

Anorganische Chemie 2008

Jens Beckmann, Rudolf Pietschnig, Sven Rau, Carola Schulzke

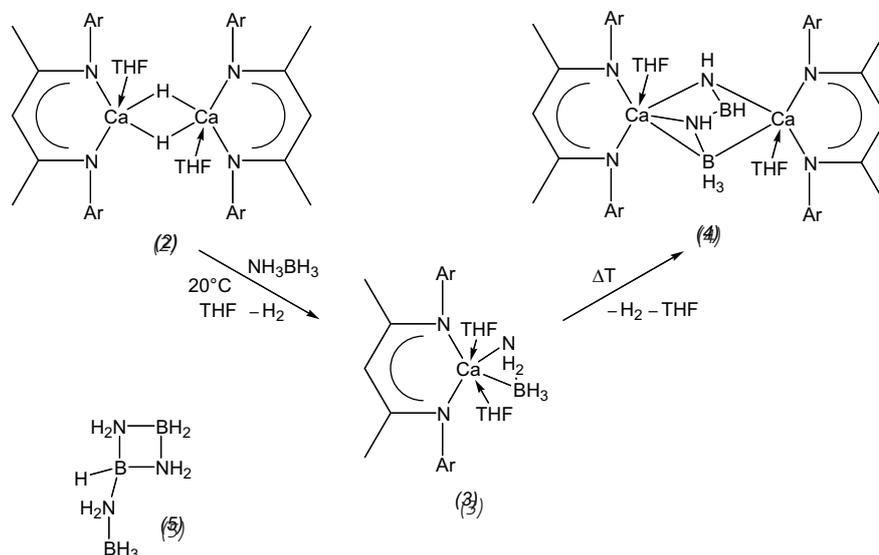
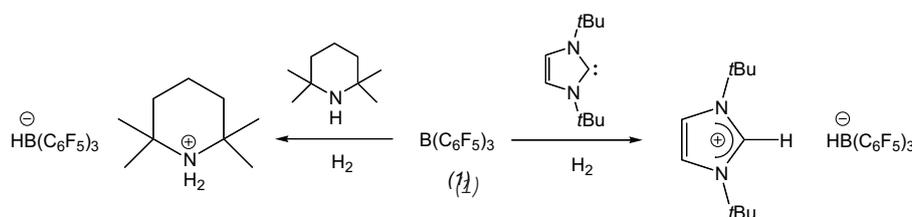
Das Interesse an Verbindungen der Hauptgruppenelemente für die Aktivierung und Speicherung von Wasserstoff hält an. Außerdem im Fokus: Hochenergetische Stickstoffverbindungen. Fortschritte bei ungewöhnlichen Bindungssituationen und der Synthese neuer Katalysatoren für die Wasserspaltung erzielte die Koordinationschemie. Schwerpunkt der bioanorganischen Chemie waren Hydrogenasen. Auch bei Eisen-Schwefel-Clustern und der Photosynthese gab es neue Entwicklungen.

Hauptgruppenelemente

H₂-Aktivierung und Speicherung mit und ohne frustrierte Lewis-Paare

◆ Sterisches und elektronisches Feintuning von organoüberbrückten Phosphanylboranen zeigt, dass mit abnehmender Frustration des Lewis-Säure-Base-Paars die Fähigkeit, H₂ anzulagern, wegen konkurrierender Dimerbildung verloren geht.¹⁾ Ein konzertierter Lewis-Säure-Base-Mechanismus, in dem das Wasserstoffmolekül zwischen sauren und basischen Zentren sitzt und mit diesen synchron reagiert, ist energetisch günstiger als die bisher vorgeschlagenen Alternativen.²⁾

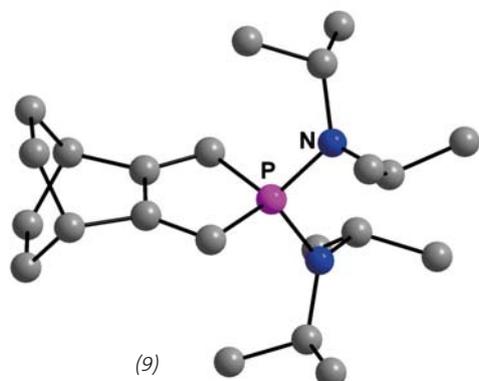
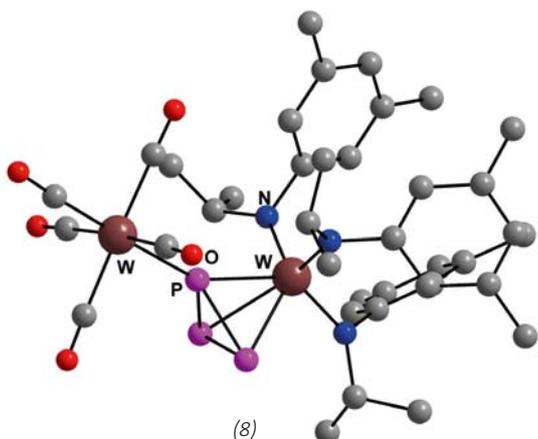
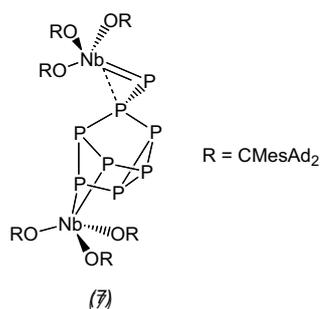
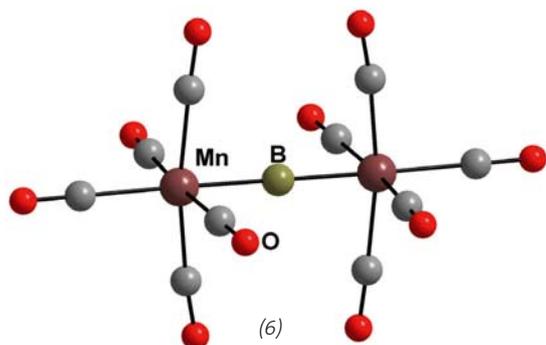
In frustrierten Lewis-Paaren scheint das B(C₆F₅)₃ essenziell zu sein, dagegen gibt es für den Phosphanteil Alternativen: Eine davon sind stabile Carbene, die als Donoren ebenfalls H₂ in Gegenwart von B(C₆F₅)₃ (1) heterolytisch aktivieren.^{3,4)} Auch sterisch anspruchsvolle Amine wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin eignen sich hierfür, und der so aktivierte Wasserstoff reduziert Carbonylfunktionen.⁵⁾ Ebenso werden Imine und Nitrile durch H₂ in Gegenwart von B(C₆F₅)₃ reduziert.^{6,7)}



Als Wasserstoffspeicher dienen auch Calcium-Amidoborane: Das zweikernige Calciumhydrido-β-diketiminat [(dipp-nacnac)CaH(THF)]₂ (2) (dipp-nacnac = 2-[(2,6-Diisopropylphenyl)amino]-4-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-2-penten) reagiert mit NH₃BH₃ unter Eliminierung

von Wasserstoff zum einkernigen Komplex (dipp-nacnac)CaNH₂BH₂(THF)₂ (3). Unter thermischer Belastung eliminiert dieser ein weiteres Äquivalent Wasserstoff und bildet den zweikernigen Komplex [(dipp-nacnac)Ca(THF)](HN)(BH)(NH)(BH₃)[Ca(THF)(dipp-nacnac)] (4).⁸⁾





Die thermische Zersetzung der als Wasserstoffspeicher diskutierten Aminborane in Lösung wurde mit multinuklearer NMR in einer rotierenden Hochdruckzelle untersucht. Hierbei fand sich neben dem aus Festkörperuntersuchungen bekannten primären Intermediat $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_2-\text{NH}_3^+\text{BH}_4^-$ ein neues cyclisches Schlüsselintermediat (5).⁹⁾

Bor

◆ Nach der Synthese neuer Borylenkomplexe in den letzten Jahren steht nun deren Reaktivität im Vordergrund des Interesses. So wurde bei der Reaktion eines Alkens mit $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ unter photolytischen Bedingungen erstmalig die C-H-Insertion eines Borylenkomplexes belegt, die zudem regioselektiv verläuft.¹⁰⁾ Thermischer Borylenttransfer kann das Borylenfragment auch auf photolabile Substrate übertragen, wodurch die ersten terminalen Borylenkomplexe von Rhodium und Iridium zugänglich sind.¹¹⁾ Nach der ersten strukturellen Charakterisierung eines neutralen Diborens im Jahr 2007, gelang Robinson et al. nun die Darstellung eines zweiten neutralen Diborens, $\text{R}(\text{H})\text{B}=\text{B}(\text{H})\text{R}$, allerdings mit einem sterisch weniger ausladenden Liganden ($\text{R} = \text{C}\{\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{CH}\}_2$). Als Folge ist das Diboren nicht einfach planar, sondern zeigt eine bemerkenswerte strukturelle Flexibilität im Festkörper, wo planare, verdrillte und trans-gewinkelte Konformationen parallel nebeneinander vorliegen.¹²⁾

Mit der Stabilisierung eines formalen B^+ in der Koordinationssphäre zweier Übergangsmetallatome ist ein synthetisch besonders anspruchsvolles Unterfangen gelungen. Die zentrale $\{\text{M}\}-\text{B}-\{\text{M}\}$ -Einheit ($\{\text{M}\} = \text{Mn}(\text{CO})_5$ oder $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2$) ist, wie Kristallstrukturen und Rechnungen zeigen, linear und im Fall des Mn-Fragments (6) so reaktiv, dass sie sich auch im Festkörper unter Argon bei -35°C zersetzt. Mit dem weniger elektronenziehenden Fe-Fragment lässt sich das B^+ jedoch zähmen, zeigt aber eine nahezu

gleiche ^{11}B -Resonanz im NMR-Tiefelfeld.¹³⁾ Auch eine anionische Variante $[\{\text{M}\}-\text{B}-\{\text{M}\}]^-$ ist möglich ($\{\text{M}\} = \text{MnC}_5\text{H}_4\text{Me}^*(\text{CO})_2$). Sie reagiert gegenüber MeI nucleophil am Boratom.¹⁴⁾

B-N-Analoga von Polyolefinen sind die Polyaminoborane mit einem im Wesentlichen linearen Rückgrat, die erstmals durch die übergangsmetallkatalysierte Dehydrokoppelung aus Aminboranen definiert hergestellt wurden.¹⁵⁾ Die Analogie zur H_2 -Eliminierung in Calcium-Amidoborane liegt nahe.

Erstmals liegen Kristallstrukturen von nicht annelierten Borolen vor. Die aufgrund des cyclischen 4π -Systems erwartete Antiaromatizität führt jedoch nicht zur von Rechnungen prognostizierte Bindungsalternanz des zentralen Rings. Die Autoren erklären dies mit intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall.¹⁶⁾ Auch Chlorborole sind nun synthetisch zugänglich und erlauben es, Borole mit neuen Funktionalitäten darzustellen.¹⁷⁾ Durch die Einbindung von Borolen als Elektronenakzeptor in π -konjugierte Systeme steigt das Interesse an dieser Verbindungsklasse.¹⁸⁾

P₄-Aktivierung und Phosphane

◆ Ein zentrales Intermediat bei der hydrolytischen Disproportionierung von koordiniertem weißen Phosphor konnte isoliert und charakterisiert werden. Es handelt sich dabei um das bis dato unbekannte $\text{PH}(\text{OH})-\text{PH}-\text{PH}_2$, das als Rutheniumkomplex erhalten wurde.¹⁹⁾ Durch direkte Umsetzung von P_4 mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ entsteht Ni_2P unter milden Bedingungen. Erzeugt man aus dem Ni^0 -Komplex zunächst Ni-Nanopartikel und bringt diese zur Reaktion mit P_4 , bilden sich Ni_2P -Nanopartikel, wobei die Größe der Ni^0 -Partikel die des Phosphids kontrolliert.²⁰⁾ P_4 -Cluster können jedoch nicht nur abgebaut, sondern auch selektiv vergrößert werden, wie die Reaktion mit einem Niob^{IV} -Komplex zeigt, bei der zwei P_4 -Einheiten reduktiv zu einem P_8 -Käfig (7) kuppeln, der zudem

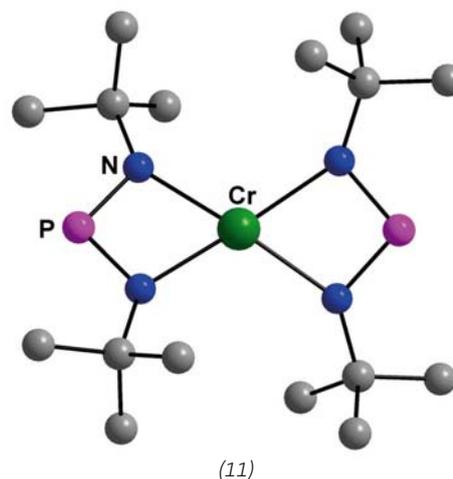
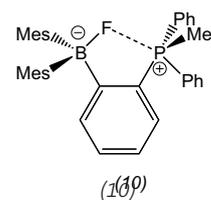
über eine Phosphinideneinheit verfügt.²¹⁾

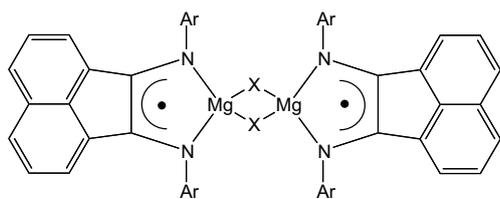
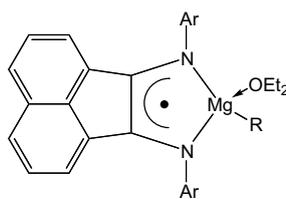
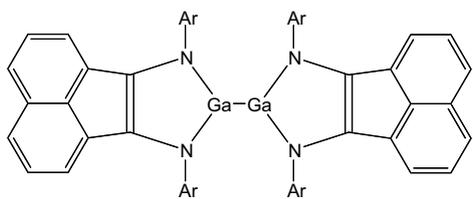
Der Diphosphaazid-Komplex $\{Nb\}-\eta^2-P=P=N-Mes^*$ eliminiert wahrscheinlich über einen viergliedrigen Metallacyclus als Übergangszustand P_2 . Dieses addiert unter Bildung von cyclo- P_3 -Liganden (8) an terminale Phosphidkomplexe von Mo, W und Nb. Diese Reaktionen sind die ersten stöchiometrischen Reaktionen, in denen formal eine P-P-Dreifachbindung an eine M-P-Dreifachbindung addiert.²²⁾

Analog zur Aktivierung von P-P-Bindungen in elementarem Phosphor versuchen Arbeitsgruppen Oligophosphane zu aktivieren. Bislang führte die Aktivierung von Oligophosphanen aber stets zu deren Fragmentierung. Stephan et al. gelang es nun, diese zu unterbinden und mit Rh^I quantitativ eine Insertion in P_3Et_3 zu ermöglichen.²³⁾

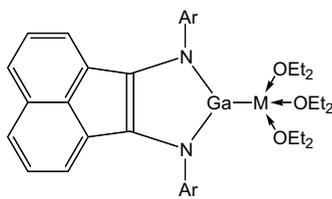
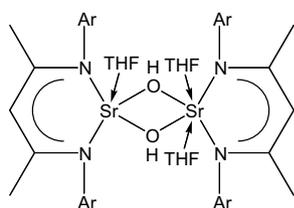
Quantenchemische Rechnungen lieferten die Prognose, dass Carbodiphosphorane (CDP) bessere Liganden für Grubbs-Katalysatoren sind als N-Heterocyclische Carbene (NHC) – u. a. wegen des kontinuierlichen Anstiegs der Ladung des Metallatoms in der Reihung $PR_3 < NHC < CDP$.²⁴⁾ Eng damit verbunden ist der Bericht über die Darstellung eines cyclischen Vinylidenphosphorans (9), das so stabil ist, dass es sich auch als Ligand eignet. Die P-C-Bindung in (9) ist ungewöhnlich lang (1,783 Å), und die Schwingungsbanden entsprechender Carbonylkomplexe belegen die besseren Donoreigenschaften im Vergleich zu NHCs.²⁵⁾

Kationische β -Diketiminato-Phosphane reagieren mit OH^- -Ionen zu den entsprechenden Hydroxyverbindungen, die in Analogie zu $(CF_3)_2POH$ nicht zum entsprechenden $\sigma^5\lambda^4$ -Phosphoran-Isomer

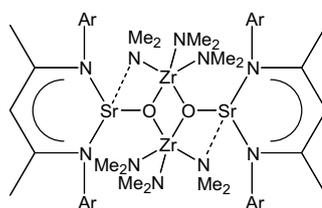
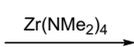


(12), X = Me
(15), X = Ot-Bu(13), R = Et,
(14), R = CH2SiMe3

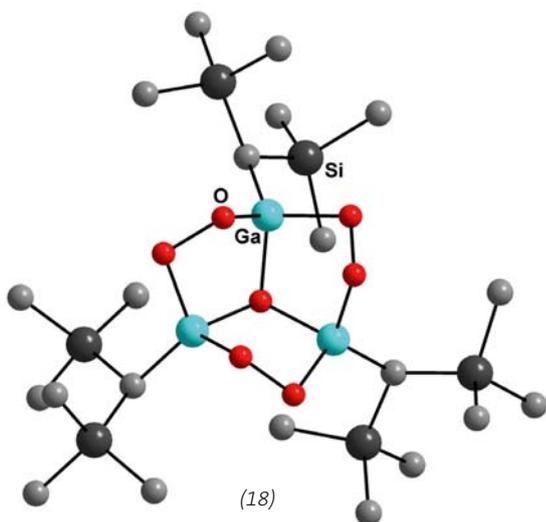
(19)

(20), R = Li
(21), R = NaAr = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃

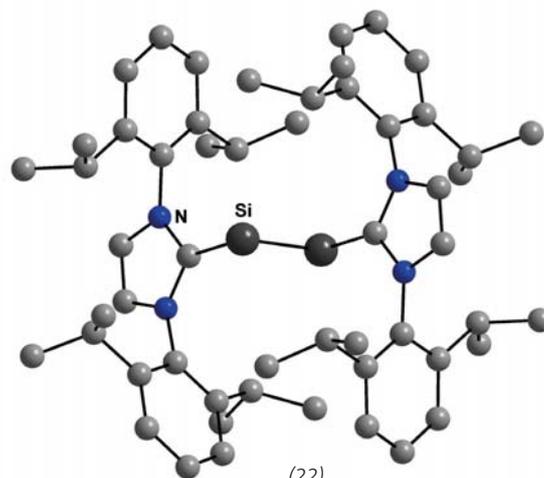
(16)

Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃

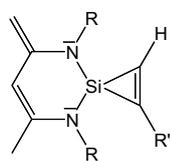
(17)



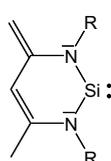
(18)



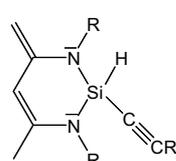
(22)



(25)

[2+1]
Cycloaddition

(23)

C-H-
Insertion

(24)

tautomerisieren.²⁶⁾ Entsprechend lässt sich durch sterisch anspruchsvolle elektronenziehende Substituenten auch das Phosphinigsäureanhydrid gegenüber dem normalerweise bevorzugten Diphosphanoxid-Isomer begünstigen.²⁷⁾ Zweifach mit dem stark elektronenziehenden Triazinylrest substituierte sekundäre Phosphane stehen wie die bekannten Diacylphosphane in einem Tautomerengleichgewicht und lassen sich als C-Aminophosphaalkene auffassen.²⁸⁾

Nicht nur für frustrierte Lewis-Paare sind organoverbrückte Phosphanylborane interessant: Die intramolekulare Addition beider Funktionalitäten an Alkineinheiten ermöglicht den Zugang zu ausgedehnten π -konjugierten Systemen in denen zwitterionische Borat und Phosphoniumbrücken die elektronische Anregbarkeit erleichtern.²⁹⁾

Von Phosphaheteropentacenen abgeleitete Phosphoniumsalze haben ebenfalls ungewöhnlich niedrige Reduktionspotenziale und sind daher Kandidaten für n-Halbleitende

Materialien.³⁰⁾ Ebenfalls interessant im Hinblick auf π -konjugierte Systeme sind Verbindungen in die mehrere biradikalische BPBP-Ringeinheiten integriert sind. Die elektronische Kommunikation zwischen solchen BPBP-Einheiten über eine p-Phenyl-Gruppe ließ sich durch Variation dieser Brücke demonstrieren.³¹⁾

Die Synthese eines Lewis-Säure-Base-stabilisierten Phosphanylborans gelang unter besonders milden Bedingungen: Mit einem Carben als Donor und $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Akzeptor benötigt die H_2 -Eliminierung zur Knüpfung der B-P-Bindung weder Katalysator noch erhöhte Temperaturen.³²⁾

Phosphonioborate (10) verfügen über zwei Akzeptorfunktionen, die als bidentate Lewissäuren effiziente F^- -Akzeptoren sind. Das zur Chelatierung befähigte ortho-Isomer zeigt dabei eine 10^4 -fach höhere Bindungskonstante als das para-Isomer.³³⁾

Luftstabile Phosphaalkene, die sich von Aminosäuren ableiten, wurden enantiomerenrein erhalten. Ihre Übergangsmetallkomplexe sind Kandidaten für die asymmetrische Katalyse.³⁴⁾ Ein vom Iminophosphan $t\text{-Bu-N}=\text{P-NHt-Bu}$ abgeleiteter Cr^{II} -Komplex (11) zeigt als Katalysator hervorragende Selektivitäten bei guten Aktivitäten für die Oligo- und Polymerisation von Alkenen.³⁵⁾

Elektronenarme Elemente

◆ Der Sol-Gel-Prozess zur Synthese von Metalloxiden eignet sich für die kinetisch kontrollierte Herstellung von solvatisierten Metallfluoriden in wasserfreiem HF-Lösungsmittelgemischen. Der sechskernige kationische Komplex $[\text{Mg}_6(\mu_4\text{-F})_2(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{OMe})_4(\text{MOH})_{12}]^+[\text{H}(\text{MeO})_2]^-$ ist das erste Beispiel eines molekularen Magnesium-Alkoholat-Fluorids. Die Verbindung hat Potenzial zum Festphasenkatalysator.³⁶⁾

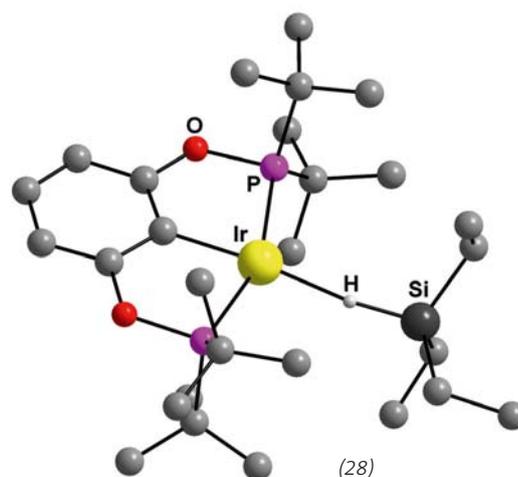
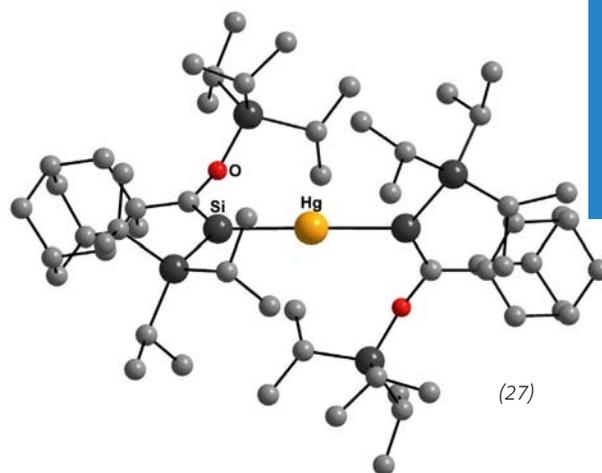
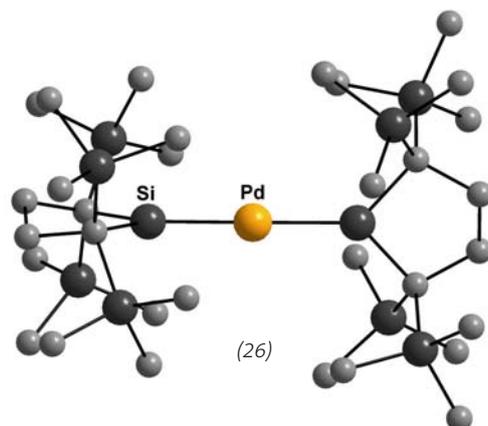
Das Mononatriumsalz des 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthens (dipp-bian) reagiert in Ether mit den Grignardreagenzien MeMgBr , EtMgBr und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ zu den Komplexen

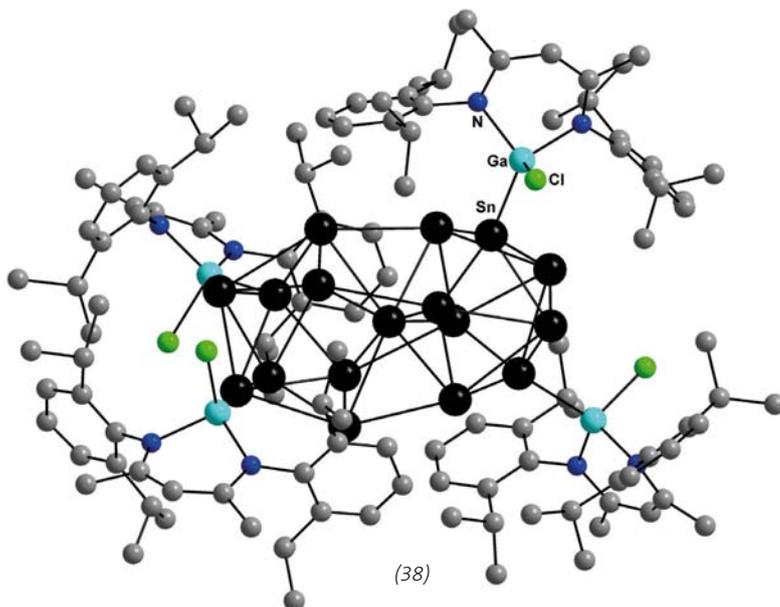
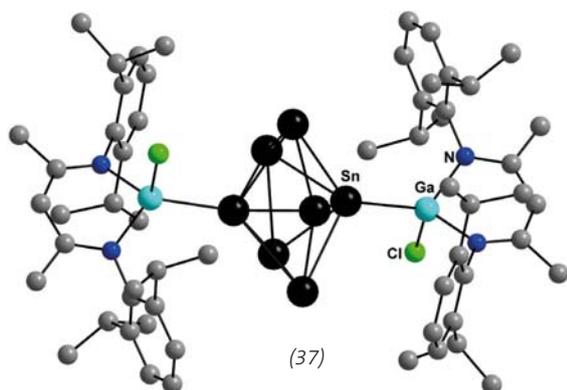
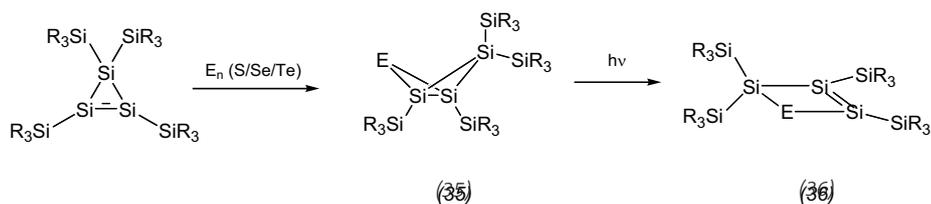
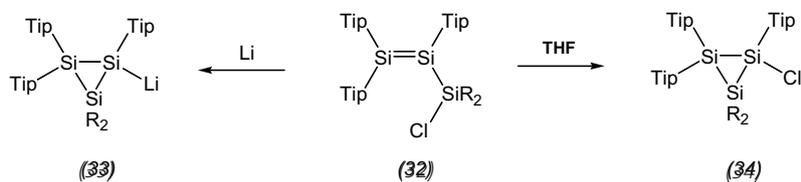
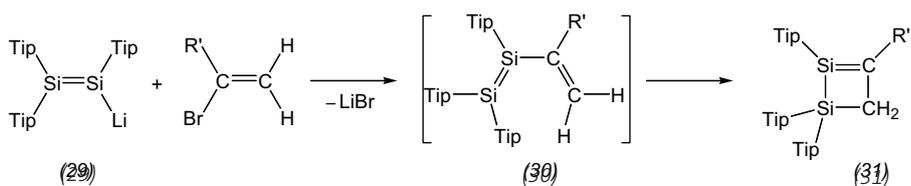
$[(\text{dipp-bian})\text{MgMe}]_2$ (12) bzw. $(\text{dpp-bian})\text{MgR}(\text{OEt}_2)$ (mit $\text{R} = \text{Et}$: (13); mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$: (14)). Bei der Solvolyse von (12) mit $t\text{-BuOH}$ entstand das zweikernige Magnesium-*tert*-butoxyat $[(\text{dipp-bian})\text{MgOt-Bu}]_2$ (15), das im Gegensatz zu (12), (13) und (14) ein effektiver Katalysator für die ringöffnende Polymerisation cyclischer Ester (etwa Lactide) ist.³⁷⁾

Über die Synthese von $\text{Cp}^*_2\text{Ba}(\text{GaCp}^*)_2$ und verwandten Komplexen wurde bereits 2007 berichtet ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$). Beim Versuch, aus Cp^*_2Ba und Cp^*In einen analogen Komplex herzustellen, entstand überraschend unter Knüpfung einer C-C-Bindung der Barium-Olefinkomplex $[\text{Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_5]\text{BaCp}^*$.³⁸⁾ Die Isolierung eines wichtigen Intermediats in der Synthese des Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)aluminiums $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ gelang mit dem Diiododialan $\text{Cp}^*(\text{I})\text{Al}(\text{I})\text{Cp}^*$, das mit dem *m*-Terphenylazid ArN_3 ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) in die Al-Al-Bindung inseriert und zu einem ungewöhnlichen Iminoalan $\text{Cp}^*(\text{I})\text{AlN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)O\text{-[Al(NCp}^*)(\text{NAr})\text{N}]}$ reagiert.³⁹⁾

Die kontrollierte Hydrolyse des Strontium-bis(trimethylsilyl)amid- β -diketiminats $(\text{dipp-nacnac})\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})$ ($\text{dipp-nacnac} = 2\text{-}\{(2,6\text{-diisopropyl-phenyl)amino}\}\text{-4}\{(2,6\text{-diisopropylphenyl)imino}\}\text{-2-penten}$) liefert unter schonenden Bedingungen den zweikernigen Strontiumhydroxid-Komplex $(\text{dipp-nacnac})\text{Sr}(\text{THF})(\mu\text{-OH})_2(\text{THF})_2\text{Sr}(\text{dipp-nacnac})$ (16). Gegenüber Tetrakis(dimethylamido)zirkonium $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ verhält er sich überraschend als Säure und reagiert zum zweikernigen Dimetalloxan-Komplex $(\text{dipp-nacnac})\text{Sr}[\mu\text{-OZr}(\text{NMe}_2)_3]_2\text{Sr}(\text{dipp-nacnac})$ (17).⁴⁰⁾

Über die Synthese von Aluminium-dimethylamido- β -diketiminaten $(\text{dipp-nacnac})\text{Al}(\text{X})\text{NMe}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$) wurde berichtet, die sich als vielseitige Synthesebausteine herausstellten und aus deren Hydrolyse die kürzlich beschriebenen Aluminium-hydroxo- β -diketimate $[(\text{dipp-nacnac})\text{AlCl}(\mu\text{-OH})_2]$ und $(\text{dipp-nacnac})\text{AlMe}(\text{OH})$ entstanden.³⁹⁾ →





Die Reaktion von (dipp-nacnac) AlMe(OH) mit SbCl₃ bzw. Sb(NMe₂)₃ führte unter zweifacher Substitution am Antimon zur Bildung von dreikernigen Dimetall-oxan-Komplexen [(dipp-nacnac) AlMe(μ-O)]₂SbX (X = Cl, NMe₂), während aus der Reaktion mit Bz₄M (M = Ti, Zr; Bz = Benzyl) die Dimetalloxan-Komplexe (ddp)AlMe(μ-O)TiBz und [(dipp-nacnac)AlMe(μ-O)]₂MBz₂ (M = Ti, Zr) hervorgingen.^{41,42)}

Das dreikernige tricyclische Alkylgalliumperoxid [Li₂(dabco)_{1,5}]²⁺ [(R₂Ga)₃(μ₃-O)(O₂)₃]²⁻ (18) entstand bei der Reaktion von [Li(OEt₂)]⁺ [H₂GaR]⁻ (R = CH(SiMe₃)₃) mit (H₂O)₂ · dabco (dabco = Diazabicyclooctan). Im Festkörper liegt (18) über vier Lithiumionen verbrückt als Dimer vor. Es zersetzt sich bei Raumtemperatur in wenigen Stunden, während benzolische Lösungen einige Tage stabil sind.⁴³⁾

Bei der Reduktion von GaCl₃ mit dem Trinatriumsalz des 1,2-Bis-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-acenaphthens (dipp-bian) in Ether bildete sich das Digallan (dipp-bian)GaGa(dipp-bian) (19), das sich mit Lithium und Natrium weiter zu Salzen des Typs [M(Et₂O)₃]⁺ [Ga(dipp-bian)]⁻ (mit M = Li: (20); mit M = Na: (21)) reduzieren lässt.⁴⁴⁾

Dass Gallium(I)-Verbindungen GeX (X = I, Me) eine Alternative zu CO-Liganden sind, zeigen {Cp*₂(CH₂PPh₂)₂Fe←Ga]⁺ [BAR₄]⁻ und (Cp*₂Ga)₄Rh←GaMe]⁺ [BAR₄]⁻ (Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃).⁴⁵⁻⁴⁷⁾

Silicium

◆ Ein Highlight des Jahres 2008 ist die Synthese der Verbindung (22). Sie lässt sich als zweiatomiges Silicium-Allotrop auffassen, das zwei Liganden stabilisiert.⁴⁸⁾ Denselben Autoren gelang auch die Stabilisierung einer P₂-Einheit in gleicher Weise.⁴⁹⁾ In (22) verfügen beide Siliciumatome über einsame Elektronenpaare und sind an Mehrfachbindungen beteiligt – üblicherweise zwei Strukturmerkmale, die bei diesem Element besondere Instabilität mit sich bringen.

Erstmals war es möglich, ein Disilen zum entsprechenden Radikalkation zu oxidieren. Formal entspricht dies einem Silylkation in direkter Nachbarschaft zu einem Silylradikal.⁵⁰⁾

Während Silylene mit Triplett-Grundzustand bereits spektroskopisch nachgewiesen wurden, war die Erkundung ihrer Chemie bislang aus sterischen Gründen limitiert. Auf photochemischem Weg gelang es nun, Silylene mit Triplett-Grundzustand zu erzeugen, *t*-Bu₃Si-Si-M (M = Li, Na), die sterisch und damit auch chemisch zugänglicher sind.⁵¹⁾

Das von *nacnac* abgeleitete Silylen (23) reagiert in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich gegenüber terminalen Alkinen: Bei Raumtemperatur inseriert es in die C-H-Bindung des Alkyls (24) (thermodynamisches Produkt), bei -78 °C addiert es an die Dreifachbindung unter Bildung des Silacycloprop-3-ens (25). Letzteres vermag seine eigene Bildung zu katalysieren, so dass in Gegenwart von (25) auch bei Raumtemperatur das Silacycloprop-3-en entsteht.⁵²⁾

Das elektronisch ungestörte Dialkylsilylen (CH₂CTMS₂)₂Si koordiniert an Pd⁰ unter Bildung des ersten zweifach koordinierten Bisilylen-Palladium-Komplexes (26). H₂ oxidiert den 14-Valenzelektronen-Komplex zum entsprechenden 12-Valenzelektronen-Komplex – ebenfalls der erste Vertreter seiner Art.⁵³⁾

Ein Disilen (27) in dem beide Si=C-Einheiten durch ein Metallatom verknüpft sind, wurde über die Brook-Route erhalten und strukturell charakterisiert. Überraschenderweise ist die Verbindung über Wochen stabil gegenüber Wasser oder Methanol.⁵⁴⁾

In Argonmatrix bei 4 K gelang die erste spektroskopische Identifizierung von Silylidinen der Formel HSi≡MH₃ (M = Mo, W). Sie entstehen in der Reaktion von SiH₄ mit durch Laserablation erzeugten Metallatomen.⁵⁵⁾ Mit dem ersten kationischen Übergangsmetall-η¹-Silan-Komplex (28) wurde ein für die Hydrosilylierung wichtiges Schlüssel-

intermediat strukturell charakterisiert. Die Unterscheidung zwischen η¹- und η²-Koordination ist allein auf Basis von NMR-Daten nicht möglich und die Rückbindung des Iridiums in σ*(SiH)-Orbitale nur sehr schwach.⁵⁶⁾

Anionische Disilene (29) kuppeln an eine Vielzahl an Vinylbromid-Derivaten, wobei das primär zu erwartende hypothetische 1,2-Disilabutadien (30) zu 1,2-Disilacyclobut-2-enen (31) cyclisiert. Das dreifach koordinierte Si-Atom ist in diesen Vierringen durchweg planar und unterscheidet sich darin von bereits beschriebenen Vierringen mit einem Sauerstoffatom (1,2-Disilacyclobut-2-enen).⁵⁷⁾

Ebenfalls ausgehend vom Disilenid (29) ist das sterisch geschützte Trisilaanaloge des Allylchlorids (32) zugänglich. Dieses lässt sich mit Lithium zum ersten anionischen Trisilacyclopropan (33) reduzieren, dem Isomer des nicht beobachteten Trisilaallylanions. Bei Raumtemperatur lagert Chlorsilyldisilen (32) unter Abbau von Doppelbindungscharakter in die entsprechenden Chlorocyclotrisilane (34) um.⁵⁸⁾

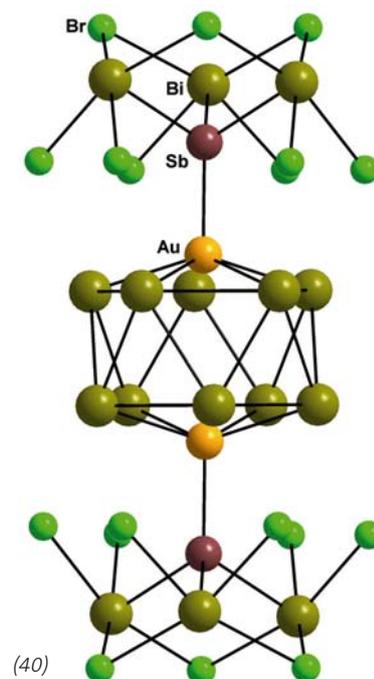
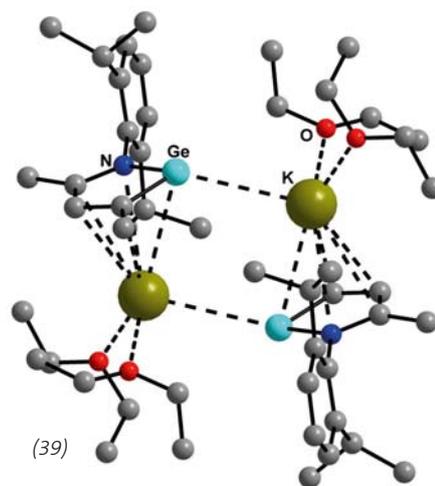
Eine formale Insertion eines Chalkogens (S, Se, Te) in die Si-Si-Einfachbindung eines Trisilacyclopropens ist die Nettobilanz einer Reaktionssequenz, bei der zunächst das Chalkogen an die Si-Si-Doppelbindung addiert und das entstehende Trisila-Bicyclo[1.1.0]butan (35) dann photochemisch zum Vierring (36) isomerisiert.⁵⁹⁾

Metalloide Elementcluster

◆ Die Reduktion von Zinn(II)chlorid mit dem Gallium(I)-β-diketiminat, Ga(dipp-*nacnac*) (dipp-*nacnac* = 2-[(2,6-diisopropyl-phenyl)amino]-4-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-2-penten) ist eine neue Strategie zur Synthese der mehrkernigen anionischen Zinncluster vom Zintl-Typ, {Sn₇[Ga(dipp-*nacnac*)Cl]₂} (37) und {Sn₁₇[Ga(dipp-*nacnac*)Cl]₄} (38).⁶⁰⁾ Bei der Oxidation von Ga(dipp-*nacnac*) mit SiCl₄, GaCl₃ und Me₂SnCl₂ bildeten sich hingegen die drei- bzw. zweikernigen Verbindun-

gen Cl(ddd)GaSiCl₃, Cl(dipp-*nacnac*)GaGa(Cl)Ga(dipp-*nacnac*)Cl, und Cl(dipp-*nacnac*)GaSnMe₂Ga(dipp-*nacnac*)Cl.⁶¹⁾

Die Reduktion des Germanium(II)-chloro-β-diketiminats, (dipp-*nacnac*)GeCl mit Kalium führte unter Ringkontraktion zu einem Ge- und N-haltigen Cyclopentadienid K(Et₂O)₂[(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)NGe(MeC)₂C]⁻ (39) sowie zum Germanium(II)-Amido-β-Diketiminat (dipp-*nacnac*)GeNH(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃). Im Festkörper sind zwei Moleküle von (39) über längere K-Ge-Bindungen miteinander verknüpft.⁶²⁾



In bewährter Weise wurde der neue zehnkernige Galliumcluster $\{Ga_{10}[Si(CMe_3)_3]_6\}$ aus Gallium(I)-iodid und $[Na(THF)_2]^+[Si(CMe_3)_3]^-$ synthetisiert.⁶³⁾ Ähnlich wurde der bisher größte Germaniumcluster $[Li(THF)_2]_3^+[Ge_{14}[Ge(SiMe_3)_3]_5]^{3-}$ aus Germanium(I)bromid und $LiGe(SiMe_3)_3$ erhalten.⁶⁴⁾

Die Verknüpfung neunkerniger Germaniumcluster durch nunmehr alle Münzmetalle gelang mit der Synthese von $[Li(THF)_4]^+[MGe_{18}[Si(SiMe_3)_3]_6]^-$ (M = Ag, Cu), nachdem die entsprechende Goldverbindung bereits seit 2007 bekannt ist.⁶⁵⁾

Eine klassische Festkörpersynthese führt zu dem molekularen Cluster $[Bi_{10}Au_2](SbBi_3Br)_2$ (40), dessen Herzstück ein $[Bi_{10}Au_2]^{6+}$ -

Heteroikosaeder ist.⁶⁶⁾ Er ist ein schweres Analogon von (1,12)-Dicarbo-closo-dodecaboran (s. Trendbericht Festkörperchemie, S. 243).

Sub- und Hypervalenz der schweren p-Blockelemente

◆ Das Diarylstannylene Ar_2Sn (41) ($Ar = 2,6-(2',6'-i-Pr_2C_6H_3)_2C_6H_3$) reagiert mit molekularem Wasserstoff oder Ammoniak unter Eliminierung eines protonierten Arylliganden $Ar-H$ zu den zweikernigen Monoarylstannylene $ArSn(\mu-X)SnAr$ (mit $X = H$: (42); mit $X = NH_2$: (43)).⁶⁷⁾ Das sterisch-überladene Diaryldistannylene, $Ar^*SnSnAr^*$ (44) ($Ar^* = 2,6-(C_6H_2-2',4',6'-i-Pr_2)_2-3,5-i-Pr_2C_6H$) bildet mit molekularem

Wasserstoff unter Normalbedingungen überraschend das gemischt-valente Stannylene(II)stannan(IV) $Ar^*SnSnH_2Ar^*$ (45).⁶⁸⁾ Über $\{[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]_2Sn\}_2$, ein intramolekular-koordiniertes Diaryldistannylene, wurde ebenfalls berichtet. Der Sn-Sn-Abstand in dieser Verbindung entspricht einer Sn-Sn-Einfachbindung.⁶⁹⁾

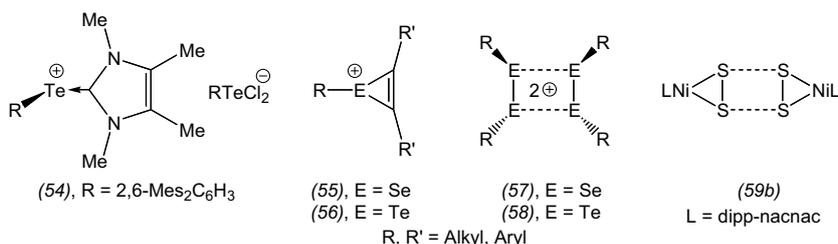
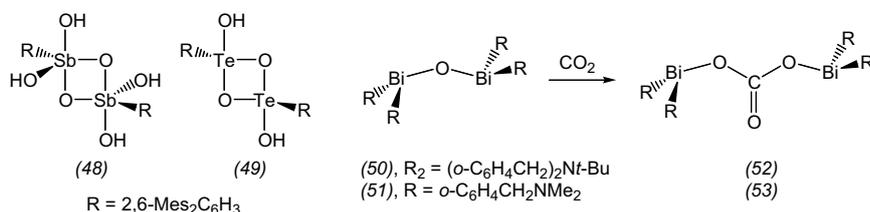
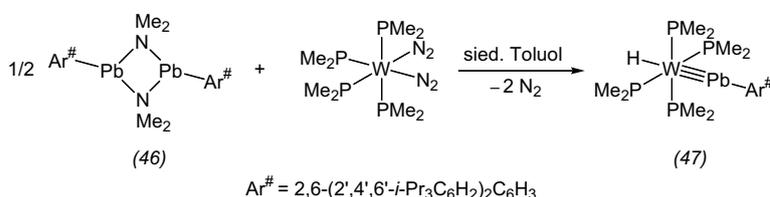
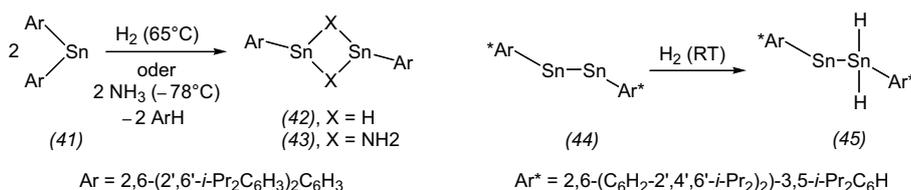
Ein zu (43) analoges Monoarylstannylene $Ar^{\#}Pb(\mu-NMe_2)_2PbAr^{\#}$ (46) ($Ar^{\#} = 2,6-(2',4',6'-i-Pr_3C_6H_2)_2C_6H_3$) reagiert mit dem Bis(dickstoff)-wolframkomplex $(Me_2P)_4W(N_2)_2$ zu einem Hydrido-Arylplumbylidin-Wolframkomplex $Ar^{\#}PbW(PMe_2)_4H$ (47) mit einer kurzen W-Pb-Dreifachbindung.⁷⁰⁾

Die Reaktion des *m*-Terphenylbismuthdichlorides $RBiCl_2$ ($R = 2,6-Mes_2C_6H_3$) mit Collmans Reagenz, $Na_2[Fe(CO)_4]$ lieferte einen dreigliedrigen Heterocyclus $(RBi)_2Fe(CO)_4$, in dem die Bi-Bi-Bindung deutlich kürzer als eine Einfachbindung ist.⁷¹⁾

Im Gegensatz zu ihren leichteren Gruppenhomologen sind die erste wohl definierte Stibonsäure $[RSb(\mu-O)(OH)_2]_2$ (48) und die Tellurinsäure $[RTe(\mu-O)(OH)]_2$ (49) hypervalent und dimer aufgebaut ($R = 2,6-Mes_2C_6H_3$). DFT-Rechnungen an Modellsubstanzen ($R = Ph$) lieferten eine Abschätzung der Dissoziationsenergien.⁷²⁾

Die intramolekular koordinierten hypervalenten Diarylbismutoxide $R_2BiOBiR_2$ (mit $R_2 = (o-C_6H_4CH_2)_2Nt-Bu$: (50); mit $R = o-C_6H_4CH_2NMe_2$: (51)) absorbieren innerhalb kurzer Zeit quantitativ CO_2 bei Normaldruck und bilden die entsprechenden Diarylbismuthcarbonate $R_2BiOC(O)OBiR_2$ (52) und (53).^{73,74)} Die Fixierung des Treibhausgases Kohlendioxid aus der Luft und die Nutzbarmachung als Cl_1 -Quelle sind von großem ökologischen und ökonomischen Interesse.

Die Reaktion der gemischt-valenten Tellurenylhalogenide $RTeTeCl_2R$ ($R = 2,6-Mes_2C_6H_3$) mit einem N-heterocyclischen Carben liefert das σ -Donor-stabilisierte Tellurenyl(II)-kation $[RTe\leftarrow CR_2]^+[RTeCl_2]^-$ (54) ($CR_2 = 1,3,4,5-Tetramethylimid-$



azol-2-yliden).⁷⁵⁾ Darüber hinaus wurden ähnliche Phosphan- und Arsan-stabilisierte Arsenium(III)-Kationen, $[R_2As\leftarrow ER'_3]^+ A^-$ (R, R' = Alkyl, Aryl; E = P, As; A = O_3SCF_3 , PF_6) synthetisiert.^{76,77)}

Bei der Reaktion von Selenenyl(II)kationen RSe^+ und Tellurenyl(II)kationen RTe^+ mit Acetylenen bildeten sich Selenirenium- bzw. Tellurireniumionen $[RE(CR')_2]^+$ (mit E = Se: (55); mit E = Te: (56); R, R' = Alkyl, Aryl), die sich vom Cyclopropenylmion ableiten, und wie dieses eine dreigliedrige Ringstruktur aufweisen.⁷⁸⁾

Bei der Einelektronenoxidation von Dialkyldiseleniden und -ditelluriden $REER$ (E = Se, Te; R = Me, Et) mit Nitrosyltriflat $NO^+O_3SCF_3^-$ entstehen dimere Dialkyldiselenenyl- und -ditellurenyltriflate $[REER]_2^{2+}(O_3SCF_3^-)_2$ (mit E = Se: (57); mit E = Te: (58)) mit paarweise unterschiedlich langen Se-Se- bzw. Te-Te-Bindungslängen.⁷⁹⁾

Der paramagnetische, einkernige Supersulfidonickel(II)komplex $LNiS_2$ (59) (L = dipp-nacnac) befindet sich im Gleichgewicht mit dem diamagnetischen Dimer $(LNiS_2)_2$ (59b), dessen Struktur (57) und (58) ähnelt.⁸⁰⁾

Bei den N-Methyl-benzochalkogenodiazolylium-Kationen $o-C_6H_4(MeN)NE]^+(O_3SCF_3)$ liegt die Schwefelverbindung (60) (E = S) monomer vor, während in den schwereren Homologen (mit E = Se: (61); mit E = Te: (62)) über sekundäre E-N-Wechselwirkungen verknüpfte Dimere beobachtet werden.⁸¹⁾

Über ein verwandtes phosphidstabilisiertes 6π -Stannylen-Dianion, $[Li \cdot TMEDA]_2^{2+}[o-C_6H_4P_2Sn]^{2-}$ (63) wurde kürzlich ebenfalls berichtet.⁸²⁾ Die strukturell ähnlichen Plumbylene $o-C_6H_4(RN)_2Pb$ (64) (R = Alkyl) liegen dagegen als über π -Wechselwirkungen stabilisierte Kopf-Schwanz-Dimere vor.⁸³⁾

Mit einem benzannulierten luti-dinverbrückten Distannylen (65) gelang es, mit einem Zinn(II)- und Blei(II)amid und geringen Mengen von Wasser molekulares Zinn(II)- bzw. Blei(II)oxid abzufangen und koordinativ als dreikernige MSn_2N_3 -

Komplexe (mit M = Sn: (66); mit M = Pb: (67)) zu binden.⁸⁴⁾

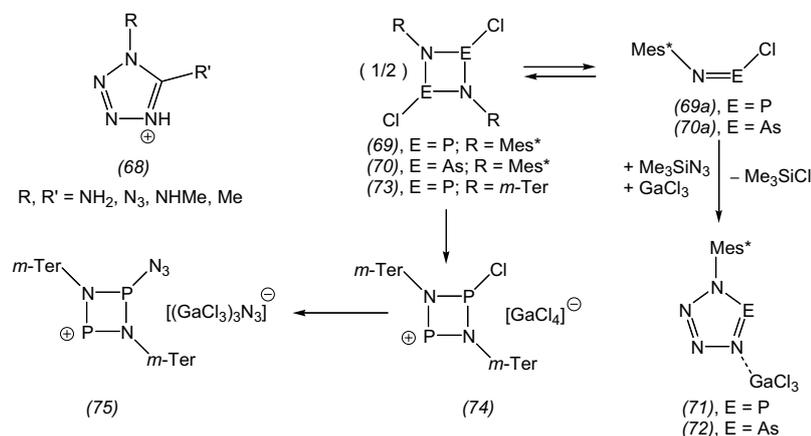
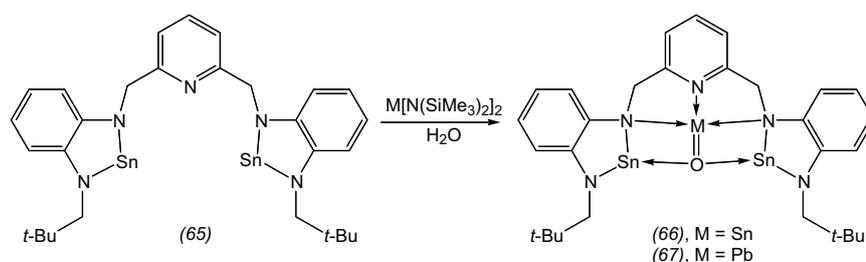
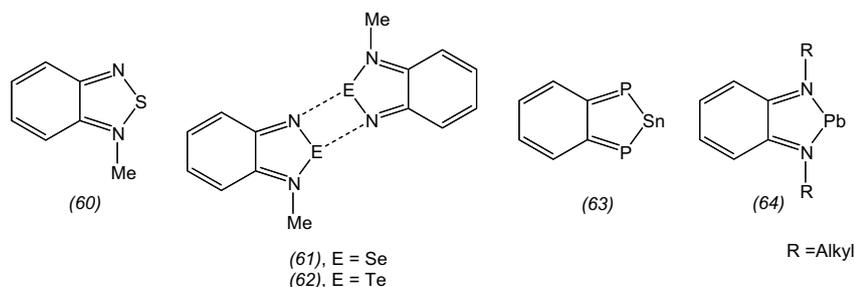
Überraschend einfach führt die Reduktion des viergliedrigen Heterocyclus $Cl(Se)P(\mu-N-t-Bu)_2P(Se)Cl$ mit Natrium zum hexameren $[(Se)P(\mu-N-t-Bu)_2P(\mu-Se)]_6$, einem starren Makrocyclus, der für das Studium von Wirt-Gast-Komplexen insbesondere weicher Metalle von Interesse ist.⁸⁵⁾

Hochenergetische Stickstoffverbindungen

◆ Ein weiter Schwerpunkt war die Synthese metallfreier, stickstoffreicher Heterocyclen wie amino- und azidosubstituierter Triazole und Tetrazole (68) u. a. durch Cycloadditi-

onsreaktionen. Als hochenergetische Verbindungen sind sie potenzielle Explosivstoffe.⁸⁶⁻⁸⁹⁾

Durch [3+2]-Cycloadditionsreaktionen von cyclischen Diphosphadiazanen und Diarsadiazanen $(RNECl)_2$ (mit E = P: (69); mit E = As: (70); R = 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₃), die im Gleichgewicht mit den entsprechenden Iminophosphanen bzw. -arsanen, $RNECl$ (mit E = P: (69a); mit E = As: (70a)), stehen, und Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 in Gegenwart von $GaCl_3$ erhält man Tetraza-phospholen bzw. Tetraarsolen $cyclo-[(R)NENN(GaCl_3)]$ (mit E = P: (71); mit E = As: (72)), die sich von den Tetrazolen ableiten.⁹⁰⁾ Beim Versuch in analoger Weise aus $(RNPCl)_2$ (73) (R = 2,6-MesC₆H₃) ein sterisch noch



überladeneres Tetrazaphosphol $\text{cyclo}[(\text{R})\text{NPNN}(\text{GaCl}_3)]$ herzustellen, entstanden überraschend die $\text{cyclo-1,3-Diphospha-2,4-diazoniumionen cyclo}[\text{P}(\text{NR})_2\text{PCL}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ (74) und $\text{cyclo}[\text{P}(\text{NR})_2\text{PN}_3]^+[\text{GaCl}_2\text{N}_3]^-$ (75).⁹¹⁾

Rudolf Pietschnig, Jahrgang 1967, studierte Chemie in Bonn und promovierte bei Edgar Niecke 1996. Seit 2002 ist er an der Universität Graz tätig, wo er sich 2005 habilitierte. Sein Forschungsinteresse gilt anorganischen π -Systemen sowie dem Aufbau supra-molekularer Architekturen insbesondere unter Beteiligung der Elemente Phosphor und Silicium. rudolf.pietschnig@uni-graz.at



Jens Beckmann, Jahrgang 1970, studierte Chemie in Dortmund und promovierte dort 1999 bei Klaus Jurkschat. Seit Ende 2004 ist er Juniorprofessor an der FU Berlin. Seine Forschungsinteressen umfassen die Chemie der Hauptgruppenelemente Si, P, Sn, Sb, Te mit den Themenschwerpunkten Hypervalenz, Chiralität und supramolekulare Chemie. beckmann@chemie.fu-berlin.de



Literatur

- 1) S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Amer. Chem. Soc.* 2008, 130, 12632.
- 2) Y. Guo, S. Li, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6212.
- 3) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7538.
- 4) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7543.
- 5) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* 2008, 120, 6090.
- 6) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* 2008, 14, 1701.
- 7) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* 2008, 18, 2130.
- 8) J. Spielmann, G. Jansen, H. Bandmann, S. Harder, *Angew. Chem.* 2008, 120, 6386.
- 9) W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7603.
- 10) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Herbst, K. Radacki, *Angew. Chem.* 2008, 120, 6067.
- 11) H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem.* 2008, 120, 6070.
- 12) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 3298.
- 13) H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* 2008, 120, 5009.
- 14) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* 2008, 120, 5732.
- 15) A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem.* 2008, 120, 6308.
- 16) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* 2008, 120, 1977.
- 17) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* 2008, 4487.
- 18) A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* 2008, 579.
- 19) P. Barbaro, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, *Angew. Chem.* 2008, 120, 4497.
- 20) S. Carenco, I. Resa, X. L. Goff, P. L. Floch, N. Mézailles, *Chem. Commun.* 2008, 22, 2568.
- 21) B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* 2008, 120, 175.
- 22) N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9524.
- 23) S. J. Geier, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* 2008, 2779.
- 24) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Commun.* 2008, 1584.
- 25) M. Asay, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossio, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7640.
- 26) Z. Lu, M. Findlater, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* 2008, 184.
- 27) B. Hoge, B. Kurscheid, *Angew. Chem.* 2008, 120, 6920.
- 28) B. Hoge, W. Wiebe, *Angew. Chem.* 2008, 120, 8236.
- 29) A. Fukazawa, H. Yamada, S. Yamaguchi, *Angew. Chem.* 2008, 120, 5664.
- 30) Y. Dienes, M. Eggenstein, T. Karpati, T. C. Sutherland, L. Nyulaszi, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 9878.
- 31) A. Rodriguez, G. Fuks, J.-B. Bourg, D. Bourissou, F. S. Tham, G. Bertrand, *Dalton Trans.* 2008, 33, 4482.
- 32) A. Adolf, U. Vogel, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 3482.
- 33) T. W. Hudnall, Y.-M. Kim, M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, F. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10890.
- 34) J. Dugal-Tessier, G. R. Dake, D. P. Gates, *Angew. Chem.* 2008, 120, 8184.
- 35) K. Albahily, E. Koç, D. Al-Baldawi, D. Savard, S. Gambarotta, T. J. Burchell, R. Duchateau, *Angew. Chem.* 2008, 120, 5900.
- 36) A. Dimitrov, S. Wuttke, S. Troyanov, E. Kemnitz, *Angew. Chem.* 2008, 120, 196.
- 37) I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, M. Hummert, H. Schumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 1584.
- 38) M. Wiecko, C. Eidamshaus, R. Koeppel, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* 2008, 4837.
- 39) S. G. Minasian, J. Arnold, *Chem. Commun.* 2008, 4043.
- 40) S. Sarish, S. Nembenna, S. Nagendran, H. W. Roesky, A. Pal, R. Herbst-Irmer, A. Ringe, J. Magull, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 5971.
- 41) S. Singh, S. Nembenna, V. Jancik, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 1042.
- 42) G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, T. Schulz, D. Stalke, M. Witt, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6435.
- 43) W. Uhl, M. R. Halvagar, *Angew. Chem.* 2008, 120, 1981.
- 44) I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, S. Y. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 8465.
- 45) N. D. Coombs, W. Clegg, A. L. Thompson, D. J. Willock, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5449.
- 46) T. Cadenbach, C. Gemel, D. Zacher, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3487.
- 47) H.-J. Himmel, G. Linti, *Angew. Chem.* 2008, 120, 6425.
- 48) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* 2008, 321, 1069.
- 49) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 14970.
- 50) S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6078.
- 51) A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 426.
- 52) S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3294.
- 53) C. Watanabe, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Angew. Chem.* 2008, 120, 5466.
- 54) D. Bravo-Zhivotovskii, R. Dobrovetsky, D. Nemirovsky, V. Molev, M. Bendikov, G. Molev, M. Botoshansky, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* 2008, 120, 4415.
- 55) X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6766.
- 56) J. Yang, P. S. White, C. K. Schauer, M. Brookhart, *Angew. Chem.* 2008, 120, 4209.
- 57) I. Bejan, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkevitcz, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 7119.
- 58) K. Abersfelder, D. Scheschkevitcz, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 4114.
- 59) V. Y. Lee, S. Miyazaki, H. Yasuda, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 2758.
- 60) G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7344.
- 61) A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 7279.
- 62) W. Wang, S. Yao, C. van Wüllen, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9640.
- 63) G. Linti, A. Seifert, *Dalton Trans.* 2008, 3688.
- 64) C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* 2008, 4643.
- 65) C. Schenk, F. Henke, G. Santiso-Quinones, I. Krossing, A. Schnepf, *Dalton Trans.* 2008, 4436.
- 66) B. Wahl, L. Kloo, M. Ruck, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3996.

- 67) Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12268.
- 68) Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, Chem. Commun. 2008, 6042.
- 69) R. Jambor, B. Kascaronná, K. N. Kirschner, M. Schürmann, K. Jurkschat, Angew. Chem. 2008, 120, 1674.
- 70) A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, Angew. Chem. 2008, 120, 5883.
- 71) R. Wolf, J. Fischer, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, P. P. Power, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 2515.
- 72) J. Beckmann, P. Finke, M. Hesse, B. Wettig, Angew. Chem. 2008, 120, 10130.
- 73) S.-F. Yin, J. Maruyama, T. Yamashita, S. Shimada, Angew. Chem. 2008, 120, 6692.
- 74) H. J. Breunig, L. Koenigsmann, E. Lork, M. Nema, N. Philipp, C. Silvestru, A. Soran, R. A. Varga, R. Wagner, Dalton Trans. 2008, 1831.
- 75) J. Beckmann, P. Finke, S. Heitz, M. Hesse, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 1921.
- 76) N. L. Kilah, M. L. Weir, S. B. Wild, Dalton Trans. 2008, 2480.
- 77) M. L. Coote, E. H. Krenske, K. A. Porter, M. L. Weir, A. C. Willis, X. Zhou, S. B. Wild, Organometallics 2008, 27, 5099.
- 78) H. Poleschner, K. Seppelt, Angew. Chem. 2008, 120, 6561.
- 79) B. Müller, H. Poleschner, K. Seppelt, Dalton Trans. 2008, 33, 4424.
- 80) S. Yao, C. Milsman, E. Bill, K. Wieghardt, M. Driess, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13536.
- 81) M. Risto, R. W. Reed, C. M. Robertson, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, R. T. Oakley, Chem. Commun. 2008, 3278.
- 82) D. J. Eisler, R. J. Less, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, Dalton Trans. 2008, 2382.
- 83) F. E. Hahn, D. Heitmann, T. Pape, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 1039.
- 84) A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. M. Schappacher, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, F. E. Hahn, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 5648.
- 85) S. González-Calera, D. J. Eisler, J. V. Morey, M. McPartlin, S. Singh, D. S. Wright, Angew. Chem. 2008, 120, 1127.
- 86) C. Darwich, T. M. Klapötke, C. M. Sabate, Chem. Eur. J. 2008, 14, 5756.
- 87) T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 4055.
- 88) Y.-H. Joo, B. Twamley, S. Garg, J. n. M. Shreeve, Angew. Chem. 2008, 120, 6335.
- 89) T. Abe, G.-H. Tao, Y.-H. Joo, Y. Huang, B. Twamley, J. M. Shreeve, Angew. Chem. 2008, 120, 7195.
- 90) A. Schulz, A. Villinger, Angew. Chem. 2008, 120, 614.
- 91) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, Angew. Chem. 2008, 120, 6565.

Koordinationschemie

Ungewöhnliche Bindungssituationen

◆ Im letzten Jahr fand ein Rennen um die Synthese der kürzesten Chrom-Chrom Abstände statt: Die beteiligten Gruppen nutzten unterschiedliche Konzepte, die zum Teil auf Arbeiten von Hein und Cotton oder neueren Arbeiten von Power beruhen.¹⁾ Sterische Abschirmung und Koordination an gespannte, 2-Aminopyridyl-basierte, anionische Liganden erlauben einen Bindungsabstand von nur 1,749(2) Å (Abbildung 1).¹⁾ Quantenchemische Untersuchungen beschreiben die Bindungssituation als Fünffachbindung. Mit anionischen NCN-Liganden war eine Serie von zweikernigen Chromkomplexen mit sehr kurzen Abständen von 1,7395(7) Å realisierbar.²⁾ Verbrückende guanidin-basierte Liganden stabilisieren einen Chrom(II)-Chrom(II)-Abstand von 1,773(2) Å. Dabei beteiligt sich ein sterisch wenig anspruchsvoller Ligand zusammen mit einer am Chromzentrum gebundenen Methylgruppe am Aufbau des Koordinationspolyeders.³⁾

Die Wechselwirkung sauerstoff-basierter Liganden mit späten Übergangsmetallzentren nutzt der mehr als 100 Jahre alte Wacker-Prozess. Einblicke in die Pt^{IV}-O-Wechselwirkung ergaben sich aus mehreren Derivaten eines PCN-Pinzettenkomplexes, die mit Röntgeneinkristallstrukturanalyse (RKSA) untersucht wurden. Ihre Reaktivität könnte solche PCN-Pinzettenkomplexe auch für die Wasseroxidation interessant machen (Abbildung 2, S. 232).⁴⁾ →

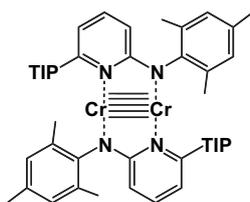


Abb. 1. Zweikerniger Chromkomplex mit sehr kurzer Chrom-Chrom-Bindung von 1,749(2) Å.¹⁾ (TIP = 2,4,6-Triisopropylphenyl)