



Highlights der Anorganischen Chemie 2006

Hauptgruppenchemie
Universität Karlsruhe

Gliederung

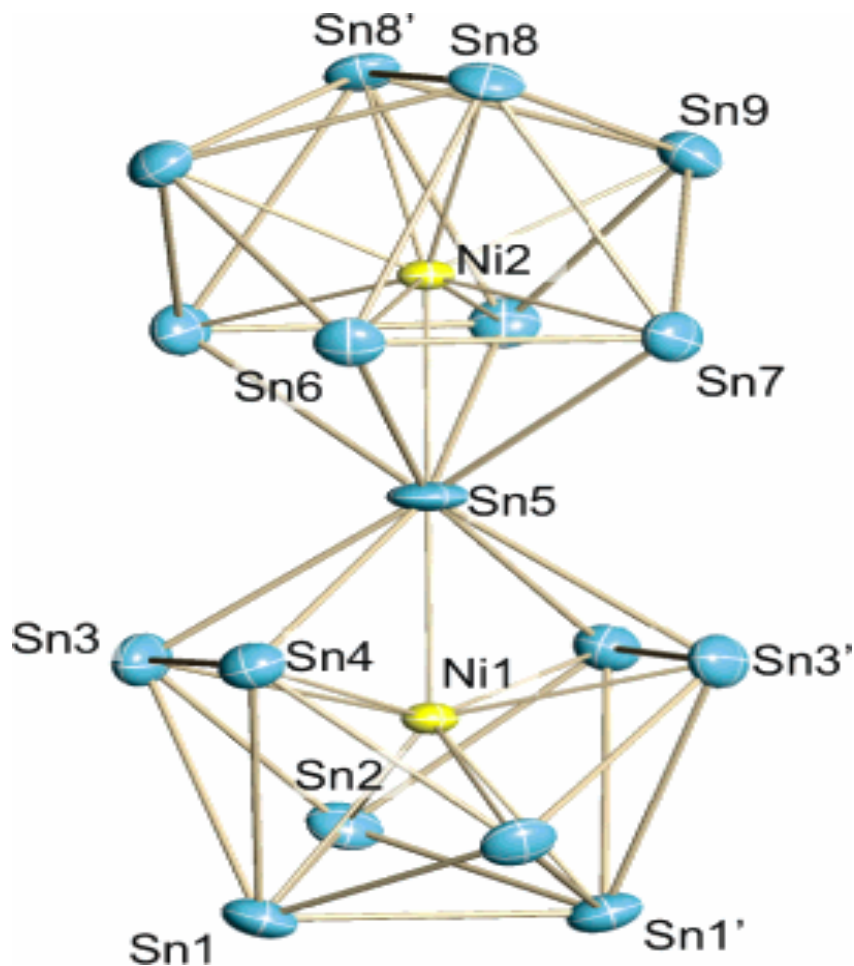
- Zintl-Phasen
- Exo verknüpfte Polyanionen
- Germanium / Zinn Cluster
- Niedervalente Verbindungen
- Mehrfachbindungssysteme
- Chemie in supersauren Medien

Grundlagen zu Zintl-Phasen

- Definition
- Zintl-Klemm-Bussmann-Konzept
- Allgemeine (8-N) Regel
- MgB_2  Graphitstruktur
- NaTl  Diamantstruktur
- Polykation: Bi_5^{3+} trigonale Bipyramide
- Polyanion: Sn_9^{4-} und Pb_5^{2-} nido-Struktur

Exo verknüpfte Polyanionen

- 60iger Jahre: Kronenether beschleunigen Kristallwachstum (2.2.2. Kryptand)
- Überschuss Kronenether E_9^{3-} und E_9^{4-} coexistent
- Weniger Kronenether => dimer $[Ge_9-Ge_9]^{6-}$
- Viele weitere Strukturen möglich:
- Trimer, Tetramer, $[-(Ge_9^{2-})-]_{\infty}$
- Kontrollierte Oxidation doch möglich!



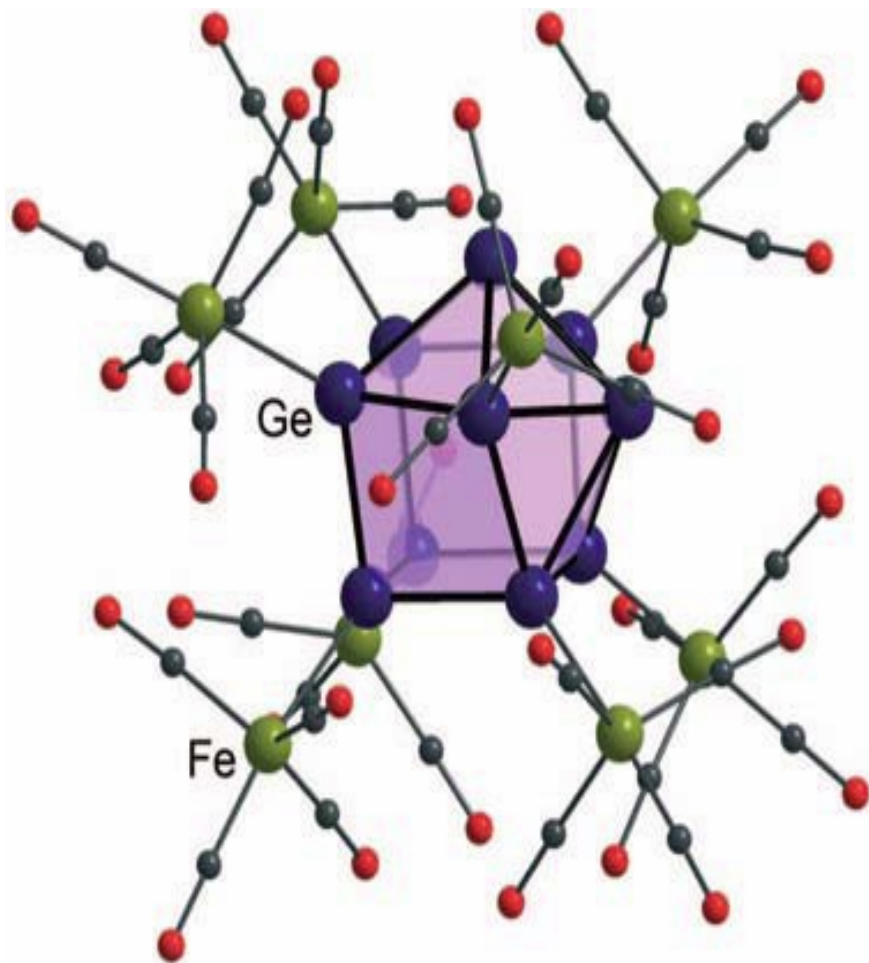
- Zwei am Sn5 verbundene $\text{Ni}@\text{Sn}_9^{2-}$ Einheiten.
- Aufbau Sn_9^{2-}
- $9 \cdot 4 + 2 - 18 = 20 \Rightarrow \text{closo}$

- Trotzdem keine closo Struktur
- Verletzt Wade Regel

E. N. Esenturk, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 12.

Germanium Cluster

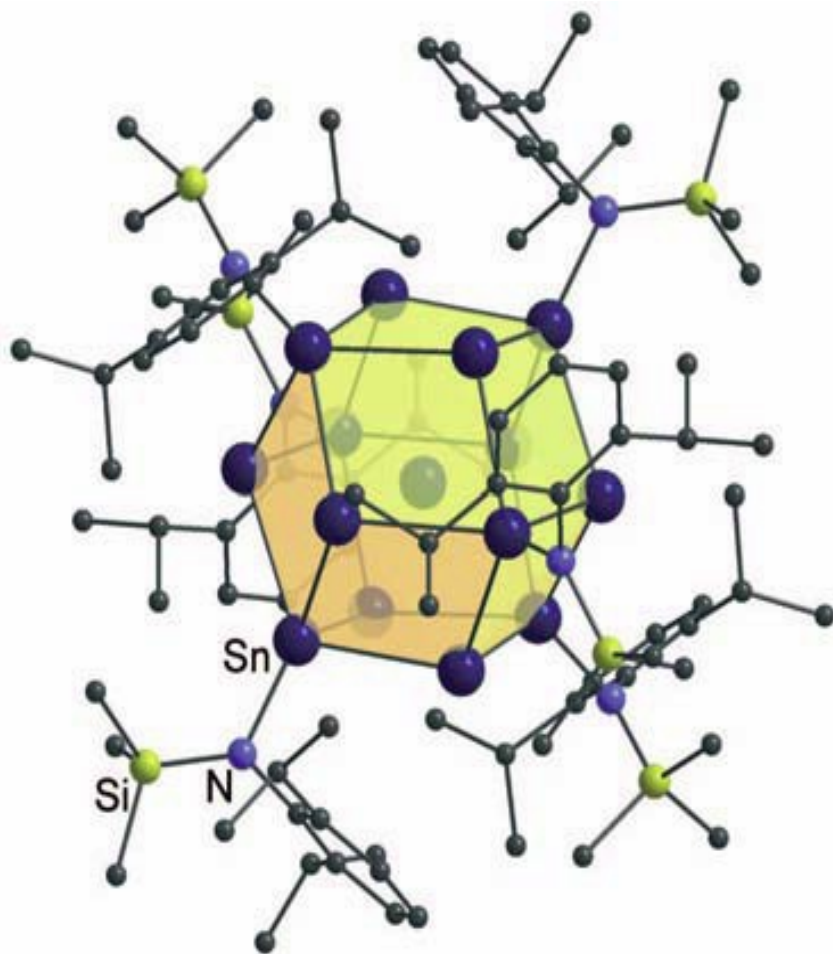
- Reduktive Eliminierung einer Abgangsgruppe.
- Reduktive Kupplungsreaktion.
- Disproportionierung eines Ge(I)
- Über Kokondensation konnte GeBr in Lösung hergestellt werden.
- Diese wurde mit Collman´s Reagenz $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ umgesetzt und man erhielt einen neuen Cluster.



- Grundeinheit: Mischung aus Würfel und Ikosaeder „Zentaur“
- Fe erfüllt 18e- Regel

- Ge_{10}^{6-} Einheit: $4 \cdot 10 + 6 - 20 = 26$
- Subtraktion von zwei freien Elektronenpaaren und $8 \cdot 2e^-$ (Fe)
- Erfüllt Wade Regel
- Verzerrte Arachno Struktur (Ikosaeder – 2)

A. Schnepf, C. Schenk, *Angew. Chem.*, 2006, 118, 5499.



- Reduktion von ClSnR
- 14 äußere Sn-Atome bilden Rhombendodekaeder

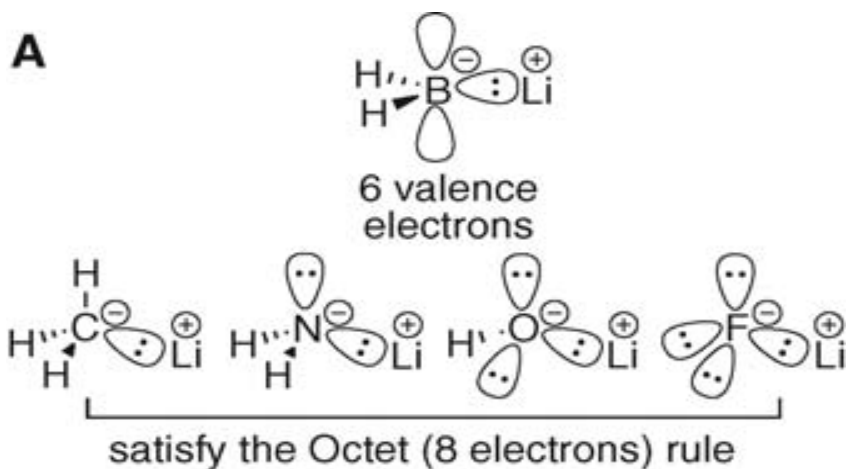
- Besonderheiten:
- Enthält zentrales (Gruppe 14) Atom (Sn)
- Enthält Amidoliganden

R. Herber, P. P. Power, *Angew.Chem. Int. Ed.* **2006**, 118, 4333-4337

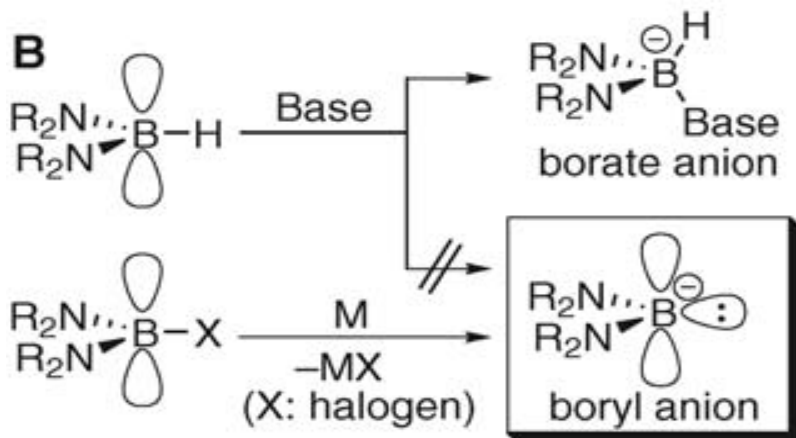
Niedervalente Verbindungen

- „normale Ox-Stufe“ von Hauptgruppen Elementen unterschritten
- Stabilisierung:
- Erhöhung der Koordinationszahl
- Einführung von N-Donoren

Syntheseweg für Boryllithium



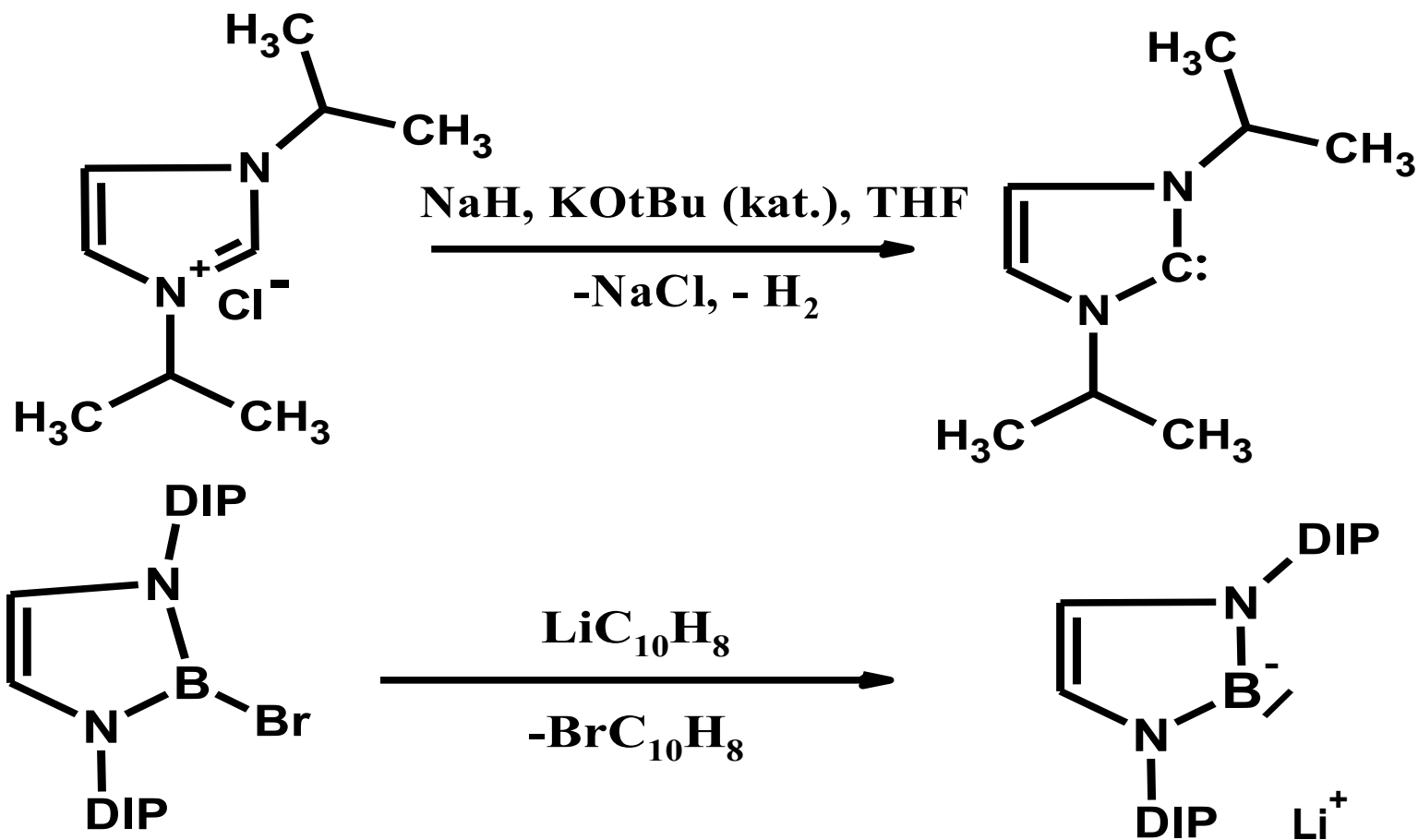
- Lithium Salze von F, O, N, C bekannt.
- Erfüllen Oktettregel



- Syntheseweg über Base scheitert, da Bildung eines Säure Basen Adduktes.
- Reduktion

Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* 2006, 314, 113.

Erste Boryllithium Verbindung

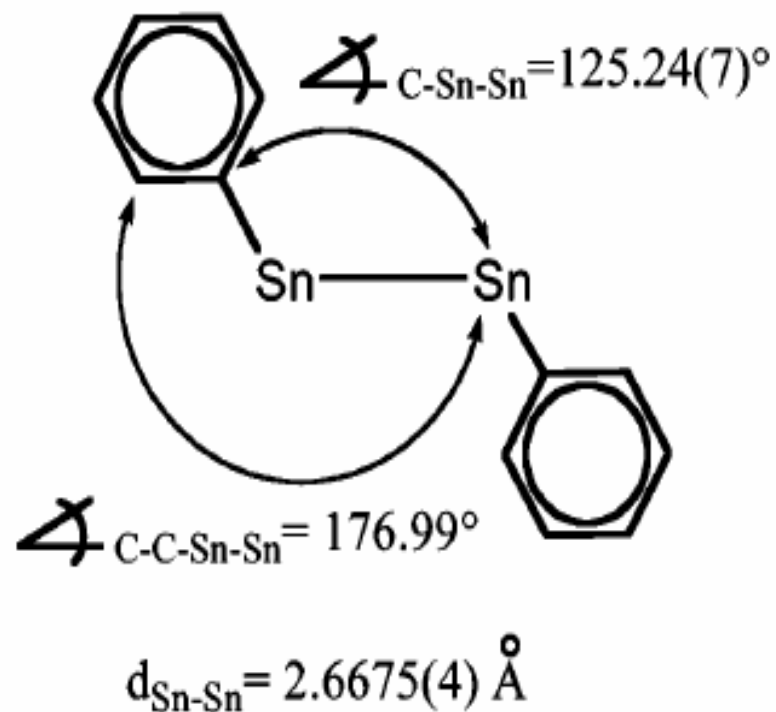
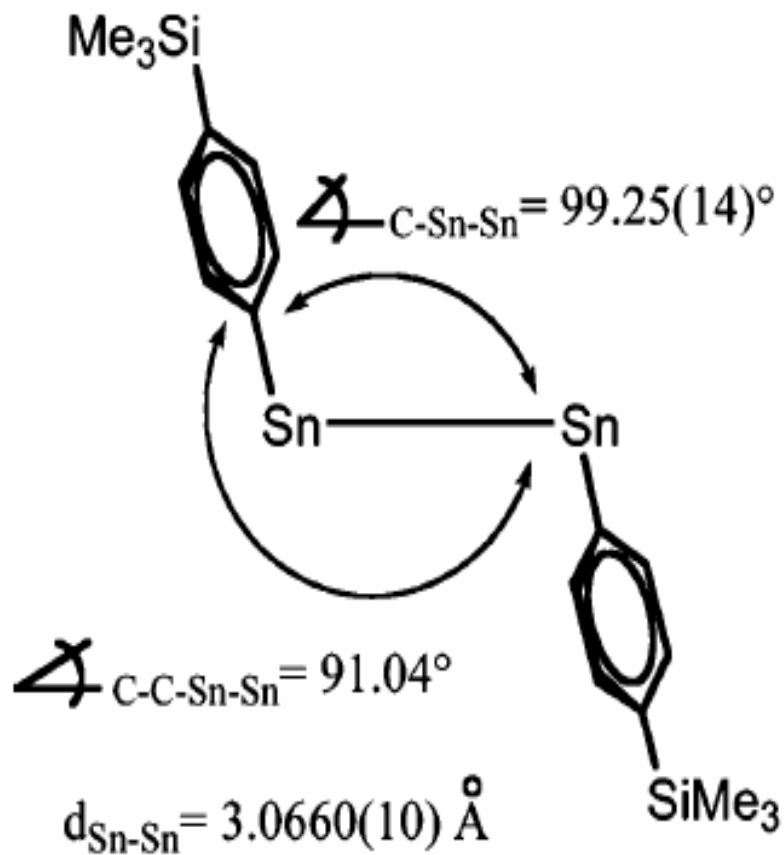


*Grundlagen zu Carbenkomplexen: Vortrag vom 11.01.2008.
Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, Science 2006, 314, 113.*

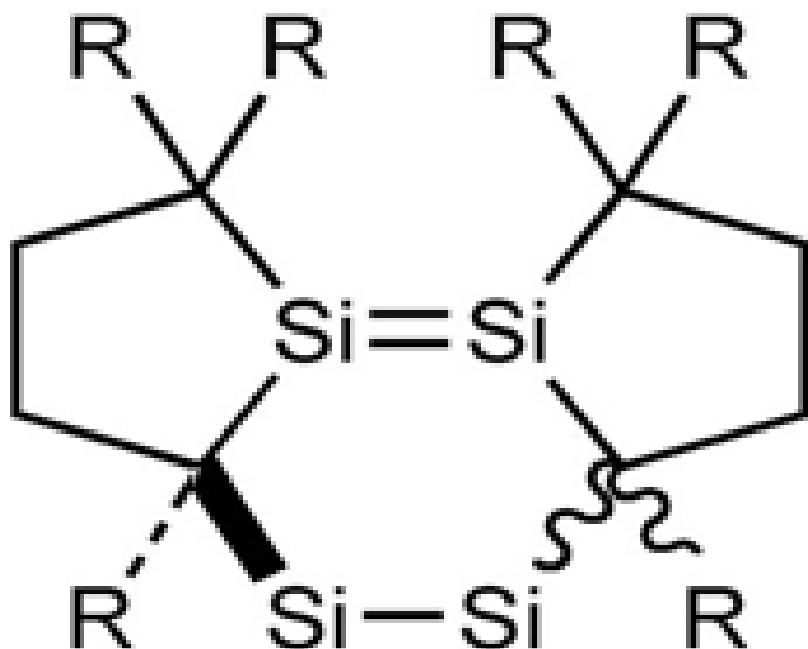
Mehrfachbindungssysteme

- Mehrfachbindungen bei schweren Homologen deutlich unterschiedlich zu denen von C.
- Gewinkelte Struktur ist der Normalfall, planare Struktur ist lediglich ein Spezialfall.
- Aktuelles Forschungsgebiet:
- Formale Dreifachbindungen
- Singulett-Diradikalcharakter

Bindungsverhältnis im Distannin



Cis/Trans Disilen



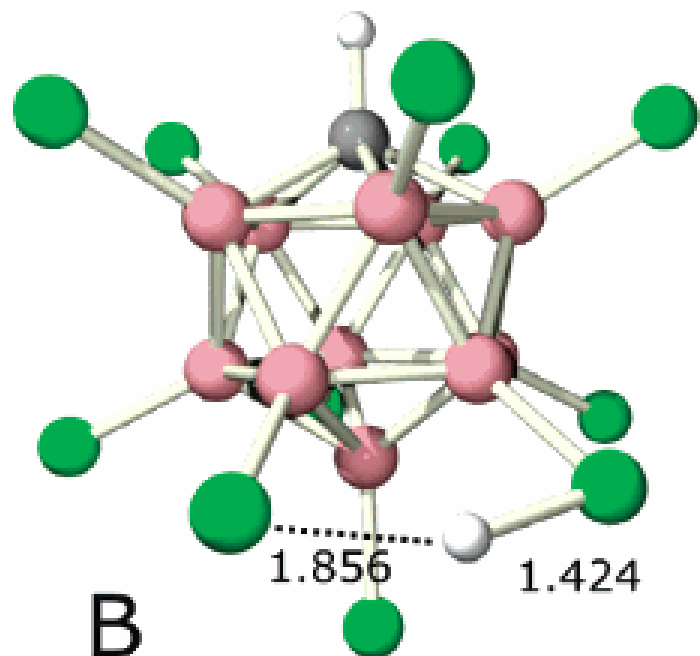
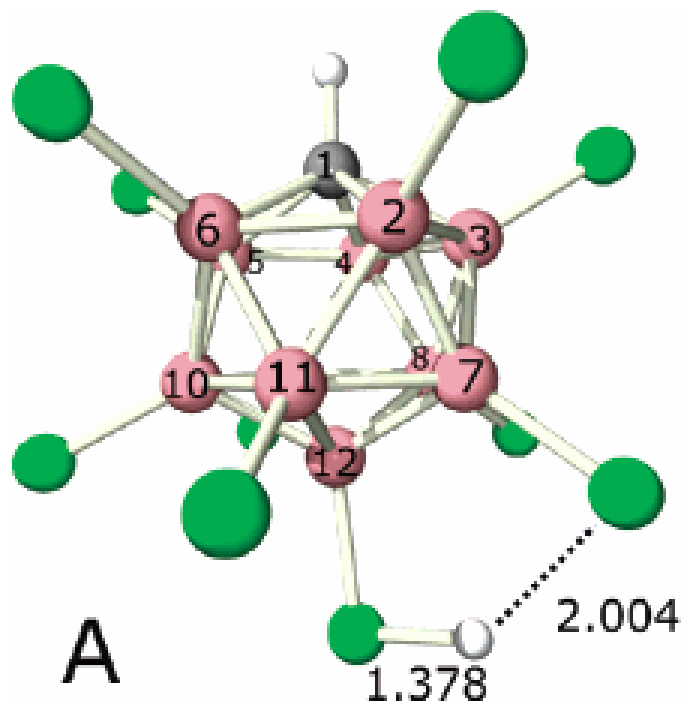
- Trans: starke Verdrillung: rot
- Cis: nur geringfügig verzerrt: hellgelb

cis-/trans-

Chemie in supersauren Medien

- Supersäuren sind Säuren, die stärker sind als Schwefelsäure
- Quantifizierung über Hammett Funktion
- Beispiele: HF / SbF₅
- Starkes Interesse an Carboranen:
- Vorteil: sehr acide, sehr schwach koordinierend
- Ermöglicht Chemie mit reaktiven Kationen

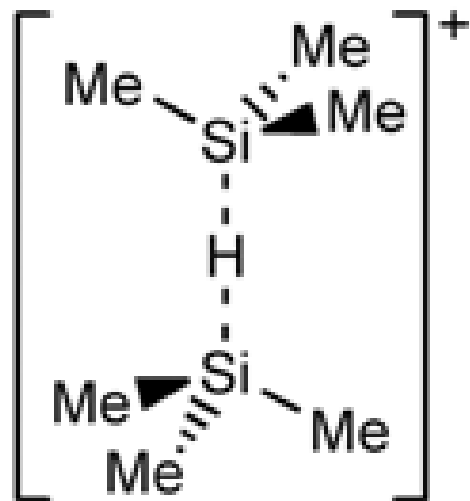
H(CHB₁₁-Cl₁₁)



E. S. Stoyanov, S. P. Hoffmann, M. Juhasz, C.A. Reed, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 3160.

Synthese eines Silylkations

- Synthese von Si-H stabilisiertem Silylkation
- Probleme: Silylkation extrem elektrophil
- Ausweg: Trityliumsalz des Carborans:
- Reaktion $(\text{Ph})_3\text{C}^+[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ mit Me_3SiH



Literatur

- C. von Hänisch, D. Scheschkewitz, K. Heinze, C. Schulzke, *Nachrichten aus der Chemie, Anorganische Chemie* 2006, 2006, 55, 223-232
- A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* 2006, 118, 3558.
- J. L. Dutton, H. M. Tuononen, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12624.
- E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10198.
- L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald,
- H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 2006, 118, 2664.
- C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald,
- Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 11366.
- Y. Jung, M. Brynda, P. P. Power, M.-H. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7185.
- V. Kravchenko, R. Kinjo, A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. West, Y. S. Balazs, A. Schmidt, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14472.