

Forschung, Wissenschaft

Anorganische Chemie: Von der Analyse zur Synthese*

Walter Schneider**

Laboratorium für anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Summary

Some aspects of basic inorganic chemistry are discussed from the point of view of coordination chemistry. Remarkable progress over the last two decades refers to molecular dynamics, kinetics and mechanism of reactions of complexes, structure and reactions of biologically relevant systems, organometallic compounds, quantum chemistry, effects of weak chemical bonding, synthetic methods based on matrix isolation. The space of compounds which could be isolated is densely populated, indicating some rather unrestricted variety with regard to composition. It is pointed out that the present situation is antisymmetric in a defined way to the situation when Boyle's postulate of chemical elements was going to penetrate into sciences. It is stressed that new principles are required which focus the numerous experimental and theoretical means on prospective aspects of basic research.

Der zweite Teil des Titels stammt von mir, der erste ist Gewohnheit. Ich möchte «Analyse» und «Synthese» im engeren und weiteren Sinne benützen. Analyse im engeren Sinne würde zum Beispiel die qualitativen und quantitativen Analysen betreffen, welche bei vielen unter Ihnen den wesentlichsten Berührungspunkt mit anorganischer Chemie dargestellt haben und welche vielleicht sogar Ihr Bild von der anorganischen Chemie geprägt haben. Die chemische Synthese hat in der vielgenannten Renaissance der anorganischen Chemie eine phänomenologische Expansion sondergleichen bewirkt.

Diese Expansion will verarbeitet sein, und Folgerungen aus der Verarbeitung müssen zur Synthese verschweisst

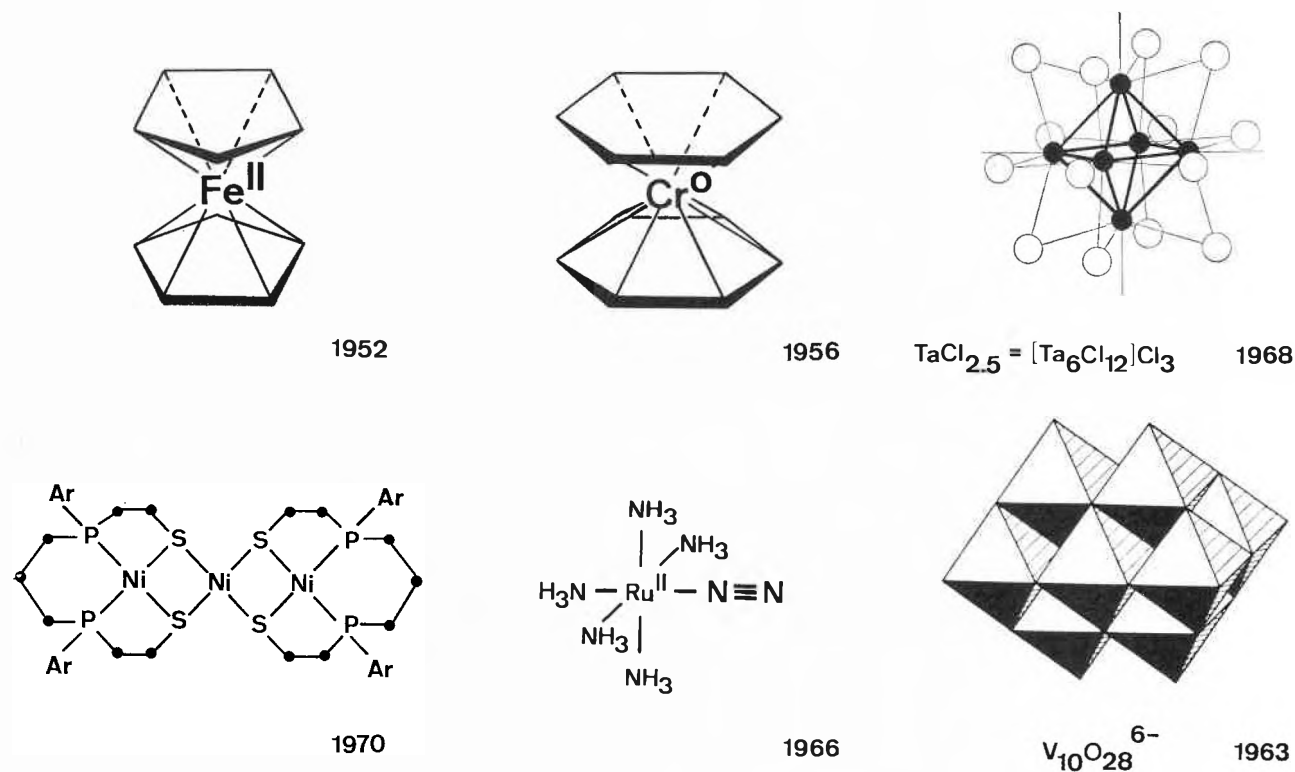


Abb. 1: Präparative Koordinationschemie nach 1950. Beispiele wichtiger Substanzklassen [1]: Metallocene, Halogenide mit Metallclustern, beschränkt Polynukleare mit weichen Liganden, Distickstoffkomplexe, polynukleare Oxokomplexe.

* Vortrag, der am Symposium zum Jubiläum 75 Jahre Schweizerische Chemische Gesellschaft am 26. März 1976 in Basel gehalten wurde

** Prof. Dr. W. Schneider, Laboratorium für anorganische Chemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

werden. Dies gilt besonders für die geographische Region Schweiz, in der mir die Gestaltung der Naissance wichtiger erscheint als der Gedanke an eine Renaissance.

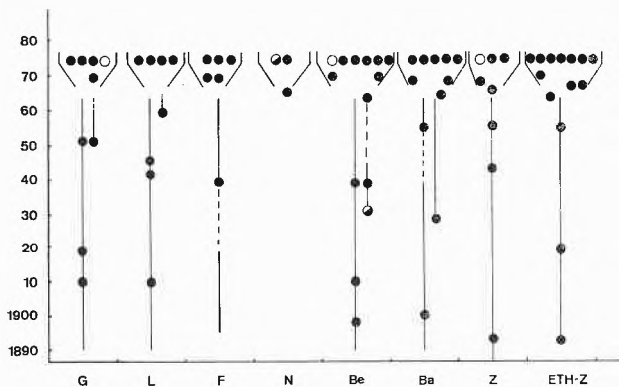


Abb. 2: Dozenten für anorganische Chemie (Professoren, P.D.) an schweizerischen Hochschulen seit ca. 1900.

Ich möchte hier versuchen, eine zeitgemässe Auffassung von anorganischer Chemie darzulegen und ihren Standort im Spiegel der Zukunft zu umreissen. An der Schwelle steht allerdings die Frage, ob die Entwicklungen der letzten Jahrzehnte überhaupt noch eine Identifikation als Anorganiker zulassen. «Anorganische Chemie ist alles, was Anorganiker interessiert!» Mit dieser Tautologie ging der Verfasser eines amerikanischen Lehrbuches zur Sache über [2].

Lassen Sie mich drei Postulate vorwegnehmen, die ich anschliessend erläutern möchte:

1. Anorganische Chemie ist im Kern Chemie aller Elemente im Zusammenhang, eine Chemie der Mitte und integraler Bestandteil der Chemie schlechthin.
2. Eine vernünftige Einschränkung für die geographische Region Schweiz liegt in der Identifikation von anorganischer Chemie mit Koordinationschemie der Metalle.
3. Das wichtigste offene Problem der anorganischen Chemie betrifft die Dimensionen des zugänglichen phänomenologischen Raumes.

Mit dem letzten Punkt möchte ich eine Frage beantworten, welche mir von einem Kollegen (H. B. B.) vor drei Jahren gestellt worden ist.

Im Rückblick: Klassische qualitative Analyse

Im Chemiestudium vor zwanzig Jahren lieferte die qualitative Analyse über die Trennungen und die Nachweisreaktionen die Erlebnisbasis für eine empirische Systematik der Metallchemie. Man lernte etwa in den Aufschlüssen, wie man beliebige Materialien der Erdkruste auflösen kann. Das bunte Durch- und Nebeneinander von thermodynamisch und kinetisch bedingten Ereignissen wurde hauptsächlich mit dem Massenwirkungsgesetz und durch eifriges Wiederholen bewältigt. Von der physikalischen Chemie kam etwas Theorie der Elektrolytlösungen hinein, viele Strukturen fehlten, aber Silberchlorid war ein lichtempfindlicher weisser Festkörper und kein hellgrünes Gas. Seltene Erden waren extrem selten, die Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe fehlten fast ausnahmslos,

das Wasser dominierte. Ich behaupte, dass es damals nicht attraktiv war, das Bewusstsein zu stärken, man hätte in einem Mineral ein Stück Umwelt in den Händen. Vielmehr wuchs der Wunsch, ins detaillierte molekulare Geschehen Einblick zu bekommen. Diesem Wunsch hat die Entwicklung entsprochen.

Die letzten zwanzig Jahre

Moleküldynamik, labile Zentren, Ligandersatz

Machen wir den Sprung nach heute anhand eines denkbar gut bekannten Metallkomplexes. Das Kupfer(II)-aquoion hat nicht nur jene Ära der Lösungchemie eingeleitet, die ein für allemal mit den Namen Bjerrum, Schwarzenbach und Sillén verknüpft bleiben wird. Dieser kleine Komplex eignet sich als Beispiel eines genuin enorm dynamischen Moleküls. In komprimierter, anschaulicher Form lautet heute der Rapport (Abb. 3): Die oktaedrische Form trifft nicht zu. Als

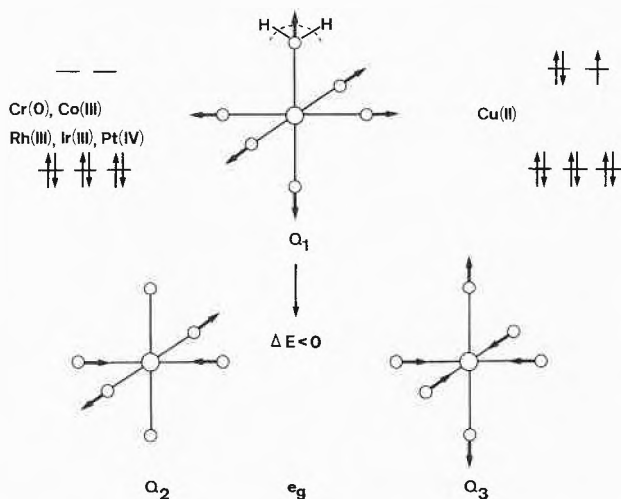


Abb. 3: Jahn-Teller-aktive Normalkoordinaten Q_2 , Q_3 eines oktaedrischen Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6$. Kontrast (oben links): Zentren mit Bevorzugung der oktaedrischen Ligandsphäre.

Folge der d^9 -Konfiguration ist eine spontane Verzerrung (d.h. axiale Dilatation bzw. Kompression) zwangsläufig. In der ersten Näherung sind die Jahn-Teller-aktiven Normalkoordinaten Q_2 und Q_3 entartet, und das System bewegt sich frei auf dem Muldenkreis des Sombrierpotentials (Abb. 4). Dabei wird also die oktaedrische Form permanent vermieden [3]. Die Muldentiefe beträgt etwa 8–10 kcal/Mol. Im Kupfer-aquoion der wässrigen Lösung beträgt die charakteristische Zeit für den Zyklus axiale Dilatation-Kompression ca. 10^{-11} Sekunden [4]. Das Aquoion kann fast keine Wackelbewegungen («tumbling») wie etwa ein Nickel(II)- oder Chrom(III)-aquoion vollziehen. Im Durchschnitt werden ungefähr 100 Zyklen durchlaufen, bis Wasseraustausch erfolgt. In gewissen festen Kupfer(II)-komplexsalzen kann der Übergang von der eingefrorenen Deformation zur dynamischen Situation mit thermoanalytischen und Röntgenmethoden ver-

folgt werden [5]. Die korrekte Abbildung des geschilderten Verhaltens ist nur im Rahmen der quantenmechanischen Molekülphysik möglich, und diese – und nur diese – gewährleistet das nacherzählte Bild. Jetzt haben wir den gewünschten Einblick! Das Bild fügt

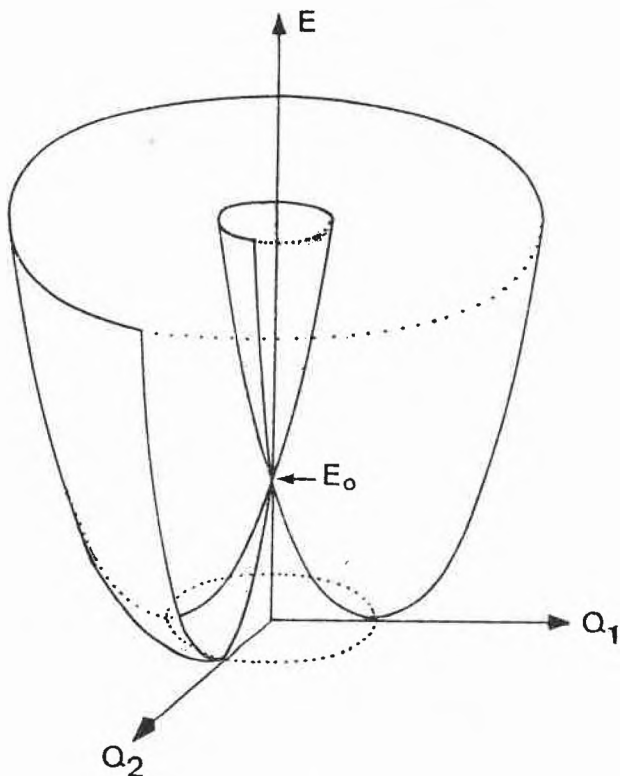


Abb. 4: Sombrero-Potential von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_6$ bei Entartung von Q_2 und Q_3 (siehe Abb. 3).

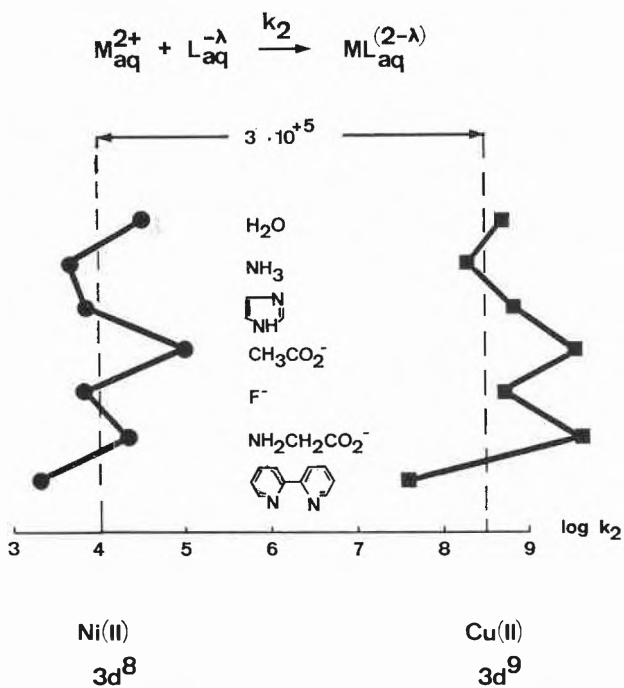


Abb. 5: Genuiner Labilitätsunterschied der Aquoionen $\text{Ni}_{\text{aq}}^{2+}$ und $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ bei Substitutionen von Wasser durch ein- und zweizählige Liganden [6].

sich nun sofort in die chemischen Ereignisse bzw. in Aussagen von Experimenten ein: Der Wasseraustausch von der ersten Sphäre zur Umgebung erfolgt innerhalb ca. 10^{-9} s, und entsprechend rasch sind Substitutionen von Wasser durch andere Liganden (Abb. 5) [6]. Dieser Unterschied zwischen $\text{Ni}_{\text{aq}}^{2+}$ und $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ ist somit Ausdruck der Konfigurationen d^8 ($S = 1$) und d^9 . In den letzten Jahren sind sehr viele Studien immer noch dem Problem gewidmet worden, wie sich im Einzelfall die Tendenz zur tetragonalen lokalen Umgebung in Cu(II)-Komplexen auswirke [7]. Das Absorptionsspektrum sagt darüber etwas aus. In Abb. 6 sind zwei Fälle von ausgeprägt quadratischen Chromophoren $\text{Cu}(\text{II})\text{N}_4$ angegeben. Im Tetraamminkomplex $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ der wässrigen Lösung ist CuN_4 weniger quadratisch als im Wirtsgitter $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Ts}_2$ [8] oder in den Komplexen $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ und $\text{Cu}(\text{tca})_2$ [9].

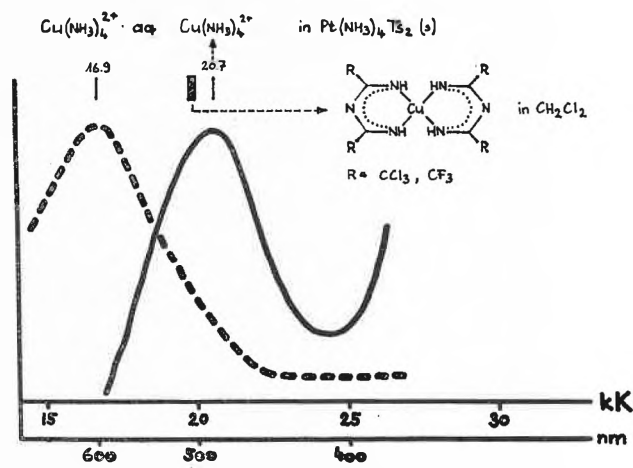


Abb. 6: Optische Spektren von ausgeprägt quadratischen Chromophoren $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ [8, 9].

Die Auswirkungen der partiell gefüllten d -Schalen sind viel tiefgreifender und spezifischer als jene der partiell gefüllten f -Schalen in den Lanthaniden, deren Chemie in den letzten 20 Jahren ebenfalls mit grösster Intensität bearbeitet worden ist [10]. Die einst legendäre Tren-

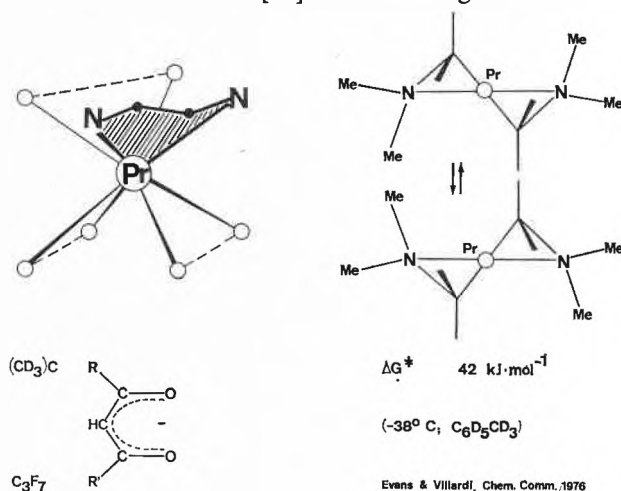


Abb. 7: Inversion des Chelatringes $\text{Pr}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ im Komplex $\text{Pr}(\text{fod})_3(\text{tmen})$; $\text{fod}^- = \text{OCCRCHCR}'\text{CO}^-$; $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_3$; $\text{R}' = \text{C}_3\text{F}_7$. Zit. [12].

nung ist schon lange kein Problem mehr. Bekanntlich ändern die chemischen Eigenschaften nicht drastisch, was räumliche Struktur und Stabilität von Ln(III)-Komplexen anbetrifft. Dies gilt etwa für die Aquoionen, deren Wasseraustauschgeschwindigkeit über die ganze Reihe hinweg innerhalb einer Größenordnung bleibt [11]. Wegen der hohen Koordinationszahlen und der fehlenden Einschränkungen bezüglich Koordinationsgeometrie seitens der Zentralionen sind die Lanthanidenkomplexe prädestiniert für das Studium subtiler Effekte in Mischkomplexen. Kürzlich wurde die Ringinversion von Chelatringen in Praseodymkomplexen mit der zentralen Einheit PrO_6N_2 studiert [12], dessen idealisierte Struktur in Abb. 7 angegeben ist. Die Ringinversion erfolgt bei -38°C mit einer Frequenz von $\text{ca. } 4 \cdot 10^{+3} \text{ s}^{-1}$ und somit wesentlich rascher als jene von Äthylendiamin in robusten Komplexen wie $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ und $\text{Rh}(\text{en})_3^{3+}$ [13]. Die Ringinversion führt nicht zum Molekül hinaus.

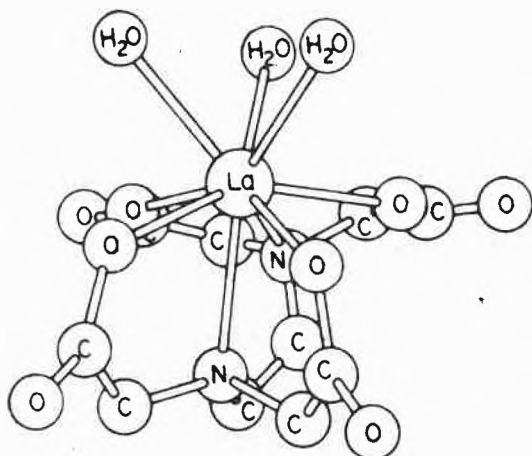


Abb. 8: Räumliche Struktur von $\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3^-$ nach Hoard [14].

Noch interessanter sind Auswirkungen gemischter Ligandhüllen auf den Ablauf von Reaktionen. Abb. 8 gibt die räumliche Struktur von $\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3^-$ [14]. Dieses Bild trifft auch hinreichend zu für die Komplexe $\text{Ln}(\text{TDTA})(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($\text{TDTA}^{4-} = \text{Trimethyldiamin-tetraacetat}$), welche Geier untersucht hat [15]. Die kinetischen Daten für den Ersatz von Wasser durch 8-Oxychinolin-5-sulfonat zeigen, dass die gemischte Ligandensphäre als ein Verstärker auf die Unterschiede von Glied zu Glied der Lanthanidenreihe wirkt. Über die ganze Reihe hinweg erreicht der Effekt den Faktor 10^{+4} in den Geschwindigkeitskonstanten (Abb. 9). Der eintretende Ligand OXS^{2-} kann somit erkennen, ob er auf La(III), Ce(III) ... Gd(III) ... oder Lu(III) stösst. Molecular Recognition! Wer Shift-Reagenzien einsetzt, sollte solche Phänomene kennen.

Metallporphyrine, Oberflächenreaktionen, anorganische Biochemie

Ligandeneinflüsse auf die Reaktivität eines Metallzentrums umfassen eine Kombination von sterischen,

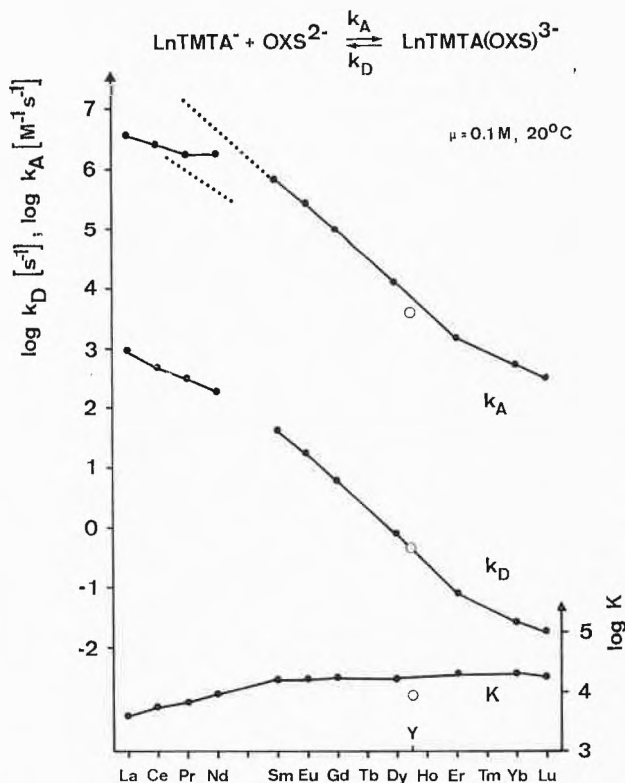


Abb. 9: Substitution von Wasser in Lanthanidenkomplexen $\text{Ln}(\text{TMTA})(\text{H}_2\text{O})_n^-$ durch 8-Oxychinolin-5-sulfonat (OXS^-) nach G. Geier [15]. Stabilitätskonstanten für Mischkomplexe (unterste Kurve), Geschwindigkeitskonstante der Bildung (oberste Kurve), Geschwindigkeitskonstante für Austritt von OXS^- (mittlere Kurve).

elektronischen und vibratorischen Effekten, die in allen Stadien einer Reaktion hervortreten können, also beispielsweise schon im ersten Stadium der Begegnung. Dieser Schritt ist ein äusserst wichtiger bei Enzym-Substrat-Komplexen. Porphyrine sind klein, gemessen an natürlichen Proteinen, aber schon recht gross, verglichen mit offenkettigen Liganden wie den klassischen Polyaminen en, den, tren, trien. Das gilt besonders für das von uns benützte Tetra-(N-methylpyridyl)-porphin (Abb. 10). Die Daten über die Kinetik von Metallein-

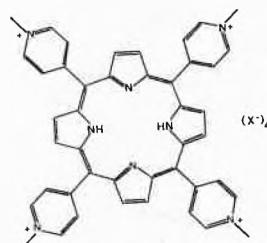


Abb. 10: Tetra-(N-methylpyridyl)-porphin (TMPyP)-kation.

bau [16] und Metallaustausch [17] zeigen klar, dass Solvations- und Assoziationsphänomene drastische Effekte ergeben können. Die Porphyrine interessieren aber ganz besonders von der sterischen Einschränkung her. Die Starrheit des planaren Skelettes darf allerdings nicht überschätzt werden, wie die kinetischen Daten einerseits [16] und die Kristallstruktur von protonierten

Desolvatation des oktaedrischen Komplexes. Kinetisch wirksame Komplexe von Ni(II) und Fe(III) sind in Abb. 14 und 15 angegeben. Die von Margerum [20] zur

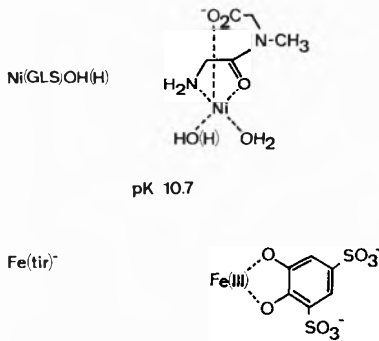


Abb. 15: Für relativ raschen Einbau von Ni(II) und Fe(III) geeignete Komplexe [16].

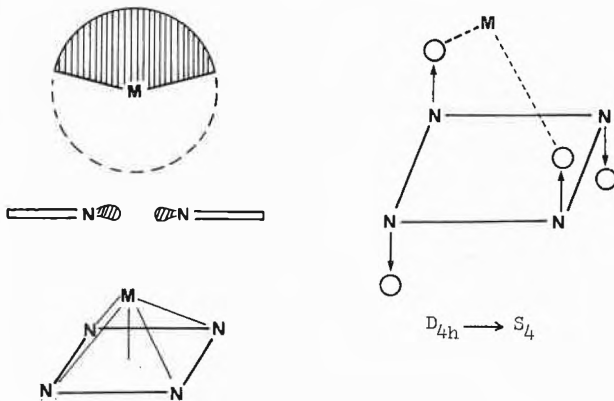


Abb. 16: Die Idee der multiplen koordinativen Entblössung von Metallkomplexen beim Einbau in Porphyrine (links) und deren Vermeidung dank Deformation des Porphyrinskelettes.

Diskussion gestellte Idee der multiplen Desolvatation (= simultaner Austritt von mindestens zwei Ligandgruppen) von Metallkomplexen als allgemeine Bedingung für den Eintritt von Metallionen in Porphyrine ist in Abb. 16 skizziert. Unsere Befunde [16] zeigen, dass die Substitution am Metallkomplex schrittweise erfolgen muss und die ersten entscheidenden Stufen die Deprotonierung einer NH-Gruppe des Porphyrins in Verbindung mit dem Austritt einer Ligandgruppe (in allen untersuchten Fällen H_2O) umfassen (Abb. 17). Auch bei Metallaustauschprozessen [17], wie z. B. $ZnP + Cu(II) \rightarrow CuP + Zn(II)$, wurde bei eindeutiger thermodynamischer Bevorzugung von CuP eine Breite der Ligandeffekte verifiziert, welche sich über den Faktor $\geq 10^5$ in zugeordneten Geschwindigkeitskonstanten erstreckt (Abb. 18). Im Zuge dieser Interpretation haben wir den Studien von Siegel [21] über Mischkomplexe von Cu(II) wertvolle Hinweise entnehmen können. Wir rücken aktuellen Prozessen in natürlichen Gewässern näher, wenn wir die Bildung von Metallporphyrinen an Oberflächen von Silikagel [22] bzw. Dolomit [23] erwähnen, die bei uns untersucht werden. Die homogene Lösungsreaktion von Fe^{3+} , $FeCl^{2+}$, $Fe_p(OH)_q^{3p-q}$ (Abb. 19) liefert selbst nach

Wochen keinen erfassbaren Umsatz, wogegen die Reaktion am Silikagel im Zeitbereich von Tagen abläuft. Schindler hat die Adsorption von Fe_{aq}^{3+} an Silikagel sorgfältig untersucht [24] und ist zum Schluss gekommen, dass Fe(III) ein- und zweizählig an deprotonierten Silanolgruppen koordiniert. Die erwähnte Bildung von Fe(III)P ist ein starkes Argument für diese Interpretation, denn die postulierten Oberflächenkomplexe weisen eine Verwandtschaft mit den instabilen Mononuklearen $FeOH^{2+}$ und $Fe(OH)_2^+$ in homogener Lösung auf, welche relativ rasch mit Porphyrin H_2P zu Fe(III)P reagieren sollten. Ein ganz wesentliches Motiv für unsere kinetischen Porphyrinstudien war es, die bekannten strukturellen, thermodynamischen und kinetisch-mechanistischen Daten der Lösungsschemie quasi-synthetisch auf katalytische Effekte hin auszunützen.

Mit den Metallporphyrinen sind wir mitten im Bereich der anorganischen Biochemie [25]. Wo immer ein Metall in biologisch relevanter Situation entdeckt wird, meistens zeigt sich eine Beziehung zu bekannten mononuklearen, beschränkt polynuklearen oder festen Komplexen. Rubredoxine [25,26] und Ferredoxine [25,27] sind gute Beispiele für Eisen im Bereich der Oxidationszahlen II bis III in einer angenähert tetraedrischen Umgebung von vier Ligandatomen Schwefel

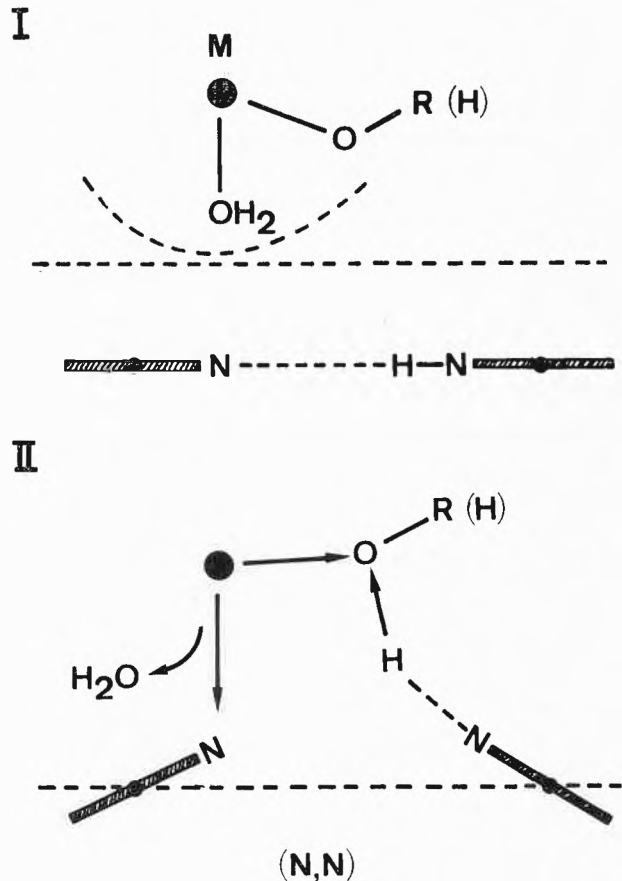


Abb. 17: Interpretation ligandkatalytischer Effekte als konzentrierter Prozess (Substitution/Protonenübertragung) am Metallkomplex [16].

(Abb.20). Es ist vorherzusagen, dass relativ geringe Schwankungen in Fe-S-Abständen die Barrieren zu Elektronübertragungsprozessen niedrig halten können.

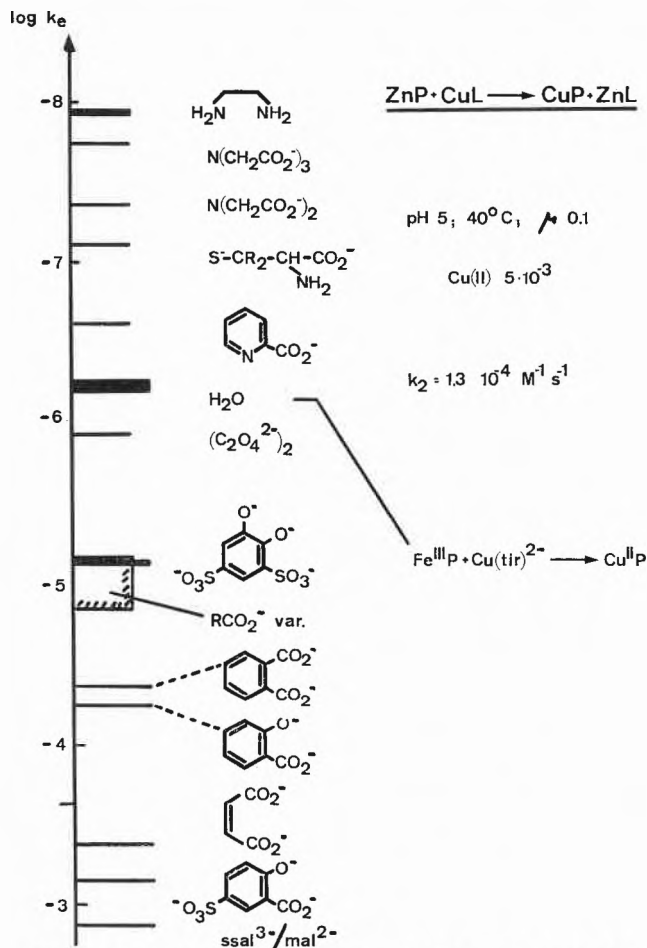


Abb. 18: Thermodynamisch erlaubter Metallaustausch ZnP + Cu(II) → CuP + Zn(II): Effekte der Ligandhülle von Cu(II) [17]. $k_e = [H_2P]^{-1} \cdot d[CuP]/dt$ unter annähernd vergleichbaren Verhältnissen.

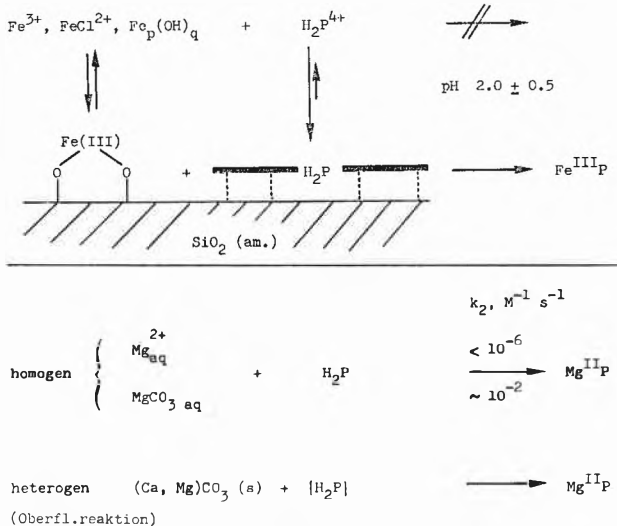


Abb. 19: Bildung von Fe^{III} (TMPyP) und Mg^{II} (TMPyP) an Oberflächen von Silikagel bzw. Dolomit [22, 23].

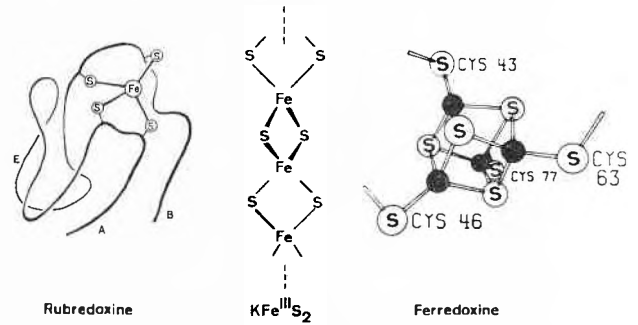


Abb. 20: Lokale Umgebungen FeS₄ in Rubredoxin [26], HiPIP [27] und KFeS₂ [28].

Damit ist auch die Funktion als Redoxkatalysatoren angedeutet. Ich möchte mich hier aber beschränken auf die strukturelle Beziehung zu einem alten Präparat KFeS₂, welches aus Eisen, Kaliumcarbonat und Schwefel im bis zur Rotglut aufgeheizten Porzellantiegel gewonnen wird [29]. Lokale Einheiten vom Typ Fe₄S₄(SR)₄ sind mittlerweile von Holm und Mitarbeitern präparativ in handlicher Form gewonnen worden als polynukleare Komplexe mit kleineren Mercaptidliganden [30]. Man könnte zahlreiche Festkörperausschnitte von Sulfiden und Oxiden nehmen und chemisch abschirmen als begrenzte Polynukleare. Das Problem der latenten Vielfalt tritt hier ganz offenkundig zutage. Wenn die Vielfalt sich bedrohlich auf-türmt, regt sich der Wunsch nach Kontraktion. Letzte Rückzugsstation sind die atomaren Systeme, die Einheiten an der Schwelle zur Chemie.

Atomare Systeme, Quantenchemie, schwache chemische Bindungseffekte

Vom Typus der Valenzelektronenkonfigurationen her sind die Metalle in fünf Gruppen einzuteilen (Abb. 21). Phänomenologische Charakteristika lassen sich angeben, welche eine Reihe von grundlegenden Tatsachen straffen [32]. Die Expansion der letzten Jahre hat viele solcher Charakteristika relativiert und gesprengt. Es ist interessant, dass alle Bücher, Lehrbücher und viele Vorlesungen auch heute noch ein Aufbauprinzip lehren, das den freien ungeladenen Atomen nachkomponiert ist. Jørgensen hat aber seit einiger Zeit klargestellt, dass die Beziehung zwischen metallischen Zentren in Komplexen und freien Metallionen enger und natürlicher ist [31]. Dies ist im Einklang mit spektroskopischer

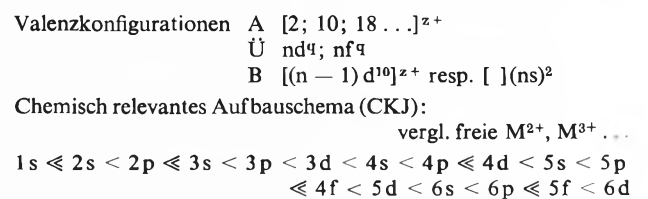


Abb. 21: Chemisch relevante Valenzkonfigurationen von Metallzentren und Aufbauschema [31].

schen Daten und quantenchemischen ab-initio-Berechnungen. Die ab-initio-Methoden setzen Moleküle aus Atomkernen und Elektronen zusammen, und es

zeigt sich dann, wie weit die Atome in Molekülen erhalten bleiben [31], ein Problem, zu dem die Photoelektronenspektroskopie, welche in der Schweiz in Jørgensen einen hervorragenden Betreuer hat, entscheidende experimentelle Daten liefert [33]. Die Abb. 22 gibt (Ausnahmen CrO_4^{2-} und MnO_4^-) alle Metallkomplexe wieder, welche nach ab-initio-Methoden

Quantenchemie: ab initio Methoden (≤ 1975)

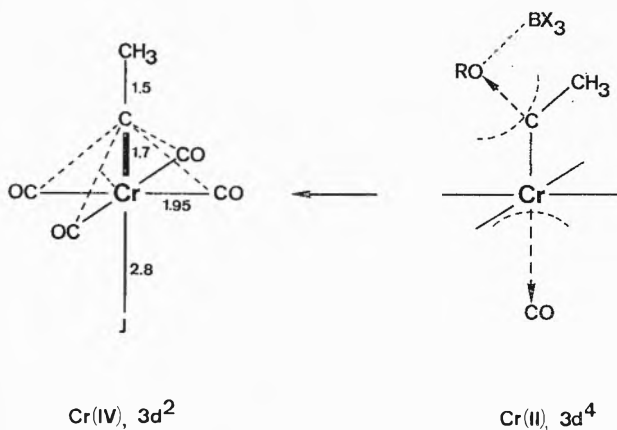
Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$\text{Cr}(\text{O}_2)_4^{3-}$	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	- CH_3	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	Co(acacen)	$\text{Ni}(\text{N}_2)_4$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$	- CN	$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$	" O_2	$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$	- Cl	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	" O_2CN	$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}$
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$			" $\text{O}_2(\text{im})$	NiF_6^{4-}
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$				$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$

$\text{Cu}(\text{II}) : \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}, n = 2, 4, 6$	$\text{Tc}(\text{VII}) : \text{TcH}_9^{2-}$
$\text{CuCl}_4^{2-}; \text{CuCl}_5^{3-}$	$\text{Ag}(\text{I}) : \text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$

Durch Kokondensation von $\text{M}(\text{g})$ mit $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_5\text{H}_6/\text{N}_2$ bei -196°C erhalten.

Abb. 22. Elektronenstruktur grosser Molekeln: Mittels ab-initio-Methoden behandelte Metallkomplexe [34].

behandelt worden sind. Es ist ein schöner Kontrapunkt zur phänomenologischen Breite der Koordinationschemie! Aber diese präparative Chemie auf dem Computer (hier das Pendant zum Kolben) ist von entscheidender Bedeutung als Test auf die Zuständigkeit der quantenmechanischen Molekülphysik. Letztere ist Stütze und weder Ursprung noch Ziel der Chemie! Die Abb. 22 dient uns zugleich als Hinweis auf die metallorganische Chemie, weil alle Ligandprototypen darin vertreten sind. Die umrandeten Komplexe sind präparativ u. a. aus Metallatomen und freien Liganden nach den Methoden der Matrixisolation bei tiefen Temperaturen dargestellt worden [35]. Eine der schönsten und instruktivsten Neuschöpfungen ist Fischers Carbin-komplex in Abb. 23 [36]. Er vereinigt ein Cr(IV) mit



Fischer et. al. 1973/75

Abb. 23: Der Carbin-komplex $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CCH}_3)\text{J}$ von Fischer [36].

einem einseitig vollständig deprotonierten Äthan und vier CO, während Iodid in loser Wechselwirkung die Koordinationshülle ergänzt. Die Synthese schliesst einen Alkoxidenzug ein (der zur Oxidation via Hydrid-elimination in Parallele gesetzt werden kann), und die CO-Elimination ist ein wichtiges Indiz für die Kohärenz der Einheit $\text{CH}_3\text{CCr}(\text{CO})_4^+$. Das wäre ein sehr schönes Beispiel für eine ab-initio-Berechnung in Verbindung mit Fragmentstudien auf dem Computer! Diese würden nämlich zeigen, ob eine Beziehung zu CrC^+ oder CrC^{2+} nachweisbar ist.

Das letzte spezielle Beispiel in unserem Exkurs führt uns über die Grenze der ab-initio-Methoden in statischen Systemen hinaus. Ganz schwache Effekte der chemischen Bindung werden in magnetischen Kopplungsphänomenen angedeutet. Als Beispiel dient uns ein trinuklearer Komplex (Abb. 24) aus einer Klasse von Verbindungen, welche in unserem Kreis dargestellt worden sind. Als endständige Einheiten können

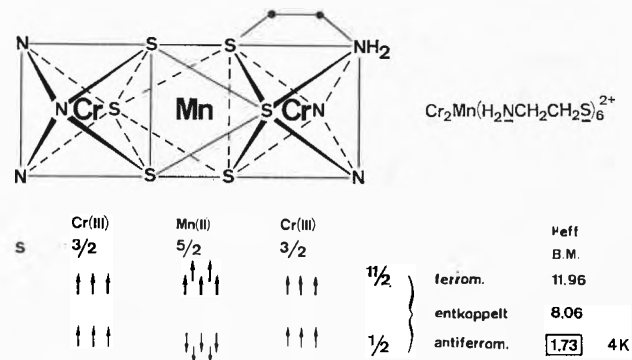


Abb. 24: Ein trinuklearer heterometallischer Komplex mit antiferromagnetischer Kopplung zwischen lokalen paramagnetischen Zentren mit «high spin»-Konfiguration [37].

$\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ns})_3$ [37], $\text{Co}^{\text{III}}(\text{ns})_3$ [38], $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{ns})_3$ [39] dienen, während Mn(II), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Cd(II) die lokalen Einheiten MS_6 ermöglichen. Die weitgehend entropiebedingte Stabilität (bezüglich der Mononuklearen), der aus Wasser [Co(III), Rh(III)] oder Acetonitril [Cr(III)] erhältlichen Trinuklearen, beruht nicht auf dem Energiegewinn durch die antiferromagnetische Kopplung, welche für Mn(II), Co(II), Ni(II) in den Vertretern des Typs Cr(III) M(II) Cr(III) verifiziert worden ist [37]. Im gezeigten Fall (Abb. 24) genügt die Raumtemperatur noch nicht für die Situation der Entkopplung. Die Intervallbreite von $S_{\text{min}} = 1/2$ bis $S_{\text{max}} = 11/2$ beträgt ca. 800 cm^{-1} . Wir befinden uns hier in einem für die Festkörperphysik charakteristischen Problembereich. Für die Chemie ist die nachgewiesene Wechselwirkung in erster Linie ein wichtiges Strukturindiz.

Der skeptische Chemiker: Eine Forderung

Man sollte die nunmehr zur Genüge angetönte Vielschichtigkeit und Vielfältigkeit der Koordinationschemie noch viel radikaler profilieren und in Gedanken

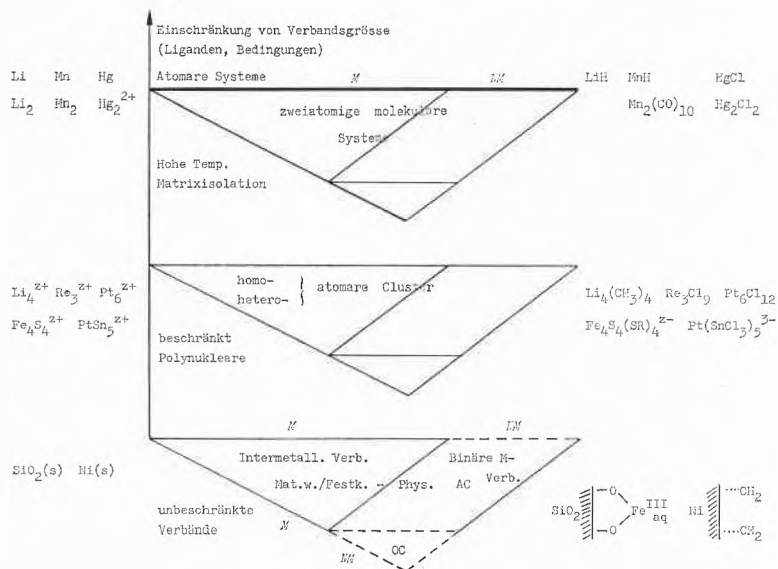


Abb. 25: Die Mannigfaltigkeit von Koordinationsverbindungen unter dem Gesichtspunkt der Dimensionen von Quasizentren (Cluster, Polynukleare) und der Verbandsgröße.

zur Grenze vorstossen. Mit Abb. 25 soll nur ein vordergründiger Aspekt herausgegriffen werden, d. h. der unendliche Raum potentiell erfassbarer Gebilde – und hier möchte ich die Matrixisolation zur Erfassung ausdrücklich einschliessen! – soll lose angedeutet werden. Im untersten Teil sind die intermetallischen Verbindungen (Matrixfläche MM) markiert, eine Domäne der Materialwissenschaften und der Festkörperphysik. Am oberen Ende endet die chemisch relevante Zone mit den zweiatomigen Gebilden, homoatomaren und heteroatomaren, wobei die Ladung offenbleiben soll. Nur eine Minderheit dieser zweiatomigen Molekeln ist instabil ($T \rightarrow OK$) bezüglich den atomaren Komponenten. Beim Übergang zwischen den Endflächen in Abb. 25 würde nun die ganze Vielfalt der intermetallischen Verbindungen einerseits und der Feststoffe (MN) andererseits sukzessive über Ausdehnung der Quasi-Zentren (Cluster)-Bereiche aufgebaut. Die asymptotische Grenze ist der Festkörper mit chemisorbierten Liganden.

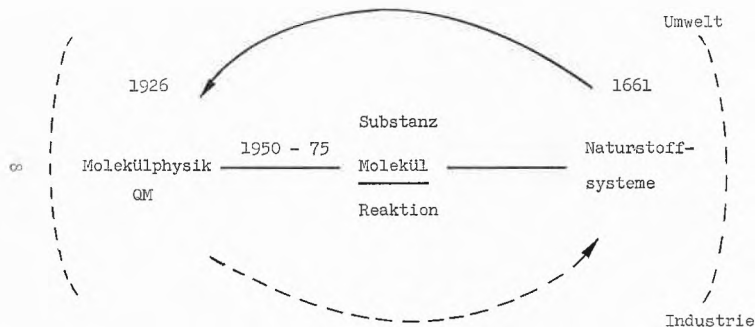


Abb. 26: Situation der «molekularen Mitte» und Richtungen historischer Entwicklungen.

Anorganiker sein heisst zumindest, diese versteckte Unendlichkeit aushalten! Das Bild ist aber vor allem als Anregung von aktuellem und richtungweisendem Wert.

Der individuelle Chemiker – und es gibt kein Ausweichen – muss trivialerweise eine Selektion in diesem Raume herstellen. Es scheint mir andererseits heute unmöglich, das differentielle Volumenelement in diesem Raum isoliert zu betrachten. Ein Blick auf die Situation in historischem Rahmen (Abb. 26) führt zu meiner Antwort auf die Frage nach dem grössten Problem der anorganischen Chemie. 1661 ist ein gutes Jahr im Zusammenhang mit unseren Betrachtungen, weil es die Herausgabe des Buches "The sceptical chemist" von Boyle betrifft. Die Alchemisten verharrten in der beharrlichen Ruhe der nie vor dem Nichtvollziehbaren Aufgebenden, und sie schlossen sich ein und ab, und in der Abgeschlossenheit vergassen sie wahrscheinlich, was sie eigentlich gesucht hatten. Das Prinzip des chemischen Elementes leitete jene ungebrochene dynamische Phase ein, welche über Substanz, Molekül bis zur Grenze der Chemie, nämlich zum Atomkern und zur Quantenmechanik der Elektronenhüllen führte. Die grundlegenden Gesetze sind freigelegt, eine Erkenntnisjagd ist zu Ende! *Es ist frappant: Eine historische Periode weist Anfang und Ende von einer verblüffenden Antisymmetrie auf. Der Anfang: Die Unendlichkeit des Unerkannten und Unmöglichen; das Ende: Die Unendlichkeit des Vollziehbaren und der Bestätigung von physikalischen Gesetzen.* Ein Verharren in dieser Phase wäre die wirkliche Gefahr, welche sich vor uns aufbauen könnte. Durch das Fenster der koordinationschemischen Vielfalt zeichnet sich unvermeidlich ab, dass neue, ausrichtende, einschränkende Prinzipien erforderlich sind, welche die Funktion der Boyleschen Elemente übernehmen. Das grösste Problem der anorganischen Chemie ist somit das Problem der Chemie im Bereich des Grundlagenzentrums, d. h. jenes Keimes, der sich beim Wachsen in anorganische, organische und physikalische Chemie aufgespalten hat: Die Suche nach neuen «Elementen». Solche vorzustellen wäre die ultima ratio der Synthese nach der Analyse. Ich möchte mir aber jetzt eine radikale Bescheidung auferlegen. Nur zwei Bemerkungen: Zunächst ist es klar, dass gerade in unserer Gegend ein uneingeschränktes Ja zur Naturstoffchemie im wirklichen und uneingeschränkten Sinne selbstverständlich sein muss. Und zweitens: In der geschilderten Situation werden Substanz, Molekül und Reaktionen zu einer Mitte, welche Beziehungen nach links und rechts (Abb. 26) herstellt. Sie werden aber erst richtig zur Mitte, wenn auch ein Drittes, die Sinngebung der Chemie, zur Sprache kommt. Nun steht ja Chemie nicht zur Debatte, sondern der Chemiker in seiner Haltung in der heutigen Situation! Ich möchte jetzt das Bild (Abb. 26) nicht ausschöpfen. Lieber möchte ich zum Schluss drei Molekülsysteme vorführen, welche in meinem eigenen Arbeitskreis die Mitte repräsentieren sollen.

Epilog: Normalwissenschaftliches Lagerfeuer

Das erste Beispiel betrifft Reduktionen mit aktiviertem Cu(I) [40]. Wenn Cu(I) in Kontakt mit einem macrocyclischen Liganden wie 1,7-CT von Curtis [41] gerät, so wird es drastisch reduzierender, was sich in der spontanen Disproportionierung äussert (Abb. 27). Wenn die Reaktion mit einem Substrat hinreichend rasch verläuft, geht Cu(I) quantitativ in den stabilen Cu(II)-Komplex über. Substrate mit solchen Eigenschaften sind z. B. aromatische Nitroverbindungen und Chinone. Interessanterweise bildet sich via Cu(I) nicht derselbe Cu(II)-Komplex wie mit Cu(II) selbst. Im letzteren Falle wird in rascher Reaktion ein blauer Komplex gebildet, der erst nach einer vorübergehenden Deprotonierung einer Iminogruppe in einen roten übergeht [42]. Der rote Komplex bildet sich jedoch

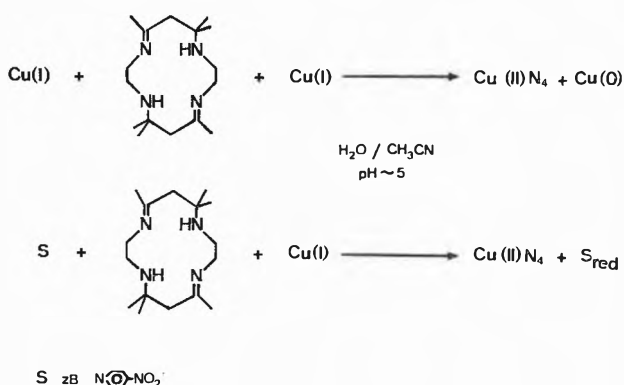


Abb. 27: Prinzip der Reduktion mit aktiviertem Cu(I) [40].

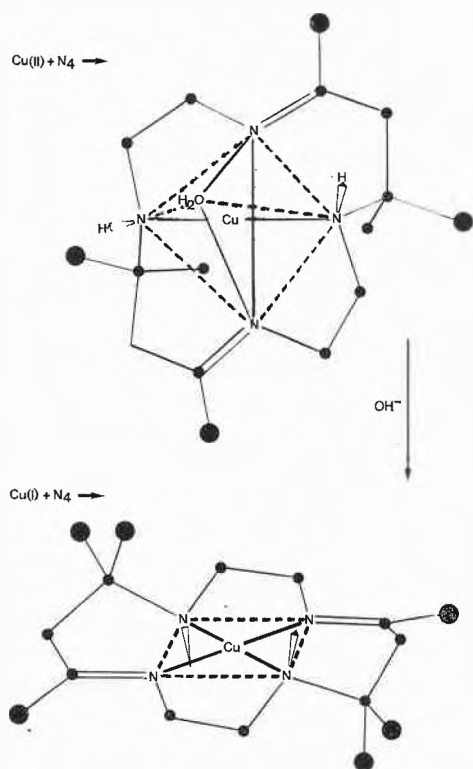


Abb. 28: Direkter und indirekter Weg von Cu(I) resp. Cu(II) zum roten Komplex Cu(1,7-CT) [40].

von Cu(I) aus unmittelbar im Zuge des Elektronüberganges zum Substrat (Abb. 28). Das geschilderte System beinhaltet somit Probleme der Elektronübertragungsmechanismen, der induzierten Reaktivität von koordinierten Liganden (Isomerisierung des macrocyclischen Liganden) und der Selektivität von Reduktionen organischer Substrate.

Das zweite Beispiel betrifft einen von Kasahara [43] erstmals dargestellten Pd(II)-Komplex mit zweizählig koordiniertem Phenylpyridin, auf den uns Herr Jørgensen aufmerksam machte (Abb. 29). Der Diaquo-komplex muss längere Abstände Pd-O aufweisen als das planare Tetraquoion, weil der pK -Wert ca. 6 des ersteren rund 5 Einheiten höher ist als für $\text{Pd}^{2+}_{\text{aq}}$ [44]. In organischen Lösungsmitteln kann z. B. ein Diolefin wie Cyclooctadien(1,5) koordinieren, was Chatt, Vallarino und Venanzi [45] schon vor zwanzig Jahren für Chlorokomplexe von Pd(II) gezeigt haben. Herr Roulet beschrieb kürzlich Reaktionen von Norbornadien in $\text{PdCl}_2(\text{nbd})$ [46]. Wir interessieren uns u. a. für die

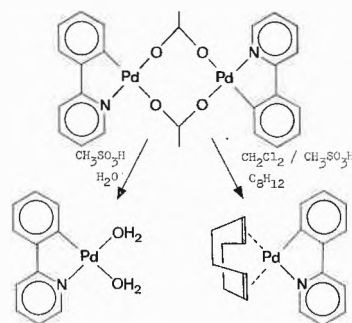


Abb. 29: Komplexe mit der Einheit $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N})^+$ [43, 47].

besonderen Wirkungen des zweizähligen N,C-Liganden im Zusammenhang mit koordinierten Olefinen. Damit halten wir Kontakt mit einem engen Gebiet, welches anderweitig seit langem intensiv bearbeitet wird [47, 48].

Zuletzt noch eine Berührung zum Rubredoxin-/Ferredoxin-Problemkreis. Unsere verallgemeinerte Frage zielt auf die Koexistenz von Mercaptid und Sulfid mit anderen Liganden in mono- und polynuklearen Eisen(III)-Komplexen. Im Komplex mit dem vierzähligen N_2O_2 -Liganden "salen" (Abb. 30) lässt sich ein fünfter O-Ligand wie CH_3OH bzw. Cl^- nur durch Diäthylthiocarbamat (dtc^-) ersetzen, während mit Alkylmercaptanen Reduktion zum Fe(II) eintritt und zweizähliges Äthylendithiol noch partielle Umwandlung in reine Thiolatkomplexe bewirkt. Der Komplex $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{dtc})$ sollte unserer Erwartung nach mononuklear sein, weil nur eine kaum messbare magnetische Kopplung gegen 78 K gemessen wird [49]. Diese Arbeiten sehen wir in einem losen grösseren Zusammenhang mit Studien über Hydroxo-/oxokomplexe [50], deren Umwandlung in Thiokomplexe von Fe(II, III) ein attraktives Problem ist, das sogar etwas geochemischen Umweltbezug hat. Magnetische Kopplung, Ligandsubstitution, Elektronübertragungsmechanismen

können recht umweltfreundliche Ereignisse sein. Ich meine, dass Moleküle gesund sind, welche zu Gedanken über die beiden Unendlichkeiten (Abb. 26), die Sinngebung in der Chemie, und über alte und neue Elemente einladen.

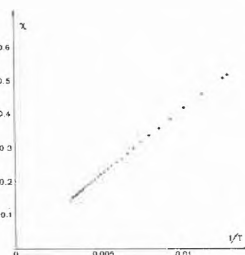
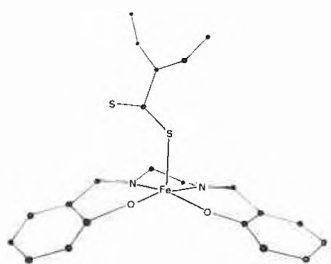
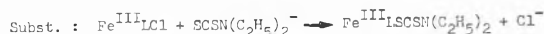
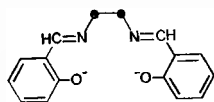
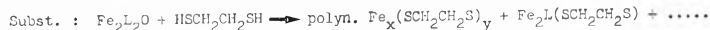


Abb. 30: Umsetzungen von $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})^+$ mit S-Liganden; magnetische Suszeptibilität von $\text{Fe}(\text{salen})(\text{dtc})$ und Strukturhypothese [49]. $\text{dtc}^- = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2^-$.



Literaturverzeichnis

- 1 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{TaCl}_{2.5}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^+$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$: siehe z.B. Cotton und Wilkinson: Anorganische Chemie, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1974; $\text{Ni}_3(\text{SPPS})_2^{2+}$: W. Marty und G. Schwarzenbach: unveröffentlichte Arbeiten; W. Marty: Diss. Nr. 4572, ETHZ 1970.
- 2 J.E. Huheey: Inorganic Chemistry, Harper & Row, New York 1972, S.1.
- 3 M.D. Sturge: Solid State Physics 20 (1967) 91.
- 4 R. Poupko und Z. Luz: J. Chem. Phys. 57 (1972) 3311.
- 5 E. Dubler, J.P. Matthieu und H.R. Oswald: Thermal Analysis, Ed. I. Buzas, Proc. 4 Int. Conf. Therm. Anal., Vol. 1, 377, Budapest 1974, Akad. Kiado, Budapest 1975.
- 6 R. Wilkins: The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes, Kap. 4, Allyn & Bacon, Boston 1974.
- 7 B.J. Hathaway: Struct. Bonding 14 (1973) 49; D.W. Smith: ibid. 12 (1972) 49.
- 8 W. Schneider und P. Baccini: Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1955.
- 9 W. Schneider und H. Tschudin: unveröffentlichte Arbeiten; H. Tschudin: Diss. Nr. 3920, ETHZ 1966.
- 10 C.K. Jørgensen, E.C. Baker, G.W. Halstead, K.N. Raymond und S.P. Sinha: Struct. Bonding 25 (1976) 1-149 und dort zitierte Literatur.
- 11 G. Geier: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69 (1965) 617.
- 12 D.F. Evans und G.C. de Villardi: Chem. Comm. (1976) 7.
- 13 J.R. Gollgoly, C.J. Hawkins und J.K. Beattie: Inorg. Chem. 10 (1971) 317.
- 14 M.D. Lind, B. Lee und J.L. Hoard: J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 1612.
- 15 G. Geier, M. Furrer und R. Gehrig: Proc. 16 ICCS, contrib. 3.28, Dublin 1974.
- 16 W. Schneider: Struct. Bonding 23 (1975) 123.
- 17 A. Schoder: Diss. Nr. 5491, ETHZ 1975; W. Schneider: in "The Nature of Seawater", Dahlem Workshop Report, p. 375, Dahlem Konferenzen, Berlin 1975.
- 18 E.B. Fleischer: Accounts Chem. Res. 3 (1970) 105.
- 19 A. Kaneda und A.E. Martell: J. Coord. Chem. 4 (1975) 137.
- 20 D.K. Cabiness und D.W. Margerum: J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 2151.
- 21 H. Sigel: Metal Ions in Biol. Systems 2 (1973) 63.
- 22 W. Schneider und U. Berner: unveröffentlichte Arbeiten.
- 23 W. Schneider und F. Funk: unveröffentlichte Arbeiten.
- 24 P.W. Schindler: J. Colloid Interface Sci. 45 (1975).
- 25 G.L. Eichhorn: Ed. Inorg. Biochemistry 1, 2, Elsevier, Amsterdam 1973.
- 26 K.D. Watenpaugh, L.C. Sieker, J.R. Herriott und L.H. Jensen: Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 36 (1971) 359.
- 27 C.W. Carter, S.T. Freer, Ng.H. Xuong, R.A. Alden und J. Kraut: ibid. 36 (1971) 381.
- 28 J.W. Boon und C.H. MacGillivray: Rec. Trav. chim. 61 (1942) 910
- 29 Inorg. Synth. 6, 171.
- 30 G.R. Dukes und R.H. Holm: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 528.
- 31 C.K. Jørgensen: Accounts Chem. Res. 4 (1971) 307.
- 32 W. Schneider: Einführung in die Koordinationschemie, Springer-Verlag, Berlin 1968.
- 33 C.K. Jørgensen: Struct. Bonding 13 (1973) 199; 22 (1975) 49; 24 (1975) 1.
- 34 B.J. Duke: in Theoretical Chemistry 2, Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London 1975.
- 35 P.L. Timms: Adv. Inorg. Radiochem. 14 (1972) 121; Angew. Chem. 87 (1975) 295.
- 36 E.O. Fischer und U. Schubert: J. Organomet. Chem. 100 (1975) 59.
- 37 W. Schneider und J. Zobrist: Chimia 25 (1971) 242.
- 38 R. Pfeiffer: Diss. Nr. 5350, ETHZ 1974.
- 39 R. Junet und W. Schneider: unveröffentlichte Arbeiten.
- 40 P. Hübner und W. Schneider: unveröffentlichte Arbeiten.
- 41 N.F. Curtis, Y.M. Curtis und H.K. Powell: J. Chem. Soc. (A) (1966) 1015.
- 42 Th. A. Kaden: Helv. Chim. Acta 54 (1971) 2307.
- 43 A. Kasahara: Bull. Chem. Soc. Jap. 41 (1968) 1272.

- 44 *C. K. Jørgensen, M. Schurter und W. Schneider*: unveröffentlichte Arbeiten.
- 45 *J. Chatt, L. M. Vallarino und L. M. Venanzi*: J. Chem. Soc. (1957) 2496, 3413.
- 46 *R. Roulet, R. Vonillamoz, U. Belluco und M. Graziani*: Chimia 29 (1975) 348.
- 47 *F. R. Hartley*: Chem. Rev. 69 (1969) 799.
- 48 *P. M. Henry*: Adv. Organomet. Chem. 13 (1975) 363.
- 49 *R. Gubler und W. Schneider*: unveröffentlichte Arbeiten.
- 50 *Ch. Anner, D. Hametner, W. Künzi, B. Schwyn und W. Schneider*: Proc. XV ICC, Hamburg 1976.