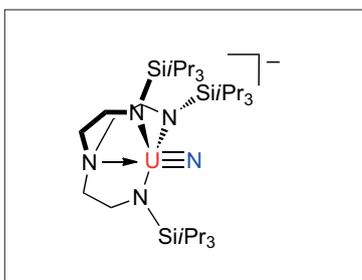


Abb. 8. Erster terminaler Nitridkomplex von Uran(V).

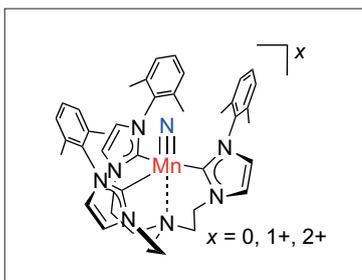


Abb. 9. Terminale Mangan-Nitrido-Komplexe mit Mangan in drei verschiedenen Oxidationsstufen.

nation eines cyclischen Distannens an Nickel(0) (Abbildung 5).⁶⁾ Die Koordination an das Nickelatom hat dabei kaum Auswirkungen auf die Struktur des Distannens. Die Bindungssituation lässt sich am besten als doppelte Donor-Akzeptor-Bindung beschreiben, da in dieser ungewöhnlichen Verbindung Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sowohl zwischen Sn und Ni als auch zwischen den beiden Sn-Atomen zur Bindung beitragen.

Das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell ist das Standardmodell für die Metall-Ligand-Bindung in Übergangsmetall-Alken-Komplexen und verwandten π -Komplexen. Normalerweise doniert hierbei das Metallatom Elektronendichte in ein antibindendes Ligand-Orbital, und dies schwächt die kovalente Bindung im Liganden. Dieser Effekt ist eine Voraussetzung für die Bindungsaktivierung in katalytischen Prozessen. Braunschweig und Mitarbeiter beschrieben nun erstmals eine Verbindung, bei der die π -Donation vom Metall zum Liganden die Bindung verstärkt.⁷⁾ Der in Abbildung 6 gezeigte Komplex $[(Et_3P)_2Pt(B_2Dur_2)]$ (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) ist der erste Übergangsmetallkomplex eines Diborens. Quantenchemische Rechnungen und die Analyse der Strukturparameter des side-on η^2 -koordinierten Diborenligenanden (BB-Bindungslänge: 1,510(14) Å, CBB-Winkel: 166,0(8) und 164,2(8)°) führen zu dem Schluss, dass der Komplex eine stärkere BB-Bindung aufweist als das (hypothetische) freie Diboren B_2Dur_2 . Ursache hierfür ist die π -Donation vom Metall in das unbesetzte, senkrecht zur Bindungsebene angeordnete bindende π_1 -Orbital. Die Autoren schlagen die Bezeichnung π_1 -Rückbindung für diesen neuen Bindungstyp vor.

Palladium(II)-Komplexe zeigen meist eine quadratisch-planare Koordination des Metallatoms. Nur für Schwachfeldliganden, insbesondere das Fluoridion, tritt gelegentlich eine oktaedrische Koordination auf. Wickleder et al. reali-

sierten nun im paramagnetischen Disulfat $Pd(S_2O_7)$ erstmals die ungewöhnliche, oktaedrische Koordination von Pd^{2+} durch sechs Sauerstoffdonoren.⁸⁾ Die Verbindung entsteht durch die Reaktion von elementarem Palladium mit SO_3 .

Ein Highlight der f-Element-Chemie ist die Synthese der ersten Molekülverbindungen mit Holmium und Erbium in der Oxidationsstufe +II.⁹⁾ Den experimentellen Zugang zu diesen Oxidationsstufen eröffnete die Reduktion der dreiwertigen Metallocene Cp'_3Ln ($Cp' = C_5H_4SiMe_3$, $Ln = Ho, Er$) mit KC_8 in Gegenwart von [18]Krone-6. Die Reaktionen ergeben die isomorphen Kaliumsalze $[K([18]Krone-6)(Cp'_3Ln)]$ mit zweiwertigen Holmium- und Erbiumionen.

Die Synthese von Nitrosylkomplexen von Seltenerdmetallen und Actinoiden ist aufgrund der hohen Oxophilie dieser Elemente schwierig. Bereits im Jahr 2010 berichteten Evans und Mitarbeiter über die Synthese des Yttrium-Komplexes $[(THF)\{R_2N\}_2Y](\mu-\eta^2-\eta^2-NO)$ ($R_2N = N(SiMe_3)_2$), in dem das side-on-koordinierte $(NO)^{2-}$ -Radikal-Dianion vorliegt (siehe Trendbericht Koordinationschemie, *Nachr. Chem.* 2011, 59, 237).¹⁰⁾ Die gleiche Arbeitsgruppe isolierte nun den ersten Actinoid-Nitrosylkomplex (Abbildung 7).¹¹⁾ Die Verbindung $[(C_5Me_4H)_3U(NO)]$ bildet sich bei der Umsetzung von $[(C_5Me_4H)_3U]$ mit NO und wurde mit 62 % Ausbeute isoliert. Die Analyse der Molekülstruktur, spektroskopische und magnetische Daten und DFT-Rechnungen legen nahe, dass das NO-Molekül bei der Koordination zum $(NO)^-$ -Anion reduziert wird. Die Verbindung lässt sich somit am besten als Uran(IV)-Komplex beschreiben.

Die Arbeitsgruppe von Liddle berichtete über die Synthese des ersten terminalen Uran-Nitrido-Komplexes.¹²⁾ $[Na([12]Krone-4)][UN(Tren^{TIPS})]$ (Abbildung 8, $Tren^{TIPS}$ = tripodaler Aminligand) bildet sich als Produkt der Umsetzung des Uran(III)-Komplexes $[U(Tren^{TIPS})]$

mit Natriumazid und [12]Krone-4. Die Bindungslänge von Uran zum Nitrid-Stickstoffatom beträgt 1,825(15) Å. Die Reaktion mit Wasser (15-facher Überschuss) in Gegenwart von Cobaltocen ergibt Ammoniak mit 41 % Ausbeute, was den basischen Charakter dieses Nitrids belegt.

Die Chemie der d-Block-Metall-Nitride bleibt aktuell: K. Meyer et al. stabilisierten mit tripodalen Carbenliganden terminale Mangan-Nitride mit Mangan in den Oxidationsstufen +III, +IV und +V (Abbildung 9).¹³⁾

Terminale Iridium-Nitride $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{tBu}})]^+$ und $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{tBu}})]$ ($\text{L}^{\text{tBu}} = \text{N}(\text{CHCHPtBu}_2)_2$) sind durch die Photolyse von Iridium-Aziden zugänglich.¹⁴⁾ Die Reduktion von $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{tBu}})]^+$ führt ebenfalls zum offenschaligen Neutralkomplex $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{tBu}})]$ (Abbildung 10a). EPR-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Verbindung signifikanten Nitridyl-Radikalcharakter, $\{\text{Ir}=\text{N}\cdot\}$, besitzt. Der partielle Radikalcharakter des redoxaktiven Nitrido-Liganden begünstigt die Dimerisierung von $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{tBu}})]$ zum dinuklearen Distickstoffkomplex $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ir}(\mu\text{-N}_2)\text{Ir}(\text{L}^{\text{tBu}})]$ (Abbildung 10b).

Aufmerksamkeit erregte im Jahr 2012 auch die Chemie der Polyhydridokomplexe. Der von Walter et al. synthetisierte, fünfkernige Mangancluster $\{[\text{Cp}^*\text{Mn}]_4\{\text{MnH}_6\}\}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_2\text{-1,2,4-tBu}_3$, Abbildung 11a) enthält einen oktaedrischen $[\text{MnH}_6]^{4+}$ -Kern mit 17 Valenzelektronen, den vier $[\text{Cp}^*\text{Mn}]^+$ -Einheiten abschirmen.¹⁵⁾ Magnetische Messungen ergaben, dass zwischen den Manganatomen schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen bestehen. Die elektronische Struktur des ungewöhnlichen Mn_3H_6 -Clusters wurde mit Broken-symmetry-DFT-Rechnungen analysiert. Die Rechnungen sagen einen Low-spin-Grundzustand für die $[\text{MnH}_6]^{4+}$ -Einheit voraus, wie er auch im diamagnetischen 18-VE-Komplex $[\text{FeH}_6]^{4+}$ auftritt.

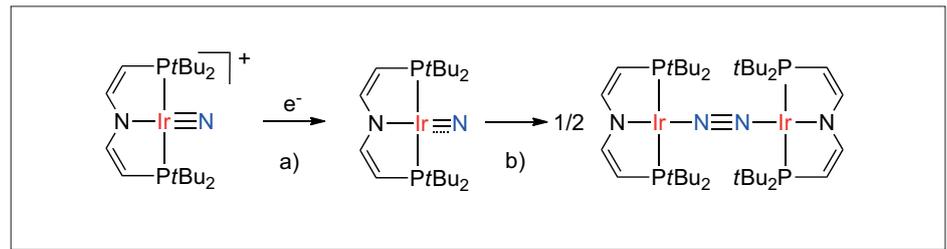


Abb. 10. Neue geschlossen- und offenschalige Iridium-Nitrido-Komplexe und deren Dimerisierung zum Distickstoffkomplex.

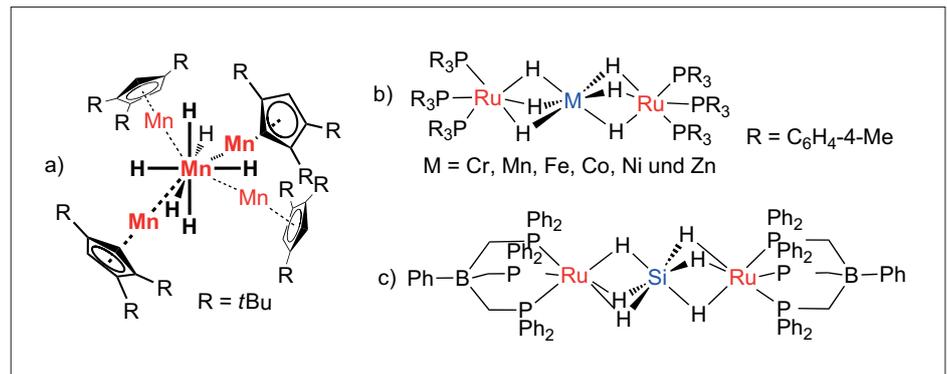


Abb. 11. Neue mehrkernige Polyhydridokomplexe mit seltenen Strukturmotiven.

Paramagnetische Hexahydride $[\text{M}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PR}_3)_3\}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr-Ni}$, Abbildung 11b) sind auch durch Umsetzungen des $\text{fac-}[\text{RuH}_3(\text{PR}_3)_3]^-$ -Anions ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$) mit 3d-Metallsalzen zugänglich. Die Molekülstrukturen der Komplexe zeigen eine lineare Anordnung der Metallatome mit einem trigonalverzerrt oktaedrisch koordinierten 3d-Metallion im Zentrum des Moleküls. Dieses besitzt – anders als der oben erwähnte Mangancluster – einen High-spin-Grundzustand.¹⁶⁾

Die Hydridosilicat-Liganden $[\text{ArSiH}_4]^-$ und $[\text{SiH}_6]^{2-}$ werden in den Molekülstrukturen der Dirutheniumkomplexe $\{[(\text{PhBP}^{\text{Ph}})_3\text{Ru}]_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\eta^3, \eta^3\text{-H}_4\text{SiAr})\}$ ($\text{PhBP}^{\text{Ph}}_3 =$ tripodales Triphosphanylborat, $\text{Ar} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe}, \text{Mes}$) bzw. $\{[(\text{PhBP}^{\text{Ph}})_3\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^4, \eta^4\text{-H}_6\text{Si})\}$ beobachtet.¹⁷⁾ Die Komplexe entstehen bei der Umsetzung von Arylsilanen mit dem Chloridokomplex $\{[(\text{PhBP}^{\text{Ph}})_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_2]\}$ und wurden umfassend kristallographisch und spektroskopisch charakterisiert. Die $[\text{ArSiH}_4]^-$ -Anionen besitzen eine quadratisch-pyramidale Struktur mit dem Arylsubstituenten in der apicalen Position.

Der Komplex $\{[(\text{PhBP}^{\text{Ph}})_3\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^4, \eta^4\text{-H}_6\text{Si})\}$ (Abbildung 11c) zeigt eine nahezu oktaedrische Anordnung der Wasserstoffatome um das Siliciumatom. Quantenchemische Rechnungen stützen die Beschreibung als $\sigma\text{-Si-H}$ -Komplex des Hexahydridosilicat-Dianions $[\text{SiH}_6]^{2-}$ mit Ruthenium in der Oxidationsstufe +II. →

GDCh-Kurs
 Einführung in die Toxikologie
 für Chemiker (157/13)
 4. – 6. Juni 2013, Hannover
 Leitung: Prof. Dr. Dr. Uwe Heinrich

Highlights:
 In vitro und in vivo Toxikologie
 Regulatorische Toxikologie
 Risikoabschätzung
 Richtlinien

Anmeldung/Information:
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-364, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung

Bindungsaktivierung und Aktivierung kleiner Moleküle

◆ Die Koordination von σ -Bindungen an Metallionen ist ein wichtiger Zwischenschritt bei der übergangsmetallvermittelten σ -Bindungsaktivierung und in der homogenen Katalyse. Die Synthese stabiler σ -Komplexe ist daher nach wie vor aktuell. In den vergangenen beiden Jahren berichteten wir hier bereits über die Isolierung von Komplexen mit σ -koordinierten B-H-, Si-H- und C-C-Bindungen (*Nachr. Chem.* 2012, 60, 233 und *Nachr. Chem.* 2011, 59, 237). Auch im vergangenen Jahr gab es rege Aktivität. Unter anderem berichteten Aldridge et al. über eine Serie neuer σ -Al-H-Komplexe der Alane $[(iPr_2NC(NDipp)_2)AlHCl]$, $[(iPr_2NC(NDipp)_2)AlH_2]$ und $\{HC(CMeN-Dipp)_2\}AlH_2$ (Dipp = $C_6H_3-iPr_2$) mit den Fragmenten $Cr(CO)_4$, $W(CO)_4$ und $CpMn(CO)_2$.¹⁸⁾ Quantenchemische Rechnungen bestätigen, dass die Al-H-Bindung in den erhaltenen Komplexen als σ -Donor fungiert. Die Bindungsenergien der Alane sind ähnlich hoch wie die Bindungsenergien von H_2 in verwandten Diwasserstoffkomplexen.

σ -Alkan-Komplexe sind wichtige Intermediate bei der katalytischen C-H-Bindungsaktivierung. Bisher wurden jedoch erst wenige Komplexe mit σ -koordinierten CH-Bindungen kristallographisch charakterisiert. Weller et al. beschrieben nun einen neuen synthetischen Zugang zu σ -C-H-Komplexen durch die heterogene Reaktion von gasförmigen Wasserstoff mit einem kristallinen Precursor-Komplex.¹⁹⁾ Der Norbornadien-Komplex $[Rh(L)(\eta^2:\eta^2-C_7H_8)][BAR^F_4]$ ($L = iBu_2PCH_2CH_2PiBu_2$, $Ar^F = C_6H_3-3,5-(CF_3)_2$) reagiert im festen Zustand bei Normalbedingungen (1 atm H_2 , 23 °C) schnell mit Wasserstoff unter Bildung von $[Rh(L)(\eta^2:\eta^2-C_7H_{12})][BAR^F_4]$ (Abbildung 12). Der Norbornan-Komplex ist im kristallinen Zustand über mehrere Minuten bis Stunden stabil, so dass sowohl Festkörper-

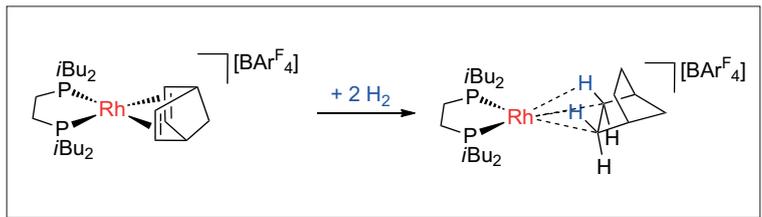


Abb. 12. Synthese eines Rhodium(I)- σ -Alkan-Komplexes durch Hydrierung im Festkörper.

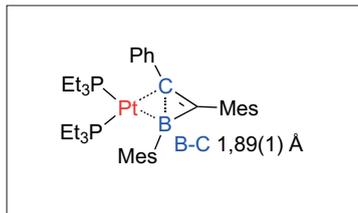


Abb. 13. B-C- σ -Koordination in einem Boriren-Komplex von Platin(0).

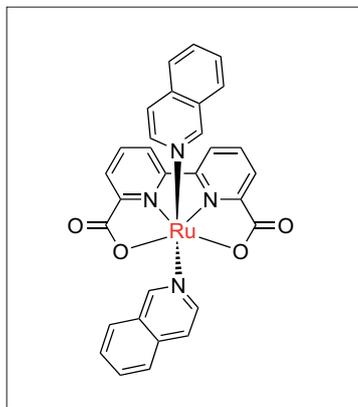


Abb. 14. Effizienter molekularer Katalysator für die Wasseroxidation.

NMR-Spektren als auch eine Röntgenkristallstrukturanalyse möglich war. Beide Methoden belegen die σ -Koordination von zwei C-H-Bindungen an Rhodium.

Über die unvollständige oxidative Addition einer B-C-Bindung an Platin(0) berichteten Braunschweig und Mitarbeiter.²⁰⁾ Abbildung 13 zeigt das Produkt der Umsetzung von $[Pt(PEt_3)_4]$ mit einem elektronenarmen Boriren. Die Molekülstruktur lässt sich als isolierbarer Schnappschuss auf dem Weg zur vollständigen Spaltung der B-C-Bindung beschreiben. Entsprechend der DFT-Analyse beruht die Koordination des Borirens auf einer dativen σ -Wechselwirkung der B-C-Bindung mit Platin, die durch eine starke $Pt \rightarrow B$ -Rückbindung zusätzlich gestützt wird.

Teure Edelmetallkatalysatoren zu ersetzen und die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, sind wichtige aktuelle Ziele der katalytischen Wasserspaltung. Die Arbeitsgruppe um Eisenberg, Holland und Krauss entwickelte ein neues, robustes und effizientes photokatalytisches System für die Protonenreduktion.²¹⁾ Dabei dienen mit der Carbonsäure Dehydroliponsäure (DHLA) bedeckte CdSe-Nanopartikel als Absorber von sichtbarem Licht. Ein löslicher Nickel(II)-DHLA-Komplex fungiert als Katalysator für die Protonenreduktion. Dieses neue System kommt ohne Edelmetalle aus, ist sehr effizient – die Turnover Number (TON) liegt bei über 600 000 mit Ascorbinsäure als Elektronendonator – und zeigt unter geeigneten Bedingungen selbst nach 360 Stunden Bestrahlung bei 520 nm die unverminderte Aktivität. Die Quantenausbeute beträgt bis zu 36 Prozent.

Auch bei der Wasseroxidation gab es Fortschritte: Einen viel versprechenden homogenen Kupferkatalysator für die elektrokatalytische Oxidation von H_2O zu O_2 beschrieben Mayer et al.²²⁾ Der Katalysator bildet sich bei basischem pH-Wert in Wasser durch Selbstorganisation aus einfachen Kupfer(II)-Salzen und 2,2'-Bipyridin (bpy). Das Kupfer(II)-hydroxid $[(bpy)Cu(OH)_2]$ bildet den Ruhezustand des Katalysators, der mit Turnover-Frequenzen von bis zu $100 s^{-1}$ zu den schnellsten bisher bekannten Katalysatoren für die Wasseroxidation gehört.

Durch die Kombination eines Bipyridin-Dicarboxylat-Ligandmotivs mit dem polarisierbaren π -System von Isochinolinen in einem mononuklearen Rutheniumkomplex (Abbildung 14) konstruierten Sun

und Mitarbeiter einen Katalysator, der die Wasseroxidation mit sehr hohen Turnover-Frequenzen von über 300 s^{-1} katalysiert.²³⁾ Als Oxidationsmittel dient hierbei $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Die katalytische Aktivität des Komplexes ähnelt der Aktivität des sauerstoffbildenden Komplexes im Photosystem II. In letzterem liefert allerdings die Absorption von sichtbarem Licht die thermodynamische Triebkraft für die Reaktion.

Bisher gibt es nur wenige Beispiele für die katalytische Aktivierung von Distickstoff durch homogene Übergangsmetallkatalysatoren. In fast allen diesen Katalysatoren ist Molybdän essenziell für die katalytische Aktivität. Nishibayashi und Mitarbeiter berichteten nun über die erste Umwandlung von N_2 in $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ mit einfachen Eisenkatalysatoren (u. a. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Ferrocen).²⁴⁾ Der von den Autoren auf der Basis von DFT-Rechnungen postulierte Reaktionsmechanismus verläuft über den intermediären Bis(trimethylsilyl)eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2(\text{N}_2)(\text{THF})]$.

Die oxidative Addition einer C-C-Bindung an Eisen tritt bei der Reaktion von Biphenylen mit Bis(imino)pyridin-Distickstoff-Komplexen auf (Abbildung 15).²⁵⁾ Die resultierenden Biphenylkomplexe $[(^R\text{PDI})\text{Fe}(\text{biphenyl})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{iPr}$) zeigen eine quadratisch-pyramidale Koordination am Eisen. Spektroskopische und quantenchemische Studien analysieren die elektronische Struktur der Produkte. Diese sind am besten als Fe^{III} -Komplexe mit Spin-Crossover-Verhalten zu beschreiben, bei denen eine antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Metallatom und den redoxaktiven Bis(imino)pyridin-Liganden vorliegt. Die oxidative Addition beruht somit auf dem kooperativen Elektronenübertrag je eines Elektrons vom Metall und vom Liganden.

Kationische PCP-Pinzettenkomplexe von Iridium sind langlebige und effiziente Katalysatoren für die Hydrosilylierung von CO_2 (Abbildung 16).²⁶⁾ Mit den sterisch wenig

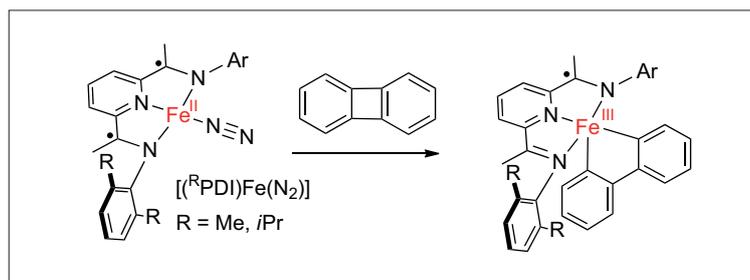


Abb. 15. Oxidative Addition einer C-C-Bindung in Eisenkomplexen mit redoxaktiven Bis(imino)pyridin-Liganden.

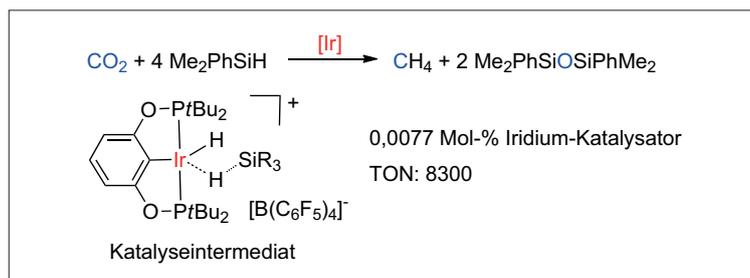


Abb. 16. Effizienter Iridiumkatalysator für die Reduktion von CO_2 zu Methan.

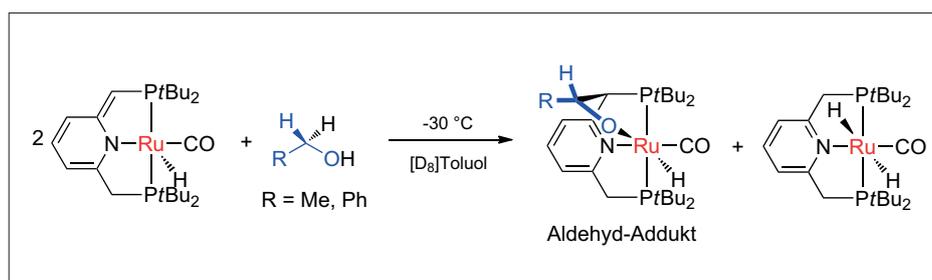


Abb. 17. Reversible C-C-Bindungsknüpfung bei der Aldehyd-Koordination durch einen PNP-Ruthenium-Katalysator.

anspruchsvollen Silanen Me_2EtSiH und Me_2PhSiH als Reduktionsmittel entsteht rasch Methan und Siloxan, während mit sterisch stärker beladenen Silanen Bis(silyl)acetale und Silylether als Intermediate auftreten. Höchstwahrscheinlich sind Silankomplexe vom Typ $[(\text{POCOP})\text{Ir}(\text{H})(\text{HSiR}_3)]^+$ ($\text{POCOP} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\{\text{OPtBu}_2\}_2$) katalytische Intermediate bei der Reaktion.

Über neue mechanistische Einblicke in die Dehydrierung von primären Alkoholen zu Aldehyden durch Rutheniumkomplexe mit kooperativen PNP-Pinzettenliganden berichteten Milstein und Mitarbeiter.²⁷⁾ Tieftemperatur-NMR-Experimente zeigen, dass der Alkohol bereits bei -30°C rasch H_2 eliminiert. Dies lässt vermuten, dass die katalytische Reaktion nicht über den bisher favorisierten Eliminierungsmechanismus verläuft.

Ein bemerkenswerter neuer Modus für die Koordination des durch die Dehydrierung gebildeten Aldehyds wurde identifiziert. Dabei wird der Aldehyd über eine koordinative Ru-O-Bindung und die reversible Knüpfung einer C-C-Bindung an den Katalysator gebunden (Abbildung 17).

Supramolekulare Koordinationschemie

◆ Metallhaltige, supramolekulare Systeme gewinnen an Komplexität, sowohl im Hinblick auf die enthaltenen Materialien als auch auf deren Funktionen. Neben diskreten Koordinationsverbindungen finden sich metallorganische Strukturen, Polyoxometallate sowie schaltbare Elemente unter den im Jahr 2012 veröffentlichten Arbeiten. Hohe Aktivität war zudem in den Berei-

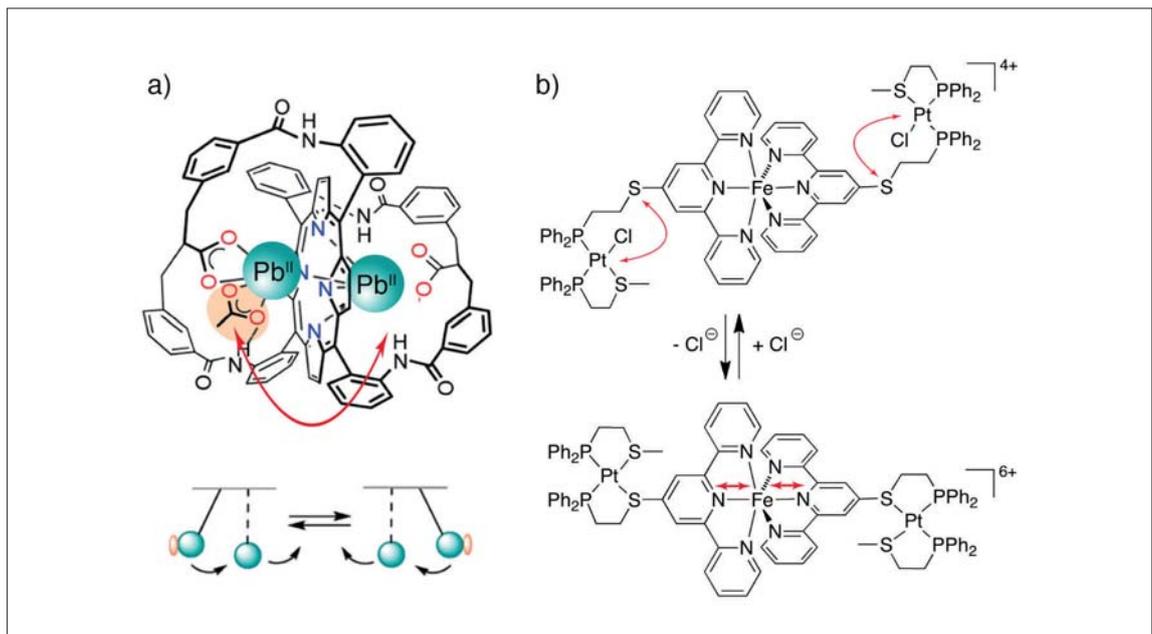


Abb. 18. a) Ein supramolekulares Newton-Pendel auf Basis eines zweikernigen Blei(II)porphyrinkomplexes. b) Allosterische Regulation der elektronischen Umgebung eines Eisen(II)terpyridinkomplexes durch Wechsel der Koordinationssphäre zweier angehängter Platin(II)komplexe.

chen Wirt-Gast-Systeme, metallorganische Gerüste (metal-organic frameworks, MOFs) sowie der supramolekularen Assemblierung auf Oberflächen zu verzeichnen. Anwendungen in der Gasspeicherung, Sensorik, Drug Delivery, der molekularen Elektronik und im Magnetismus rücken damit näher.

Große Bedeutung haben weiterhin Arbeiten an Modellsystemen grundlegender, supramolekularer Prozesse. Ein Beispiel ist die allosterische Regulation: Gac und Boitrel stellten einen zweifach carboxylatüberdachten Porphyrinliganden vor, der zwei Bleikationen allosterisch in Out-of-plane-Geometrie bindet. Die Zugabe von einem Äquivalent Acetat bewirkt einen Symmetriebruch im Hinblick auf die Koordinationsumgebung der beiden Bleizentren. Von denen befindet sich nun das eine näher am und das andere weiter entfernt vom Porphyrinsystem (Abbildung 18a). Der schnelle Austausch des zusätzlichen Acetatliganden kehrt diese Anordnung allerdings periodisch um, was der Schwingung eines Newton-Pendels ähnelt.²⁸⁾

Ebenfalls allosterisch, aber mit anderen Auswirkungen verhält sich ein heterobimetallisches System basierend auf einem doppelt Pla-

tin(II)-substituierten Eisen(II)Terpyridinkomplex, den Meyer und Mirkin vorstellten (Abbildung 18b).²⁹⁾ Hier steuert die Zugabe

oder Wegnahme von Chlorid die elektronische Umgebung des Eisenzentrums, obwohl Chlorid nicht mit dem Eisen selbst, son-

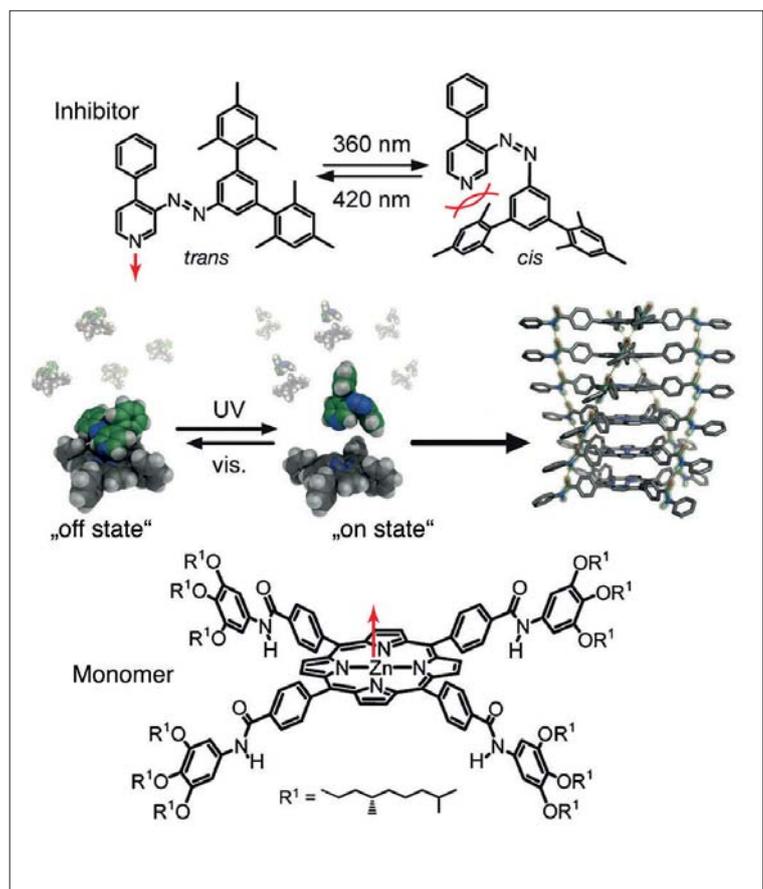


Abb. 19. Reversible Kontrolle über die Bildung eines supramolekularen Polymers über einen lichtgesteuerten Inhibitor.

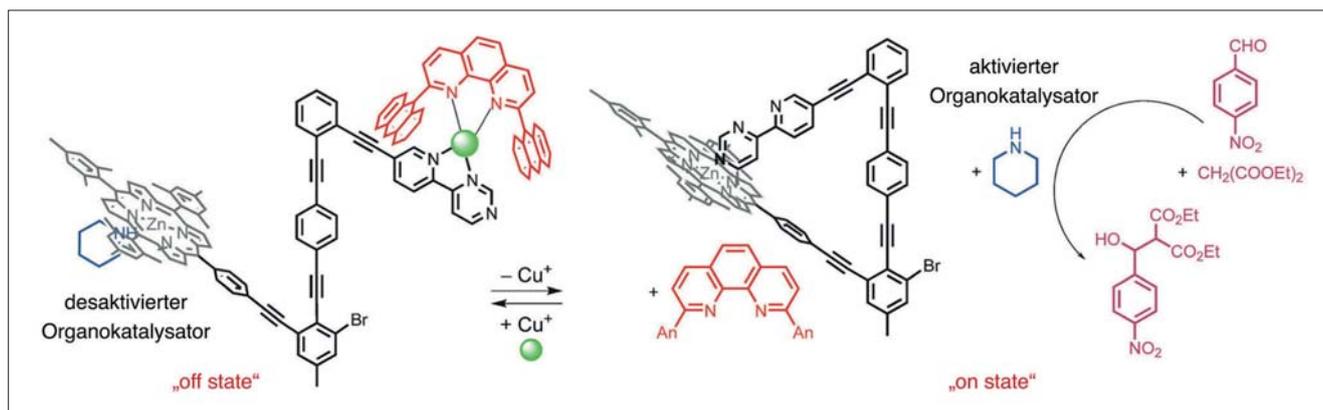


Abb. 20. Steuerung einer organokatalytischen Knoevenagel-Addition durch ein schaltbares, supramolekulares System.

dem mit den beiden angehängten Platin(II)komplexen interagiert und so deren Koordination zur enthaltenen Thioethergruppe reguliert. Die strukturellen und elektronischen Änderungen am Eisen ließen sich in Lösung und im Festkörper aufklären.

Auf Terpyridin als verknüpfendem Element beruht auch ein neues supramolekulares Koordinationspolymer, das die Funktion eines Muskels nachahmt. Dazu enthält jedes Monomer eine doppelt ineinandergreifende Rotaxanfunktionalität. Ein Wechsel des pH-Wertes lässt diese reversibel expandieren oder schrumpfen. Wie Buhler und Giuseppone demonstrieren, führt das synchrone Zusammenspiel unzähliger molekularer Einheiten entlang der Polymerkette dabei zu einer Größenänderung auf makroskopischer Ebene.³⁰⁾

Ein reversibel schaltbares, nicht-kovalentes Polymer auf Basis amphiphiler Zink(II)porphyrineinheiten stellte Meijer vor (Abbildung 19).³¹⁾ Die planaren Monomere aggregieren dabei über π - π -Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen zu einem helikalen Stapelpolymer. Dieser Prozess ist durch Zugabe eines photoschaltbaren Inhibitors auf Azobenzolbasis steuerbar. In der *trans*-Form bietet dieser einen Pyridinliganden an, der die Polymerisation durch axiale Koordination an das porphyringebundene Zink verhindert. UV-induzierte Isomerisierung zum *cis*-Isomer schirmt den Pyridinliganden sterisch ab, inakti-

viert den Inhibitor und ermöglicht so die Polymerisation.

Die Fähigkeit von Zink(II)porphyrinkomplexen, einen einzelnen, apikalen N-Donorliganden aufzunehmen, spielt auch in einem von Schmittel et al. beschriebenen schaltbaren Katalysesystem eine Rolle (Abbildung 20).³²⁾ Im katalytisch inaktiven Zustand bindet der Organokatalysator Piperidin fest an das Zink(II)porphyrin. Ein Seitenarm des Porphyrinkomplexes enthält einen Kupfer(I)phenanthrolin-Komplex, der eine weitere monodentate N-Donorfunktionalität kaschiert. Wird das Cu^I nun durch Zugabe eines kompetitiven Liganden aus dem System entfernt, verdrängt der Seitenarm durch intramolekulare Besetzung der apikalen Koordinationsstelle am Zink das Piperidin. Dieses steht nun zur Beschleunigung einer Knoevenagel-Reaktion zur Verfügung. Erneute Zugabe von Cu^I schaltet die Katalyse wieder ab.

Einen anderen Ansatz verfolgt ein von Reek et al. beschriebener, supramolekularer Katalysator für Hydroformylierungsreaktionen.³³⁾ Hier liegen zwei sich gegenüberstehende, monodentate Phosphoramiditliganden als Teil eines supramolekularen Rechtecks vor, dessen beide andere Kanten aus Doppel-Zink(II)saleneinheiten bestehen. Grundlage der supramolekularen Assemblierung ist auch hier wieder die Fähigkeit von quadratisch-planar chelatisiertem Zink(II), einen weiteren N-Donorliganden in apikaler Position aufzunehmen. Die

so räumlich fixierten Phosphoramiditliganden binden ein Rhodium(I)-Fragment im Innern des Rechtecks und kehren so die übliche Regioselektivität bei der Hydroformylierung von nichtfunktionalisierten Alkenen um.

Bei den selbstorganisierten Koordinationskäfigen gab es im Jahr 2012 einige Neuigkeiten. Nitschke et al. stellten ein System von verschiedenen, sich im Gleichgewicht befindlichen Cobalt(II)-basierten Käfigen vor, deren bevorzugte Bildung sich durch die Zugabe verschiedener Gegenionen steuern lässt.³⁴⁾ Zugabe von Triflat ergibt einen tetraedrischen Käfig. Dagegen führte Perchlorat zur schnellen

GDCh-Kurs
Wasserbeurteilung und Wasseraufbereitung (349/13)
23. – 25. September 2013, Karlsruhe
Leitung: Dr. Gudrun Abbt-Braun
Prof. Dr. Fritz H. Frimmel
Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel
Prof. Dr. Eckhard Worch

Highlights:
 Trinkwasser
 Produktionswasser
 Abwasser
 Aufbereitung
 Wasserqualität
 Analytik

Anmeldung/Information:
Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-364, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung

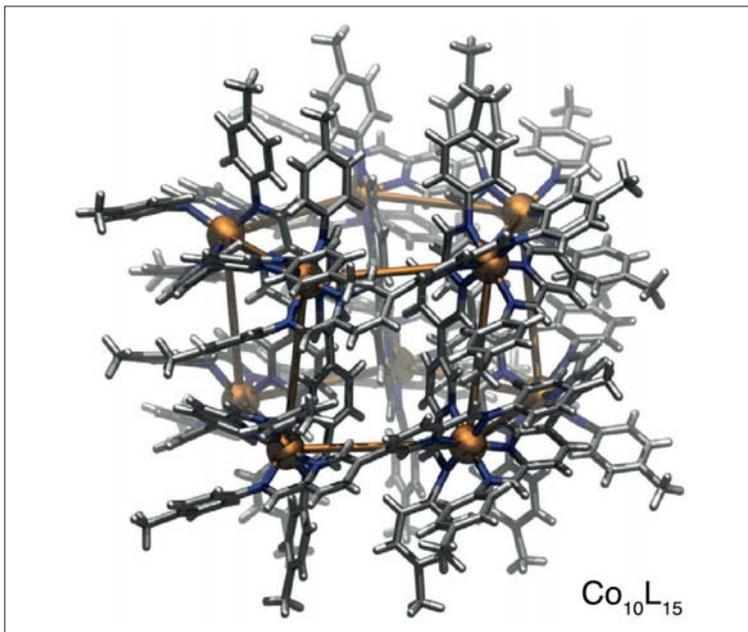


Abb. 21. Ein selbstassemblierter Koordinationskäfig in der Form eines pentagonalen Prismas.

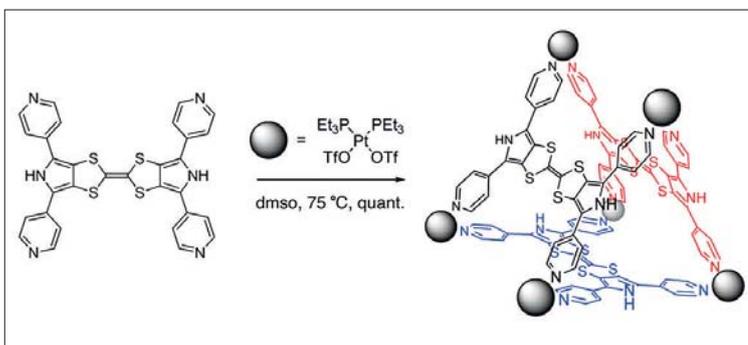


Abb. 22. Assemblierung eines trigonal-prismatischen Koordinationskäfigs auf Basis von Tetrathiafulvalen-Liganden.

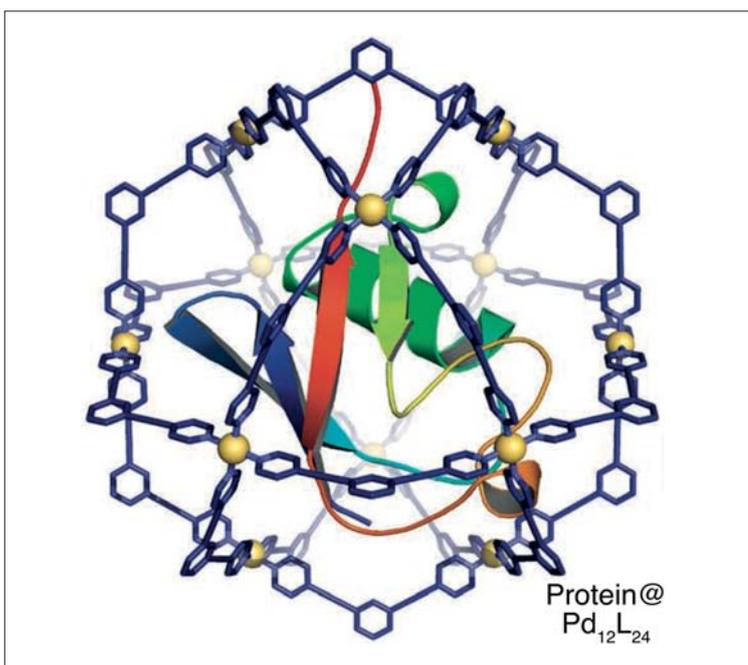


Abb. 23. Ein kovalent gebundenes Protein im Innern eines Koordinationskäfigs.

und Hexafluorophosphat zur langsamen Bildung eines ungewöhnlichen, pentagonal-prismatischen Koordinationskäfigs $\text{Co}_{10}\text{L}_{15}$. Dieser zeichnet sich zusätzlich durch eine hohe Affinität für die Bindung eines Chloridions in seinem Innern aus (Abbildung 21).

Die gleiche Gruppe berichtete zudem über einen neuartigen, röhrenförmigen Koordinationskäfig auf der Basis von tetrakis-bidentaten Liganden und tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)-Kationen.³⁵⁾ Unter Mitwirken eines weiteren Cu^+ - oder Ag^+ -Kations stabilisiert dieser Käfig zwei Gold(I)cyanidkomplexe $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ in seinem Innern, und zwar in Form der ansonsten unbekannt, linearen Verbindung $[\text{NC-Au-CN-M-NC-Au-CN}]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}^+$ oder Ag^+).

Ein aufkommendes Thema bei Koordinationskäfigen ist die gezielte Verringerung der Symmetrie durch Ligandendesign sowie heteroleptische oder heterometallische Koordination. Stang und Mitarbeiter zeigten, dass sich ausgehend vom bekannten, oktaedrischen Käfig $[\text{M}_6\text{L}_4]$ mit $\text{M} = \{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ und $\text{L} = 2,4,6\text{-Tri-4-pyridin-1,3,5-triazin}$ durch Zugabe von 1,3,5-Benzotricarboxylat oder Terephthalat niedrig-symmetrische Käfige mit verzerrt oktaedrischer oder quadratisch-pyramidaler Struktur erzeugen lassen.³⁶⁾

Einen trigonal-prismatischen Käfig erhielten Sallé et al. in quantitativer Ausbeute durch Reaktion von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2](\text{OTf})_2$ mit einem tetrakis-monodentaten Pyridinliganden auf Basis eines Tetrathiafulvalenrückgrates (Abbildung 22).³⁷⁾ Der Käfig zeigt nicht nur interessante elektrochemische Eigenschaften, sondern kann auch einen elektronenarmen Gast wie Tetrafluorotetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQF_4) fest in seinem Innern binden.

Die Arbeitsgruppe Fujita berichtete über die sequenzielle Assemblierung eines sechsfach quadratisch-pyramidal überdachten Kuboktaeders auf Basis der bereits gut beschriebenen $[\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}]$ -Grundstruktur mit quadratisch-planar

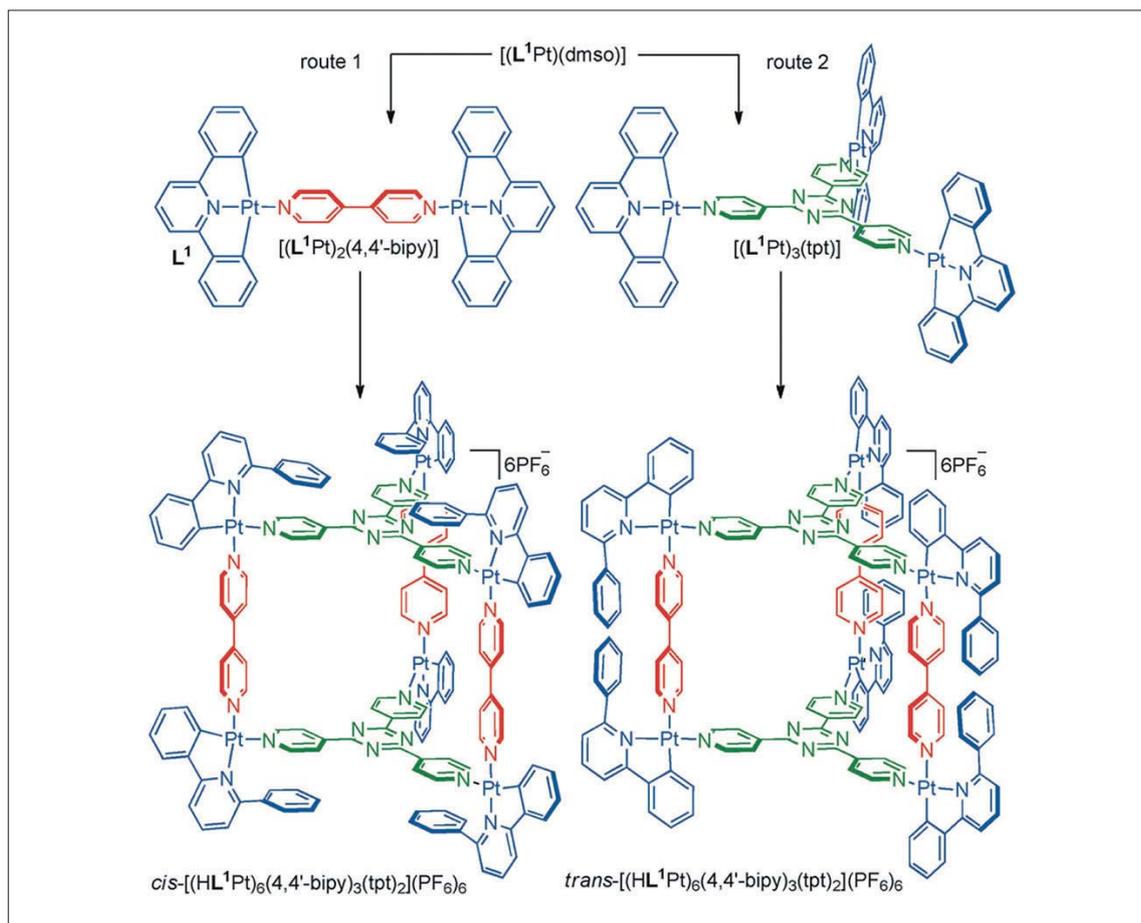


Abb. 24. Zwei Isomere eines metallorganischen Käfigsystems lassen sich durch Wahl der Reaktionssequenz gezielt darstellen.

koordinierten Palladiumzentren und bis-monodentaten Pyridinliganden.³⁸⁾ Die kovalente Anknüpfung eines weiteren, distal weisen Pyridinliganden pro Kante erzeugt sechs Gruppen von je vier Pyridinarmen, die jeweils ein weiteres Pd^{II}-Kation koordinieren und so die Dächer des sternförmigen Gebildes ergeben.

Auf einer analogen, wenn auch vergrößerten kuboktaedrischen [Pd₁₂L₂₄]-Struktur beruht der in Abbildung 23 gezeigte Käfig, über dessen Fähigkeit zur Verkapselung des kleinen Proteins Ubiquitin Fujita berichtete. Das Protein wurde dazu zunächst über eine Thiol-funktionalität kovalent an einen der Liganden gebunden. Zugabe von 23 Äquivalenten des nicht-funktionalisierten Liganden sowie 12 Äquivalenten Pd^{II} führten zum eingesperrten Protein.³⁹⁾

Strukturell viel einfachere, aber nicht weniger interessante Gäste verkapselten Crowley und Mitar-

beiter im Inneren eines [Pd₂L₄]-Käfigs.⁴⁰⁾ Pro Käfig wurden zwei Moleküle des Zytostatikums cis-Platin stabilisiert. Da Zugabe von Chlorid zum Zerfall des Käfigs führt, lassen sich die Gäste gezielt frei setzen, beispielsweise für eine Drug-Release-Anwendung. Therrien et al. berichteten von wasserlöslichen trigonal-prismatischen und quaderförmigen Käfigen auf Basis von metallorganischen Ruthenium(III)-Einheiten. Die Käfige verkapseln den Photosensibilisator Porphin, den sie in Tumorzellen einschleusen und anschließend freisetzen können.⁴¹⁾ Dieser Ansatz verspricht, Anwendung in der photodynamischen Therapie zu finden.

Ebenfalls metallorganische Ecken besitzen die beiden Isomere des von Barran und Lusby beschriebenen trigonal-prismatischen Käfigsystems (Abbildung 24).⁴²⁾ Je nach Reaktionssequenz lassen sich beide Isomere selektiv synthetisieren, was einen Ansatz für die zu-

künftige rationale Synthese von noch komplexeren Architekturen verspricht.

Uran ist eher selten in supramolekularen Systemen zu finden. Die

GDCh-Kurs
Strategisches Management
 Kursmodul zum Geprüften Wirtschaftschemiker (GDCh)[®] (878/13)
 22. – 23. April 2013, Frankfurt am Main
 Leitung: Prof. Dr. Frank Blümel

Highlights:
 Strategisches Management
 Strategie
 SWOT
 Konkurrenzanalyse
 Portfolio
 Fallstudien

Anmeldung/Information:
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung

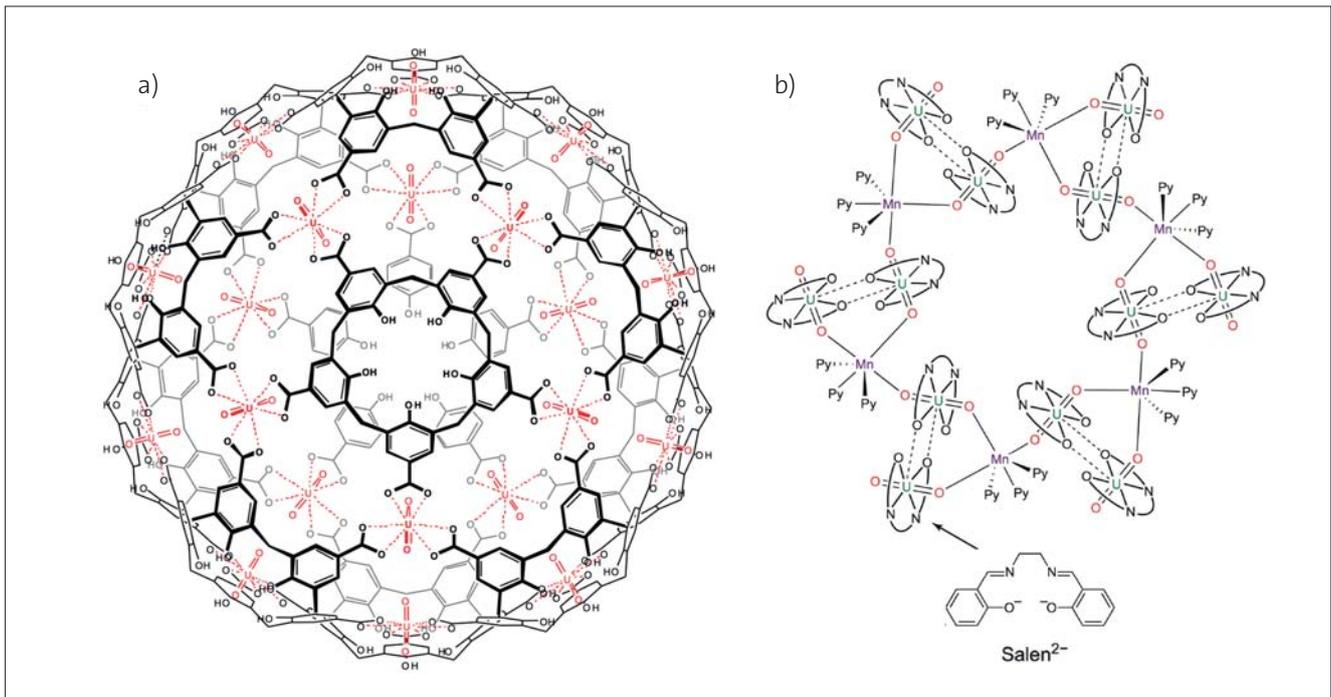


Abb. 25. Uranyl-Einheiten als supramolekulare Bauelemente. a) Eine gigantische Kapsel, bestehend aus zwölf Calixarenen. b) Ein ringförmiger Einzelmolekülmagnet.

Fähigkeit des Uranyl(VI)-Kations UO_2^{2+} , drei Carboxylatliganden in der äquatorialen Ebene zu koordinieren, nutzten Mendoza et al., um große Gebilde wie den in Abbildung 25a gezeigten calixarenbasierten, sphärischen Käfig zu synthetisieren.⁴³⁾

Ebenfalls auf Uranyl, koordiniert durch Salenliganden, basiert die in Abbildung 25b gezeigte Ringver-

bindung, in der je drei Urankomplexe über Mn^{III} -Einheiten verbrückt vorliegen.⁴⁴⁾ Die Verbindung zeigt Einzelmolekülmagnetismus mit einer recht hohen Spumkehrbarriere, was sie für magnetische Informationsspeicher attraktiv macht.

Zhang und Yamashita dagegen setzen in ihrer Arbeit zum moleku-

lären Magnetismus auf separierte Ketten von verkantet-magnetisch wechselwirkenden Mangan(III)salen-Komplexen.⁴⁵⁾ Die Ketten enthalten Carboxylatbrückenliganden, welche wiederum Adeninsubstituenten tragen, die zur lateralen Verknüpfung benachbarter Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen beitragen.

Auch aus Polyoxometallaten (POMs) lassen sich tetraedrische und trigonal-prismatische Käfige herstellen (Abbildung 26a). Cadot et al. nutzten dazu $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ -Fragmente als Ecken und $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ -Einheiten als Kanten.⁴⁶⁾ Weitaus größere Gebilde auf Basis membranartig aggregierter Polyoxometallate beschrieben Padgett und Cronin (Abbildung 26b).⁴⁷⁾ Die röhrenförmige Strukturen wachsen durch Interaktion von gelösten POM-Polyanionen mit kationischen Farbstoffen. Ein Laserstrahl steuert den Verlauf der wachsenden Röhren. Selbst T-Kreuzungen lassen sich realisieren – sichtbar gemacht durch hindurchströmende Fluoreszenzfarbstoffe.

Die biologische Relevanz von Polyoxometallaten unterstreicht die Strukturaufklärung des Molybdän-Speicherproteins MoSto durch

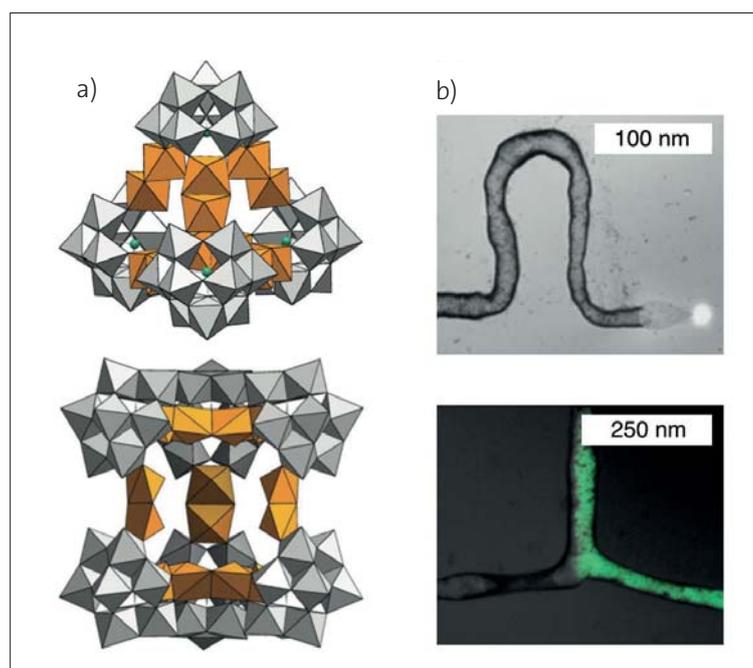


Abb. 26. a) Tetraedrische und trigonal-prismatische Käfige auf Basis von Polyoxometallaten (POM). b) Lichtgesteuertes Wachstum von hohlen Nanoröhren auf POM-Basis.

Ermiler und Schneider (Abbildung 27).⁴⁸⁾ Das Protein kann über 100 Molybdänkationen enthalten, darunter drei kovalent und drei nichtkovalent gebundene Mo_8^- , drei Mo_{5-7^-} und einen Mo_3 -Cluster.

Bei der Entwicklung neuer metallorganischer Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs) wird zunehmend an der Funktionalisierung der organischen Verbindungselemente gearbeitet. So stellten Loeb et al. ein MOF auf Basis zweikerniger Cu^{II} -Laternenkomplexe her, in dem die Stützpfeiler aus Rotaxanen bestehen (Abbildung 28).⁴⁹⁾ Die Dynamik der Ringrotation wurde über NMR-Experimente aufgeklärt. Anwendungen könnten solche Systeme als Informationsspeicher finden. Stoddart, Sauvage und Yaghi stellten ein MOF vor, das auf einem kupferkomplexierenden Rotaxan aufbaut.⁵⁰⁾ Das Kupferkation kann dabei den Oxidationszustand wechseln oder sogar ganz entfernt werden, ohne die MOF-Struktur zu zerstören.

Ein leitfähiges MOF auf Basis von Tetrathiafulvalen als Stützpfeiler stellten Minca et al. vor.⁵¹⁾ Die Ladungsträgermobilität wurde über Blitzlichtphotolyse gekoppelt mit zeitaufgelöster Mikrowellenspektroskopie bestimmt und erreicht Werte, die den besten organischen Leitern nahekommen. Tiefe Einblicke in die CO_2 -Speicherfähigkeiten von MOFs gelangen Yang und Schröder.⁵²⁾ Durch Kombination von Neutronenstreuung und DFT-Methoden bestimmten sie die Position von OH- und C_{ar} H-wasserstoffbrückegebundenen CO_2 -Molekülen (auch: SO_2 -Molekülen) im Innern des Netzwerks.

Das Aufbringen von MOF-Strukturen auf Oberflächen liegt weiterhin im Trend. Fischer und Kitagawa berichteten über zweilagige Koordinationspolymer-Heteroschichten, die durch Aufbringen auf eine Quarz-Mikrowaage als selektive Sensoren für flüchtige organische Verbindungen dienen.⁵³⁾ Kley, Ruben und Stepanow zeigten, dass Stufen und Defekte auf Metallober-

flächen durch abgeschiedene zweidimensionalen Koordinationsnetzwerke toleriert werden, wenn biegsame Liganden wie das in Abbildung 29a gezeigte Butadiinderivat verwendet werden.⁵⁴⁾ Liu und Lin steuerten die Bildung von definierten Bandstrukturen und Quadraten auf Oberflächen, indem sie die Zusammensetzung von bis-, tris- und tetrakis-pyridylsubstituierten Porphyrinelementen bei der gemeinsamen Gasphasenabscheidung mit Kupferatomen variierten (Abbildung 29b).⁵⁵⁾

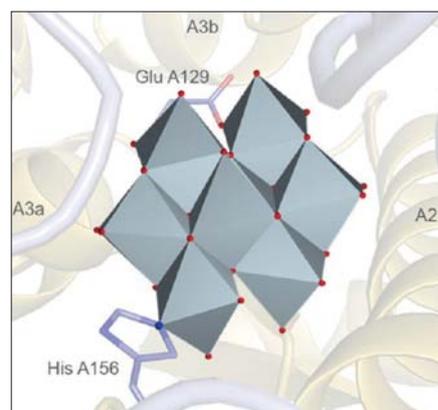


Abb. 27. Ein kovalent gebundener Mo_8 -Cluster im Innern eines Molybdän-Speicherproteins.

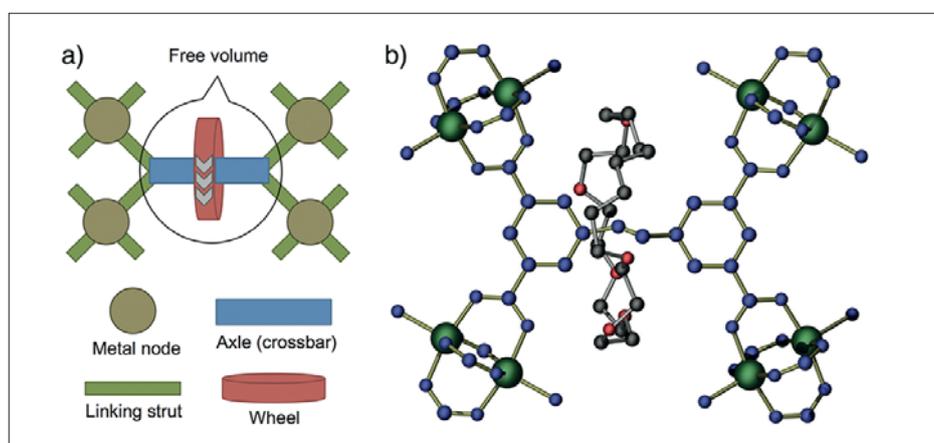


Abb. 28. Ausschnitt aus einem rotaxanfunktionalisierten MOF.

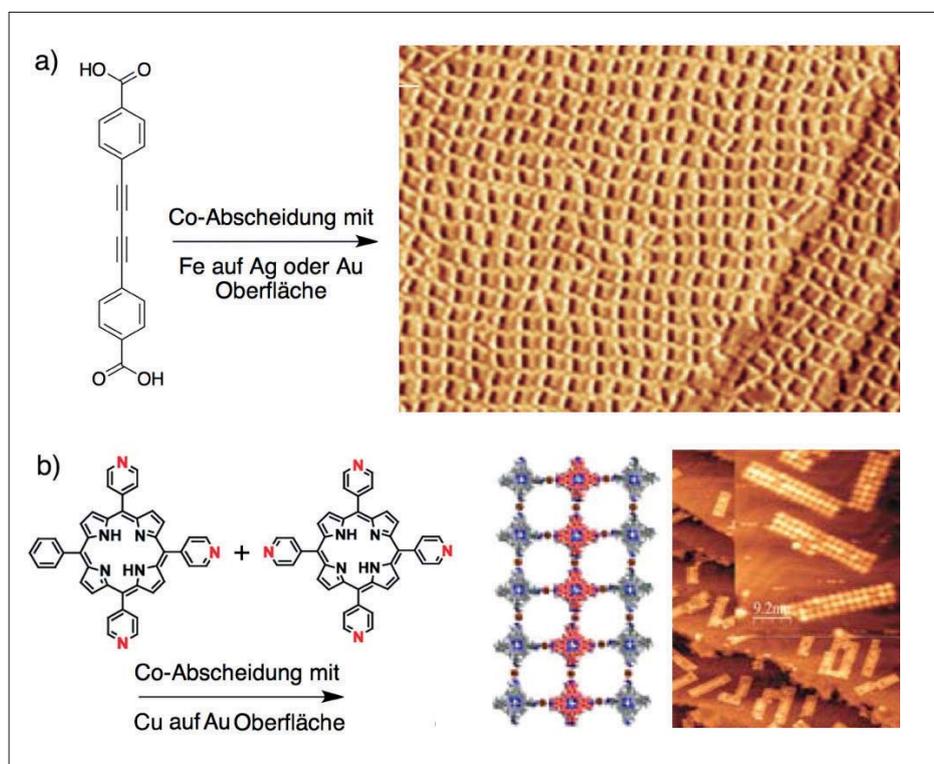


Abb. 29. a) Ein zweidimensionales Koordinationsnetzwerk auf Basis biegsamer Liganden.

b) Bandstrukturen definierter Breite, gebildet aus kupferverknüpften Tris- und Tetrakis-pyridylporphyrin-Kacheln.

Literatur

- 1) D.-A. Rosca, D. A. Smith, D. L. Hughes, *M. Bochmann*, *Angew. Chem.* 2012, 124, 10795–10798.
- 2) N. Savjani, D.-A. Rosca, M. Schormann, *M. Bochmann*, *Angew. Chem.* 2013, 125, 908–911.
- 3) T. J. Robilotto, J. Bacsá, T. G. Gray, J. P. Sadighi, *Angew. Chem.* 2012, 124, 12243–12246.
- 4) A. C. Jahnke, K. Pröpper, C. Bronner, J. Teichgräber, S. Dechert, M. John, O. S. Wenger, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 2938–2941.
- 5) a) T.-P. Lin, I.-S. Ke, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* 2012, 124, 5069–5072;
b) C. Tschersich, C. Limberg, S. Roggan, C. Herwig, N. Ernsting, S. Kovalenko, S. Mebs, *Angew. Chem.* 2012, 124, 5073–5077.
- 6) J. Henning, L. Wesemann, *Angew. Chem.* 2012, 124, 13041–13045.
- 7) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* 2013, 5, 115–121.
- 8) J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* 2012, 124, 2247–2250.
- 9) M. R. MacDonald, J. E. Bates, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 8420–8423.
- 10) W. J. Evans, M. Fang, J. E. Bates, F. Furche, J. W. Ziller, M. D. Kiesz, J. I. Zink, *Nat. Chem.* 2010, 2, 645–647.
- 11) N. A. Siladke, K. R. Meihaus, J. W. Ziller, M. Fang, F. Furche, J. R. Long, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 1243–1249.
- 12) D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Science* 2012, 337, 717–720.
- 13) H. Kropp, A. E. King, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. M. Lancaster, S. DeBeer, E. Bill, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 15538–15544.
- 14) M. G. Scheibel, B. Askevold, F. W. Heinemann, E. J. Reijerse, B. de Bruin, S. Schneider, *Nat. Chem.* 2012, 4, 552–558.
- 15) M. Maekawa, M. Romelt, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, P. S. White, F. Neese, M. D. Walter, *Chem. Sci.* 2012, 3, 2972–2979.
- 16) M. Plois, W. Hujo, S. Grimme, C. Schwickert, E. Bill, B. de Bruin, R. Pöttgen, R. Wolf, *Angew. Chem.* 2013, 125, 1352–1357.
- 17) M. C. Lipke, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* 2012, 124, 11277–11283.
- 18) I. M. Riddellstone, S. Edmonds, P. A. Kaufman, J. Urbano, J. I. Bates, M. J. Kelly, A. L. Thompson, R. Taylor, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 2551–2554.
- 19) S. D. Pike, A. L. Thompson, A. G. Algarra, D. C. Apperley, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Science* 2012, 337, 1648–1651.
- 20) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, A. Vargas, *Nat. Commun.* 2012, 3, 872.
- 21) Z. Han, F. Qiu, R. Eisenberg, P. L. Holland, T. D. Krauss, *Science* 2012, 338, 1321–1324.
- 22) S. M. Barnett, K. I. Goldberg, J. M. Mayer, *Nat. Chem.* 2012, 4, 498–502.
- 23) L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet, L. Sun, *Nat. Chem.* 2012, 4, 418–423.
- 24) M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* 2012, 3, 1254.
- 25) J. M. Darmon, S. C. E. Stieber, K. T. Sylvester, I. Fernández, E. Lobkovsky, S. P. Semproni, E. Bill, K. Wieghardt, S. DeBeer, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 17125–17137.
- 26) S. Park, D. Bézier, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 11404–11407.
- 27) M. Montag, J. Zhang, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 10325–10328.
- 28) B. Najjari, S. Le Gac, T. Roisnel, V. Dorcet, B. Boitrel, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 16017–16032.
- 29) C. W. Machan, M. Adelhardt, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, J. Sutter, K. Meyer, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 16921–16924.
- 30) G. Du, E. Moulin, N. Jouault, E. Buhler, N. Giuseppone, *Angew. Chem.* 2012, 124, 12672–12676.
- 31) T. Hirose, F. Helmich, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* 2013, 125, 322–327.
- 32) M. Schmittel, S. De, S. Pramanik, *Angew. Chem.* 2012, 124, 3898–3902.
- 33) T. Gadzikwa, R. Bellini, H. L. Dekker, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 2860–2863.
- 34) I. A. Riddell, M. M. J. Smulders, J. K. Clegg, Y. R. Hristova, B. Breiner, J. D. Thoburn, J. R. Nitschke, *Nat. Chem.* 2012, 4, 751–756.
- 35) W. Meng, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* 2012, 124, 1917–1920.
- 36) Y.-R. Zheng, W.-J. Lan, M. Wang, T. R. Cook, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 17045–17055.
- 37) S. Bivaud, J.-Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, S. Goeb, M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 11968–11970.
- 38) Q.-F. Sun, S. Sato, M. Fujita, *Nat. Chem.* 2012, 4, 330–333.
- 39) D. Fujita, K. Suzuki, S. Sato, M. Yagi-Utsumi, Y. Yamaguchi, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Takata, M. Noda, S. Uchiyama, K. Kato, M. Fujita, *Nat. Commun.* 2012, 3, 1093–1093.
- 40) J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* 2012, 3, 778–784.
- 41) F. Schmitt, J. Freudenreich, N. P. E. Barry, L. Juillerat-Jeanneret, G. Süß-Fink, B. Therrien, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 754–757.
- 42) O. Chepelin, J. Ujma, P. E. Barran, P. J. Lusby, *Angew. Chem.* 2012, 124, 4270–4273.
- 43) S. Pasquale, S. Sattin, E. C. Escudero-Adán, M. Martínez-Belmonte, J. de Mendoza, *Nat. Commun.* 2012, 3, 785.
- 44) V. Mougél, L. Chatelain, J. Pécaut, R. Caciuffo, E. Colineau, J.-C. Griveau, M. Mazzanti, *Nat. Chem.* 2012, 4, 1011–1017.
- 45) W.-X. Zhang, T. Shiga, H. Miyasaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6908–6911.
- 46) J. Marrot, M. A. Pilette, M. Haouas, S. Floquet, F. Taulelle, X. López, J. M. Poblet, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 1724–1737.
- 47) G. J. T. Cooper, R. W. Bowman, E. P. Magennis, F. Fernandez-Trillo, C. Alexander, M. J. Padgett, L. Cronin, *Angew. Chem.* 2012, 124, 12926–12930.
- 48) B. Kowalewski, J. Poppe, U. Demmer, E. Warkentin, T. Dierks, U. Ermler, K. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 9768–9774.
- 49) V. N. Vukotic, K. J. Harris, K. Zhu, R. W. Schurko, S. J. Loeb, *Nat. Chem.* 2012, 4, 456–460.
- 50) A. Coskun, M. Hmadeh, G. Barin, F. Gándara, Q. Li, E. Choi, N. L. Strutt, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, J.-P. Sauvage, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* 2012, 124, 2202–2205.
- 51) T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 12932–12935.
- 52) S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang, *Nat. Chem.* 2012, 4, 887–894.
- 53) M. Meilikhov, S. Furukawa, K. Hirai, R. A. Fischer, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* 2013, 125, 359–363.
- 54) C. S. Kley, J. Cechal, T. Kumagai, F. Schramm, M. Ruben, S. Stepanow, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6072–6075.
- 55) J. Adisojoso, Y. Li, J. Liu, P. N. Liu, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 18526–18529.

Robert Wolf, Jahrgang 1977, ist seit dem Jahr 2011 Professor für anorganische Chemie an der Universität Regensburg. Er 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 Lammermsma an der Vrije Universiteit Amsterdam. Von 2008 bis 2011 leitete er eine Nachwuchsgruppe an der Universität Münster im Umfeld von Werner Uhl. Seine Forschung beschäftigt sich mit der Chemie reaktiver, niedervalenter Übergangsmetallverbindungen und mehrkerniger Übergangsmetallpolyhydride.



robert.wolf@chemie.uni-regensburg.de

Guido Clever, Jahrgang 1976, ist seit dem Jahr 2010 Juniorprofessor für anorganische Chemie an der Universität Göttingen. Er studierte in Heidelberg, wechselte zur Promotion in die Arbeitsgruppe von Thomas Carell nach Marburg und zog mit diesem an die LMU München um, wo er 2006 seine Promotion abschloss. Von 2007 bis 2009 war er – gefördert durch JSPS und die Humboldt-Stiftung – Postdoc bei Mitsuhiko Shionoya an der Tokyo University. Von 2009 bis 2010 war er dort Assistant Professor. Seine Forschungsinteressen auf dem Gebiet der Supramolekularen Koordinationschemie umfassen Design, Synthese und Wirt-Gast Chemie niedrig symmetrischer und redox-funktioneller Käfigstrukturen sowie die Synthese metallvermittelter DNA-Nanoarchitekturen.



guido.clever@chemie.uni-goettingen.de