

Koordinationschemie

Ungewöhnliche Bindungssituation

◆ Die Synthese und Reaktivität von Metall-Element-Mehrfachbindungen standen auch im Jahr 2013 im Mittelpunkt des Interesses. So realisierten Lu et al. erstmals Metall-Metall-Mehrfachbindungen zwischen zwei unterschiedlichen 3d-Metallen (Cr und Fe) (Abbildung 1). Der resultierende Komplex lässt sich glatt reduzieren, wobei sich die Metall-Metall-Bindungsordnungen im neutralen und anionischen Komplex nur geringfügig unterscheiden.¹⁾

Braunschweig et al. synthetisierten dreifach koordinierte, dikationische Platinkomplexe (Abbildung 2), die trotz extremer elektronischer und koordinativer Ungesättigung keine stabilisierenden agostischen Wechselwirkungen aufweisen und nur kleine Lewis-Basen wie CO koordinieren.²⁾

Lee, Sekiguchi et al. stellten eine siliciumbasierte Schrock-Alkyldien-Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(\text{thf})](=\text{Si}(\text{Si}_3(\text{SiBu}_3)_4))$ dar, die mit Alkinen irreversibel in einer [2+2]-Cycloaddition zum Titanasilacyclobuten reagiert (Abbildung 3).³⁾

Die Umsetzung des Komplexes $[\text{MnH}(\eta^2-\text{H}_2)(\text{dmpe})_2]$ mit $\text{ClSn}-(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)$ liefert nach Wasserstoffabspaltung das Stannylidien $[(\text{dmpe})_2\text{Mn}=\text{Sn}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]$, welches nach Halogenidabstraktion mit $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ in den kationischen Stannylidinkomplex, $\text{trans}-[(\text{dmpe})_2\text{Mn}\equiv\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)]^+$ übergeht. Filippou et al. zeigten, dass die Mn-Sn-Dreifachbindung einen hohen ionischen Bindungsanteil von 65 Prozent und eine Bindungsordnung von 2,25 aufweist.⁴⁾

Während das 1,2-Didehydro-pentalen (Pentalin) als antiaromatices, bicyclisches 8π -Elektronensystem mit hoher Ringspannung nicht darstellbar ist, gelang es Zhu und Xia, stabile Osmapentalinderivate zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren (Abbildung 4). Diese Verbin-

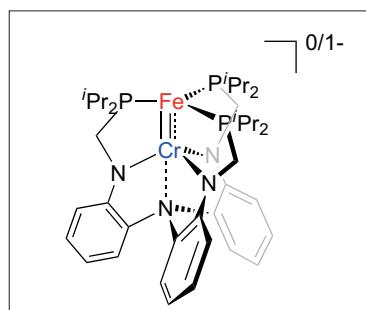


Abb. 1. Erste Metall-Metall-Mehrfachbindung zwischen zwei unterschiedlichen 3d-Metallen.

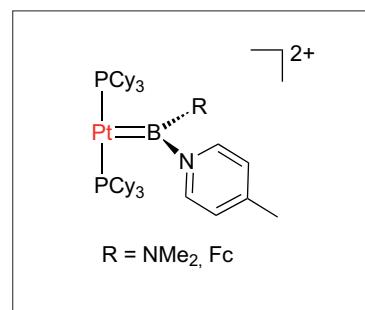


Abb. 2. Stabile, dikationische Platinborylen-Komplexe.

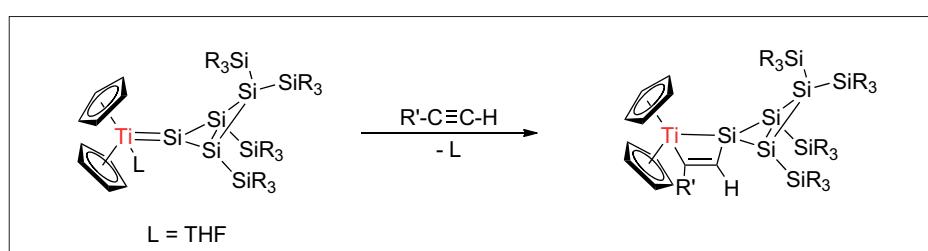


Abb. 3. Bildung eines Titanasilacyclobutens aus einem Titansilylen-Komplex.

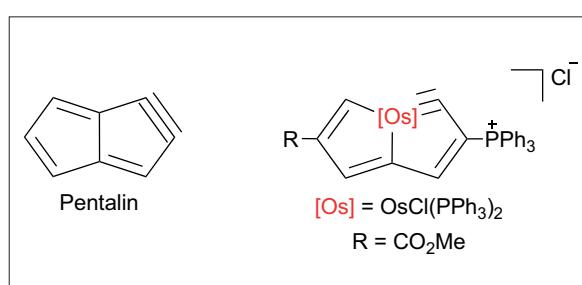


Abb. 4. Stabile Osmapentalin-Derivate.

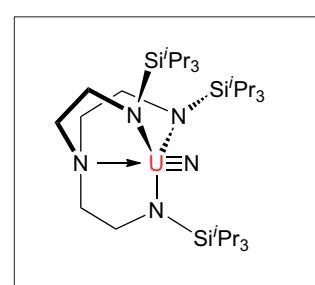


Abb. 5. Erster terminaler Uran(VI)-Nitridokomplex.

dungen weisen den bislang kleinsten Winkel an einem Alkyldien-Kohlenstoffatom auf, wobei der Einbau des Osmiumatoms nicht nur die Ringspannung reduziert, sondern auch Möbiusaromatizität erzeugt. Osmapentaline zeigen Nahinfrarot-Photolumineszenz mit stark ausgeprägten Stokes-Verschiebungen und langen Lebenszeiten.⁵⁾

Den ersten terminalen Uran(VI)-Nitridokomplex synthetisierten Liddle et al. durch milde Oxidation der Uran(V)-Nitridoverbindung (Abbildung 5). Während die Uran(VI)-Verbindung eine photolytisch induzierte intramolekulare C-H-Aktivierung eingeht, ist die

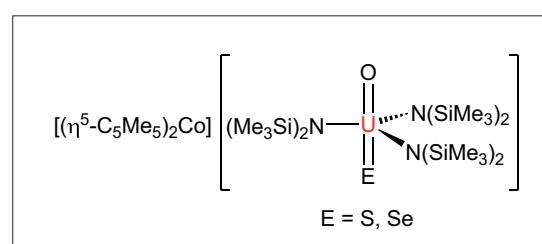


Abb. 6. Schwefel- und selensubstituierte Uranyl-Anionen.

Uran(V)-Nitridospezies relativ stabil.⁶⁾

Uranylkationen $[\text{UO}_2]^{2+}$ sind wegen ihrer hohen Stabilität besonders umweltrelevant. Hayton et al. präsentierte die Synthese chalcogenidosubstituierter Analoga, $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}] [\text{U}(\text{O})(\text{E})(\text{NR}_2)_3]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) (Abbildung 6). DFT-

Rechnungen legen eine starke Beteiligung der 5f-Orbitale an der U-E-Bindung nahe, während der kovalente Bindungscharakter innerhalb der 16. Gruppe abnimmt.⁷⁾

Der Polypyrrol-Schiff-Base-Makrozyklus (Pacman) erlaubt die Synthese heterobimetallischer Komplexe des Typs $\{[UO_2Ln(py)_2(L)]_2\}$

und $\{(py)_3LiOUO(\mu-X)Ln(py)(L)\}$ mit einem einfach reduzierten Uranylkation und einem kationischen Seltenerdmetall (Abbildung 7). Arnold et al. untersuchten die Bindungsverhältnisse und die elektronische Austauschkopplung in den dimeren $[5f^1\text{-}4f^m]_{2-}$ - und monomeren $Li[5f^1\text{-}4f^m]$ -Systemen. Während

die verbrückende Oxidogruppe eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den Metallzentren in der monomeren $Li[U^{IV}Sm^{III}]$ -Verbindung vermittelt, zeigt das $[U^{IV}Dy^{III}]_2$ -Dimer bei 3 K magnetische Bistabilität.⁸⁾

Der Dikupfer(II)-Komplexe des pyrazolexpandierten Porphyrinsystems („siamesisches Zwillingsporphyrin“) zeigt eine reichhaltige Redoxchemie, die Meyer et al. mit der Redoxaktivität des Liganden- systems erklärten. Eine antiferromagnetische Kopplung zwischen einem ligandzentrierten Radikal in unmittelbarer Nähe zum Metallzentrum ist für den Diamagnetismus des $[Cu_2]^{2+}$ -Systems verantwortlich (Abbildung 8).⁹⁾

Mit 1,2,4-Tris(NHC)-substituierten Benzolsystemen bauten Hahn et al. heterobimetallische Komplexe in einer regioselektiven Eintopfreaktion auf (Abbildung 9). Damit eröffnet sich ein neuer Zugang zu potenziell katalytisch aktiven Verbindungen.¹⁰⁾

Ein tetränuklearer $Mn_3M(\mu_4-O)(\mu_2-O)$ -Cluster dient als strukturelles Modell für den sauerstoffproduzierenden Komplex des Photosystems II (Abbildung 10). Studien von Agapie et al. belegen die hohe strukturelle Integrität der Cluster beim Austausch des redoxinaktiven Metallatoms M oder bei Änderungen der Manganoxidationsstufe. Die Reduktionspotenziale lassen sich in Abhängigkeit der Lewis-Azidität des zweiten Metalls M steuern.¹¹⁾

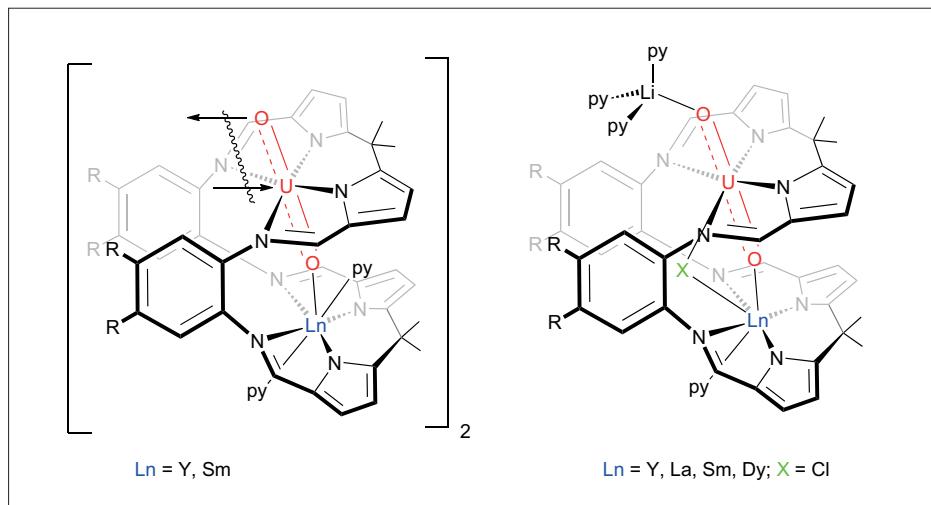


Abb. 7. Heterobimetallische Pacman-Komplexe.

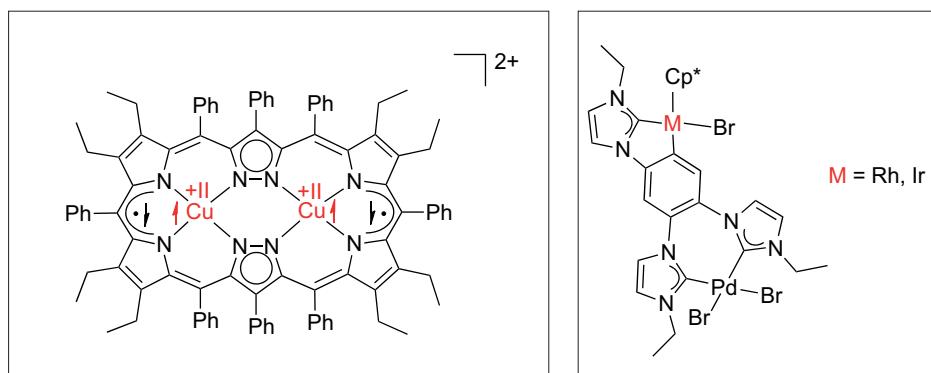


Abb. 8. Das siamesische Zwillingsporphyrin zeigt nicht-unschuldiges Verhalten in einem $[Cu_2]^{2+}$ -Komplex.

Abb. 9. Heterobimetallische Komplexe mit einem 1,2,4-Tris(NHC)-substituierten Benzolliganden.

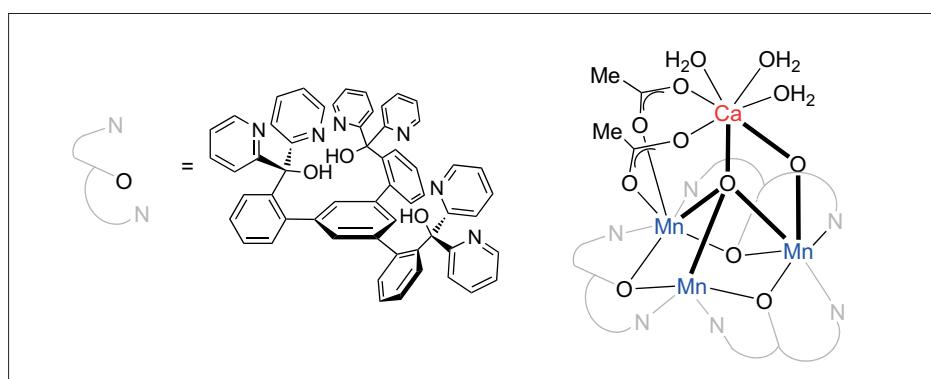


Abb. 10. Tetränuklearer $Mn_3M(\mu_4-O)(\mu_2-O)$ -Cluster als Modellsystem des sauerstoffproduzierenden Komplexes des Photosystems II.

Aktivierung und Funktionalisierung kleiner Moleküle

◆ Einen Schwerpunkt der Arbeiten zur Aktivierung und Funktionalisierung kleiner Moleküle bildete im letzten Jahr die Aktivierung von energy-related molecules wie N_2 , H_2 oder CO_2 . Peters et al. gelang die katalytische Reduktion von N_2 zu NH_3 bei $-78^\circ C$ mit dem fünffach koordinierten anionischen Eisenkomplex $[(TPB)Fe(N_2)]-[Na(12\text{-Krone-}4)_2]$ (TBE = Tris-(phosphin)boran) (Abbildung 11).

Möglicherweise hat die flexible Fe-Bindung besondere Bedeutung bei der Stabilisierung der intermediär auftretenden N_xH_y -Spezies.¹²⁾

Hou et al. synthetisierten ausgehend von der Titan(IV)-Halbsandwich-Verbindung, $[(\eta^5-C_5Me_4SiMe_3)_2Ti(CH_2SiMe_3)_3]$ das Titan-Heptahydrid $\{(\eta^5-C_5Me_4SiMe_3)_2Ti\}_3(\mu_3-H)(\mu_2-H)_6$. Diese gemischt-valente Ti^{III}/Ti^{IV} -Verbindung reagiert mit N_2 unter unvollständiger H_2 -Abspaltung zum Imido/Nitrido-Komplex $\{(\eta^5-C_5Me_4SiMe_3)_2Ti\}_3(\mu_2-NH)(\mu_3-N)(\mu_2-H)_2$. Dabei auftretende Intermediate wurden kinetisch und NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 12).¹³⁾

Qu und Mitarbeiter gelang es, einen Diaziken-Liganden an eine thiolatverbrückte, dimere Eisenhalbsandwichverbindung zu koordinieren (Abbildung 13). Mehrere Re-

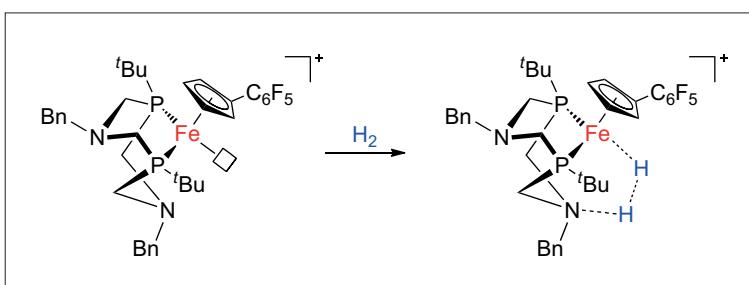


Abb. 15. Effizienter Eisenkatalysator zur elektrokatalytischen Wasserstoffoxidation.

duktions- und Protonierungs-schritte wandeln das koordinierte Diaziken zu NH_3 um; einige Interme-diate waren ebenfalls strukturell charakterisierbar.¹⁴⁾

Chirik et al. berichteten über die Umsetzung des Distickstoff-Haf-nocens $[(\eta^5-1,2,4-Me_3C_5H_2)_2Hf]_2(\mu_2,\eta^2,\eta^2-N_2)$ mit einem Äqui-valent CO zum metastabilen, ba-senfreien Isocyanato Dihafnocen- μ -Nitridokomplex $[(\eta^5-1,2,4-$

$Me_3C_5H_2)_2Hf]_2(\mu_2-N)(NCO)$ (Ab-bildung 14), der als flexible Platt-form zur Synthese organischer Ver-bindungen durch Cycloadditions-und Insertionsreaktionen dient.¹⁵⁾

Bullock et al. gelang die elektro-lytische H_2 -Oxidation mit hohen Umsatzzahlen und geringer Über-spannung, dazu nutzten sie einen Cyclopentadienyleisen(II)-Komplex und einfache Basen. Der chelatisie-rende Diaminophosphanligand ist dabei für die heterolytische Spal-tung des intermediär auftretenden nichtklassischen η^2-H_2 -Komplexes unerlässlich (Abbildung 15).¹⁶⁾

Roesky et al. berichteten über ei-ne homolytische H_2 -Spaltung bei Raumtemperatur durch einen linearen Mn^{I} -Komplex $[(cAAC)_2Mn]$ mit zwei cyclischen Alkyl(amino)carben-Liganden ($cAAC$). Da-bi bildet sich die High-spin- $[(cAAC)_2Mn]$ -Verbindung ($S = 5/2$), während der $[(cAAC)_2Mn]$ -

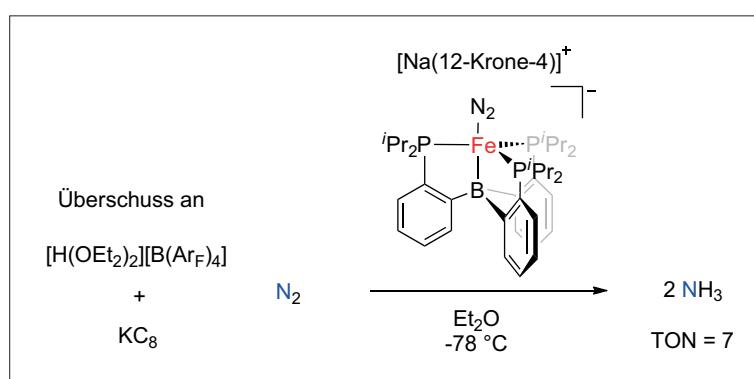


Abb. 11. Katalytische N_2 -Reduktion mit einem Eisenkomplex.

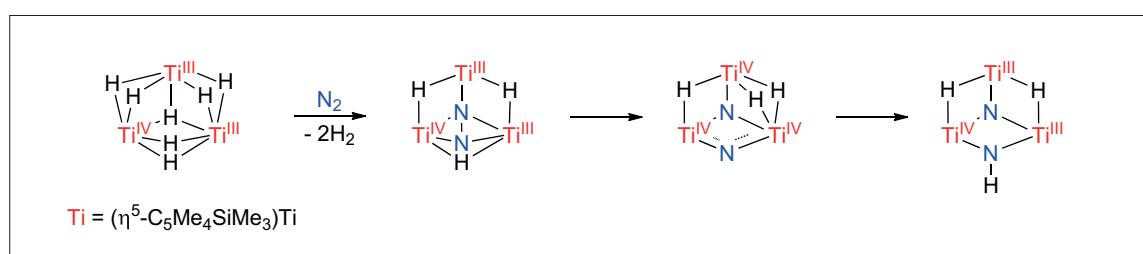


Abb. 12. N_2 -Aktivierung durch einen Titan-Heptahydridkomplex.

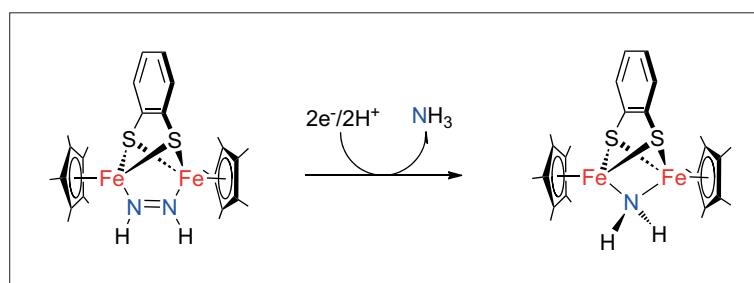


Abb. 13. Ein thiolatverbrückter Eisen-Halbsandwichkomplex mit Nitrogenase-Reaktivität.

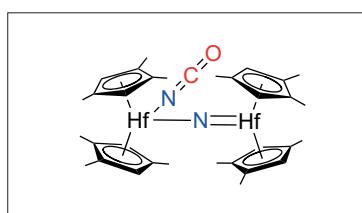


Abb. 14. Metastabiler, basenfreier Iso-cyanato-Dihafnocen- μ -Nitridokomplex mit reichhaltiger Folgechemie.

Komplex mit $S = 3/2$ einen ungewöhnlichen elektronischen Grundzustand besitzt (Abbildung 16). Relativistische CASSCF/CASPT2-Rechnungen weisen auf zwei besonders wichtige elektronische Konfigurationen hin. In der dominierenden Konfiguration koppelt das Mn¹-Zentrum ($S = 2$) antiferromagnetisch mit dem über zwei Carbokohlenstoffatome delokalisierten $S = 1/2$ Spin.¹⁷⁾

Kaim et al. detektierten spektroskopisch die bei der sequenziellen

Elektronen- und Wasserstoffabgabe aus einem Dicarbonylcobalhydrid-Komplex auftretenden Zwischenstufe. Trotz des strukturell sehr flexiblen und potenziell nicht-unschuldigen 1,1'-Bis(diorganophosphanyl)-ferrocens erfolgt die Oxidation am Cobaltatom und der dabei gebildete kationische Co^{II}-Hydridkomplex spaltet bei Raumtemperatur H₂ ab (Abbildung 17).¹⁸⁾

Brookhart, Carmona und Cundari untersuchten die Umsetzung eines Hydrido(methyl)iridium-

komplexes mit H₂. Eine detaillierte NMR-spektroskopische und kinetische Untersuchung belegt, dass die Hydrierung der Ir-Methyl-Bindung im kationischen [(PONOP)Ir(H)(Me)]⁺-Komplex über einen σ -Methankomplex verläuft (Abbildung 18).¹⁹⁾

Tamm et al. synthetisierten zwitterionische (Cyclooctadien)-iridiumkomplexe als Variante des kationischen Crabtreekomplexes. Diese zwitterionischen Ir-Verbindungen verfügen über eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen einem Arylsubstituenten des NHC-Liganden und dem Metallzentrum (π -face donation) (Abbildung 19). Sie ermöglichen die effiziente Hydrierung unterschiedlich substituierter Olefine in Abwesenheit chlorierter Lösungsmittel.²⁰⁾

Über eine reversible Hydrierung des kationischen Lutetiumtrihydridkomplexes [(Me₃TACD-CH₂)-Lu(μ-H)₃Lu(Me₄TACD)]²⁺ (Me₄TACD = Me₄[12]aneN₄) berichteten Okuda et al. (Abbildung 20). Der Hydrierungsschritt wird auch in Einkristallen beobachtet; basierend auf DFT-Rechnungen wird ein Diwasserstoffintermediat in der hydrogenolytischen Spaltung der Metall-Alkyl-Bindung postuliert.²¹⁾

Grützmacher et al. wandelten katalytisch eine Methanol-Wasser-Mischung zu Ameisensäure und letztlich H₂ und CO₂ um. Katalysator ist ein Rutheniumkomplex, der einen Diazabutadien-Liganden mit einer chelatisierender Bis(olefin)-Einheit trägt (Abbildung 21). Schlüssel zum Erfolg ist die Redoxaktivität und chemische Modifizierbarkeit des Diazabutadienliganden, der reversibel H₂ einlagert, und gleichzeitig die Oxidationsstu-

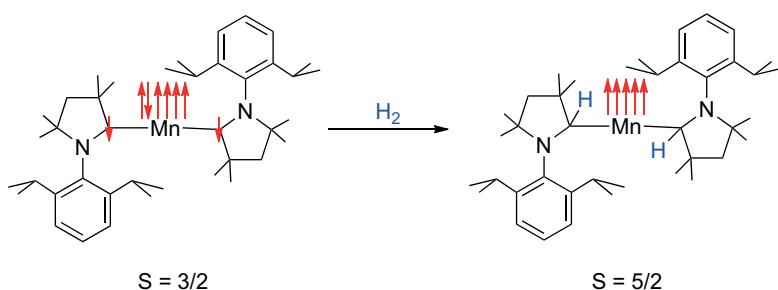


Abb. 16. Homolytische H₂-Spaltung durch einen linearen Mangan(I)-Komplex.

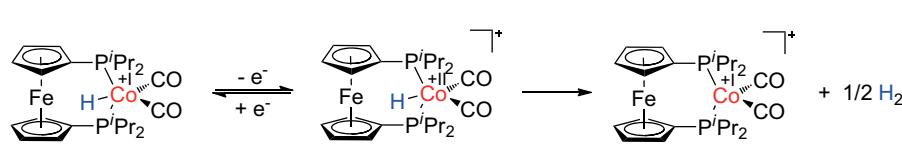


Abb. 17. Intermediate in der homolytischen Co-H-Bindungsspaltung.

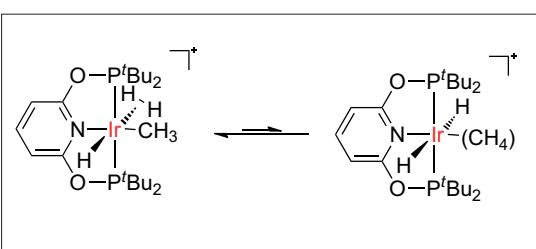


Abb. 18. Hydrierung der kationischen [(PONOP)Ir(H)(Me)]⁺-Verbindung.

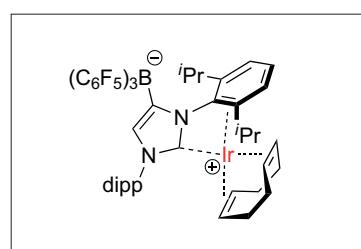


Abb. 19. Zwitterionische (Cyclooctadien)-iridium-Komplexe als effektive Präkatalysatoren in der Olefinhydrierung.

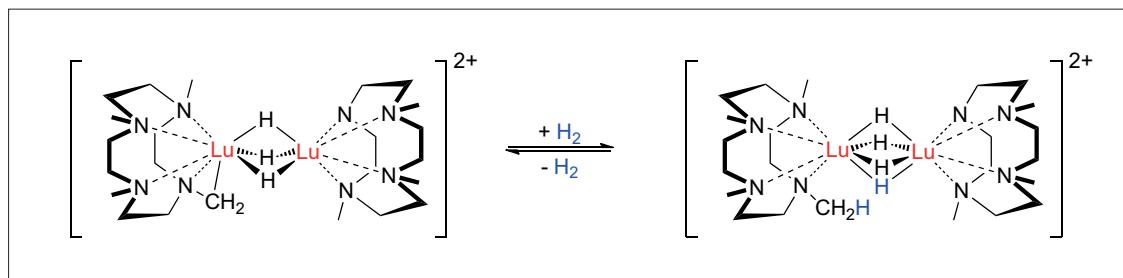


Abb. 20. Reversible H₂-Speicherung in einem Lutetium-Polyhydridkomplex.

fen am Ruthenium zwischen 0 und +2 schaltet.²²⁾ Über ein alternatives, ebenfalls rutheniumbasiertes Katalysatorsystem zur Methanoldehydrogenierung in wässriger Phase berichteten Beller et al. Der Rutheniumpinzettenskomplex erzeugt Wasserstoff aus Methanol bei 65 bis 95 °C und Normaldruck mit hohen Umsatzraten von 4700 h⁻¹ und exzellenten Umsatzzahlen von über 350 000.²³⁾

Dehydrogenierung und B/N-Kupplung des Aminoborans H₃N-BH₃ wird durch einen bifunktionalen Ru-Pinzettenskomplex katalysiert. Schneider et al. zeigten durch kinetische Studien, NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen, dass das N-H-Aktivierungsprodukt A beide Reaktionskanäle verbindet (Abbildung 22).²⁴⁾ Katalysatoren können so B-N-Polymeren mit definierter Mikrostruktur zugänglich machen.

Über katalytische Anwendungen der Dehydrogenierung in der organischen Synthese berichteten Milstein und Kempe (Abbildung 23). Milstein et al. nutzten dabei einen (NNP)Ru-Pinzettenskomplex, um bei niedriger Katalysatorbeladung (0,2 Mol-%) in basischer wässriger Lösung primäre Alkohole in Carboxylate umzuwandeln.²⁵⁾ Einen (PNP)Ir-Pinzettenskomplex nutzten Kempe et al., um ausgehend von sekundären Alkoholen und 1,2-Diaminoalkoholen 2,5-disubstituierte Pyrrole zu synthetisieren. Der Katalysator ist in kristalliner Form stabil gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit; mechanistische Studien identifizierten den Iridiumtrihydridkomplex als Katalysatorruhezustand.²⁶⁾

Mit einem Kupferkatalysator (Abbildung 24, S. 240) gelingt die Oxidation von Phenolen zu Chinoxinen.²⁷⁾ Die Reaktion erfolgt an einem side-on koordinierten Peroxidokomplex, der strukturell stark dem aktiven Zentrum des O₂-Tyrosinase-Addukts ähnelt. Elektronenreiche und -arme Phenole werden so bei Raumtemperatur mit O₂ in Anwesenheit eines Überschusses an NEt₃ katalytisch hydroxyliert

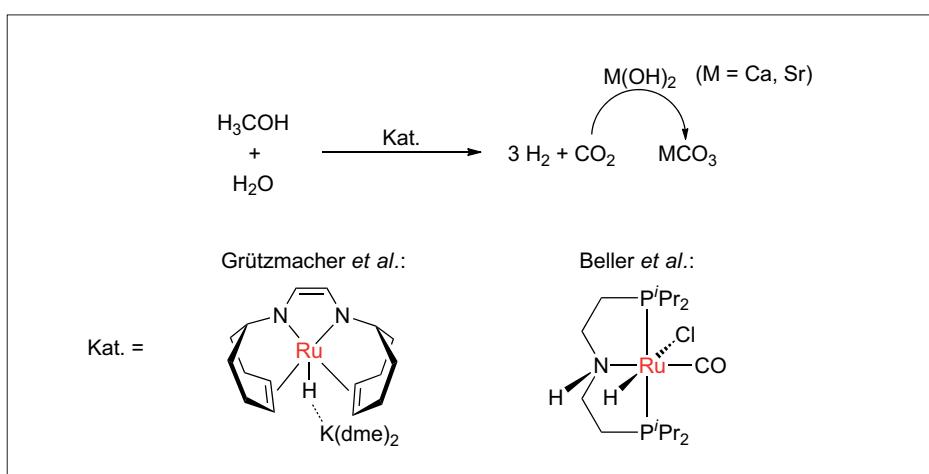


Abb. 21. Effektive Methanoldehydrogenierung in wässrigem Medium durch Ru-Katalysatoren.

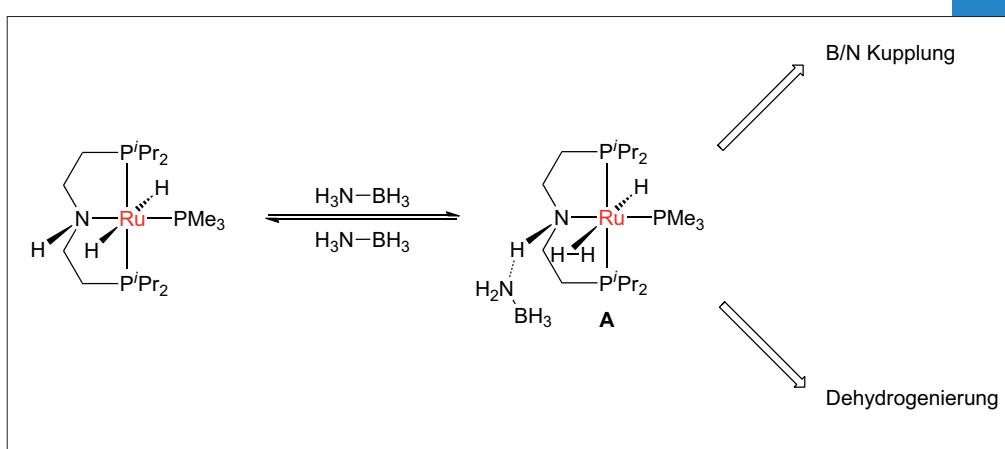


Abb. 22. B/N-Kupplung und Dehydrogenierung verlaufen über ein gemeinsames Intermediat.

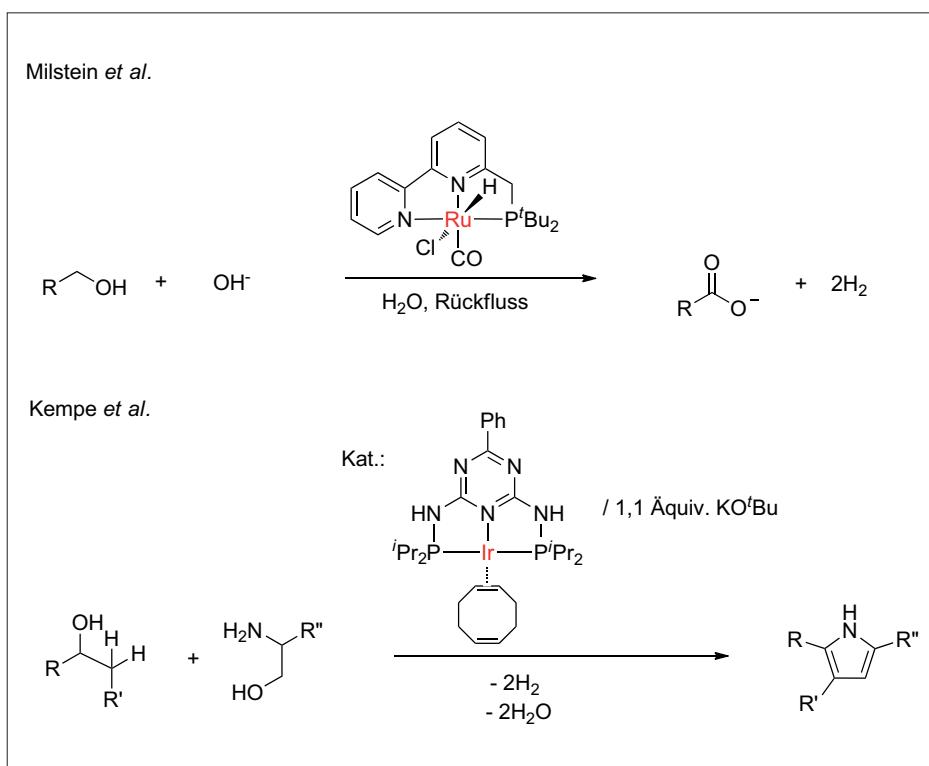


Abb. 23. Katalytische Dehydrogenierung in der organischen Synthese.

und anschließend zum Chinon oxidiert. Bei tiefen Temperaturen stoppt die Reaktion nach dem ersten Schritt.

Schindler et al. gelang die Kristallisation eines außergewöhnlich stabilen makrocyclischen End-on-Peroxidokupferkomplexes.²⁸⁾ Dazu setzten sie den erstmals isolierten Cu^I-Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tetb})]^+$ mit O₂ um, wobei zunächst ein einkerniger Superoxidokomplex entsteht, der in einer Gleichgewichtsreaktion die dimerisierte Peroxidoverbindung bildet (Abbildung 25).

Durch Umsetzung der in Abbildung 26 gezeigten dinuklearen Cu^I-Verbindung mit O₂ oder Iodosobenzol entsteht eine Verbindung mit dem sehr seltenen Cu^{II}-O-Cu^{II}-Motiv.²⁹⁾ Der Komplex ist überraschend stabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur nur langsam. Die Umsetzung der [Cu^{II}O]-Verbindung mit 2,4-Di-tert-butylphenol führt zum Kupplungsprodukt, das in Gegenwart von Sauerstoff (und der Cu-Verbindung) weiter zum Chinon reagiert, das anschließend isomerisiert.

Ebenfalls im letzten Jahr wurde über eine hochvalente Verbindung mit einem $[\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}]$ -Motiv berichtet, das nucleophile Oxido-gruppen aufweist (Abbildung 27).³⁰⁾ Während die homobimetallischen Vertreter elektrophile Oxido-liganden tragen, beobachtet man bei der gemischtvalenten Ni-Cu-Verbindung nucleophiles Reaktionsverhalten wie die Deformylierung von Cyclohexancarbaldehyd. Eine Ir^{IV}-Spezies mit einer $[\text{Ir}_2(\mu\text{-O})_2]$ -Einheit identifizierten Crabtree et al. als Ruhezustand des Katalysators bei der CH- oder Wasseroxidation ausgehend von einer $\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{OH})\text{L}$ -Verbindung (Abbildung 28).³¹⁾ Fast alle Lösungen wasseroxidierender Ir^{III}-Katalysatoren sind unter katalytischen Bedingungen blau; nun wurde gezeigt, dass diese Farbe höchstwahrscheinlich von der Bildung einer dinuklearen $[\text{Ir}^{\text{IV}}-(\mu\text{-O})_2]$ -Spezies herrührt. Der Cp^* -Ligand wird unter katalytischen Bedingungen schnell verdrängt und ist für die Oxidationskatalyse nicht notwendig. Er ist durch andere labile Liganden substituierbar, sofern ein oxidationsstabil Chelat-ligand gebunden ist. Die Ir^{IV}-Spezies wird durch Oxidation in die katalytisch aktive Ir^V-Spezies überführt.

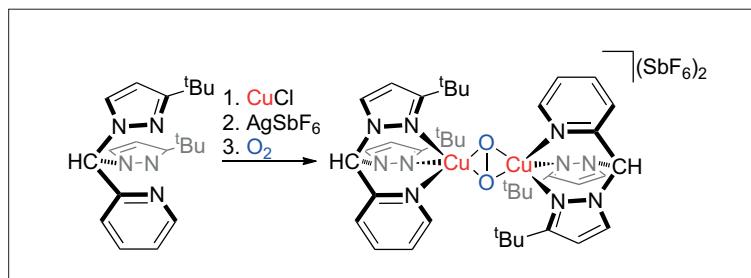


Abb. 24. Synthese des Kupferkatalysators zur Phenoloxidation.

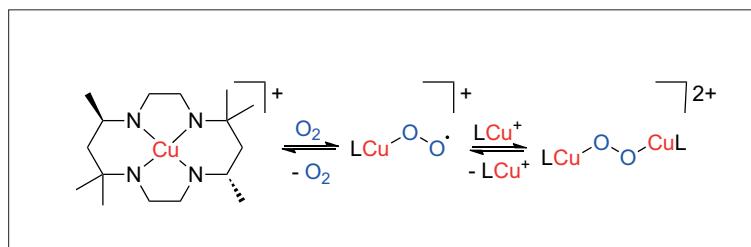


Abb. 25. Reaktion von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tetb})]^+$ mit O₂.

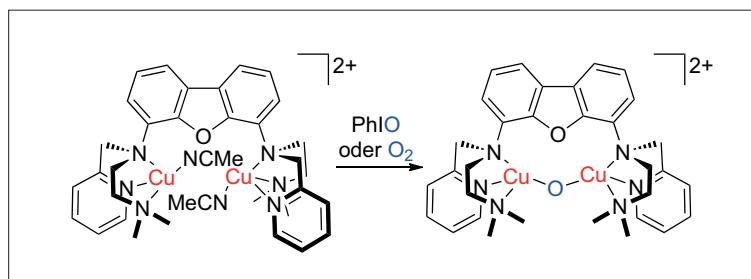


Abb. 26. Synthese eines Komplexes mit einem Cu^{II}-O-Cu^{II}-Motiv.

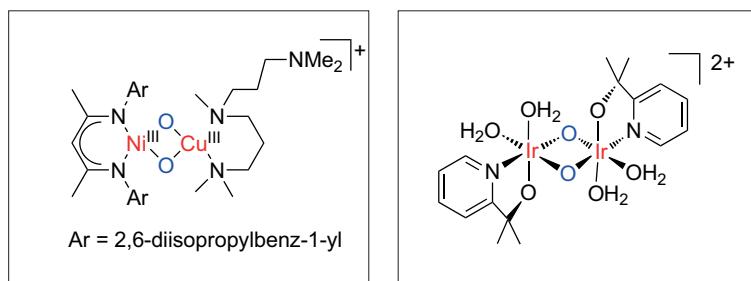


Abb. 27. Nucleophile $[\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}]$ -Einheit.

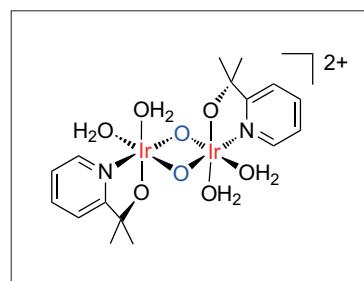


Abb. 28. Ir-Katalysator im Ruhezustand.

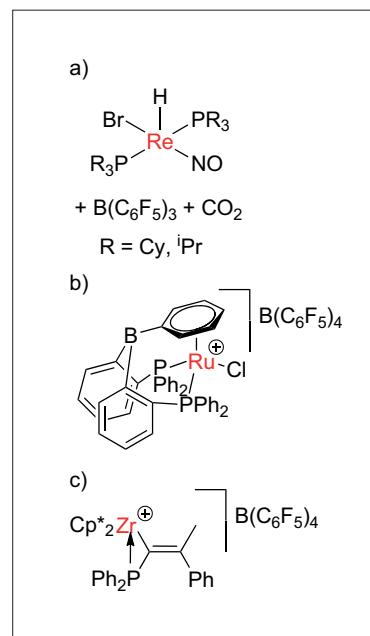


Abb. 29. Metallhaltige frustrierte Lewis-Paare.

CO_2 kann mit dem frustrierten Lewis-Paar $\text{Re}-\text{H}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Abbildung 29a) aktiviert und hydrosilyliert, in Anwesenheit von Lewis-Basen auch hydrogeniert werden.³²⁾ Der 16-Valenzelektronenkomplex alleine vermag CO_2 nicht zu aktivieren, sondern nur bei Zusatz der Lewis-Säure. Die in Abbildung 29b gezeigte Verbindung weist sehr Lewis-saure Kohlenstoffatome in ortho- und para-Position des Aren-Rings auf. Sie lässt sich über einen frustrierten Lewispaar-Mechanismus zur katalytischen Hydrogenierung von Iminen einsetzen.³³⁾ Die Zr-Verbindung aus Abbildung 29c ist ebenfalls ein Vertreter eines metallhaltigen, frustrierten Lewis-paares und in der Lage, H_2 zu aktivieren und ausgewählte Olefine katalytisch zu hydrogenieren.³⁴⁾ Weiterhin reagiert sie mit Heterocumulen wie Alkylisocyanat oder CO_2 unter Zr^{+}/P -Addition und Bildung von fünfgliedrigen Metallacyclen. Rosenthal et al. erhielten durch die C-C-Kupplung von Nitrilen an Gruppe-4-Metallocenen fünfgliedrige Metallacyclen (Abbildung 30).³⁵⁾ Die C-C-Bindung zwischen den gekuppelten Nitrilen ist relativ labil und kann wieder gespalten werden.

Die Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{H})_2(\text{dcpe})]$ mit einem Überschuss an $\text{HSi}(\text{OR})_3$ führte zur einer außergewöhnlichen Hydrodealkoxylierungsreaktion unter Bildung von $[\text{Pt}(\text{SiH}_3)_2(\text{dcpe})]$.³⁶⁾ NMR-Studien zeigten, dass eine sich wiederholende Si-OR-Bindungsaktivierung zur Bildung der SiH_3 -Liganden führt (Abbildung 31).

Supramolekulare Chemie und Magnetochemie

◆ In der supramolekularen Chemie lag ein Hauptaugenmerk im letzten Jahr auf der Funktion der Arrangements. Fischer et al. zeigten, dass dünne Filme aus metallorganischen Gerüsten (MOFs) ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten abhängig von der Orientierung der Kristallite auf dem Substrat aufweisen können.³⁷⁾ Das an-

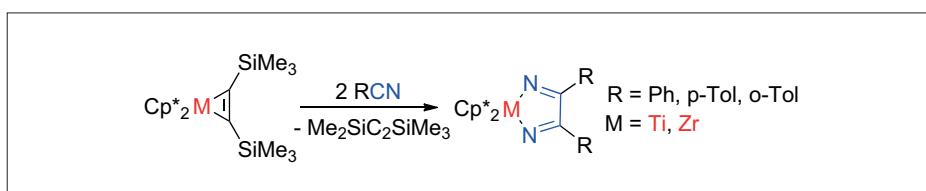


Abb. 30. C-C-Kupplung von Nitrilen.

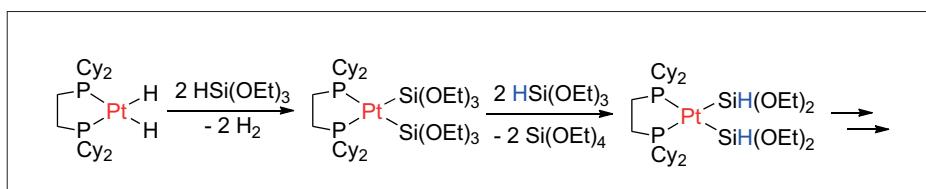


Abb. 31. Hydrodealkoxylierungsreaktion.

isotrope MOF $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ weist Oberflächen mit unterschiedlichen Porengrößen auf (dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, ndc = 1,4-naphthalendicarboxylat). Bei einer [100]-Orientierung der $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ -Kristallite liegt die größere Porenöffnung rechtwinklig zum Substrat (Abbildung 32a). Diese Orientierung begünstigt eine schnellere Aufnahme des Gastes sowie eine höhere Selektivität der Adsorption im Gegensatz zur [001]-Orientierung, bei der die große Porenöffnung parallel zum Substrat angeordnet ist (Abbildung 32b). Müller-Buschbaum et al. schlossen die noch fehlende Gelblücke im Lichtspektrum von emittierenden MOFs: Eu^{II}-dotiertes $^3_\infty[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ weißt eine breite Emissionsbande λ^{\max} bei 560 nm auf (Anregung: 365 nm).³⁸⁾ Eine Eu^{II}-Dotierung von 2 bis 10 Prozent führt zu einer Quantenausbeute von 0,28 bis 0,32.

Die links in Abbildung 33 gezeigte Verbindung wurde durch lösungsmittelunterstützten Linker-

austausch in ein MOF eingebaut und anschließend durch eine Ringschlussmetathese modifiziert.³⁹⁾ Indem das Substrat als Ligand dient, wird die intermolekulare Metathese unterdrückt. Der Polycyclus kann anschließend im sauren Milieu in DMSO freigesetzt werden. →

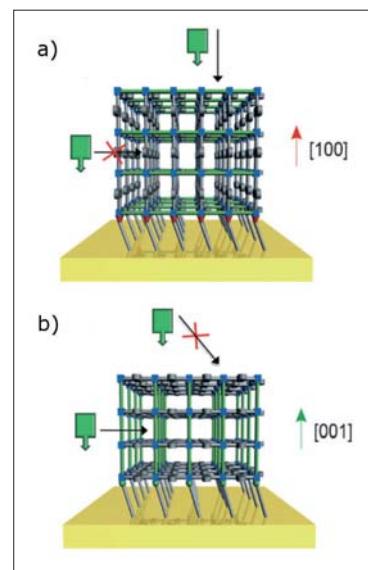


Abb. 32. $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ -Filme mit [100]- und [001]-Orientierung.³⁷⁾

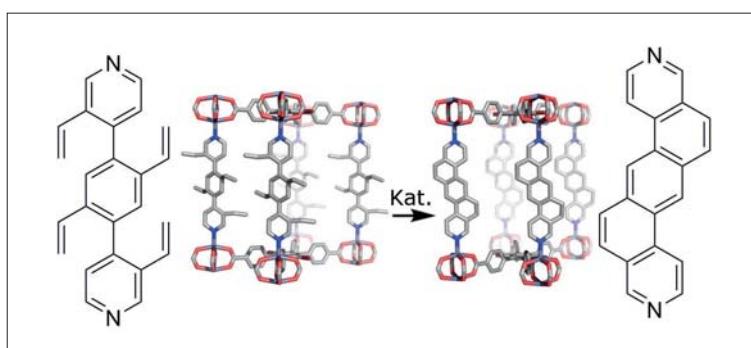


Abb. 33. Postsynthetische Modifikation des Linkers, Kat. = Hoveyda-Grubbs-Kat.³⁹⁾

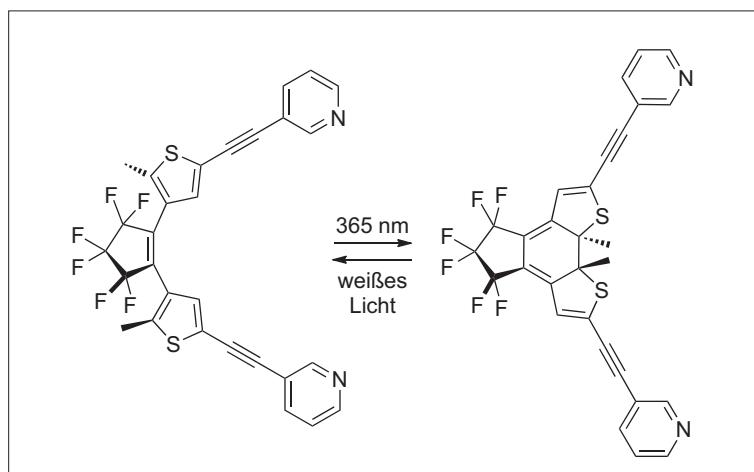
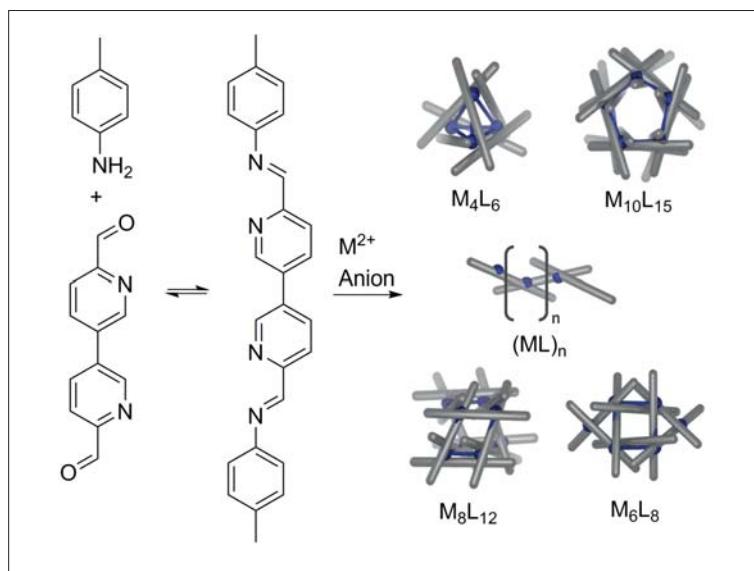


Abb. 34. Pyridylliganden mit einer Dithienyletheneinheit.

Abb. 35. Selbstassemblierung von Koordinationskäfigen.⁴²⁾

Im letzten Jahr wurde auch von einer kombinierten chemischen und enzymatischen Katalyse in einer Eintopfsequenz berichtet.⁴⁰⁾ Durch Kombination einer Esterase oder Lipase und dem bereits bekannten Wirt-Gast-Komplex Ga_4L_6 mit einem eingekapselten Me_3PAu^+ -Kation, ließ sich eine Reaktionssequenz aus Acetatbindungsspaltung und Hydroalkoxylierung realisieren ($\text{L} = \text{N,N}'\text{-bis}(2,3\text{-dihydroxybenzoyl})\text{-}1,5\text{-diaminonaphthalen}$). Durch das Einkapseln des Au-Katalysators wird das Metallzentrum vermutlich abgeschirmt, sodass es die Aktivität der Enzyme nicht hemmt.

Vier Pyridylliganden mit einer Dithienyletheneinheit dienten zur Synthese eines photoschaltbaren

$[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ -Koordinationskäfigs.⁴¹⁾ Die Dithienyletheneinheit lässt sich durch UV-Licht oder weißes Licht reversibel von der offenen in die geschlossene Form überführen (Abbildung 34). Der Koordinationskäfig mit der offenen Form der Liganden zeigt eine höhere Bindungsaffinität zum Wirt $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$.

Durch Selbstassemblierung entstanden bei Verwendung eines rigiden Liganden abhängig vom 3d-Metallion und Anion vier unterschiedliche Koordinationskäfige und ein Polymer (Abbildung 35).⁴²⁾ Metallionen mit größeren Radien führen zu einer größeren architektonischen Vielfalt der Koordinationskäfige, da sie eine anpassungsfähigere Koordinationsphäre besitzen. Kleine Änderun-

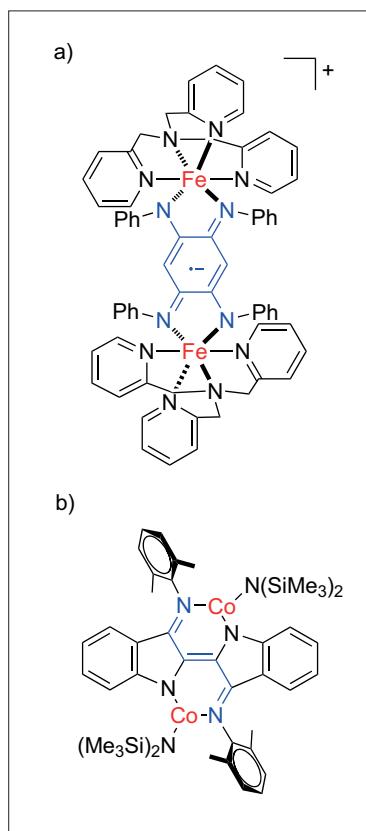


Abb. 36. Einzelmolekülmagnete mit redoxaktiven Brückenliganden.

gen in der Anionengröße wirken sich stark auf die Käfigstruktur aus, da Passform des Templaats und der Bindungstasche optimal sein müssen. Powell et al. beschrieben die Synthese von fünf unterschiedlichen cyclischen Koordinationsclustern des Typs $[\text{Fe}^{\text{III}}_m\text{Yb}^{\text{III}}_n]$, wobei auch hier durch genaues Einstellen der Reaktionsbedingungen (Yb^{III} -Salz, Fe^{III} -Salz, Ligand) die unterschiedliche Zusammensetzung der Cluster zustande kam.⁴³⁾

Scheer et al. stabilisierten hochreaktive P_4^- und As_4^- -Moleküle als Gäste in einer polymeren Matrix von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_2]$, sodass die dabei erhaltenen Kristalle tagelang luft- und lichtstabil waren.⁴⁴⁾ Die Wechselwirkungen zwischen den As_4^- und P_4^- -Tetraedern und der Matrix waren nur schwach. Die mit Röntgenbeugungsexperimenten bestimmten P-P-Abstände liegen im Mittel bei 2,162(2) Å und ähneln dem theoretischen Wert, während die mittleren As-As-Abstände in As_4^- mit 2,396(5) Å etwas kürzer sind als

vorhergehende Daten. Auch im Fall des instabilen, paramagnetischen $\{\text{Mo}^{\text{VI}}_{28}\text{Mo}^{\text{V}}_8\}$ -Isopolyoxomolybdats dient der Wirt – ein radförmiger $\{\text{Mo}_{148}\}$ -Cluster, der strukturell aus einem defekten $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster-Typ ableitbar ist – zur Stabilisierung der Spezies durch ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen.⁴⁵⁾ Der $\{\text{Mo}^{\text{VI}}_{28}\text{Mo}^{\text{V}}_8\}$ -Cluster weist zwei unterschiedliche Typen von Mo^V-Gruppen auf.

In der Magnetochemie dominierten im letzten Jahr die Einzelmolekülmagnete (SMM) der ersten Übergangsmetallreihe. Bisher erwies es sich oft als schwierig, SMM-Verhalten bei einkernigen Komplexen der ersten Übergangsmetallreihe vorauszusagen. Eine Kombination von Experiment und Theorie zeigte nun, dass dieses anhand der Koordinationsgeometrien und Elektronenkonfigurationen der Metallzentren aber gut gelingen kann.⁴⁶⁾ Über die qualitativ berechneten ZFS-Parameter für Modellverbindungen mit verschiedenen Geometrien und d-Elektronenkonfigurationen identifizierten die Autoren Kombinationen für SMMs. Exemplarisch wurde anschließend das theoretisch in zwei Co^{II}-Verbindungen vorhergesagte Verhalten im Experiment bestätigt.

Long et al. berichteten über den linear koordinierten Fe^I-Komplex $[\text{K}(\text{Crypt}-222)][\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$, der bei Messungen der magnetischen Suszeptibilität mit oszillierenden Magnetfeldern unterhalb von 29 K eine langsame magnetische Relaxation zeigt (ohne dc-Feld).⁴⁷⁾ Der Komplex weist die bei einem Übergangsmetallkomplex bis dahin höchste Spinumkehr-Barriere U_{eff} von 226(4) cm⁻¹ auf. Der in Abbildung 36a gezeigte Dieisenkomplex mit einem radikalischen Azopheninliganden verhält sich ebenfalls wie ein SMM (U_{eff} = 50(1) cm⁻¹).⁴⁸⁾ Es kommt zu einem extrem starken antiferromagnetischen Austausch zwischen den Fe^{II}-Ionen und dem radikalischen Liganden mit der höchsten in einem SMM bisher beobachteten Kopplungskonstante |J| von mehr als

900 cm⁻¹. Mit der in Abbildung 36b gezeigten Verbindung war SMM-Verhalten durch den Brückenliganden vollständig reversibel schaltbar: Bei der Einelektronenreduktion oder -oxidation des Liganden koppeln die Co^{II}-Zentren stark mit dem ligandzentrierten Radikal, was auch hier zu SMM-Verhalten führt.⁴⁹⁾

Inke Siewert, Jahrgang



1980, ist Nachwuchsgruppenleiterin an der Universität Göttingen. Sie promovierte im Januar 2009 an der HU Berlin bei Christian Limberg und absolvierte anschließend einen Post-Doc-Aufenthalt bei Simon Aldridge an der University of Oxford, England. 2011 kam Sie mit einem Dorothea-Schlözer-Stipendium nach Göttingen in das Umfeld von Franc Meyer. Seit 2013 wird ihre Nachwuchsgruppe im Emmy-Noether-Programm gefördert. In ihrer Forschung beschäftigt sie sich mit dem protonegkoppeltem Elektronentransfer zu Aktivierung kleiner Moleküle an Kupfer- und Kobaltverbindungen.

inke.siewert@chemie.uni-goettingen.de

Marc Walter, Jahrgang



1977, ist Nachwuchsgruppenleiter an der TU Braunschweig. Seine Promotion fertigte er bis September 2005 an der TU Kaiserslautern bei Helmut Sitzmann und an der UC Berkeley, USA, bei Richard A. Andersen an. Anschließend absolvierte er einen Post-Doc-Aufenthalt bei Maurice Brookhart an der University of North Carolina at Chapel Hill, USA. Seit 2010 leitet er eine Emmy-Noether-Nachwuchsgruppe im Umfeld von Matthias Tamm. Seine Forschungsschwerpunkte liegen in der Aktivierung und Funktionalisierung kleiner Moleküle mittels hochreaktiver metallorganischer Komplexe.

mwalter@tu-bs.de

Literatur

- 1) P. A. Rudd, S. Liu, N. Planas, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, Angew. Chem. 2013, 125, 4545–4548.
- 2) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, J. O. Jimenez-Halla, T. Kupfer, D. Rais, K. Uttinger, Angew. Chem. 2013, 125, 3055–3058.
- 3) V. Y. Lee, S. Aoki, T. Yokoyama, S. Horiguchi, A. Sekiguchi, H. Gomitzka, J.-D. Guo, S. Nagase, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2987–2990.
- 4) A. C. Filippou, P. Ghana, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11525–11528.
- 5) C. Zhu, S. Li, M. Luo, X. Zhou, Y. Niu, M. Lin, J. Zhu, Z. Cao, X. Lu, T. Wen, X. Xie, P. v. R. Schleyer, H. Xia, Nat. Chem. 2013, 5, 698–703.
- 6) D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, Alex, E. J. Blake, S. T. Liddle, E. J. McInnes, A. J. Blake, Nat. Chem. 2013, 5, 482–488.
- 7) J. L. Brown, S. Fortier, G. Wu, N. Kaltsosyanis, T. W. Hayton, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 5352–5355.
- 8) P. L. Arnold, E. Hollis, G. S. Nichol, J. B. Love, J. Griveau, R. Caciuffo, N. Magnani, L. Maron, L. Castro, A. Yahia, S. O. Odoh, G. Schreckenbach, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 3841–3854.
- 9) L. K. Blusch, K. E. Craig, V. Martin-Dianescu, A. B. McQuarters, E. Bill, S. Dechert, S. DeBeer, N. Lehnert, F. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 13892–13899.
- 10) R. Maity, H. Koppetz, A. Hepp, F. E. Hahn, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 4966–4969.
- 11) E. Y. Tsui, R. Tran, J. Yano, T. Agapie, Nat. Chem. 2013, 5, 293–299.
- 12) J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, Nature 2013, 501, 84–87.
- 13) T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo, Z. Hou, Science 2013, 340, 1549–1552.
- 14) Y. Li, Y. Li, B. Wang, Y. Luo, D. Yang, P. Tong, J. Zhao, L. Luo, Y. Zhou, S. Chen, F. Cheng, J. Qu, Nat. Chem. 2013, 5, 320–326.
- 15) S. P. Semproni, P. J. Chirik, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11373–11383.
- 16) E. B. Hulley, K. D. Welch, A. M. Appel, D. L. DuBois, R. M. Bullock, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11736–11739.
- 17) P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. Hermann, G. Freking, S. Demeshko, F. Meyer, A. C. Stückl, J. H. Christian, N. S. Dalal, S. Naresh, L. Ungur, L. Chibotaru, K. Pröpper, A. Meents, B. Dittrich, Angew. Chem. 2013, 125, 12033–12037.
- 18) M. J. Kraft, M. Bubrin, A. Paretzki, F. Lissner, J. Fiedler, S. Záliš, W. Kaim, Angew. Chem. 2013, 125, 6914–6917.
- 19) J. Campos, S. Kundu, D. R. Pahls, M. Brookhart, E. Carmona, T. R. Cundari, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 1217–1220.
- 20) E. L. Kolychev, S. Kronig, K. Brandhorst, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 12448–12459.
- 21) W. Fegler, A. Venugopal, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, Angew. Chem. 2013, 125, 8134–8138.
- 22) R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmacher, Nat. Chem. 2013, 5, 342–347.
- 23) M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, Nature 2013, 495, 85–89.
- 24) A. N. Marziale, A. Friedrich, I. Klopsch, M. Drees, V. R. Celinski, J. S. der Günne, S. Schneider, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 13342–13355.
- 25) E. Balaraman, E. Khaskin, G. Leitus, D. Milstein, Nat. Chem. 2013, 5, 122–125.
- 26) S. Michlik, R. Kempe, Nat. Chem. 2013, 5, 140–144.
- 27) A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rüthausen, O. Traepnner, I. Ivanovic-Burmazovic, E. C. Wasinger, T. P. Stack, S. Herres-Pawlis, Angew. Chem. 2013, 152, 5508–5512.

- 28) T. Hoppe, S. Schaub, J. Becker, C. Würtele, S. Schindler, *Angew. Chem.* 2013, 125, 904–907.
- 29) P. Haack, A. Kärgel, C. Greco, J. Dokic, B. Braun, F. F. Pfaff, S. Mebs, K. Ray, C. Limberg, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16148–16160.
- 30) S. Kundu, F. F. Pfaff, E. Miceli, I. Zaharieva, C. Herwig, S. Yao, E. R. Farquhar, U. Kuhlmann, E. Bill, P. Hildebrandt, H. Dau, M. Driess, C. Limberg, K. Ray, *Angew. Chem.* 2013, 125, 5732–5736.
- 31) U. Hintermair, S. W. Sheehan, A. R. Parent, D. H. Ess, D. T. Richens, P. H. Vaccaro, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 10837–10851.
- 32) Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 7751–7760.
- 33) M. P. Boone, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 8508–8511.
- 34) X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6465–6476.
- 35) L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* 2013, 125, 11607–11611.
- 36) C. Mitzenheim, T. Braun, *Angew. Chem.* 2013, 125, 8787–8790.
- 37) B. Liu, M. Tu, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2013, 52, 3486–3489.
- 38) J.-C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Götzendörfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6896–6902.
- 39) N. A. Vermeulen, O. Karagiardidi, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, J. T. Hupp, O. K. Farha, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 14916–14919.
- 40) Z. J. Wang, K. N. Clary, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *Nat. Chem.* 2013, 5, 100–103.
- 41) M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem.* 2013, 125, 1358–1362.
- 42) I. A. Riddell, Y. R. Hristova, J. K. Clegg, C. S. Wood, B. Breiner, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 2723–2733.
- 43) A. Baniodeh, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Sci.* 2013, 4, 4354–4361.
- 44) C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virotets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem.* 2013, 125, 11097–11100.
- 45) A. Merca, S. Garai, H. Bögge, E. T. K. Haupt, A. Ghosh, X. López, J. M. Poblet, F. Avrasseng, M. Che, A. Müller, *Angew. Chem.* 2013, 125, 11981–11985.
- 46) S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 7010–7018.
- 47) J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* 2013, 5, 577–581.
- 48) I.-R. Jeon, J. G. Park, D. J. Xiao, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16845–16848.
- 49) S. Fortier, J. J. Le Roy, C.-H. Chen, V. Vieru, M. Murugesu, L. F. Chibotaru, D. J. Mindiola, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 14670–14678.

Bioanorganische Chemie

◆ Auch im Jahr 2013 waren die Bioanorganiker in Deutschland nicht untätig und stellten viele neue Ergebnisse vor – in Zeitschriftenbeiträgen aber auch auf den Konferenzen des Jahres: So war die deutsche BioAC zum Beispiel in einem 400 Seiten starken Spezialband der ZAAC¹⁾, aber auch auf der ICBIC 16²⁾ in Grenoble oder dem GDCh-Wissenschaftsforum in Darmstadt³⁾ jeweils bestens vertreten. Im Folgenden werden wir uns auf fünf Schwerpunkte konzentrieren, die 2013 besondere Aufmerksamkeit erregten: die Umsetzung der „kleinen Teilchen“ H₂, O₂, N₂ und e⁻ sowie den Einsatz anorganischer Verbindungen für pharmazeutische Zwecke.

Wasserstoff

◆ Hydrogenasen sind die aktivsten bekannten Homogenkatalysatoren für die Produktion und Aufnahme von H₂. Ihre Funktionsweise inspiriert daher auch die Katalysatorenentwicklung für Brennstoffzellen oder Wasserspaltungssysteme. Die H₂-Umsetzung durch Hydrogenase findet dabei an ein- oder zweikernigen Reaktionszentren statt, die neben Eisen auch Nickel enthalten können.

Im letzten Jahr gab es einige Durchbrüche auf diesem Gebiet. So trug die Arbeitsgruppe Shima zum Verständnis der ungewöhnlichen [Fe]-Hydrogenase bei, die H₂ mit einem einzelnen Eisen(II)-Ion aktiviert. Dieses befindet sich in einer Koordinationssphäre aus einem Cysteinatliganden, zwei cis-ständigen CO-Molekülen sowie Pyridin-N und Acyl-C eines Eisen-guanylpyridinolcofaktors (FeGP). Über Strukturanalysen der [Fe]-Hydrogenase mit gebundenen Iso-cyanid-Inhibitoren zeigten Shima et al., dass Isocyanide nicht nur an die vorhergesagte H₂-Bindungsstelle *trans* zum Acylkohlenstoffatom koordinieren, sondern zusätzlich kovalent an das Pyridinolhydroxyl-

sauerstoffatom des FeGP-Cofaktors binden (Abbildung 1a).⁴⁾ Diese Erkenntnis ist für den Mechanismus des Enzyms, aber auch für das Design von Modellverbindungen wichtig: Bisher wurde in synthetischen Analoga die C2-Position am Ring des FeGP-Modells immer blockiert, etwa durch Methylsubstituenten. Shima et al. empfehlen nun, an dieser Stelle zur Verbesserung der Modelle eine OH-Funktion einzuführen.

In zweikernigen [FeFe]-Hydrogenasen läuft die Katalyse an einem dinuklearen Eisenzentrum ab, in dem zwei Eisenatome an für die Bioanorganik ungewöhnliche Ligandmoleküle gebunden sind, nämlich CO, CN⁻ sowie eine SCH₂XCH₂S-Dithiolatbrücke mit X = CH₂ oder NH. Die gesamte Fe₂-Einheit ist nur über eine einzelne Cysteinseitenkette an das Protein gebunden. Wie es an diesem Ort eingebaut wird, bleibt unklar. Den Gruppen um Lubitz, Happe und Fontecave gelang es im letzten Jahr, bereits bekannte synthetische Modelle des Dieisenenztrums auf das [FeFe]-Hydrogenase-Protein HydF zu laden und anschließend von dort auf das Apoprotein HydA1 unter Ausbildung der Cysteinbrücke zu transferieren (Abbildung 1b).⁵⁾ Dies ist das erste Beispiel für eine kontrollierte Hydrogenaseaktivierung durch eine Kombination des Proteingerüsts mit synthetischen Analoga des aktiven Zentrums. So zeigt die Arbeit außerdem, dass die eingesetzten Modellverbindungen die biologische Fe₂-Einheit offensichtlich sehr gut nachahmen. Für die Katalyse scheint neben der Struktur der Fe₂-Einheit die richtige Proteinumgebung entscheidend zu sein, denn nur hier – und nicht als isolierte Moleküle – werden höchste Katalysatoren erreicht.

Für das heterobimetallische aktive Zentrum der [NiFe]-Hydrogenasen war bereits bekannt, dass es in drei Formen vorliegen kann, die