

Wasserstoffbrücken – in die Mitte gerückt**

Larry R. Falvello*

Elektronische Struktur · Wasserstoffbrücken ·
Neutronenbeugung · Übergangsmetalle

Wasserstoffbrücken sind in den letzten Jahren immer näher hin zum geometrischen Zentrum von Übergangsmetallkomplexen gerückt. Diese weitgehend unkovalente Wechselwirkung, bereits seit langem an der Peripherie von Übergangsmetallkomplexen beobachtet, wurde nun kürzlich auch weiter im Inneren untersucht, wo ein Metallatom die Donor- oder Akzeptoreigenschaften von einem der direkten H-Bindungspartner beeinflusst. Es wurden sogar noch engere Wechselwirkungen beschrieben, in denen C-H- oder N-H-Bindungen, die allgemein an der Peripherie von metallgebundenen Liganden vorkommen, ein Wasserstoffatom für eine leere Koordinationsstelle eines Übergangsmetalls bereitstellen. Kürzlich berichteten Kozelka et al.^[1] über die Synthese eines molekularen Feststoffs, in dem ein Wassermolekül als H-Brückendonator für eine axiale Koordinationsstelle eines quadratisch-planar koordinierten Platinzentrums fungiert. Die Positionen aller beteiligten Atome, auch der Wasserstoffatome, wurden zweifelsfrei bestimmt: Erstmals wurde mithilfe der genauen und zuverlässigen hochauflösenden Einkristall-Neutronenbeugungsanalyse Wasser über eines seiner Wasserstoffatome – seine elektropositive „Vorderseite“ – in Wechselwirkung mit einem Übergangsmetallzentrum beobachtet.

Das Konzept der Wasserstoffbrücke hat seinen Ursprung fern von der Koordinationschemie. Bereits vor ihrer Namensgebung weckten Wasserstoffbrücken das Interesse von Experimentatoren und Theoretikern. Im Zusammenhang mit einer Untersuchung von Oxysäuren, Ionisierung und Lösungsmittelpolarität wurde angemerkt, dass „a free pair of electrons on one water molecule might be able to exert sufficient force on a hydrogen held by a pair of electrons on another water molecule to bind the two molecules together ... Such an explanation amounts to saying that the hydrogen nucleus held between 2 octets constitutes a weak 'bond'“. ^[2]

Das Vorkommen elektronegativer Heteroatome (N, O) in biologischen Molekülen ließ den Schluss zu, dass Wasserstoffbrücken eine wichtige Rolle bei der Festlegung von

Makromolekülkonformationen spielen. Rückblickend überrascht es daher nicht, dass eine der frühen bedeutenden Entdeckungen, wo eine Beteiligung von Wasserstoffbrücken angenommen wurde, die Vorhersage der Sekundärstruktur von Proteinen war, in der konformativ flexible Aminosäurebausteine durch Wasserstoffbrücken in Sekundärstrukturen (Helices und Faltblättern) gehalten werden. Pauling et al. betrachteten die Wasserstoffbrückenbindung in diesem Zusammenhang aus biologisch-thermodynamischer Sicht: „The energy of an N–H...O=C hydrogen bond is of the order of 8 kcal mol⁻¹, and such great instability would result from the failure to form these bonds that we may be confident of their presence.“ ^[3] Nur wenige Jahre später wurde die bedeutende Rolle der Wasserstoffbrückenbindung für die DNA-Struktur nachgewiesen.

Im Laufe der folgenden Jahrzehnte untermauerten hundertausende Analysen von Kristallstrukturen die offensichtliche strukturelle Bedeutung der „klassischen“ Wasserstoffbrücken, größtenteils mit N- und O-Donoren/Akzeptoren, für die Entwicklung von molekularen Feststoffen mit speziellen strukturellen und sogar physikalischen Eigenschaften (Kristall-Engineering). Die bekannten Wasserstoffbrückenkonstrukte in diesem Bereich wurden größtenteils auf Basis von Graphensätzen systematisiert. Angeregt durch solche Entwicklungen und durch Verbesserungen in der Röntgenstrukturanalyse arbeiten heute viele Forscher an der Charakterisierung molekularer Feststoffe mit wasserstoffverbrückten Überstrukturen. Die in kristallographischen Zeitschriften veröffentlichten Daten umfassen mittlerweile ausführliche Beschreibungen von molekularen Aggregationsmustern, die durch klassische Wechselwirkungen, wie auch durch die später entdeckten Wasserstoffbrücken mit C-H-Donoren oder π -Elektronenwolken-Akzeptoren, gebildet werden.

Obwohl mittlerweile bereits eine große Datenmenge über Strukturen mit Wasserstoffbrücken vorhanden ist, strebt man noch immer danach, diese Bindung besser zu verstehen. Ein Teil dieser Arbeiten beschäftigte sich mit Übergangsmetallatomen als möglichen Wasserstoffbrückenakzeptoren. ^[4]

Eine thermodynamische Notwendigkeit, wie sie von Pauling et al. postuliert wurde, kann nicht für eine Wasserstoffbrücke im Zentrum von Übergangsmetallkomplexen geltend gemacht werden. Ebenso ist es unklar, ob sich solche Wasserstoffbrücken jemals als bestimmende Faktoren für die Struktur von ausgedehnten supramolekularen Anordnungen erweisen werden. Die Rolle solcher Wechselwirkungen in chemischen Prozessen wurde bisher noch nicht so eindeutig ermittelt wie die Rolle der Wasserstoffbrückenbindung in den

[*] Prof. L. R. Falvello

Dpto. de Química Inorgánica und Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza—C.S.I.C.
Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza (Spanien)
Fax: (+34) 976-761-187
E-Mail: falvello@unizar.es

[**] Dank gilt dem Ministerio de Ciencia e Innovación (Spanien) (Förderung MAT2008-04350, Consolider-Ingenio: Molecular Nanoscience, CSD2007-00010) und der Diputación General de Aragón für finanzielle Unterstützung.

Strukturen und Dynamiken der Chemie des Lebens. Wasserstoffbrücken mit Übergangsmetallakzeptoren wurden vielmehr als interessante Erweiterungen dessen untersucht, was über das Phänomen der Wasserstoffbrückenbindung selbst bekannt ist: ihre mögliche Beteiligung in Reaktionsmechanismen an Übergangsmetallzentren sowie ihr Anteil an den verschiedenen Rollen, die Wasserstoff im Zentrum von Übergangsmetallverbindungen spielen kann.

Auf dem Gebiet der molekularen anorganischen Chemie weiß man heute, dass Wasserstoffatome auf verschiedene Weise in die unmittelbare Umgebung von Übergangsmetallen eintreten können:^[4] als gebundener Ligand, entweder neutrales H₂ oder anionisches Hydrid; als Teil eines σ -Bindungskomplexes, einer C-H-Bindung in Side-on-Kontakt mit dem Metallzentrum; als Teil einer agostischen Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Wechselwirkung, in der das Übergangselement relativ elektropositiv ist; und als Donor in einer Wasserstoffbrücke, einer Drei-Zentren-vier-Elektronen-Wechselwirkung, die einen elektronenreichen Übergangsmetallakzeptor erfordert. Die Wasserstoffbrücke zu einem Übergangsmetallzentrum scheint auf die elektronische Struktur des Akzeptors mehr Einfluss zu haben als im Fall der elektronisch weniger flexiblen Akzeptoren in biologischen Sekundärstrukturen. Wasserstoffbrücken wird traditionell ein gewisser kovalenter Anteil zugeschrieben; dies wird von Einigen als Definition der Wasserstoffbrückenbindung genutzt, im Unterschied zu einer einfachen elektrostatischen Wechselwirkung. Für Übergangsmetallakzeptoren (M) ergab eine DFT/AIM-Studie von C-H...M- und N-H...M-Wasserstoffbrücken^[5] (wobei die DFT-Ergebnisse mit den experimentellen NMR-spektroskopischen Daten verglichen wurden), dass es sich hier um elektrostatische, geschlossenschalige Wechselwirkungen handelt, die bei kleinen H...M-Abständen einen kovalenten Anteil enthalten. Kozelka et al.^[1] beobachteten unter Verwendung der Hartree-Fock- und Møller-Plesset-Techniken,^[5c] dass die O-H...Pt-Wasserstoffbrücke in ihrem Feststoff mit einer Dispersion einhergeht – d. h. einer Polarisation der Elektronenwolke am Metallzentrum, hauptsächlich des d_{z²}-Orbitals, durch den dipolaren Donor. Die genaue Art des Donordipols könnte die Wechselwirkung entweder als Induktion oder als Dispersion festlegen. Die Forscher folgerten außerdem, dass in dieser O-H...Pt-Wechselwirkung Kovalenz keine Rolle spielt.

Während die Neutronenanalyse von *trans*-[PtCl₂(NH₃)(N-Gly)]·H₂O der Hauptaspekt des Berichts von Kozelka et al. ist, sind ihre Rechnungen entscheidend für die Aussage, dass die Beobachtungen aus der Kristallstrukturanalyse auf die O-H...Pt-Wechselwirkung zurückzuführen sind und dass es sich hier nicht um eine Anordnung handelt, die durch die Kristallumgebung bedingt ist. Für Röntgenbeugungsanalysen werden kristalline Proben verwendet, und Kristallographen sind sich bewusst, dass es problematisch ist, aus lokalen Merkmalen einer einzelnen Struktur allgemeine Schlussfolgerungen abzuleiten. Es stellt sich die Frage, wie viele von unseren Beobachtungen allein daraus resultieren, dass sich das Molekül innerhalb eines Kristalls befindet. Hamilton und Ibers^[6] formulierten es folgendermaßen: „... *we look upon the crystal simply as a device for holding the molecule down so that we can take a good look at it. Any special effects due to the*

crystalline condition—distortions due to the requirements of intermolecular packing for example—may be looked upon as being undesirable but unavoidable side effects which may partially obscure the information we are really after ...“

Das Wassermolekül, das die Wasserstoffbrücke zum Platinzentrum eingeht, ist auch an anderen Wasserstoffbrücken beteiligt. Der Platinkomplex bildet durch N-H...Pt-Wechselwirkungen ein cyclisches Dimer. Diese zweite Wechselwirkung, N-H...Pt, kann die Pt-Cl-Bindung in einer Weise einbeziehen, die noch ungeklärt ist. Der kritische Betrachter könnte sich nun fragen, ob der O-H...Pt-Kontakt „einfach nur mit von der Partie“ ist. Dies kann jedoch bezweifelt werden – Berechnungen der elektronischen Struktur lassen klar darauf schließen, dass es sich hier um eine Wasserstoffbrücke handelt. Genauso wie sich die größtenteils kovalenten Metall-Ligand-Bindungen in ihren Eigenschaften von beispielsweise den Peptidbindungen in Proteinen unterscheiden, ist diese Wasserstoffbrücke nicht die starre, möglicherweise strukturbestimmende Wasserstoffbrücke, mit der Pauling et al. die Sekundärstrukturen von Proteinen erklärten und die den Forscher dazu anspornt, analoge Konzepte in molekularen Kristallen zu untersuchen. Die hier beschriebene Wechselwirkung hat die erforderlichen elektronischen Merkmale: Es handelt sich um eine Drei-Zentren-vier-Elektronen-Wechselwirkung mit der Ladungsanordnung D(δ^-)-H(δ^+)...A(δ^-). Die Dispersionseffekte, die mit der Wasserstoffbrücke einhergehen, sind gerichtet, im Unterschied zu der Vorstellung, die mit dem Begriff „Dispersion“ gewöhnlich verbunden wird. Alles deutet darauf hin, dass der O-H...Pt-Kontakt in *trans*-[PtCl₂(NH₃)(N-Gly)]·H₂O eine stabilisierende Wechselwirkung ist und beispielsweise Steiners Kriterien für eine Wasserstoffbrücke erfüllt.^[7]

Zu einem großen Teil beruht der experimentelle Nachweis für Wasserstoffbrücken mit Metallatomakzeptoren auf der Donorseite der Wechselwirkung: IR-Frequenzen für die D-H-Bindung, die abnehmen, und chemische Verschiebungen für das H-Atom im NMR-Spektrum, die in einer Wasserstoffbrücke tieffeldverschoben werden.^[8] In der Studie von Kozelka et al. wird auch das Akzeptoratom M selbst angemessen berücksichtigt. In einer früheren Arbeit wurden die Auswirkungen untersucht, die die Bildung einer Wasserstoffbrücke zu einem Metallzentrum auf die anderen M-L-Bindungen hat.^[8c] Die am Metallatom induzierte Polarisation scheint ein wesentliches Merkmal dieser Metall-Akzeptor-Wasserstoffbrücke zu sein.

Das Abhängigkeitsverhältnis zwischen Akzeptorveränderungen und der Wasserstoffbrückenbildung eröffnet auch die Möglichkeit, mithilfe bekannter Daten zu elektronischen Strukturen mit Übergangsmetallen Wechselwirkungen aufzudecken, die Wasserstoffbrücken sein könnten, und das auch ohne das Vorliegen eindeutiger Strukturanalysen. Ein übergroßer nephelauxetischer Effekt in einem quadratisch-planaren Co^{II}-Komplex, der vor vielen Jahren mithilfe von magnetischen und spektroskopischen Verfahren untersucht wurde, wurde dem Einfluss von Methylwasserstoffatomen in Nachbarschaft zur offenen fünften und sechsten Koordinationsstelle zugeordnet.^[9a] Zu der Zeit lag der Schwerpunkt so stark auf der elektronischen Struktur des Übergangsmetalls selbst, dass – obwohl angenommen wurde, dass die H-Atome

am nephelauxetischen Effekt beteiligt waren – keine Wasserstoffbrücke zum Metallzentrum vorgeschlagen wurde.

Verbindungen wie jene in Abbildung 1 sprechen klar für eine Beteiligung von $H\cdots M$ -Wasserstoffbrücken.^[9b] In diesem Komplex hat der Wasserstoff tragende Ligand jedoch keine

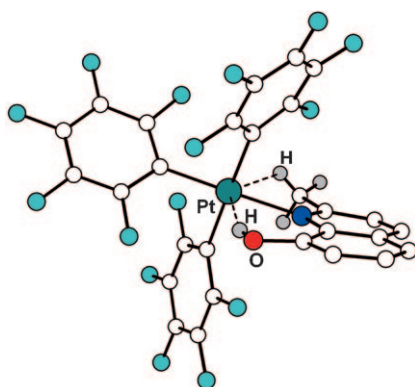


Abbildung 1. Postulierte Wasserstoffbrücken unter Beteiligung eines gebundenen Liganden in einem quadratisch-planaren Pt^{II} -Komplex; hellblau: N, türkis: F.^[9b]

große Bewegungsfreiheit. In der von Kozelka et al. beschriebenen Verbindung ist der Wasserstoffbrückendonator unligiertes Wasser und kein Bestandteil des Platinkomplexes. Dies entspricht annähernd einer eigenständigen $O-H\cdots Pt$ -Wasserstoffbrücke, wie sie durch Neutronenbeugung analysiert wurde. Es ist zu erwarten, dass diese Befunde weitere

Forschungen anregen werden, um Systeme mit ähnlichen Wechselwirkungen herzustellen und zu charakterisieren.

Eingegangen am 14. Mai 2010

Online veröffentlicht am 29. November 2010

- [1] S. Rizzato, J. Bergès, S. A. Mason, A. Albinati, J. Kozelka, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7602–7605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7440–7443.
- [2] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1419–1433.
- [3] a) L. Pauling, R. B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5349; b) L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1951**, 37, 205–211.
- [4] L. Brammer, *Dalton Trans.* **2003**, 3145–3157.
- [5] a) Y. Zhang, J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, E. Oldfield, *Organometallics* **2006**, 25, 3515–3519; b) siehe Lit. [5a] für wesentliche Literaturstellen zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Theorie der Atome in Molekülen (AIM); c) siehe Lit. [1] und zugehörige Hintergrundinformationen für Details und eine wichtige Literaturstelle zu diesen Methoden.
- [6] W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin, Inc., New York, **1968**.
- [7] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76. Zitat Steiners: „Eine $X-H\cdots A$ -Wechselwirkung wird 'Wasserstoffbrücke' genannt, wenn sie 1. eine lokale Bindung darstellt und wenn 2. $X-H$ als Protonendonator gegenüber A agiert.“
- [8] a) A. Martín, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 578–583; b) W. Yao, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 254, 105–111; c) N. V. Belkova, E. S. Shubina, L. M. Epstein, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 624–631.
- [9] a) L. Falvello, M. Gerloch, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 472–479; b) J. M. Casas, L. R. Falvello, J. Forníés, A. Martín, A. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6009–6014.