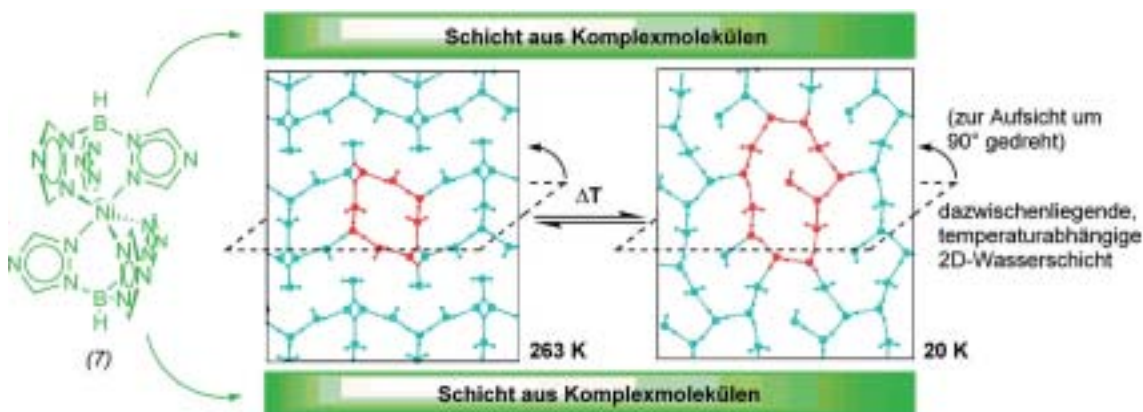


Abb. 1.
Zwischen Lagen des Komplexmoleküls (7) stabilisierte 2D-Wasserschichten in schematischer Darstellung. Die Anordnung der H₂O-Moleküle bei Raumtemperatur bringt die hohe Dynamik von flüssigem Wasser zum Ausdruck, ist aus Platzgründen aber hier nicht gezeigt. Hervorhebungen in Rot veranschaulichen die achtgliedrigen (263 K) und zwölfgliedrigen Ringe (20 K), aus denen die Wasserschicht in Abhängigkeit von der Temperatur aufgebaut ist.



Koordinationschemie

◆ In den letzten Jahren angestoßene Entwicklungen im Bereich der Aktivierung kleiner Moleküle, der Sensorik mit Metallkomplexen und der Synthese ungewöhnlicher Komplexverbindungen werden konsequent fortgeführt. Metallkomplexe sind mittlerweile (fast) überall anzutreffen.

Ungewöhnliche Moleküle

◆ Der im Jahr 2000 vorgestellte erste Gold-Xenon-Komplex, $[\text{Au}^{\text{II}}\text{Xe}_4]^{2+} \cdot 2[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (1) hat letztes Jahr noch vier Geschwister bekommen: *cis*- $[\text{Au}^{\text{II}}\text{Xe}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2]$ (1a), *trans*- $[\text{Au}^{\text{II}}\text{Xe}_2(\text{SbF}_6)_2]$ (1b), $[\text{cis}-(\text{SbF}_6)_2\text{Xe}-\text{Au}^{\text{II}}(\mu\text{-F})\text{Au}^{\text{II}}\text{Xe}(\text{SbF}_6)_2\text{-cis}]^-$ (1c) und *trans*- $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Xe}_2\text{F}(\text{SbF}_6)]^+$ (1d) als $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salz (Formeln s. S. 268). Letzterer Komplex weist Gold in der Oxidationsstufe +III auf. Die Au^{II}-Xe-Abstände in (1a) – (1c) variieren zwischen 2,65 und 2,71 Å und sind damit etwas kürzer als in (1) (2,73

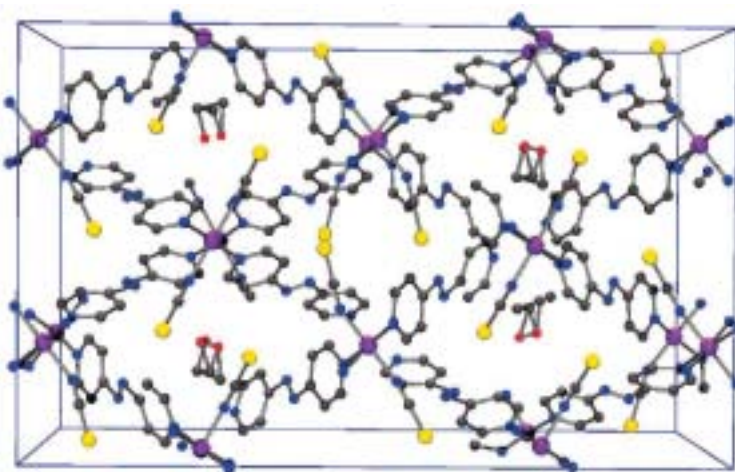
–2,78 Å). Die Au^{III}-Xe-Bindungen sind mit 2,59 und 2,61 Å nochmal verkürzt. Damit fehlt in der Au-Xe-Reihe jetzt nur noch eine Verbindung mit AuXe₃-Koordination. In den neuen Gold-Xenon-Komplexen fungieren, anders als in $[\text{Au}^{\text{II}}\text{Xe}_4]^{2+}$, die „nicht“-koordinierenden SbF_6^- - und $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anionen als Liganden gegenüber dem Gold-Zentralatom. Die Au-F(-Sb)-Bindungen zu den Au^{II}Xe₂-, XeAu^{II}(μ-F)Au^{II}Xe- und Au^{III}-Xe₂F-Einheiten liegen zwischen 1,98 und 2,23 Å. Zum Vergleich: Die terminale Au-F-Bindung in (1d) ist 1,88 Å, die Au-F-Au-Brückenbindung in (1c) 2,04 Å lang. Daneben sind auch die neuen Gold-Xenon-Komplexe durch zusätzliche schwächere Au...F-Kontakte (> 2,6 Å) der „nicht“-koordinierenden Anionen stabilisiert.¹⁾ In Neon- oder Argonmatrix wurden die ersten Edelgas-Uran-Komplexe CUO(Ar)_x, CUO(Ar)_{4-n}(Xe)_n und CUO(Ar)_{4-n}(Kr)_n (n = 1–4) infrarotspektroskopisch detektiert. Das CUO-Molekül entsteht dabei eben-

falls in der Matrix aus der Reaktion von Laser-verdampften Uran-Atomen mit CO. Relativistische Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen legen eine Uran-Edelgas-Wechselwirkung nahe.²⁾

Das Rätsel um die Anfang des Jahres vorgestellte angebliche Pd^{VI}-Verbindung (2a)³⁾ wurde rasch gelöst: Nachdem sofort auch Zweifel an der Formulierung eines Pd^{VI}-Atoms in der Umgebung von wenig elektronegativen Si-Atomen geäußert worden waren,⁴⁾ haben zwei unabhängige theoretische Arbeiten die alternative Beschreibung als des Komplexes (2b) mit Si-Si-Bindungen und einem zentralen Pd^{II}-Atom gestützt.⁵⁾ Die beiden Si-Si-Bindungen fungieren als σ-Donorliganden zum Metall, ohne dass sie jedoch in einer oxidativen Addition an das Palladiumatom gespalten werden. Dennoch ist die σ-Donor-Wechselwirkung einer Si-Si-Bindung mit einem Metallatom eine bemerkenswerte Neuerung, die die bekannten Si-H-, C-H- und ähnliche σ-Donor-Kontakte mit Metallatomen ergänzt.

Das erste rein anorganische Metallocen, das Kohlenstoff-freie Decaphosphatitanocen-Dianion (3) mit 16 Valenzelektronen, ist bemerkenswert inert, thermisch stabil und unreaktiv gegenüber Sauerstoff. Es ist das erste Metallocen mit nur P₅⁻-Liganden. DFT-Rechnungen führen die Stabilität auf die guten Acceptor-eigenschaften des P₅⁻-Liganden zurück. Für die Stabilisierung von (3) ist sicher aber auch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Anionen von Bedeutung.⁶⁾

Abb. 2.
Ausschnitt aus dem Wirtsgitter von zweifach durchdrungenen 2D-Schichten von $\infty^2\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2\text{L}_2]\cdot 1/2\text{EtOH}\}$ (L = (17)) mit eingelagerten (fehlgeordneten) Ethanol-Gastmolekülen (Sauerstoff rot, Eisen violett, Schwefel gelb, Stickstoff blau).



Fixierung (und Aktivierung) kleiner Moleküle

◆ Aus dem Jahr 1998 stammt der Befund, dass eine seitliche Koordination von N_2 zwischen zwei Uran-Atomen die N-N-Bindung nicht aktiviert.⁷⁾ Jetzt liegt der zweikernige Urankomplex (4) vor, in dem bei seitlicher N_2 -Koordination der N-N-Abstand von 1,10 Å auf 1,23 Å aufgeweitet ist. Mit der Bindungsverlängerung zu einer N-N-Doppelbindung geht auch eine Reduktion zu $N=N^{2-}$ einher.⁸⁾

Der Häm-freie Eisen(III)-Komplex (5) kann im Austausch gegen Acetonitril reversibel NO binden. Die NO-Abgabe wird photochemisch durch normales Glühlampenlicht ausgelöst. Derartige photolabile Metall-NO-Komplexe könnten für die gezielte Anlieferung und Freisetzung von NO in medizinischen Anwendungen interessant sein.⁹⁾ Natriumnitroprussiat, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$,

wird für eine solche NO-Anlieferung während Operationen und bei frischen Herzinfarkten zur Senkung des Blutdrucks eingesetzt. Bereits vor einigen Jahren wurden für das altbekannte Nitroprussiat-Anion, $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ (6), metastabile Zustände (MS_1) auf der Basis von Röntgenstrukturdaten vorgeschlagen, in denen der Nitrosyl(NO)-Ligand seitwärts (MS_2) (6a) oder als Isonitrosyl (Fe-ON, MS_1) (6b) koordiniert ist. Letztes Jahr wurden dazu rückstoßfreie Photonenstreuungen an ^{57}Fe -Kernen eines ^{57}Fe -angereicherten Guanidinium $^+[C(NH_2)_3]$ -Nitroprussiat-Einkristalls mit Synchrotronstrahlung vorgestellt. Die Ergebnisse stützen sehr stark den vorgeschlagenen metastabilen MS_1 -Zustand. Vor der Synchrotronanregung wurden im Einkristall die (angenommenen) metastabilen Zustände MS_1 und MS_2 durch Bestrahlung mit blauem Licht bei 77 K teilweise besetzt. Die Synchrotronstrahlung führt nur zur An-

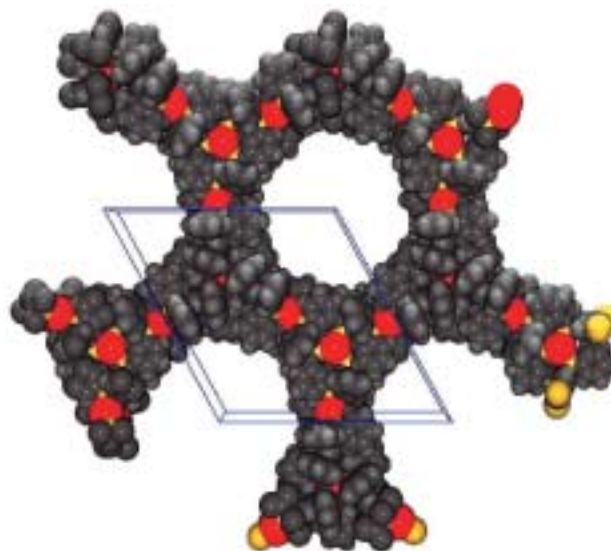
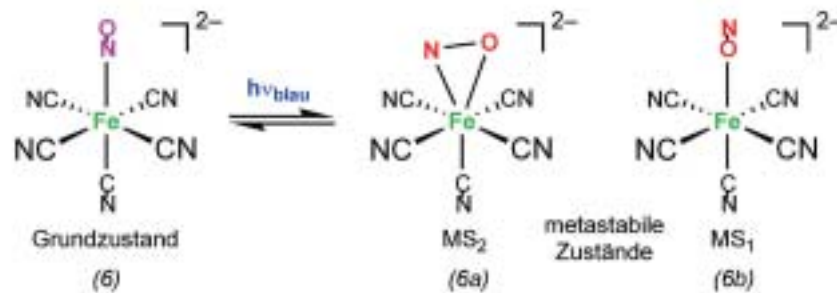
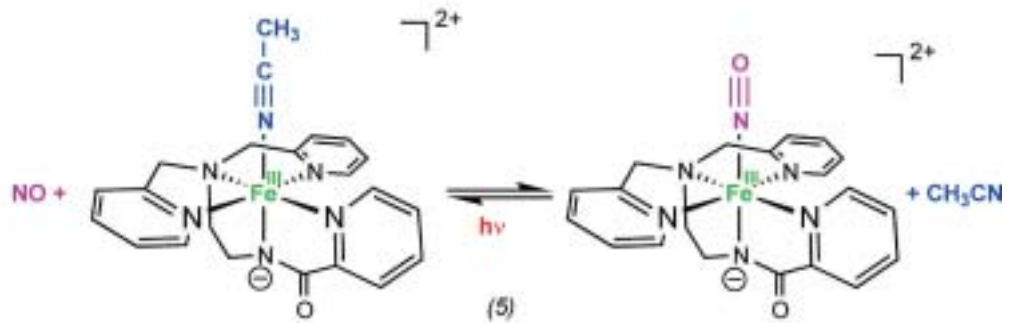
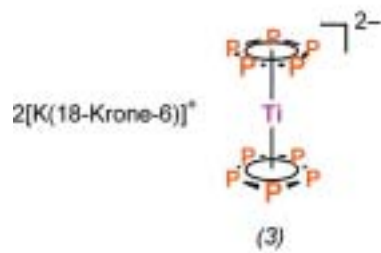
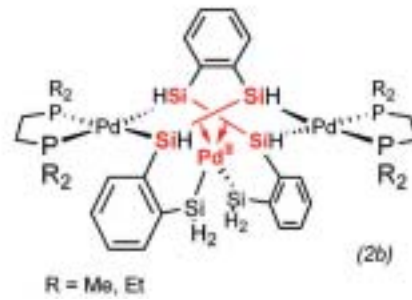
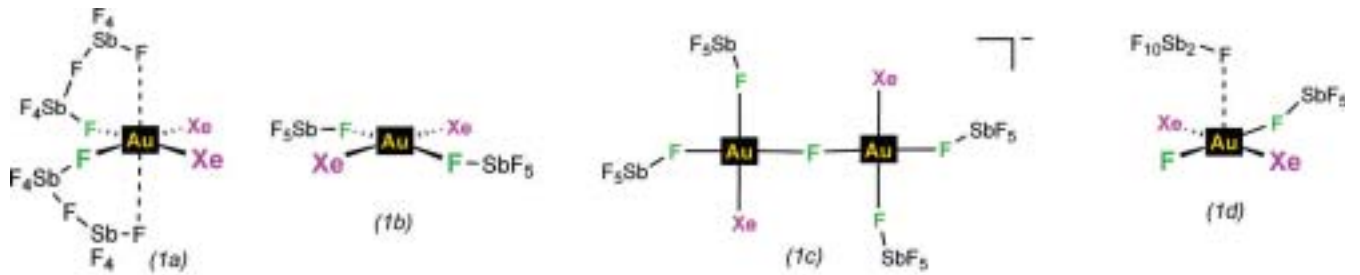
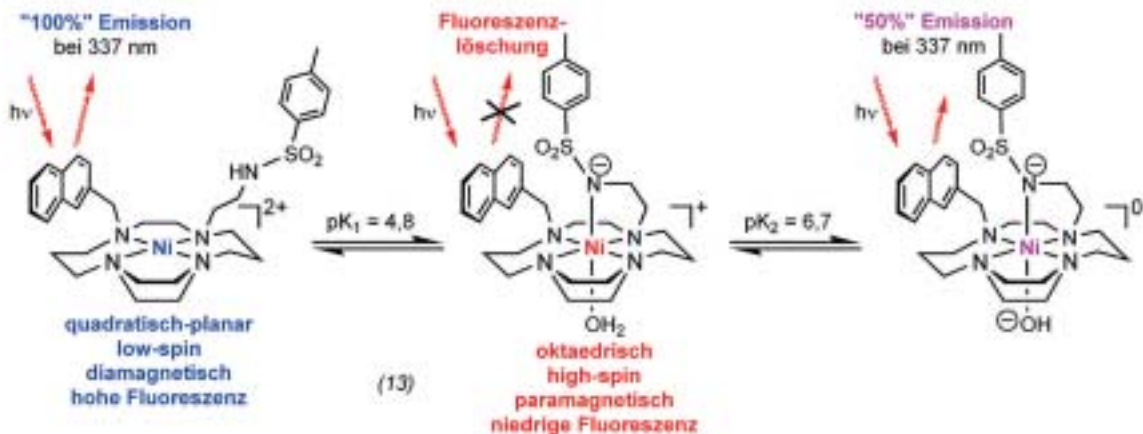
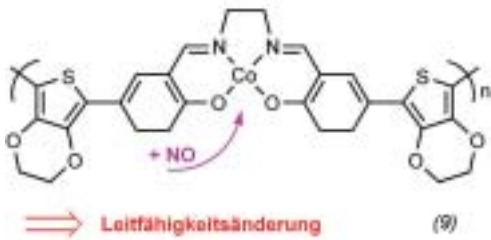
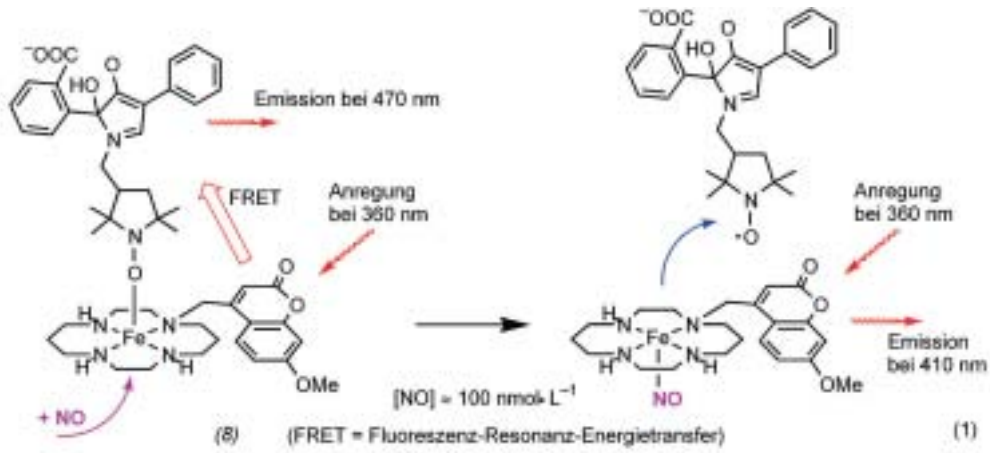


Abb. 3. Raumerfüllende Darstellung einer Schicht von $\infty^2 \{ [Ag_4(L)_3](CF_3SO_3)_4 \cdot xMeNO_2 \cdot xEtOH \}$ ($L = (18)$) (Ag rot, P gelb). Benachbarte Schichten liegen direkt übereinander, so dass die gezeigte Kanalarstruktur entsteht. Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden weggelassen. Für die Abschätzung des Kanal-durchmessers mag die Elementarzelle dienen; Blick entlang c ($a = b = 29,95 \text{ \AA}$).



Energie Synchrotronstrahlung \rightarrow $[\text{}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ \rightarrow = Energie zur ^{57}Fe -Ligand-
 minus Resonanzenergie des Schwingungsanregung
 ^{57}Fe -Kerns



regung der ^{57}Fe -Liganden-Schwingungen, darunter die ^{57}Fe -NO/ON-Schwingungen, deren gemessene Frequenzen (bei ca. $650/550\text{ cm}^{-1}$) in sehr guter Übereinstimmung mit

den Ergebnissen von DFT-Rechnungen sind.¹⁰⁾

Wassermoleküle konnten als zweidimensionale Netzwerke in der Gegenwart der Metallkomplexe (7)

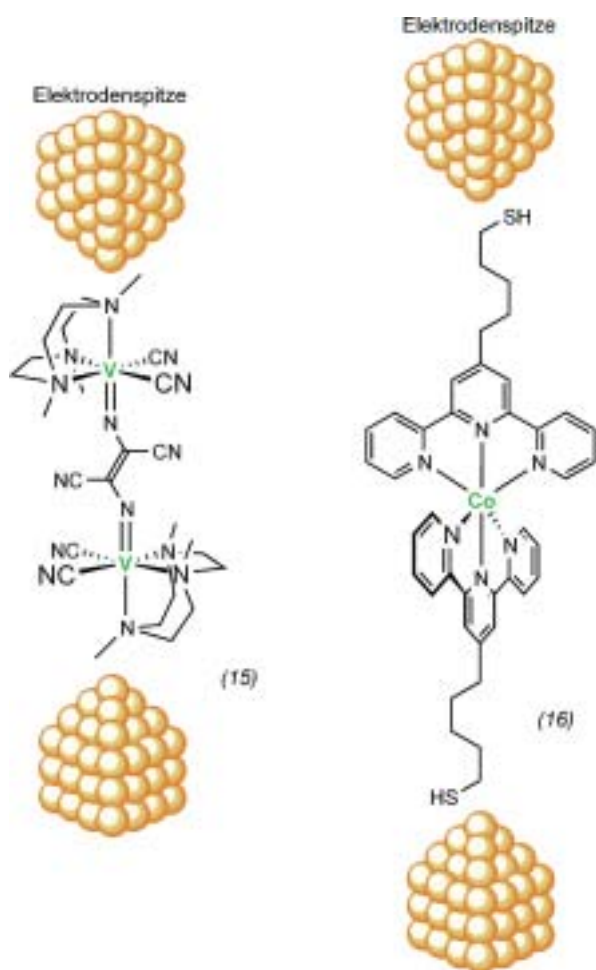
über schwache H-Brücken stabilisiert werden. Die zweidimensionalen (2D) Wasserschichten zeigen bei Temperaturänderung Phasenübergänge, die mit einem Gefrieren/Schmelzen der Wasser-Substruktur korrelierbar sind. Die bei 263 K und 20 K gefundenen Anordnungen der H_2O -Moleküle in der 2D-Schicht von isolierten achtgliedrigen Ringen oder Kettenfragmenten (263 K) bzw. einem Netzwerk aus zwölfgliedrigen Ringen (20 K) (Abbildung 1, S. 266) waren im Vergleich zur Struktur von dreidimensionalem Wasser unerwartet.¹¹⁾



Sensorik

◆ In den letzten Jahren beschriebene Sensoren für $\text{NO}^{12)}$ oder $\text{Ca}^{13)}$ wurden durch neue Entwicklungen ergänzt: Der mit dem Fluorophor Methoxycumarin substituierte Eisen-Cyclam-Komplex (8) fungiert über die Verdrängung des ebenfalls Fluoreszenzmarkierten Tetramethylpyrrolidin-N-oxid-Derivates als NO-Sensor (Gleichung 1). Es konnten NO-Konzentrationen von weniger als $100\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ detektiert werden.¹⁴⁾ Die Leitfähigkeit des Cobalt-Salen-Polymer (9), als Film zwischen Mikroelektroden aufgebracht, erhöht sich in Gegenwart einer $7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ -NO-Lösung um 30 %. Die NO-Anbindung ist reversibel. Die Leitfähigkeitserhöhung basiert auf einem „Redox-Übereinstimmungsmechanismus“. Das bedeutet, dass die Redoxpotentiale des $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Paares und des organischen Rückgrates zwar nahe beieinander liegen, aber nicht deckungsgleich sind. Die Anbindung von NO an Cobalt führt dann zur Übereinstimmung der Redoxpotentiale. Damit wird ein zusätzlicher Weg für den Ladungstransport bereitgestellt. Der Sensor verhält sich so wie ein elektrochemischer Transistor.¹⁵⁾

Die Komplexierung von bis zu zwei Äquivalenten Ca^{2+} durch das 1,1'-disubstituierte Ferrocenderivat (10) ist mit einer kathodischen Verschiebung des $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Redoxpotentials um bis zu -120 mV und einem leichten Anstieg der Fluoreszenzintensität verbunden. Die Ionen Li^+ ,

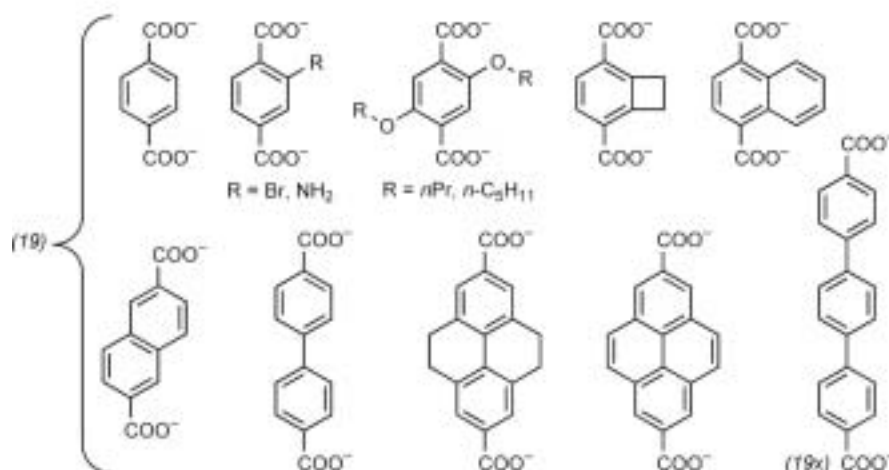
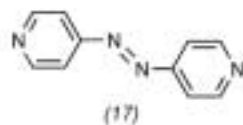


Na^+ , K^+ beeinflussen die Redox- und Fluoreszenzeigenschaften nicht, Ba^{2+} nur sehr wenig.¹⁶⁾ Das Ferrocenderivat (11) erwies sich als elektrochemischer Sensor für D-Saccharide. Die Veresterung der *cis*-1,2- oder 1,3-Diol-Funktion des Saccharids mit der Boronsäure-Gruppe, $-\text{B}(\text{OH})_2$, stärkt die Lewis-Base-Säure-Wechselwirkung des Boratoms mit dem benachbarten Amin. Die Verringerung der Elektronendichte am Stickstoff destabilisiert das Ferrocenium-Ion – Fe^{II} im Ferrocen wird schwerer zu oxidieren.¹⁷⁾ Die Fluoreszenz des kinetisch und thermodynamisch stabilen Terbium(III)-Komplexes (12) mit zwei Aqualiganden erhöht sich in Wasser stark, wenn er aromatische Carbonsäuren, z.B. Salicylsäure, bindet.¹⁸⁾

Molekulare Schalter und Maschinen...

◆ ...erfreuen sich ungebrochenen Interesses,¹²⁾ was hier nur durch wenige Beispiele dokumentiert werden kann. Die Geometrieänderungen und damit Elektronenkonfiguration/Spinzustand des Nickel-Komplexes (13) werden durch pH-Änderungen induziert und so über eine pH-kontrollierte Fluoreszenzemission angezeigt. Warum allerdings die Fluoreszenz wieder ansteigt, wenn bei weiterer pH-Erhöhung OH^- statt H_2O koordiniert wird, konnte noch nicht schlüssig geklärt werden.^{7,19)} Der molekulare Schalter (14) funktioniert über das $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Redoxpaar. Hintergrund sind unterschiedliche bevorzugte Bindungszustände für Cu^{II} (quadratisch-planar) und Cu^{I} (tetraedrisch). Die reversible Bewegung der Kupfer-Ionen zwischen zwei Koordinationsstellen des Liganden wird über eine Oxidations- und Reduktionsreaktion gesteuert und kann über das Absorptionsspektrum verfolgt werden.²⁰⁾

Die Übergangsmetall-Komplexe (15) und (16) mit redoxaktiven Vanadium- bzw. Cobaltzentren wurden zwischen zwei im Nanometerbereich voneinander entfernten Elektroden plazierte und fungierten



dort als Einzelmolekül-Transistoren.²¹⁾ Gastmoleküle können das Spinübergangsverhalten des (porösen) Netzwerkes auf der Basis des *trans*-4,4'-Azopyridin-Liganden (17) mit $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ -Einheiten beeinflussen. Im leeren Gitter tritt kein Spinwechsel der Eisen(II)-Zentren auf. Werden aber Gastmoleküle wie Ethanol in das Wirtsgitter absorbiert (Abbildung 2), treten temperaturabhängige Spingleichgewichte zwischen Low-spin- Fe^{II} und High-spin- Fe^{II} auf. Dieses Verhalten hat seinen Ursprung in einer Gitterexpansion durch die Gastmoleküle, die darüber hinaus durch H-Brücken zu den S-Atomen der Thiocyanat-Liganden die elektronische Situation der Eisen-Atome verändern.²²⁾

Poröse Netzwerke...

◆ ...sind über die letzten Jahre ein Dauerbrenner (siehe auch das letzte Beispiel im vorherigen Abschnitt).^{7,12,13,23)} Der Ligand (18) ergibt zusammen mit Silber-Ionen ein

zweidimensionales metallorganisches Koordinationsnetzwerk der Formel $\infty^2\{[\text{Ag}_4\text{L}_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot x\text{MeNO}_2 \cdot x\text{EtOH}\}$ mit poröser Kanalstruktur (Abbildung 3). Die Nitromethan- und Ethanol-Lösungsmittelmoleküle in den Kanälen können unter Erhaltung des Netzwerkes entfernt und gegen Ether- oder Wassermoleküle ausgetauscht werden. Der Durchmesser der Kanäle im Netzwerk beträgt 16 Å, das für Lösungsmittel zugängliche Volumen 36 % des Gesamtvolumens.²⁴⁾

Mit den Liganden (19) vom Terephthalat-Typ wurde die Porengröße der 3D-Gerüste der Verbindungen $\infty^3\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L})_3(\text{L}')_4] \cdot x\text{def} \cdot x\text{H}_2\text{O}\}$ variiert ($\text{L} = (19)$, $\text{L}' = \text{MeOH}$?, $\text{def} = \text{N,N-Diethylformamid}$). Die Spanne der Porendurchmesser erstreckt sich von 3,8 bis 28,8 Å, die der Porenvolumina von 56 bis 91 % (im Lösungsmittel-freien Zustand, Abbildung 4). Die Lösungsmittelmoleküle können reversibel entfernt und gegen N_2 , CH_4 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_6H_6 oder C_6H_{12} ausgetauscht werden.²⁵⁾ Die porösen Koordinationspolymere in-

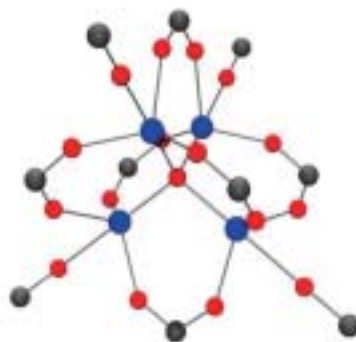
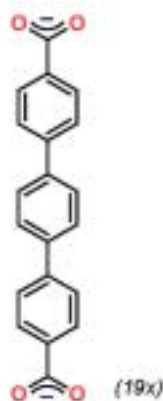


Abb. 4. Die Baugruppen $L = (19)$ und $Zn_4O(L)_3(MeOH)_4$ (von L sind nur die Carboxylatgruppen gezeigt) und die darauf aufbauende 3D-Gerüststruktur von $^3\{[Zn_4O(L)_3(MeOH)_4]\}$ mit 91 % Porenvolumen (Lösungsmittelmoleküle in den Hohlräumen wurden weggelassen). Die Abstände zwischen den Mittelpunkten der Zn_4O -Baugruppen betragen 21,5 Å. Eine im Kristall vorhandene Fehlordnung der Baugruppen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Zu den möglichen Methanalmolekülen an den Zn_4O -Baugruppen findet sich in der Veröffentlichung (merkwürdigerweise) kein Hinweis (Sauerstoff rot, Zink blau).

teressieren als leichte Methan-Gas-speicher-Materialien.

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

- 1) T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 2002, 114, 470.
- 2) J. Li, B. E. Bursten, B. Liang, L. Andrews, *Science* 2002, 295, 2242; B. Liang, L. Andrews, J. Li, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 9016.

- 3) W. Chen, S. Shimada, M. Tanaka, *Science* 2002, 295, 308.
- 4) R. H. Crabtree, *Science* 2002, 295, 288.
- 5) G. Aullón, A. Lledós, S. Alvarez, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2036; E. C. Sherer, C. R. Kinsinger, B. L. Kormos, J. D. Thompson, C. J. Cramer, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2033.
- 6) E. Urnežius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von Ragué Schleyer, *Science* 2002, 295, 832; siehe auch H. Sitzmann, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2847.
- 7) Vgl. C. Janiak, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1999, 47, 130.
- 8) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 9352.

- 9) A. K. Patra, R. Afshar, M. N. Olmstead, P. K. Mascharak, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2622.
- 10) H. Paulsen, V. Rusanov, R. Benda, C. Herta, V. Schünemann, C. Janiak, T. Dorn, A. I. Chumakov, H. Winkler, A. X. Trautwein, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 3007.
- 11) C. Janiak, T. G. Scharmann, S. A. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14010.
- 12) Vgl. C. Janiak, *Nachr. Chem.* 2001, 49, 272.
- 13) Vgl. C. Janiak, *Nachr. Chem.* 2000, 48, 245.
- 14) N. Soh, T. Imato, K. Kawamura, M. Maeda, Y. Katayama, *Chem. Commun.* 2002, 2650.
- 15) T. Shioya, T. M. Swager, *Chem. Commun.* 2002, 1364.
- 16) J. Maynadié, B. Delavaux-Nicot, S. Fery-Forgues, D. Lavabre, R. Mathieu, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 5002.
- 17) S. Arimori, S. Ushiroda, L. M. Peter, A. T. A. Jenkins, T. D. James, *Chem. Commun.* 2002, 2369.
- 18) T. Gunnlaugsson, A. J. Harte, J. P. Leonard, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Commun.* 2002, 2134.
- 19) L. Fabbrizzi, F. Fotti, M. Licchelli, A. Poggi, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 4612; siehe auch L. Fabbrizzi, F. Fotti, M. Licchelli, P. M. Maccarini, D. Sacchi, M. Zema, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 4965.
- 20) D. Kalny, M. Elhabiri, T. Moav, A. Vaskevich, I. Rubinstein, A. Shanzer, A.-M. Albrecht-Gary, *Chem. Commun.* 2002, 1426.
- 21) J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkowski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature* 2002, 417, 722; W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature* 2002, 417, 725.
- 22) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* 2002, 298, 1762.
- 23) Vgl. C. Janiak, *Nachr. Chem.* 2002, 50, 267.
- 24) X. Xu, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James, *Angew. Chem.* 2002, 114, 790.
- 25) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2002, 295, 469.



Christoph Janiak (Jahrgang 1961) studierte Chemie an der TU Berlin und der Universität von Oklahoma. Auf die Doktorarbeit 1987 bei Herbert Schumann

(TU Berlin) folgten Postdoc-Aufenthalte bei Roald Hoffmann (Cornell University) und in der Polyolefin-Abteilung der BASF. Nach der Habilitation an der TU Berlin wechselte er 1996 an die Universität Freiburg, wo er als Professor für Anorganische und Analytische Chemie tätig ist. Er forscht über Koordinationspolymere, supramolekulare Wechselwirkungen in der Koordinationschemie und Olefin-Polymerisation mit Übergangsmetallverbindungen.