



H. Werner

Der auf dieser Seite vorgestellte Autor veröffentlichte kürzlich seinen **10. Beitrag** seit 2000 in der *Angewandten Chemie*:

„Carben-Übergangsmetallkomplexe durch zweifache C-H-Bindungsaktivierung“: H. Werner, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4822–4837; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4714–4728.

## Helmut Werner

<b>Geburtstag:</b>	19. April 1934
<b>Stellung:</b>	Professor Emeritus für anorganische Chemie, Universität Würzburg
<b>Werdegang:</b>	1952 Abitur, Oberschule in Mühlhausen 1952–1958 Chemiestudium in Jena (Diplom); Beginn Dissertation bei Franz Hein 1958 Flucht aus der DDR 1958–1961 Promotion bei Ernst Otto Fischer, Technische Hochschule München 1962–1963 Postdoktorat bei John H. Richards, California Institute of Technology (USA) 1963–1966 Habilitation an der Technischen Hochschule München 1968–1975 Assistenz-Professor und Ordinarius an der Universität Zürich 1975–2002 Professor und Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
<b>Preise:</b>	<b>1987</b> Fellow der Royal Society of Chemistry; <b>1988</b> Alfred-Stock-Gedächtnispreis; <b>1988</b> Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher „Leopoldina“; <b>1994</b> Centenary Medal und Lectureship der Royal Society of Chemistry; <b>1994</b> Max-Planck-Preis; <b>1995</b> J. C. Mutis/Alexander-von-Humboldt-Preis; <b>1995</b> Paolo Chini Memorial Lectureship; <b>2001</b> Ehrendoktor der Universität Zaragoza (Spanien); <b>2004</b> Gordon-Stone Lectureship; <b>2006</b> Ehrendoktor der Universität Jena
<b>Forschung:</b>	Bis zur Emeritierung: Chemie der elektronenreichen Übergangsmetalle; seitdem: Geschichte der anorganischen und metallorganischen Chemie
<b>Hobbys:</b>	Klassische Musik (v. a. W. A. Mozart und, da als Bub Mitglied eines Bach-Chors, natürlich J. S. Bach), Geschichte des 19. und 20. Jahrhunderts, Fußball (seit 62 Jahren, als wir die Bezirksmeisterschaft der C-Jugend gewannen)

### Mein Lieblingsfach in der Schule war ... Mathematik.

**Das erste Experiment, das ich mit 11 Jahren gemeinsam mit einem Schulfreund machte, war ...** eine Knallgasexplosion.

**Ich bin Chemiker geworden, weil ...** ich Lust am Experimentieren hatte und mein Chemielehrer mir auf sehr listige Art zu verstehen gab, dass ich als Mathematiker nur auf dem Stuhl sitzen oder vor der Tafel stehen würde.

**Morgens nach dem Aufstehen ...** freue ich mich auf eine gute Tasse Tee und ein gemütliches Frühstück mit meiner Frau, das seit der Emeritierung auch eine Stunde dauern kann.

**Der beste Rat, den ich je bekommen habe (von E. O. Fischer) war ...** nicht auf einem Bein zu stehen, d. h. sich nicht nur auf analytische oder nur auf spektroskopische Daten zu verlassen, sondern die ganze Breite der wissenschaftlichen Hilfsmittel für eine fundierte Aussage zu nutzen.

**Drei Personen der Wissenschaftsgeschichte, mit denen ich gerne einen geselligen Abend verbringen würde, sind ...** Friedrich Wöhler (der zeigte, dass anorganische und organische Chemie zwei Seiten der gleichen Medaille sind), Edward Frankland (der auf der Suche nach stabilen Radikalen die metallorganische Chemie begründete) und Alfred Werner (der die Chemie der Koordinationsverbindungen revolutionierte).

**Das bahnbrechendste wissenschaftliche Ergebnis der letzten hundert Jahre war ...** die Aufklärung der Struktur der DNA.

**Das größte Problem für Wissenschaftler ist, ...** sich durch gerade gängige Moden auf dem Gebiet nicht verführen zu lassen und ihren Zielen treu zu bleiben.

**Ich würde gern den Tag erleben, an dem es gelingt, ...** die Photosynthese im Labor mit der gleichen Effizienz wie in der Natur nachzuahmen.

**Eines meiner Lieblingsbücher ist ...** Carl Zuckmayers Autobiographie „Als wär's ein Stück von mir“.

**Mein Lieblingsgericht ist ...** eine saftige Thüringer Rostbratwurst, gegrillt über Kieferzapfen und gelöscht mit Thüringer Bier.

**Wie unterscheidet sich die chemische Forschung heute von der zu Beginn Ihrer Laufbahn?**

Vor 52 Jahren, als ich nach München kam und im Arbeitskreis von E. O. Fischer meine Dissertation begann, machte man fast alles selbst. Wenn man einen neuen Metallkomplex synthetisiert hatte, führte man auch die Metallanalyse selbst durch und bestimmte das Molekulargewicht. Brauchte man außer Triphenylphosphin noch ein anderes tertiäres Phosphin wie z. B. Tributyl- oder Tricyclohexylphosphin, so stellte man es selbst her. Als einziges spektroskopisches Gerät stand ein IR-Spektrometer zur Verfügung; ein 60-MHz-NMR-Gerät kam erst 1961 hinzu. Die Folge war, dass meine Dissertation nur 73 Seiten umfasste, und dass die einige Jahre vorher beendete Arbeit von Walter Hafner mit der spektakulären Synthese des Dibenzolchroms und der Herstellung der ersten Chrom- und Vanadiumcyclopentadienyle 41 Seiten stark war. Meine letzten Doktoranden, die ausnahmslos sehr engagiert, aber auch nicht fleißiger waren als wir vor 50 Jahren, brauchten 250 bis 300 Seiten, wobei ca. 1/4 allein der Zusammenstellung der spektroskopischen Daten gewidmet war. Die Gerätetechnik hat also einen gewaltigen Sprung gemacht und damit natürlich auch die Strukturaussage auf sicherere Füße gestellt.

**Hat sich Ihre Herangehensweise an die chemische Forschung seit Beginn Ihrer Karriere geändert?**

Nicht entscheidend. In meiner Habilitationsarbeit habe ich meines Wissens als Erster in Deutschland kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen metallorganischer Verbindungen durchgeführt, um über den Mechanismus solcher Reaktionen etwas zu erfahren. Dazu musste ich eine geeignete Methode entwickeln und auf Veröffentlichungen von Vorbildern wie Ingold, Basolo und Pearson zurückgreifen. Zehn Jahre vor meiner Emeritierung begannen wir ebenfalls ohne eigene Erfahrung, die katalytische Aktivität mehrerer von uns erstmals hergestellter Rhodium- und Iridiumkomplexe zu studieren, mussten wiederum die notwendige Technik installieren und uns die Arbeiten von Vorgängern wie Halpern, Wilkinson und Brunner genau ansehen. Was sich seit 1980 geändert hat, ist der direkte Zugriff jedes einzelnen Mitarbeiters auf die IR-, UV- und NMR-Geräte sowie die rasche Bestimmung der Kristallstruktur einer neuen Verbindung, oft in wenigen Tagen. Geändert hat sich außerdem, dass in den letzten zwei Jahrzehnten die meisten meiner Doktoranden im Rahmen einer Zusammenarbeit mehrere Monate im Arbeitskreis eines ausländischen Kollegen verbrachten, und zwar vorwiegend in Spanien, Frankreich, Großbritannien und den USA.

**Hat sich Ihre Einstellung zur Veröffentlichung von Ergebnissen seit Beginn Ihrer Karriere geändert?**

Ja, und zwar aus zwei Gründen. Erstens, weil ich nach dem Wechsel von Zürich nach Würzburg erst einmal eine neue Arbeitsgruppe aufbauen musste und mehr als vorher in der Lehre und Administration beschäftigt war. Dadurch haben wir in der Zeit von 1977 bis 1980 fast so viele Zuschriften wie Originalarbeiten publiziert. Später spielte es sich ein, dass die Mitarbeiter mir nach eingehender Diskussion ein Rohkonzept mit ihren Ergebnissen vorlegten und wir überlegten, ob statt einer Zuschrift nicht gleich ein ausführliches Manuskript eingereicht werden kann. Ab Mitte der 1980er Jahre betrug dann das Verhältnis etwa 1:4. Zweitens hat sich geändert, dass wir bis etwa 1990 ca. 2/3 unserer Arbeiten auf Deutsch und 1/3 auf Englisch veröffentlichten, während sich danach das Verhältnis umkehrte und wir seit Mitte der 1990er Jahre fast nur noch auf Englisch publizierten. Manchmal blutete mir dabei das Herz, aber nachdem nicht nur die Angelsachsen, sondern auch die meisten anderen ausländischen Kollegen außer Englisch keine weitere Sprache beherrschen, ist diese Änderung unumgänglich. Angesichts dieser Situation ist es wahrlich ein Geschenk, die *Angewandte* noch auf Deutsch lesen zu können!

**Was glauben Sie hält die Zukunft für Ihr Forschungsgebiet bereit?**

Ich bin sicher, noch sehr viel. Auch wenn im Moment andere Moden mit den Vorsilben „Nano“, „Supra“ und „Bio“ dominieren, bleibt die synthetische Übergangsmetall-organische Chemie für neue Entwicklungen auf dem Gebiet der homogenen Katalyse unersetzlich. Ich bin überzeugt, dass eine Renaissance dieses Forschungsgebietes kommen wird und wäre sehr glücklich, dies noch mitzerleben.

**Was hat Sie am stärksten beeinflusst/motiviert?**

Zunächst meine wissenschaftlichen Väter, Franz Hein und Ernst Otto Fischer. Vom ersten lernte ich, einer Idee treu zu bleiben und Schwierigkeiten nicht aus dem Weg zu gehen. Fischer lehrte mich, dass nur harte Arbeit Erfolg bringt und es sich lohnt, „dicke“ und nicht „dünne“ Bretter zu bohren. Später lernte ich, dass es nicht nur möglich ist, Mitarbeiter zu motivieren, sondern dass man auch selbst durch neugierige und kreative Mitarbeiter zu neuen Wagnissen motiviert werden kann.

**Was ist das Geheimnis, so viele erstklassige Arbeiten produziert zu haben?**

Einzig und allein die Zusammenarbeit mit talentierten, ideenreichen und leistungsbereiten Mitarbeitern. Ohne solche ist in der Wissenschaft kein Erfolg möglich.

## Meine fünf Top-Paper:

1. „Hexamethylborazol-chromtricarbonyl“: R. Prinz, H. Werner, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 91–92.  
Benzol  $C_6H_6$  und Borazol  $B_3N_3H_6$  sind isoelektronische und isostere Moleküle. Dies veranlasste Egon Wiberg das Borazol „anorganisches Benzol“ zu nennen. Nachdem in den Jahren 1955–1960 gezeigt wurde, dass Benzol und seine Derivate nicht nur Sandwichkomplexe  $[M(C_6R_6)_2]$ , sondern auch Halbsandwichkomplexe  $[(C_6R_6)M(CO)_3]$  bilden, reizte es uns, im Zusammenhang mit kinetischen Studien zur Bildung von  $[(C_6Me_6)Cr(CO)_3]$  aus  $[Cr(CO)_6]$  die Herstellung einer analogen Verbindung mit  $B_3N_3Me_6$  statt  $C_6Me_6$  zu versuchen. Zu unserem Glück wussten wir nicht, dass vor uns bereits mehrere ausländische Arbeitskreise das gleiche Ziel verfolgt hatten, dabei jedoch gescheitert waren. Mit  $[(CH_3CN)_3Cr(CO)_3]$  als Vorstufe gelang Richard Prinz (meinem ersten Doktoranden) die Synthese von  $[(B_3N_3Me_6)Cr(CO)_3]$  in 90% Ausbeute, was vor allem die Borazolchemiker entzückte und mir ein halbes Jahr später den Ruf nach Zürich bescherte.
2. „Die Synthese eines ersten Doppel-Sandwich-Komplexes: Das Dinickeltricyclopentadienyl-Kation“: H. Werner, A. Salzer, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1972**, 2, 239–248.  
Der Gedanke, einem Sandwich („burger“) noch ein Stockwerk drauf zu setzen und ein Doppelsandwich („double burger“) herzustellen, hatte schon Fischer beschäftigt und 1964 durch den massenspektrometrisch erbrachten Nachweis der Bildung von  $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$  und des  $Fe_2$ -Pendants neue Nahrung erhalten. Albrecht Salzer schaffte dann die Synthese. Er hatte in seiner Dissertation die Reaktivität von Nickelocen gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen untersucht und bei Einwirkung von Tritylchlorid auf Nickelocen  $NiCl_2$  und  $C_5H_5CPh_3$  isoliert. Als er statt Tritylchlorid  $[CPh_3]BF_4$  verwendete, entstand neben  $C_5H_5CPh_3$  das  $BF_4$ -Salz des Doppelsandwichs (später Tripeldecker genannt)  $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$  in praktisch quantitativer Ausbeute. Ein Jahr später zierte die Verbindung bereits das Titelblatt des Programmheftes der VI. International Conference on Organometallic Chemistry und fand auch schnell Eingang in die Lehrbücher.
3. „Elektronenreiche Halbsandwich-Komplexe – Metall-Basen par excellence“: H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 932–954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 927–949.  
Seit Hiebers Arbeiten in den 1930er Jahren war bekannt, dass Carbonylmallate wie z. B.  $[Co(CO)_4]^-$  oder  $[Fe(CO)_4]^{2-}$  sehr bereitwillig mit Elektrophilen reagieren. Auch die drei Jahrzehnte später bekannt gewordenen Vaska-Verbindungen  $trans-[IrCl(CO)(PR_3)_2]$ , die eine 16-Elektronenkonfiguration haben und ein freies Elektronenpaar am Metall besitzen, sind gute Lewis-Basen. Es gab vor 1970 nur spärliche Hinweise, dass Neutralkomplexe mit einer 18-Elektronenkonfiguration, die also koordinativ gesättigt sind, sich ähnlich verhalten. In Arbeiten, die wir im Zeitraum von 1974 bis 1983 publizierten, konnten wir zeigen, dass Halbsandwichverbindungen  $[(C_nR_n)M(L)-(PR_3)_3]$  mit  $n = 5$  ( $M = Co, Rh$ ) und  $n = 6$  ( $M = Ru, Os$ ) sowie  $L = CO, C_2H_4, C_2R_2, P(OR)_3$  etc. eine vergleichbare Lewis-Basizität wie die Vaska-Verbindungen haben und Elektrophile stets am Metall und nicht an einem der Liganden angreifen. Komplexe wie z. B.  $[(C_5R_5)M(PMe_3)_2]$  ( $R = H, Me; M = Co, Rh$ ) sind so stark basisch, dass sie bei  $-78^\circ C$  selbst mit der schwachen Säure  $NH_4^+$  unter Protonierung am Metall reagieren. Die zitierte Arbeit gibt einen umfassenden Überblick über dieses Teilgebiet der Chemie.
4. „Closing the Gap between  $MC_3$  and  $MC_5$  Metallacumulenes: The Chemistry of the First Structurally Characterized Transition-Metal Complex with  $M=C=C=CR_2$  as the Molecular Unit“: K. Ilg, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2812–2820.  
Nachdem uns die Synthese von Metallacumulenen des Typs  $trans-[MCl(L)(P(Pr)_3)_2]$  mit  $M = Rh, Ir$  und  $L = C=CR_2, C=C=CR_2$  und  $C=C=C=C=CR_2$  gelungen war und wir zeigen konnten, dass diese unter milden Bedingungen C-C-, C-O-, C-N- und C-P-Verknüpfungsreaktionen eingehen, war es eine Herausforderung, auch das fehlende Glied der Kette mit  $L = C=C=CR_2$  herzustellen. Als besonderer Anreiz kam hinzu, dass überhaupt noch kein strukturell bestätigter Komplex mit einem solchen, in freier Form extrem instabilen Liganden bekannt war. Kerstin Ilg entwickelte eine im Rückblick einfach erscheinende, jedoch genial einfache Methode zur Erzeugung der cumulierten  $C_4$ -Kette am Iridium und zeigte selbst durch Kristallstrukturanalyse, dass die  $MC_4$ -Einheit nahezu perfekt linear ist. Reaktionen von  $trans-[IrX(C_4Ph_2)(P(Pr)_3)_2]$  ( $X = CH_3, N_3$ ) mit CO führen nicht zur Insertion von CO sondern des  $C_4Ph_2$ -Cumulens in die  $Ir-CH_3$ - bzw.  $Ir-N_3$ -Bindung.
5. „The Truly Symmetrical Doubly-Bridging Mode of Trimethylphosphine in a Dinuclear Rhodium Complex“: T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Chem. Commun.* **2003**, 1136–1137.  
In Lehrbüchern der anorganischen Chemie und Koordinationschemie stand mehrfach die Behauptung, dass die häufig als Liganden verwendeten tertiären Phosphane im Gegensatz zu CO oder Isonitrilen nur in endständiger, jedoch nicht in verbrückender Position an Metallatome koordinieren können. Thomas Pechmann (mein letzter Doktorand) hatte, aufbauend auf Ergebnissen von Peter Schwab, bereits zu Beginn seiner Dissertation gezeigt (siehe *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4069–4072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3909–3911), dass in der Verbindung  $[Rh_2(\mu-CPh_2)_2(PMe_3)(acac)_2]$  der Phosphanligand eine Brückenfunktion einnimmt. Etwas störend war allerdings, dass sich die beiden Bindungslängen Rh-P um etwa 0.3 Å unterschieden und wir daher nicht sicher sein konnten, ob  $PMe_3$  in seinem Ligandenverhalten tatsächlich CO und CNR an die Seite zu stellen ist. Auf äußerst geschickte Weise gelang es Thomas Pechmann, die endständigen Acetylacetonato-Gruppen durch Chlorid zu verdrängen und mit  $[Rh_2Cl_2(\mu-CPh_2)_2(\mu-PMe_3)]$  einen Komplex zu isolieren, in dem die Rh-P-Abstände exakt gleich sind.

DOI: 10.1002/ange.201004903