

## Koordinationschemie

◆ Je genauer man hinschaut, desto vielfältiger präsentieren sich Metallkomplexverbindungen. Die Koordinationschemie ist eine Querschnittsdisziplin geworden. Die Eigenschaften von Metallkomplexen werden in den Material- und Biowissenschaften, bis hin zur Medizin, genutzt.

### Fixierung und Aktivierung kleiner Moleküle

◆ Distickstoffaktivierung: In Anlehnung an die Struktur des FeMo-Cofaktors in *Azotobacter vinelandii* wurde die niedrig koordinierte Eisenverbindung [LFeCl] (1)<sup>1</sup> für die Anbindung von N<sub>2</sub> benutzt. Die Reduktion von (1) mit Naphthalenid unter Stickstoff führte zum Distickstoffkomplex [LFeNNFeL] (2). Dieser konnte mit Kalium oder Natrium (M) nochmals zu M<sub>2</sub>[LFeNNFeL] (3) reduziert werden. Die Verlängerungen der N-N-Bindung gegenüber freiem N<sub>2</sub> (1,10 Å) zeigen in (2) und (3) eine zunehmende N<sub>2</sub>-Aktivierung an.<sup>2</sup>

Bei der reduktiven Arylierung von MoCl<sub>4</sub> mit MesMgBr (Mes = Mesityl) unter Stickstoff entsteht zunächst der Distickstoffkomplex (4). Durch UV-Bestrahlung wird darin die N-N-Bindung photochemisch gespalten und über einen noch nicht ganz geklärten Mechanismus der Nitrido-Dimolybdän-Komplex (5) gebildet.<sup>3</sup>

Gleich mehrere Arbeiten beschreiben funktionelle Nickelkomplexe mit schwefelhaltigen Liganden: Die oxidierte Form des 1,2-Dithiolato-Nickelkomplexes (6) in Abbildung 1 bindet Ethen, aus der reduzierten Form (7) wird es wieder freigesetzt. Die elektrochemisch reversible Ethenkoordination ist unter dem Aspekt der Ethenreinigung auf Interesse gestoßen.<sup>4</sup>

Der Thioether-Nickel-Komplex (8) aktiviert Disauerstoff unter Bildung des zweikernigen Nickel(III)-Komplexes (9) mit einem Ni<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>-Kern (Gleichung 1). Dieses Strukturmotiv wurde erstmals ausgehend von O<sub>2</sub> erhalten.<sup>5</sup> →

#### Distickstoffaktivierung:



Abb. 1.

Elektrochemisch reversible Ethenkoordination an einem Dithiolat-Nickel-Komplex.

Der zweikernige Nickel(II)-Komplex (10) mit  $\mu$ -Hydroxo und einem makrocyclischen Aminthiolat-Liganden fixiert Kohlendioxid in Form des Methylcarbonatkomplexes (11) in hoher Ausbeute unter milden Bedingungen (Gleichung 2).<sup>6)</sup>

Der Dirhodium-Komplex (12) entwickelt nach UV-Aktivierung photokatalytisch Wasserstoff über eine oxidative Addition von HX (X = Halogen). Für die Katalyse ist die gleichzeitige Gegenwart eines Halogenacceptors wie THE, Dihydroanthracen oder 2,3-Dimethylbutadien notwendig. Als Zwischenstufen werden gemischtvalente  $Rh^0-Rh^{II}$ -Spezies formuliert. Abbildung 2 illustriert den vorgeschlagenen Katalysezyklus.<sup>7)</sup>

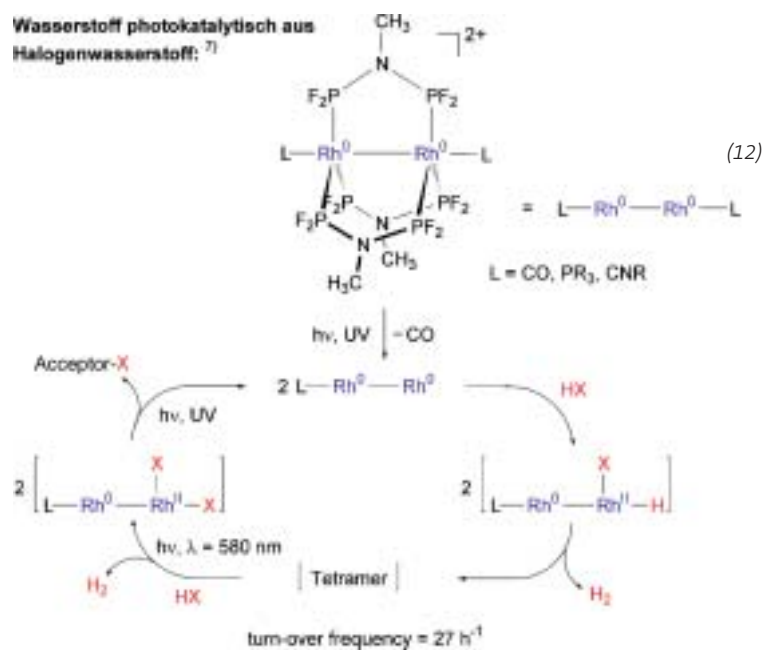
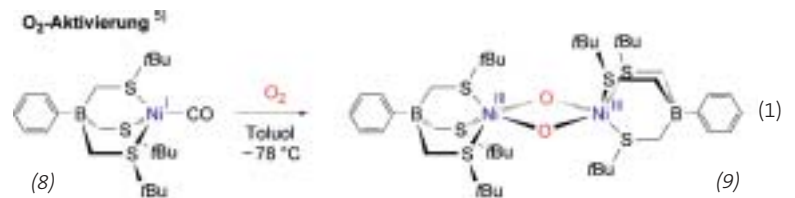
Abb. 2.  
Photokatalytische Bildung von Wasserstoff aus Halogenwasserstoff an einem Dirhodium-Komplex; postulierter Katalysezyklus unten.

### Elektrische Leitfähigkeit

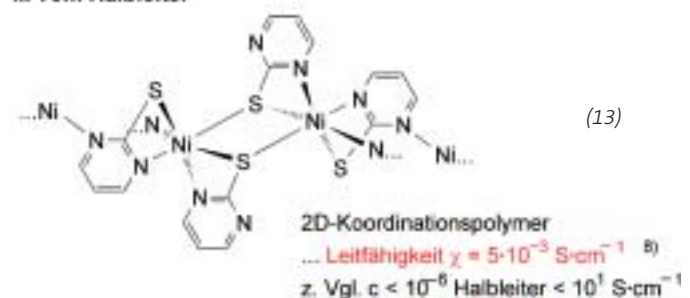
◆ Nickel und Pyrimidin-2-thiolat bilden ein zweidimensionales Koordinationspolymer (13) mit Halbleitereigenschaften (elektrische Leitfähigkeit  $\chi = 5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur (RT)) und ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Thiolat-verbrückten Ni-Atomen einer Dimereinheit.<sup>8)</sup> Die Kristalle des neutralen Trimethylentetrathiafulvalendithiolat-Nickel-Komplexes (14) zeigen metallische Leitfähigkeit mit  $\chi = 4 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei RT.<sup>9)</sup>

### Molekularer Magnetismus

◆ Single-molecule-Magnete (SMMs) versprechen einen Zugang zu Speichermedien höchster Informationsdichte. Vor diesem Hintergrund ist der Ersatz von acht Carboxylat- gegen acht Diphenylphosphinat-Liganden in  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{O}_2\text{PPh}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4]$  eine wesentliche Erweiterung in der Familie der  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ -SMMs.<sup>10)</sup> Über ausgedehnte Studien am bisher größten paramagnetischen Molekül, dem Keplerat  $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{Mo}_2\text{O}_8\text{H}_2(\text{H}_2\text{O}))(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{91}]$  wurde ebenfalls berichtet. Die 30 Spinvektoren an den paramagnetischen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ordnen sich beim Abkühlen in drei Bereichen von je 10 parallelen Spins an.<sup>11)</sup>



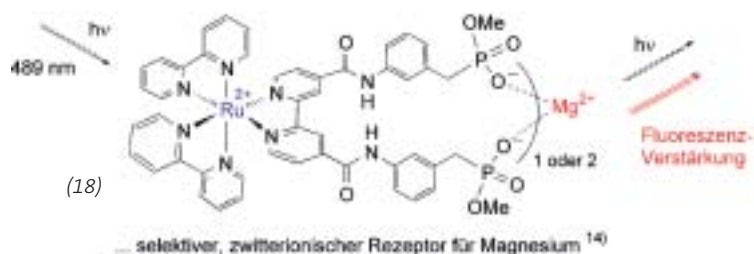
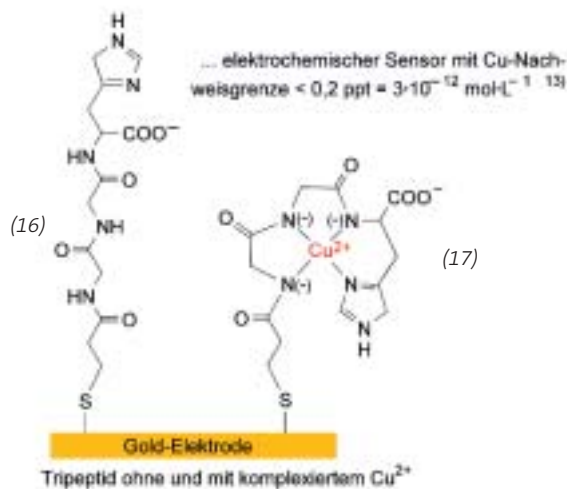
### Nickel-Thiolat-Komplexe ... vom Halbleiter



### ... zum Metall



## Metall-Sensoren:



## Sensorik

◆ Metall-Koordination an die Ethylendiaminfragmente quencht die Lumineszenz des freien Chinacridons in (15). Die Metall-Chelateinheit steht nicht in einer konjugierten Wechselwirkung zum Fluorophor. Selbst schwache Fluoreszenzlöcher wie  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  können detektiert werden. Die orange Fluoreszenz liegt im sichtbaren Bereich bei 558 nm, und die Löschung kann mit dem bloßen Auge verfolgt werden. Stärkere Chelatliganden sollten entsprechend ihrer Konzentration die Fluoreszenz des Chinacridons wieder ansteigen lassen.<sup>12)</sup>

Ein Glycin-Glycin-Histidin-Tripeptid (16) an einer Goldoberfläche ergibt einen elektrochemischen Metallionen-Sensor mit der wohl niedrigsten bisher bekannten Nachweisgrenze für Kupfer von weniger als  $3 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  oder 0,2 ppt. Die Anbindung von Cu an das Tripeptid (17) wurde durch stoßinduzierte Dissoziation unter Verwendung von ESI-Fourier-Transform-Ionen-Cyclotronresonanz-Massenspektrometrie nachgewiesen.<sup>13)</sup>

Die Unterscheidung zwischen  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  mit einem optischen Ionensensor gelingt mit dem Metallozeptor (18). Die Phosphinatgrup-

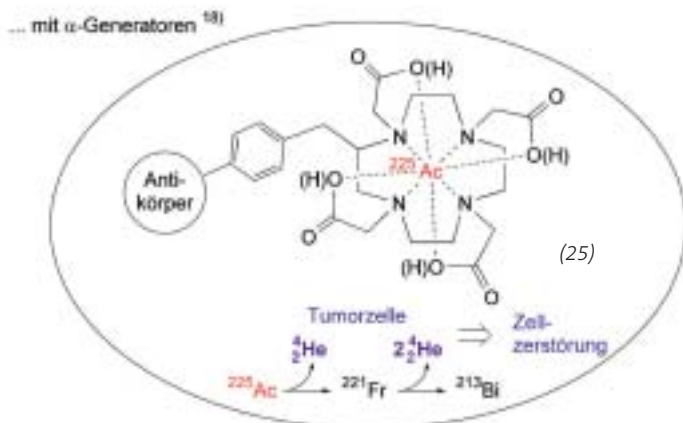
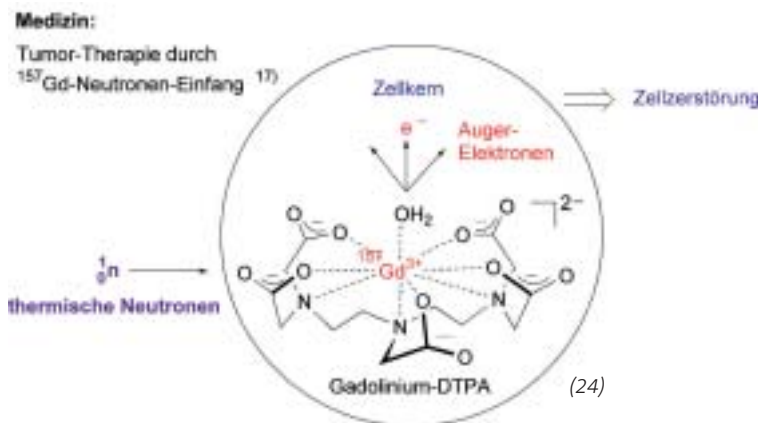
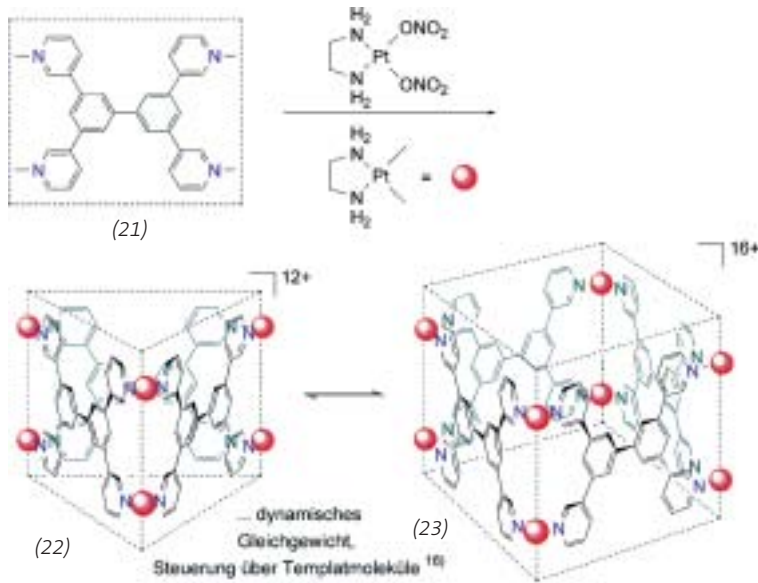
FORTBILDUNG  
CHEMIEWissen  
schaf(f)t  
Wissen

**Man muss nicht alles wissen,** das Wichtige jedoch kann den wissenschaftlichen Vorsprung oder gar den Arbeitsplatz sichern. Halten Sie Ihr Wissen up-to-date: Die hochqualifizierten Seminare eines der größten Fortbildungsanbieter der Chemie sichern Ihre Position in der Wissens-Elite.

INFOS: (069) 7917-364 oder  
[www.gdch.de/fortbild](http://www.gdch.de/fortbild)

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



pen an der fluoreszierenden Tris(bipyridin)ruthenium-Einheit komplexieren von den Alkali- und Erdalkalimetallen selektiv  $\text{Mg}^{2+}$  unter Fluoreszenzverstärkung. Ursache ist das signifikante Maximum der Ladungsdichte am  $\text{Mg}^{2+}$ , das deshalb auf der Basis elektrostatischer Wechselwirkungen die Orientierung und Koordination der Phosphinatgruppen zum Metallion erreichen kann.<sup>14)</sup> Die anderen Erdalkalimetallionen vermögen aufgrund ihrer geringen Ladungsdichte nicht genügend stark an beide Phosphinatgruppen zu komplexieren.

### Poröse Moleküle

◆ Aus 24 1,3-Benzoldicarboxylat-Liganden (19) und 24  $(\text{Cu}^{2+}\text{-OH}_2/\text{DMF})_2$ -Einheiten konnte ein sphärischer Hohlraum (20) aufgespannt werden, der Platz für zwei freie DMF-, vier Ethanol- und elf Wassermoleküle bietet (DMF = Dimethylformamid). In den Öffnungen zum Inneren befinden sich weitere zwei DMF- und 16 Wasser-Gastmoleküle. Der Einsatz des um  $120^\circ$  gewinkelten 1,3-Benzoldicarboxylat-Liganden anstatt eines linearen Brückenliganden war die Voraussetzung für die Bildung der sphärischen Molekülstruktur. Die poröse Struktur bleibt auch nach Entfernung der Gastmoleküle intakt.<sup>15)</sup>

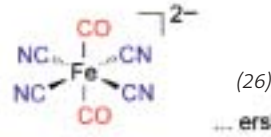
Trigonal- und tetragonal- ((22) bzw. (23)) sowie pentagonal-prismatische Kästen wurden mit dem Tetrapyridyl-Liganden (21) unter Pt(en)-Verknüpfung erhalten. Die beiden Kästen stehen in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander, das durch Templat-Moleküle verschoben werden kann. Mit Biphenyl als Templat wird quantitativ der trigonal-prismatische Kasten (22) erhalten.<sup>16)</sup>

### Medizin

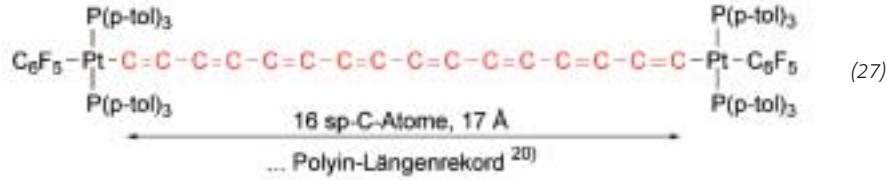
◆ Gadolinium-Verbindungen, die als Kontrastmittel in der Kernspintomographie zur Detektion von Tumoren dienen, können auch helfen, diese Tumoren zu zerstören. Gd-DTPA (24) kann in die Zellkerne eindringen.  $^{157}\text{Gd}$  ist ein potentieller Kern für die Neutroneneinfangtherapie bei

Krebs. In Verbindung mit der Behandlung durch thermische Neutronen konnte Gadolinium im DTPA-Komplex mit den beim Neutroneneinfang freigesetzten Elektronen die Krebszelle zerstören.<sup>17)</sup> In die gleiche Richtung geht die Verwendung von komplexgebundenem <sup>225</sup>Actinium (25). Das radioaktive Metall, ein  $\alpha$ -Strahler, wird in einem Chelatring, der an einen monoklonalen Antikörper gebunden ist, in die Krebszelle transportiert. Dort soll die  $\alpha$ -Kaskade des radioaktiven Zerfallsprozesses den Zelltod herbeiführen.<sup>18)</sup>

**Ungewöhnliche Moleküle ...**  
... auch aus der Organometallicchemie



... erst der dritte FeCN/CO-Komplex<sup>19)</sup>



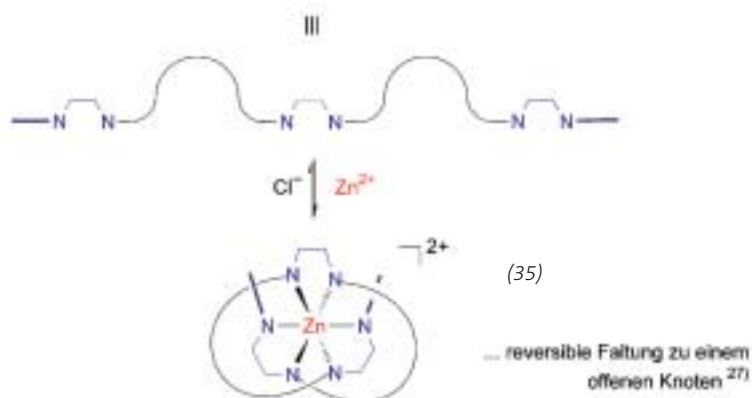
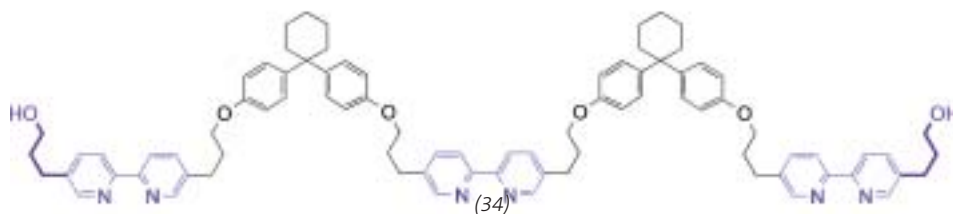
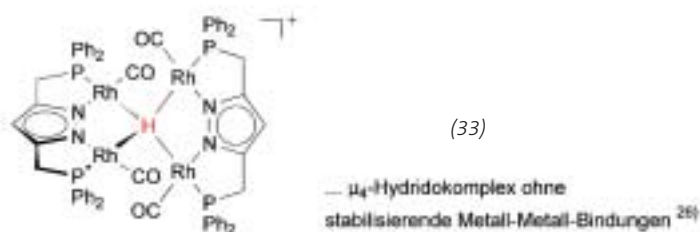
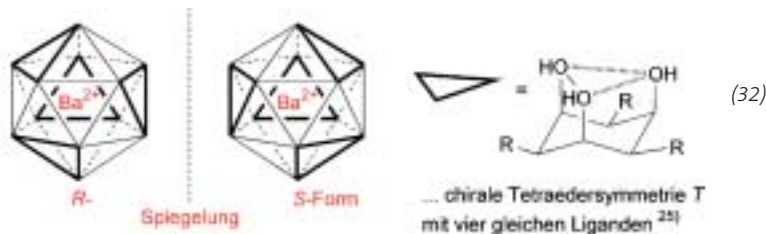
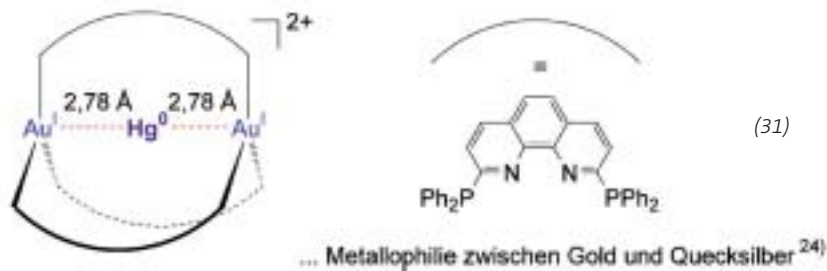
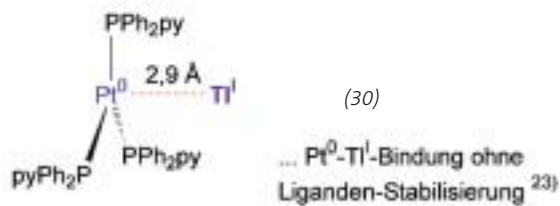
... Cadmium-Analogen zu  $\text{Hg}_2^{2+}$ <sup>21)</sup>



... erste Vierfachbindung zwischen Metallen aus verschiedenen Gruppen<sup>22)</sup>

**Ungewöhnliche Moleküle**

◆ Auch ohne besondere Funktionalität haben Komplexe mit ungewöhnlicher Struktur und Bindungsverhältnissen nach wie vor ihren Reiz und seien kurz erwähnt. Die Verbindung *trans*-[Fe(CN)<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (26) ist erst



der dritte gemischte Cyanocarbonyl-Eisen-Komplex.<sup>19)</sup> Der Octain-Diplatin-Komplex (27) stellt mit einer 17 Å langen Kette aus 16 sp-C-Atomen einen Polyin-Längenrekord auf.<sup>20)</sup> Das Ion [Hg<sup>I</sup>-Hg<sup>I</sup>]<sup>2+</sup> gehört zum chemischen Grundwissen, ein Hinweis auf das analoge [Cd<sup>I</sup>-Cd<sup>I</sup>]<sup>2+</sup> (28) in wässriger Lösung wurde erst jetzt gefunden.<sup>21)</sup> Heteronukleare Vierfachbindungen waren bis jetzt nur zwischen Metallen aus der gleichen Gruppe bekannt und sind selten. Als erste Vierfachbindung zwischen Metallen aus verschiedenen Gruppen wurde die Verbindung (29) präsentiert.<sup>22)</sup> Weitere ungewöhnliche Metall-Metall-Bindungen sind eine freie Pt<sup>0</sup>-Tl<sup>I</sup> Bindung in (30) ohne Ligandenstabilisierung<sup>23)</sup> und der Einschluß von Hg<sup>0</sup> in einen Gold(I)-Metalloctapentander ( $\rightarrow$ (31)).<sup>24)</sup>

Vier gleiche, dreizählige Tripodliganden um ein Bariumatom führen zu einem chiralen, T-symmetrischen Icosaeder (32).<sup>25)</sup> Im Tetrahydridium-Komplex (33) liegt ein an vier Metallatome koordinierter Hydrido-Ligand vor – erstmals ohne stabilisierende Metall-Metall-Bindungen.<sup>26)</sup>

Der Tris(bipyridin)-Ligand (34) wickelt sich spontan um ein Zinkion. Der resultierende Komplex hat die Form eines offenen Knotens (35). Die Zink-Koordination und damit die Verknotung wird bei Chlorid-Zusatz aufgehoben.<sup>27)</sup> Der weitere Zusatz von Ag<sup>+</sup> ( $\rightarrow$  AgCl) führt zur erneuten Verknotung.

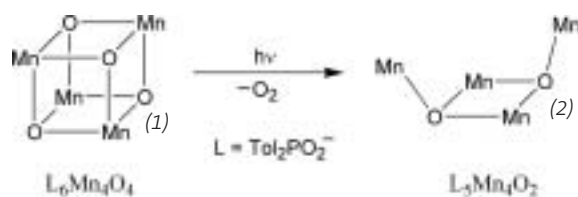
Christoph Janiak  
Institut für Anorganische und  
Analytische Chemie  
der Universität Freiburg  
janiak@uni-freiburg.de

- 1) J. M. Smith, R. Lachicotte, P. L. Holland, Chem. Commun. 2001, 1542.
- 2) J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9222.
- 3) E. Solari, C. Da Silva, B. Iacono, J. Heschchenbrouck, C. Rizzoli, R. Scopelliti, C. Floriani, Angew. Chem. 2001, 113, 4025.
- 4) K. Wang, E. I. Stiefel, Science 2001, 291, 106.
- 5) B. S. Mandimutsira, J. L. Yamarik, T. C. Brunold, W. Gu, S. P. Cramer, C. G. Riordan, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9194.

- 6) B. Kersting, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4110.
- 7) A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Science* 2001, 293, 1639.
- 8) Y. Zhao, M. Hong, Y. Liang, R. Cao, W. Li, J. Weng, S. Lu, *Chem. Commun.* 2001, 1020.
- 9) H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science* 2001, 291, 285.
- 10) C. Boskovic, M. Pink, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9914.
- 11) A. Müller, M. Luban, C. Schröder, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. Canfield, S. Bud'ko, N. Harrison, *ChemPhysChem* 2001, 2, 517.
- 12) G. Klein, D. Kaufmann, S. Schürch, J.-L. Reymond, *Chem. Commun.* 2001, 561.
- 13) W. Yang, D. Jaramillo, J. J. Gooding, D. B. Hibbert, R. Zhang, G. D. Willett, K. J. Fisher, *Chem. Commun.* 2001, 1982.
- 14) S. Watanabe, S. Ikishima, T. Matsuo, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8402.
- 15) M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O. Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4368.
- 16) Y. Yamano, Y. Sakamoto, T. Kusakawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 980.
- 17) G. De Stasio, P. Casalbore, R. Pallini, B. Gilbert et al., *Cancer Res.* 2001, 61, 4272.
- 18) M. R. McDevitt, D. Ma, L. T. Lai, J. Simon, P. Borchardt et al., *Science* 2001, 294, 1537.
- 19) J. Jiang, S. A. Koch, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2699.
- 20) W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3263.
- 21) O. A. Babich, E. S. Gould, *Chem. Commun.* 2001, 998.
- 22) J. P. Collman, R. Boulatov, G. B. Jameson, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1311.
- 23) V. J. Catalano, B. L. Bennett, S. Muratidis, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 173.
- 24) V. J. Catalano, M. A. Malwitz, B. C. Noll, *Chem. Commun.* 2001, 581.
- 25) J. Sander, K. Hegetschweiler, B. Morgenstern, A. Keller, W. Amrein, T. Weyhermüller, I. Müller, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4307.
- 26) S. Tanaka, M. Akita, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2951.
- 27) H. Adams, E. Ashworth, G. A. Breault, J. Guo, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Nature* 2001, 411, 763.

## Bioanorganische Chemie 2001

◆ Die bioanorganische Chemie des Jahres 2001 stand wieder einmal im Zeichen der Photosynthese. Den Berliner Proteinkristallographen um Petra Fromme, Wolfram Saenger und Horst Tobias Witt gelang, was so sehnlichst erwartet wurde: die röntgenographische Strukturbestimmung beider Protein-Cofaktor-Komplexe des membrangebundenen Photosynthese-Apparats eines wasseroxidierenden Cyanobakteriums.<sup>1,2)</sup> Das Photosystem I (PS I), in dem die primäre Lichtsammlung und Ladungstrennung erfolgt, liegt in trimerer Form vor, und die räumliche Anordnung von 96 Chlorophyllen, drei Fe/S-Clustern und fast 30 weiteren Cofaktoren konnte bestimmt werden.



Dabei wird der Weg des Elektronenflusses vom zentralen Chlorophyll-Paar („special pair“) über weitere Chlorophylle und Phyllochinone hin zu den Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Clustern erkennbar. Interessanterweise ist das zentrale Mg<sup>2+</sup> des letzten Chlorophyll-Paars, das ein besonders niedriges Redoxpotential aufweist, auch an das S-Atom einer Methionin-Seitenkette gebunden – das wohl erste Beispiel für S-Koordination von Mg<sup>2+</sup> in einem Protein. Die untersuchten Kristalle des besonders labilen Photosystems II (PS II)

sind oxidationsaktiv, der Mangancluster im wasseroxidierenden Komplex ist also intakt. Zwar bleiben die Strukturdetails dieses Mn<sub>4</sub>-Clusters aufgrund der derzeit noch ungenügenden Auflösung (3,8 Å) unklar, und auch das essentielle Ca<sup>2+</sup> konnte noch nicht lokalisiert werden, aber es wird doch der grobe Umriss eines gleichseitigen Mn<sub>3</sub>-Dreiecks mit einem vierten Mn-Atom oberhalb der Fläche sichtbar. Eine strukturelle Übereinstimmung mit einem der bislang diskutierten Strukturmodelle ist allerdings nicht erkennbar. Die derzeitigen Vorstellungen zum Mechanismus der Wasseroxidation gehen davon aus, dass die Elektronen des am Mn<sub>4</sub>-Cluster gebundenen Wassers über ein Tyrosin-Radikal abfließen. Es zeigt sich nun, dass dieses Tyrosin ungefähr 7 Å vom Mn<sub>4</sub>-Cluster entfernt ist, also zu weit für einen direk-

ten H-Atom-Transfer. All die neuen, strukturellen Erkenntnisse zu PS I und PS II werden letztlich helfen zu verstehen, wie die biochemische Umwandlung von Solarenergie in chemische Energie auf atomarer Ebene funktioniert.

Zugleich nähert man sich auch von der Seite der Modellsysteme her dem Ziel einer lichtgetriebenen Wasseroxidation im Reagenzglas an. Massenspektrometrische Untersuchungen belegen, dass die Mn-Oxo-Verbindung (1) bei UV-Photoanregung