

Anorganische Chemie 2003

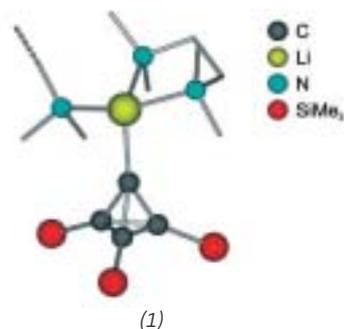
Im Fokus sind Cluster aus Elementen der vierten Hauptgruppe sowie prototypische kleine Moleküle. Die Aktivierung von Distickstoff, Katalyse und Überstrukturen von Käfigmolekülen stehen exemplarisch für Fortschritte in der Koordinationschemie. Nicht-Häm-Eisen-Proteine, die geometrische und elektronische Struktur von Radikalkomplexen und der „Dauerbrenner“ Modellverbindungen sind Teildisziplinen der Bioanorganischen Chemie mit reicher wissenschaftlicher Ernte.

Hauptgruppenelemente

◆ Ein Leitmotiv der Hauptgruppenelementchemie ist die Suche nach ungewöhnlichen Bindungssituationen und elektronischen Zuständen. Fündig geworden ist man letztes Jahr vor allem in der vierten Hauptgruppe; erstmals gelang die Synthese größerer Cluster, bei denen mehrere ligandenfreie Ge-, Sn- oder Pb-Atome ausschließlich an weitere schwerere Gruppe-14-Atome gebunden sind. Ähnliche Systeme waren bislang nur mit Elementen aus der Gruppe 13 bekannt. Besondere Erwähnung verdienen auch die Fortschritte bei der Synthese, Handhabung und Charakterisierung sehr kleiner Moleküle wie Al_2H_6 , HGaGaH , P_4^{2-} , CF_3OOO oder des Tetraozonides von P_4O_6 , die alle für das Verständnis der Chemie der Elemente von grundlegender Bedeutung sind.

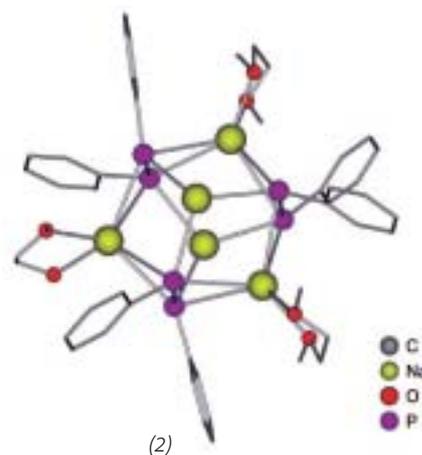
1. und 2. Hauptgruppe

◆ Die Frage nach dem Aggregationsverhalten lithiumorganischer Verbindungen in Lösung und im Festkörper bleibt aktuell. Das erste im Kristall monomere $t\text{BuLi}$ -Derivat¹⁾ bildet sich beim Aufbrechen der Tetraederstruktur von unsolvatisiertem $(t\text{BuLi})_4$ durch Koordination mit



(–)-Spartein. Sekiguchi et al. berichten über das Tetrahedranlithium $(\text{tmeda})_2\text{Li}[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_3]$ (1), welches ebenfalls keine Lithium-Lithium-Wechselwirkungen zeigt. Erste strukturelle Befunde zu den bei der reduktiven Kupplung von PhPCl_2 mit Alkalimetallen anfallenden Phenylphosphandiiden legten Grützmacher et al. vor.²⁾ Unter den Strukturen der Natriumsalze ist die des aus drei $\text{Na}[\text{P}_2\text{Ph}_2]$ -Einheiten gebildeten P_6 -Prismas im käfigförmigen Anion (2) in $[\text{Na}(\text{dme})_3]^+[\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{dme})_3]^-$ hervorzuheben. Mit $(t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{P}_4\text{Li}_3$ wurde erstmals ein Alkalimetall-Tetraphosphid strukturell charakterisiert.³⁾

Die Erdalkalimetallkomplexe BeCp'_2 , und $\text{Cp}^*\text{BeCp}'$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$) mit sterisch weniger anspruchsvollem Cyclopentadienylliganden nehmen eine Slipped-sandwich-Anordnung ein (η^1, η^5 -Koordination);⁴⁾ BeCp^*_2 und MgCp^*_2 haben dagegen eine reguläre Sandwichstruktur;⁵⁾

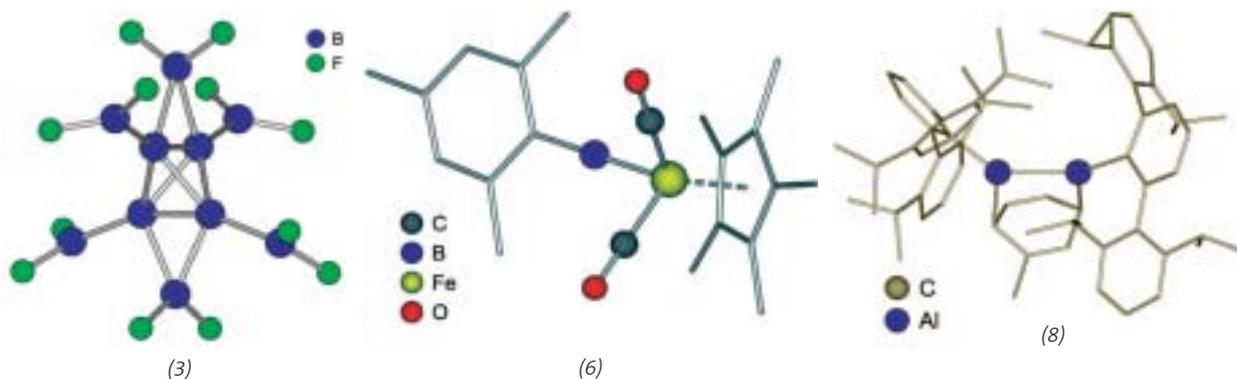


ganz im Gegensatz zu den schweren Homologen, die eine gewinkelte Anordnung bevorzugen.

Die Stellung der schweren Erdalkalimetalle zwischen den Alkalimetallen und den frühen Übergangsmetallen zeigt sich bei der intramolekularen C,H-Aktivierung eines Ca-Komplexes.⁶⁾ Diese Reaktion läßt sich sowohl als Cyclometallierung, typisch für frühe Übergangsmetalle und Lanthanoide, als auch als ortho-Metallierung, typisch für Alkalimetalle, beschreiben.

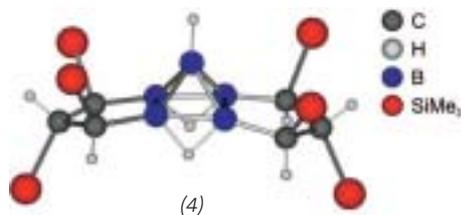
3. Hauptgruppe

◆ Die Borchemie erlebte 2003 eine Renaissance. So macht die Synthese von $\text{C}_2\text{B}_{11}\text{H}_{13}$ durch eine Öffnungs-Überkappungs-Sequenz ausgehend

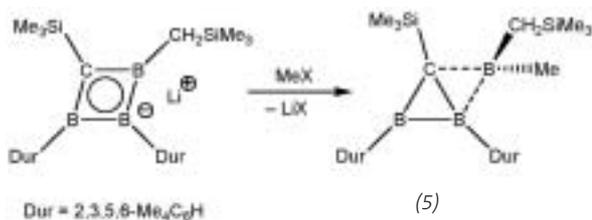


von $C_2B_{10}H_{12}$ Hoffnung auf Carborane jenseits des Icosaedergerüsts.⁷⁾ Die Polyfluorborane B_8F_{12} und $B_{10}F_{12}$ (3) wurden durch Reaktion von BF mit B_2F_4 synthetisiert. B_8F_{12} ist ein Diboran mit vier terminalen und zwei verbrückenden BF_2 -Gruppen, während (3) als zentrales Bauelement einen verzerrten B_4 -Tetraeder aufweist.⁸⁾

Von Berndt et al. stammt das erste neutrale *closo*-Pentaboran (4) mit ei-



ner quadratisch-pyramidalen *nido*-Struktur;⁹⁾ Dianionen von Tetraboranen reagieren im Gegensatz zu entsprechenden C-Verbindungen bei Reduktion bzw. Protonierung unter Erhalt der Aromatizität.¹⁰⁾ Außerdem wurde erstmalig ein Diboracyclopropanderivat (5) mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoff synthetisiert.¹¹⁾



(6) und $[(CO)_3CpV=B=N(SiMe_3)_2]$ sind die ersten Borylenkomplexe, die nicht ausgehend von homoleptischen Carbonylmetallaten synthetisiert wurden.¹²⁾ Der kationische Komplex (6) weist dabei den bislang kürzesten Metall-Bor-Abstand auf.¹³⁾

Die Chemie der schweren Homologe des Bors stand auch 2003 im Zeichen niedervalenter Verbindungen. Jedoch verdienen zwei Arbeiten besondere Beachtung. Zum einen gelang endlich die Synthese von Al_2H_6 durch Reaktion von Al-Atomen mit H_2 in einer H_2 -Matrix.¹⁴⁾ Oberhalb von 6,8 K verdampft H_2 , und es bildet sich polymeres $(AlH_3)_x$. Zu den bekannten Fluoroaluminaten AlF_4^- und AlF_6^{3-} gesellte sich das zu SiF_5^- und PF_5 isoelektronische AlF_5^{2-} (7) mit D_{3h} -Symmetrie.¹⁵⁾

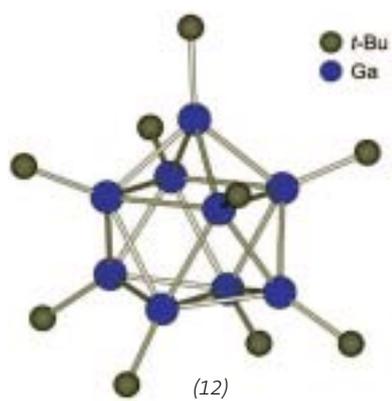
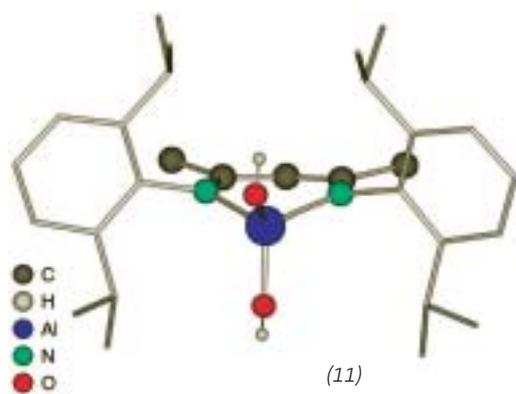
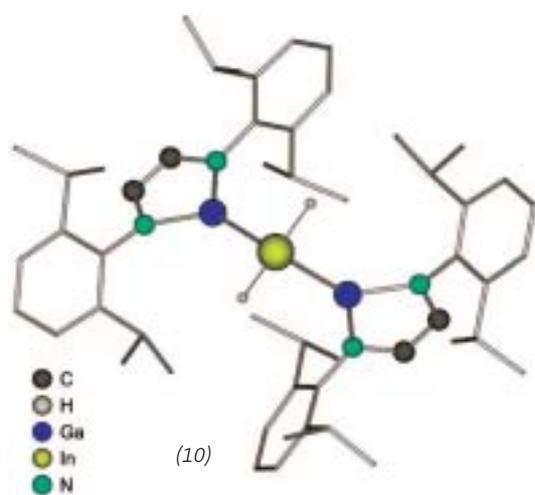
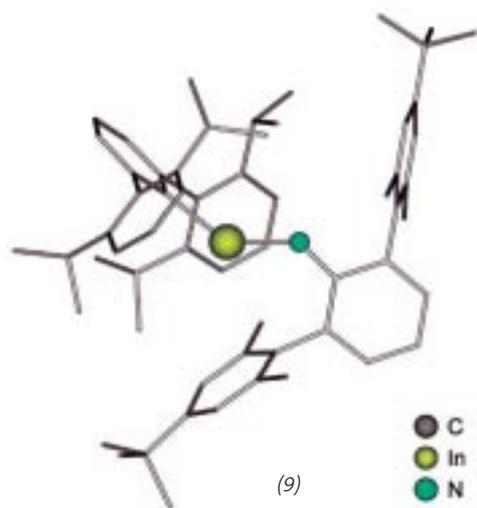
Im Kation $[2,6-Mes_2C_6H_3)_2Ga]^+$ (Gegenion $[Li[Al(OCH(CF_3)_4)_2]^-]$) ist das zweifach koordinierte Ga-Zentrum nahezu linear koordiniert.¹⁶⁾ Bei der schrittweisen Reduktion von $Ar'Al_2$ ($Ar' = C_6H_3-2,6-Dipp_2$, $Dipp = C_6H_3-2,6-iPr_2$) mit KC_8 in Toluol wird über die Stufe des Dialans $Ar'(Al)(I)Ar'$ möglicherweise intermediär das erste Dialen $Ar'Al=AlAr'$ gebildet. Dieses reagiert jedoch mit Toluol zum Cycloadditionsprodukt (8).¹⁷⁾ Im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen der Homologen Ga, In und Tl, die nur über sehr schwache M=M-Bindungen verfügen und leicht zum Monomer dissoziieren, sagen Rechnungen eine größere Stabilität der Aluminiumverbindung $HAL=AlH$ voraus. Die entsprechende Ga-Verbindung $HGaGaH$ wurde zudem kürzlich von Himmel et al. in Matrix synthetisiert und charakterisiert.¹⁸⁾ Sterisch anspruchsvolle Substituenten stabilisieren auch heteroleptische Mehrfachbindungssysteme. Ausgehend von Digallenen oder Diindenen $Ar'MMR'$ ($M = Ga, In$) wurden durch Reaktion mit Organoaziden unter

N_2 -Abspaltung $Ar'GaNAr''$ bzw. $Ar'InNAr''$ mit einer nichtklassischen M-N-Doppelbindung in *Trans*-*bent*-Anordnung (9) synthetisiert.¹⁹⁾ Die formalen M-N-Doppelbindungen sind signifikant kürzer als M-N Einfachbindungen.

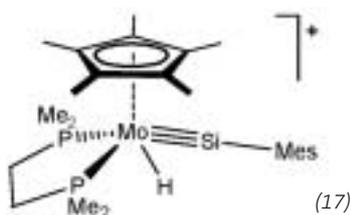
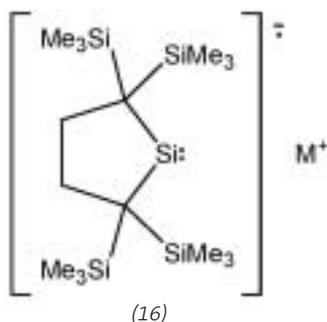
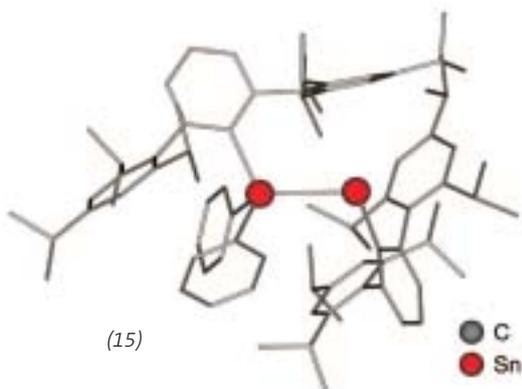
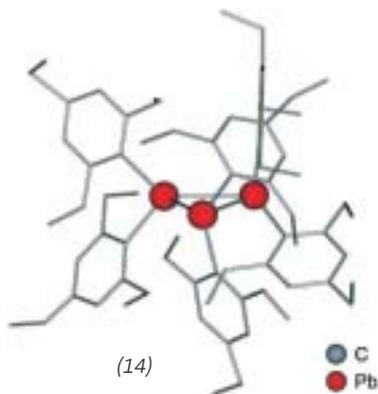
Eine anionische Ga^I -Verbindung, deren elektronische Struktur der von N-heterozyklischen Carbenen ähnelt,²⁰⁾ reagiert mit $GaH_3(quin)$ oder $InH_3(NMe_3)$ nicht unter einfacher Substitution der Lewis-Base, sondern zu den dreikernigen Hydridkomplexen $[H_2M(Ga(NC(R)C(H))_2)_2]^-$ ($M = Ga, In$ (10)). Die Ga-Ga-Bindung ist signifikant kürzer als einfache dative Ga-Ga-Bindungen; eine direkte Ga-In-Bindung war bislang nicht bekannt.

Nach $LAl(SeH)_2$ ($L = N(Dipp)-C(Me)CCC(Me)N(Dipp)$) gelang Roesky et al. nun die Synthesen der analogen Thiol- und Hydroxyverbindungen $LAl(SH)_2$ bzw. $LAl(OH)_2$ (11).²¹⁾ Die starke Brønstedt-Säure (11) ist durch Hydrolyse der entsprechenden Diiodverbindung $LAlI_2$ im Zweiphasensystem Toluol/ NH_3 zugänglich. $LAlI_2$ lässt sich zudem zu einem sauerstoffverbrückten Dimer $[LAl(OH)]_2O$ oder zu einem Trimer $[(MeAl)(LAl)_2O_3]$ umsetzen.²²⁾

Im Phosphid $[Ga_{16}(PtBu)_{10}]$ von Schnöckel et al. liegt erstmalig ein durch $PtBu_2$ -Reste geschützter $Ga_{16}P_{10}$ -III/V-Cluster vor.²³⁾ Die Reaktivität von Ga-Clustern und B-Clustern verglichen Uhl et al.²⁴⁾ Die Reduktion von $Ga(tBu)_9$ mit Cobaltocen verläuft unter Erhalt des Ga-Clusters zum Radikalanion $[Ga(tBu)_9]^{•-}$ (12), jedoch wird das dreifach-überdachte trigonale Prisma der Startverbindung gestauch. →



Heterozyklische Gruppe-13/15-Verbindungen der schwersten Elemente beider Gruppen (In, Tl, Sb, Bi) sind erstmalig unter sehr milden Reaktionsbedingungen zugänglich.²⁵⁾



4. Hauptgruppe

◆ Radikale, Kationen oder Verbindungen mit Element-Element-Mehrfachbindungen dominierten die Chemie der Tetrele. Zunächst jedoch zu Fullerenen: Substitution eines C-Atoms in C_{60} durch isoelektronisches N^+ führt zu $C_{59}N^+$, welches im Gegensatz zur Neutralverbindung $C_{59}N$ als Monomer vorliegt, und Komatsu et al. berichteten über die quantitative Synthese des endohedralen Komplexes $C_{60}@H_2$.²⁶⁾ Lange als existent vorhergesagt, jetzt experimentell nachgewiesen ist Kohlenstofftetraoxid, CO_4 . Das Oxid ist metastabil mit einer Lebensdauer von 1 μ s; sein Zerfall in CO_2 und O_2 setzt mehr als 80 kcal·mol⁻¹ frei.²⁷⁾

Neben intramolekular-stabilisierten Norbornyl-Kationen der Elemente Si, Ge, Sn und Pb mit der Koordinationszahl 5 (oder 3 + 1)²⁸⁾ wurden dreifach koordinierte Cl_3^+ -²⁹⁾ und SnR_3^+ -Kationen³⁰⁾ synthetisiert und strukturell charakterisiert. Ein-Elektronenoxidation der korrespondierenden Radikale mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ eröffnet einen eleganten Zugang zu den Kationen $Ge(SiMe_tBu_2)_3^+$ (13) und $Sn(SiMe_tBu_2)_3^+$.³¹⁾

Nachdem im letzten Jahr BiH_3 nachgewiesen werden konnte, wurden in diesem Jahr neben den bereits erwähnten Al_2H_6 und $HGaGaH$ mit PbH_4 , Pb_2H_2 und Pb_2H_4 drei Bleihydride untersucht.³²⁾ Im Gegensatz zu Si_2H_4 und Ge_2H_4 sowie zu Pb_2R_4 ($R = 2,4,6\text{-}iPr_3C_6H_2$) mit Trans-bent-Anordnung (nichtklassische Doppelbindung) ist für Pb_2H_4 die doppelt-verbrückte Struktur $HPb(\mu\text{-}H)_2PbH$ energetisch begünstigt. In diesem Zusammenhang interessieren auch (14) als erstes Hexaarylcyclotriplumban,³³⁾ sowie das Tris(triphenylplumbyl)-plumbat $[BrMg(THF)_5]:[Pb(PbPh_3)_3]$.³⁴⁾

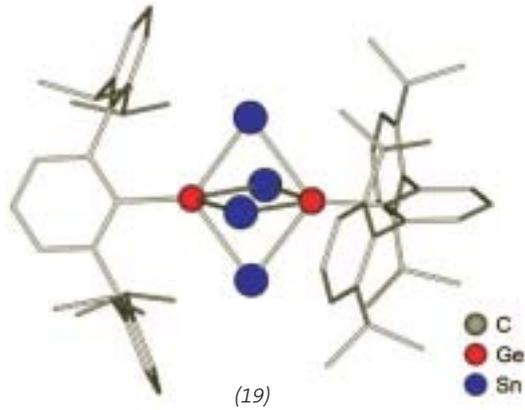
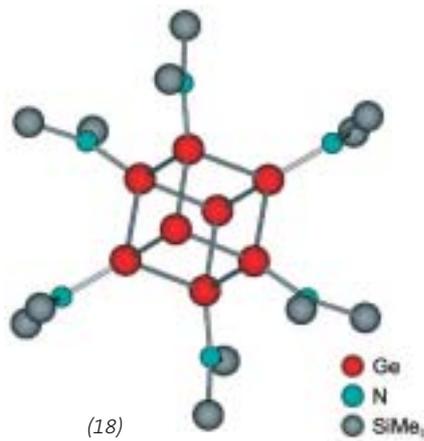
Power et al. beobachteten die Bildung zweier Valenzisomere eines Di-

stannens Sn_2R_4 .³⁵⁾ Die Reaktion von $PhLi$ mit $Ar'SnCl$ ($Ar' = 2,6\text{-}Trip_2\text{-}C_6H_3$, $Trip = 2,4,6\text{-}iPr_3C_6H_2$) ergibt nach Kristallisation bei $-30^\circ C$ blaugrüne Kristalle von $Ar'Sn-Sn(Ph)_2Ar'$ (15), bei $25^\circ C$ orange Kristalle von $Ar'SnPh$. Die Umwandlung von (15) in $Ar'SnPh$ ist temperaturabhängig, reversibel und verläuft vermutlich über eine einfach Ph-verbrückte Spezies. Zudem zeigt das Beispiel eines Digermens, dass durch Koordination einer Lewis-Base ein Valenzisomer in ein anderes überführbar ist.³⁶⁾ So nimmt $(Ar'(H)Ge)_2$ ($Ar' = 2,6\text{-}Dipp_2\text{-}C_6H_3$) die typische Trans-bent-Anordnung ein, während sich mit PMe_3 die basenstabilisierte Verbindung $Ar'(Me_3P)Ge-Ge(H)_2Ar'$ bildet.

Die Frage, ob Silylene R_2Si analog zu Carbenen R_2C auch als Triplett im Grundzustand vorliegen können, wurde von Sekiguchi et al. beantwortet.³⁷⁾ Sie fanden mit $(tBu_3Si)_2Si$ das erste Triplett-Silylen, charakterisiert mit EPR. Nicht weniger spektakulär ist das erste Silylen-Radikalanion (16),³⁸⁾ welches bei der Reduktion eines cyclischen Singlett-Silylens mit Alkalimetallen entsteht.

Die unvermindert anhaltende Suche nach Alkinderivaten $RM\equiv MR$ der schweren Homologen führte durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Terphenylliganden zu Germanium- und Zinnderivaten mit planarer Trans-bent-Anordnung.³⁹⁾ Verbindungen dieses Typs können durch Alkalimetalle einfach zu den Radikalanionen oder zweifach zu den Dianionen reduziert werden, wobei sich die Strukturparameter signifikant ändern. Neben solchen homoatomaren Verbindungen wurden der kationische Silylidin-⁴⁰⁾ $[Cp^*(dmpe)(H)Mo\equiv SiMe_3]^+$ (17) (mit $B(C_6F_5)_4$ als Gegenion) und der neutrale Stannylidin-Komplex⁴¹⁾ $trans-[Cl(PMe_3)_4W\equiv SnAr']$ ($Ar' = 2,6\text{-}Mes_2\text{-}C_6H_3$) synthetisiert. Die Mo-Si- (221,9 pm) bzw. W-Sn-Bindungen (249,0 pm) sind die bislang kürzesten Bindungen dieses Typs. Für (17) kann jedoch eine Si-H-Wechselwirkung nicht ausgeschlossen werden.

Die Synthese der beiden Ge-Cluster $[Ge_8\{N(SiMe_3)_2\}_6]$ (18) und $[Ge_9\{Si(SiMe_3)_3\}_3]^-$ gelangt aus-



gehend von $\text{Ge}^{\text{I}}\text{Br}$ durch Reaktion mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ bzw. $\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$.⁴²⁾ Dagegen führt die Reduktion von $\text{Ar}'\text{GeCl}$ ($\text{Ar}' = 2,6\text{-Dipp}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) mit KC_8 in Gegenwart von GeCl_2 (Dioxan) oder SnCl_2 zu $[\text{Ge}_6\text{Ar}'_2]$ bzw. $[\text{Sn}_4\text{Ge}_2\text{Ar}'_2]$ (19), dem ersten gemischtmetalloiden Cluster.⁴³⁾ Ein Tetrasilatetrahedranid debütierte – ebenfalls reduktiv synthetisiert – in $\text{K}^+[\text{Si}_4(\text{SiMe}(\text{CHSiMe}_2)_2)_3]^-$, einem separierten Ionenpaar.⁴⁴⁾

5. Hauptgruppe

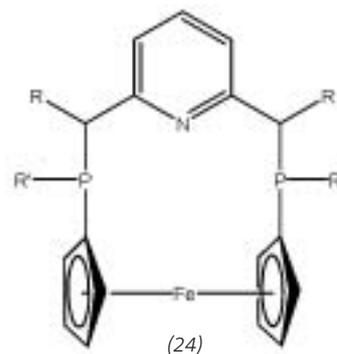
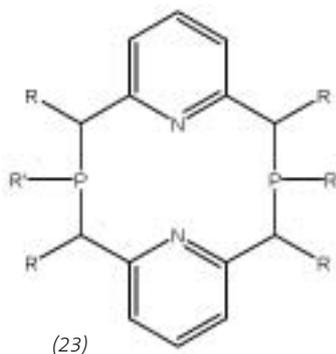
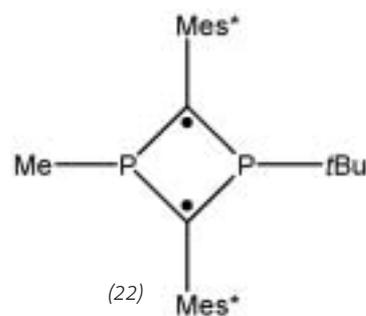
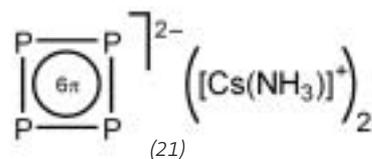
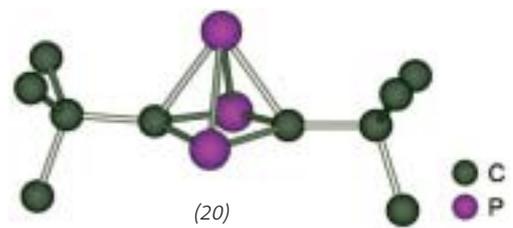
◆ Ionische Verbindungen stehen in der 5. Hauptgruppe im Fokus. Seit kurzem erst bekannt, ist das Penta-stickstoffkation N_5^+ nun in bis über 50°C stabilen Salzen $\text{N}_5^+[\text{X}]^-$ ($[\text{X}]$ z. B. $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$) isoliert worden.⁴⁵⁾ $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ sowie die Anionen $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ sind neue binäre Stickstoff-Tellur-Verbindungen. Besonders $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ ist sehr empfindlich und explodiert bei geringster Reibung.⁴⁶⁾ Plasmareaktion von N_2 mit SiCl_4 führt zum Perchlorsilazan $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{SiCl}_3)_2$ in geringer Ausbeute.⁴⁷⁾ Nahe am homologen P_5^+ ist das isoelektronische Kation $\text{R}_2\text{C}_2\text{P}_3^+$ (20) ($\text{R} = t\text{Bu}$), isoliert als AlCl_4^- -Salz.⁴⁸⁾ Dessen Struktur gleicht der berechneten Struktur des P_5^+ -Ions und ist nach den Wade-Regeln am besten als quadratisch pyramidaler *nido*-Cluster zu beschreiben.

In vielen Polyphosphoranionen kann die negative Ladung in guter Näherung auf den zweifach koordinierten P-Atomen lokalisiert werden. Ein delokalisiertes π -Elektro-

nensystem liegt dagegen im annähernd D_{4h} -symmetrischen P_4^{2-} -Anion in (21) von Korber et al. vor,⁴⁹⁾ das isostrukturell und auch in Bezug auf seine Bindungssituation (6π -Hückel-Aromat) analog dem bekannten S_4^{2+} ist, nicht jedoch dem ebenfalls isoelektronischen, gefalteten Si_4^{6-} mit Tetrasilabicyclobutan-Gerüst.

Ein dem $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Cp}$ analoges $\text{Ga}^{\text{I}}\text{P}_5$ mit einer planaren P_5^- -Baueinheit ist nach Experimenten und Rechnungen von Schnöckel et. al. die Transportspezies für die erstmals gelungene Transportreaktion von GaP mit Phosphor. Analog lässt sich auch InP als $\text{In}^{\text{I}}\text{P}_5$ transportieren. Die bei der Abscheidung erhaltenen Phasen sind im Gegensatz zu denen aus allen anderen Verfahren phasenrein und nicht P-defizitär!⁵⁰⁾

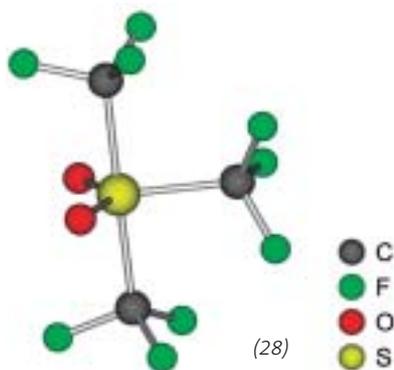
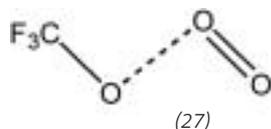
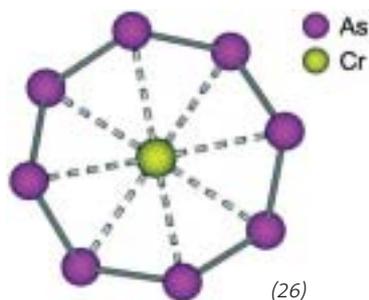
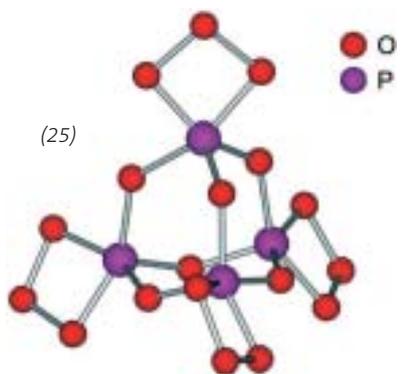
Die seit 1995 bekannten 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyle waren bislang schwer zugänglich. Yoshifuji et al. schafften ausgehend von $\text{Mes}^*\text{-C}\equiv\text{P}$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) nun Abhilfe: Bisher unbekannt, unsymmetrische Diphosphacyclobu-



tan-2,4-diyle (22) erhielten sie in einer einstufigen Synthese in 98 % Ausbeute.⁵¹⁾

Eine templatgesteuerte Aufbaureaktion führt zu den phosphorhaltigen Makrozyklen (23) und (24). Deren starre Struktur ermöglicht ungewöhnliche Koordinationsgeometrien, z. B. mit Cu^+ .⁵²⁾

Ein Phosphonium-substituiertes Carben ist der Schlüssel zu ansonsten schwierig zugänglichen freien Carbenen. Bertrand et al. ließen das



aus $t\text{Bu}_2\text{P-C-NiPr}_2$ und $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ erhältliche $[\text{tBu}_2\text{MeP-C-NiPr}_2]^+\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ mit metallierten Nucleophilen M^+R^- unter $t\text{Bu}_2\text{PMe}$ -Abspaltung zu elektronisch justierbaren Carbenen des Typs R-C-NiPr_2 reagieren (R z. B. OAr, SAR, PPh_2).⁵³⁾

Eine Analogie zu diesem Phosphonium-Carben weist eine Serie von Phosphanaddukten des Diphenylphosphenium-Kations, $\text{R}_3\text{P-PPh}_2^+$, auf.⁵⁴⁾

Bei Phosphoroxiden ist ein besonderer Neuzugang zu vermeiden: Synthese und Charakterisierung von P_4O_{18} (25),⁵⁵⁾ dessen Struktur sich als vierfaches 1,3-Cycloadditionsprodukt von Ozon an die nucleophilen P-Atome des dreiwertigen P_4O_6 verstehen lässt. Die Syntheseroute zu P_4O_{18} kann auf weitere gemischte Phosphor(III,V)-oxide wie P_4O_x ($x = 7, 8, 9$) übertragen werden und sollte noch zu weiteren binären P-O-Verbindungen führen. Einen dreigliedrigen PO_2 -Ring enthält das aus PR_3 ($\text{R} = 2\text{-(CH}_3\text{O)C}_6\text{H}_4$) und Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ dargestellte Phosphadioxiran R_3PO_2 , ein gutes nicht-radikalisches Epoxidierungsmittel.⁵⁶⁾ Das in freier Form unbekannte Tautomer der Hypophosphonsäure, H-P(OH)_2 , mit dreifach koordiniertem Phosphor ist ebenso nur im Komplex stabil⁵⁷⁾ wie das monomere Metaphosphat Ar-PO_2 ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-(tBu)}_3\text{C}_6\text{H}_2$), ein schweres Homologes des Nitrobenzols, Ph-NO_2 .⁵⁸⁾ Eine weitere Lücke schloss sich mit der Festkörperstruktur eines dem N-Methyl-Pyridinium-Kation homologen P-Methyl-Phosphinium-Kations.⁵⁹⁾

Eine dem gelben Arsen (As_4) analoge Form des Antimons (Sb_4) fand sich als dünner kristalliner Film auf MoS_2 - oder AuSb_2 -Oberflächen.⁶⁰⁾ Zu S_8 isoelektronische E_8^{8-} -Anionen, die jedoch durch Cr- oder Mo-Atome zu ME_8^{n-} -Ionen zentriert werden ($n = 2, 3$; $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$), sind aus den bekannten Zintl-Anionen E_7^{3-} zugänglich; sie lassen sich als $\text{E}_8^{8-}(\text{M}^{3+})$ oder $\text{E}_8^{8-}(\text{M}^{6+})$ auffassen.

Den ME_8^{n-} -Ionen ähnelt das PdBi_{10}^{4+} -Kation von Ruck et al.⁶¹⁾ Hier wird eine pentagonal-antiprismatische Bi_{10} -Einheit durch ein Pd-Atom zentriert.

6. Hauptgruppe

◆ Die vielfältigen Studien an kleinen gasförmigen Wasseraggregaten wurden um drei Arbeiten über feste Wasseraggregate als Einschlüsse in ausgedehnten Festkörperstrukturen ergänzt. So wurden unendliche $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ketten⁶²⁾ und orthogonal verknüpfte Ketten aus annähernd quadratischen $(\text{H}_2\text{O})_4$ -Einheiten⁶³⁾ charakterisiert. Diskrete $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ -Dodekaeder und isolierte $(\text{H}_2\text{O})_{40}$ - und $(\text{H}_2\text{O})_{80}$ -Anordnungen lagen in den Hohlräumen einer ausgedehnten anorganischen Polyoxymetallat-Struktur vor.⁶⁴⁾ In hydrophoben Lösungsmitteln wurden IR-Untersuchungen an Wasseraggregaten durchgeführt.⁶⁵⁾

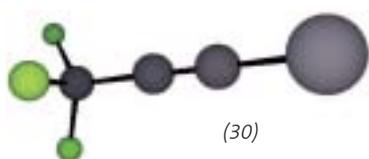
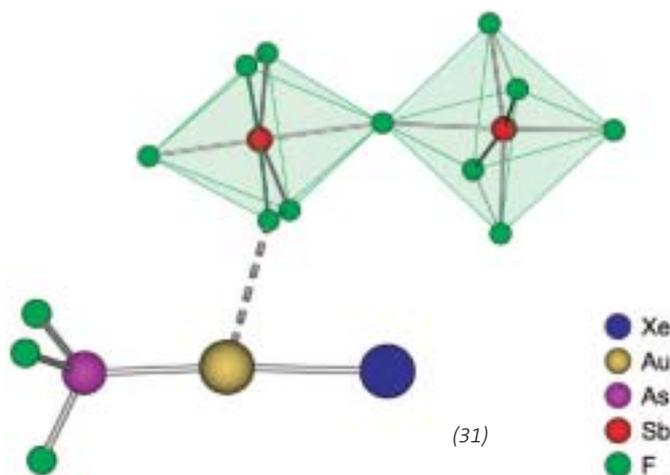
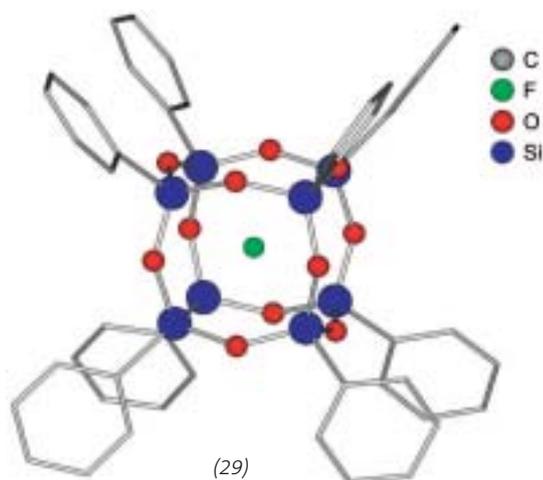
In der Atmosphäre und beim Ozonabbau in der Stratosphäre spielen auch Trioxygenylradikale wie F_3COO (27) eine Rolle. Der Grundzustand dieses mit Matrixisolation erstmals charakterisierten Moleküls⁶⁶⁾ ist ein Dublett, d.h. es ist ein $\text{F}_3\text{C-O}^1\text{O}^1$ und kann am besten als schwacher Komplex eines Triplett- O_2 -Moleküls mit dem F_3CO -Radikal beschrieben werden.

Wenn solche Trioxygenylradikale metastabil in der Stratosphäre vorkommen, sind bimolekulare Reaktionen wie die mit einem CO-Molekül zu F_3COCO und O_2 wahrscheinlich und nicht die bisher postulierte, in hochverdünnter Atmosphäre sehr unwahrscheinliche trimolekulare Reaktion von F_3CO , CO und einem weiteren Stoßpartner zur Aufnahme der Energie.

Eine neue CF_3^- -Quelle ist das hypervalente Anion $(\text{F}_3\text{C})_3\text{SO}_2^-$ (28), von dem Salze einfach und in guter Ausbeute erhalten werden können.⁶⁷⁾ Dithiadiazolylradikale $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_3\text{FCNSSN}^\bullet$ nehmen kleine Moleküle wie N_2 , CO_2 , SO_2 oder auch Ar-Atome als Gäste in ihre Festkörperstruktur auf.⁶⁸⁾

7. Hauptgruppe

◆ Wie „nackt“ ist das Fluoridion in wasserfreien Fluorid-Salzen mit großem, nicht koordinierendem Gegenion und wie reagiert es? Eine Evaluierung solcher Systeme und damit



auch des F^- -Donorcharakters⁶⁹⁾ ergab das Salz $[(Me_2N)_3PNP(NMe_2)_3]^+F^-$ als stärksten Fluorid-Donor. Das F^- -Ion in $[N(Bu)_4]F$ kann als Templat beim Aufbau von T8-Silsequioxan-käfigen fungieren: Es zentriert einen $Ph_8Si_8O_{12}$ -Würfel (29).⁷⁰⁾

Nanoskaliges MgO kann im Gegensatz zu käuflichem mikrokristallinem MgO zwischen 6,6 und 43,5 Gew.-% X_2 , I-X oder ICl_3 ($X = Cl, Br, I$) aufnehmen. Diese Pulver lassen sich einfach handhaben und können in organischen oder anorganischen Reaktionen eingesetzt werden.⁷¹⁾ Hypervalente Iodverbindungen halten Einzug in die klassische Synthesechemie: Gladysz et al. beschreiben einen einfachen Zugang zu fluorierten Arenen des Typs $F^iAr-I(OAc)_2$, die 1,4-Hydrochinone leicht zu den entsprechenden Chinonen oxidieren.⁷²⁾

es ist einige Stunden bei Raumtemperatur in Lösung stabil.

Auch die Familie der Komplexe mit Xe-Liganden hat wieder Zuwachs bekommen. So konnte erstmals ein $F_3AsAuXe^+$ - (31) und ein $Hg-Xe^{2+}$ -Kation vollständig charakterisiert werden.⁷⁴⁾

Die Autoren danken Florian Thomas, jetzt BASF AG, Ludwigshafen, für die Anfertigung der Abbildungen. Redaktionsschluss: 19. Dezember 2003

Ingo Krossing

Institut für Anorganische Chemie

Universität Karlsruhe (TH)

krossing@chemie.uni-karlsruhe.de.

Stephan Schulz

Institut für Anorganische Chemie

Universität Bonn

sschulz@uni-bonn.de.

- 1) C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeldt, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4669.
- 2) J. Geier, H. Ruegger, M. Wörle, H. Grütz-macher, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4669.
- 3) H. W. Lerner, M. Wagner, M. Bolte, *Chem. Commun.* 2003, 990.
- 4) M. del Mar Conejo, R. Fernández, D. del Río, E. Carmona, A. Monge, C. Ruiz, A. M. Márquez, J. Fernández Sanz, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4452.
- 5) J. Vollet, E. Baum, H. Schnöckel, *Organometallics* 2003, 22, 2525.
- 6) S. Harder, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3553.
- 7) A. Burke, D. Ellis, B. T. Giles, B. E. Hodson, S. A. Macgregor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Angew. Chem.* 2003, 115, 235.
- 8) J. A. J. Pardoe, N. C. Norman, P. L. Timms, S. Parsons, I. Mackie, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.* 2003, 115, 591.
- 9) C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 2003, 115, 693.
- 10) W. Mesbah, C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 2003, 115, 1758.
- 11) Y. Sahin, C. Präsang, M. Hofmann, G. Subramanian, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 2003, 115, 695.

8. Hauptgruppe

◆ Edelgaschemie liegt weiter im Trend. So wurden einige ungewöhnliche neutrale und kovalente Verbindungen des Typs $H-Ng-Y$ ($Ng = Kr, Xe, Y = O, ^{73a)} C\equiv CH^{73b-d)}$ in Edelgasmatrizen spektroskopisch und quantenchemisch charakterisiert. Beständiger ist das Alkynyl-Xenon-Kation in $[F_3CC\equiv CXe][BF_4]$ (30) –

- 12) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* 2003, 115, 215.
- 13) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6356.
- 14) L. Andrews, X. Wang, *Science* 2003, 299, 2049.
- 15) U. Groß, D. Müller, E. Kemnitz, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2730.
- 16) R. J. Wehmschulte, J. M. Steele, J. D. Young, M. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1470.
- 17) R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 10784.
- 18) A. Köhn, H.-J. Himmel, B. Gaertner, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 3909.
- 19) R. J. Wright, A. D. Phillips, T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1694.
- 20) R. J. Baker, C. Jones, J. A. Platts, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 10534.
- 21) a) V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1452; b) G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* 2003, 115, 1164.
- 22) G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Angew. Chem.* 2003, 115, 5660.
- 23) J. Steiner, G. Stöfßer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2016.
- 24) W. Uhl, L. Cuyppers, W. Kaim, B. Schwederski, R. Koch, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2524.
- 25) F. Thomas, S. Schulz, H. Mansikkamäki, M. Nieger, *Angew. Chem.* 2003, 115, 5800.
- 26) K.-C. Kim, F. Hauke, A. Hirsch, P. D. W. Boyd, E. Carter, R. S. Armstrong, P. A. Lay, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4024.
- 27) F. Cacace, G. de Petris, M. Rosi, A. Troiani, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3093.
- 28) T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2158.
- 29) I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem.* 2003, 115, 1569.
- 30) J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6022.
- 31) a) A. Sekiguchi, T. Fukawa, Y. Y. Lee, M. Nakamoto, M. Ichinohe, *Angew. Chem.* 2003, 115, 1175; b) A. Sekiguchi, T. Fukawa, Y. Y. Lee, M. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9250.
- 32) X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6581.
- 33) F. Stabenow, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 10172.
- 34) F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2003, 2342.
- 35) A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 7520.
- 36) A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3204.
- 37) A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4962.
- 38) S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3212.
- 39) L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11626.
- 40) B. V. Mork, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* 2003, 115, 371.
- 41) A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angew. Chem.* 2003, 115, 461.
- 42) a) A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* 2003, 115, 940; b) A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2728.
- 43) A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4205.
- 44) M. Ichinohe, M. Toyoshima, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 13328.
- 45) W. W. Wilson, A. Vij, V. Vij, E. Bernhardt, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 2840.
- 46) a) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, *Angew. Chem.* 2003, 115, 6024; b) R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. Christe, *Angew. Chem.* 2003, 115, 6027.
- 47) N. Schiefenhövel, H.-J. Himmel, M. Binnewies, *Angew. Chem.* 2003, 115, 6138.
- 48) J. M. Lynam, M. C. Copsy, M. Green, J. C. Jeffery, J. E. McGrady, C. A. Russell, J. M. Slattery, A. C. Swain, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2884.
- 49) F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4162.
- 50) R. Köppe, J. Steiner, H. Schnöckel, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 2168.
- 51) H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3932.
- 52) S. Kici, M. Nieger, R. Glaum, E. Niecke, *Angew. Chem.* 2003, 115, 451.
- 53) N. Merceron-Saffon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, G. Bertrand, *Science* 2003, 301, 1223.
- 54) N. Burford, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 14404.
- 55) a) A. Dimitrov, B. Ziemer, W.-D. Hunnius, M. Meisel, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2588; b) Highlight: T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3583.
- 56) D. G. Ho, R. Gao, J. Celaje, H.-Y. Chung, M. Selke, *Science* 2003, 302, 259.
- 57) M. N. Sokolov, R. Hernández-Molina, W. Clegg, V. P. Fedin, A. Mederos, *Chem. Commun.* 2003, 140.
- 58) R. Menye-Biyogo, F. Delpech, A. Castet, H. Gornitzka, P. Rivière, *Angew. Chem.* 2003, 115, 5768.
- 59) A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, *Angew. Chem.* 2003, 115, 5090.
- 60) T. M. Bernhardt, B. Stegemann, B. Kaiser, K. Rademann, *Angew. Chem.* 2003, 115, 209.
- 61) M. Ruck, V. Dubensky, T. Söhnel, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3086.
- 62) L. E. Cheruzel, M. S. Pometun, M. R. Cecil, M. S. Mashuta, R. J. Wittebort, R. M. Buchanan, *Angew. Chem.* 2003, 115, 5609.
- 63) S. Pal, N. B. Sankaran, A. Samanta, *Angew. Chem.* 2003, 115, 1783.
- 64) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Botar, M. O. Talismanova, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2131.
- 65) T. Köddermann, F. Schulte, M. Huelsekopf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* 2003, 115, 5052.
- 66) S. von Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4383.
- 67) D. V. Sevenard, A. A. Kolomeitsev, B. Hoge, E. Lork, G.-V. Röschenhaler, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12366-12367.
- 68) C. S. Clarke, D. A. Haynes, J. M. Rawson, A. D. Bond, *Chem. Commun.* 2003, 2774.
- 69) K. O. Christe, H. D. B. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9457.
- 70) A. R. Bassindale, M. Pourny, P. G. Taylor, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3612.
- 71) P. K. Stoimenov, V. Zaikovski, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12907.
- 72) C. Rocaboy, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 88.
- 73) a) L. Khriachtchev, M. Pettersson, J. Lundell, H. Tanskanen, T. Kiviniemi, N. Runeberg, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1454; b) L. Khriachtchev, H. Tanskanen, A. Cohen, R. B. Gerber, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6876; c) L. Khriachtchev, H. Tanskanen, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4696; d) V. I. Feldman, F. F. Sukhov, A. Y. Orlov, I. V. Tyulpina, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4698.
- 74) I.-C. Hwang, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4528.



Stephan Schulz (Jahrgang 1966) studierte Chemie an der Universität Göttingen, wo er 1992 bei Herbert Roesky promovierte. Nach Postdoc-Aufenthalten bei Herbert Roesky und Richard Jordan (University of Iowa) habilitierte er sich 1997 in Bonn bei Edgar Niecke. Seit 2003 vertritt er eine C3-Professur für Anorganische Chemie an der Universität Köln. Seine Forschungsinteressen liegen im Bereich der Gruppe-13/15-Chemie.



Ingo Krossing (Jahrgang 1968) studierte Chemie an der LMU München, wo er 1997 bei Heinrich Nöth promovierte. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Jack Passmore an der University of New Brunswick in Kanada begann er 1999 bei Hans Schnöckel in Karlsruhe mit der Habilitation, die er 2002 abschloß. Der Arbeitsgruppenleiter an der Uni Karlsruhe (TH) befasst sich mit der Synthese und Anwendung von schwach koordinierenden Anionen. Die Arbeiten zur Habilitation wurden 2002 mit dem ADUC-Jahrespreis für Habilitanden ausgezeichnet.