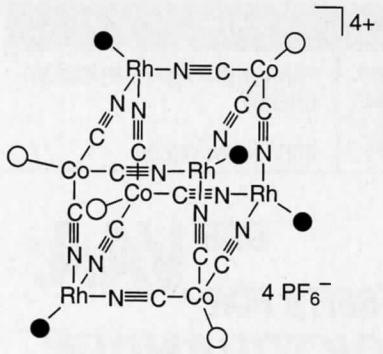


● = η^5-C_5Me_5 (37)
○ = η^5-C_5H_5

und den weniger ausladenden CpCo-Fragmenten ein, läßt sich das Heterocuban *(37)* mit einem Kastenvolumen von ca. 133 Å^3 in guten Ausbeuten gewinnen.

Werner Thiel
und Matthias Wagner, Garching

1) M. Hüttenhofer, F. Schaper, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2378.
2) M. K. Leclerc, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 964.
3) S. S. H. Mao, F.-Q. Liu, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1193.
4) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
5) J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1165.
6) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631.
7) D. S. La, J. B. Alexander, D. R. Cefalo, D. D. Graf, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9720.
8) D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1627.
9) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 492.
10) J. Hassan, V. Penalva, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13793.
11) S. Harada, T. Taguchi, N. Tabuchi, K. Narita, Y. Hanzawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1796.
12) J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475.
13) J. M. Cole, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, G. J. McIntyre, G. L. P. Walker, *Chem. Commun.* **1998**, 1829.
14) J. Jaffart, R. Mathieu, M. Etienne, J. E. McGrady, O. Eisenstein, F. Maseras, *Chem. Commun.* **1998**, 2011.
15) W. Scherer, W. Hieringer, M. Spiegler, P. Sirsch, G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, B. Pedersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2471.
16) J. H. Shin, G. Parkin, *Chem. Commun.* **1998**, 1273.
17) M. E. van der Boom, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1998**, 917.
18) B. P. Warner, B. L. Scott, C. J. Burns, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1005.
19) L. Hao, A.-M. Lebuis, J. F. Harrod, *Chem. Commun.* **1998**, 1089.
20) G. P. Mitchell, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2602.
21) K. Ueno, M. Sakai, H. Ogino, *Organometallics* **1998**, *17*, 2138.
22) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355.
23) K. Kawamura, M. Shang, O. Wiest, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 608.
24) A. J. Blake, S. C. Dunn, J. C. Green, N. M. Jones, A. G. Moody, P. Mountford, *Chem. Commun.* **1998**, 1235.
25) J. L. Kisko, T. Hascall, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10561.
26) M. Akita, N. Shirasawa, S. Hikichi, Y. Moro-oka, *Chem. Commun.* **1998**, 973.
27) D. V. Fomitchev, T. R. Furlani, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1519.
28) J. Foerstner, S. Kozhushkov, P. Binger, P. Wedemann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, H. Butenschön, *Chem. Commun.* **1998**, 239.
29) P. Härter, K. Latzel, M. Spiegler, E. Herdtweck, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1141.
30) M. J. MacLachlan, A. J. Lough, W. E. Geiger, I. Manners, *Organometallics* **1998**, *17*, 1873.
31) R. W. Heo, F. B. Somoza, T. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621.
32) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, C. Sarroca, *Chem. Commun.* **1998**, 1481.
33) G. E. Herberich, H. J. Eckenrath, U. Englert, *Organometallics* **1998**, *17*, 519.
34) K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1808.
35) S. M. Contakes, K. K. Klausmeyer, R. M. Milberg, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1998**, *17*, 3633. □

Koordinationschemie

Die Übergangsmetall-Komplexchemie hat sich innerhalb der anorganischen Molekülchemie zum gegenwärtig und auf absehbare Zeit dynamischsten und zukunftsträchtigsten Gebiet entwickelt – ohne damit die anderen Teildisziplinen, die Hauptgruppen- und Organometallchemie, in ihrer Bedeutung geringzuschätzen. Das enorme Interesse an Metallkomplexen hat seine Ursache in ihren vielfältigen elektronischen Effekten und reicht von der Bioanorganischen Chemie bis zum umfassenden Bereich der Supramolekularen Chemie.

„Klassische" Komplexchemie, Ligandeneffekte, elektronische Eigenschaften

Der erste Transuran-Kronenetherkomplex ist *(1)*. Die direkte Neptunium-Koordination der Liganden-Donoratome war unerwartet, denn in den meisten bekannten Actinoid-Kronenetherkomplexen sind die Kronen-Sauerstoffatome über Wasserstoffbrücken an Aqualiganden des Actinoidmetallzentrums koordiniert.[1)] Mit Verbindung *cis*-$[Pt(BF_2)_2(PPh_3)_2]$ liegt der erste strukturell charakterisierte Komplex mit dem BF_2-Fragment vor.[2)] Der Komplex *(2)* ist die lang erwartete erste isolierte Nickel(III)-Verbindung mit aliphatischen Thiolatliganden.[3)]

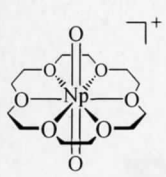
Das High-spin(S = 5/2)-$[Mn^{II}(CN)_4]^{2-}$-Anion mit tetraedrischer Struktur wird durch photochemischen Abbau aus Lösungen von $[(Ph_3P)_2N]_2[Mn(CN)_6]$ erhalten.[4)] Der Kupferkomplex *(3)* ist ein hübsches Beispiel f[ü]r die Ambidenz des NO_2^--Liganden. Dieser ist chelatisierend, verbrückend und terminal in der kationischen, neutralen und anionischen Baugruppe an Kupfer(II) koordiniert.[5)]

Hexaammin-Metallkomplexe des Typs $[M(NH_3)_6]^{2+}$ als Gegenionen für das Fulleride-Dianion C_{60}^{2-} sind gut geeignet, um dessen Orientierung im Kristallgitter zu fixieren.[6)]

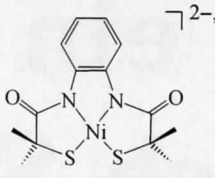
Der bekannte Tris(pyrazolyl)borat-Ligand kann nicht nur als Tris-Chelat um ein Metallzentrum koordinieren, sondern auch als dreimal einzähniger Ligand an drei Metallionen binden, wie der dreikernige μ_3-η^1:η^1:η^1-Silberkomplex *(4)* zeigt.[7)] Über ungewöhnliche Pyrazolatkomplexe wurde in jüngster Zeit vermehrt berichtet;[8)] ein Beispiel ist die Verbindung *(5)* mit chelatisierenden und η^2:η^2-verbrückenden Pyrazolatliganden.[9)]

Für den Einsatz in der Komplexchemie interessant sind die beiden neuen Liganden „Calix[4]pyridin" *(6)*[10)] und „Silacalix[4]phosphaaren" *(7)*.[11)] Das Azabicycloheptadien *(8)* ist ein Reagens für die Darstellung von Nitridokomplexen (Gleichung 1).[12)] Die sterischen und elektronischen Effekte der CF_3-Gruppen im Kupfer(I)-Komplexkation *(9)* stabilisieren den Oxidationszustand des Metallzentrum erheblich [$E_{1/2}(Cu^{II}/Cu^{I}$ = +1,55 V vs. SCE]. Die Verbindung ist im angeregten Zustand ein starkes Photooxidationsmittel.[13)] Umgekehrt vermag eine Cu^I-Koordination auch einen Liganden zu stabilisieren, so z. B. das Radikalanion 2,2'-Azobis(5-chlorpyrimidin) in *(10)* als dadurch erstes strukturell charaktisierbares azoaromatisches Anion.[14)]

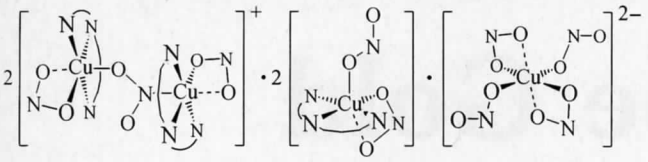
Der Aminosäure-Schiff-Base-Kupferkomplex *(11)* induziert als chirales Hilfsagens bei der radikalischen Polymerisation (AIBN = Azoisobutyronitril) Asymmetrie in das Rückgrat des 4-Vinylpyridin-co-Inden-Polymers und bewirkt damit die Synthese eines optisch aktiven Makromoleküls. Nach Beendigung der Polymerisation wird der Kupferkomplex mit Salzsäure aus dem Polymer abgespalten (Gleichung 2).[15)]

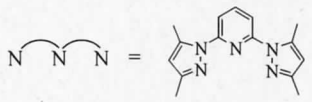


(1)

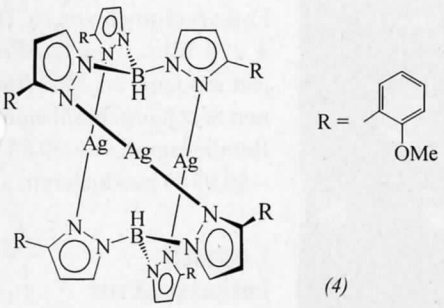


(2)





(3)



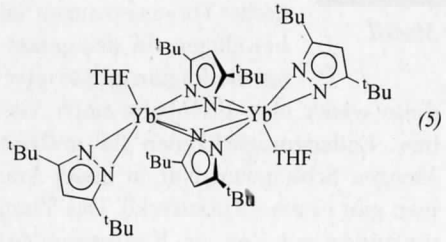
(4)

Die Zugabe von Nickel(II)- oder Kupfer(II)-Salzen macht aus dem inaktiven, schlecht wasserlöslichen Liganden *(12)* ein gut lösliches, oberflächenaktives Metallotensid.[16] Über eine pH-Wert-Änderung kann die Seitenkette beim Komplex *(13)* zwischen zwei Positionen hin- und herbewegt werden.[17]

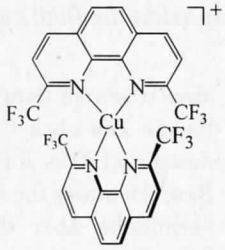
Ein Pyrimidyl- bzw. ein Pyridyltetrazin-Derivat ist den beiden gemischtvalenten M^{II}/M^{III}-Systemen *(14)*[18] und *(15)*[19] gemeinsam, die als stark gekoppelt beschrieben wurden. Ein gemischtvalenter Mn^{III}/Mn^{IV}-Zweikernkomplex wurde mit dem reduzierenden Zucker D-Mannose erhalten.[20]

Ein Austausch der Reste R von H gegen Mesityl im homoleptischen Kupfer(II)-System *(16)* führt von einem gestreckten zu einem gestauchten tetragonal Jahn-Teller-verzerrten Oktaeder, verändert also den elektronischen Grundzustand von $(d_x^2-y^2)^1$ nach $(d_{z^2})^1$.[21] Im dreikernigen Goldkomplex *(17)* sind die aurophilen Au^I-Au^I-Wechselwirkungen so stark, daß die unsymmetrische, verdrillte Festkörperstruktur in Lösung erhalten bleibt.[22]

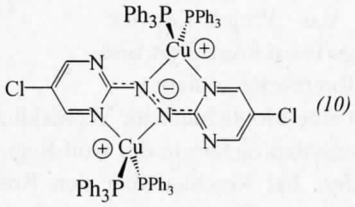
Ein ungewöhnliches Material ist die Verbindung $Li_{0,6}([15]Krone-5)[Ni(dmit)_2]_2 \cdot H_2O$ (dmit = 2-Thioxo-1,3-dithion-4,5-dithiolat), weil sie neben Elektronen auch Ionen leiten kann. Auf der Überlappung der π-Orbitale des in Stapeln angeordneten Nickelkomplexes *(18)* beruht die Elektronenleitung, und



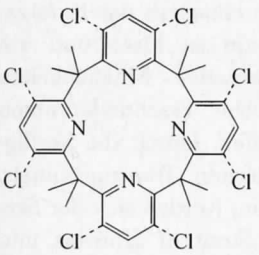
(5)



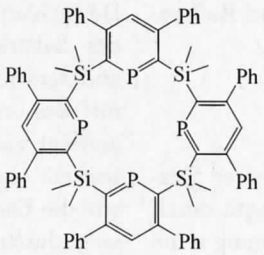
(9)



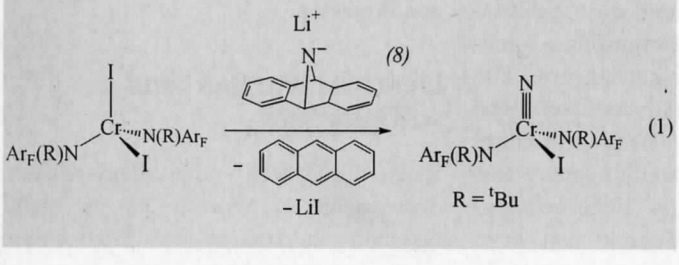
(10)



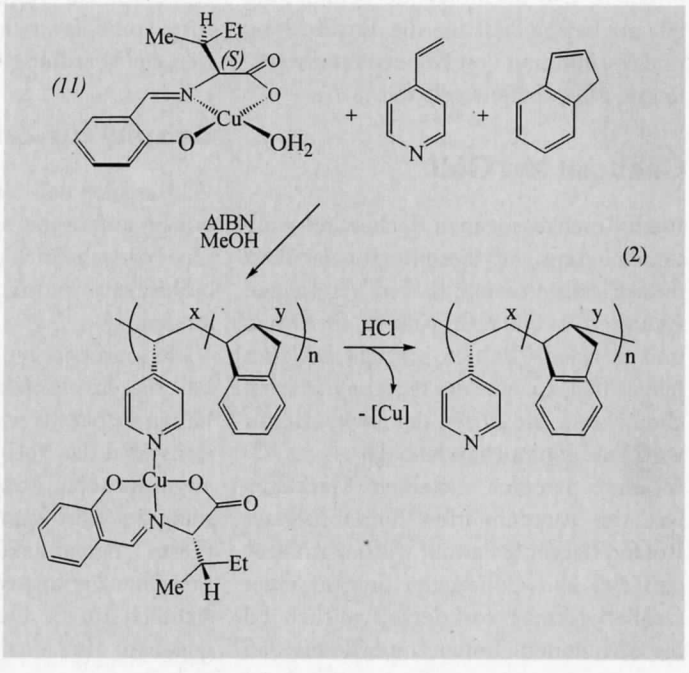
(6)



(7)

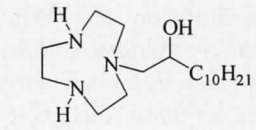


(1)

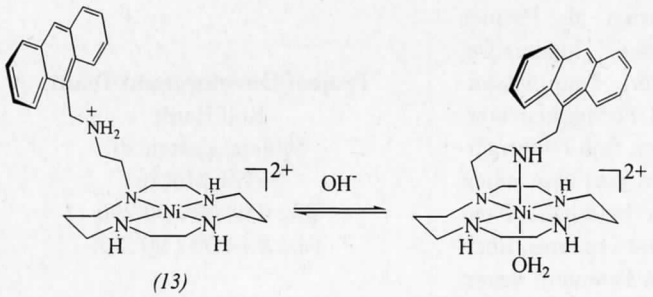


(11)

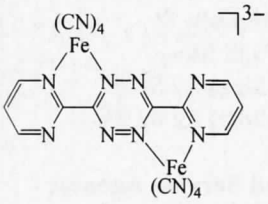
(2)



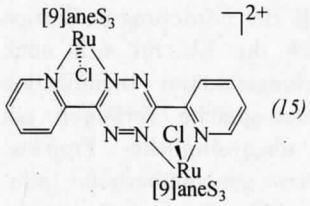
(12)



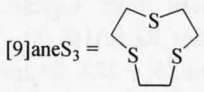
(13)

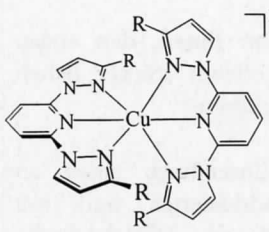


(14)



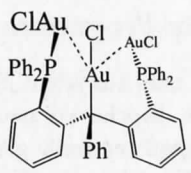
(15)



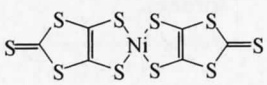


(16)

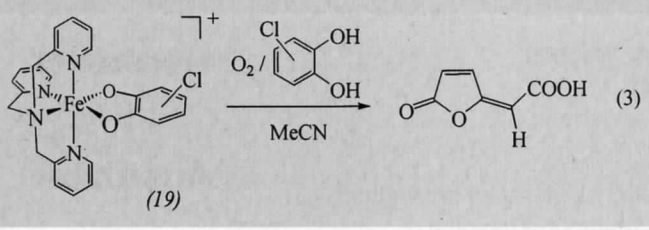
R = H $(d_{x^2-y^2})^1$
R = Mesityl $(d_{z^2})^1$



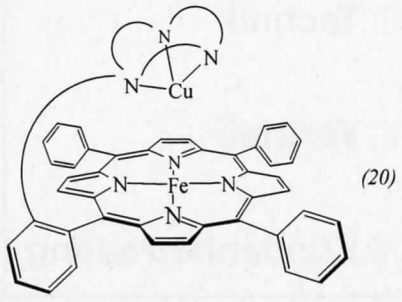
(17)



(18)



(19) (3)



(20)

durch die analoge Stapelung der Kronenether entstehen Kanäle für die Wanderung der Lithiumionen.[23]

Aus einer Vielzahl von Untersuchungen zum molekularen Magnetismus seien stellvertretend zwei sechskernige Komplexe mit Mangan(III)-Ionen und einem S = 12-Grundzustand erwähnt: $[NaMn_6(OMe)_{12}(dbm)_6]BPh_4$[24] und $[Mn_6O_4Cl_4(Me_2dbm)_6]$[25] (dbm = Dibenzoylmethanat) sowie die Verbindung [Fe(tetracyanethen)$_2$] · x CH_2Cl_2 mit T_c-Werten über 100 K.[26]

Lumineszenzphänomene von Koordinationsverbindungen, wichtig für den Einsatz in der Sensorik, wurde bei folgenden Beispielen herausgestellt:

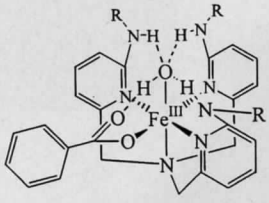
- bei linear zu Ketten angeordneten Au^I-Dimeren oder Cu^I-iodo(4-picolin)-Koordinationspolymeren zum Nachweis flüchtiger organischer Verbindungen,[27,28]
- bei Lanthanoid-Komplexen mit substituierten Tetraazacyclododecan-Liganden zum Bicarbonat-Nachweis[29] oder als pH-[30] und Sauerstoff-Sensoren,[31]
- bei einem zweikernigen Au^I-Komplex zum Nachweis von Kaliumionen durch „Ein- und Ausschalten" einer Gold-Gold-Wechselwirkung.[32]

Bioanorganische Chemie

In Abbildung 1 sind einige der im letzten Jahr synthetisierten Modellkomplexe für Metalloenzyme und -proteine zusammengestellt und kurz charakterisiert.[33-37]

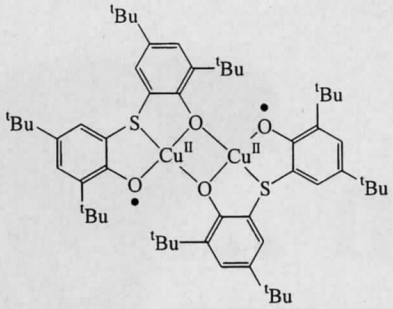
Titan(IV)-Ionen bilden mit dem menschlichen Blutplasmaprotein Transferrin einen stabilen Komplex, was zum Verständnis der Wirkungsweise von Titan-haltigen Cytostatika beitragen könnte.[38] Die Säure-Base- und Metallbindungseigenschaften der Verbindung [*cis*-$(NH_3)_2$Pt(desoxyguanosin)(desoxyguanosin-monophosphatase)] wurden mit potentiometrischen pH-Titrationen erstmals bestimmt.[39] Mit makrocyclischen, lipophilen Tetramin-Zink-Komplexen gelang eine selektive und effiziente Extraktion von Ir. haltigen Nucleosiden und Nucleotiden aus der wäßrigen in die organische Phase.[40] Die biologische Oxygenierung zum Abbau halogenierter Arene mit dem Eisenenzym Chlorbrenzcatechin-Dioxygenase wird durch den Fe-Komplex *(19)* als funktionelles Modell in Gleichung 3 nachgeahmt.[41] Für die DNA-Hydrolyse wurde Zirconium(IV) mit Aminoalkohol-Chelatliganden als funktionelles Modell für DNasen vorgestellt.[42] Für Cytochrom-c-Oxidasen wurden eine Reihe von Eisen-Kupfer-Strukturmodellen mit dem in *(20)* skizzierten Bauprinzip beschrieben. Dabei wurde z. B. auf eine Kupferumgebung aus drei Imidazolyl-Liganden[43] oder eine Oxobrücke zwischen Fe und Cu Wert gelegt.[44]

Distickstoffkomplexe und Stickstoff-Fixierung: Als Teilgebiet der Bioanorganischen Chemie sind Arbeiten zur Komplexierung und Aktivierung von Luftstickstoff und dessen schonender Umsetzung zu Ammoniak ein Dauerbrenner in der Koordinationschemie.[45-47]

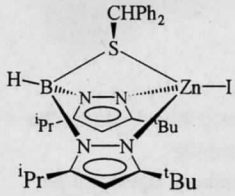


R = $CH_2(^tBu)$

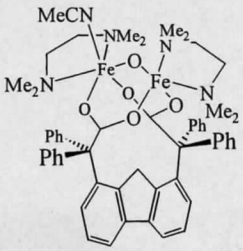
Strukturmodell für die aktive Form von Sojabohnen-Lipoxygenase-1 [33]



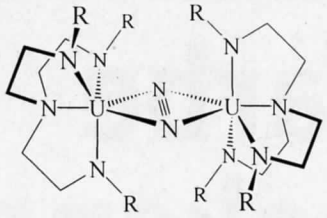
Funktionsmodell für Galactose-Oxidase [34] für ein Strukturmodell siehe auch Lit. [35]



Strukturmodell für Bakteriophage-T7-Lysozym, Bovin-5-aminolävulinat-Dehydratase und Peptid-Deformylase [36]

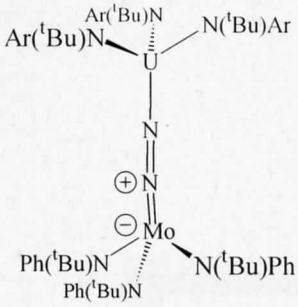


Strukturmodell für Hämerythrin [37]



(21)

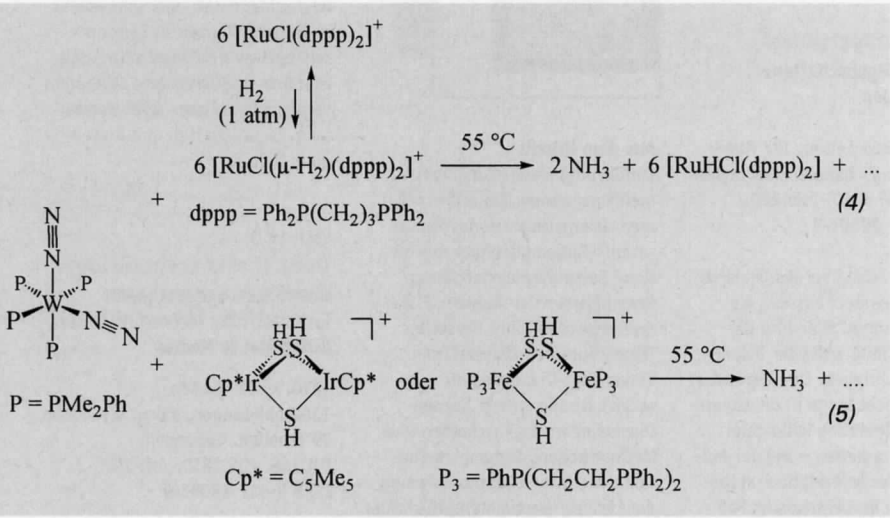
R = Si^tBuMe_2

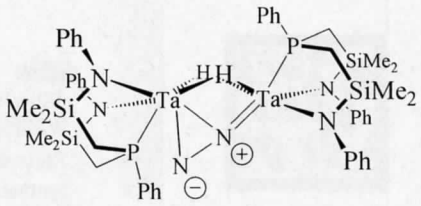


(22)

Ar = C_6H_3-3,5-Me_2

Abb. 1. Einige der im letzten Jahr synthetisierten funktionellen Modelle für aktive Zentren von Metalloenzymen.





(23)

Durch das Zusammenwirken zweier Metallkomplexe gelang die stöchiometrische Umwandlung von molekularem N_2 in NH_3 unter milden Bedingungen (Gleichung 4). Zunächst wurde molekularer Wasserstoff mit dem Komplex $[RuCl\{Ph_2P(CH_2)_3PPh_2\}_2]^+$ durch Bildung des H_2-Adduktes aktiviert. Dann wurde der bereits bekannte Komplex *cis*-$[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ zugesetzt und in 45 % Ausbeute Ammoniak erhalten.[48] Auch als Hydrosulfido-Ligand gebundener Wasserstoff kann zur Protonierung von koordiniertem N_2 in *cis*-$[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ verwendet werden (Gleichung 5). Mit den Hydrosulfido-verbrückten Komplexen $[Cp^*Ir(\mu\text{-}SH)_3IrCp^*]^+$ oder $[P_3Fe(\mu\text{-}SH)_3FeP_3]^+$ wurden so in 78 % bzw. 38 % Ausbeute NH_3 erhalten.[49] Für die Distickstoff-Aktivierung ist die verbrückende Side-on- oder End-on-Koordination von N_2 normalerweise besonders günstig. Mit dem zweikernigen Urankomplex *(21)* wurde ein erstes Beispiel einer Side-On-Koordination mit Actinoidzentren vorgestellt.[50] Allerdings führt diese μ_2-η^2:η^2-N_2-Anbindung bei Lanthanoiden und Actinoiden zu keiner Aktivierung (N-N-Bindungsverlängerung). Eine Erklärung dieser nichtaktivierenden Side-on-Koordination bei f-Metallen steht noch aus.[51] Inwieweit mit heterodinuclearen Uran/Molybdän-Distickstoffkomplexen wie *(22)* in Anlehnung an den analogen homodinuclearen Dimolybdänkomplex eine Spaltung der N-N-Bindung unter Bildung der Nitrido-Derivate gelingt, bleibt abzuwarten.[52] Dies gilt auch für den zweikernigen Tantalkomplex *(23)* mit neuer Side-on/End-on-Verbrückung des N_2-Liganden.[53] Am zweikernigen Calix[4]aren-Niobkomplex *(24)* mit verbrückender End-on-Koordination konnte jedenfalls die N-N-Bindungsspaltung zum dimeren Nitridokomplex *(25)* durch Reduktion mit Natriummetall durchgeführt werden (Gleichung 6).[54]

Komplexe als Katalysatoren

In einer Vielzahl organischer Synthesen w. über neue katalytische Anwendungen klassischer Komplexe berichtet. Einige Beispiele seien hier vorgestellt: Der Komplex $[Pd(MeCN)_2Cl_2] \cdot 6\ Ph_4PCl$ katalysiert die Heck-Kupplung von reaktionsträgeren Arylchloriden und -bromiden, die gegenüber den aktiveren Aryliodiden preiswerter sind, was das System für industrielle Anwendungen interessant machen dürfte.[55] Für die Heck-Kupplung von Aryliodiden und -bromiden mit Olefinen konnte gezeigt werden, daß Palladium(II)-dihalogenide mit chelatisierenden Diphosphanliganden entgegen landläufiger Meinung hervorragende Katalysatoren sind.[56]

Die oxidative Umwandlung von Methan in Methanol gelingt mit dem Dipyrimidinyl-Platinkomplex *(26)* in konzentrierter Schwefelsäure als Oxidations- und Lösungsmittel bei 200 °C mit hoher Ausbeute und Selektivität.[57]

Zirconiumhydrid auf Alumokieselgel führt zum Katalysatorsystem *(27)*, mit dem sowohl

der Abbau von Polyolefinen in kurzkettige Kohlenwasserstoffe als auch die Polymerisation von Ethen und Propen gelingen.[58]

Neue Olefin-Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Eisen oder Cobalt und aktiviert mit Methylalumoxan (MAO) wurden unabhängig von zwei Forschergruppen entdeckt (siehe dazu auch den vorhergehenden Trendbericht „Organometallchemie").[59,60] Die Aktivität der Arylimin-Chelatkomplexe *(28)* kann sich dabei mit der von etablierten Ziegler-Natta-Katalysatoren messen. Wird der sterische Anspruch der Arylringe in *(28)* etwas verringert, so gelangt man mit dem Eisenkomplex *(29)* zu einem Oligomerisationskatalysator mit dem aus Ethen lineare α-Olefine in hoher Aktivität erhalten werden können.[61]

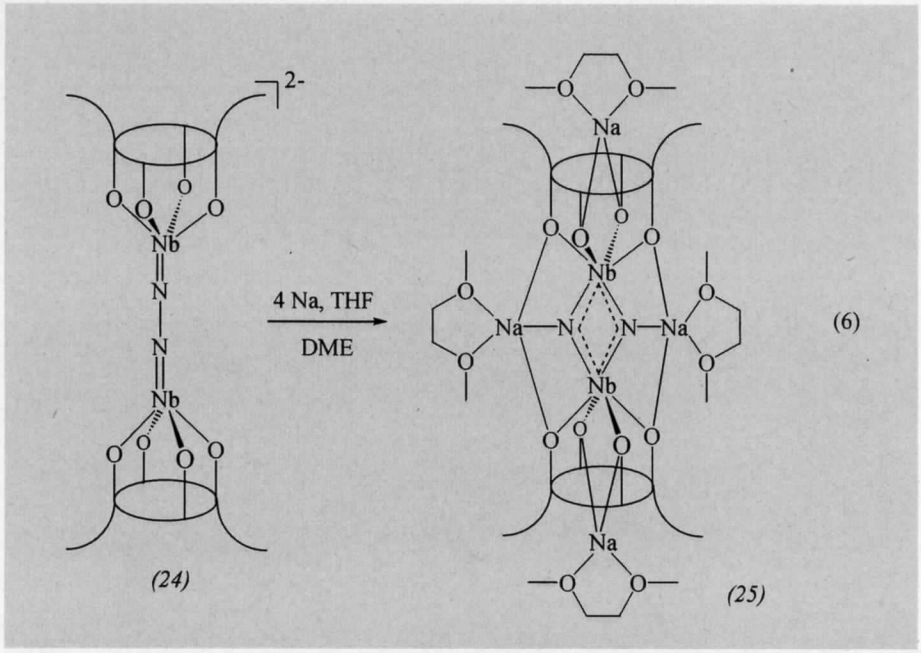
CO_2-Aktivierung mit Zink: Für die alternierende Copolymerisation von CO_2 und Epoxiden wurde ein Zinkkatalysator *(30)* vorgestellt und ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem das CO_2-Molekül in die Zink-Alkoxidsauerstoff-Bindung des Kettenendes inseriert. Mit dem derart erhaltenen Carbonat wird dann der Ring des Epoxids geöffnet (Gleichung 7).[62]

Asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen in Wasser oder in seiner Gegenwart gelingen mit den Übergangsmetallkomplexen *(31)* und *(32)*. Als Dienophile wurden 3-Alkenoyl-2-oxazolidinon-[63] bzw. 2-Pyridyl-2-propen-1-on-Bausteine[64] eingesetzt, bei denen die Heteroatome im Übergangszustand chelatisierend an das Übergangsmetall koordinieren. Durch die dabei erfolgende räumliche Abschirmung der C-C-Doppelbindung kann das Dien bevorzugt nur von einer Seite an das Dienophil herantreten (Gleichungen 8 und 9).

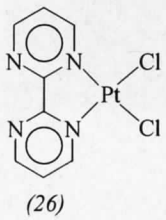
Der chirale Zirconiumkatalysator *(33)* katalysiert enantioselektiv die Strecker-Synthese von Aldiminen mit Bu_3SnCN zu α-Aminonitrilen.[65]

Metall-vermittelte Selbstorganisation und supramolekulare Aggregate – Makrocyclen, Käfige, Koordinationspolymere ...

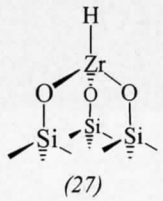
Neben der Bioanorganischen Chemie ist dieser Bereich wohl momentan das dynamischste Gebiet innerhalb der Komplexchemie, mit starken Überlappungen zur organischen, physikalischen und anorganischen Festkörperchemie. Die folgenden Beispiele sollen dies illustrieren:



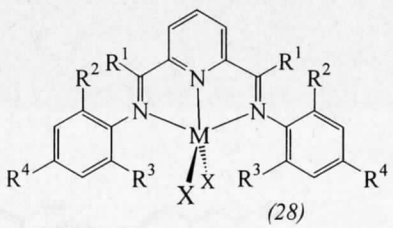
(24) *(25)* (6)



(26)

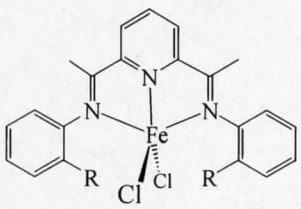


(27)



(28)

M = Fe, Co
X = Cl, Br, NO_3
R^1 = Me, H
R^2 = ^{i}Pr, Me
R^3 = ^{t}Bu, ^{i}Pr, Me, H
R^4 = Me, H

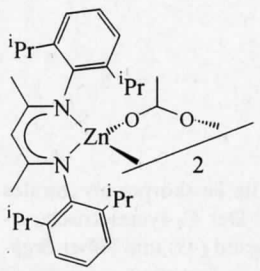


R = ^{i}Pr, Et, Me

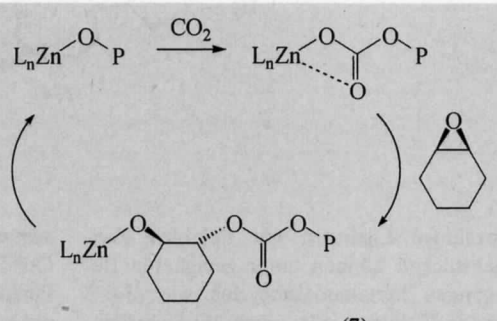
(29)

(28) $\xrightarrow[\text{Ethen}]{\text{MAO}}$ Polyethen

(29) $\xrightarrow[\text{Ethen}]{\text{MAO}}$ α-Olefine



(30)

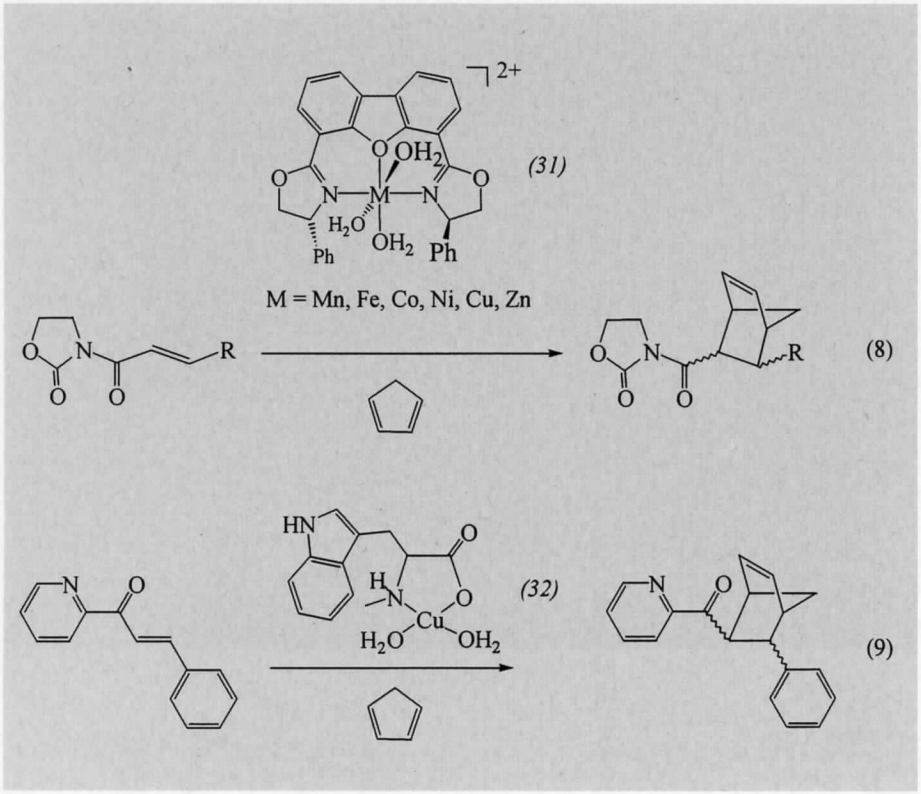


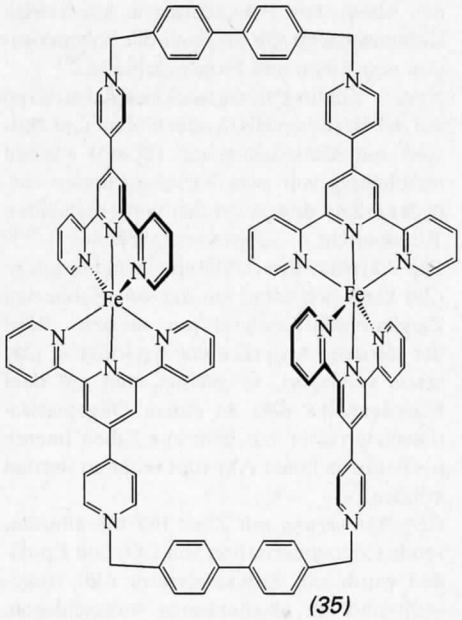
(7)

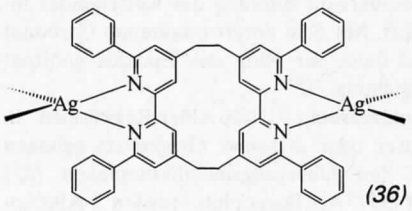
Universal Calibration, Triple Detection... Moderne GPC-Analytik von Polymeren

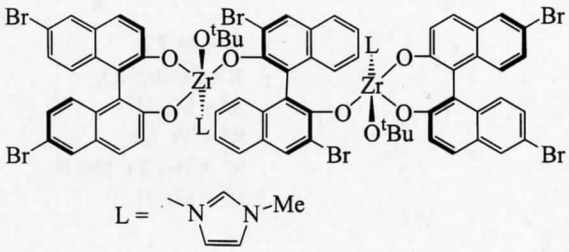
- Viskositäts-Detektoren in der GPC liefern wahre Molmassen und komplette Strukturinformationen.
- Dreifachdetektion (RI/UV, Viskosität, Lichtstreuung) ermöglicht eine vollständige Polymer-Analyse ohne Kalibrierung.
- Meß- und Auswertesoftware liefert anwenderorientierte Protokolle.

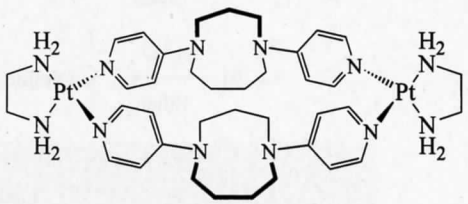
Informationen sind abrufbar.
Telefon (49) 72 44-55 100
Telefax (49) 72 44-70 65 54
Viscotek_Germany@compuserve.com
http://www.Viscotek.com
VISCOTEK











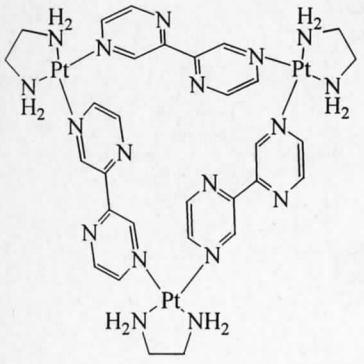
Exozähnige Liganden mit flexiblen Zwischenstücken können unter geeigneten Bedingungen Metallamakrocyclen wie *(34)*[66] und *(35)*[67] bilden oder auch 1D-Koordinationspolymere wie *(36)*.[68] Die Umsetzung von Pt^{II}-Ethylendiamin-Komplexen mit 2,2'-Bipyrazinliganden führt zum molekularen Dreieck *(37)*.[69] Aus Ketipinsäurediethylestern *(38)* werden mit Kupfer(II)-acetat dreikernige metallatopomere Coronate *(39)* erhalten, die gegenüber Alkali- oder Erdalkalimetall als Kronenether *(40)* fungieren oder mit ihnen zu Sandwichkomplexen *(41)* zusammengefügt werden können.[70] Tetraacetylethan, Dipyridylamin und Cobalt(II)-acetat ordnen sich im Festkörper als chirales Quadrat *(42)* an.[71] Der C_2-symmetrische α-Pinen/Bipyridin-Ligand *(43)* und Silber organisieren sich zu einem hexameren circularen Helicat in Form eines symmetrischen Sechsringes mit chiralem Hohlraum.[72] Zehn molekulare Komponenten — sechs Palladiumkomplexe und vier Tri(3-pyridyl)-1,3,5-triazin-Moleküle — bilden den ca. $3 \times 2 \times 2$ nm^3 großen Makrotricyclus *(44)*.[73] Ein ähnlicher Nanokäfig mit Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin kann bis zu vier *ortho*-Carboran- oder Adamantan-Moleküle in seinen Hohlraum aufnehmen.[74] In einer Eintopfsynthese wird aus $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ und Formaldehyd in Gegenwart von Cu^{2+} die molekulare „Dodecaaza-Schüssel" *(45a)* erhalten, die drei Kupfer(II)-Ionen mit einer μ_3-Oxo-Brücke aufnehmen kann *(45b)*.[75]

Aus der Reaktion des fünfkernigen Komplexes $[Ag_3\{Co(NH_2CH_2CH_2S\text{-}\mu)_3\}_2]$ mit Paraformaldehyd und Ammoniak erhält man den makrobicyclischen Käfig *(46)* mit zwei eingeschlossenen Cobalt(III)-Ionen.[76]

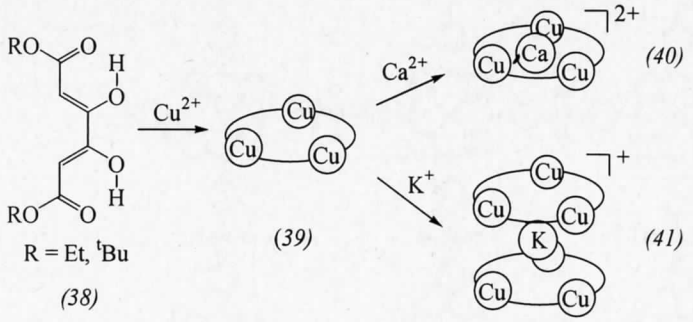
Ein würfelförmiger Käfig entsteht durch Zusammengeben von $[([9]aneS_3)Ru(DMSO)\,Cl_2]$ und 4,4'-Bipyridin in der korrekten Stöchiometrie von 8 (Ecken) : 12 (Kanten) (für $[9]aneS_3$ siehe Formel *(15)*).[77] Eine anio unterstützte Selbstorganisation mündete in die vier- und sechskernigen Käfigkomplexe *(47)*[78] bzw. *(48)*.[79]

4 + 4 + 1 leicht unterschiedliche Zink-Porphyrin-Einheiten und zwölf Palladiumionen ordnen sich zum 25 nm^2 großen Gitter *(49)* an.[80] Aus Tetrapyridylporphyrin und Mangan(III)-tetraphenylporphyrin, als $[Mn^{III}(tpp)]$-ClO_4, wird das 2D-Koordinationspolymer *(50)* aufgebaut, in dem 46 % des Kristallvolumens aus Kanälen besteht.[81] Kreuz- und antennenartige Aggregate aus bis zu 14 Porphyrinringen mit Nickelionen in den peripheren Ringen und Porphyrinatozink-Einheiten im Zentrum wurden als lichtsammelnde Komplexe beschrieben, die einen raschen Energietransfer von den äußeren Porphyrinringen auf die zentrale Diphorphyrineinheit zeigen.[82]

Das einfache Synthon $[PtCl_4]^{2-}$ ergibt mit 4,4'-H_2bipyridin[83] oder 1,4-H_2Diazabicyclooctan[84] über eine zweigabelige Wasserstoffbrücke *(51)* zu den Chloroliganden ein

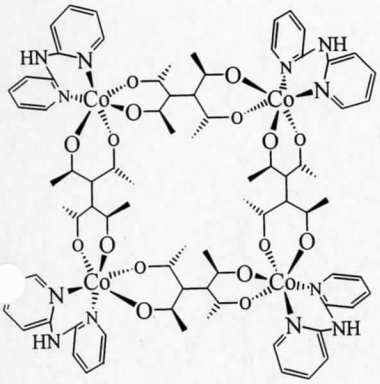


(37)

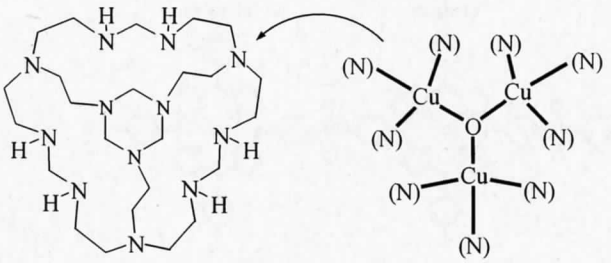


R = Et, ^{t}Bu

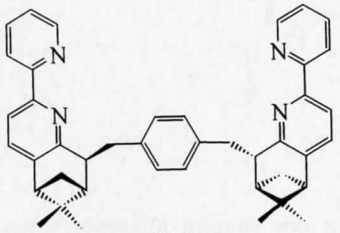
(38) (39) (40) (41)



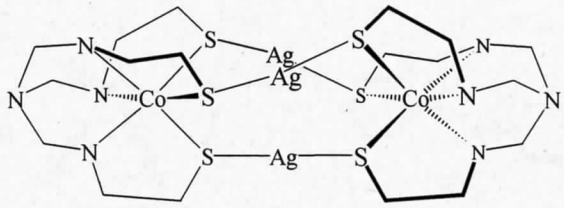
(42)



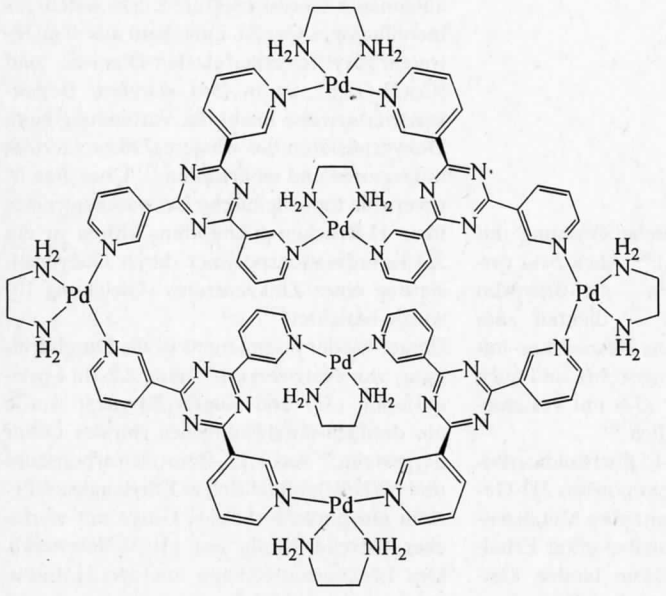
(45a) (45b)



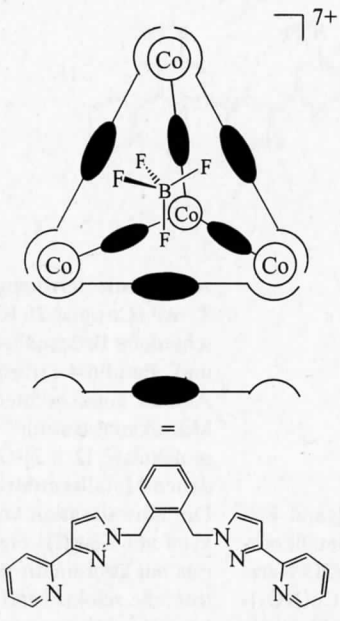
(43)



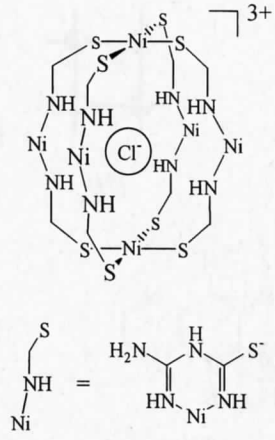
(46)



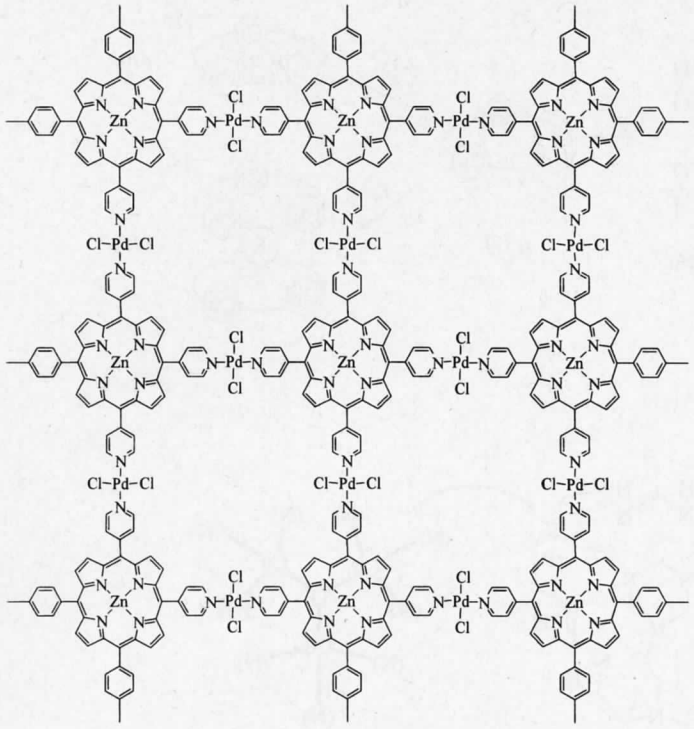
(44)



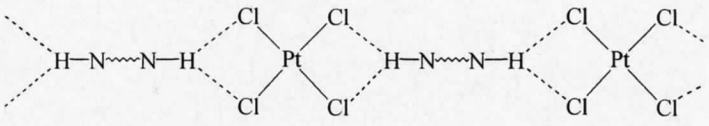
(47)



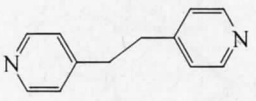
(48)



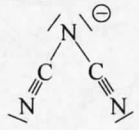
(49)



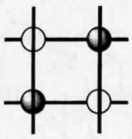
(51)



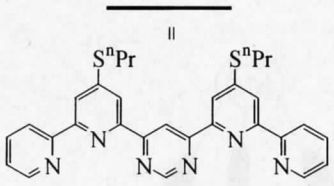
(52)

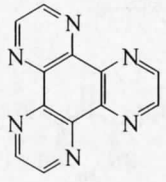


(53)



(54)

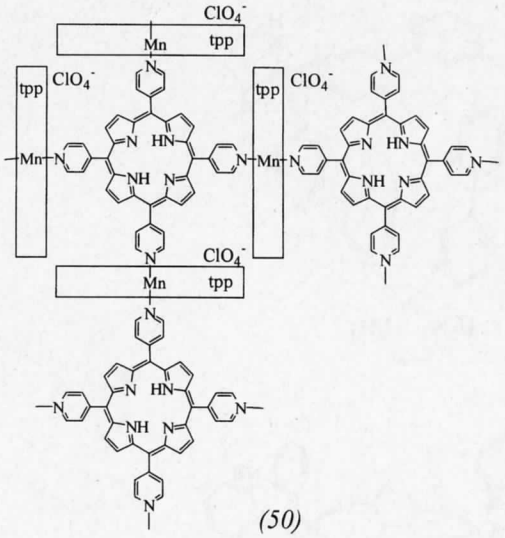




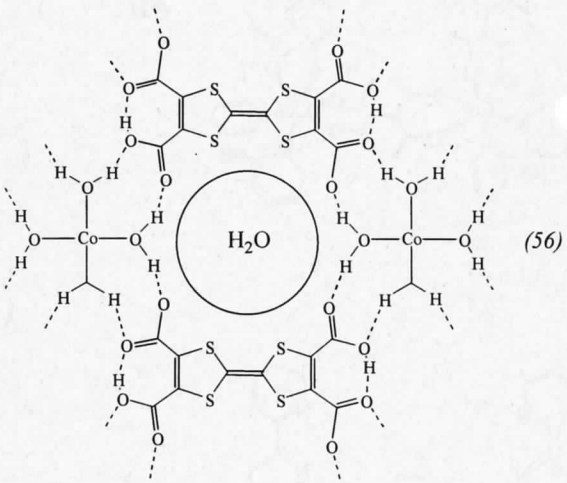
(55)

1D-Koordinationspolymer. Der Ligand 1,2-Bi(4-pyridyl)ethan *(52)* führt bei Metallkoordination nicht wie 4,4'-Bipyridin zu 2D-Netzwerken, sondern gibt mit $Cu(NO_3)_2$ ein 3D-Gitter, und zwar erstmals mit NbO-Architektur.[85] Die Rutil-artigen 3D-Netzwerke aus Dicyanamid *(53)* mit Co^{II} und Ni^{II} zeigen eine ferromagnetische Ordnung mit T_c = 9 (Co) und 20 K (Ni).[86] Auch zwei verschiedene Brückenliganden — 4,4'-Bipyridin und Pyridin-4-carboxylat — dienten zum Aufbau eines rechteckigen Netzwerkes mit Mikrokanalstruktur.[87] Umgekehrt sind auch molekulare [2 × 2]-Gitter *(54)* mit verschiedenen Metallzentren möglich.[88]

Die Kristallisation von 1,4-Dibenzoldicarboxylat mit Zink(II) ergibt ein poröses 3D-Gerüst mit koordinativ ungesättigten Metallzentren, die selektiv und reversibel unter Erhaltung der Wirtsstruktur Gäste binden können.[89] Unversehrt bleibt das Wirtsgitter auch, wenn die Nitromethan-Lösungsmittelmoleküle in den chiralen Mikroporen des 3D-Koordinationspolymers aus Ag^I und Hexaazatriphenylen *(55)* reversibel gegen H_2O ausgetauscht werden.[90] Neben den kovalenten Metall-Ligand-Netzwerken kennt man in großer Zahl auch über Wasserstoffbrücken aufgebaute Gerüststrukturen. Ein selteneres metallhaltiges Gerüst, aufgebaut aus dem Tetra(carboxyl)tetrathiafulvalen-Dianion und $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, ist in *(56)* skizziert. Bemerkenswerterweise bleibt die Verbindung beim Dehydratisieren des wassergefüllten Gerüsts mikroporös und einkristallin.[91] Über eine irreversible topochemische Umwandlung eines über H-Brücken-geknüpften Gitters in ein 3D-Koordinationspolymer durch Dehydratisierung eines Zinkzentrums (Gleichung 10) wurde berichtet.[92]



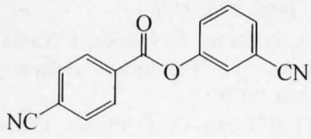
(50)



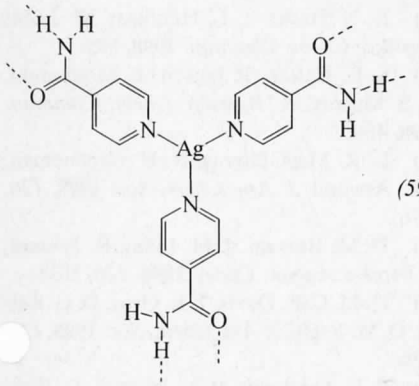
(56)

Immer wieder faszinierend ist die Durchdringung von Netzwerken.[93] Aus 1,2-Bi(4-pyridyl)ethin *(57)* und Kupfer(II)-nitrat wurde ein dreifach-durchdrungenes chirales Gitter hergestellt.[94] Aus 1,3,5-Benzoltricarbonsäure und $Ni(NO_3)_2$ bildet sich in Ethylenglycol/Pyridin ein poröses chirales Gitter mit vierfacher Durchdringung der (10,3)-Netzwerke. Das Lösungsmittel kann aus den Hohlräumen mit 16 Å Durchmesser ohne irreversiblen Zusammenbruch der Wirtstruktur ent-

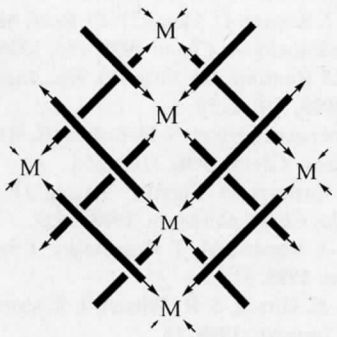
(57)

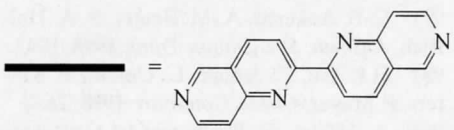


(58)



(59)





(60)

fernt werden.[95] Ebenfalls eine vierfach durchdrungene Struktur resultiert aus der Kristallisation von 3-Cyanphenyl-4-cyanbenzoat *(58)* mit Silber.[96] Isonicotinamid und Silber(I)-Ionen ergeben auf der Basis von dreifach koordinierten Metallzentren und Amid-Amid-Wasserstoffbrücken *(59)* ein zweifach durchdrungenes 3D-Gitter.[97] 2,2'-Bi-1,6-naphthyridin und M^{II}-Ionen bauen ein 2D-Koordinationspolymer mit etwa 16 × 16 Å großen Öffnungen auf. Jedes Gitterfenster wird dann gleich durch zwei der zueinander senkrecht angeordneten, symmetrieäquivalenten Netzebenen durchdrungen *(60)*.[98]

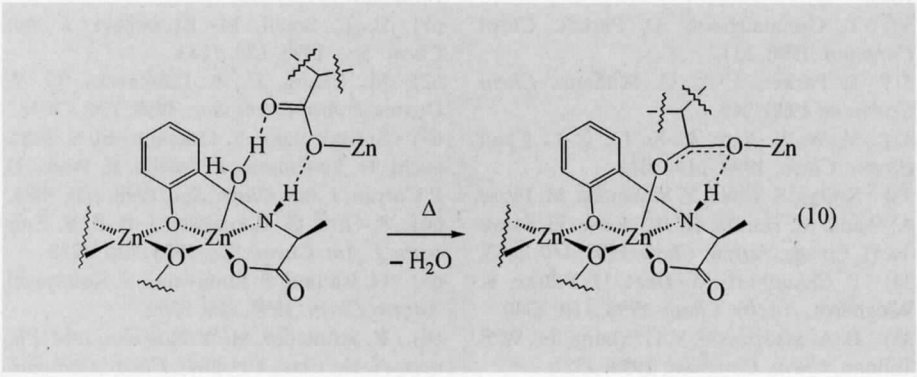
... und Cluster

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der bemerkenswerten anorganischen Cluster [keine M-C(O)-Bindungen] des letztes Jahres.

Christoph Janiak, Freiburg

Tabelle 1. Die Cluster des Jahres 1998.

Formel	Bemerkung	Lit.
$[(MoO_3)_{176}(H_2O)_{80}H_{32}]^{(2\pm2)-}$	Größenrekord, Ring mit Hohlraum von 2,3 nm Durchmesser	99)
$[(MoO_3)_{176}(H_2O)_{63}(MeOH)_{17}H_n]^{(32-n)-}$	siehe vorstehendes Beispiel, dazu H_2O-Methanol – Austausch an Clusteroberfläche	100)
$[Mo_{176}O_{496}(OH)_{32}(H_2O)_{80}]$	Größenrekord, Ring mit Hohlraum von ca. 3 nm Durchmesser	101)
$[Ag_{30}S_8(Se\mathit{t}Bu)_{14}(P\mathit{n}Pr_3)_8]$, $[Ag_{90}Se_{38}(Se\mathit{t}Bu)_{14}(PEt_3)_{22}]$ bis $[Ag_{172}Se_{40}(Se\mathit{n}Bu)_{92}(dppp)_4]$	Erweiterung der bekannten Ag-Se-Cluster, Einfluß des Phosphanschutzliganden auf die Struktur	102)
$[PPh_4]_2[Re_9Se_{11}Br_6]$	erstes Beispiel für Re_9-kondensierten Cluster	103)
$[Cd_8Cl\{SCH(CH_2CH_2)_2NHMe\}_{16}](ClO_4)_{15}$	hohe Ladung des Cd_8Cl-Clusterkerns von +15	104)



(10)

1) D. L. Clark, D. W. Keogh, P. D. Palmer, B. L. Scott, C. D. Tait, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 173.
2) A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Chem. Commun.* **1998**, 319.
3) J. Hanss, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 366.
4) W. E. Buschmann, A. M. Arif, J. S. Miller, **1998**, *110*, 813.
5) A. J. Blake, S. J. Hill, P. Hubberstey, *Chem. Commun.* **1998**, 1587.
6) K. Himmel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **1998**, 1205; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1183.
7) E. R. Humphrey, N. C. Harden, L. H. Rees, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3353.
8) J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 298.
9) G. B. Deacon, E. E. Delbridge, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2372.
10) V. Král, P. A. Gale, P. Anzenbacher, Jr., K. Jursiková, V. Lynch, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **1998**, 9.
11) N. Avarvari, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, *Science* **1998**, *280*, 1587.
12) D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 983.
13) M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1659.
14) N. Doslik, T. Sixt, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2521.
15) B. J. L. Royles, D. C. Sherrington, *Chem. Commun.* **1998**, 421.
16) I. A. Fallis, P. C. Griffiths, P. M. Griffiths, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, A. L. Winnington, *Chem. Commun.* **1998**, 665.
17) L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, L. Parodi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 838.
18) M. Ketterle, J. Fiedler, W. Kaim, *Chem. Commun.* **1998**, 1701.
19) S. Roche, L. J. Yellowless, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1429.
20) A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181.
21) N. K. Solanki, E. J. L. McInnes, F. E. Mabbs, S. Radojevic, M. McPartlin, N. Fee-

der, J. E. Davies, M. A. Halcrow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2344.
22) J. Zank, A. Schier, H. Schmidtbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 323.
23) T. Nakamura, T. Akutagawa, K. Honda, A. E. Underhill, A. T. Coomber, R. H. Friend, *Nature* **1998**, *394*, 159.
24) G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1430.
25) G. Aromi, J.-P. Claude, M. J. Knapp, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2977.
26) J. Zhang, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gütlich, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 676.
27) M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329.
28) E. Cariati, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem. Commun.* **1998**, 1623.
29) R. S. Dickins, T. Gunnlaugsson, D. Parker, R. D. Peacock, *Chem. Commun.* **1998**, 1643.
30) T. Gunnlaugsson, D. Parker, *Chem. Commun.* **1998**, 511.
31) T. Parker, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 245.
32) V. W.-W. Yam, C.-K. Li, C.-L. Chan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3041.
33) S. Ogo, S. Wada, Y. Watanabe, M. Iwase, A. Wada, M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2083.
34) P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2340.
35) B. A. Jazdzewski, V. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **1998**, 2521.
36) P. Ghosh, G. Parkin, *Chem. Commun.* **1998**, 413.
37) T. J. Mizoguchi, S. J. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11022.
38) H. Sun, H. Li, R. A. Weir, P. J. Sadler, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1622.
39) H. Sigel, B. Song, G. Oswald, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1053.
40) S. Aoki, Y. Honda, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10018.
41) T. Funabiki, T. Yamazaki, A. Fukui, T. Tanaka, S. Yoshida, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 397.
42) R. Ott, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2064.
43) F. Tani, Y. Matsumoto, Y. Tachi, T. Sasaki, Y. Naruta, *Chem. Commun.* **1998**, 1731.
44) H. V. Obias, G. P. F. van Strijdonck, D.-H. Lee, M. Ralle, N. J. Blackburn, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9696.
45) F. Tuczek, N. Lehnert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2780.
46) G. J. Leigh, *Science* **1998**, *279*, 506.
47) R. L. Rawls, *Chem. Eng. News* **1998**, *June 22*, 29.
48) Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, *279*, 540.
49) Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10559.
50) P. Roussel, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1070.
51) N. Kaltsoyannis, P. Scott, *Chem. Commun.* **1998**, 1665
52) A. L. Odom, P. L. Arnold, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5836.
53) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11024.
54) A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 437.
55) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 492.
56) B. L. Shaw, S. D. Perera, *Chem. Commun.* **1998**, 1863.
57) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560. Vergleiche dazu S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2298.
58) V. Dufaud, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 848.
59) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
60) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849.
61) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.
62) M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018.
63) S. Kanemasa, Y. Oderaotoshi, S. Sakaguchi, H. Yamamoto, J. Tanaka, E. Wada, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3074.
64) S. Otto, G. Boccaletti, J. B. F. N. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4238.
65) H. Ishitani, S. Komiyama, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3369.
66) R. Schneider, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **1998**, 1625.
67) E. C. Constable, E. Schofield, *Chem. Commun.* **1998**, 403.
68) C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rikkard, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 970.
69) R.-D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 128.
70) R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Kareth, V. Seitz, F. Hampel, D. Stalke, M. Teichert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 182.
71) Y. Zhang, S. Wang, G. D. Enright, S. R. Breeze, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9398.
72) O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 302.
73) M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2192.
74) T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3327.
75) M. P. Suh, M. Y. Han, J. H. Lee, K. S. Min, C. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3819.
76) T. Konno, K. Tokuda, K. Okamoto, *Chem. Commun.* **1998**, 1697.
77) S. Roche, C. Haslam, H. Adams, S. L. Heath, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1681.
78) J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, J. C. Jeffery, E. Psillakis, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1315.
79) R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1323.
80) C. M. Drain, F. Nifiatis, A. Vasenko, J. D. Batteas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2478.
81) R. Krishna Kumar, I. Goldberg, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3176.
82) A. Nakano, A. Osuka, I. Yamazaki, T. Yamazaki, Y. Nishimura, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3079.
83) G. R. Lewis, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1998**, 1873.
84) J. C. Marque Rivas, L. Brammer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4756.
85) K. N. Power, T. L. Hennigar, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1998**, 595.
86) S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun.* **1998**, 439.
87) L. R. MacGillivray, R. H. Groeneman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2676.
88) D. M. Bassani, J.-M. Lehn, K. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2534.
89) H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *1?* 2186.
90) B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2801.
91) C. J. Kepert, D. Hesek, P. D. Beer, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3335.
92) J. D. Ranford, J. J. Vittal, D. Wu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1159.
93) Übersichtsartikel: S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558.
94) L. Carlucci, G. Ciani, P. Macchi, D. M. Proserpio, *Chem. Commun.* **1998**, 1837.
95) C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1998**, 31.
96) K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **1998**, 13.
97) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1943.
98) H.P. Wu, C. Janiak, L. Uehlin, P. Klüfers, P. Mayer, *Chem. Commun.* **1998**, 2637.
99) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, C. Beugholt, P. Krögerle- C. Lu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1278.
100) A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtmann, C. Beugholt, *Chem. Commun.* **1998**, 1501.
101) C.-C. Jiang, Y.-G. Wei, Q. Liu, S.-W. Zhang, M.-C. Shao, Y.-Q. Tang, *Chem. Commun.* **1998**, 1937.
102) D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2784.
103) V. E. Fedorov, M. R. J. Elsegood, S. S. Yarovoi, Y. V. Mironov, *Chem. Commun.* **1998**, 1861.
104) P. Gonzàlez-Duarte, W. Clegg, I. Casals, J. Sola, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1260. ■