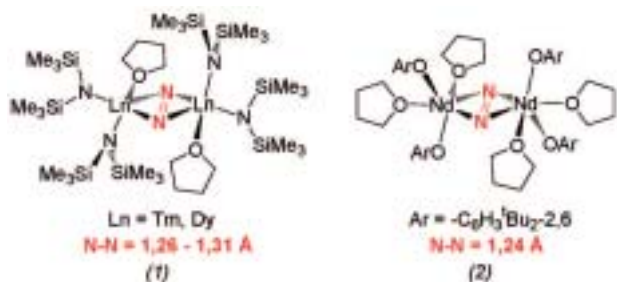


## Koordinationschemie

◆ Aus einer Vielzahl von Gebieten, zu denen die Koordinationschemie Beiträge liefert, werden dieses Jahr Distickstoff-Aktivierung, Katalyse und Supermoleküle – Cluster und poröse Netzwerke – mit einigen Beispielen näher vorgestellt.

### Distickstoff-Aktivierung

◆ Obwohl  $N_2$ -Komplexe bereits in den Trendberichten der letzten Jahre immer wieder vertreten waren,<sup>1)</sup> rechtfertigen interessante Entwicklungen im letzten Jahr eine eigenständige Rubrik. Zu zweikernigen,  $N_2$ -verbrückten Organolanthanoidkomplexen mit Cp-Liganden sind jetzt noch  $Ln_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$ -Komplexe mit Amid- ((1)) und Aryloxid-Li-



ganden gekommen ((2)). Der N-N-Abstand in diesen Komplexen deutet eine Reduktion von  $N_2$  an (zum Vergleich:  $N\equiv N = 1,10 \text{ \AA}$ ).<sup>2)</sup>

Die lange N-N-Bindung im bekannten zweikernigen Tantalokomplex  $[(NPN]Ta)_2(\mu-H)_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$  (3) wird durch Hydrosilylierung vollständig gespalten (Abbildung 1). Die Reduktion der  $N_2$ -Gruppe zu den Silylimiden geht mit der Oxidation der Hydrid-Liganden zu  $H_2$  einher.<sup>3)</sup>

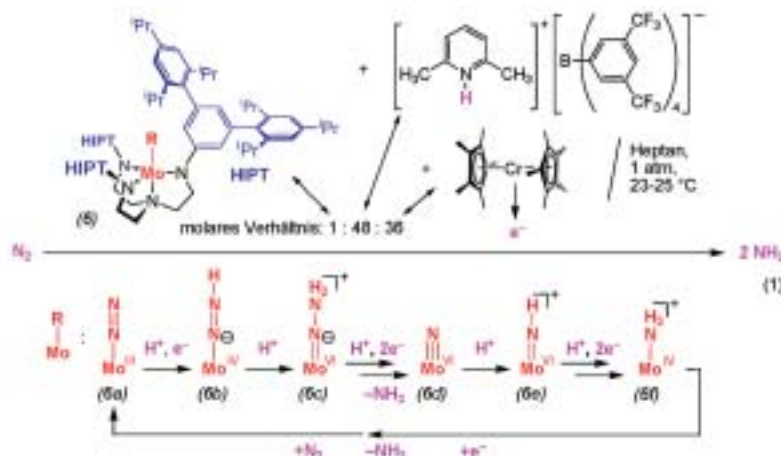
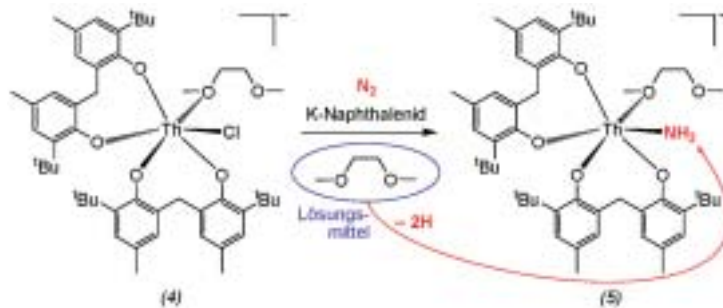
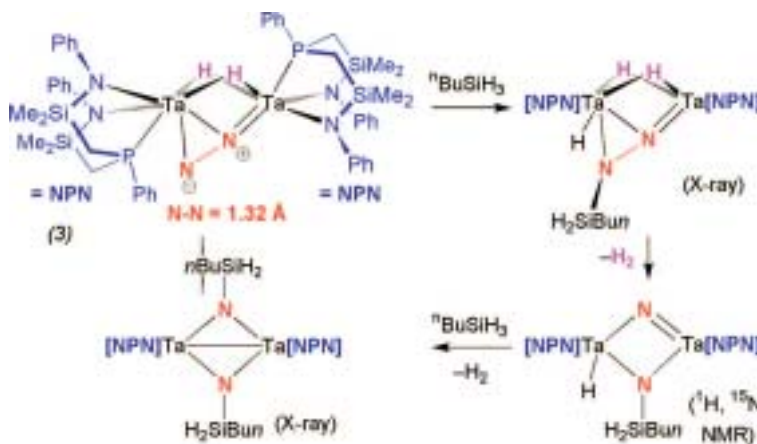
An der Oberfläche von frisch gefälltem Eisensulfid ( $FeS$ ) konnte (in geringer Ausbeute)  $N_2$  von  $H_2S$  zu  $NH_3$  reduziert werden. Die Reaktion läuft unter Atmosphärendruck bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  ab. Das Eisensulfid geht dabei in Pyrit ( $FeS_2$ ) über. Für den Nachweis der  $NH_3$ -Bildung war die Verwendung von  $^{15}N$ -markiertem Stickstoff und der Einsatz der Isotopenmassenspektrometrie entscheidend.<sup>4)</sup> Die Reduktion des Thorium(IV)-Komplexes (4) mit Kalium-Naph-

thalenid führt zu einer aktiven, niedervalenteren Zwischenstufe, die in der Lage ist, N<sub>2</sub> in Amid zu überführen, was sich als Ligand im Produktkomplex (5) wiederfindet.<sup>5)</sup>

Ein vorläufiger Höhepunkt der Forschung zu Distickstoff-Komplexen und -Reduktion ist die katalytische N<sub>2</sub>-Reduktion zu NH<sub>3</sub> (vier Zyklen) mit dem Molybdän-Katalysator (6), (2,6-Lutidinium)BAR'<sub>4</sub> als Protonenquelle und Decamethylchromocen als Elektronenlieferant (Reduktionsmittel) (Gleichung 1).<sup>6)</sup> Neben dem Distickstoff-Komplex

(6a) wurden als Zwischenstufen des vorgeschlagenen Katalysezyklus der Diiminido-Komplex (6b), der Iso-diimin-Komplex (6c), der Nitrido-Komplex (6d), der Imido-Komplex (6e) und der Ammin-Komplex (6f) isoliert, die kationischen Komplexe (6c), (6e) und (6f) als BAR'<sub>4</sub>-Salze. Sowohl mit dem Distickstoff-Komplex (6a) als auch mit den Zwischenstufen (6b), (6d) und (6f) wurde der Katalysezyklus gestartet und führte zu sehr ähnlichen Ausbeuten (ca. 66%) nach vier Durchläufen.

Abb. 1.  
Hydrosilylierung  
von N<sub>2</sub> an einem  
zweikernigen  
Tantal-Komplex.<sup>3)</sup>



## Katalyse

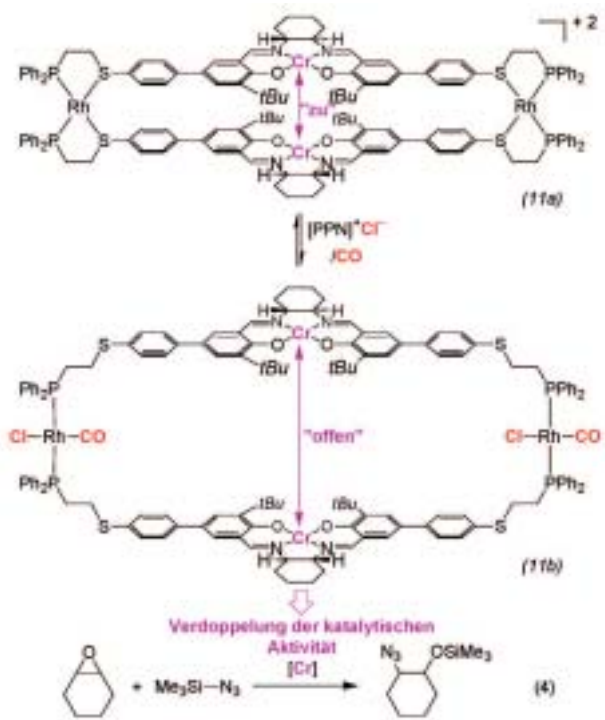
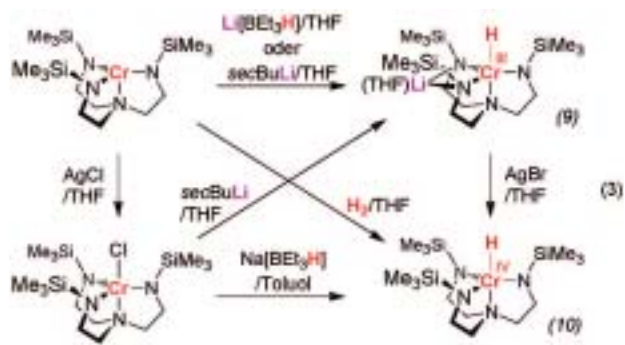
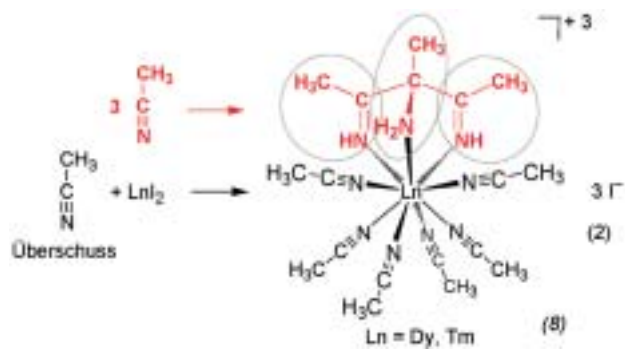
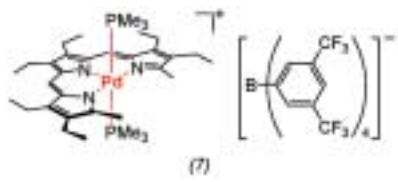
◆ Aus kaum noch zu überschauen den Anwendungen neuer Koordinationsverbindungen in etablierten katalytischen Umsetzungen, aber auch „alter Bekannter“ in neuen Verfahren können hier nur punktuell einige Entwicklungen aufgezeigt werden – als kennzeichnend für die enorme Bedeutung der homogenen Katalyse in der organischen Chemie. Die im Folgenden vorgestellten Beispiele beinhalten nicht unbedingt katalytische Verfahren, lassen aber Potenzial für derartige Anwendungen vermuten oder sind ein Erkenntnisgewinn für die koordinationschemische Betrachtung einer katalytischen Reaktion.

Palladiumkomplexe sind wichtige Katalysatoren für C-C-Kupplungen. Bei diesen Umsetzungen spielen Zwischenstufen mit fünffach koordinierten Metallzentren eine Rolle, die in Lösung normalerweise dissoziieren. Dies gilt jedoch nicht für Komplex (7), der durch den sterisch anspruchsvollen Tripyrrin-Liganden im Festkörper und in Lösung stabil ist.<sup>7)</sup>

Die Diiodide von Dysprosium und Thulium reagieren mit Acetonitril unter C-C-Kupplung zu 2,4-Diimino-3-methylpentan-3-amin (Gleichung 2), isoliert als Ligand im Komplex (8).<sup>8)</sup>

Mit einem verwandten Tripod-Liganden wie in (6) gelang die Synthese (Gleichung 3) und Stabilisierung von ansonsten seltenen und wenig beständigen Cr<sup>III</sup>- und Cr<sup>IV</sup>-Hydridokomplexen (9) bzw. (10).<sup>9)</sup>

Im vierkernigen Metallamkrocyclus (11) mit zwei Rhodium(I)- und zwei Chrom(III)-Zentren lässt sich der schwach gebundene Thioether-Donor des hemilabilen PS-Chelatliganden in der Koordinationssphäre des Rhodiumatoms durch reversible Chlorid- und CO-Anbindung ersetzen. Die Öffnung des Chelatringes am Rhodium bewirkt eine konformative Änderung im Metallacyclus, die den Abstand zwischen den katalytisch aktiven Chromzentren im Salen-Ligandengerüst ändert [(11a) → (11b)]. Die Vergrößerung des Abstandes oder Öffnung des Metallamkrocyclus verdoppelt die Reaktionsgeschwindigkeit



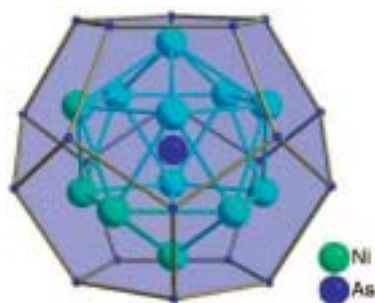


Abb. 2. Aufbau des Cluster-Ions  $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$  mit Hervorhebung der beiden platonischen Körper. Die Arsen-Atome des äußeren  $As_{20}$ -Dodekaeders sind verkleinert. Bindungen zwischen dem  $As_{20}$ -Dodekaeder und dem  $Ni_{12}$ -Ikosaeder sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.<sup>11)</sup>

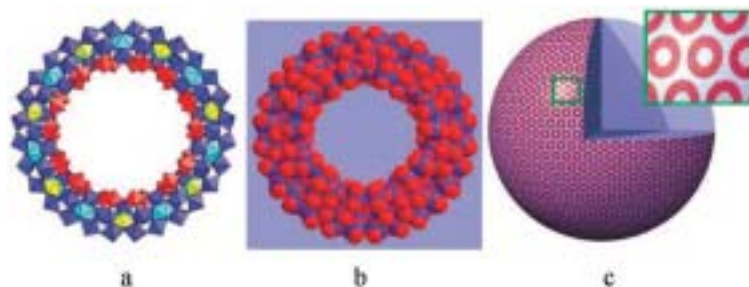


Abb. 4. a) Polyeder- und b) raumerfüllende Darstellung eines  $\{Mo_{154}\}$ -„Nano“-Rades; c) schematische Darstellung eines Vesikels ( $\sim 45$  nm Radius) aus etwa 1165  $\{Mo_{154}\}$ -Rädern in wässriger Lösung. Die Abbildungsteile entstammen der Originalpublikation.<sup>13)</sup>

für die katalytische Ringöffnung von Cyclohexenoxid mit Trimethylsilylazid (Gleichung 4). Eine derartige Regulierung der Aktivität über Konformationsänderungen, ausgelöst durch reversible Anbindung kleiner Moleküle entfernt vom aktiven Zentrum, wird als allosterische Kontrolle bezeichnet.<sup>10)</sup>

### Supermoleküle — sphärische Cluster und poröse Netzwerke

◆ Das Cluster-Ion  $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$  (mit  $Bu_4P$ -Kationen) besteht aus einem  $As_{20}$ -Dodekaeder, das ein  $Ni_{12}$ -Ikosaeder umschließt. Im Zentrum der beiden platonischen Körper befindet sich dann noch ein einzelnes Arsen-Atom (Abbildung 2). Die Synthese erfolgte aus einer Ethylendiamin-Lösung von  $K_3As_7$  und  $Ni(cod)_2$  in Gegenwart von  $[Bu_4P]Br$ .<sup>11)</sup> Ein pentagonales Dodekaeder wie  $As_{20}$  ist das kleinste mögliche Fulleren.

Ein weiteres anorganisches Fulleren  $\{[Cp^*Fe(\eta^5-\eta^1-\eta^1-\eta^1-\eta^1-P_5)]_{12}(CuCl)_{10}-\{Cu_2Cl_3\}_5\{Cu(NCCH_3)_2\}_5\}$  (Abbildung 3) entsteht bei der Reaktion von  $[Cp^*Fe(\mu^5-P_5)]$  mit  $Cu^I Cl$  in einem Gemisch aus  $CH_2Cl_2$  und  $CH_3CN$ . Das Käfigmolekül kann man sich aus zwei Halbkugeln zusammengesetzt denken, deren Oberfläche ähnlich wie bei  $C_{60}$  von anelierten, alternierenden  $P_5$ -Fünf- und  $\{Cu(Cl)\}_2P_4$ -Sechsringen gebildet wird. Die beiden Halbkugeln sind dann über Cl-Brücken (zwischen Cu-Atomen) und  $Cu(NCCH_3)_2$ -Brücken (zwischen P-Atomen) verbunden. Alternativ kann man von einem Band von  $Cu_3P_4Cl$ -Achtringen ent-

lang des Äquators des Käfigs sprechen. Innerhalb des Käfigs und dazwischen finden sich  $[Cp^*Fe(\mu^5-P_5)]$ -Moleküle auf halbbesetzten Lagen ( $Cp^* = C_5Me_5$ ).<sup>12)</sup>

Die bekannten molekularen  $\{Mo_{154}\}$ -Cluster-Räder (Abbildung 4a,b) ordnen sich in wässriger Lösung zu Vesikel- oder Liposom-artigen Überstrukturen (Abb. 4c), die einen Radius von ca. 45 nm aufweisen und aus etwa 1165 einzelnen  $\{Mo_{154}\}$ -Clustern zusammengesetzt sind, wie Lichtstreuungsexperimente und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten.<sup>13)</sup>

Koordinationspolymere werden weiterhin intensiv im Hinblick auf Porosität untersucht.<sup>14)</sup> Beispiele:  $^3[Ni_2(btc)_4(bipy)_6] - 74\%$  Hohlraumvolumen (nach Entfernung des Gastes); aufgebaut aus zwei verschiedenen Brückenliganden (Abbildung 5).<sup>15)</sup>  $^3[Zn(saccharat)] -$  abwechselnde hydrophobe und hydrophile Kanäle (Abbildung 6).<sup>16)</sup>

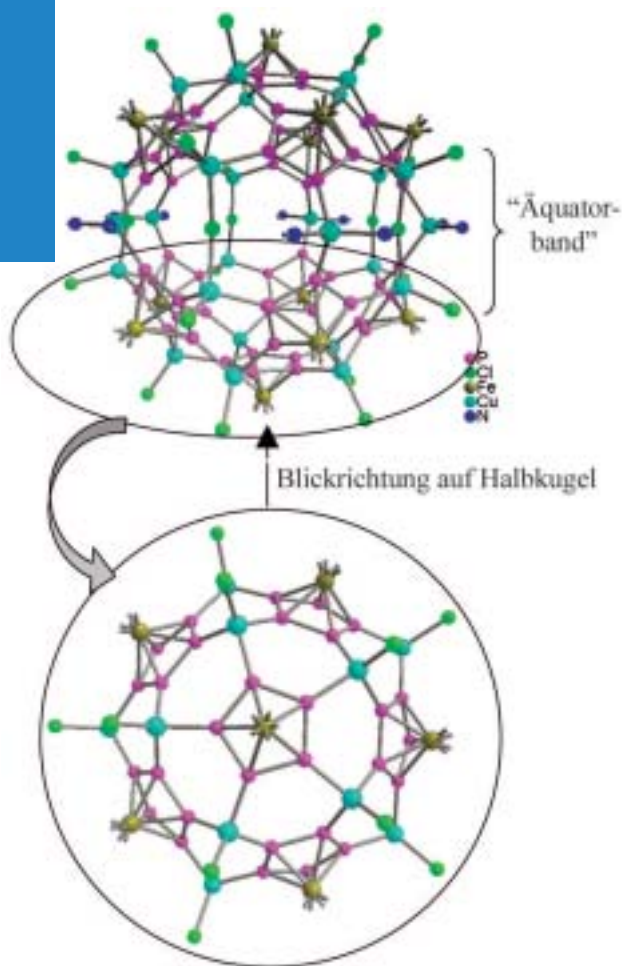


Abb. 3.  $\{[Cp^*Fe(\eta^5-\eta^1-\eta^1-\eta^1-\eta^1-P_5)]_{12}(CuCl)_{10}(Cu_2Cl_3)_5(Cu(NCCH_3)_2)_5\}$ , ein sphärisches Käfigmolekül. Das in einigen Käfigen eingeschlossene  $[Cp^*Fe(\mu^5-P_5)]$ -Molekül ist nicht gezeigt. In der Kristallpackung finden sich weitere  $[Cp^*Fe(\mu^5-P_5)]$ - und  $CH_2Cl_2$ -Moleküle des Lösungsmittels, die hier ebenfalls weggelassen sind. Die C- und H-Atome der  $C_5Me_5$ -Gruppen an Fe und der  $NCCH_3$ -Liganden an Cu sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt; ihre Position ist durch die von Fe und N ausgehenden Bindungen nur angedeutet.<sup>12)</sup>



**Christoph Janiak**, geb. 1961, studierte Chemie an der TU Berlin und der Universität von Oklahoma und promovierte 1987 bei Herbert Schumann;

Postdoc-Aufenthalte führten ihn an die Cornell University zu Roald Hoffmann und zur Polyolefin-Abteilung der BASF. Er habilitierte sich 1995 an der TU Berlin und ist seit 1998 Professor für Anorganische und Analytische Chemie an der Universität Freiburg. Seine Forschungsinteressen sind: supramolekulare Koordinationschemie, Koordinationspolymere, Katalyse, Olefin-Polymerisation mit Molekül-Katalysatoren.

Poröse metallorganische Netzwerke der allgemeinen Formel  $^3[(Zn_4O)(O_2C-Ar-CO_2)_3]$  (IRMOFs = isorecticular metal-organic frameworks,  $O_2C-Ar-CO_2$  = Benzol-1,4-dicarboxylat (terephthalat), 1,2-Dihydrocyclobutabenzol-3,6-dicarboxylat oder Naphthalin-2,6-dicarboxylat) werden inzwischen als Wasserstoffspeicher auch von industrieller Seite (BASF AG) untersucht. Die Materialien können bei Raumtemperatur und 10 bar  $H_2$ -Druck bis zu 2 Gew.-% Wasserstoff aufnehmen.<sup>17)</sup>

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

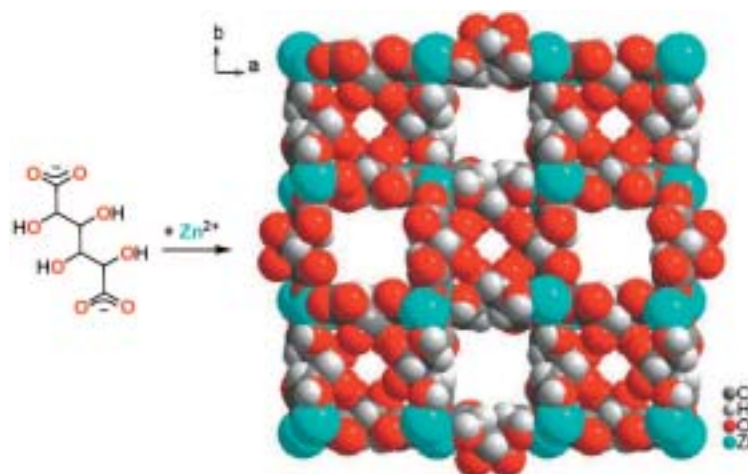
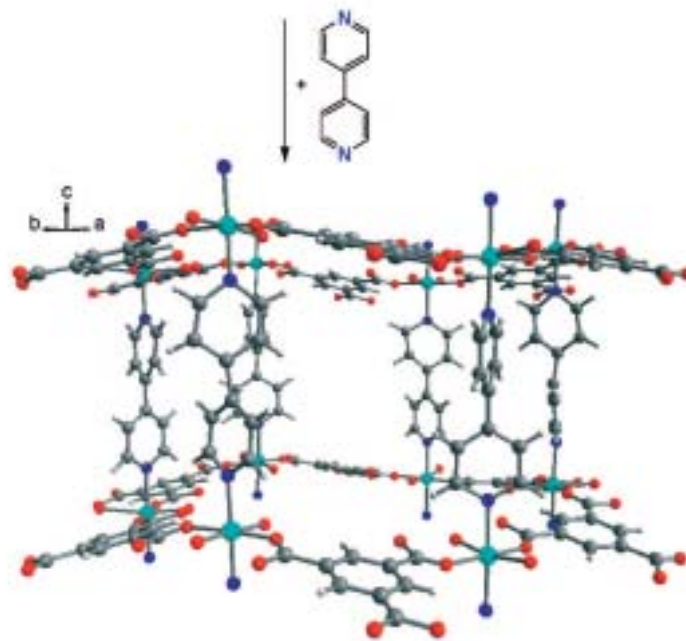
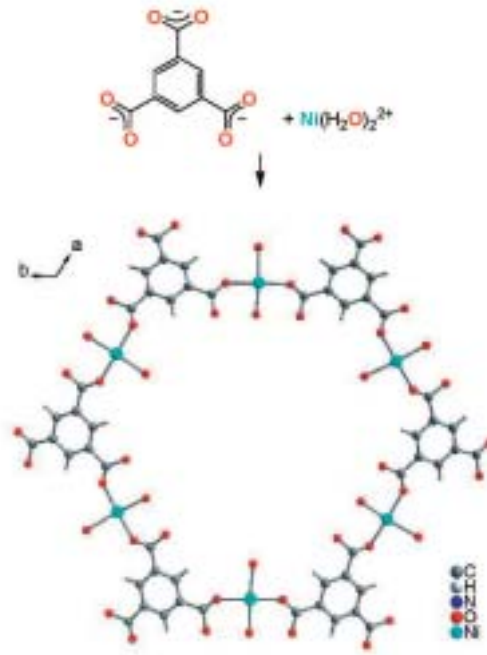


Abb. 5.  
Hohraumstruktur  
im dreidimensionalen Koordinationspolymer  
 $^3[Ni_2(btc)_4(bipy)_6]$ .  
Die  $6^3$ -Netze aus  
 $[Ni(H_2O)_2]^{2+}$  und dem Benzol-1,3,5-tricarboxylat-Liganden (btc) in der ab-Ebene werden mit 4,4'-Bipyridin (bipy) entlang der senkrecht dazu stehenden c-Achse verbrückt. Gastmoleküle im Hohlraum (74% des Zellvolumens) sind nicht gezeigt.<sup>15)</sup>

Abb. 6.  
Blick entlang der tetragonalen Achse in  $^3[Zn(saccharat)]$  zur Illustration der in Form eines Schachbrettmusters abwechselnd angeordneten hydrophoben und hydrophilen Kanäle. Kristallwasser in den Kanälen ist nicht gezeigt.<sup>16)</sup>

- 1) C. Janiak, Nachr. Chem. 2003, 51, 266.  
C. Janiak, Nachr. Chem. 2002, 50, 267.  
C. Janiak, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1999, 47, 130.
- 2) W. J. Evans, G. Zucchi, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10.
- 3) M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, B. O. Patrick, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 3234.
- 4) M. Dörr, J. Käßbohrer, R. Grunert, G. Kreisel, W. A. Brand, R. A. Werner, H. Geilmann, C. Apfel, C. Robl, W. Weigand, Angew. Chem. 2003, 115, 1579.
- 5) I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, Angew. Chem. 2003, 115, 5108.
- 6) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, Science 2003, 301, 76.
- 7) M. Bröring, C. D. Brandt, Chem. Commun. 2003, 2156.
- 8) M. N. Bokharev, G. V. Khoroshkov, H. Schumann, S. Dechert, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 2894.
- 9) A. C. Filippou, S. Schneider, G. Schnakenburg, Angew. Chem. 2003, 115, 4624.
- 10) N. C. Gianneschi, P. A. Bertin, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10508.
- 11) M. J. Moses, J. C. Fettingier, B. W. Eichhorn, Science 2003, 300, 778.
- 12) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, Science 2003, 300, 781.
- 13) T. Liu, E. Diemann, H. Li, A. W. M. Dress, A. Müller, Nature 2003, 426, 59.
- 14) C. Janiak, Dalton Trans. 2003, 2781.
- 15) T. J. Prior, D. Bradshaw, S. J. Teat, M. J. Rosseinsky, Chem. Commun. 2003, 500.
- 16) B. F. Abrahams, M. Moylan, S. D. Orchard, R. Robson, Angew. Chem. 2003, 115, 1892.
- 17) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Science 2003, 300, 1127. Chem. Eng. News 2003, March 24, 11. Chem. Br. 2003, January, 17.