

Anorganische Chemie: ruhmreiche Geschichte, vielversprechende Zukunft

Vivian Wing-Wah Yam*



Vivian Wing-Wah Yam
Philip Wong Wilson
Wong Professor in
Chemistry & Energy
Chair Professor
The University of
Hong Kong

Nachdem Werner 1893 das Prinzip der Koordinationsverbindungen erkannt und dafür 1913 den Chemie-Nobelpreis erhalten hatte, nahm das Interesse an der Koordinations- oder Komplexchemie, einem wichtigen Zweig der anorganischen Chemie, enorm zu; dies führte zu einer Fülle an Koordinationsverbindungen, unter denen Übergangsmetallkomplexe dominierten. Diese Komplexe waren wegen der nahezu unendlichen Kombinationsmöglichkeiten von Liganden unterschiedlicher Zähnigkeit und Bindungsmodi, einer Vielfalt an Oxidationsstufen und der unterschiedlichen Farben, Eigenschaften und Reaktivitäten sehr beliebt. Es wurden ganze Bibliotheken von Übergangsmetallkomplexen synthetisiert und untersucht. Dieses Gebiet ist dank der Entwicklung der Valenzbindungs-, Kristallfeld-, Molekülorbital- und Ligandenfeld(LF)-Theorie inzwischen ziemlich ausgereift. Die Arbeiten von Pauling zur Natur der chemischen Bindung, die ihm 1954 den Chemie-Nobelpreis einbrachten, schufen die Grundlagen für diese Theorien. Weiterentwicklungen kamen durch mindestens drei weitere mit dem Chemie-Nobelpreis gewürdigte Arbeiten zur Bindung, zur elektronischen Struktur und zu Theorien, und zwar von Mulliken, Fukui und Hoffmann sowie Lipscomb. Gleich wichtig ist die Entwicklung bei der Elektronentransferreaktivität von Übergangsmetallkomplexen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen. Hier haben die eleganten Arbeiten von Taube

und Marcus viel beigetragen. Eine aufregende Entwicklung begann, als für das 1951 von Pauson und Kealy erstmals hergestellte Ferrocen die Sandwichstruktur nachgewiesen wurde, was zum Chemie-Nobelpreis für Fischer und Wilkinson geführt und das Interesse an der Organometallchemie, einem anderen wichtigen Zweig der anorganischen Chemie, erhöht hat.

Koordinations- und Organometallchemiker konzentrieren sich heute nicht mehr ausschließlich auf Synthesen und Strukturen, sondern befassen sich auch mit Funktionen. Als supramolekulare Systeme werden Koordinationsverbindungen vielfältig eingesetzt, z.B. in der Biologie- und Medizin-, Katalyse-, Material-, Energie- und Umweltforschung. So haben die Fortschritte in der LF-Theorie und im Verständnis von elektronischen Übergängen und ihren spektroskopischen Folgen dazu beigetragen, die Farben von Übergangsmetallkomplexen und ihre Photophysik und -chemie im angeregten Zustand zu verstehen. Anfangs konzentrierte man sich auf angeregte LF-Zustände und deren Reaktivität. Seit der Entdeckung der für angeregte Triplettzustände vom Metall-Ligand-Ladungstransfer-(MLCT)-Typ charakteristischen Photoredoxreaktivität gibt es ein riesiges Interesse daran, neue MLCT-Chromophore von Ru^{II}-, Os^{II}-, Re^I-, Ir^{III}-, Cu^I- und Pt^{II}-Polypyridinen zu entdecken. Untersuchungen der Photoredoxreaktivität beschränken sich nicht länger darauf, Dynamik und Mechanismen dieser Zustände zu verstehen; vielmehr werden derartige Komplexe immer öfter zur Photosensibilisierung und als mit sichtbarem Licht betriebene Photoredoxkatalysatoren für die organische Synthese genutzt. Die anorganische Photophysik

und Photochemie beschäftigt sich heute mit der Suche nach langlebigen angeregten Triplettzuständen für effiziente organische Leuchtdioden (OLEDs) und optische Anzeigen, nach Systemen für eine effiziente Ladungstrennung (Voraussetzung für die künstliche Photosynthese), die photochemische H₂O-Spaltung und die CO₂-Reduktion, die Photokatalyse, farbstoffsensibilisierte Solarzellen, die photodynamische Therapie, das Schützen und Entsüchten niedermolekularer Verbindungen für den Wirkstofftransport mithilfe von Licht und das Biolabeling sowie nach Lumineszenzsonden. Das zeigt an einigen Beispielen, wie interdisziplinär man heute in der anorganischen Chemie forscht.

Ähnlich haben sich andere Bereiche der Koordinations- und Organometallchemie deutlich verändert. So wurden beispielsweise organische Transistoren, Spintronik und Speicher entwickelt. Einzelmolekülmagnete, Metall-organische Gerüstverbindungen für die Speicherung von H₂ und CO₂, supramolekulare Metallakäfige und -makrocyclen für Wirt-Gast-Wechselwirkungen und supramolekulare Katalyse wie auch für die Sorption ungewöhnlicher Moleküle zur Bestimmung von deren Strukturen, mikro- und mesoporöse Materialien und Cluster für Katalysen sowie Metallkatalysatoren für die Aktivierung niedermolekularer Verbindungen oder die Fixierung von N₂ und CO₂ sind weitere Beispiele. Organometallkomplexe spielen bei metallkatalysierten organischen

[*] Prof. Dr. V. W.-W. Yam
Institute of Molecular Functional Materials
and Department of Chemistry
The University of Hong Kong
Pokfulam Road, Hong Kong (China)
E-Mail: wwyam@hku.hk

Reaktionen eine wichtige Rolle, wobei inzwischen nicht mehr nur Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden; vielmehr wird die Erkundung auf der Erde reichlich vorhandener Metalle wie Fe, Co und Mn als Katalysatoren immer wichtiger. Metallkomplexe, die man früher als „nichtreaktiv“ eingestuft hatte, z.B. die von Au, sind heute wohl-eingeführte Katalysatoren für organische Reaktionen. Das Interesse an einem Ligandendesign, das über das übliche systematische Verändern der elektronischen Konfiguration und von sterischen Einflüssen hinausgeht, nahm stetig zu. Was früher für unmöglich oder schwer erreichbar angesehen wurde, ist heute machbar. „Ungewöhnliche“ Koordinationszahlen oder -geometrien von dⁿ-Elektronenkonfigurationen sind nicht länger unüblich, weil gezielt entworfene Liganden bestimmte verzerrte Strukturen erzwingen können, die zu unkonventionellen Reaktivitäten und Eigenschaften führen. Auch die frühere Vorstellung, dass Liganden (außer elektronisch und sterisch Einfluss zu nehmen) eine ziemlich passive oder unschuldige Rolle spielen, wurde durch den Einsatz reaktiver Liganden umgestoßen. Diese Liganden wurden wegen ihrer Bedeutung für die Polymersynthese, z.B. die Ziegler-Natta-Polymerisation und die Ringöffnungsmetathese-polymerisation, für die Materialwissenschaften essenziell.

Die Bedeutung und das Potenzial der Hauptgruppen- und Festkörperchemie werden immer größer. Hier gab es beeindruckende Fortschritte in der Chemie, den Strukturen und den Bindungsverhältnissen. Verbindungen mit Elementen der Gruppen 13–16 spielen eine wichtige Rolle als elektronische, optische und Energiespeichermaterialien sowie als Katalysatoren. Zweidimensionale graphenartige Materialien wie MoS₂ wurden im Energiesektor erforscht. Das Interesse an Perowskiten erwachte wieder, weil sie für die Entwicklung von Farbstoff- und mesostrukturierten Solarzellen genutzt wer-

den können. Metalloxide und -chalkogenide wiederum sind für die Nanowissenschaften als Quantenpunkte, Nanostrukturen, Photo- und Elektrokatalysatoren, Brennstoffzellen sowie Eletroden- und Batteriematerialien von Bedeutung. Frustrierte Lewis-Paare, an denen Hauptgruppenelemente beteiligt sind, haben ebenfalls neue Möglichkeiten in der organischen Synthese und Katalyse eröffnet.

Die anorganische Chemie nimmt auch eine Schlüsselrolle in der biologischen und biomedizinischen Forschung ein. Eines der bekanntesten Beispiele ist *cis*-Platin, ein einfacher Koordinationskomplex, dessen Entdeckung zu einem enormen Interesse an Metallowirkstoffen für die Krebstherapie geführt hat. Inzwischen hat diese Forschung einen weiten Weg von der Erarbeitung eines grundlegenden Verständnis der Koordinationschemie, der geometrischen Isomerie und von Substitutionsreaktionen bis zur Bindung an DNA, der Wirkungsweise von Wirkstoffen und der chemischen Biologie zurückgelegt. Die Forschung auf diesem Gebiet gilt nicht mehr nur der Entwicklung neuer Generationen von Wirkstoffen vom *cis*-Platin-Typ, sondern auch Pt^{IV}-Prodrugs und deren gezielter Freisetzung sowie Metallowirkstoffen mit anderen Metallen wie Au, Ru und Os, um Pt-resistente Krebsarten bekämpfen zu können. Auch die multimodale Bildgebung genießt großes Interesse; hier wurden Koordinationskomplexe von d-, f- und Hauptgruppenmetallen entwickelt. Lanthanoiddotierte Aufkonversions-Nanopartikel, die im NIR-Bereich angeregt werden können, fanden ihren Weg in die Lumineszenz-Biobildgebung und die Therapie. Das Verständnis der Funktion von Metallen in der Biologie, z.B. von Li und Zn in den Neurowissenschaften, Cu in Krankheiten wie Alzheimer, die mit der Aggregation von Amyloidproteinen zusammenhängen, und Spurenmetallen ganz allgemein in der Biologie und für lebenswichtige Funktionen, ist ein zentrales Thema.

Die Bedeutung der anorganischen Chemie für die biologische und medizinische Forschung wird sicherlich auch die Aufmerksamkeit der Pharmaindustrie verstärkt auf dieses Teilgebiet der Chemie ziehen.

Neben den Fortschritten in den spektroskopischen und anderen Charakterisierungstechniken hat auch das rasche Wachstum der Computerchemie die Entwicklung der anorganischen Chemie beschleunigt, vor allem die Dichtefunktionaltheorie (DFT) und die auf ihr basierenden Rechenprogramme; für die Grundlagen auf diesem Gebiet hatten Kohn und Pople den Chemie-Nobelpreis erhalten. Die Computerchemie hilft nicht nur dabei, das Wissen über Strukturen und Eigenschaften zu vertiefen, sondern auch beim Verstehen und Vorhersagen von Materialeigenschaften und biologischen Aktivitäten.

Das hier Beschriebene ist bei weitem nicht vollständig, insbesondere nicht jenseits der Koordinationschemie, meinem eigenen Forschungsgebiet.

Auch wenn wir unsere Identität als Anorganiker nicht aufgeben, die scharfe Abgrenzung zwischen den unterschiedlichen Disziplinen und Teilgebieten spielt keine Rolle mehr. Die anorganische Chemie, von der manche Leute fälschlicherweise annahmen, sie sei weniger beliebt geworden oder repräsentiere eine kleinere Gruppe von Forschern, hat sich in Wirklichkeit wie ein Chamäleon neu gekleidet und unterschiedliche Formen angenommen und dabei ihren Horizont über die klassische anorganische Chemie hinaus in Richtung Nanowissenschaften, Material-, Energie- und Umweltforschung, chemische Biologie und Katalyse erweitert. Ich bin davon überzeugt, dass Anorganiker erst am Anfang vieler Abenteuer und spannender Reisen stehen.

Zitierweise:

Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 8304–8305
Angew. Chem. **2015**, *127*, 8422–8423