

Malcolm H. Chisholm (1945–2015)

Metall-Metall-Mehrfachbindungs-Experte

Malcolm H. Chisholm ist am 20. November 2015 verstorben. Er kam 1945 in Bombay (heute Mumbai) zur Welt und wuchs in England auf. 1966 schloss er sein Chemiestudium am Queen Mary College der University of London mit „high honors“ ab und promovierte anschließend dort 1969 bei Donald C. Bradley in anorganischer Chemie. Nach einem Postdoktorat bei Howard Clark an der University of Western Ontario (1969–1972) ging er zunächst an die Princeton University (1972–1978), war dann 22 Jahre an der Indiana University Bloomington und schließlich 15 Jahre an der Ohio State University in Columbus als Professor für Mathematik und Physik.

Chisholms Themenspektrum war sehr breit. Seine Pionierarbeiten beschäftigten sich mit der Synthese, Struktur und Bindung in Übergangsmetallkomplexen, insbesondere solchen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen. Seine facettenreiche Forschung war geprägt durch seine Wertschätzung des Zusammenspiels von Synthese, Struktur und Eigenschaften.

Während der fast drei Jahrzehnte in Princeton und Indiana arbeitete Chisholm daran, die Koordinationschemie, die elektronische Struktur und die Reaktivitätsklassen von gestaffelten „ethanartigen“ M_2X_6 -Komplexen **1** aufzuklären (siehe seinen Aufsatz in *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 21). Wenn das zentrale Metallion Molybdän oder Wolfram ist, können diese Verbindungen als d^3 - d^3 -Dimere mit einer $\sigma^2\pi^4$ -Elektronenkonfiguration und einer Metall-Metall-Dreifachbindung ähnlich der Dreifachbindung in Acetylen beschrieben werden. Chisholm verstand die M-M-Mehrfachbindungen als „anorganische funktionelle Gruppen“ und konzentrierte sich in seinen Reaktivitätsstudien auf Reaktionen am zentralen M_2 -Kern. Dazu zählten Substitutionen, oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen von Liganden. Je nach den sterischen und elektronischen Merkmalen der Liganden führten Substitutionen zu größeren M_4 - oder M_6 -Clustern oder zu hoch reaktiven Spezies, die kleine Moleküle wie Acetylene, Alkylnitrile, CO und CO_2 binden. Die Bindung im M_2 -Zentrum variiert bei diesen Reaktionen zwischen Vierfach-, Dreifach-, Doppel- und Einfachbindung; und natürlich konnte die M-M-Bindung auch gespalten werden. Einfach- und Doppelbindungen sind durch oxidative Addition an die Dreifachbindung zugänglich, und die reduktive Eliminierung führt zur Vierfachbindung mit acht Elektronen.

2000 ging Chisholm an die Ohio State University, an der er sich nicht länger auf Synthese und

Struktur beschränkte, sondern die elektronische Struktur der zweikernigen Zentren so zu modulieren versuchte, dass interessante Materialeigenschaften resultierten. Er begann, zweikernige Zentren mit Liganden zu verknüpfen, die sich in den Kopplungseigenschaften unterschieden (**2**), um faszinierende spektroskopische Eigenschaften hervorzuheben, die von der Fähigkeit der Elektronen in der Dimetalleinheit zur Delokalisierung abhängen. Basierend auf seinen Erfahrungen in der Synthese beschäftigte er sich mehr und mehr mit der Theorie zur elektronischen Struktur von Verbindungen und der ultraschnellen Spektroskopie, um die elektronischen Wechselwirkungen zwischen zweikernigen Zentren in gekoppelten Systemen sowie in Polymeren und Flüssigkristallen zu untersuchen. In dieser Zeit entdeckte er neue angeregte Ladungstransferzustände und entwickelte ein neues Verständnis des Intervallenz-Ladungstransfers in zweikernigen Einheiten.

Chisholm dehnte seine Forschung auch auf Katalysatoren für die Erzeugung bioabbaubarer Polymere wie Polylactide, auf neue metallorganische Polymere, die Flüssigkristalle bilden, und auf neue Materialien für Photovoltaikzellen aus.

Er hat mehr als 650 Arbeiten veröffentlicht und wurde vielfach gewürdigt. Besonders hervorzuheben sind die Aufnahmen in die britische Royal Society, in die amerikanische National Academy of Sciences und in die Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina. Des Weiteren erhielt er viele Preise, darunter den Award for Inorganic Chemistry der American Chemical Society, die Davy-Medaille der Royal Society und den Nyholm-Preis der Royal Society of Chemistry.

Chisholm war ein exzellenter Betreuer und Lehrer und wurde für seine Großzügigkeit und Zuvorkommenheit geschätzt. Er hatte als Vater, Ehemann, Freund und Kollege enorm großen Einfluss auf alle, die ihn kannten, und ließ ihnen jede denkbare Unterstützung zukommen. Seinen Studenten, Postdocs und Kollegen war er ein großes Vorbild. Er hatte einen wunderbaren Sinn für Humor und nahm am Schicksal aller lebhaft und aufrichtig Anteil. Das galt nicht nur für seine Doktoranden und Kollegen, sondern auch für deren Familien. Am glücklichsten war er, wenn er Erfolge seiner Familie und seiner Doktoranden feiern konnte. Er wird uns sehr fehlen.

David L. Clark

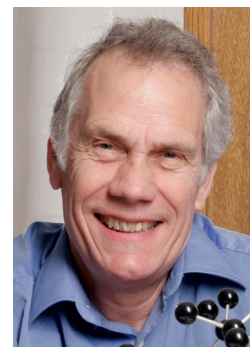
Los Alamos National Laboratory

Bruce E. Bursten

Worcester Polytechnic Institute

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201600879

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201600879



Malcolm H. Chisholm

