



# Molekulare Hauptgruppenelementchemie, global vernetzt\*\*

Rainer Streubel

In den letzten vierzig bis fünfzig Jahren sind bedeutende Bereiche der molekularen Hauptgruppenelementchemie immer weiter auseinander gedriftet, und da sie sich zu sehr auf sich selbst konzentrierten, wurden Gelegenheiten für einen nutzbringenden Austausch immer seltener. Zu den angesprochenen Bereichen zählen neutrale und ionische Spezies mit hoch und niedrig koordinierten Zentren, reaktive Intermediate, Übergangsmetallstabilisierte ungewöhnliche Moleküle, neuartige Heterocyklen und schließlich auch Anwendungen in der homogenen Katalyse, hybride und/oder anorganische Polymere, funktionale Moleküle (Sensoren, molekulare Magneten, OLEDs, ionische Flüssigkeiten usw.) sowie Einkomponentenvorstufen (single source precursors) für neue Materialien. Diese Tatsache sowie Fortschritte in der Computerchemie, die die Bearbeitung immer komplexerer Fragestellungen und größerer Moleküle ermöglichen, weckten den Wunsch, diese Bereiche miteinander zu vernetzen.

Ein entsprechender Antrag einer Gruppe angesehener Wissenschaftler um Yohsuke Yamamoto (Hiroshima, Japan) mit dem Titel „*Innovative Synthesis of Novel Main-Group Compounds and Its Application*“ wurde von der Japan Society for the Promotion of Sci-

ence (JSPS) im Rahmen des Core-to-Core-Programms gebilligt – als einzige Initiative aus dem Bereich der chemischen Grundlagenforschung. Das Zentrum dieses globalen Netzwerks befindet sich in Japan, und die beiden bedeutendsten Partnerländer sind die USA und Deutschland. Y. Yamamoto (Japan), A. J. Arduengo (USA) und K. Seppelt (Deutschland) sind die jeweiligen nationalen Koordinatoren; weitere beteiligte Forschergruppen befinden sich z.B. in Kanada, Frankreich, der Schweiz, den Niederlanden, Neuseeland, Großbritannien und Finnland, sodass alles in allem 26 Gruppen außerhalb Japans Teil des Netzwerks sind.

Vor diesem Hintergrund fand in Tokio das zweite Core-to-Core-Symposium über Hauptgruppenelementchemie statt und bot insgesamt 24 Plenarvorträge, 9 Kurzvorträge sowie eine Posterpräsentation mit 49 Beiträgen. Der Eröffnungsvortrag von C. A. Reed (Riverside, USA) befasste sich mit dem vielseitig anwendbaren  $H(CHB_{11}Cl_{11})$  [„*The strongest (yet gentlest) acid*“], mit dessen Hilfe sich z.B.  $C_{60}$ ,  $C_6H_6$  oder  $R_3Si^+$ -Ionen dank der Inertheit seiner konjugierten Base protonieren lassen. J. G. Verkade (Iowa, USA) stellte nach langen Jahren der Grundlagenforschung erste Anwendungen von Azaphosphoranen in verschiedenen Gebieten der Organokatalyse (z. B. bei C-C- und C-N-Kupplungen) vor.

K. Lammertsma (Amsterdam, Niederlande) berichtete über neuartige Funktionalität in der Organophosphorchemie und demonstrierte die Bedeutung nucleophiler und elektrophiler terminaler Phosphinidenkomplexe, von denen sich die letzteren als besonders nützlich in der P,C-Heterocyclenchemie erwiesen haben. D. A. Dixon (Tuscaloosa, USA) trug über Fortschritte in der Computerchemie der Hauptgruppenelemente vor und sagte z.B.  $(CF_3SO_2)_3CH$  als vielversprechende neue Supersäure voraus. H.-J. Grütz-

macher (Zürich, Schweiz) zeigte, wie man wirkliche (einfach koordinierte und anionische) „CP“-Liganden herstellt, indem man den C-Si-Bindungsbruch eines an Ruthenium koordinierten, silylsubstituierten Phosphaalkins nutzt.

Thema des Vortrags von M. Yoshifuji (Tuscaloosa, USA) war die Chemie der 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyole, faszinierender heterocyclischer Singulett-diradikaloide (erstmals 1995 von E. Niecke beschrieben), die den Zugang zu neuen heterocyclischen Radikalkationen eröffnet. M. Ochiai (Tokushima, Japan) trug über hypervalente Alkynyl- und Alkenyl(aryl)- $\lambda^3$ -bromane vor, die sich vielseitig in der organischen Synthese einsetzen lassen. Die Auswirkungen sperriger Gruppen auf die Dreifachbindung in REER ( $E = Si, Ge, Sn$ ) und den kurzen Abstand in  $Na_2[RGaGaR]$  waren Thema des Vortrags von S. Nagase (Okazaki, Japan), der so überzeugend die derzeitigen rechnerischen Möglichkeiten und ihren Nutzen für das Verständnis von Struktur und Bindung demonstrierte. Von F. Mathey (Riverside, USA) konnte man am Beispiel des Weges von 2H-Phospholen zu Phosphaphorphyrinen erfahren, wie lange es dauern kann, bis sich aus einstigen „Laborkuriositäten“ wie der 1H/2H-Phospholumlagerung schließlich Nutzen ziehen lässt.

D. Lentz (Berlin, Deutschland) beschäftigte sich in seinem Vortrag mit der Synthese und Strukturbestimmung von Tellur(IV)-Verbindungen, wobei er Cyanid- und gemischte Cyanid/Fluorid-Verbindungen von Tellur sowie den Einfluss von Solvaten auf die Struktur beschrieb. Synthesewege zu Heteroalenen mit niedrig koordinierten schweren Elementen der Gruppen 14 und 15 und ihre Verwendung in der Heterocyclenchemie wurden von J. Escudie (Toulouse, Frankreich) vorgestellt. R. Réau (Rennes, Frankreich) zeigte, wie man basierend auf dem Grundlagenwissen über  $\pi$ -konjugierte Organo-

[\*] Prof. Dr. R. Streubel  
Institut für Anorganische Chemie  
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität  
Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1  
53121 Bonn (Deutschland)  
E-Mail: r.streubel@uni-bonn.de

[\*\*] 2. Core-to-Core-Symposium über Hauptgruppenelementchemie vom 26. bis 28. August 2006 an der Universität Tokio (Japan).

phosphorsysteme mit Phospholen als zentraler Baueinheit neue OLED-Materialien erhalten kann. R. Streubel (Bonn, Deutschland) beschrieb Synthesen sowie bindungsselektive Ring-erweiterungen von Oxaphosphiran-komplexen und präsentierte damit die ersten Reaktionen dieser Epoxidanaloga in der Phosphorheterocyclenchemie. F. P. Gabbaï (College Station, USA) berichtete über die Reduktionschemie und Anionenkomplexierung von polyfunktionellen und kationischen Boranen sowie über neuartige borhaltige Radikale.

Ein acht Vorträge umfassendes Minisymposium war Kin-ya Akiba zum siebzigsten Geburtstag gewidmet. Eröffnet wurde es durch den Vorsitzenden Y. Yamamoto (Hiroshima, Japan) mit einem Bericht über hypervalente Chemie („*Hypervalent chemistry: From bond switching to penta- and hexa-coordinate carbon compounds*“), der auch die neuesten Ergebnisse einer Zusammenarbeit mit C. Reed über die Verwendung schwach koordinierender Anionen präsentierte. K. Seppelt (Berlin, Deutschland) beschrieb Reaktionen des Organoselenonium- und Organotelluroniumkations, darunter die erste Synthese von Tellurireniumionen. Ein anregender Vortrag von K. Tamao (Saitama, Japan) behandelte am Beispiel der Chemie von Silolen Entwicklungsmöglichkeiten der Organoelementchemie in Richtung der Materialwissenschaften. M. Mikołajczyk (Łódź, Polen) widmete sich eher der „reinen“ organischen Synthese, insofern als er die Verwendung von  $\alpha$ -Phosphorylvinyloxiden in der asymmetrischen Synthese demonstrierte. Ziel der Arbeit von N. Tokitoh (Kyoto, Japan) war es, verschiedene Formen kinetisch stabilisierter Zinn-Kohlenstoff-Doppelbindungssysteme zu verwirklichen. Ein Höhepunkt dieses Beitrags war die Vorstellung eines 2-Stannanaphthalinderivats. Mit dem Aufbau supramolekularer Systeme befasste sich W.-W. du Mont (Braunschweig, Deutschland), der ungewöhnliche Wechselwirkungen zwischen „weichen“ Zentren nutzte, um ausgedehnte Netzwerke auf Basis von Triisopropylphosphanselenid- und Triisopropylphosphantelluridliganden zu kon-

struieren. T. Kawashima (Tokio, Japan) schilderte, wie man Zugang zu photokontrollierbaren Eigenschaften und Reaktivitäten von Silicium- und Phosphor-Verbindungen erhalten kann. Der letzte Beitrag dieses Minisymposiums kam von A. J. Arduengo (Tuscaloosa, USA), der darlegte, wie man N-heterocyclische Carbene abstimmen (Zitat: „*Die Musik spielt im Liganden*“) und sie für die Realisierung ungewöhnlicher Valenzzustände von Kohlenstoff oder von anderen Hauptgruppenelementen nutzen kann.

Das Symposium wurde mit einem Vortrag von L. J. Wright (Auckland, Neuseeland) fortgesetzt. Wright präsentierte Befunde aus dem Bereich der Metallabzenoide, die das Verständnis der Aromatizität (erneut) auf den Prüfstand stellten. I. Manners (Bristol, Großbritannien) gab Einblicke in katalytische Syntheserouten zu anorganischen Ringen, Ketten und Makromolekülen und machte so deutlich, dass Anwendungen auf diesem Gebiet schon in Reichweite liegen. Der Vortrag von R. Laitinen (Oulu, Finnland) war dagegen eher der Grundlagenforschung gewidmet: Hier ging es um aktuelle Fortschritte in der Chemie von Imidoselen- und Imidotellurverbindungen als den „*teilweise vergessenen Verwandten*“ der Schwefelimide.

In den folgenden drei Beiträgen wurden Brücken zwischen herkömmlicher und höchst ungewöhnlicher Hauptgruppenligandchemie geschlagen und ihre Auswirkungen auf die Übergangsmetallchemie demonstriert. Den Anfang machte P. W. Roesky (Berlin, Deutschland) mit Bis(diphosphanyl-amiden) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Al}]$  als Ligandensystemen. Es folgte F. E. Hahn (Münster, Deutschland), der einen Tetracarbonliganden mit Kronenethertopologie beschrieb. Der Vortrag von M. Kira (Sendai, Japan) behandelte Übergangsmetallkomplexe von Disilenen und Digermenen sowie einige ihrer Reaktionen, darunter Ligandenaustausch und Cycloaddition mit Phenylacetylen.

Im weiteren Verlauf schilderte A. Sekiguchi (Tsukuba, Japan) die Reaktivität seines stabilen Disilylens gegenüber organischen Nucleophilen und verschiedenen  $\pi$ -Systemen. P. P. Power

(Davies, USA) erklärte in beeindruckender Weise das Bindungsverhalten der Alkine von schwereren Elementen der Gruppe 14. Schon kleine Veränderungen der Liganden in REER (E = Si, Ge, Sn, Pb) können dabei zu überraschenden Strukturänderungen und unerwarteten Reaktivitäten führen, z. B. zur spontanen Reaktion einer  $\text{Ge}^{\text{II}}$ -Spezies mit elementarem Wasserstoff bei Raumtemperatur! M. Driess (Berlin, Deutschland) stellte Heterofulven-ähnliche Silylene und Germylene mit ambivalenter Reaktivität vor; unter anderem wurde bei diesen Arbeiten auch das erste intramolekular donor-stabilisierte Silaformamid erhalten. Den Abschluss bildete ein Vortrag von D. Tilley (Berkeley, USA) über Bindungsaktivierungen und katalytische Umwandlungen mit Übergangsmetall-Silicium-Systemen, der einen Beleg dafür lieferte, dass Substrataktivierung nicht notwendigerweise eng mit Metallen verknüpft sein muss.

Insgesamt lieferte das Symposium viele Anregungen für hochaktuelle Forschungsgebiete wie offenschalige Systeme, neuartige niedervalente Verbindungen und elementorganische Katalyse, einschließlich Wasserstoffaktivierung und möglicherweise auch -lagerung. Aber nicht nur die Chemie hatte ihren Platz, auch der – unterhaltsame – interkulturelle Dialog kam nicht zu kurz. So wurden z. B. wissenschaftliche Haikus ausgetauscht; eines davon war bereits vor langer Zeit von Kin-ya Akiba geschaffen worden, das andere, aus Don Tilleys Feder, stammt von der diesjährigen Konferenz:

*Tell your dream to flasks,  
pour your love to reagents,  
and I believe individual persons are  
most important.*

(Kin-ya Akiba, 1980;  
übersetzt von Y. Yamamoto, 2006)

*Bonds break, atoms fly,  
elemental arrays inspire.  
Glimpses of the future.*  
(Don Tilley, 2006)

DOI: 10.1002/ange.200603708