

Anorganische Chemie 2009

Thomas Baumgartner, Rudolf Pietschnig, Ulrich Schatzschneider, Sven Rau

Molekülchemie der Hauptgruppenelemente: Trends wie die Donorstabilisierung niedervalenter Zentren oder allgemein Donor-Akzeptor-Synergien wurden weiter entwickelt. Bioanorganik: Neben den Forschungsfeldern der Metalloenzyme und des Metalloprotein-Engineerings war die medizinische anorganische Chemie sehr dynamisch. Koordinationschemie: Artifizelle Systeme, die Methan in Methanol umwandeln, stehen möglicherweise am Beginn einer rasanten Entwicklung.

Hauptgruppenelemente

Grundlegende Molekülchemie

◆ Die Frage nach dem Mechanismus der Oxidation von NO mit O₂ ist wichtig für die Atmosphären- und die Biochemie. Hier wurde im Jahr 2009 gezeigt, dass das ESR-spektroskopisch identifizierte Radikal ONOO das wahrscheinliche Primärprodukt ist und mit weiterem NO zu einem neuen Stickoxid, dem roten, diamagnetischen ONOONO reagiert. Dieses ist thermisch labil und lagert zum N₂O₄ um.¹⁾

Ein formales Monomer der Phosphazene, das F₂PN, war in Matrix nachweisbar. Es zeigt mit 1372 cm⁻¹ eine höherfrequente PN-Streckschwingung als gasförmiges PN. Photochemisch initiiert lagert es in das fluorierte Iminophosphan cis-FP=Nf um.²⁾

Die komplette Serie bissilylierter Haloniumionen des Typs [Me₃Si-X-SiMe₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (X = F, Cl, Br, I) wurde dargestellt und strukturell charakterisiert. Diese Verbindungen zeigen eine überraschende thermische Stabilität bis über Temperaturen von 115 °C.³⁾

Auf einer eleganten Syntheseroute gelang die Darstellung von P₃As (1): Der weiße Feststoff ist thermisch stabil und wie P₄ pyrophor. P₃As zeigt wie das analog darstellbare P₃Sb eine ³¹P-NMR-Resonanz, die gegenüber P₄ etwas tieffeldverschoben ist.⁴⁾

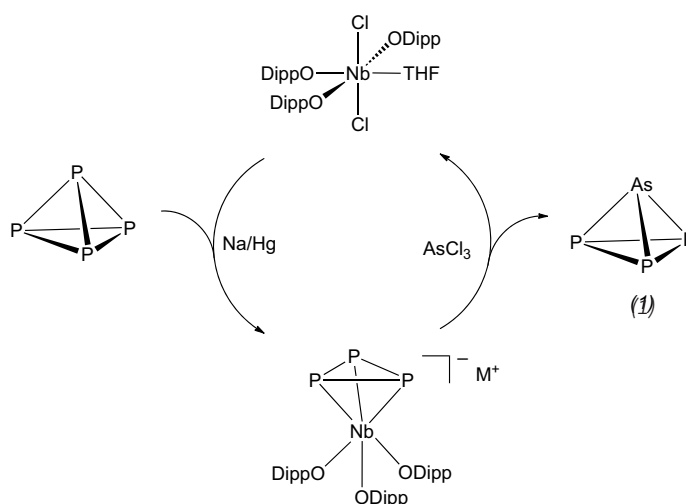
Durch reduktive HCl-Eliminierung aus Trichlorsilan war in Gegenwart eines N-heterocyclischen Carbens (NHC) ein entsprechendes NHC-Addukt (2) von SiCl₂ darstellbar und strukturell charakterisierbar.⁵⁾ Ein analoges NHC-Addukt von SiBr₂ entstand durch Reduktion von NHC→SiBr₄ mit KC₈.⁶⁾

Ausgehend von (3), das sich als Te(OTf)₂-Überträger verhält, wur-

den Kationen der Typen TeL₂²⁺ und TeL'₄²⁺ dargestellt (L = NHC; L' = NHC, DMAP). Sie lassen sich als Basenaddukte von Te²⁺ auffassen.⁷⁾

Erstmalig gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines stabilen Triarylgermylradikals R₃Ge (R = 3,5-tBu₂-2,6-(EtO)₂C₆H). Im Festkörper besitzt es eine fast planare Geometrie, in Lösung hingegen liegt es pyramidal vor.⁸⁾ Ebenfalls untersucht wurde das elektrochemische Verhalten analoger silylsubstituierter Radikale von Si, Ge und Sn. Diese lassen sich leichter zu den entsprechenden Kationen oxidieren als zu den Anionen reduzieren.⁹⁾

Eine ungewöhnliche Mischung von oxidationsempfindlichen Alkyl-



Gallium-Bindungen und oxidierenden Peroxo-Einheiten lässt sich – erstaunlicherweise stabil – im selben Molekül verwirklichen (4).¹⁰

Im Rahmen der Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) entstehen P-Radikale, die mit Diphosphenen zu Triphosphaallyl-Radikalen (5) reagieren. In komplexierter Form sind sie sogar luftstabil. So gebildetes (5) kann oxidiert oder reduziert werden, so dass bei gleichen Substituenten die gesamte Phosphaallyl-Serie vom Anion über das Radikal zum Kation verwirklicht und mehrheitlich sogar strukturell untersucht werden konnte.¹¹

Das Schlenk-Gleichgewicht lässt sich ausgehend von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{aryl})\text{I}]$ ($\text{aryl} = \text{Phenyl, Naphthyl}$) so verschieben, dass Diarylcalcium $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{aryl})_2]$ bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten zugänglich ist.¹²

Auch Bis(allyl)calcium ist überraschend stabil und gut löslich in THF. Die Verbindung kristallisiert als Triglyme-Addukt und reagiert mit Iod selektiv unter C-C-Kupplung.¹³

Mit einer geradlinigen Synthese ist es sogar gelungen, Ca-Organyle der formalen Oxidationsstufe +I unter Vermeidung von direkten Metall-Metall-Bindungen in Form eines inversen Sandwichs (6) zu erhalten.¹⁴

Erstmalig wurden durch schwere Alkalimetalle geminal dimetallierte Kohlenstoffatome synthetisiert. So gelang es, $[(\text{PhNPh}_2\text{P})_2\text{CM}_2]$ mit $\text{M} = \text{K, Rb}$ darzustellen. Bei Cs ist offenbar die Stabilitätsgrenze erreicht und man erhält stattdessen Benzylcäsium als Zersetzungsprodukt. Dieses wurde seinerseits erstmalig strukturell charakterisiert.¹⁵

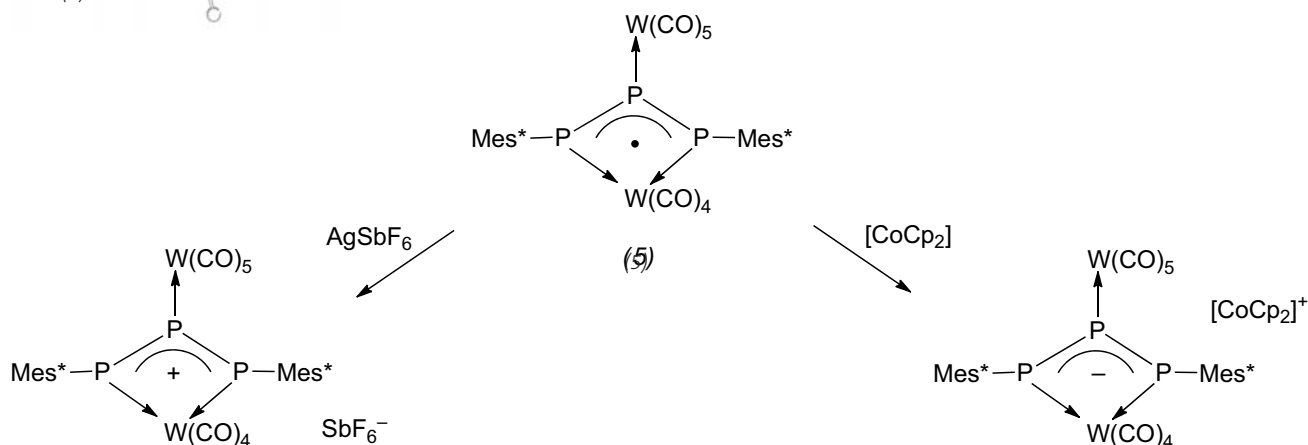
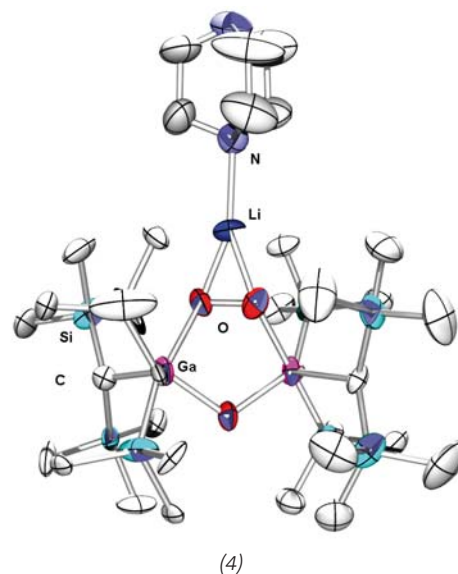
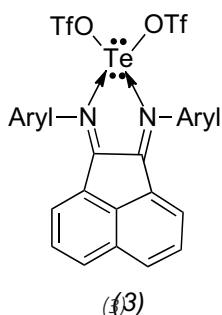
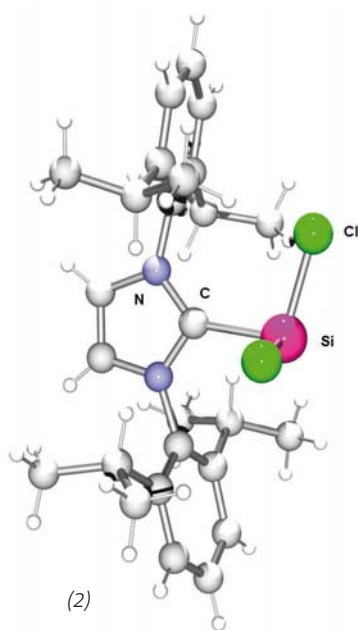
Die aktuell kürzeste Metall-Metall-Bindung für eine stabile Verbind-

ung wurde mit 1,73 Å in $(\text{Cr}(\text{NR})_2\text{CNMe}_2)_2$ mit $\text{R} = 2,6\text{-Di-}i\text{Pr-phenyl}$ gefunden.¹⁶

Schließlich wurde das bis dato unbekannte $\text{I}_2\text{SO}_2^{2-}$ -Ion in Form seines gelben $[\text{Pt}(\text{depe})_2]$ -Komplexes ($\text{depe} = 1,2\text{-bis}(\text{diethylphosphano})\text{ethan}$) dargestellt und strukturell charakterisiert.¹⁷

Aktivierung und Speicherung

◆ Das hohe Potenzial frustrierter Lewis-Paare zur Aktivierung von Element-Element-Bindungen wurde erneut in vielfältiger Weise unter Beweis gestellt: Neben der Modifikation der frustrierten Lewis-Paare (z. B. 2,6-Lutidin- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder Mono/Bisphosphanoferrocen- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$),^{18,19} ruhte das Hauptaugenmerk der jüngsten Arbeiten auf möglichen Substraten und deren reversibler Ak-



tivierung. Neben Alkinen und Olefinen^{20, 21)} ließen sich H₂ und CO₂ ebenfalls reversibel aktivieren.^{22, 23)} Das bedeutende Treibhausgas N₂O wurde nicht-reversibel mit PtBu₃ und B(C₆F₅)₂R (R = C₆F₅, Ph) gebunden.²⁴⁾

Zunehmend erweisen sich niederkoordinierte Verbindungen der Gruppen 13 und 14 als geeignet, um Element-Element-Bindungen zu aktivieren. Während Distannine vom Typ R-Sn≡Sn-R (7) (mit R = C₆H₃-2,6(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂, C₆H-2,6(C₆H₂-2,4,6-*i*Pr₃)₂-3,5-*i*Pr₂) Ethen aktivieren können,²⁵⁾ reagieren analoge terphenylfunktionalisierte Digermylene mit Kohlenmonoxid²⁶⁾ und terphenylfunktionalisierte Digallene (8) mit Wasserstoff²⁷⁾ bei Raumtemperatur.

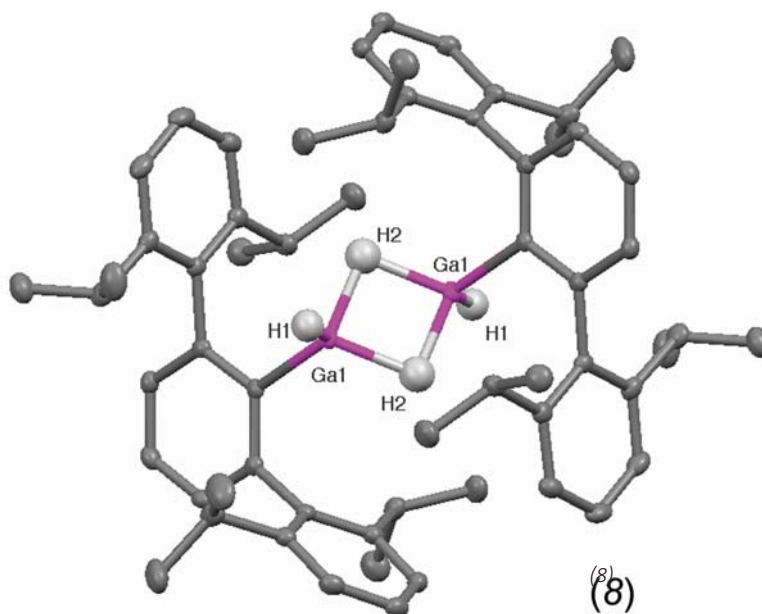
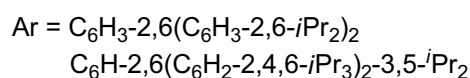
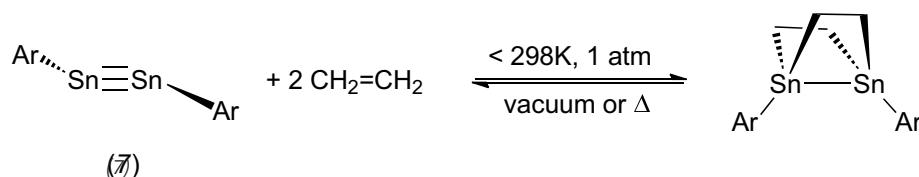
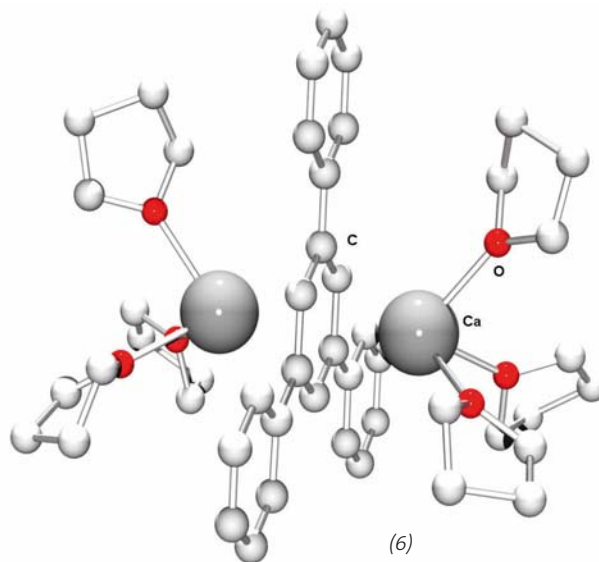
Weißer Phosphor P₄ hat sich zu einem beliebten Substrat für Aktivierungen entwickelt. Durch Umsetzung von P₄ mit N-heterocyclischen Carbenen lassen sich eine Reihe von biscarbenstabilisierten P₂- und P₁-Spezies isolieren. Die Natur der kleineren P-Bausteine hängt dabei vom eingesetzten Carben ab. Während klassische, fünfgliedrige NHCs und offenkettige Carbene P₂- und geöffnete P₄-Bausteine (9) und (10) liefern, erzeugen Cyclopropylidene stabilisierte P₁-Spezies (11).²⁸⁾ Reduktion von P₄ mit KC₈ in Gegenwart des Zr-Komplexes [ZrCl₂(P₂N₂)] (P₂N₂ = PhP(CH₂SiMe₂NSiMe₂CH₂)₂PPh) liefert ein Zr-Komplex-stabilisiertes planares P₄ (12).²⁹⁾ Die Umsetzung von P₄ mit Phosphanylkationen (Ph₂P⁺) eignet sich dazu, kationische Käfige des Typs [Ph₂P₃]⁺, [Ph₄P₆]²⁺ und [Ph₆P₇]³⁺ zu erzeugen.³⁰⁾ Setzt man P₄ jedoch mit Silaniden des Typs M(SitBu₃)₂ (M = Li, Na, K) um, so erhält man offenkettige Bis(silyl)tetraphosphenide vom Typ M₂[tBu₃SiPPPSitBu₃].³¹⁾

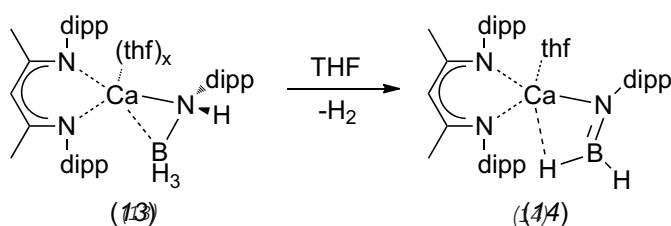
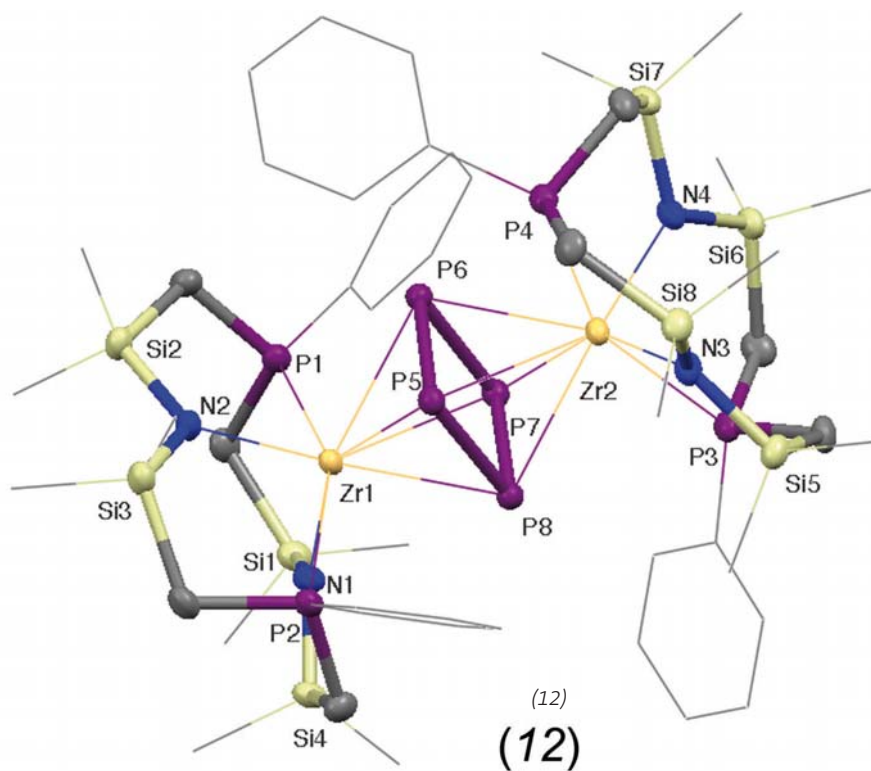
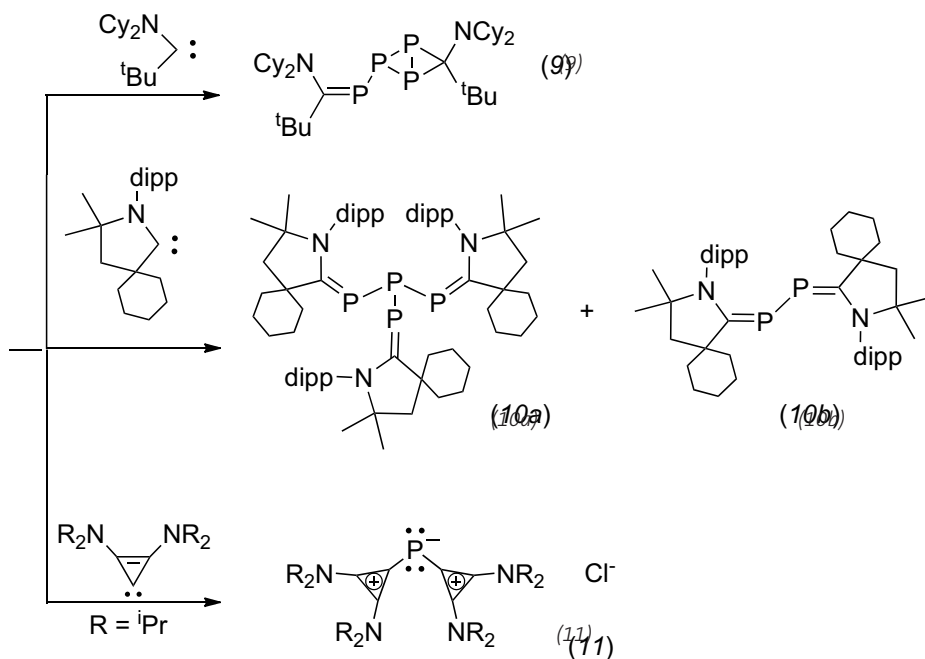
Die Aktivierung von Amminboranderivaten ist besonders im Hinblick auf Wasserstoffspeicherung von Interesse. Durch Zugabe von Bis(dimethylamino)naphthalen (Protonenschwamm) lässt sich die Freigabe von H₂ aus H₃NBH₃ in ionischen Flüssigkeiten drastisch be-

schleunigen. Das Anion H₃BNH₂⁻ wurde hierbei als wichtiges Intermediat identifiziert.³²⁾ Hydrazinboran war als weiteres H₂-Speichermedium nutzbar, das bei Zugabe von äquimolaren Mengen von LiH bis zu 25 Gewichtsprozent H₂ in-

nerhalb einer Stunde bei 150 °C liefert.³³⁾

Es gab eine Reihe weiterer Berichte über diverse übergangsmetall- und metallkatalysierte Prozesse mit Amminboran. Elementarer Wasserstoff kann aus dem ste-





risch anspruchsvollen dipp-nacnac-Calcium-amidoboran-Komplex (13) erhalten werden (dipp-nacnac = 2-[(2,6-Diisopropyl-phenyl)amino]-4-[(2,6-diisopropyl-phenyl)imino]-2-penten), der sich dabei in den entsprechenden Borylaminkomplex (14) umwandelt.³⁴⁾ Eine neuartige β -B-agostische Wechselwirkung war hingegen bei Zirconocenkomplexen vom Typ $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{X})\text{-NH}_2\text{BH}_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadien}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) nachweisbar. Die Komplexe entstehen durch Reaktion von LiNH_2BH_3 mit $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{X})\text{Cl}$.³⁵⁾

Lewis-Säure-Base-stabilisierte (LA/LB) Phosphanylalane vom Typ $\text{LB} \rightarrow \text{AlH}_2\text{-PH}_2 \rightarrow \text{LA}$ ($\text{LA} = \text{W}(\text{CO})_5$, $\text{LB} = \text{NMe}_3$) zeigen sich äußerst stabil gegenüber Dissoziation und lassen sich kontrolliert zu (bi)cyclischen Dimeren oder Trimeren mittels dehydrogenierender Kupplung oligomerisieren.³⁶⁾

Dipp-nacnac stabilisierte Zinn(II)- und Germanium(II)-Hydride lassen sich ebenfalls zur Aktivierung und Insertion von kleinen Molekülen nutzen.^{37,38)} Besonders hervorzuheben ist dabei die Aktivierung von CO_2 durch Zinn(II)hydrid unter Bildung von $[\text{LSn-O-C}(\text{O})\text{H}]$ ($\text{L} = \text{dipp-nacnac}$).

Funktionale Ringsysteme

◆ Funktionale Ringsysteme speziell unter Einbindung von Heteroatomen und dazu isolobalen Funktionalitäten wurden im letzten Jahr intensiv untersucht. Durch Thermolyse eines 1,2,3-Trisilabicyclo[1.1.0]butans (15) in Gegenwart eines Alkins entsteht ein 1,2,3-Trisilacyclopenta-1,4-dien (16). Durch Reduktion lässt es sich in das erste Trisilacyclopentadienid (17) überführen und in Gegenwart von Kronenether lagert es zum ersten cyclischen Disilenid-Ion (18) um.³⁹⁾

Ausgehend von NHC-stabilisierten Silylenen oder Germylenen wurden durch Oxidation mit N_2O die entsprechenden Silanone bzw. Germanone in Form ihrer NHC-Addukte erhalten (19).^{40,41)}

In Analogie dazu ließ sich durch Oxidation eines Silylens mit Selen

ein Bis(silaseleon) (20) herstellen, bei dem die Si-Atome der Si-Se-Einheit durch Donorstabilisierung zu Stereozentren werden.⁴²⁾

Auch ein vicinales Bissilylen R-Si-Si-R – im Prinzip das Valenzisomer eines Disilins – wurde in intramolekular donorstabiler Form (R = -NtBu-CPh=NtBu...) isoliert und strukturell charakterisiert.⁴³⁾

Mit größerer Kettenlänge zum intramolekularen Donor ließen sich auch ein entsprechendes Bisgermylen R-Ge-Ge-R' sowie ein Germylen-Stannylen R-Ge-Sn-R' darstellen, diesmal aber unsymmetrisch substi-

tuert (R = -CMe=CH-CMe=NR*...; R = -NR*-CMe=CH-CMe=NR*...; R* = 2,6-iPr₂C₆H₃).⁴⁴⁾

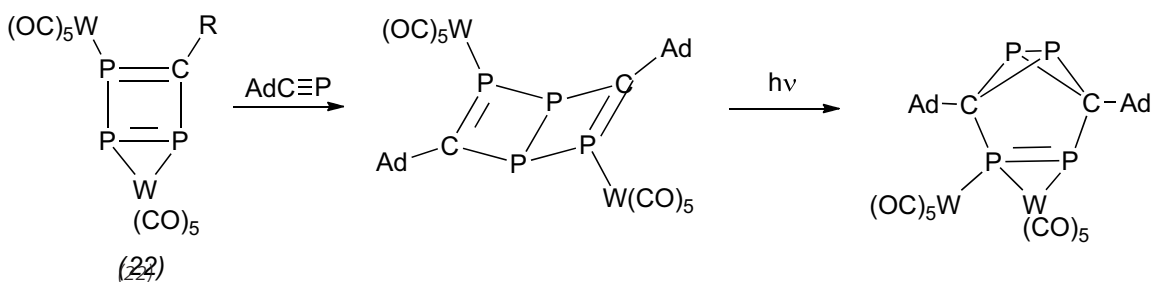
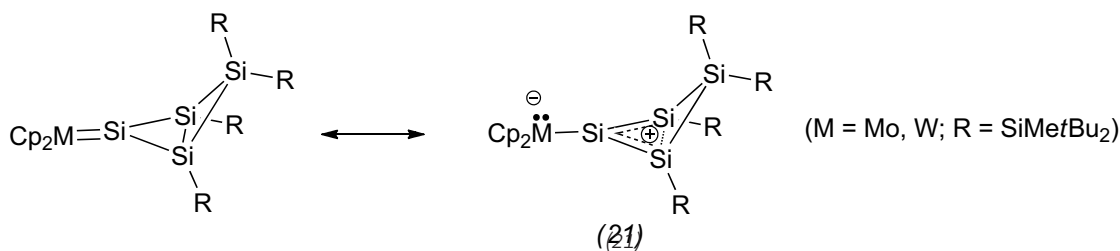
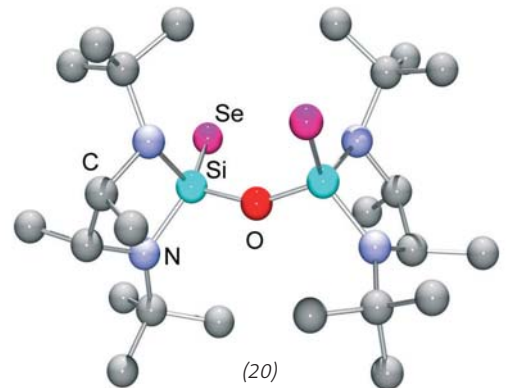
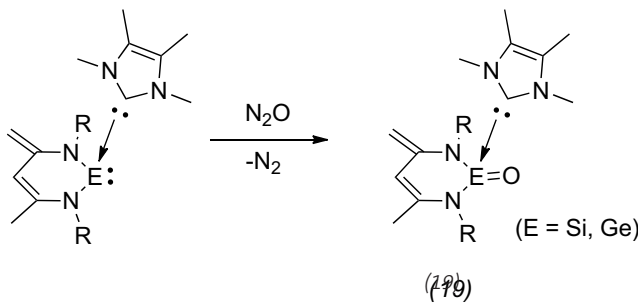
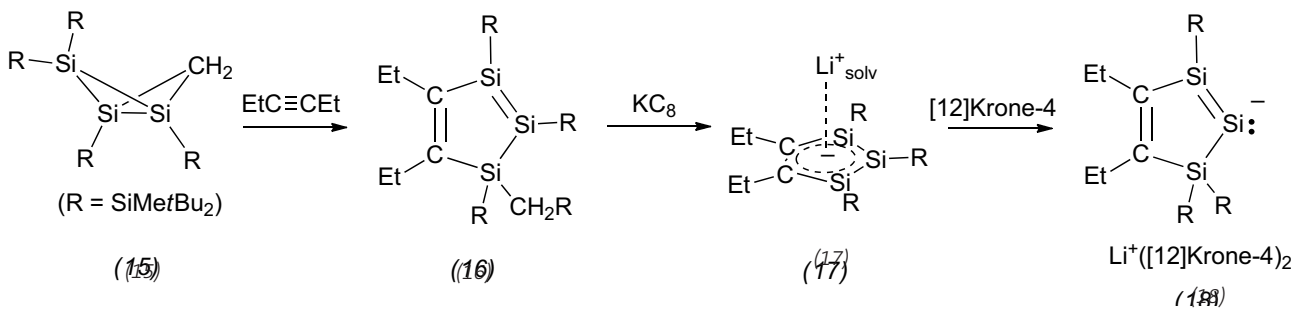
Im Unterschied zur Donor-Stabilisierung von Heterocarbenen steht bei den isolobalen Arsenium-Ionen die Donorfreiheit im Vordergrund. Bei Kationen des Typs [As(NR)₂AsX]⁺ lässt sich der Abstand des Arsenium-Zentrums zu einem Donor oder Anion mit der UV/Vis-Absorption korrelieren (R = Mes*, Ter; X = Cl, N₃, OTf) (Mes* = 2,4,6-tBu₃C₆H₂, Ter = 2,6-Dimesitylphenyl).⁴⁵⁾

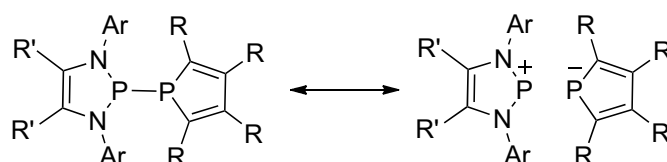
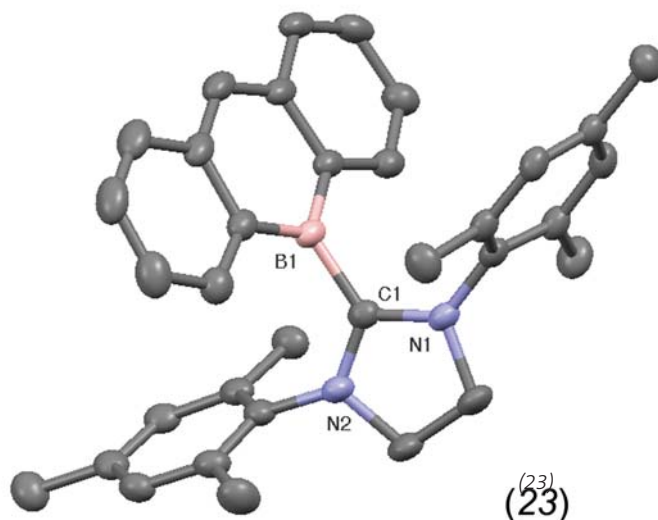
Zweifach positiv geladene Schwefel-Analoga von N-heterocyclischen

Silylenen und Phosphenium-Ionen wurden erstmals erhalten und strukturell untersucht. Durch Tausch des Anions OTf⁻ gegen [B(C₆F₅)₄]⁻ lässt sich die Anion-Kation-Wechselwirkung effizient minimieren.⁴⁶⁾

Auch bei Silylen-Komplexen gibt es Neuigkeiten: So wurde ein donorfreier Sila-bicyclischer Silylenkomplex dargestellt, dessen strukturelle Parameter eine Bindungssituation nahe legen, in der sich das Cyclo-tetrasilylenium-Ion (21) als Zwitterion beschreiben lässt.⁴⁷⁾

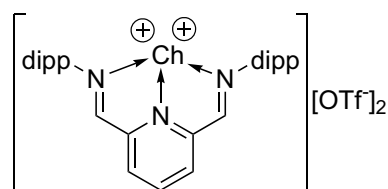
Fundamental neu ist die Reaktion von Heterocarbenen mit dem was-



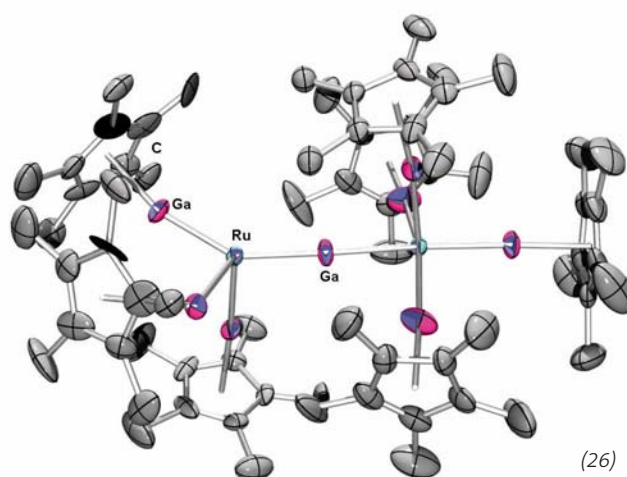
Ar = Mesityl, 2,6-MeⁱPr-C₆H₃

R' = H, Me

R = Et, H, Me, Ph



Ch = S, Se, Te



serstoffanalogen Myonium. Sie ermöglicht Untersuchungen mit Myonen-Spin-Spektroskopie. Germylene addieren dabei Myonium unter Bildung eines Germylradikals, während Silylene entsprechende Disilylradikale bilden.⁴⁸⁾

Das erste stabile Phosphonium-Silylidyd wurde synthetisiert. Es lässt sich auch als Phosphan-Addukt eines Silylens auffassen. Die Kristallstruktur zeigt eine lange Si-P-Bindung und eine pyramidale Umgebung am Siliciumatom; die Reaktivität gegenüber Carbonylverbindungen ist hingegen analog zu den Wittig-Yliden.⁴⁹⁾

Erstmals wurde die Reaktivität eines intermediär gebildeten Triphosphacyclobutadiens (22) untersucht, die zu den Dewar- und Benzvalen-Isomeren des Tetraphosphabenzols führt.⁵⁰⁾

Donor-Akzeptor-stabilisierte Hauptgruppenverbindungen

◆ Durch Stabilisierung von niedervalenten Hauptgruppenverbindungen mit einer Donor-Akzeptor-Strategie wurden eine Reihe von neuen Verbindungen der Gruppen 13 bis 16 synthetisiert. Ein N-heterocyclisches Carben (NHC) erlaubt erstmals die Isolierung von 9-Boranthracenen (23), deren chemische und photophysikalische Eigenschaften bedeutend von Anthracen abweichen und eher denen höherer Acene ähneln.⁵¹⁾ Niedervalente Germanium(II)-Kationen lassen sich über Kronenether stabilisieren. Sowohl die Größe des verwendeten Kronenethers als auch die entsprechenden Gegenkationen beeinflussen dabei die Koordinationssphäre des Ge(II)-Zentrums.⁵²⁾ Analog dazu verhalten sich Aza-Kronenether-stabilisierte Ge²⁺-Kationen.⁵³⁾

Die bereits in den vergangenen Jahren erfolgreich angewandte Strategie, Phosphorkationen mit Phosphordonoren zu stabilisieren, wurde im vergangenen Jahr auf weitere Pnictogen-Element-Kombinationen ausgeweitet: So lassen sich Sb- und Bi-Kationen mit Arsan-Liganden stabilisieren.⁵⁴⁾

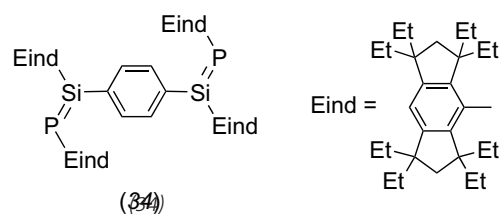
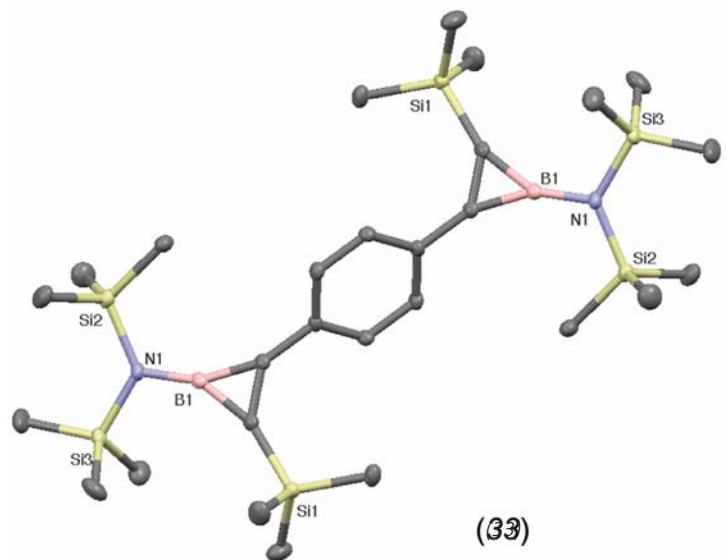
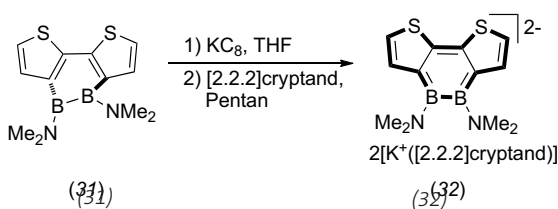
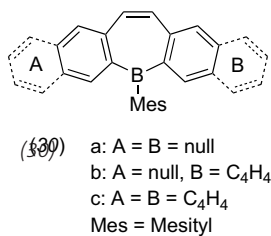
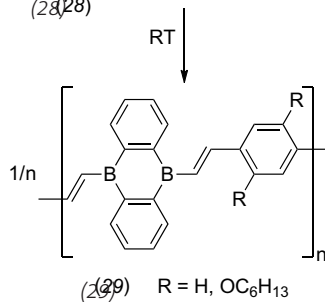
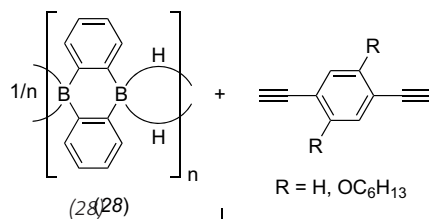
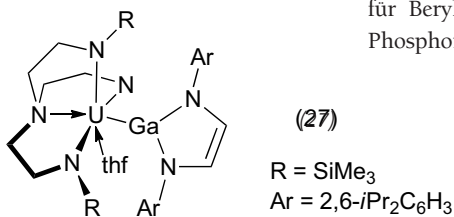
Phosphanstabilisierte Iminophosphorane $[R_3P-R'_2P=NSiMe_3]^+$ geben Aufschluss über mögliche Intermediate in der thermischen Kondensationspolymerisation von Iminophosphoranen zu Polyphosphazenen, die in der Vergangenheit industrielle Bedeutung erlangt haben.⁵⁵⁾ Die P-P-Bindung in P-Phospholyldiazaphospholenen (24) ist ebenfalls als Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen einem Diazaphospholenkation und einem Phospholylanion

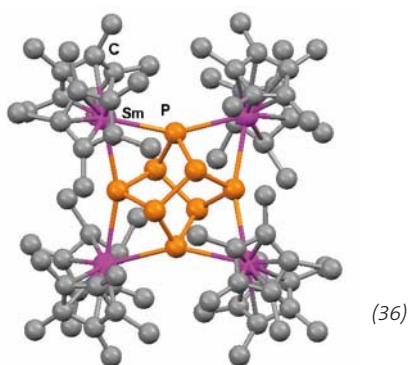
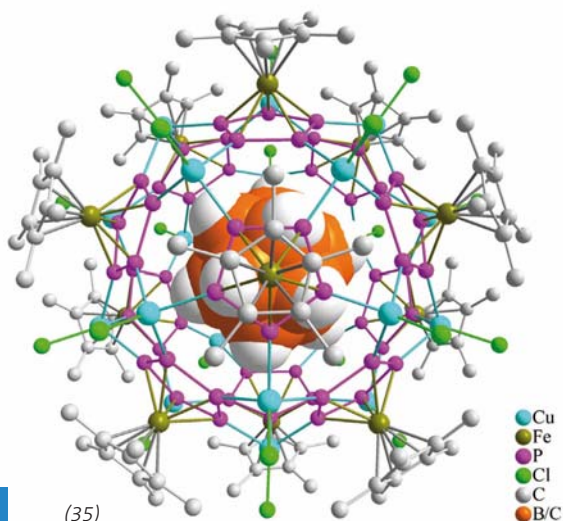
anzusehen.⁵⁶⁾ Di(imino)pyridine, die als erfolgreiche Liganden für Übergangsmetalle bekannt sind, ermöglichen es nun erstmals, hoch stabile Chalkogen(II)kationen zu isolieren. Die Verbindungen (25) sind über mehrere Wochen (Se) oder sogar Monate (S, Te) luftstabil und zersetzen sich selbst nach Zugabe von Wasser nicht.⁵⁷⁾

Übergangsmetallkomplexe können ebenfalls ungewöhnliche Bindungssituationen in Hauptgruppenverbindungen stabilisieren. Im vergangenen Jahr konnte dies besonders für Beryllium-, Bor-, Gallium- und Phosphorverbindungen gezeigt wer-

den. So erlaubt die Hydrogenolyse von $[Ru(\eta^4-cod)(\eta^3-C_4H_7)_2]$ ($cod = 1,4\text{-Cyclooctadien}$, $\eta^3-C_4H_7 = 2\text{-methylallyl}$) in Gegenwart von $GaCp^*$ die Darstellung des Komplexes (26) mit einem nackten Ga-Atom zwischen zwei Ru-Komplexfragmenten.⁵⁸⁾ Ein nacktes Boratom ließ sich im Komplex $[(CO)_3Mn]_2BCo(CO)_3$ beobachten. Er kann als Trimetallaboran aufgefasst werden, da er drei kovalente M-B-Bindungen enthält.⁵⁹⁾ Eine dative Bindung zwischen Pt und Be ist hingegen im Komplex $(C_2PhP)_2Pt-BeCl_2$ zu erkennen, der aus $Pt(PCy_2Ph)_2$ und $BeCl_2$ darstellbar ist. Durch Umsetzung mit MeLi lässt sich eines der Chloratome durch eine Methylgruppe austauschen.⁶⁰⁾

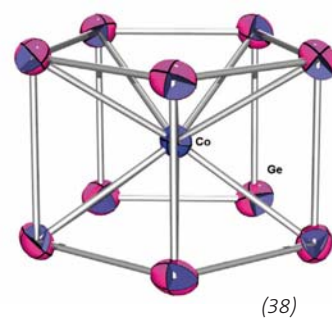
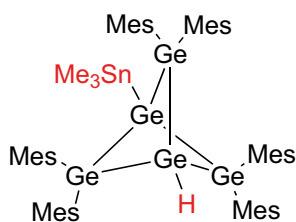
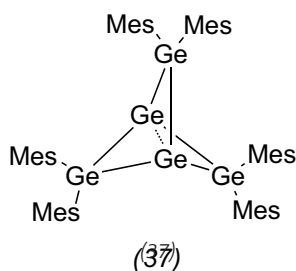
Das letzte Jahr brachte das erste Beispiel einer molekularen Verbindung mit Ga-U-Bindung $[(tren-TMS)U(Ga(NArCH)_2)(thf)]$ (27) ($tren-TMS = [N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3]$, $Ar = 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$). Sie weist neben





der erwarteten σ -Donor-Bindung eine unerwartete π -Donor-Bindung von Ga zu U auf.⁶¹⁾

Zwei phosphorbasierte Beispiele sind ebenfalls erwähnenswert: Die Stabilisierung des intermediären Li-Cl-Phosphenoids $\text{RP}(\text{Li})\text{Cl}$ -(12-Krone-4) ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2, \text{C}_5\text{Me}_5$) durch Komplexierung mit $\text{W}(\text{CO})_5$ ⁶²⁾ und die ungewöhnliche P-P-Doppelbindungsverkürzung in $\text{Mes}^*\text{-P}=\text{P-Mes}^*$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tri-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_2$) als Folge von Mono- oder Di-Komplexierung mit AuCl .⁶³⁾



Konjugierte Materialien

◆ Die Bedeutung der Hauptgruppenelemente für konjugierte Materialien nimmt zu. Bor, Silicium und Phosphor sind hierbei die am häufigsten vertretenen Elemente.

Erstmals wurde ein stark Lewis-saures, perfluoriertes Pentaphenylborol isoliert und sein anitaromatischer Charakter mit lokalisierten Doppelbindungen bestätigt. Die Synthese erfordert eine dreifache Transmetallierung über Zirkonacyclopentadien- und Stannolzwischenstufen und liefert das perfluorierte Borol in akzeptablen Ausbeuten.⁶⁴⁾

Außerdem wurde über mehrere borbasierte polycyclische Aromaten berichtet, welche die elektronischen Eigenschaften des Bors für π -konjugierte Materialien nutzen. Das 9,10-Dihydro-9,10-diboranthracen (28) zeigt im Festkörper eine supramolekulare Struktur über Hydridbrücken analog zum Diboran. Hydroborierung mit geeigneten Diethinylbenzolen liefert grünleuchtende konjugierte Polymere (29).⁶⁵⁾

Modifizierbare konjugierte Polymere sind aus einem B-Br-verbrückten Fluorenpolymer erhältlich.⁶⁶⁾ Boranalogue Anthra-, Naphtho- und Pentacene mit zentralen Borepinringen (30) zeigen blaue Fluoreszenz mit z.T. hohen Quantenausbeuten und akzeptabler Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit.⁶⁷⁾

Der zentrale Ring in Dithieno-1,2-dihydro-1,2-diborin (31), das als B-B-homologes Borol aufgefasst werden kann, zeigt in seiner neutralen Form eine nicht planare Ringstruktur. Durch zweifache Reduktion lässt sie sich jedoch in einen

planaren aromatischen Ring (32) überführen. Die Absorptionseigenschaften des Dianions sind stark abhängig von der Art des Gegenkations (Li^+ oder K^+) und der Anion-Kation-Wechselwirkung (Kontaktionenpaar oder solvenssepariertes Ionenpaar).⁶⁸⁾ Die Untersuchung von Dibenzochalcogenaborinen hat gezeigt, dass sowohl die optischen und elektronischen Eigenschaften als auch die Festkörperorganisation der Materialien effektiv durch Modifikation der Brückenheteroatome steuerbar sind.⁶⁹⁾

Borirene wurden als ebenfalls neuer Baustein für π -konjugierte Materialien eingeführt. Entsprechende π -konjugierte Oligomere (33) lassen sich synthetisieren, indem Amino-Boryleneinheiten ($\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$) auf Alkine mit den Übergangsmetallstabilisierten Bausteinen $\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$, ($\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5; \text{Mo}(\text{CO})_5$) übertragen werden.⁷⁰⁾

Phosphorhaltige Materialien stehen nach wie vor hoch im Kurs für π -konjugierte Funktionsmaterialien. Einen Phosphorbaustein mit einer Azaheliceneinheit zu verknüpfen, öffnet einen Zugang zu chiroptischen Liganden, die effizient an Metallzentren koordinieren. Die Chiralität des verwendeten Azahelicenebausteins erlaubt eine stereoselektive Synthese von entsprechenden Metallkomplexen.⁷¹⁾

Funktionalisiert man alle C-Atome in Phosphol mit Thiopheneinheiten entsteht ein zweidimensional erweitertes π -System. Dessen elektronische Struktur lässt sich effizient über chemische Modifikation des Phosphorzentrums steuern.⁷²⁾ Ethinyl-Funktionalisierung der 2,5-Posi-

tion in Phospholen modifiziert die photophysikalischen Eigenschaften der Materialien und eröffnet ebenfalls den Zugang zu Oligophospholen.^{73,74)}

Das Einbetten eines Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]phospholbausteins als Kern in π -konjugierte Oligo(*m*-phenylvinyl)-Dendrimere liefert Materialien mit gesteigerter Lumineszenzintensität. Der Grund ist der Energietransfer von den Seitenarmen zum zentralen Phospholchromophor.⁷⁵⁾ Die Kombination mehrerer Dithienophospholbausteine mit unterschiedlichen Fluoreszenz-Emissionsfarben erlaubt es, weiße Lumineszenz zu generieren, die für Beleuchtungsanwendungen wichtig ist.⁷⁶⁾

Erstmals wurden lumineszente π -konjugierte Phosphasilene (34) isoliert. Die dafür verwendeten sterisch anspruchsvollen Eind-Gruppen (1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-*s*-hydrindacen-4-yl) fixieren das System coplanar und unterdrücken dadurch unvorteilhafte n - π^* -Übergänge.⁷⁷⁾

Cluster und Käfige

◆ Bei molekularen Clustern und Käfigen wurden im vergangenen Jahr mehrere weiße Flecken auf der chemischen Landkarte gefüllt. Doch auch neue Ideen wurden verfolgt, meist unter Beteiligung von Elementen der Gruppen 13 und 14. So gelang es durch Reduktion von NHC-komplexiertem MesGaCl_2 ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit Kalium, einen neutralen Hexagalliumcluster mit sechs Galliumatomen in leicht verzerrt oktaedrischer Anordnung zu synthetisieren.⁷⁸⁾

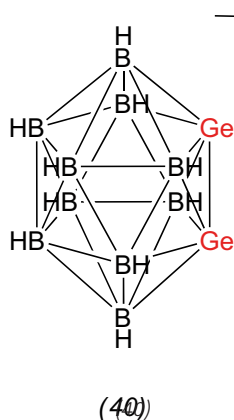
Durch templatkontrollierten Aufbau entsteht aus vergleichsweise einfachen Bausteinen ein vollständig anorganisches Wirtsmolekül $[(\text{Cp}^+\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5))_{12}(\text{CuCl})_{20}]$ (35). Der annähernd ikosaedrische Wirt hat eine Größe von 2,3 nm. Seine 0,82 nm große Kavität vermag das als Templat fungierende ortho-Carboran $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (etwa 0,8 nm) ideal zu beherbergen.⁷⁹⁾

In flüssigem NH_3 ließ sich das in Lösung bis dato unbekannt

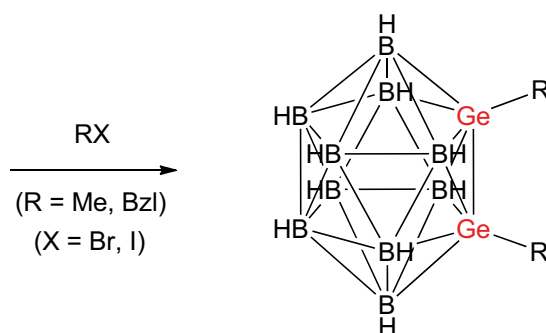
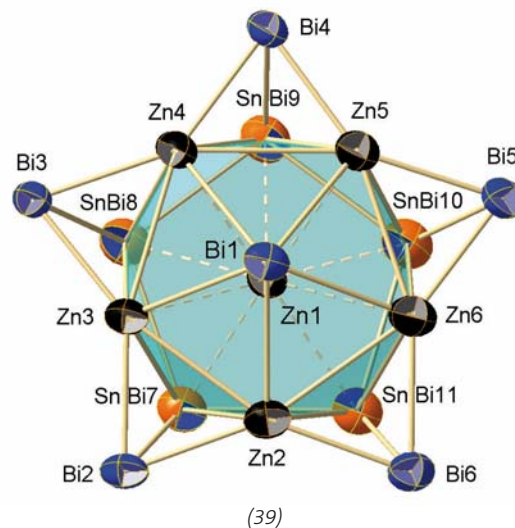
Si_9^{4-} -Anion darstellen. Es eignet sich sogar als Ligand für Übergangsmetalle.^{80,81)} Quantenchemischen Rechnungen zufolge spielen Mehrzentrenbindungen bei diesen Clustern keine Rolle, dennoch lassen sich die Wade-Mingos-Williams-Regeln verwenden, um die Struktur vorherzusagen.

Ein molekulares Polyphosphid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_4\text{P}_8$ (36) der Seltenerd-Elemente wurde ausgehend von P_4 durch Redoxreaktion mit $\text{Sm}(\text{II})$ synthetisiert. Es zeigt in der P_8 -Einheit eine realgarartige Struktur.⁸²⁾

Das erste Pentagerma[1.1.1]propellan wurde dargestellt und strukturell charakterisiert. Die Natur der Wechselwirkung zwischen den beiden Brückenkopf-Atomen in solchen Metallpropellanten ließ sich anhand ihrer Reaktivität (37) weiter klären: Die Ergebnisse unterstützen den in jüngerer Zeit bereits diskutierten biradikaloiden Charakter.⁸³⁾

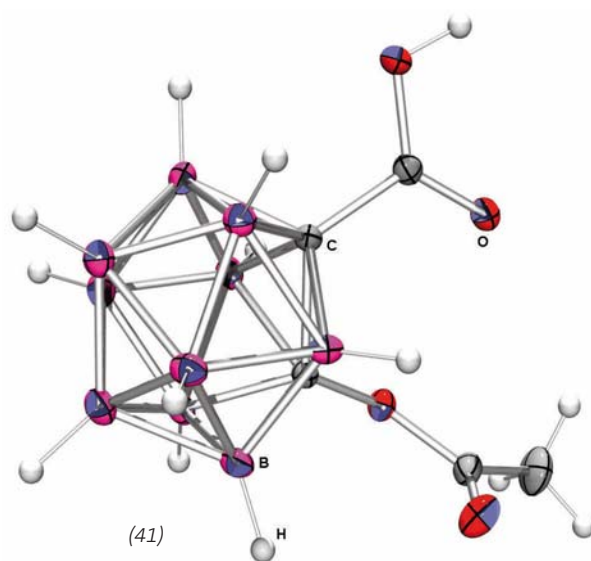


Die Reihe der Gruppe-14-Diheteroborane wurde um die entsprechende Germaniumverbindung erweitert. Sie liegt – analog zum Zinncluster – als Dianion $[\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ (40) vor. Letzteres kann – diesmal analog zu den Pendants mit C oder



Mit dem anionischen Cluster $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ (38) gelang erstmals die Synthese eines ligandenfreien cobaltzentrierten Germaniumclusters. Interessanterweise ähnelt die pentagonal prismatische Struktur dieses ungewöhnlichen intermetallischen Clusters den Co-Ge-Einheiten in festem CoGe_2 .⁸⁴⁾

Mit $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Sn}_3\text{Bi}_3@\text{Bi}_5]^{4-}$ (39) wurde ein ungewöhnliches ternäres intermetallisches Zintl-Anion erstmals dargestellt [s. Trendbericht Festkörperchemie, S. 262]. Aus der berechneten HOMO-LUMO-Lücke (1,33 eV) lässt sich eine hohe Redoxstabilität ableiten.⁸⁵⁾



Si – durch Addition in neutrale monomere Cluster überführt werden.⁸⁶⁾

Carbaborane ähneln als Substituenten häufig Phenylgruppen. Ein Beispiel, wie weit diese Analogie gehen kann, liefert ein carbaboranbasiertes Aspirin, das wie das Original als Cyclooxygenasehemmer wirkt. Eine geradlinige Synthese liefert in hohen Ausbeuten das Produkt, das treffenderweise Asborin (41) genannt wurde.⁸⁷⁾

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



Thomas Baumgartner, Jahrgang 1968, studierte Chemie in Bonn und promovierte bei Edgar Niecke in 1998. Es folgten Postdoc-Aufenthalt in Toronto (Ian Manners) und eigenständige Arbeiten in Mainz/Aachen (Jun Okuda). Seit 2006 ist er an der University of Calgary, Kanada – gegenwärtig als Associate Professor. Seine Forschungsinteressen umfassen π -konjugierte phosphor- und metallorganische Materialien. thomas.baumgartner@ucalgary.ca



Literatur

- B. Galliker, R. Kissner, T. Nauser, W. H. Koppenol, Chem. Eur. J. 2009, 15, 6161–6168.
- X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, Angew. Chem. 2009, 121, 4922–4925.
- M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, Angew. Chem. 2009, 121, 7580–7583.
- B. M. Cossairt, M. C. Diawara, C. C. Cummins, Science 2009, 323, 602–602.
- R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, Angew. Chem. 2009, 121, 5793–5796.
- A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, Angew. Chem. 2009, 121, 5797–5800.
- J. L. Dutton, H. M. Tuononen, P. J. Ragogna, Angew. Chem. 2009, 121, 4473–4477.
- C. Drost, J. Griebel, R. Kirmse, P. Lönnecke, J. Reinhold, Angew. Chem. 2009, 121, 1996–1999.
- J. Y. Becker, V. Y. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, A. Chrostowska, A. Dargelos, Chem. Eur. J. 2009, 15, 8480–8484.
- W. Uhl, M. R. Halvagar, M. Layh, Chem. Commun. 2009, 4269–4271.
- M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Linseis, R. F. Winter, M. Sierka, Angew. Chem. 2009, 121, 2638–2642.
- J. Langer, S. Kriech, H. Görls, M. Westerhausen, Angew. Chem. 2009, 121, 5851–5854.
- P. Jochmann, T. S. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron, J. Okuda, Angew. Chem. 2009, 121, 5825–5829.
- S. Kriech, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 2977–2985.
- L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, Angew. Chem. 2009, 121, 3883–3887.
- A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, Z. Allg. Anorg. Chem. 2009, 635, 1149–1152.
- I. Nagasawa, H. Amita, H. Kitagawa, Chem. Commun. 2009, 204–205.
- S. J. Geier, D. W. Stephan, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 3476–3477.
- A. Ramos, A. J. Lough, D. W. Stephan, Chem. Commun. 2009, 1118–1120.
- M. A. Dureen, D. W. Stephan, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 8396–8397.
- C. M. Mömning, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 12280–12289.
- M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 52–53.
- C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, Angew. Chem. 2009, 121, 6770–6773.
- E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 9918–9919.
- Y. Peng, B. D. Ellis, X. P. Wang, J. C. Fettinger, P. P. Power, Science 2009, 325, 1668–1670.
- X. P. Wang, Z. L. Zhu, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6912–6913.
- Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, Angew. Chem. 2009, 121, 2065–2068.
- O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, Angew. Chem. 2009, 121, 5638–5641.
- W. W. Seidel, O. T. Summerscales, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, Angew. Chem. 2009, 121, 121–123.
- J. J. Weigand, M. Holthausen, R. Fröhlich, Angew. Chem. 2009, 121, 301–304.
- A. Lorbach, A. Nadi, S. Tüllmann, F. Dornhaus, F. Schödel, I. Sängler, G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, M. C. Holthausen, M. Wagner, H. W. Lerner, Inorg. Chem. 2009, 48, 1005–1017.
- D. W. Himmelberger, C. W. Yoon, M. E. Bluhm, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 14101–14110.
- T. Hugle, M. F. Kühnel, D. Lentz, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7444–7446.
- J. Spielmann, S. Harder, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 5064–5065.
- T. D. Forster, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6689–6691.
- M. Bodensteiner, U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, Angew. Chem. 2009, 121, 4700–4704.
- A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, Angew. Chem. 2009, 121, 1126–1129.
- A. Jana, S. S. Sen, H. W. Roesky, C. Schulzke, S. Dutta, S. K. Pati, Angew. Chem. 2009, 121, 4310–4312.
- H. Yasuda, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6352–6353.
- Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7562–7563.
- S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, Chem. Commun. 2009, 6466–6468.
- A. Mitra, J. P. Wojcik, D. Lecoanet, T. Müller, R. West, Angew. Chem. 2009, 121, 4130–4133.
- S. S. Sen, A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, Angew. Chem. 2009, 121, 8688–8690.
- W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, Chem. Commun. 2009, 19, 2661–2663.
- A. Schulz, A. Villinger, Inorg. Chem. 2009, 48, 7359–7367.
- C. D. Martin, M. C. Jennings, M. J. Ferguson, P. J. Ragogna, Angew. Chem. 2009, 121, 2244–2247.
- K. Takashi, V. Y. Lee, T. Yokoyama, A. Sekiguchi, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 916–917.
- B. M. McCollum, J.-C. Brodovitch, J. A. C. Clyburne, A. Mitra, P. W. Percival, A. Tomasik, R. West, Chem. Eur. J. 2009, 15, 8409–8412.
- D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossio, A. Baceiredo, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 8762–8763.
- N. A. Piro, C. C. Cummins, Angew. Chem. 2009, 121, 952–956.
- T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, Angew. Chem. 2009, 121, 4069–4072.
- P. A. Rugar, R. Bandyopadhyay, B. F. T. Cooper, M. R. Stinchcombe, P. J. Ragogna, C. L. B. Macdonald, K. M. Baines, Angew. Chem. 2009, 121, 5257–5260.
- F. Cheng, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, Angew. Chem. 2009, 121, 5254–5256.
- E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 5066–5067.
- K. Huynh, A. J. Lough, M. A. M. Forgeron, M. Bendle, A. P. Soto, R. E. Wasylshen, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7905–7916.
- S. Burck, K. Götz, M. Kaupp, M. Nieger, J. Weber, J. S. auf der Günne, D. Gudat, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 10763–10774.
- C. D. Martin, C. M. Le, P. J. Ragogna, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 15126.
- T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, M. Halbher, K. Yuzenko, M. Cokoja, R. A. Fischer, Angew. Chem. 2009, 121, 3930–3934.
- H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, Angew. Chem. 2009, 121, 4303–4305.
- H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, Angew. Chem. 2009, 121, 5951–5954.
- S. T. Liddle, J. McMaster, D. P. Mills, A. J. Blake, C. Jones, W. D. Woodul, Angew. Chem. 2009, 121, 1097–1100.
- R. Streubel, A. Özolat-Schön, M. Bode, J. Daniels, G. Schnakenburg, F. Teixidor, C. Vinas, A. Vaca, A. Pepiol, P. Farras, Organometallics 2009, 28, 6031–6035.

- 63) D. V. Partyka, M. P. Washington, T. G. Gray, J. B. Updegraff, J. F. Turner, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 10041–10048.
- 64) C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* 2009, 121, 2999–3002.
- 65) A. Lorbach, M. Bolte, H. Li, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, F. Jäkle, M. Wagner, *Angew. Chem.* 2009, 121, 4654–4658.
- 66) H. Li, F. Jäkle, *Angew. Chem.* 2009, 121, 2349–2352.
- 67) L. G. Mercier, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* 2009, 121, 6224–6227.
- 68) A. Wakamiya, K. Mori, T. Araki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 10850–10851.
- 69) J. Kobayashi, K. Kato, T. Agou, T. Kawashima, *Chem. Asian J.* 2009, 4, 42–49.
- 70) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernandez, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 8989–8999.
- 71) S. Graule, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. Autschbach, C. Rousset, J. Crassous, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3183–3185.
- 72) O. Fadhel, D. Szieberth, V. Deborde, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 4914–4924.
- 73) Y. Matano, M. Nakashima, H. Imahori, *Angew. Chem.* 2009, 121, 4062–4065.
- 74) Y. Matano, M. Nakashima, A. Saito, H. Imahori, *Org. Lett.* 2009, 11, 3338–3341.
- 75) C. Romero-Nieto, S. Merino, J. Rodriguez-Lopez, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 4135–4145.
- 76) C. Romero-Nieto, S. Durben, I. M. Kormos, T. Baumgartner, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 14, 3625–3631.
- 77) B. L. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 13222–13223.
- 78) B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 3168–3169.
- 79) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* 2009, 121, 5148–5151.
- 80) S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 4641–4647.
- 81) S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8926–8929.
- 82) S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Koppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 5740–5741.
- 83) D. Nied, W. Klopfer, F. Breher, *Angew. Chem.* 2009, 121, 1439–1444.
- 84) J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* 2009, 121, 2032–2036.
- 85) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* 2009, 121, 6557–6560.
- 86) C. Nickl, D. Joosten, K. Eichele, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, L. Wesemann, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8061–8065.
- 87) M. Scholz, K. Benschdorf, R. Gust, E. Hey-Hawkins, *ChemMedChem* 2009, 4, 746–748.

Bioanorganische Chemie

Metalloenzyme

◆ Komplexe Metalloenzyme wie das Photosystem II (PS II) und die Nitrogenase wurden weiterhin intensiv erforscht: So gelang es Zouni und Saenger durch verbesserte Prozessierung eines vorliegenden Datensatzes die Röntgenstruktur des PS II aus dem Cyanobakterium *Thermosynechococcus elongatus* bis auf 2,9 Å zu verfeinern. Dies erlaubte einen detaillierten Blick auf alle 20 Proteinuntereinheiten und insbesondere auf den Mn₄Ca-Cluster als Zentrum der Wasseroxidation.¹⁾ Unter einem Xenondruck von 10 bar erhaltene Kristalle ermöglichten zudem die Identifizierung von hydrophoben Sauerstoffkanälen vom aktiven Zentrum hin zur Oberfläche dieses Multiproteinkomplexes (Abbildung 1).

Basierend auf solchen strukturellen Daten präsentierte Siegbahn die Ergebnisse von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen an einem Modell, das nicht nur den Mn₄Ca-Cluster sondern auch elf Aminosäuren aus der ersten und zweiten Koordinationssphäre umfasste.²⁾ Der komplette katalytische Zyklus über alle S₀- bis S₄-Zustände wurde untersucht und für den S₂→S₃-Schritt die Bindung des zweiten Wassermoleküls an Mn₂ im Mn₃CaO₄-Cluster

statt an das extern gebundene Mn⁴-Atom vorgeschlagen. Außerdem wurde für den S₄-Zustand ein sauerstoffzentriertes Radikal im Clusterinneren postuliert, das mit einem der μ-Oxo-Liganden schließlich das O₂-Molekül bildet.

Mögliche Mechanismen für die Stickstoffreduktion durch die Nitrogenase diskutierten Hoffman et al. Weiterhin offen bleiben jedoch die Zahl der Elektronen und Protonen, die während der einzelnen Schritte auf das MoFe-Protein übertragen werden, und die Natur des Liganden X im Inneren des FeMo-Clusters.³⁾

Für Überraschungen gut war einmal mehr die [Fe]-Hydrogenase Hmd: Aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse der C176A-Mutante revidierten Thauer, Shima und Ermler die ursprüngliche Struktur des aktiven Zentrums und schlugen nunmehr eine an das Eisen(II)-Zentrum koordinierte Acylgruppe vor (Abbildung 2a, S. 250).⁴⁾ In einem weiteren Beitrag konnte zudem die Struktur des Enzym-Substrat-Komplexes mit dem Methyl-H₄MPT-Cofaktor im aktiven Zentrum bestimmt werden.⁵⁾ Diese strukturellen Daten ermöglichten Yang und Hall erste DFT-Untersuchungen zum katalytischen Mechanismus der heterolytischen H₂-Spaltung durch Hmd.⁶⁾ Dabei fanden sie als zentrale Schritte die Übertragung eines Protons auf das Cys176-Schwefelatom als primäre Base sowie die Stabilisierung des am Eisen gebundenen Hydrids durch eine Fe-H···H-O-Wasserstoff-

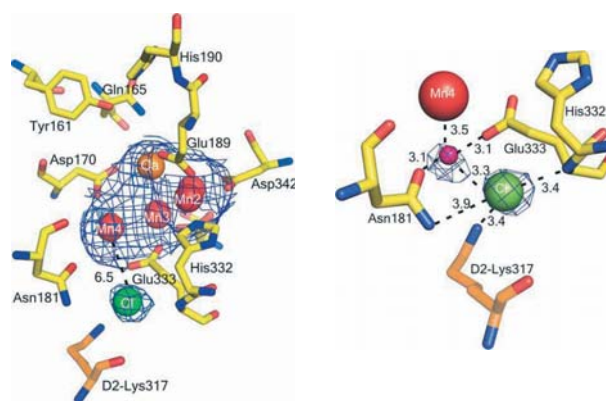


Abb. 1. Die 2,9-Å-Kristallstruktur des Photosystems II aus *Thermosynechococcus elongatus* zeigt ein detailliertes Bild der Anordnung aller Proteinuntereinheiten sowie des aktiven Mn₄Ca-Clusters und seiner Liganden.¹⁾