Christoph Janiak, Hans-Jürgen Meyer, Dietrich Gudat, Carola Schulzke Riedel Moderne Anorganische Chemie De Gruyter Studium

Weitere empfehlenswerte Titel



Anorganische Chemie Riedel, Janiak, 2022 ISBN 978-3-11-069604-2, e-ISBN (PDF) 978-3-11-069444-4, e-ISBN (EPUB) 978-3-11-069458-1



Übungsbuch Allgemeine und Anorganische Chemie Riedel, Janiak, 2022 ISBN 978-3-11-070105-0, e-ISBN (PDF) 978-3-11-070106-7, e-ISBN (EPUB) 978-3-11-070115-9



Symmetrie in der Instrumentellen Analytik Lorenz, Kuhn, Berger, Christen, Schweda, 2022 ISBN 978-3-11-073635-9, e-ISBN (PDF) 978-3-11-073636-6, e-ISBN (EPUB) 978-3-11-073115-6



Grundlagen der Organischen Chemie Schmidt, Hermanns, Buddrus, 2022 ISBN 978-3-11-070087-9, e-ISBN (PDF) 978-3-11-070088-6, e-ISBN (EPUB) 978-3-11-070092-3



Physikalische Chemie Kapieren Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie Seiffert, Schärtl, 2021 ISBN 978-3-11-069826-8, e-ISBN (PDF) 978-3-11-071322-0, e-ISBN (EPUB) 978-3-11-071338-1

Riedel Moderne Anorganische Chemie

Herausgegeben von Hans-Jürgen Meyer

Unter Mitarbeit von Christoph Janiak, Hans-Jürgen Meyer, Dietrich Gudat, Carola Schulzke

6. Auflage

DE GRUYTER

Autoren

Prof. Dr. Christoph Janiak Universität Düsseldorf Institut für Anorganische Chemie u. Strukturchemie Universitätsstr. 1 40225 Düsseldorf Deutschland janiak@uni-duesseldorf.de

Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer Universität Tübingen Institut für Anorganische Chemie Auf der Morgenstelle 18 72076 Tübingen Deutschland juergen.meyer@uni-tuebingen.de Prof. Dr. Dietrich Gudat Universität Stuttgart Institut für Anorganische Chemie Pfaffenwaldring 55 70569 Stuttgart Deutschland gudat@iac.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. Carola Schulzke Universität Greifswald Institut für Biochemie Felix-Hausdorff-Str. 4 17489 Greifswald Deutschland carola.schulzke@uni-greifswald.de

ISBN 978-3-11-079007-8 e-ISBN (PDF) 978-3-11-079022-1 e-ISBN (EPUB) 978-3-11-079038-2

Library of Congress Control Number: 2023932793

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.dnb.de abrufbar.

© 2023 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston Coverabbildung: Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer, Patrick Schmidt Satz: VTeX UAB, Lithuania Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

www.degruyter.com

Vorwort zur 6. Auflage

Die Anorganische Chemie repräsentiert ein Teilgebiet der Chemie, das faktisch alle Elemente des Periodensystems umfasst. Die Vielfalt der Anorganischen Chemie mit all ihren Entwicklungen zu erfassen, ist eine Herausforderung. Vor diesem Hintergrund müssen Dozenten/-innen an Hochschulen und Autoren/-innen von Lehrbüchern entscheiden, welche Themen sie in den Vordergrund rücken und welche nur weniger detailliert behandelt werden.

Die Inhalte der Anorganischen Chemie berühren Stoffe, Prozesse und Stoffeigenschaften, von denen einige Gegenstand praktischer Anwendungen sind oder vielleicht sein werden, denn die Funktionalitäten von Stoffen spielen in der Entwicklung fortschrittlicher Gesellschaften eine wichtige Rolle.

Mit diesem Lehrbuch *Moderne Anorganische Chemie* beabsichtigen wir den aktuellen Stand der Forschung und Wissenschaft auf dem Gebiet der Anorganischen Chemie für fortgeschrittene Studierende der Fachrichtung Chemie in verständlicher Form wiederzugeben. Bei unserem Buch handelt es sich bewusst um ein deutschsprachiges Werk, um Studierenden das Lernen von Inhalten zu erleichtern. Dabei geht es vor allem darum, konzeptionelle Inhalte in Form von Modellen und Theorien zu vermitteln und diese anhand von wichtigen Beispielen zu erklären. Darüber hinaus werden ausgewählte Stoffsysteme und Methoden vorgestellt.

In jeder neuen Auflage, wie auch in dieser 6. Auflage, werden aktuelle Themengebiete und Entwicklungen aus der Forschung und der Wissenschaft ergänzt.

Die Inhalte unseres Lehrbuchs sind durch fünf Teilgebiete repräsentiert, nämlich die Anorganische Molekülchemie, Festkörperchemie, Komplex- und Koordinationschemie, Organometallchemie und die Bioanorganische Chemie. Diese Unterteilung folgt den an deutschen Universitäten angebotenen Lernblöcken (Modulen) und soll fortgeschrittenen Studierenden der Chemie, aber auch Lesern aus anderen Fachgebieten helfen, diese Wissensgebiete zu erschließen oder zu vertiefen.

Die wissenschaftlichen Inhalte dieses Lehrbuchs sind von erfahrenen Autoren und einer Autorin in Anlehnung an ihre Vorlesungsinhalte wiedergegeben. Sie umspannen den Kenntnis- und Entwicklungsstand aktueller Themengebiete und damit den Wissensrahmen für ein erfolgreiches Studium der Chemie und für das Anfertigen wissenschaftlicher Arbeiten.

Auch in dieser sechsten Auflage des Lehrbuchs *Moderne Anorganische Chemie* wird der Gesamtumfang des Buches nahezu beibehalten, aber die Inhalte werden geschärft, aktualisiert und um wichtige Themen ergänzt. Einige Ergänzungen und auch neu konzipierte Abschnitte betreffen Themengebiete wie geometrisch beschränkte Moleküle, Diradikale und Diradikaloide (Molekülchemie), Lithium-Ionen-Akkumulatoren, Solarzellen, heterogene Photokatalyse, poröse Materialien (Festkörperchemie), d-Orbitale in Erdalkalimetall-Carbonyl-Komplexen, heterocyclische Carbene und NHC-Metallkomplexe sowie M-Cp-Bindungslängen in Metallocenen (Komplex- und Koordinationschemie). In diesem Zusammenhang sei Herrn Prof. Paul Kögerler von der RWTH Aachen gedankt, der mit wertvollen Hinweisen zu den Kapiteln 3 und 4 zum Gelingen dieser Neuauflage beigetragen hat.

Besonderer Dank gilt unserem scheidenden Autor, Herrn Prof. Dr. Philipp Kurz, für die vertrauensvolle Zusammenarbeit bei der letzten Auflage dieses Buches. Als neue Autorin begrüßen wir Frau Prof. Dr. Carola Schulzke, die das Kapitel **Bioanorganische Chemie** vollständig neu konzipiert und verfasst hat.

Letztlich gilt unser Dank den aufmerksamen Leserinnen und Lesern, deren Kommentare uns Anreiz geben, das Lehrbuch *Moderne Anorganische Chemie* fachlich und inhaltlich stetig zu verbessern.

Tübingen, April 2023

Hans-Jürgen Meyer

Inhalt

Vorwort zur 6. Auflage — V

	Dietrich Gudat					
1	Anorganische Molekülchemie — 1					
1.1	Methodische Grundlagen — 2					
1.1.1	Arbeitstechniken — 2					
1.1.2	Charakterisierungsmethoden — 5					
1.1.3	Grundlagen quantenchemischer Methoden — 9					
1.1.3.1	Wellenfunktionen und Dichtefunktionale — 9					
1.1.3.2	Interpretation von Wellenfunktionen und					
	Elektronendichteverteilungen — 12					
1.2	Grundlegende Aspekte von Struktur und Reaktivität — 15					
1.2.1	Elementare Trends – Die Sonderstellung der Elemente der 2. Periode — 15					
1.2.2	Geometrische Struktur von Molekülen — 19					
1.2.3	Intermolekulare Wechselwirkungen und Reaktivität — 20					
1.2.4	Mehrzentrenbindungen — 24					
1.2.4.1	Energetische und strukturelle Aspekte von Dreizentrenbindungen — 25					
1.2.4.2	Hyperkoordinierte Verbindungen mit 4e-3z-Bindungen — 28					
1.2.4.3	Elektronenmangelverbindungen und 2e-3z-Bindungen — 32					
1.2.5	Reaktionsmechanismen — 34					
1.2.6	Kinetische Stabilisierung — 36					
1.2.7	Moleküle mit geometrisch beschränkter Struktur — 41					
1.3	Molekülgerüste: Ketten, Ringe, Polycyclen, Käfige — 45					
1.3.1	Molekulare Silikate und Silikatanaloga — 46					
1.3.1.1	Silsesquioxane — 47					
1.3.1.2	Molekulare Modelle für Silikatoberflächen — 50					
1.3.1.3	Heterosubstituierte Silsesquioxane — 52					
1.3.2	Element-Modifikationen: Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel — 54					
1.3.2.1	Stickstoff — 54					
1.3.2.2	Sauerstoff — 57					
1.3.2.3	Phosphor — 59					
1.3.2.4	Schwefel — 64					
1.3.3	Aktivierung von Element-Element-Bindungen und					
	Gerüstumwandlungen — 67					
1.3.3.1	Nukleophile Aktivierung und polyatomare Anionen — 67					
1.3.3.2	Elektrophile Aktivierung und polyatomare Kationen — 71					
1.3.3.3	Aktivierung durch Ambiphile — 76					
1.3.4	Gerüststrukturen aus Gruppe-14-Elementen: Oligo- und Polysilane — 78					
1.4	Subvalente Verbindungen — 85					
1.4.1	Carbenanaloga —— 85					

1.4.1.1	Elektronische Zustände von Carbenanaloga — 87
1.4.1.2	Stabilität und nukleophiler bzw. elektrophiler Charakter von Carben- und
	Nitrenanaloga — 90
1.4.1.3	Synthese von Carbenanaloga — 96
1.4.1.4	Chemische Reaktivität von Carbenanaloga — 99
1.4.2	Borylene und deren Homologe — 104
1.4.3	Radikale — 108
1.4.3.1	Persistente und stabile neutrale Monoradikale mit
	Hauptgruppenelementen —— 108
1.4.3.2	Dreielektronenbindungen — 111
1.4.3.3	Diradikale und Diradikaloide — 113
1.5	Mehrfachbindungssysteme — 117
1.5.1	Klassische und nichtklassische isolierte Doppelbindungen — 117
1.5.2	Dreifachbindungen — 121
1.5.3	Konjugierte und aromatische π -Systeme — 125
1.6	Elektronenreiche Verbindungen — 129
1.6.1	Edelgasverbindungen — 130
1.6.2	Ylide — 136
1.7	Clusterverbindungen mit Elektronenmangel — 144
1.7.1	Deltaedrische Polyborane — 144
1.7.1.1	Bindungsverhältnisse — 144
1.7.2	Heteroborane — 150
1.8	Moderne Aspekte von Säure-Base- und Wasserstoffchemie — 153
1.8.1	Supersäuren — 153
1.8.1.1	Protonendonorstärken und Aciditätsskalen — 153
1.8.1.2	Chemie ausgewählter Supersäuren — 157
1.8.1.3	Anwendungen von Supersäuren — 159
1.8.1.4	Kationische Lewis-Säuren und schwach koordinierende Anionen — 161
1.8.2	Lewis-Säure/Base-Komplexe — 164
1.8.2.1	Donor-Akzeptor-Komplexe und dative Bindungen — 164
1.8.2.2	Synthese von Donor-Akzeptor-Komplexen — 167
1.8.2.3	Reaktionen funktionalisierter Lewispaare unter Erhalt der dativen
	Bindung — 169
1.8.2.4	Amin-Boran-Addukte: Neues Interesse an alten Molekülen — 171
1.8.3	Frustrierte Lewispaare und die metallfreie Aktivierung von ${ m H_2}$ und
	CO ₂ — 175
	Hans lürgen Meyer
	nalis-julgen Meyer

2 Festkörperchemie — 183

- 2.1 Festkörperreaktionen 184
- 2.1.1 Reaktionsbehälter 186
- 2.1.2 Fest-fest-Reaktionen 187

2.1.3 Reaktionen in Schmelzen — 189 2.1.3.1 Ionische Flüssigkeiten — 191 2.1.4 Chemische Transportreaktionen — 191 Reaktionen bei "tiefen" Temperaturen — 195 215 2.1.6 Modifizierung von Feststoffen — 196 Interkalation — 197 2.1.6.1 2.1.6.2 Ionenaustausch — 198 2.1.7 Reaktionen bei hohen Drücken — 199 2.1.7.1 Reaktive Gase — 199 2.1.7.2 Solvothermalsynthesen — 200 2.1.7.3 Fest-fest-Reaktionen bei hohen Drücken — 202 2.2 Kristallstrukturen — 204 2.2.1 Dichteste Packungen von Atomen — 204 2.2.2 Lückenbesetzungen in dichtest gepackten Strukturen — 207 2.2.3 Beschreibung wichtiger Strukturtypen — 207 2.2.3.1 Natriumchlorid-Struktur — 207 2.2.3.2 Caesiumchlorid-Struktur — 207 2.2.3.3 Nioboxid-Struktur — 208 2.2.3.4 Nickelarsenid-Struktur — 209 2.2.3.5 Wolframcarbid-Struktur — 209 2.2.3.6 Kubische Zinksulfid-Struktur (Zinkblende) — 209 2.2.3.7 Hexagonale Zinksulfid-Struktur (Wurtzit) — 209 2.2.3.8 Calciumfluorid-Struktur (Fluorit) - 210 2.2.3.9 Titandioxid-Struktur (Rutil) — 210 β-Cristobalit-Struktur — 211 2.2.3.10 2.2.3.11 Cuprit-Struktur — 211 2.2.3.12 Cadmiumiodid-Struktur — 212 2.2.3.13 Cadmiumchlorid-Struktur — 213 2.2.3.14 Beschreibung von Schichtstrukturen — 213 2.2.4 Vorhersagen von Kristallstrukturen — 214 2.2.5 Kristallstrukturanalyse und kristallographische Datenbanken — 215 2.3 Nanochemie — 216 2.3.1 Der Schmelzpunkt von Nanoteilchen — 218 2.3.2 Die elektrische Leitfähigkeit von Nanoteilchen — 219 2.3.3 Der Magnetismus von Nanoteilchen — 219 2.3.4 Die optischen Eigenschaften von Nanoteilchen — 220 2.3.5 Oberflächenchemie und Katalyse — 221 2.3.6 Synthesen von Nanoteilchen — 222 Gesundheitliche Risiken von Nanoteilchen — 223 2.3.7 2.4 Kristalldefekte — 223 Rotationen — 224 2.4.1 2.4.2 Versetzungen — 224

2.4.3	Punktdefekte nach Schottky und Frenkel — 224
2.4.4	Farbzentren — 225
2.4.5	Platztausch von Atomen (Ordnungs–Unordnungs-Vorgänge) — 226
2.4.6	Fehlordnung über Leerstellen — 228
2.4.7	Phasenwechselmaterialien als Speichermedien — 229
2.4.8	Nicht stöchiometrische Phasen — 231
2.4.9	Feste Lösungen, Dotierung und transparente Leiter — 231
2.4.10	Scherstrukturen — 233
2.5	Elektrochemische Zellen — 235
2.5.1	Messung von Sauerstoff-Partialdrücken — 235
2.5.2	Brennstoffzellen — 236
2.5.3	Batterien — 237
2.5.4	Wiederaufladbare Lithiumbatterien — 238
2.5.4.1	Elektrolyte für Lithiumbatterien — 239
2.5.4.2	Anodenmaterialien für Lithiumbatterien — 240
2.5.4.3	Kathodenmaterialien für Lithiumbatterien — 241
2.5.4.4	Wichtige Lithiumakkumulatoren — 241
2.5.5	Die Nickel-Metallhydrid-Batterie — 242
2.6	Solarzellen — 243
2.6.1	Solarzellen der ersten Generation (Si-Solarzellen) — 243
2.6.2	Solarzellen der zweiten Generation (Dünnschichttechnologie) — 244
2.6.3	Solarzellen der dritten Generation (Heteroübergang-Solarzellen) — 244
2.6.4	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen — 245
2.6.5	Perowskit-Solarzellen — 246
2.7	Elektronische Strukturen fester Stoffe — 247
2.7.1	Die lineare Anordnung von Wasserstoffatomen — 249
2.7.2	Die Peierls-Verzerrung einer linearen Anordnung von H-Atomen — 252
2.7.3	Bandstrukturen in drei Dimensionen – Brillouin-Zonen — 253
2.7.4	Beispiele für Bandstrukturen — 255
2.7.4.1	Die Bandstruktur der [Pt(CN) ₄]-Säulen in der Struktur von K ₂ [Pt(CN) ₄] \cdot
	3 H ₂ O — 255
2.7.4.2	Die Bandstruktur von ReO ₃ – ein dreidimensionales d ¹ -Metall — 258
2.7.4.3	Die Bandstruktur von MoS ₂ – ein d ² -Halbleiter — 259
2.7.4.4	Die Bandstruktur von LaI ₂ – ein d ¹ -Metall — 261
2.7.5	Metall–Metall-Bindungen — 263
2.7.6	Peierls-Verzerrung und Ladungsdichtewelle — 264
2.8	Magnetische Eigenschaften von Feststoffen — 265
2.8.1	Diamagnetismus — 267
2.8.2	Paramagnetismus — 267
2.8.3	Kooperative Eigenschaften — 272
2.8.4	Ferromagnetische Ordnung — 273
2.8.5	Magnetische Kopplungsmechanismen — 274

2.8.6 Antiferromagnetische Ordnung — 275 2.8.7 Paramagnetismus der Leitungselektronen (Pauli-Paramagnetismus) — 275 2.9 Der metallische Zustand — 276 Metalle — 276 2.9.1 2.9.2 Intermetallische Systeme — 278 2.9.3 Legierungen — 279 2.9.4 Intermetallische Verbindungen mit Formgedächtnis — 280 2.9.5 Hume-Rotherv-Phasen — 281 2.9.6 Laves-Phasen — 283 7intl-Phasen — 284 2.9.7 2.9.7.1 Die Synthese von Zintl-Phasen — 285 2.9.7.2 Beispiele für Zintl-Phasen — 286 2.9.7.3 Salzartige Zintl-Phasen mit isolierten Anionen — 286 2.9.7.4 Zintl-Phasen mit polyatomaren Anionen — 287 2.9.7.5 Zintl-Ionen, die Käfigstrukturen bilden — 289 2.9.7.6 Zintl-Phasen-Hydride — 291 2.9.7.7 Eigenschaften von Zintl-Phasen — 291 2.9.8 Heusler-Phasen und Skutterudite — 292 2.9.9 Thermoelektrizität — 293 2.10 Verbindungen der Metalle — 295 2.10.1 Metallhydride — 295 2.10.1.1 Salzartige Metallhydride — 295 2.10.1.2 Kovalente Metallhydride — 296 2.10.1.3 Metallartige Metallhydride — 296 2.10.1.4 Ternäre Metallhydride — 299 Metallhydridspeicher — 302 2.10.1.5 2.10.2 Metallboride — 304 2.10.2.1 Synthese von Metallboriden — 304 2.10.2.2 Strukturen der Metallboride — 305 2.10.2.3 Bor-Bor-Bindungen in Metallboriden — 309 2.10.2.4 Eigenschaften von Metallboriden — 309 Metallcarbide und Graphen — 310 2.10.3 2.10.3.1 Synthese von Metallcarbiden — 312 2.10.3.2 Salzartige Metallcarbide — 313 2.10.3.3 Metallcarbide der Übergangsmetalle — 315 2.10.3.4 Metallcarbide der Seltenerdmetalle und einiger 5f-Elemente — 316 2.10.3.5 Ternäre Metallcarbide — 317 2.10.3.6 Eigenschaften von Metallcarbiden — 319 Metallnitride — 320 2.10.4 2.10.4.1 Synthese von Metallnitriden — 321 Salzartige und metallische Metallnitride der Alkali- und 2.10.4.2 Erdalkalimetalle — 322

2.10.4.3	Kovalente Metallnitride und Elektrolumineszenz — 324
2.10.4.4	Metallnitride der Übergangsmetalle — 325
2.10.4.5	Ternäre Metallnitride und Nitridometallate — 325
2.10.4.6	Eigenschaften von Metallnitriden — 326
2.10.4.7	Metallnitride der Seltenerdmetalle und 5f-Elemente — 327
2.10.4.8	Nitridische Verbindungen — 328
2.10.5	Metalloxide — 329
2.10.5.1	Sauerstoffverbindungen der Alkalimetalle — 330
2.10.5.2	Oxide der Erdalkalimetalle und des Aluminiums — 332
2.10.5.3	Binäre Metalloxide der Übergangsmetalle — 332
2.10.5.4	Ternäre Metalloxide und Oxometallate — 344
2.10.5.5	Metallreiche Oxometallate – Metallcluster — 345
2.10.5.6	Perowskite — 348
2.10.5.7	Wolframoxide und Oxidbronzen — 350
2.10.5.8	Spinelle — 351
2.10.5.9	Magnetoplumbit — 355
2.10.5.10	Granate — 356
2.10.5.11	Synthesen von Metalloxiden über wässrige Lösungen, Sol-Gel-Synthese von
	YAG — 357
2.10.5.12	Leuchtstoffe — 359
2.10.5.13	Supraleitfähigkeit — 362
2.10.5.14	Oxide der Seltenerdmetalle — 370
2.10.6	Metallsulfide — 372
2.10.6.1	Schwefelreiche Metallsulfide — 373
2.10.6.2	Trisulfide — 373
2.10.6.3	Disulfide — 373
2.10.6.4	Monosulfide — 378
2.10.6.5	Metallreiche Metallsulfide — 379
2.10.6.6	Ternäre Metallsulfide der Übergangsmetalle — 382
2.10.6.7	Sulfide der Seltenerdmetalle — 383
2.10.7	Metallfluoride — 384
2.10.7.1	Heptafluoride — 386
2.10.7.2	Hexafluoride — 386
2.10.7.3	Pentafluoride — 387
2.10.7.4	Tetrafluoride — 388
2.10.7.5	Trifluoride — 390
2.10.7.6	Metalldifluoride und -subfluoride — 391
2.10.7.7	Fluoridometallate — 392
2.10.8	Metallchloride, -bromide und -iodide — 393
2.10.8.1	Hexahalogenide und Pentahalogenide — 394
2.10.8.2	Tetrahalogenide — 395
2.10.8.3	Trihalogenide — 396

- 2.10.8.4 Dihalogenide und Monohalogenide **397**
- 2.10.8.5 Metallhalogenide mit Metallclustern **399**
- 2.10.9 Halogenide der Seltenerdmetalle 410
- 2.10.9.1 Trihalogenide **410**
- 2.10.9.2 Dihalogenide 412
- 2.10.9.3 Monohalogenide 416
- 2.11 Keramische Materialien 418
- 2.11.1 Herstellung von Hochleistungskeramiken 418
- 2.11.2 Cermets und Komposite 418
- 2.11.3 Einteilung keramischer Materialien 419
- 2.11.3.1 Silicatkeramik 420
- 2.11.3.2 Zeolithe und poröse Feststoffe 420
- 2.11.3.3 Oxidkeramik 422
- 2.11.3.4 Boridkeramik **423**
- 2.11.3.5 Carbidkeramik 423
- 2.11.3.6 Nitridkeramik **425**
- 2.11.3.7 Silicidkeramik 427
- 2.11.3.8 Glaskeramik 427
 - Christoph Janiak

3	Komplex-/Koordinationschemie — 429
3.1	Einleitung — 429
3.2	Geschichte — 431
3.3	Nomenklatur von Komplexverbindungen — 433
3.4	Ligandenklassen — 436
3.5	Oxidationszahl und Valenzelektronenzahl des Metallatoms in
	Komplexverbindungen — 441
3.6	Gesamt-Valenzelektronenzahl in Komplexen — 442
3.7	Koordinationszahl und -polyeder von Komplexverbindungen — 444
3.8	Isomerie bei Komplexverbindungen — 454
3.9	Die Bindung in Komplexen und ihre Effekte — 461
3.9.1	Valenzbindungstheorie (VB-Theorie) —— 461
3.9.2	Kristallfeldtheorie (CF-Theorie) — 462
3.9.3	Stereochemische und thermodynamische Effekte der
	Kristallfeldaufspaltung — 471
3.9.4	Kristallfeldaufspaltung – UV/Vis-Spektroskopie — 478
3.9.5	Kristallfeldtheorie – Defizite des Modells — 481
3.9.6	Kristallfeldtheorie – Mehrelektronennäherung — 482
3.9.7	Ligandenfeldtheorie — 498
3.9.8	Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) — 507
3.10	Stabilität von Metallkomplexen —– 518
3.10.1	Thermodynamische und kinetische Stabilität — 518

- 3.10.2 Stabilitätskonstanten und Komplexbildungsgleichgewichte 520
- 3.10.3 Stabilitätstrends 526
- 3.10.4 Der Chelateffekt Grundlagen 532
- 3.10.5 Der Chelateffekt Anwendungen 535
- 3.11 Reaktivität von Metallkomplexen, Kinetik und Mechanismen 546
- 3.11.1 Substitutionsreaktionen 546
- 3.11.2 Redoxreaktionen Elektronentransfer mit Komplexen 560
- 3.11.3 Ligandenreaktionen in der Koordinationssphäre von Metallatomen 573
- 3.12 Disauerstoff-Metallkomplexe 578
- 3.13 Distickstoff-Metallkomplexe 583
- 3.14 Cyanido-Metallkomplexe 590
- 3.15 Metall–Metall-Bindungen und Metallcluster 597
- 3.16 Medizinische Anwendungen von Metallkomplexen 604
- 3.17 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs), poröse
- Koordinationspolymere 608
- 3.18 Lumineszenz bei Metallkomplexen 613
- 3.19 Molekulare Magnete 623
- 3.20 Methoden zur Untersuchung von Metallkomplexen 626
- 3.21 Anhang 636
- 3.21.1 Molekülsymmetrie und Gruppentheorie 636
- 3.21.2 Systematische Ermittlung von Russell-Saunders-Termen 643

Christoph Janiak

4	Organometallchemie — 647
4.1	Einleitung und Metall-Kohlenstoff-Bindung — 647
4.2	Hauptgruppenmetall- und -elementorganyle —— 651
4.2.1	Alkalimetallorganyle — 651
4.2.2	Erdalkalimetallorganyle —— 657
4.2.3	Organyle der 13. Gruppe: B, Al — 659
4.2.4	Organyle der 14. Gruppe: Si, Sn und Pb — 667
4.2.5	Elementorganyle der 15. Gruppe: Phosphor —– 680
4.2.6	Fluktuierende Hauptgruppenmetallorganyle — 689
4.2.7	Hauptgruppenmetall- <i>π</i> -Komplexe — 691
4.2.8	Subvalente Hauptgruppen- σ -Organyle und
	Element-Element-Bindungen — 698
4.2.9	Kation-Aren- <i>π</i> -Wechselwirkungen — 704
4.3	Übergangsmetallorganyle — 706
4.3.1	Carbonylkomplexe — 706
4.3.1.1	Binäre Metallcarbonyle – Synthesen, Strukturen, Eigenschaften — 707
4.3.1.2	"Nichtklassische" Metallcarbonyle — 728
4.3.1.3	Metallcarbonylderivate — 730
4.3.1.4	Isoelektronische Liganden zu CO — 736

4.3.1.5	Anwendungen von Metallcarbonylen und Derivaten — 745
4.3.2	Carben-(Alkyliden-)Komplexe — 748
4.3.3	Carbin-(Alkylidin-)Komplexe — 765
4.3.4	Übergangsmetall-π-Komplexe — 768
4.3.4.1	Olefin-(Alken-)Komplexe — 768
4.3.4.2	Alkin-(Acetylen-)Komplexe — 776
4.3.4.3	Allylkomplexe — 777
4.3.4.4	Komplexe mit cyclischen π -Liganden — 780
4.3.5	Agostische Wechselwirkungen — 795
4.3.6	Elementarreaktionen mit Metallorganylen — 798
4.3.7	Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide — 807
4.4	Katalyse — 808
4.4.1	Homogenkatalytische Verfahren — 808
4.4.1.1	Acetaldehyd durch Ethenoxidation und Aceton durch Propenoxidation
	(Wacker-Hoechst-Verfahren) — 808
4.4.1.2	Essigsäureherstellung durch Carbonylierung von Methanol (BASF- und
	Monsanto-Verfahren) — 811
4.4.1.3	Aldehyde aus Olefinen durch Hydroformylierung ("Oxo-Synthese") — 814
4.4.1.4	Butadienhydrocyanierung, Adiponitrilsynthese — 818
4.4.1.5	Butadientrimerisierung und -dimerisierung — 820
4.4.1.6	Der Shell Higher Olefin Process (SHOP), Ethenoligomerisierung — 822
4.4.1.7	Asymmetrische Hydrierungen – Synthese von L-Dopa und
	L-Phenylalanin — 823
4.4.1.8	Enantioselektive Olefinisomerisierung, L-Menthol-Synthese — 827
4.4.1.9	Transferhydrierung von Alkoholen zu Ketonen — 829
4.4.1.10	Metallocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation — 830
4.4.2	Heterogenkatalytische Verfahren — 841
4.4.2.1	Fischer-Tropsch-Synthese — 842
4.4.2.2	Olefin-/Alken-Metathese — 847
4.4.2.3	Olefinpolymerisation mit heterogenen Katalysatoren, klassische
	Ziegler-Natta-Katalyse — 852

Carola Schulzke

5	Bioanorganische Chemie — 857
5.1	Das Fach Bioanorganische Chemie — 857

- 5.1Das Facto Bloanorganisch5.2Grundlegendes 858
- 5.3 Biometalle als Zentren hochkomplexer Koordinationsverbindungen **861**
- 5.3.1 Das Protein als Ligand 862
- 5.3.2 Makrozyklische Liganden 865
- 5.4 Aufnahme, Transport und Speicherung von Eisen 867
- 5.4.1 Der Begriff Homöostase 867
- 5.4.2 Eisen als Bioelement Grundlagen 867

5.4.3	Siderophore für die Aufnahme von Eisen — 869
5.4.4	Transport von Eisenionen mittels Transferrin — 871
5.4.5	Ferritin als Eisenspeicherprotein — 874
5.5	Sauerstoffaufnahme, -transport und -speicherung — 879
5.5.1	Das Sauerstofftransportprotein Hämocyanin — 879
5.5.2	Das Sauerstofftransportprotein Hämerythrin — 882
5.5.3	Hämoglobin und Myoglobin — 883
5.6	Redoxprozesse hämartiger Eisenproteine und -enzyme — 892
5.6.1	Biologische Redoxprozesse — 892
5.6.2	Die Atmungskette — 893
5.6.3	Die Cytochrome — 894
5.6.4	Die Cytochrom c Oxidase — 895
5.6.5	Andere hämartige Enzyme — 898
5.7	Nichthäm-Eisenproteine und -enzyme — 902
5.7.1	Eisen-Schwefel-Kofaktoren — 902
5.7.2	Einkernige Nichthäm-Eisenenzyme — 909
5.7.3	Zweikernige Nichthäm-Eisenenzyme — 912
5.8	Nitrogenase — 915
5.9	Kupfer — 919
5.9.1	Blaue (Typ 1) Kupferproteine — 919
5.9.2	Typ-2-Kupferproteine — 922
5.9.3	Typ-3-Kupferproteine — 925
5.9.4	Mehrkernige Kupferproteine — 929
5.10	Photosynthese und der Oxygen-Evolving Complex (OEC) — 932
5.10.1	Allgemeines — 932
5.10.2	Die Lichtabsorption — 932
5.10.3	Komponenten, Reaktionen und der Elektronentransport in der
	Photosynthese — 936
5.10.4	Die Wasseroxidation am Oxygen-Evolving Complex — 939
5.11	Beispiele für Proteine und Enzyme mit weiteren Übergangsmetallen — 944
5.11.1	Zink — 944
5.11.2	Nickel — 951
5.11.3	Cobalt — 964
5.11.4	Vanadium — 967
5.11.5	Molybdän und Wolfram — 971

Sachregister — 979

Dietrich Gudat 1 Anorganische Molekülchemie

Die Molekülchemie befasst sich ganz allgemein gesprochen mit Aufbau, Struktur und Eigenschaften von Molekülen, die als eigenständige Spezies in der Gasphase, in Lösung, oder im Festkörper existieren. Ihre Strukturen werden durch Bindungen mit hohem kovalentem Charakter zusammengehalten, während zwischen verschiedenen Molekülen nur schwache, nicht-kovalente Kräfte (z. B. Dispersionskräfte, Wasserstoffbrückenbindungen usw.) herrschen. Im Unterschied zu Festkörpern und Polymeren bestehen Moleküle aus einer spezifischen Zahl von Atomen und besitzen ein diskretes Molekulargewicht.

Historisch wurde die Fähigkeit eines chemischen Elements zur Bildung von Molekülen als Kriterium für seine Einordnung als Nichtmetall angesehen. Nichtmetalle wurden demnach auch als "Molekülbildner" bezeichnet, und die Chemie dieser Elemente war die klassische Domäne der anorganischen und organischen Molekülchemie. Mit der Entwicklung der Komplexchemie durch Alfred Werner zeigte sich, dass auch viele Metallkomplexe Molekülcharakter besitzen. Nach moderner Auffassung umfasst die anorganische Molekülchemie daher weitere Teilgebiete. Neben der Chemie von Molekülverbindungen mit Hauptgruppenelementen aus dem p-Block des Periodischen Systems der Elemente (mit Ausnahme der organischen Kohlenstoffverbindungen), also der "klassischen Nichtmetallchemie", sind dies die Koordinationschemie und die metallorganische Chemie. Die Koordinationschemie befasst sich mit diskreten molekularen Komplexen aus Metallatomen oder -ionen und Liganden, die durch koordinative Bindungen (Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen) zusammengehalten werden. Gegenstand der metallorganischen Chemie sind Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Aus Tradition und didaktischen Gründen werden diese Bereiche aber immer noch weitgehend separat behandelt, und so sind ihnen auch in diesem Buch eigene Abschnitte gewidmet.

Man muss sich bewusst sein, dass die skizzierte Einteilung sehr formaler Natur ist, und dass fließende Übergänge und Überlappungen zwischen den Teilgebieten wie auch zwischen der anorganischen Molekülchemie und der organischen Chemie und der Festkörperchemie bestehen. So fällt es einerseits manchmal schwer, in Koordinationsverbindungen "kovalente" gegenüber "koordinativen" oder "dativen" Bindungen abzugrenzen. Andererseits gibt es Spezies wie H₃N–BH₃, die eindeutig als Lewis-Säure/Base-Komplex zu beschreiben sind, aber nicht dem Bereich der Koordinationschemie zugeordnet werden, weil die Lewis-Säure (das Koordinationszentrum) kein Metall ist.

Im Mittelpunkt dieses Abschnitts steht die Chemie molekularer Verbindungen aus p-Block-Elementen mit mittlerer bis hoher Elektronegativität; es werden aber auch einige Verbindungen von Hauptgruppenmetallen behandelt. Eine wichtige Forschungsrichtung in der anorganischen Molekülchemie zielt darauf ab, zentrale Phänomene wie strukturelle Aspekte, Energetik und Reaktivität molekularer Spezies nicht nur immer genauer zu beschreiben und das Gebiet durch Entdeckung neuer Struktur- oder Reaktionstypen zu erweitern, sondern dabei zutage tretende Trends im Rahmen gängiger Elektronenstrukturmodelle auch grundlegend verstehen und erklären zu lernen. Diese Ansätze näher zu bringen, ist ein zentrales Anliegen, das in diesem Kapitel verfolgt werden soll. Neben der Behandlung experimenteller Aspekte wie essentieller Arbeitsund Charakterisierungstechniken liegt dabei ein Hauptaugenmerk auf der Vorstellung von Konzepten bzw. (quantenchemisch begründeten) Modellen zur Beschreibung elektronischer Strukturen und deren Nutzung zur Erklärung von Strukturtrends und Reaktionsmustern. Schon aus Platzgründen kann an dieser Stelle kein erschöpfender Überblick über die Molekülchemie von p-Block-Elementen gegeben werden; der besprochene Stoff ist vielmehr eine Auswahl, die grundlegende Strukturprinzipien und Reaktionsmustern von Verbindungen der p-Block-Elemente illustrieren und gleichzeitig aktuelle Forschungsrichtungen abbilden soll. Dementsprechend wurde versucht, nicht die Chemie einzelner Elemente abzuhandeln, sondern grundlegende Verbindungstypen in den Vordergrund zu stellen. Verschiedene Vertreter dieser Verbindungstypen zeichnen sich durch ähnliche (im Sinne von Isoelektronie- oder Isolobalbeziehungen) elektronische Strukturen aus, können aber durchaus durch unterschiedliche Elemente repräsentiert werden.

1.1 Methodische Grundlagen

1.1.1 Arbeitstechniken

In der anorganischen Chemie sind neben Spezies mit einer bemerkenswerten chemischen oder thermischen Stabilität viele Verbindungen von Bedeutung, die gegenüber Luft und Feuchtigkeit unbeständig oder thermolabil sind. Herstellung und chemische Untersuchungen solcher Stoffe erfordern daher kontrollierte Bedingungen und spezielle Schutzgastechniken zum Arbeiten unter Ausschluss von Luft oder Feuchtigkeit. Besonders verbreitet sind die Schlenk-Arbeitstechnik und die Durchführung von Reaktionen in geschlossenen Systemen im Hochvakuum oder unter dem Eigendampfdruck von Reaktanden oder Lösungsmitteln. In den letzten Jahren stark zugenommen hat auch die Nutzung von Glove-Boxen (= Handschuhkästen), die allein oder zusammen mit anderen Schutzgastechniken einsetzbar sind.

Die Schlenk-Technik wird in allen Bereichen der anorganischen Molekülchemie und damit auch in der Komplexchemie und der Organometallchemie häufig eingesetzt. Bei dieser Technik werden spezielle Glasgeräte verwendet, die so konstruiert sind, dass sich in ihnen eine Stickstoff- oder Argonatmosphäre aufrechterhalten lässt (Abb. 1.1). Die aus diesen Geräten zusammengesetzten Apparaturen werden über Teflon- oder gefettete Glashähne mit einer Vakuumlinie verbunden, die durch Evakuieren und anschließendes Befüllen mit Schutzgas einen vollständigen Austausch der Atmosphäre im Inneren



Abb. 1.1: Auswahl von Schlenkkolben und ein Schlenkrohr.

der Apparatur erlaubt. Die Zugabe von Reagenzien und Lösungsmitteln erfolgt in der Regel im Schutzgas-Gegenstrom (Eintritt von Luft und Feuchtigkeit in die geöffnete Apparatur wird dabei durch hinreichend schnelles Ausströmen von Schutzgas unterbunden) oder über ein Septum, dessen Membran (aus Polymermaterial oder teflonbeschichtetem Gummi) mit der Kanüle einer Spritze durchstochen wird und sich nach deren Zurückziehen selbsttätig wieder abdichtet.

Zum Arbeiten im geschlossenen System werden mit Teflon-Druckventilen abgedichtete Glas-Reaktionsgefäße verwendet, in der mehrere Reaktionskolben über Teflonventile und häufig zusätzlich eingebaute Glassinterfritten miteinander verbunden sind (Abb. 1.2). Die Apparatur wird in der Regel in einer Glove-Box mit festen oder schwer flüchtigen Reaktanden beschickt und verschlossen. Nach dem Ausschleusen wird die Apparatur über Edelstahlschraubverbindungen an eine Hochvakuumanlage angeschlossen und evakuiert (ggf. unter Kühlung). Anschließend können das zuvor getrocknete Lösungsmittel und gasförmige oder leicht flüchtige Reaktanden unter Kühlung direkt in den Reaktionskolben einkondensiert werden. Nach dem Schließen der Ventile zur Vakuumanlage wird die Reaktion bei der gewünschten Temperatur durchgeführt, wobei hier unter dem Eigendampfdruck des Lösungsmittels und nicht in einer N₂oder Ar-Atmosphäre gearbeitet wird. Nach beendeter Reaktion kann das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und das evakuierte Reaktionsgefäß erneut in eine Glove-Box gebracht werden, um die Reaktionsprodukte zu isolieren oder für eine anschließende analytische Charakterisierung vorzubereiten.

Glove-Boxen (Abb. 1.3) ermöglichen die Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen unter Schutzgasatmosphäre (in der Regel Ar oder N₂), deren Qualität durch Deoxygenierungs- und Trocknungselemente auch über längere Zeit gewährleistet wird. Die Substanzen werden über evakuierbare Schleusen ein- und ausgeführt und in der Box offen gehandhabt (z. B. zur Probenpräparation für die analytische Charakterisierung) oder in geeigneten Gefäßen gelagert. Bei hochempfindlichen Proben ist sogar die Durchführung der eigentlichen Messung in der Box möglich, wenn Messinstrumente innerhalb der Box aufgebaut oder direkt an diese angeflanscht werden. Da moderne Glove-Boxen oft auch mit Aktivkohlefiltern zur Entfernung von Lösungsmit-



Abb. 1.2: Zwei-Kugel-Reaktionskolben mit Teflonventilen und eingebauter Glassinterfritte. [Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH aus J. D. Woollins, *Inorganic Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim 1994, S. 218].



Abb. 1.3: Schematische Darstellung eines Handschuhkastens (Glove-Box). Im Schrank rechts unter dem eigentlichen Kasten befinden sich eine Umwälzpumpe und Absorptionssäulen mit Dehydratations- und Deoxygenierungskatalysatoren, mit deren Hilfe eine Schutzgasatmosphäre mit < 1 ppm O₂ und H₂O auf-rechterhalten wird. [Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Fa. M. Braun, Garching, aus M. Braun Nr. 950908c.GEM].

teldämpfen ausgestattet sind, können chemische Reaktionen auch vollständig innerhalb der Glove-Box durchgeführt werden und das Arbeiten mit Schlenk-Technik oder in geschlossenen Apparaturen vollständig ersetzen.

Für viele Reaktionen in der anorganischen Molekülchemie werden Glasapparaturen verwendet, die zur Entfernung adsorbierter Feuchtigkeit hinreichend ausgeheizt werden. Umsetzungen in flüssigem Fluorwasserstoff, der Glas angreift, müssen in Apparaturen aus Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Perfluoralkoxylalkan (PFA) durchgeführt werden. Für Reaktionen bei höheren Drücken und Temperaturen werden in der Regel Hochdruckautoklaven aus Edelstahl, Nickel oder Monel (Cu/Ni-Legierung mit ca. 33 % Cu und 67 % Ni) eingesetzt. Als Lösungsmittel kommen neben den auch in der organischen Synthesechemie üblichen Solvenzien (die allerdings durch rigorose Trocknung und Entgasung erst von restlichen Spuren von Wasser und Sauerstoff zu befreien sind) eine Reihe leicht verdampfbarer Flüssigkeiten bzw. leicht kondensierbarer Gase (Tab. 1.1) zum Einsatz, die neben einem guten Lösungsvermögen für spezifische anorganische Molekülverbindungen auch für das Arbeiten bei tiefen Temperaturen geeignet sind.

Lösungsmittel	Trockenmittel	Schmelzpunkt/°C	Siedepunkt/°C	Dampfdruck/bar (bei 20 °C)
SO ₂	CaH ₂	-72,7	-10,0	3,30
NH ₃	Na	-77,8	-33,3	8,57
HF	BiF ₅	-83,6	19,5	1,03
CS ₂	CaH_2 oder P_4O_{10}	-110,8	46,3	0,40
CFCl ₃	P ₄ O ₁₀	-111,0	23,6	0,89
Dimethylether	CaH ₂ + frakt. Destillation	-141,5	-24,8	5,10

Tab. 1.1: Spezielle Lösungsmittel in der anorganischen Molekülchemie.

1.1.2 Charakterisierungsmethoden

Zweifelsfreie Charakterisierung anorganischer Molekülverbindungen ist angesichts der Vielzahl möglicher Strukturen und Elementzusammensetzungen eine Herausforderung. Neben Beugungsmethoden (Röntgen-, Neutronen-, Elektronenbeugung) und Massenspektrometrie werden Elektronenanregungsspektroskopie (UV-VIS) und vor allem Schwingungsspektroskopie (Infrarot- und Ramanspektroskopie) und magnetische Resonanzspektroskopie unter Anregung von Kernspins (<u>n</u>uclear <u>m</u>agnetic <u>r</u>esonance = NMR) oder Elektronenspins (<u>e</u>lectron <u>spin r</u>esonance = ESR; im Englischen wird auch der Begriff <u>e</u>lectron paramagnetic <u>r</u>esonance = EPR verwendet) eingesetzt.

Die Schwingungsspektroskopie wird sowohl zur Identitäts- und Reinheitsprüfung bekannter Substanzen als auch zur Aufklärung der Struktur unbekannter Verbindungen eingesetzt. Bei der Interpretation der Spektren zu diesem Zweck werden in erster Linie Zahl und Lage der beobachteten Banden ausgewertet und daraus Informationen über Bindungsverhältnisse und Molekülsymmetrie abgeleitet. Zur Aufnahme der Schwingungsspektren werden routinemäßig zwei Methoden eingesetzt. Bei der Infrarot- oder IR-Spektroskopie erfolgt die Anregung von Molekülschwingungen direkt durch Absorption von Lichtquanten passender Energie, während bei der Ramanspektroskopie inelastische Streuung von Photonen erfolgt. Als Folge dieser unterschiedlichen Wirkungsmechanismen gelten für beide Methoden unterschiedliche Auswahlregeln, und es werden deshalb mit beiden Methoden unterschiedliche Schwingungen erfasst. Die aus dem IR- und dem Ramanspektrum einer Probe zu gewinnende Information ist daher nicht notwendigerweise identisch, sondern beide Methoden sind komplementär und ergänzen sich gegenseitig. Die Auswertung von Schwingungsspektren ermöglicht den Nachweis bestimmter funktioneller Gruppen in Molekülen anhand des Auftretens von Absorptionsbanden in charakteristischen Frequenz- bzw. Wellenzahlbereichen und hilft so bei der Konstitutionsaufklärung. Bei symmetrischen Molekülen liefert die Anzahl beobachtbarer Absorptionsbanden Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie und damit den räumlichen Aufbau der Moleküle. Beispiele hierfür sind die Unterscheidung zwischen planaren und pyramidalen vieratomigen Molekülen der allgemeinen Formel AB₂ anhand der unterschiedlichen Zahl von Banden in IRund Ramanspektren oder der Nachweis eines Inversionszentrums in einem Molekül anhand des sogenannten Alternativverbots. Hierunter versteht man das Phänomen, dass im IR-Spektrum auftretende Schwingungen nicht im Ramanspektrum auftreten und umgekehrt, wenn das Molekül ein Inversionszentrum besitzt. Quantitative Vergleiche spektroskopischer Daten ähnlicher Moleküle ermöglichen darüber hinaus auch Aussagen über die Änderung der Kraftkonstanten, die ein Maß für die Bindungsstärke darstellen.

Die **Kernresonanzspektroskopie** (NMR-Spektroskopie) ist eine der heute am stärksten verbreiteten analytischen Techniken zur Charakterisierung molekularer Verbindungen. Grundlage der Methode ist, dass die Atomkerne einen Eigendrehimpuls besitzen. Dieser **Kernspin** wird durch eine Kernspinquantenzahl *I* charakterisiert, deren ganz- oder halbzahlige Werte (I = 0, 1/2, 1, 3/2, ...6) sich für jedes Isotop über einfache Regeln aus der Massenzahl *A* und Kernladung *Z* ableiten lassen (Tab. 1.2).

Massenzahl A	Kernladung Z	Kernspinquantenzahl
ungerade	beliebig	halbzahlig
gerade	gerade	null
gerade	ungerade	ganzzahlig

Tab. 1.2: Abhängigkeit der Kernspinquantenzahl I von Massenzahl A und Ladung Z eines Kerns.

Atomkerne mit einer Kernspinquantenzahl I > 0 (sogenannte NMR-aktive Kerne) besitzen mehrere Eigenzustände, deren energetische Entartung in einem Magnetfeld aufgehoben wird. Durch Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung im Radiofrequenzbereich lassen sich nun Übergänge zwischen diesen Zuständen anregen. Die Übergangsenergie hängt dabei sowohl von den Eigenschaften des jeweiligen Isotops und der Stärke des Magnetfelds als auch von der Abschirmung eines Kerns gegenüber dem äußeren Magnetfeld durch die umgebende Elektronenhülle ab. Diese Abschirmung wird üblicherweise als **chemische Verschiebung** des Absorptionssignals gegenüber dem Signal einer Referenzsubstanz angegeben und ihre Größe und ihr Vorzeichen – chemische Verschiebungen gegenüber einem Standard können sowohl positive als auch negative Werte annehmen – lassen Rückschlüsse auf die chemische Umgebung eines Kerns zu. Die empirische Auswertung chemischer Verschiebungen erlaubt die Identifizierung charakteristischer Strukturelemente (funktionelle Gruppen) und trägt damit zur Konstitutionsermittlung bei. Eine weiter gehende Interpretation chemischer Verschiebungen liefert in vielen Fällen aber auch Informationen über elektronische Strukturen und Bindungsverhältnisse.

Bei Anwesenheit mehrerer NMR-aktiver Kerne in einem Molekül können zusätzlich skalare **Spin-Spin-Kopplungen** auftreten, die über die Bindungselektronen zwischen den Kernen vermittelt werden. Ihr Einfluss führt zu einer Aufspaltung einer einzelnen Resonanzlinie in eine Linienschar (Multiplett, Abb. 1.4). Dabei lässt sich aus der Anzahl der Linien die Zahl der benachbarten Kopplungspartner ablesen, und der Betrag der Aufspaltung gibt Hinweise auf die Anzahl von Bindungen zwischen den Kernen und deren räumliche Anordnung. Die Analyse von Kopplungskonstanten kann sowohl für eine Konstitutions- als auch eine Konformationsanalyse entscheidende Beiträge liefern. Ein Beispiel für den Einfluss geometrischer Faktoren auf die Größe von Kopplungskonstanten ist die in der ¹H-NMR-Spektroskopie organischer Moleküle gut bekannte Karplus-Conroy-Beziehung, die die Abhängigkeit der Kopplung zwischen zwei vicinalen H-Atomen (³ $J_{\rm HH}$) vom HCCH-Diederwinkel beschreibt; die Gültigkeit analoger Korrelationen wurde inzwischen auch für ³J-Kopplungen zwischen anderen Kernen experimentell nachgewiesen.



Abb. 1.4: Darstellung eines Resonanzsignals in einem NMR-Spektrum (links) und in einem ESR-Spektrum (rechts). Die Aufspaltung in mehrere Linien wird in beiden Fällen durch Kopplung des beobachteten Spins mit einem benachbarten ¹⁴N-Kernspin (I = 1) verursacht. Die Zahl der Linien des Multipletts wird dadurch bestimmt, dass ein Kopplungspartner mit einem Kernspin I 2I + 1 energetisch unterscheidbare Zustände im Magnetfeld besitzt und somit eine Aufspaltung eines Signals in 2I + 1 Linien induziert. Da jeder dieser Zustände a priori dieselbe statistische Wahrscheinlichkeit besitzt, haben alle Linien die gleiche Intensität. Bei Kopplung mit n gleichartigen benachbarten Spins ergeben sich demzufolge insgesamt 2nI + 1 unterscheidbare Zustände und damit ein aus 2nI + 1 Linien bestehendes Multiplett. Die Intensitäten der einzelnen Linien sind dann nicht mehr gleich, lassen sich aber mithilfe einfacher Regeln ermitteln. Für Kopplungspartner mit I = 1/2 verhalten sich die relativen Intensitäten innerhalb eines Multipletts wie Binomialkoeffizienten und können am Pascal'schen Zahlendreieck abgelesen werden.

Auf ähnlichen Prinzipien wie die NMR-Spektroskopie beruht die ESR-Spektroskopie, bei der Übergänge zwischen im Magnetfeld aufgespaltenen Energieniveaus von Elektronenspins detektiert werden. Da das Auftreten von Spinquantenzahlen $S \neq 0$ an das Vorliegen ungepaarter Elektronen gebunden ist, können mit der ESR-Spektroskopie nur Radikale mit einem einzigen ungepaarten Elektron (S = 1/2) und Spezies mit mehreren ungepaarten Elektronen (S > 1/2) untersucht werden; diamagnetische Moleküle geben kein ESR-Signal. Höhere Spinquantenzahlen treten oft in paramagnetischen Übergangsmetallkomplexen auf, während in der Molekülchemie von Hauptgruppenelementverbindungen Radikale der Regelfall sind (eine wichtige Ausnahme hierbei ist O₂, das in seinem Triplett-Grundzustand zwei ungepaarte Elektronen mit S = 1 aufweist). Wie in der NMR-Spektroskopie sind die Lage von Resonanzsignalen und deren Aufspaltung durch Kopplung mit Kernspins im gleichen Molekül wichtige Beobachtungsgrößen. Die durch die molekulare Umgebung induzierte Abschirmung oder Entschirmung der Elektronenspins gegenüber dem äußeren Magnetfeld wird in der ESR-Spektroskopie nicht durch eine chemische Verschiebung gegenüber einer Referenzsubstanz, sondern unter Nutzung der Beziehung $\Delta E = \gamma_e \cdot \hbar \cdot B_0 = g \cdot \mu_B \cdot B_0$ als feldunabhängiger und dimensionsloser g-Wert angegeben (μ_B ist hierbei das Bohr'sche Magneton, das dem Verhältnis aus magnetischem Dipolmoment und Drehimpuls eines Elektrons entspricht):

$$g = \frac{hv}{\mu_B \cdot B_0}$$

Der gemessene *g*-Wert einer Probe wird direkt mit dem experimentell bestimmten *g*-Wert eines freien Elektrons (g = 2,0023) verglichen. Skalare Kopplungen des Elektronenspins mit Kernspins im Molekül werden als **Hyperfeinkopplungen** bezeichnet und in Gauss (G) oder Millitesla (mT) angegeben. Eine Besonderheit der ESR-Spektroskopie ist, dass nicht wie in der NMR-Spektroskopie ein Absorptionsspektrum registriert wird, sondern dessen Ableitung. Dies führt dazu, dass NMR- und ESR-Spektren ein unterschiedliches Aussehen haben (Abb. 1.4); die Signalaufspaltung durch Kopplungen mit anderen Spins gehorcht in beiden Fällen aber denselben Regeln.

Die Aussagefähigkeit von ESR-Spektren liegt darin, dass die Lage eines Resonanzsignals einen Rückschluss darüber erlaubt, an welchem Atom (bzw. an welchen Atomen) in einem Molekül der beobachtete Elektronenspin lokalisiert ist. Ungepaarte Elektronen in organischen oder aus anderen leichten Atomen (Stickstoff, Phosphor, Schwefel etc.) bestehenden Molekülen besitzen ähnliche *g*-Werte wie das freie Elektron. Größere Abweichungen ergeben sich, wenn ungepaarte Elektronen in den d-Orbitalen von Übergangsmetallen lokalisiert sind. Die Größe von Hyperfeinkopplungen gibt Aufschluss darüber, wie weit die Spindichte in einem Molekül delokalisiert wird. In Spezies mit stark lokalisierter Spindichte sind darüber hinaus häufig Aussagen über die Hybridisierung der von dem ungepaarten Elektron besetzten Orbitale möglich.

Als weitere wichtige Charakterisierungsmethode neben den angeführten spektroskopischen Methoden spielt die Röntgenbeugung (englisch: X-ray diffraction, XRD) eine wichtige Rolle. Hierbei werden die durch Streuung monoenergetischer Röntgenstrahlung an kristallinen Materialien erzeugten Interferenzmuster ausgewertet. In der anorganischen Molekülchemie besitzt vor allem die Röntgenbeugung an Einkristallen große Bedeutung. Die Resultate liefern detaillierte Informationen über die Lagen einzelner Atome im Kristallverband und geben damit Aufschluss über die räumliche Struktur einzelner Moleküle im Kristall. Einkristallröntgenstrukturanalysen sind heute die wichtigste Quelle von Informationen über Bindungslängen und Bindungswinkel in Molekülen.

Aufgrund ihrer hohen Leistungsfähigkeit gehören die Röntgenbeugung an Einkristallen wie auch Kernresonanz- und Schwingungsspektroskopie heute zu den mit am häufigsten verwendeten und in vielen Bereichen der Chemie universell einsetzbaren physikalischen Analysenmethoden. Obwohl grundlegende Kenntnisse in der Anwendung dieser Methoden und der Interpretation der Daten gerade auch für die anorganische Molekülchemie unverzichtbar sind, wird aus Platzgründen auf eine ausführliche Darstellung verzichtet und auf einschlägige Lehrbücher verwiesen.

1.1.3 Grundlagen quantenchemischer Methoden

Eines der wichtigsten und gleichzeitig umstrittensten Konzepte in der Chemie ist das der chemischen Bindung. Obwohl die physikalische Relevanz dieses Konzepts bis heute kontrovers diskutiert wird, wurden auf seiner Grundlage leistungsfähige quantenchemische Theorien zur Beschreibung von Strukturen, Energetik und Reaktivität chemischer Stoffe entwickelt und erfolgreich zur Lösung konkreter Probleme eingesetzt. Diese Theorien trugen wesentlich zum Fortschritt der Chemie bei und haben heute eine solche Bedeutung gewonnen, dass Grundkenntnisse quantenchemischer Methoden in der Molekülchemie unverzichtbar geworden sind. Hierzu hat sicherlich beigetragen, dass mit der Entwicklung und Verbreitung leistungsfähiger Rechnertechnologie Strukturen, physikalische Eigenschaften und Reaktionen molekularer Spezies mit quantenchemischen Methoden heute in einer Genauigkeit und Geschwindigkeit analysiert und vorhergesagt werden können, die noch vor wenigen Jahren undenkbar erschien. Es ist abzusehen, dass die Bedeutung dieser Verfahren auch für experimentell arbeitende Chemiker in Zukunft weiter steigen wird. Aus diesem Grund erscheint es gerechtfertigt, hier kurz einige Prinzipien quantenchemischer Verfahren und daraus abgeleitete Ansätze zur Interpretation der Elektronenstruktur von Molekülen zu umreißen. Für eine eingehendere und umfassende Darstellung sei auf Lehrbücher der theoretischen Chemie verwiesen.

1.1.3.1 Wellenfunktionen und Dichtefunktionale

Zur Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülen sind heute vorwiegend zwei Ansätze verbreitet. Ziel der meisten quantenmechanischen "**Ab-initio-Methoden**" ist es, eine Näherungslösung für die **elektronische Wellenfunktion** Ψ^{elec} (oder kurz Ψ) eines Moleküls zu finden, deren Kenntnis es im Prinzip erlaubt, die Energie E und weitere molekulare Eigenschaften abzuleiten. Die Bestimmung dieser Wellenfunktion erfolgt üblicherweise durch Lösung der zeitunabhängigen, nichtrelativistischen Schrödingergleichung (gemeinhin dargestellt als H $\Psi^{\text{elec}} = E\Psi^{\text{elec}}$) unter Annahme der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung (aufgrund der unterschiedlichen Massen von Kernen und Elektronen werden deren Bewegungen voneinander separiert, wobei die Kernkoordinaten in die Gleichung als fixe Parameter eingehen und die Wellenfunktion nur von den Elektronenkoordinaten abhängt) und Verwendung des Hartree-Fock- oder HF-Ansatzes. Dabei wird die elektronische Wellenfunktion Ψ^{elec} als Produkt von N Einelektronenwellenfunktionen $\chi_i(x_i)$ ausgedrückt, die nur noch von den Koordinaten x_i eines Elektrons im Molekül abhängen. Die Funktionen $\chi_i(x_i)$ werden **Spinorbitale** genannt und sind das Produkt einer der beiden Spinfunktionen $\alpha(s)$ oder $\beta(s)$ des Elektrons mit einem räumlichen Molekülorbital (MO) $\phi_i(\mathbf{r})$, das im LCAO-MO-Formalismus als Linearkombination von Atomorbitalen konstruiert wird:

$$\phi_i(r) = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + \dots + c_{iM}\varphi_M$$

Zur numerischen Lösung der Schrödingergleichung im Rahmen des HF-Ansatzes werden die Linearkoeffizienten c_{ij} mithilfe eines iterativen Algorithmus (dem sogenannten self-consistent field oder SCF-Verfahren) variiert, bis die Wellenfunktion mit der kleinsten Gesamtenergie für das Molekül erhalten wird. Dieser Prozess liefert sowohl die zur Beschreibung der MOs notwendigen Linearkoeffizienten als auch deren Energieeigenwerte (Orbitalenergien) ε_i (s. Abb. 1.5).

Nach Besetzung der MOs unter Wahrung von Aufbau- und Pauli-Prinzip wird die Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands schließlich durch einen einzigen Satz doppelt besetzter Molekülorbitale repräsentiert (in Radikalen enthält das energetisch höchste besetzte MO nur ein Elektron), und die elektronische Gesamtenergie des Moleküls kann als Summe der Orbitalenergien berechnet werden. Nach Koopmans' Theorem können die negativen Orbitalenergien physikalisch als Näherungswert der für die Entfernung eines Elektrons aus dem jeweiligen Molekülorbital aufzubringenden Ionisierungsenergien *IE*(*i*) interpretiert werden: $-\varepsilon_i \approx IE(i)$.

Aufgrund des Näherungscharakters des HF-Ansatzes entspricht die berechnete Gesamtenergie allerdings nicht der exakten Energie des molekularen Grundzustands, sondern ist nur ein oberer Grenzwert. Die verbleibende Differenz wird als **Korrelationsenergie** bezeichnet und rührt im Wesentlichen daher, dass der HF-Ansatz die gegenseitige Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht angemessen berücksichtigt. Da die aus der Vernachlässigung der Korrelationseffekte resultierenden Fehler bei vielen anorganischen und metallorganischen Molekülverbindungen beträchtliche Größenordnungen erreichen, sind mit dem HF-Ansatz berechnete Energien oft unrealistisch, und für eine adäquate quantenchemische Behandlung muss die Korrelation durch mehr oder weniger aufwendige Verfahren explizit berücksichtigt werden.



Abb. 1.5: Konstruktion eines qualitativen Molekülorbitalenergieschemas und der räumlichen Molekülorbitale (MOs) eines pyramidalen AH₃-Moleküls (z. B. NH₃) nach der LCAO-MO-Methode aus den Atomorbitalen (AOs) eines A-Atoms und dreier H-Atome. Die H-AOs sind zu symmetrieadaptierten Linearkombinationen zusammengefasst, die zu den Symmetrierassen der Punktsymmetriegruppe des Gesamtmoleküls (C_{3v}) passen. Die waagerechten Balken symbolisieren die Orbitalenergien der AOs in den beiden Fragmenten A (rechts) und H₃ (links) bzw. die MOs des AH₃-Moleküls (Mitte). Die dünnen Linien zeigen, welche AOs der Fragmente zu einem bestimmten MO beitragen; aus Symmetriegründen sind nur Wechselwirkungen zwischen Fragmentorbitalen derselben Symmetrierasse zu berücksichtigen. Die Bezeichnungen 1e, 2a₁ usw. der gebildeten MOs setzen sich zusammen aus der Bezeichnung der entsprechenden Symmetrierassen (a₁ oder e) und einer Zählvariablen, mit der alle MOs derselben Symmetrierasse durchnummeriert werden.

Zur Umgehung der aus der Berechnung der Korrelationsenergie resultierenden Probleme hat in den letzten Jahren als alternativer Ansatz zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Molekülen die **Dichtefunktionaltheorie (DFT)** an Bedeutung gewonnen. Ihre Grundlage bilden zwei von P. Hohenberg und W. Kohn aufgestellte Theoreme. Nach dem ersten Theorem können Energie und weitere Eigenschaften eines Moleküls eindeutig als ein Funktional der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ im Grundzustand beschrieben werden (als Funktional wird in der Mathematik eine Abbildungsvorschrift bezeichnet, deren Argument nicht wie bei einer Funktion eine Zahl, sondern eine Funktion ist); das zweite Theorem stellt sicher, dass eine Annäherung an diese Elektronendichte – die ja zunächst auch nicht bekannt ist – ausgehend von einer angenommenen Startdichte nach dem Variationsprinzip erfolgen kann.

Bei der praktischen Durchführung von DFT-Rechnungen wird die Gesamtelektronendichte wie in der Ab-initio-Theorie als Summe von Zweielektronenorbitalen (die Kohn-Sham- oder KS-Orbitale) beschrieben. Die KS-Orbitale werden wie im HF-Ansatz als Linearkombination von Atomorbitalen dargestellt. Obgleich die KS-Orbitale häufig eine sehr ähnliche Struktur wie die HF-MOs besitzen (und oft auch entsprechend interpretiert werden!), besitzen sie streng genommen keine physikalische Bedeutung,

und eine aus diesen Orbitalen konstruierte Elektronenkonfiguration repräsentiert auch nicht die exakte Wellenfunktion des Moleküls.

Als großer Vorteil von DFT- gegenüber Ab-initio-Rechnungen erweist sich, dass die interelektronischen Wechselwirkungen bereits implizit in der Definition der KS-Orbitale enthalten sind und daher die besonders für größere Moleküle sehr aufwendige explizite Berechnung der Korrelationsenergie entfallen kann. Ein neues Problem resultiert aber daraus, dass auch die exakten Funktionale zur Berechnung der kinetischen und potentiellen Energie aus der Elektronendichte nicht bekannt sind. Als Ausweg aus diesem Dilemma wurden angenäherte Funktionale entwickelt, die inzwischen eine Nutzung der Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung molekularer Eigenschaften mit akzeptabler Genauigkeit erlauben. Hierbei ist aber zu beachten, dass keines dieser Funktionale universell anwendbar ist und zur Bearbeitung einer speziellen Fragestellung (z. B. Berechnung der Energie eines molekularen Grundzustands oder des Übergangszustands einer Reaktion) das jeweils am besten angepasste Funktional zu benutzen ist. Ungeachtet dieser Einschränkungen können heute Moleküle mit hundert und mehr Atomen mit akzeptabler Genauigkeit routinemäßig durch DFT-Rechnungen charakterisiert werden.

1.1.3.2 Interpretation von Wellenfunktionen und Elektronendichteverteilungen

Mithilfe quantenchemischer Methoden können aus der Wellenfunktion oder der Elektronendichte nicht nur Energie und räumliche Struktur eines Moleküls im Grundzustand, sondern auch weitere Größen wie z. B. spektroskopische Daten (UV-VIS, IR, NMR usw.) abgeleitet werden. Die Verknüpfung der Resultate mit experimentellen Messwerten ist in diesen Fällen offensichtlich. Dies sieht anders aus bei Partialladungen oder Bindungsordnungen, die in der Chemie ebenfalls geläufig zur Charakterisierung von Bindungsverhältnissen in Molekülen verwendet werden und auf der Analyse lokaler Details der Elektronendichteverteilung in einem Molekül beruhen. Die Werte dieser Größen sind erst nach einer spezifischen Interpretation quantenchemischer Resultate erhältlich. Hierfür sind verschiedene Prozeduren in Gebrauch, von denen einige in Kürze umrissen werden.

Populationsanalyse

Populationsanalysen sind Verfahren, um aus einer Auswertung der Linearkoeffizienten von MOs bzw. KS-Orbitalen lokale Größen wie Atompopulationen (Zahl der einem spezifischen Atom in einem Molekül zuzuordnenden Elektronen), Atomladungen (Differenz aus Atompopulation und Kernladung), Bindungsordnungen und Besetzungszahlen von s- bzw. p-Valenzorbitalen einzelner Atome zu errechnen. Ein zentrales Problem hierbei ist, dass eine Aufteilung der Elektronen oder der Gesamtelektronendichte auf einzelne Atome weder eindeutig festlegbar noch experimentell messbar ist. In der Praxis wurden verschiedene Konventionen vorgeschlagen, die alle von willkürlich festgelegten Grundannahmen ausgehen und deshalb unterschiedliche Ergebnisse liefern. Die heute am weitesten verbreiteten Methoden sind die Populationsanalysen nach Mulliken und nach Reed, Curtis und Weinhold ("natural" population analysis, NPA).

Hybridisierung und Bindungslokalisation

Ein häufig im Zusammenhang mit Populationsanalysen auftretender Begriff ist der der Hybridisierung. Dieses Konzept wurde ursprünglich im Rahmen der Valence-Bondoder VB-Theorie eingeführt und wird z.B. zur Veranschaulichung der Vierbindigkeit von Kohlenstoff genutzt. Dabei wird angenommen, dass ein C-Atom zunächst durch Anregung eines Elektrons vom Grundzustand (³P. Elektronenkonfiguration $1s^22s^22p^2$) in einen Valenzzustand (Elektronenkonfiguration $1s^22s^12p^3$) übergeht, in dem dann eine Mischung (= Hybridisierung) von 2s- und 2p-Orbitalen zu vier gleichartigen sp^3 -Hybridorbitalen erfolgt. Im Methanmolekül bildet jedes dieser Orbitale schließlich durch Überlappung mit einem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms eine lokalisierte C-H-Bindung aus. In der MO-Näherung kommt man hier ohne den Begriff der Hybridisierung aus, da sich die Vierbindigkeit des Kohlenstoffs bei der Ermittlung der LCAO-MO-Wellenfunktion aus den s-Atomorbitalen der H-Atome und den s- und p-Atomorbitalen des C-Atoms automatisch ergibt. Da viele Chemiker aber gewohnheitsmäßig Valenzstrichformeln zur Darstellung der Bindungsverhältnisse in Molekülen nutzen und dabei mit dem Begriff der Hybridisierung argumentieren, wurden Verfahren eingeführt, auch Wellenfunktionen bzw. Elektronendichten aus MO- bzw. DFT-Rechnungen im Sinn lokalisierter Bindungen mit Hybridorbitalen zu interpretieren.

Das grundlegende Problem besteht dabei darin, dass eine spezifische Bindung in einem Molekül nicht durch ein einzelnes besetztes MO oder KS-Orbital beschrieben werden kann, sondern dass in der Regel mehrere Orbitale zu dieser Bindung beitragen. Umgekehrt ist ein MO oder KS-Orbital in der Regel über das gesamte Molekül delokalisiert und an mehreren Bindungen beteiligt. Ein Weg zur Auflösung dieses Dilemmas beruht auf der Idee, dass die Gesamtwellenfunktion oder Elektronendichte eines Moleküls prinzipiell nicht nur aus einzelnen delokalisierten ("kanonischen") Orbitalen zusammengesetzt werden kann, sondern genauso gut aus "lokalisierten Molekülorbitalen" (LMOs), und dass beide Beschreibungen äquivalent sind, solange sie dasselbe Gesamtergebnis liefern. In einem LMO sind die Elektronen weitgehend an einem einzelnen Atom oder in einer Bindung zwischen zwei Atomen lokalisiert, und doppelt besetzte LMOs erscheinen so als anschauliche Entsprechung von nichtbindenden Elektronenpaaren bzw. Bindungselektronenpaaren. Konkret werden LMOs durch eine mathematische Operation aus der Gesamtwellenfunktion oder Gesamtelektronendichte erzeugt. Hierbei ist zu beachten, dass für diese Operation kein eindeutiger Algorithmus festgelegt werden kann und in der Praxis wie bei Populationsanalysen verschiedene Lokalisierungsverfahren angewendet werden. Eine vollständige Elektronenlokalisierung gelingt in vielen Fällen, aber nicht immer. Dies folgt unmittelbar daraus, dass die Lokalisierung einer Transformation der Molekülorbitale in eine einzige Valence-Bond-Struktur (Lewisformel) entspricht und somit fehlschlägt, wenn die korrekte Beschreibung der elektronischen Struktur die Überlagerung mehrerer mesomerer Grenzformeln erfordert. In einem Molekül wie Benzol misslingt so die Lokalisierung der π -Orbitale, obwohl die σ -Orbitale sehr wohl lokalisierbar sind.

Nach – vollständiger oder teilweiser – Lokalisierung kann für jedes erhaltene LMO eine separate Populationsanalyse durchgeführt werden. Diese liefert für jedes beteiligte Atom die Besetzungszahlen von s-, p- (und d-)Orbitalen, aus deren Verhältnis dann eine Hybridisierung berechnet wird. Als Beispiel sind die aus Mulliken-Populationsanalysen erhaltenen Besetzungszahlen der Valenzorbitale an den Zentralatomen einiger Verbindungen des Typs EH_n und daraus resultierende Hybridisierungen in Abb. 1.6 und Tab. 1.3 dargestellt. Zu beachten ist, dass die Beiträge von s- und p-Orbitalen zu einem LMO nicht notwendigerweise in einem ganzzahligen Verhältnis stehen, und dass in den Beiträgen eines Atoms zu verschiedenen LMOs auch unterschiedliche Hybridisierungen auftreten können; Letzteres ist insbesondere der Fall, wenn gleichzeitig bindende und nichtbindende Elektronenpaare vorhanden sind.



Abb. 1.6: Mulliken'sche Besetzungszahlen für die Valenz-AOs von E in den lokalisierten MOs von EH_n-Molekülen (links s-, rechts p-Orbital (grau); pyr = pyramidal, pl = planar). [Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH aus *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262].

Tab. 1.3: Aus den Mulliken'schen Besetzungszahlen n(s) und n(p) aus Abb. 1.6 berechnete Verhältnisse von s- und p-Orbitalbeiträgen (Hybridisierung) zu bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren in EH_n- Molekülen.

EH _n	CH4	NH3	OH ₂	SiH ₄	PH ₃	SH ₂
Bindung	sp ^{2,76}	sp ^{2,90}	sp ^{3,81}	sp ^{1,56}	sp ^{3,83}	sp ^{4,71}
Nichtbindendes Elektronenpaar	-	sp ^{2,25}	sp ^{2,37}	-	sp ^{0,95}	sp ^{1,18}

1.2 Grundlegende Aspekte von Struktur und Reaktivität

Der p-Block im Periodischen System der Elemente (PSE) umfasst sowohl Gruppen wie die Edelgase und Halogene, deren chemische Eigenschaften durch große qualitative Ähnlichkeit und reguläre Trends innerhalb einer Gruppe geprägt sind, als auch die 14. und 15. Gruppe, in denen angefangen von typischen Nichtmetallen über Halbmetalle hin zu Metallen ein Spektrum von Elementen mit sehr unterschiedlichen chemischen Eigenschaften vertreten ist. Insgesamt lässt sich mit einiger Berechtigung sagen, dass der p-Block diejenige Region des PSE ist, in der ungeachtet aller formalen Ähnlichkeiten der Elektronenkonfigurationen die größte Diversität chemischer Eigenschaften auftritt. Für ein tiefer gehendes Verständnis der Molekülchemie dieser Elemente ist es deshalb hilfreich, Leitlinien zur Erkennung von Mustern und systematischen Zusammenhängen zu entwickeln, die über formale Gruppenanalogien hinausgehen. Im Folgenden sollen einige grundlegende Erwägungen diskutiert werden, die sich einerseits auf eine Betrachtung der periodischen Trends bestimmter Eigenschaften der Elemente und andererseits auf eine qualitative und näherungsweise Interpretation von Molekülorbitalschemata stützen.

1.2.1 Elementare Trends – Die Sonderstellung der Elemente der 2. Periode

Dass sich bestimmte Eigenschaften chemischer Elemente innerhalb einer Gruppe oder einer Periode im PSE systematisch ändern, ist eine der grundlegenden Erkenntnisse in der Chemie und gehört mit zu den ersten Regeln, die in diesem Zusammenhang gelernt werden. Bei genauerem Hinsehen ergibt sich, dass viele dieser Änderungen nicht linear verlaufen, sondern dass besonders große Sprünge zwischen Elementen der zweiten und höherer Perioden zutage treten. So zeigt eine Gegenüberstellung der Kovalenzradien einiger Hauptgruppenelemente (Abb. 1.7) eine Zunahme um ca. 50 % beim Übergang von der 2. zur 3. Periode, während der Unterschied zwischen Elementen der 3. und 4. Periode mit ca. 17 % schon sehr viel geringer ist. Die vergleichsweise kleinen Atomradien sind ein wesentlicher Grund dafür, dass Elemente der 2. Periode kleine Koordinationszahlen bevorzugen und deutlich geringere Dipol-Polarisierbarkeiten aufweisen als Elemente höherer Perioden. Ein ähnliches Bild wie bei den Atomradien ergibt sich für den Vergleich der Elektronegativitäten, wobei in der ersten Gruppe der größte Sprung schon zwischen den Elementen der 1. und 2. Periode auftritt.

Ein Vergleich der mittleren Bindungsenthalpien homonuklearer Einfachbindungen zeigt, dass diese in den ersten vier Hauptgruppen mit steigender Atommasse kontinuierlich abnimmt. Der größte Sprung tritt dabei ebenfalls zwischen den Elementen der 2. und 3. Periode auf (Abb. 1.8; Doppelbindungen werden in Abschn. 1.2.6 und 1.5 disku-



Abb. 1.7: (a) Schematische Darstellung der Kovalenzradien von Atomen der Gruppen 13–15 [nach G. Bouhadir, D. Bourissou, *Chem. Soc. Rev.* 2004, *33*, 2010]; (b) Darstellung der spektroskopischen Elektronegativitäten der Hauptgruppenelemente (ohne He) als dritte Dimension des PSE [nach L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, *111*, 9003].



Abb. 1.8: Mittlere Bindungsenthalpien homonuklearer Einfachbindungen in den Hauptgruppen des Periodensystems [nach R. Steudel, Chemie der Nichtmetalle, 2. Aufl. W. de Gruyter: Berlin 1998, S. 152].

tiert). Dieser Gang kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum Ersten nimmt die Stabilisierung des bindenden Molekülorbitals gegenüber den Atomorbitalen der getrennten Atome ab, wenn die Orbitale größer und damit diffuser werden; zum Zweiten steigt die Abstoßung zwischen den Atomrümpfen mit größerer Zahl von Rumpfelektronen.

Der Trend der zu höheren Perioden hin abnehmenden Bindungsenergien setzt sich in der 15.–17. Gruppe nur bei den schwereren Elementen der 3. und höherer Perioden

fort. Die Enthalpien der Bindungen >N-N<, -O-O- und F–F sind dagegen deutlich kleiner als die zwischen homologen Elementen der 3. Periode oder zwischen Bor- und Kohlenstoffatomen. Die Ursache dieser Sonderstellung liegt daran, dass die gegenseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare an beiden Bindungspartnern bei den Atomen der 2. Periode aufgrund des kleinen Kernabstands und hoher lokaler Elektronendichten deutlich stärker ausgeprägt ist als bei schwereren (und damit größeren) Elementen.

Ein weiter grundlegender Unterschied in den Bindungseigenschaften ist, dass die schwereren Elemente in einem viel geringeren Maß zur Hybridisierung neigen als die Elemente der 2. Periode. Um dies zu verstehen, sollen zunächst einige grundlegende Aspekte beleuchtet werden. Der Hauptgrund für das Auftreten von Hybridisierung liegt nicht in einer Erhöhung der Wertigkeit (Hybridisierung ist isovalent, vgl. Abschn. 1.1.3.2), sondern daran, dass Hybridorbitale

- (a) besser überlappen können und dadurch die Bildung energetisch stabilerer Bindungen erlauben, und
- (b) dass durch die Bildung von Hybridorbitalen die Abstoßung der Elektronen untereinander (Pauli-Abstoßung) verringert wird.

Voraussetzungen für eine nennenswerte energetische Stabilisierung durch Hybridisierung sind, dass s- und p-Atomorbitale in der Valenzschale ähnliche räumliche Ausdehnungen und möglichst ähnliche Energien haben. Der zweite Faktor ist wichtig, um die zur Anhebung eines Elektrons aus dem s- in ein energetisch höher liegendes p-Orbital (z. B. bei der Anregung eines Kohlenstoffatoms aus seinem Grundzustand mit der Valenzelektronenkonfiguration 2s²2p² in einen Valenzzustand mit der Konfiguration 2s¹2p³) benötigte Promotionsenergie gering zu halten. Die Elemente der 2. Periode unterscheiden sich nun von ihren schwereren Homologen darin, dass ihre s- und p-Valenzorbitale ähnliche Ausdehnungen besitzen – die berechneten mittleren Radien unterscheiden sich hier nur um ca. 10% – während bei den Elementen höherer Perioden die s-Orbitale deutlich kernnäher sind als die p-Orbitale (Abb. 1.9; die Unterschiede betragen ca. 20-33% in der 3. Periode und nehmen in der 4. und 5. Periode mit ca. 24–40 % weiter zu). Die Ursache für diesen Effekt besteht, einfach ausgedrückt, darin, dass der Atomrumpf von Elementen der 2. Periode nur ein doppelt besetztes s-Atomorbital enthält und auf die p-AOs der Valenzschale deshalb keine Pauli-Abstoßung innerer p-Orbitale wirkt. Die fehlende räumliche Überlappung kann durch die Abnahme der Promotionsenergien bei den schwereren Elementen nicht mehr ausgeglichen werden, sodass Elemente der 3. und höherer Perioden eine deutlich geringere Tendenz zur Hybridisierung ("Hybridisierungsdefizit") zeigen als die Elemente der 2. Periode.

Zur Illustration der Konsequenzen der unterschiedlichen Hybridisierung bei Elementen der 2. und höherer Perioden wollen wir an dieser Stelle exemplarisch die Bindungsverhältnisse in N_2 und P_2 und die unterschiedlichen Inversionsbarrieren von NH_3 und PH_3 diskutieren. Durch Messung von Photoelektronenspektren kann experimentell



Abb. 1.9: Berechnete Erwartungswerte $\langle r \rangle_{s}$ und $\langle r \rangle_{p}$ des Abstands von s- und p-Valenz-Elektronen vom Kern für Elemente der 2. und 3. Periode im PSE [nach W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262].

belegt werden, dass das erste Ionisationspotential von N₂ der Abspaltung eines nichtbindenden Elektrons aus dem σ_g -Orbital entspricht, während im Fall von P₂ ein Elektron aus dem π_u -Orbital entfernt wird. Geht man unter Annahme der Gültigkeit von Koopmans' Theorem davon aus, dass die gemessenen Ionisierungsenergien in beiden Fällen den negativen Orbitalenergien des HOMO (HOMO = <u>h</u>ighest <u>o</u>ccupied <u>m</u>olecular <u>o</u>rbital) entsprechen, so sind die experimentellen Befunde gut mit den beiden in Abb. 1.10 dargestellten MO-Diagrammen vereinbar. Die höhere Energie des $2\sigma_g^+$ - gegenüber dem π_u -Orbital im N₂ ist dabei durch eine stärkere Hybridisierung zu erklären, da die Mischung der $1\sigma_g^+$ - und $2\sigma_g^+$ -Orbitale zur Stabilisierung des $1\sigma_g^+$ - und Destabilisierung des $2\sigma_{\sigma}^+$ -Orbitals führt.

Der große Unterschied in den Inversionsbarrieren von NH₃ (24,5 kJ/mol) und PH₃ (ca. 155 kJ/mol) ist darauf zurückzuführen, dass beim Übergang vom Grundzustand in den planaren Übergangszustand im Fall von NH₃ nur eine geringe Änderung der Valenzelektronenkonfiguration notwendig ist (berechnet: von s^{1,53} p^{4,11} d^{0,03} nach s^{1,41} p^{4,26} d^{0,01}). Demgegenüber erfordert im Fall von PH₃ das Hybridisierungsdefizit im Grundzustand eine deutlich stärkere Umhybridisierung (berechnet: von s^{1,59} p^{3,04} d^{0,12} nach s^{1,32} p^{3,62} d^{0,09}, vgl. Abb. 1.6). Durch den damit verbundenen Anstieg der Promotionsenergie wird der Übergangszustand gegenüber dem Grundzustand destabilisiert.

Ein im Vergleich zu Elementen der 2. Periode erhöhter s-Charakter nichtbindender Elektronenpaare ist ein generell bei schweren Hauptgruppenelementen auftretendes Phänomen. Es bringt mit sich, dass die nichtbindenden Elektronenpaare einen zunehmend inerten Charakter annehmen ("inert pair oder lone pair effect"). Eine weitere Folge ist, dass in den p-Orbitalen insgesamt weniger Valenzelektronendichte zur Bindungsbildung verfügbar ist und somit die Ausbildung niedriger formaler Oxidationsstufen begünstigt wird.



Abb. 1.10: Schematische Darstellung der Konstruktion der Valenz-MOs eines zweiatomigen homoatomaren Moleküls A₂ aus Atomorbitalen (a) ohne und (b) mit zusätzlicher Berücksichtigung von Hybridisierung zwischen s- und p-Orbitalen. Der Unterschied führt zu einer Umkehr der energetischen Lage der $2\sigma_g^+$ und π_u -Orbitale [nach Albright, Burdett, Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, Wiley-VCH, 1985, S. 78/79].

1.2.2 Geometrische Struktur von Molekülen

Einer der auffälligsten Unterschiede zwischen Verbindungen von Elementen der zweiten und der höheren Perioden sind die unterschiedlichen Bindungswinkel in den Wasserstoffverbindungen EH_3 bzw. EH_2 mit Elementen der 15. und 16. Gruppe, die von Werten in der Nähe des Tetraederwinkels bei NH_3 und OH_2 auf Werte nahe 90° bei den Vertretern der schweren Elemente abnehmen (vgl. Tab. 1.4).

EHn	E–H/pm	H–E–H/Grad
NH ₃	101,7	107,3
PH ₃	142	93,8
AsH ₃	152	91,8
SbH ₃	171	91,7
OH ₂	95,8	104,5
SH ₂	134	92,1
SeH ₂	146	90,6
TeH ₂	169	90,3

Tab. 1.4: Strukturparameter von Wasserstoffverbindungen mit Elementen der Gruppen 15 und 16.

Die kleinen Bindungswinkel in den Verbindungen mit schweren Elementen können anschaulich als Folge des im vorigen Abschnitt diskutierten *"inert pair"*-Effekts begriffen werden. Der hohe s-Anteil der nichtbindenden Elektronenpaare bedingt einen höheren p-Charakter der Bindungselektronenpaare und begünstigt damit Bindungswinkel nahe 90°. Im Fall von H₂O und NH₃ steigt infolge der stärkeren Tendenz zur Hybridisierung zwar der s-Anteil in den bindenden LMOs; die entscheidende Triebkraft für die Winkelaufweitung ist hier aber die Pauli-Abstoßung zwischen den bindenden LMOs. Ihre Größe hängt exponentiell vom direkten Abstand zwischen den Wasserstoffatomen benachbarter Bindungen ab, der naturgemäß mit abnehmenden E–H-Abständen (bei fixem HEH-Winkel) sinkt. Die beim Übergang von Elementen der 3. zur 2. Periode überproportional große Änderung der E–H-Abstände (Tab. 1.4) bedingt daher auch eine entsprechende Eskalation der Pauli-Abstoßung, deren Kompensation nur durch eine signifikante Vergrößerung des HEH-Winkels erreicht werden kann.

1.2.3 Intermolekulare Wechselwirkungen und Reaktivität

Zur Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen kann man im einfachsten Fall von zwei isolierten Molekülen ausgehen, deren jedes durch eine eigene Wellenfunktion beschrieben wird. Die bei gegenseitiger Annäherung erfolgende Wechselwirkung induziert Änderungen der Wellenfunktionen der ungestörten Moleküle und der Gesamtenergie. Im Bereich nicht zu kleiner Abstände können diese näherungsweise mithilfe der mathematischen Störungstheorie berechnet werden. Hierzu werden die Wellenfunktion und die Energie unter Einfluss der gegenseitigen Wechselwirkung ("Störung") durch eine Potenzreihenentwicklung beschrieben, in denen die ursprüngliche Wellenfunktion bzw. Energie durch Hinzufügen von Korrekturtermen modifiziert werden.

Eine wichtige Anwendung ergibt sich aus der Nutzung dieses Formalismus zur Beschreibung chemischer Reaktionen. Als Ausgangspunkt einer vereinfachten störungstheoretischen Behandlung wollen wir zwei isolierte Moleküle A und B im Grundzustand betrachten, deren Annäherung zur Wechselwirkung unter Ausbildung einer Bindung führt. Die Energie des Übergangszustandes wird dabei durch den anfänglichen Anstieg der Energiekurve entlang der Reaktionskoordinate abgeschätzt: Je steiler der Anstieg, desto höher ist die Wechselwirkungsenergie ΔE und damit die Aktivierungsbarriere. Nach G. Klopman und L. Salem lässt sich ein Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie aus den Wellenfunktionen der getrennten Moleküle mithilfe der Störungstheorie ableiten ("Klopman-Salem-Gleichung") und als Summe von Wechselwirkungen individueller MOs der beiden Fragmente darstellen. Die MOs der separaten Moleküle werden dabei auch als "Fragment-Molekülorbitale" oder FMOs bezeichnet.

Exkurs: die Klopman-Salem-Gleichung

Unter Anwendung des störungstheoretischen Formalismus ergibt sich die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen nach Klopman und Salem als:
$$\Delta E = -\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\varepsilon R_{kl}} + \sum_r \sum_s^{occ. \ unocc.} - \sum_s^{occ. \ unocc.} \sum_r^{occ. \ unocc.} \frac{2(\Sigma_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}$$

Hierbei beziehen sich *a*, *b* bzw. *k*, *l* auf einzelne Atome und *r*, *s* auf einzelne MOs in den jeweiligen Molekülen *A* und *B*. Die übrigen Symbole haben folgende Bedeutung:

 q_a und q_b = Elektronendichten in den besetzten Orbitalen von A und B

 β_{ab} , $S_{ab} =$ Resonanz- und Überlappungsintegrale der MOs a, b.

 $Q_k, Q_l =$ Atomladungen an den Atomen k, l

 R_{kl} = Abstand zwischen den Atomen k und l

 ε = Dielektrizitätskonstante

 $c_{ra}, c_{sb} =$ LCAO-MO-Koeffizienten am Atom *a* bzw. *b* für das MO *r* bzw. *s*

 $E_r, E_s =$ Orbitalenergien der MOs r bzw. s

Die gesamte Wechselwirkungsenergie wird in drei Beiträge zerlegt:

- (a) Der erste Term beschreibt die gegenseitige Abstoßung zwischen den Elektronen in den besetzten Orbitalen beider Reaktanden (Pauli-Abstoßung). Dieser Beitrag impliziert eine energetische Destabilisierung und macht einen erheblichen Anteil der Aktivierungsenergie der Reaktion aus.
- (b) Der zweite Beitrag berücksichtigt die elektrostatische oder Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen, die anziehend oder abstoßend sein kann.
- (c) Der dritte, sogenannte "Ladungsübertragungs"- oder Orbital-Beitrag beschreibt den stabilisierenden Effekt, der aus der Wechselwirkung zwischen jeweils einem besetzten Orbital des einen Reaktionspartners mit einem unbesetzten Orbital des anderen resultiert.

Die in ihrer ursprünglichen Form recht komplexe Klopman-Salem-Gleichung wird für qualitative Vergleiche chemischer Reaktivitäten häufig vereinfacht. Die erste Näherung besteht darin, den Beitrag der Pauli-Abstoßung zur Aktivierungsenergie zu ignorieren und nur die aus den beiden anderen Beiträgen resultierenden attraktiven Wechselwirkungen zu betrachten. Diese Vereinfachung wird dadurch gerechtfertigt, dass der Einfluss der Pauli-Abstoßung für ähnliche Reaktionen (z. B. für Konkurrenzreaktionen, in denen zwei Edukte über unterschiedliche Reaktionskanäle verschiedene Produkte liefern) oft vergleichbar ist. Zur Ermittlung der elektrostatischen Wechselwirkung werden im einfachsten Fall weiterhin nur die Atome a und b im jeweiligen Molekül A bzw. B betrachtet, über die die Bindung zwischen den beiden Fragmenten gebildet wird. Der Coulombterm wird dann aus den Partialladungen Q_a und Q_b an diesen Atomen und ihrem Abstand R_{ab} berechnet. Schließlich macht man sich bei der Ermittlung des Orbitalbeitrags zunutze, dass für Moleküle mit abgeschlossenen Schalen die größten Störungen zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO) des einen und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) des anderen Reaktionspartners auftreten (in Radikalen ist anstelle von HOMO und LUMO das mit dem ungepaarten Elektron besetzte MO – engl. singly occupied molecular orbital, SOMO – zu berücksichtigen). Der gesamte

Orbitalterm wird dann durch den sogenannten Grenzorbitalterm angenähert, der nur die Beiträge dieser Orbitale enthält.

Unter Berücksichtigung dieser Näherungen lautet dann eine vereinfachte Form der Klopman-Salem-Gleichung:

$$\begin{split} \Delta E &\approx E_{coulomb} + E_{Grenzorb.} \\ &= \frac{Q_a Q_b}{R_{ab}} + \left(\frac{2(c_{HOMO(A),a}c_{LUMO(B),b}\beta)^2}{E_{HOMO(A)} - E_{LUMO(B)}} + \frac{2(c_{HOMO(B),a}c_{LUMO(A),b}\beta)^2}{E_{HOMO(B)} - E_{LUMO(A)}}\right) \end{split}$$

Hierbei symbolisieren die Ausdrücke $c_{HOMO(A),a}$, $c_{LUMO(B),b}$ usw. die LCAO-MO Koeffizienten am Atom a im HOMO von Molekül A bzw. am Atom b im LUMO von Molekül B, β ist das Resonanzintegral zwischen beiden Orbitalen, und $E_{HOMO(A)}$, $E_{LUMO(B)}$ usw. bezeichnen die Energien der entsprechenden Fragmentorbitale.

Obwohl die störungstheoretische Behandlung chemischer Reaktionen eine starke Vereinfachung darstellt, lassen sich mit ihrer Hilfe anschauliche Erkenntnisse ableiten, die ein qualitatives Verständnis chemischer Reaktivität fördern. Ein Beispiel hierfür ist die Möglichkeit, die Ideen des ursprünglich rein empirisch formulierten HSAB-Konzepts in die Sprache der MO-Theorie zu übersetzen. Harte (im Sinn des HSAB-Konzepts) Säuren und Basen sind demnach Spezies mit sehr großen HOMO-LUMO-Abständen, für die der Grenzorbitalterm kaum zur Wechselwirkungsenergie beiträgt. Die Molekülorbitale des Gesamtmoleküls und deren Energien entsprechen deshalb praktisch den ursprünglichen Fragmentorbitalen (Abb. 1.11, Fall (a)). Der bestimmende Einfluss auf die chemische Reaktivität wird dann durch den Coulombterm ausgeübt, weshalb man auch von einer ladungskontrollierten Reaktion spricht.



Abb. 1.11: Schematische Darstellung der Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen (a) einem harten Nukleophil A und einem harten Elektrophil B, (b) einem weichen Nukleophil A und einem weichen Elektrophil B, (c) zwischen zwei weichen Ambiphilen mit ähnlicher Elektrophilie/Nukleophilie.

Umgekehrt sind weiche Säuren und Basen Spezies mit kleinen HOMO-LUMO-Abständen, deren Wechselwirkungsenergie demzufolge durch den Grenzorbitalterm dominiert wird. Man spricht in diesem Fall von orbitalkontrollierten Reaktionen, in denen ein Produkt mit einem signifikanten kovalenten Bindungsanteil gebildet wird. Je nach Lage der Grenzorbitale werden hier zwei Fälle unterschieden:

- Die Energien der Grenzorbitale eines Reaktionspartners (A) sind signifikant höher als die des anderen (B) (Abb. 1.11, Fall (b)). Der dominierende Beitrag zur Wechselwirkungsenergie resultiert aus der Interaktion des HOMOs von A mit dem LUMO von B. A verhält sich als Nukleophil und B als Elektrophil, und der zweite Summand im Orbitalterm der vereinfachten Klopman-Salem-Gleichung kann bei der Beschreibung der Wechselwirkung vernachlässigt werden. Reaktionen dieses Typs entsprechen dem Normalfall von Lewis-Säure/Base-Reaktionen zwischen Neutralmolekülen und werden z. B. durch Umsetzungen zwischen Boranderivaten BX₃ und Aminen NR₃ bzw. Phosphanen PR₃ repräsentiert.
- Die Energien der Grenzorbitale beider Reaktionspartner unterscheiden sich nur wenig (Abb. 1.11, Fall (c)), sodass beide möglichen HOMO-LUMO-Wechselwirkungen signifikant zur Wechselwirkungsenergie beitragen. Überwiegt einer der beiden Beiträge, kann man prinzipiell immer noch zwischen Nukleophil und Elektrophil unterscheiden; besser ist aber eine Charakterisierung beider Teilchen als Ambiphile. Beispiele sind Reaktionen zwischen zwei identischen Edukten mit Lewis-amphoterem Charakter wie z. B. zwei Stannylenen SnR₂, oder die Bindung typischer σ-Donor-π-Akzeptor-Liganden (PF₃, CO) an Übergangsmetalle in niedrigen formalen Oxidationsstufen.

Die zentrale Bedeutung der Grenzorbitale kommt auch in dem von R. Hoffmann formulierten **Isolobalkonzept** zum Ausdruck (vgl. Abschn. 4.3.1.1). Danach sind zwei Moleküle oder Molekülfragmente isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, Energie, Form und elektronische Besetzung ihrer Grenzorbitale ähnlich sind; dies gilt auch dann, wenn sie strukturell völlig unterschiedlich sind wie z. B. CH₂ und Fe(CO)₄. Zueinander isolobale Moleküle besitzen häufig ähnliche Strukturen und gehen vergleichbare Reaktionen ein. Das Isolobalkonzept bietet eine Möglichkeit, solche Ähnlichkeiten dingfest zu machen und auf einen gemeinsamen Kern zurückzuführen.

Ein Nachteil der störungstheoretischen Betrachtung chemischer Reaktionen liegt darin, dass die Analyse auf ein sehr frühes Reaktionsstadium beschränkt bleibt, in dem die Wellenfunktionen der Edukte noch eine vertretbare Beschreibung des Gesamtsystems erlaubt. Da in diesem Reaktionsstadium naturgemäß noch keine substantiellen Änderungen in der räumlichen Struktur der Edukte auftreten, bleiben die mit solchen strukturellen Änderungen verbundenen energetischen Aspekte unberücksichtigt. Diese Einschränkung kann vermieden werden, wenn direkt die aus Rechnungen oder Messungen zugängliche Aktivierungsenergie ΔE^{\neq} (Differenz der Energien von Übergangszustand und Edukten) bzw. Reaktionsenergie ΔE^{R} (Differenz der Energien von Produkt und Edukten) analysiert wird. Um eine chemisch anschauliche Deutung der Resultate zu ermöglichen, wurde vorgeschlagen, die gesamte Energie ΔE^{\neq} bzw. ΔE^{R} als Summe einer Präparationsenergie (engl. "preparation energy", ΔE_{prep}) und einer Wechselwirkungsenergie (engl. "interaction energy", ΔE_{int}) zu beschreiben. Die Präparationsenergie beschreibt die Energieänderung, die aus der geometrischen Verzerrung jedes Reaktanden aus seiner Gleichgewichtsstruktur in die im Übergangszustand bzw. im Produkt vorliegende Konformation resultiert. Die Wechselwirkungsenergie enthält die aus der gegenseitigen Störung beider Reaktanden resultierenden Effekte. Sie wird in Analogie zum Klopman-Salem-Ansatz in der Regel als Summe aus Pauli-Abstoßung, Coulomb-Wechselwirkung und Orbitalwechselwirkungsbeitrag formuliert (Pauli-Abstoßung und Coulomb-Wechselwirkung werden manchmal auch als "sterische Abstoßung" zusammengefasst):

$$\Delta E^{H} = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int} = \Delta E_{prep} + (\Delta E_{Pauli} + \Delta E_{Coulomb} + \Delta E_{orbital})$$

Der Sinn einer solchen Zerlegung soll anhand eines Vergleichs der Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Bindungen in einigen Boran-Ammin-Komplexen bzw. Boran-Phosphan-Komplexen demonstriert werden. Als Maß für die Stabilität der Komplexe werden dabei die in Tab. 1.5 aufgeführten berechneten Dissoziationsenergien D₀ herangezogen, die für die Boran-Ammin-Komplexe R₃B-NH₃ in der Reihe Me₃B < Cl₃B ≪ H₃B und für die Phosphankomplexe R_3B -PH₃ in der Reihe Me₃B \approx Cl₃B \ll H₃B steigen. Auffällig ist dabei, dass die BCl₃-Komplexe deutlich niedrigere Dissoziationsenergien als die BH₃-Komplexe aufweisen, obwohl man aufgrund der Substitution durch elektronegative Halogenatome eigentlich eine hohe Lewis-Acidität des Boratoms und damit eine hohe Stabilität der Addukte erwarten sollte. Der Vergleich der Beiträge von ΔE_{int} bzw. ΔE_{prep} zur Dissoziationsenergie zeigt, dass die BCl₃-Komplexe in der Tat recht hohe Grenzorbitalbeiträge Δ*E_{int}* aufweisen, was die erwartete hohe Lewis-Acidität von BCl₃ bestätigt. Gleichzeitig ist aber für die Deformation eines planaren BCl₃-Moleküls in die im Komplex vorliegende pyramidale Konformation eine weit größere Deformationsenergie aufzubringen als bei den beiden anderen Boranen, sodass die Reaktionsenergie insgesamt geringer ausfällt. Anschaulich erweisen sich damit berechnete (oder auch experimentell messbare) Dissoziationsenergien in diesen Komplexen als schlechtes Kriterium für die Evaluierung von Lewis-Acidität. Die Übertragung dieser Analyse auf eine Reihe weiterer Boran-Amin- und Boran-Phosphan-Komplexe liefert übrigens alles in allem ein sehr uneinheitliches Bild, da sowohl Pauli-Abstoßung als auch Coulomb- und Orbitalwechselwirkung in stark schwankenden Anteilen zur gesamten Wechselwirkungsenergie beitragen.

1.2.4 Mehrzentrenbindungen

Obwohl die Annahme lokalisierter Zweizentrenbindungen eine gute Beschreibung der meisten anorganischen Molekülverbindungen liefert, existiert eine erhebliche Zahl von

	H ₃ B-NH ₃	Cl ₃ B-NH ₃	Me ₃ B-NH ₃	H ₃ B-PH ₃	Cl ₃ B-PH ₃	Me ₃ B-PH ₃
$-D_0/kJ mol^{-1}$	-133,18	-82,84	-52,97	-110,25	-9,08	-4,48
ΔE_{int} /kJ mol ⁻¹	-186,40	-172,97	-115,94	-161,42	-105,19	-61,59
$\Delta E_{prep}/\text{kJ}\text{mol}^{-1}$	53,22	89,96	64,85	51,17	96,11	57,11

Tab. 1.5: Zerlegung berechneter negativer Dissoziationsenergien $(-D_0)$ einiger Komplexe von Boranen mit NH₃ bzw. PH₃ in die Anteile Präparationsenergie (ΔE_{prep}) und Wechselwirkungsenergie (ΔE_{int}).

Fällen, in denen σ - oder π -Bindungen nicht vollständig lokalisierbar sind. Eine Beschreibung der Elektronenstruktur mithilfe lokalisierter Orbitale (LMOs) gelingt in diesen Fällen nur, wenn neben nichtbindenden Elektronenpaaren und Zweizentrenbindungen auch über drei Zentren delokalisierte LMOs (Dreizentrenorbitale) zugelassen werden. In Verbindungen mit gerader Elektronenzahl, die den Regelfall darstellen, sind solche Orbitale entweder mit zwei oder mit vier Elektronen besetzt, und man spricht dann von "2-Elektronen-3-Zentren-" bzw. "4-Elektronen-3-Zentrenbindungen" (kurz 2e-3z- und 4e-3z-Bindungen). Das Modell der 4e-3z-Bindung wurde erstmals unabhängig von R. E. Rundle und G. C. Pimentel für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse im XeF₂ entwickelt und ist deshalb auch als "Rundle-Pimentel-Modell" bekannt. Bei einer Beschreibung von Elektronenstrukturen größerer Moleküle im MO-Modell erscheint die Verwendung des Begriffs einer Dreizentrenbindung auf den ersten Blick als wenig sinnvoll, da die kanonischen MOs in der Regel über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Bei genauerem Hinsehen finden sich aber durchaus Moleküle oder Ionen, in denen einzelne kanonische Orbitale symmetriebedingt auf eine dreiatomige Einheit beschränkt sind und Charakteristika einer isolierten Dreizentrenbindung zeigen. Beispiele hierfür sind trigonal bipyramidale oder oktaedrische Moleküle des allgemeinen Typs EX₅ bzw. EX₆, in denen 3-Zentren- σ -Bindungen auftreten. Der Fall von 3-Zentren- π -Bindungen ist in vielen dreiatomigen Molekülen wie N₃, I₃, N₂O, CO₂ sowie weiteren, zu diesen Verbindungen isoelektronischen Spezies verwirklicht.

1.2.4.1 Energetische und strukturelle Aspekte von Dreizentrenbindungen

Die hypothetischen Moleküle H_3^+ und H_3^- sind die einfachsten denkbaren Modellfälle zur Erklärung der Eigenheiten von 2e-3z- bzw. 4e-3z-Bindungen. Eine Gegenüberstellung der MO-Energien für die Extremfälle einer linearen und einer trigonalen Atomanordnung (Abb. 1.12) lässt erkennen, dass für den 2e-Fall (H_3^+) die trigonal planare und für den 4e-Fall (H_3^-) die lineare Atomanordnung eine niedrigere Orbitalenergie liefert und damit energetisch begünstigt ist. Korrelationsdiagramme, in denen die Energien der MOs desselben Moleküls für verschiedene räumliche Atomanordnungen (Konformationen) miteinander verglichen werden, werden auch als Walsh-Diagramme bezeichnet. Nach einer im Wesentlichen empirisch begründeten Regel ("Walsh-Regel") ist die energieärmste Konformation generell diejenige mit der geringsten HOMO-Energie.



Abb. 1.12: Schematische Gegenüberstellung der Energieniveaus eines linearen und eines trigonalen H₃-Moleküls. Neben dem Korrelationsdiagramm sind schematische Darstellungen der MOs und die Elektronenkonfiguration für H₃⁻ bzw. H₃⁺ abgebildet [nach Albright, Burdett, Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, Wiley-VCH, 1985, S. 97].

Im Rahmen der Isolobalanalogie (s. Abschn. 4.3.1.1) können die MOs von H_3^+ und $H_3^$ als einfach zu behandelnde Prototypen der Grenzorbitale komplexerer Moleküle aufgefasst werden, deren σ -Bindungen mithilfe von p- oder sp-Hybridorbitalen anderer Atome gebildet werden. Eine gleichwertige Analyse ergibt sich auch für π -Bindungssysteme, deren p-Orbitale orthogonal zu der durch die beteiligten Atome aufgespannten Ebene bzw. Achse angeordnet sind.

2e-3z-Bindungen

Aus Populationsanalysen lässt sich entnehmen, dass in 2e-3z-Bindungen aus drei gleichen Atomen die Elektronen gleichmäßig verteilt sind. Damit sind auch die Bindungsordnungen zwischen allen drei Atomen gleich. Bei Beteiligung verschiedener Atome ist die Anordnung in einem gleichseitigen Dreieck in der Regel nicht mehr die energieärmste Konformation. Stattdessen beobachtet man eine gewinkelte Atomanordnung mit C_{2v} -Symmetrie und einem zentralen Winkel >60°. Als Folge dieser Verzerrung nimmt die Bindungsordnung zwischen den beiden äußeren Atomen ab. Das bindende 3-Zentrenorbital erfährt in diesem Fall analog zum $1\sigma_g$ -MO eines linearen Moleküls (Abb. 1.13, Fall (a)) die größte Stabilisierung, wenn das Atom mit der höchsten Elektronegativität die mittlere Position besetzt. Beispiele für solche "offenen" Dreizentrenbindungen finden sich im $B_2H_7^-$ mit einem Bindungswinkel von ca. 127° oder in durch intramolekulare Hydridbrücken stabilisierten Silylkationen:

$$H_{3}B^{-H_{B}}BH_{3}$$
 $Me_{2}Si_{H^{-}}SiMe_{2}$



Abb. 1.13: Darstellung der Änderung der Energieniveaus der MOs eines linearen A₃-Moleküls (a) bei formalem Ersatz des mittleren und (b) der äußeren A-Atome gegen elektronegativere B-Atome. Neben den ursprünglichen Energieniveaus sind die Wellenfunktionen und Symmetrierassen der entsprechenden Dreizentrenorbitale eines H₃-Moleküls schematisch dargestellt [nach Albright, Burdett, Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, Wiley-VCH, 1985, S. 85].

4e-3z-Bindungen

In Molekülen mit 4e-3z-Bindung besteht keine direkte kovalente Bindung zwischen den beiden äußeren Atomen. Dafür weisen diese negative und das zentrale Atom positive Partialladungen auf, deren Wechselwirkung eine zusätzliche elektrostatische Stabilisierung des Moleküls mit sich bringt. Das HOMO ($1\sigma_u$ -Orbital in Abb. 1.13) besteht aus einer Linearkombination der AOs der beiden Außenatome und hat nichtbindenden Charakter, da durch das mittlere Atom eine Knotenebene verläuft. Im Vergleich zu einem homoatomaren A₃-Molekül sinkt die Energie dieses MOs, wenn die Außenpositionen durch elektronegativere Atome B besetzt werden, da deren AOs eine niedrigere Energie besitzen (Abb. 1.13, Fall (b)). Nach der Walsh-Regel führt dies zu einer Stabilisierung des Gesamtmoleküls. Ungeachtet des nichtbindenden Charakters des $1\sigma_{\nu}$ -Orbitals wird durch diese Substitution auch die Bindung verstärkt. Infolge der Elektronegativitätsdifferenz zwischen zentralen und terminalen Atomen nehmen nämlich im bindenden $1\sigma_{\sigma}$ -Orbital die Koeffizienten an den äußeren Atomen zu und am zentralen Atom ab. Die damit einhergehende Erzeugung von positiven und negativen Partialladungen resultiert in einem erhöhten elektrostatischen Beitrag zur Bindung, der aus den MO-Energiediagrammen nicht unmittelbar ersichtlich ist.

Einbau eines elektronegativeren Atoms auf der zentralen Position lässt das HOMO wegen dessen Knoteneigenschaften unverändert, senkt aber die Energie des bindenden $1\sigma_g$ -Orbitals (Abb. 1.13, Fall (a)). Insgesamt ergibt sich jedoch in diesem Fall eine ungünstigere Ladungsverteilung, sodass der energetische Effekt geringer ausfällt. Als Fazit bleibt: 4e-3z-Bindungen werden generell durch eine hohe Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und terminalen Atomen stabilisiert. Die günstigste Konfiguration ist dabei diejenige, in der die elektronegativsten Atome die terminalen Positionen be-

setzen. Diese Befunde unterstreichen, dass die Bindung nicht rein kovalent ist, sondern signifikant von elektrostatischen Beiträgen profitiert. Diese Sichtweise ist gut vereinbar mit der Darstellung als Überlagerung einer ionischen und einer kovalenten Bindung ("bond/no-bond resonance") im VB-Modell:

1.2.4.2 Hyperkoordinierte Verbindungen mit 4e-3z-Bindungen

Ein konkreter und weitverbreiteter Fall für das Auftreten einer 4e-3z-Bindungssituation findet sich in Molekülen mit fünffach koordiniertem Zentralatom und trigonal-bipyramidaler Geometrie. Stabile Vertreter dieses Typs mit der Zusammensetzung [EX₅]⁻ (wie [Me₃SiF₂]⁻) bzw. EX₅ (wie Me₃PF₂, PF₅) sind für alle schweren Elemente (ab der 3. Periode) der Gruppen 14 und 15 bekannt. Die drei äquatorialen Bindungen können im Valence-Bond-Formalismus gut als lokalisierte Zweizentrenbindungen beschrieben werden. Die Wechselwirkungen mit den axialen Substituenten sind dagegen nicht lokalisierbar und müssen als 4e-3z-Bindung aufgefasst werden. Dies entspricht genau der Beschreibung, die in der organischen Chemie für den Übergangszustand einer S_{N2}-Substitution an tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatomen verwendet wird. In der Tat sind beide Fälle in ihrer elektronischen Struktur eng verwandt; der wesentliche Unterschied besteht darin, dass Moleküle mit pentakoordinierten Zentralatomen der 3. und höherer Perioden ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche einer Reaktion $X'^- + EX_4 \longrightarrow X'EX_3 + X^-$ darstellen und oft energetisch sogar stabiler als die getrennten Fragmente sind. Bei organischen Verbindungen markiert die pentakoordinierte Spezies dagegen den Punkt höchster Energie. Die Bedeutung dieser Analogie für das Verständnis chemischer Reaktivitäten von Verbindungen mit Hauptgruppenelementen wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

In vielen älteren Literaturstellen wird als Begründung für den genannten Unterschied die Erklärung angeführt, dass Elemente der 2. Periode wegen des Fehlens von d-Orbitalen nicht zur Bildung stabiler pentakoordinierter Verbindungen in der Lage sind. Dies geht aus heutiger Sicht am Kern der Sache vorbei, da auch bei den schwereren Elementen d-Orbitale kaum an der Bindung beteiligt sind. Die geringe Stabilität pentakoordinierter Verbindungen mit Elementen der 2. Periode kann vielmehr auf das Zusammenwirken mehrerer Faktoren zurückgeführt werden:

- (a) Die kleinen Atomradien von Elementen der 2. Periode bedingen deutlich k
 ürzere E-X-Abst
 ände. Dies erzwingt eine st
 ärkere gegenseitige Ann
 äherung der Substituenten und damit eine bedeutende Zunahme der Pauli-Abstoßung.
- (b) Infolge der hohen Elektronegativitäten der Elemente der 2. Periode sinkt die Elektronegativitätsdifferenz zwischen E und X. Hierdurch verringert sich der elektrostatische Beitrag zur Stabilisierung einer X–E–X-4e-3z-Bindung.

(c) Bei Bildung eines pentakoordinierten Moleküls in der Reaktion X⁻ + EX₄ → [EX₅]⁻ wird der dominierende Beitrag zum Orbitalterm durch Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Nukleophils X⁻ und dem LUMO des Elektrophils EX₄ aufgebracht. Dieses LUMO repräsentiert das σ^{*}-Orbital einer E–X-Bindung. Da Elemente der 2. Periode generell stabilere kovalente E–X-Bindungen ausbilden als Elemente höherer Perioden (Ausnahmen treten nur auf, wenn beide Atome freie Elektronenpaare tragen; vgl. Abschn. 1.2.1), liegen die Energien der σ^{*}-Orbitale hier bei merklich höheren Energien als in Verbindungen mit schwereren Elementen. Verbindungen EX₄ mit Zentralatomen aus der 2. Periode sind damit prinzipiell schwächere Elektrophile als ihre höheren Homologen.

Berücksichtigt man, dass die axiale 4e-3z-Bindung eines pentakoordinierten Moleküls als Überlagerung einer kovalenten und einer ionischen Bindung dargestellt werden kann (vgl. Abschn. 1.2.4.1), so überschreitet die Valenz am Zentralatom nicht die Zahl vier.

Am Beispiel eines hypothetischen Moleküls EH₆ lässt sich verdeutlichen, dass Gleiches auch für Moleküle mit oktaedrisch koordiniertem Zentralatom gilt. Die kanonischen MOs können in diesem Fall leicht aus den Valenz-AOs des Zentralatoms E und symmetrieadaptierten Linearkombinationen von Wasserstoff-AOs erzeugt werden (Abb. 1.14). Die Wechselwirkung des Valenz-s-Orbitals von E mit der totalsymmetrischen Linearkombination der AOs der H-Atome liefert dabei je ein stark bindendes $(1a_{1g})$ und ein antibindendes Orbital ($2a_{1g}$), und die drei p-Orbitale von E überlappen mit entsprechenden Substituenten-AOs zu je einem bindenden $(1t_{1\nu})$ und einem antibindenden $(2t_{1\nu})$ dreifach entarteten MO. Die beiden restlichen Linearkombinationen von H-Atom-AOs bilden ein entartetes eg-Orbital, das nicht mit einem AO passender Symmetrie auf dem Zentralatom kombiniert werden kann und ausschließlich auf den H-Atomen lokalisiert ist. Bei Besetzung aller bindenden und nichtbindenden MOs nimmt das gesamte Molekül insgesamt 12 Elektronen auf. Hiervon besetzen 8 Elektronen bindende MOs, von denen die drei Komponenten des 1t_{1u}-Orbitals bindende Orbitale von Dreizentrenbindungen wie im H₃⁻ darstellen. Die vier Elektronen im e_g-Orbital liefern keinen kovalenten Bindungsbeitrag, erhöhen aber die negative Ladung auf den äußeren Atomen und tragen so zur elektrostatischen Stabilisierung bei. Im Valence-bond-Bild wird dieselbe Bindungssituation durch eine Überlagerung entarteter mesomerer Grenzformeln dargestellt, in denen jeweils vier kovalente und zwei ionische Wechselwirkungen zwischen den sechs Liganden permutiert werden.

Diese Situation wird nicht grundlegend verändert, wenn die Beteiligung von d-Orbitalen auf dem Zentralatom zugelassen wird. Die Mischung des e_g -Satzes dieser d-Orbitale mit dem ligandenzentrierten Orbital gleicher Symmetrie könnte zwar wie in Übergangsmetallkomplexen (vgl. Abb. 3.25) prinzipiell zwei weitere MOs mit kovalenten E–H-Bindungsanteilen liefern. Dem steht jedoch entgegen, dass die *n*d-Orbitale von Hauptgruppenelementen nicht wie die (*n*-1)d-Orbitale von Übergangselementen geringere Energien als die *n*s- und *n*p-Valenzorbitale besitzen, sondern energetisch deutlich



Abb. 1.14: Schematische Darstellung der Konstruktion der MOs eines oktaedrischen AH₆-Moleküls aus den AOs von E und H₆. [nach Albright, Burdett, Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, Wiley-VCH, 1985, S. 259/260].

höher liegen. Dies lässt erwarten, dass Wechselwirkungen mit Wasserstoff-AOs äußerst gering bleiben und die resultierenden MOs nach wie vor als nahezu reine Ligandenorbitale (vgl. Fall (a) in Abb. 1.11) zu beschreiben sind, die nicht nennenswert zur Bindung beitragen. Auch wenn das genaue Ausmaß einer möglichen d-Orbitalbeteiligung immer noch Gegenstand von Diskussionen ist, deuten viele theoretisch und experimentell untermauerte Untersuchungen darauf hin, dass das Modell semipolarer 4e-3z-Bindungen mit Überlagerung kovalenter und ionischer Bindungsanteile die gegenwärtig am besten passende Beschreibung von Molekülen oder Ionen mit fünf- und sechsfach koordinierten Hauptgruppenelementen liefert. Da das Zentralatom hierbei nie mehr als vier kovalente Bindungen ausbildet, sind diese Spezies als hyperkoordiniert, nicht aber als hypervalent aufzufassen.

Bei Vernachlässigung von π -Wechselwirkungen zwischen Zentralatom und zusätzlichen freien Elektronenpaaren an den terminalen Atomen (eine Betrachtung unter Berücksichtigung solcher Wechselwirkungen ist für Übergangsmetallkomplexe von Bedeutung und wird in Abschn. 3.9.8 besprochen) bietet das diskutierte Modell eine gute Beschreibung von Halogenverbindungen mit oktaedrisch koordiniertem Zentralatom und 12 σ -Bindungselektronen wie SiF²₆, PF⁻₆, SF⁻₆ oder BrF⁺₆ und deren schweren Homologen und Derivaten. Bei oktaedrisch aufgebauten Spezies der Zusammensetzung EX₆ mit 14 σ -Bindungselektronen (z. B. bei SbCl³⁻₆, ClF⁻₆, BrF⁻₆) ist zusätzlich das antibindende 2 a_{1g} -Orbital (vgl. Abb. 1.14) besetzt. Hierdurch wird der aus der Besetzung des $1a_{1g}$ -Orbitals resultierende Bindungsbeitrag kompensiert, und die kovalente Bindungsordnung sinkt auf drei.

Die für einige Moleküle (z. B. gasförmiges XeF₆ und IF₆) beobachtete starke Abweichung von der regulären Oktaedergeometrie kann auf einen Effekt zurückgeführt werden, der manchmal auch als Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung bezeichnet wird und auch in Übergangsmetallkomplexen von Bedeutung ist (vgl. Abschn. 3.9.8). Ausgangspunkt ist, dass HOMO ($2a_{1\sigma}$ -Orbital) und LUMO ($2t_{1\nu}$ -Orbital) in der oktaedrischen Struktur nur durch eine relativ kleine Energielücke getrennt sind, eine zur Absenkung des HOMO unter Energiegewinn führende Mischung beider Grenzorbitale aber aufgrund deren unterschiedlicher Symmetrie verboten ist. Durch die Verzerrung der Struktur wird die Molekülsymmetrie soweit erniedrigt, dass die Unterschiede in der Symmetrie der Grenzorbitale aufgehoben werden und deren Mischung und die dadurch bedingte energetische Stabilisierung symmetrieerlaubt werden. Im gasförmigen XeF₆ erfolgt die notwendige Verzerrung durch eine starke Aufweitung einer Oktaederfläche unter Symmetrieerniedrigung nach C_{3v}. Quantenchemische Rechnungen geben im Bereich der aufgeweiteten Oktaederfläche Hinweise auf eine lokale Konzentration von Elektronendichte, die als nichtbindendes Elektronenpaar interpretiert werden kann. Im Rahmen des VSEPR-Modells kann XeF₆ damit als Ψ -heptakoordinierte Spezies beschrieben werden, deren Zentralatom von sechs Liganden und einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar in einer überkappt oktaedrischen Anordnung umgeben wird (Abb. 1.15b). Da das ursprüngliche Oktaeder vier C₃-Achsen besitzt, können durch seine Deformation prinzipiell vier unterscheidbare Moleküle mit C_{3v}-symmetrischer Struktur erzeugt werden, die sich dynamisch leicht ineinander umwandeln. Gasförmiges XeF₆ besitzt deshalb eine fluktuierende Molekülstruktur.

Dass die durch den Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung bedingte Symmetrieerniedrigung ganz ausbleiben kann (vgl. die regulär oktaedrische Geometrie von SbCl₆³⁻ oder ClF₆⁻, Abb. 1.15a) oder dass in einigen Fällen (z. B. EX₆²⁻, E = Se, Te; X = Cl, Br, I) je nach Gegenion entweder regulär oktaedrische oder verzerrte Strukturen gefunden werden, ist auf eine subtile Balance mehrerer Einflüsse (u. a. Pauli-Abstoßung, Elektronenkorrelation und relativistische Effekte) zurückzuführen und kann nicht in einfacher Weise allgemeingültig erklärt werden. In Spezies, in denen wie in SbCl₆³⁻ oder ClF₆⁻ ein kleines Zentralatom von relativ großen Liganden umgeben wird, ist die Minimierung der Pauli-Abstoßung zwischen den Liganden untereinander auf jeden Fall ein bestimmender Faktor.

Die Beschreibung der axialen Bindung eines trigonal-bipyramidalen Moleküls als semipolare 4e-3z-Bindung ermöglicht auch ein fundiertes Verständnis struktureller Aspekte heteroleptisch substituierter Verbindungen. Dies soll anhand der unterschiedlichen Molekülstrukturen kristalliner Dihalogenotriphenylphosphorane Ph₃PX₂ illustriert werden. Wie in Abb. 1.16 dargestellt ist, bildet Ph₃PF₂ ein trigonal bipyramidales Molekül mit axialer F–P–F-Einheit. Das homologe Ph₃PCl₂ kristallisiert in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel entweder gleichfalls als Molekül mit einem trigonal-bipyramidalen Phosphoratom, oder alternativ als Ionenpaar [ClPPh₃]Cl. Die



Abb. 1.15: Schematische Darstellung von EX₆-Molekülen mit 14 Valenzelektronen (a) mit oktaedrischer Geometrie und einem freien Elektronenpaar am Zentralatom, das ein stereochemisch nicht aktives $2a_{1g}$ Orbital besetzt; (b) mit C_{3v} -symmetrischer, Ψ -heptakoordinierter Struktur und einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar am Zentralatom. Die Striche zwischen E und X stellen keine kovalenten Bindungen dar, sondern verdeutlichen nur die räumliche Anordnung der Liganden.



Abb. 1.16: Darstellung der Molekülstrukturen von (a) Ph_3PF_2 , (b) aus Diethylether kristallisiertem Ph_3PCl_2 , (c) der Hälfte einer $[Ph_3PCl \cdots CI \cdots CIPPh_3]^-$ -Einheit von aus CH_2Cl_2 kristallisiertem Ph_3PCl_2 und (d) Ph_3PI_2 . Die nicht abgebildete Struktur von Ph_3PBr_2 entspricht der von Ph_3PI_2 .

Strukturen von Ph_3PBr_2 und Ph_3PI_2 können als Charge-Transfer-Komplexe mit einem Halogen als Zentralatom interpretiert werden. Der Wechsel zwischen den einzelnen Strukturmotiven lässt sich als Folge der unterschiedlichen Stabilität der axialen 4e-3z-Wechselwirkung verstehen: Die stabilste Struktur resultiert immer dann, wenn elektronegative und wenig sperrige Substituenten axiale Positionen besetzen können, da dies sowohl die beste elektrostatische Stabilisierung der 4e-3z-Bindung als auch die geringste Abstoßung zwischen den Substituenten gewährleistet. Demzufolge besitzen in Ph_3PF_2 und Ph_3PCl_2 die Halogenatome eine deutlich größere Präferenz für die axialen Positionen als die Phenylsubstituenten, da sie kleiner sind und eine negative Ladung besser stabilisieren. Die Konkurrenz der pentakoordinierten Struktur von Ph_3PCl_2 mit einem sterisch weniger gehinderten Ionenpaar und schließlich der Wechsel des Zentralatoms vom Phosphor (für X = F, Cl) zum Halogen (für X = Br, I) können dadurch erklärt werden, dass die X–P–X-Einheit mit sinkender Elektronegativitätsdifferenz und ungünstigeren Radienverhältnissen zwischen Phosphor und Halogen zunehmend an Stabilität verliert.

1.2.4.3 Elektronenmangelverbindungen und 2e-3z-Bindungen

Das am häufigsten diskutierte Lehrbuchbeispiel für Elektronenmangelverbindungen mit 2e-3z-Bindungen ist das Diboran B₂H₆. Die elektronische Struktur dieses Moleküls

wird nach Lokalisierung der kanonischen MOs durch vier 2e-2z-Bindungen in den terminalen BH₂-Einheiten und zwei zentrale 2e-3z-BHB-Bindungen beschrieben. Eine detaillierte Diskussion dieser Bindungssituation und die Konstruktion der MOs aus Atomorbitalen soll hier nicht wiederholt werden; es ist allerdings interessant, alternativ die Bildung dieses Moleküls aus zwei planaren BH₃-Fragmenten etwas eingehender zu beleuchten.

Geht man davon aus, dass die stabilste Anordnung zweier monomerer BH₃-Einheiten im Anfangsstadium einer Reaktion durch die Maximierung der HOMO-LUMO-Wechselwirkungen gegeben ist, dann resultiert die in Abb. 1.17 dargestellte Anordnung, die im weiteren Reaktionsverlauf unter Pyramidalisierung der beiden BH₃-Einheiten in die Gleichgewichtsstruktur übergeht. Die Wechselwirkung zwischen beiden Fragmenten kann als doppelte Lewis-Säure/Base-Reaktion zwischen zwei Elektronenpaaren von B–H- σ -Bindungen (Lewis-Donor) und zwei leeren Bor-p-Orbitalen (Lewis-Akzeptor) interpretiert werden.



Abb. 1.17: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenpaar einer σ -Bindung und dem leeren Orbital eines elektrophilen Zentrums in (a) B_2H_6 , (b) $B_2H_7^-$, (c) (Me₃NBH₃)W(CO)₅, (d) Al(BH₄)₃.

Das Anion $B_2H_7^-$ unterscheidet sich von B_2H_6 nur dadurch, dass hier zwei terminale BH_3 -Einheiten mit je *drei* lokalisierten 2e-2z-Bindungen über *eine* zentrale 2e-3z-BHB-Bindung verbunden werden. Auch hier kann die Bildung des Moleküls durch eine einfache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem besetzten HOMO (B–H- σ bindendes Orbital) eines BH_4^- und dem unbesetzten LUMO (Bor-p-Orbital) eines BH_3^- Fragments versinnbildlicht werden.

Die Interpretation einer 2e-3z-Bindung als Donor-Akzeptor-Komplex einer Lewis-Säure mit einer σ -Bindung mag zunächst willkürlich erscheinen. Ihre Nützlichkeit erschließt sich aber dadurch, dass unter diesem Blickwinkel eine enge Verwandtschaft der Borane mit weiteren Verbindungstypen hervortritt, die abgesehen von ihrer niedrigeren Symmetrie als isolobal zu B₂H₆ oder B₂H₇⁻ anzusehen sind. Beispiele dafür sind Übergangsmetallkomplexe von Amin-Boranen R₃N–BH₃ bzw. Phosphan-Boranen R₃P–BH₃, in denen die Bindung der Liganden durch die Koordination einer B–H- σ -Bindung an das Metallzentrum erfolgt. Ebenso kann die η^2 -Koordination der Boranatliganden in Komplexen wie Al[BH₄]₃ unter Zuhilfenahme polarer Al–H–B 2e-3z-Bindungen beschrieben werden. Formal stellen die agostischen Wechselwirkungen zwischen C–H- oder Si–H-σ-Bindungen und einem elektrophilen Metallzentrum ebenfalls polare 2e-3z-Bindungen dar (Abschn. 4.3.5). Das Gleiche gilt für die C–H···M-Wechselwirkungen in σ-Komplexen von Alkanen, die eine wichtige Rolle als Intermediate in CH-Aktivierungsprozessen spielen.

1.2.5 Reaktionsmechanismen

Das unterschiedliche Vermögen von Elementen der zweiten und höherer Perioden zur Stabilisierung hyperkoordinierter Verbindungen steuert nicht nur die Strukturen stabiler Verbindungen dieser Elemente, sondern beeinflusst auch deren Reaktionsverhalten. Zur Diskussion dieser Unterschiede erscheint eine Gegenüberstellung der theoretisch und experimentell eingehend erforschten Mechanismen nukleophiler Substitutionsreaktionen an tetraedrisch koordinierten Kohlenstoff- bzw. Siliciumzentren geeignet.

Nukleophile Substitutionen am Kohlenstoff erfolgen in der Regel als S_{N2} -Reaktion unter Konfigurationsinversion am Kohlenstoffatom; geeignete Substrate reagieren auch unter Racemisierung nach einem S_{N1}-Mechanismus. Bei den über einen pentakoordinierten Übergangszustand ablaufenden S_{N2}-Reaktionen erfolgen Knüpfung und Bruch der beiden an der Reaktion beteiligten Bindungen mehr oder weniger simultan. S_{N1} -Reaktionen folgen einem dissoziativen Mechanismus unter Beteiligung koordinativ ungesättigter Zwischenstufen. Im Unterschied zu diesem Szenario verlaufen alle bekannten Substitutionen an tetraedrisch koordinierten Siliciumatomen entweder als S_{N2}-Prozess oder nach assoziativen Reaktionsmechanismen; dissoziative Prozesse konnten bislang nicht nachgewiesen werden. Bei der Substitution nach einem assoziativen Mechanismus wird die Bindung zum eintretenden Substituenten vor dem Austritt der Abgangsgruppe gebildet, und bei der Reaktion treten damit hyperkoordinierte Intermediate mit endlichen Lebensdauern auf. Nach theoretischen Studien wird der Ausschlag in die eine oder andere Richtung entscheidend von sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten bestimmt: Hohe sterische Wechselwirkung bzw. Pauli-Abstoßung destabilisiert ein pentakoordiniertes Intermediat und fördern einen Übergang von einem assoziativen zu einem echten S_{N2}-Mechanismus.

Stereochemisch sind Substitutionen am Silicium bemerkenswert, da sie je nach Substrat und Reaktionsbedingungen unter Inversion, Retention oder Racemisierung der Konfiguration am Siliciumatom ablaufen können. Eine allgemein akzeptierte mechanistische Erklärung für nukleophile Substitutionen unter Retention beruht darauf, dass wenig elektronegative Abgangsgruppen Y bei Koordination eines Nukleophils an ein Silan keine stark ausgeprägte **Apikophilie** (= Präferenz für die Besetzung einer axialen Position in einem trigonal-pyramidalen Koordinationspolyeder) zeigen. Diese Gruppen nehmen daher in dem pentakoordinierten Intermediat zunächst eine äquatoriale Position ein. Ein Austritt dieser Gruppe kann erst nach einer Pseudorotation erfolgen, bei der die Abgangsgruppe Y und der vorher in der apikalen Position befindliche Substituent R^2 die Plätze tauschen (Abb. 1.18). Die nachfolgende Eliminierung der Abgangsgruppe Y erfolgt nun unter Retention der Konfiguration auf derselben Seite des Moleküls, auf der der ursprüngliche Angriff des Nukleophils stattfand. Abspaltung eines elektronegativen, apikophilen Substituenten kann dagegen ohne Pseudorotation unter Inversion der Konfiguration stattfinden.



Abb. 1.18: Assoziativer Mechanismus der nukleophilen Substitution an einem tetraedrisch koordinierten Siliciumatom [nach Brook, Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry, 2000, 124].

Die Apikophilie von Substituenten hängt in komplexer Weise von mehreren Parametern ab. Hohe Apikophilie wird in der Regel durch eine hohe Elektronegativität gefördert. Großer sterischer Anspruch und gutes π -Donorvermögen verringern dagegen die Apikophilie. In Substitutionsreaktionen spielt neben der Elektronegativität aber auch die Polarisierbarkeit einer Abgangsgruppe eine Rolle. Hohe Polarisierbarkeit führt ebenfalls zur Erhöhung der Apikophilie. Demzufolge ist die beobachtete Konfiguration von Substitutionsprodukten und damit die effektive Apikophilie der Abgangsgruppe nicht mehr allein durch Trends von Elektronegativitäten zu erklären:

Nukleofuger Charakter von Abgangsgruppen	$Br \approx Cl > SR \approx F > OMe > C(sp_2) > H$
bei nukleophilen Substitutionen am Si	
Stereochemischer Verlauf der Reaktion	Inversion —> Retention

Eine weitere Komplikation ergibt sich bei Substitutionsreaktionen mit anionischen Nukleophilen wie Alkoholaten oder Amiden, da in diesen Fällen die Polarisierbarkeit zusätzlich durch Ionenpaarbildung mit dem Metallion beeinflusst werden kann.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenart von Substitutionsreaktionen am Silicium ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten durch katalytische Mengen sogenannter "silaphiler" Reagenzien signifikant erhöht werden können. Wirksame silaphile Reagenzien oder Katalysatoren sind neutrale oder anionische Lewis-Basen wie z. B. $(Me_2N)_3P=O$ [Hexamethylphosphorsäuretriamid, HMPA], Ph₃P=O, 4-Dimethylaminopyridin [DMAP], Imidazol, N-Methylimidazol, DMF, DMSO, Carboxylate und insbesondere Fluoridionen, die stabile Lewis-Säure/Base-Komplexe mit tetraedrischen Siliciumverbindungen ausbilden. Mechanistisch basiert die Wirkung dieser Katalysatoren darauf, dass die als Intermediate in Substitutionsreaktionen auftretenden pentakoordinierten Silikate in der Regel leichter nukleophil angreifbar sind als die Edukte und mit Nukleophilen weiter zu hexakoordinierten Komplexen reagieren. Eine Substitution verläuft dann so, dass das 36 — D. Gudat

Substrat zunächst schnell mit dem silaphilen Katalysator (Nu⁻) zu einem pentakoordinierten Silikat **A** und dann langsamer mit dem eigentlichen Nukleophil (Nu[']) zu einem hexakoordinierten Komplex **B** reagiert (Abb. 1.19). Die Produktbildung durch Eliminierung des ursprünglichen Substituenten X und des Katalysators erfolgt in der Regel unter Retention. Tritt als Konkurrenzreaktion zur Bildung von **B** aber auch die Reaktion von **A** mit einem zweiten Molekül des Katalysators in Erscheinung, entsteht ein achirales hexakoordiniertes Intermediat **C**, dessen weitere Umsetzung schließlich naturgemäß ein racemisches Produkt liefert. Da parallel auch noch die unkatalysierte Substitution ablaufen kann, wird die Stereochemie des gebildeten Endproduktes demzufolge letztendlich durch die relativen Geschwindigkeiten aller drei Reaktionskanäle bestimmt.



Abb. 1.19: Verlauf nukleophiler Substitutionsreaktionen tetrakoordinierter Siliciumverbindungen unter Beteiligung eines "silaphilen" Katalysators Nu⁻ [nach Brook, Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry, 2000, 135]. Bei der Umsetzung von **C** entstehendes *rac*-R¹R²R³Si-Nu reagiert mit Nu'⁻ weiter zu einem racemischen Substitutionsprodukt R¹R²R³Si-Nu'.

1.2.6 Kinetische Stabilisierung

Viele anorganische Molekülverbindungen sind metastabil und können nur als isolierbare Spezies erhalten werden, wenn es gelingt, Folgereaktionen erfolgreich zu unterdrücken. Obwohl dies prinzipiell auch für die meisten organischen Verbindungen gilt, wird die Situation bei Verbindungen mit schwereren Hauptgruppenelementen zusätzlich durch spezielle Randbedingungen erschwert. Zur Illustration dieser Problematik soll der Hintergrund der in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts von Pitzer und Mulliken erstmals formulierten "Doppelbindungsregel" etwas näher beleuchtet werden. Nach dieser Regel sind Elemente der 3. und höherer Perioden im Gegensatz zu Elementen der 2. Periode nicht in der Lage, stabile Doppelbindungssysteme durch Überlappung von p-Orbitalen (sogenannte p_{π} - p_{π} -Doppelbindungen) zu bilden. Als mögliche Ursache für die Gültigkeit dieser Hypothese lassen sich zwei grundlegende Unterschiede zwischen Mehrfachbindungssystemen mit Elementen der 2. bzw. höherer Perioden anführen:

(a) Vergleicht man die σ - und π -Bindungsinkremente in Tab. 1.6, so ist eine Doppelbindung zwischen zwei Elementen der 2. Periode energetisch günstiger oder nur wenig ungünstiger als die Bildung von zwei Einfachbindungen. Bei den schwereren Elementen sind dagegen zwei Einfachbindungen gegenüber einer Doppelbindung energetisch deutlich bevorzugt. Als Folge dieses Effekts ist die thermodynamische Triebkraft von Reaktionen wie (Cyclo-)Additionen oder Polymerisationen, in denen eine Doppelbindung in zwei Einfachbindungen umgewandelt wird, für Verbindungen von Elementen höherer Perioden deutlich größer als für Verbindungen der Elemente der 2. Periode.

penelementen [nach W. Kutzelnigg, <i>Angew. Chem.</i> 1984 , <i>96</i> , 262].					
СС	NN	00	CN	CO	NO
335/293	159/394	147/348	293/272	335/377	188/368
SiSi	PP	SS	SiC	PC	SC

301/138

419/167

SiO

268/201

335/151

PO

281/264

272/251

SO

268/155

209/126

SeSe

193/117

163/109

GeGe

201/142

176/121

AsAs

Tab. 1.6: Bindungsinkremente (in kJ mol ^{–1}) für σ/π -Bindungen zwischen verschiedenen Hauptgrup-
penelementen [nach W. Kutzelnigg, Angew	и. Chem. 1984 , 96, 262].

(b) Obwohl auch CC-Doppelbindungen thermodynamisch instabil gegenüber (Cyclo-)-Addition oder Polymerisation sind, verlaufen solche Reaktionen über beträchtliche Aktivierungsbarrieren und unterliegen deshalb einer starken kinetischen Hemmung. Die Aktivierungsenergien für Reaktionen von Mehrfachbindungssystemen mit schweren Elementen sind dagegen deutlich niedriger. Dies ist im Wesentlichen durch zwei Effekte bedingt. Zum einen sinkt aufgrund der größeren Atomradien die sterische Hinderung im Übergangszustand. Zum anderen bedingen die geringere π -Bindungsenergie und die daraus resultierende Verkleinerung der HOMO-LUMO-Energielücke eine starke Absenkung der Energien der π^* -Orbitale und damit eine signifikante Erhöhung der Elektrophilie der π -Bindungen. Dieser Effekt beschleunigt nicht nur Reaktionen mit Nukleophilen (dies ist der Grund für die hohe Hydrolyseempfindlichkeit vieler anorganischer Mehrfachbindungen!), sondern auch die thermisch induzierte Dimerisation durch [2 + 2]-Cycloaddition. Diese Reaktion ist orbitalsymmetrieverboten und daher mit einer erheblichen Aktivierungsenergie behaftet, deren Betrag allerdings mit abnehmender HOMO-LUMO-Energielücke sinkt. Demzufolge erfordern [2 + 2]-Cycloadditionen von Alkenen mit großen HOMO-LUMO-Energielücken in der Regel drastische Reaktionsbedingungen, während π -Bindungen mit schweren Elementen oft schon bei Raumtemperatur oder darunter mit hoher Geschwindigkeit reagieren.

Aus dieser Betrachtung wird klar, dass Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen nur isolierbar sind, wenn ihre Synthese bei so tiefen Temperaturen abläuft, dass Folgereaktionen unterdrückt werden können, oder wenn die Aktivierungsbarrieren für Folgereaktionen durch geeignete Randbedingungen entsprechend erhöht und ihre Geschwindigkeiten verlangsamt werden. Eine solche **kinetische Stabilisierung** kann im Prinzip dadurch erfolgen, dass der Grundzustand gegenüber dem Übergangszustand stabilisiert oder umgekehrt der Übergangszustand destabilisiert wird.

Während die Stabilisierung des Grundzustands oft durch Bildung elektronisch delokalisierter Systeme (z. B. konjugierte oder aromatische π -Systeme) gelingt, ist als Rezept zur Destabilisierung des Übergangszustands heute die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten etabliert. Die Wirksamkeit dieses Ansatzes beruht wesentlich darauf, dass Reaktionen von Verbindungen mit schweren Hauptgruppenelementen bevorzugt über S_{N2} -artige oder assoziative Mechanismen verlaufen. Da sich im Verlauf solcher Reaktionen die Koordinationszahl der reaktiven Zentren erhöht, wirkt sich eine Erhöhung der Pauli-Abstoßung durch ungünstige Wechselwirkungen zwischen sperrigen Substituenten im Übergangszustand viel stärker aus als im Grundzustand. Eine genauere Analyse macht klar, dass zu der daraus resultierenden Reaktionshemmung zwei wesentliche Effekte beitragen:

- die erhöhte intermolekulare Pauli-Abstoßung großer Substituenten in verschiedenen Reaktanden und
- die Erhöhung der für die geometrische Deformation des Edukts notwendige Präparationsenergie durch erhöhte *intra*molekulare Pauli-Abstoßung zwischen großen Substituenten *im selben* Reaktanden.

Der zweite Effekt hat zur Folge, dass die kinetische Stabilisierung auch bei Umsetzungen mit sterisch wenig anspruchsvollen Substraten wirksam sein kann, wenn diese zu einer energetisch ungünstigen Konformationsänderung im Edukt führen. Bleibt die ungünstige Konformation im Reaktionsverlauf erhalten, wird neben dem Übergangszustand auch das Produkt gegenüber den Edukten energetisch destabilisiert. Der Einfluss sterisch anspruchsvoller Substituenten beruht dann nicht mehr auf einem rein kinetischen Effekt, sondern induziert eine Verschiebung des thermodynamischen Reaktionsgleichgewichts auf die Seite der Edukte (Abb. 1.20).

Da die am Beispiel von Mehrfachbindungssystemen entwickelten Argumente auch für andere Verbindungstypen gelten, ist das Prinzip der kinetischen Stabilisierung viel allgemeinerer Natur und bildet heute einen essentiellen Bestandteil erfolgreicher Synthesestrategien vieler anorganischer Molekülverbindungen. Einige in der Praxis häufig und unabhängig vom Verbindungstyp zur kinetischen Stabilisierung eingesetzte Substituenten sind in Abb. 1.21 aufgeführt. In Bezug auf die molekulare Struktur dieser Reste



Reaktionskoordinate

Abb. 1.20: Schematische Darstellung der Beeinflussung des Energieprofils der [2 + 2]-Cyclodimerisierung eines disubstituierten E=E-Doppelbindungssystems durch kinetische Stabilisierung. Mit steigendem Raumbedarf der Substituenten R zunehmende intra- und intermolekulare sterische Wechselwirkungen induzieren eine energetische Destabilisierung sowohl des Übergangszustands als auch der Produkte gegenüber den Edukten. Dies bedingt sowohl eine Verlangsamung der Reaktion (Erhöhung der Aktivierungsbarriere) als auch eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die linke Seite, die eine mit steigender Substituentengröße zunehmende Stabilität der Doppelbindung gegenüber Cyclodimerisierung impliziert.

lassen sich mehrere Klassen unterscheiden. Stark verzweigte Alkyl- oder Silylreste gewinnen ihre Sperrigkeit durch die Substitution eines tetraedrischen Kohlenstoff- oder Siliciumatoms mit raumfüllenden Methyl- oder besser tert-Butyl- bzw. Trimethylsilyleinheiten. Als sperrige Arylsubstituenten werden 2,6-di- oder 2,4,6-trialkylierte Phenylreste sowie *m*-Terphenylgruppen eingesetzt, in denen vor allem die Substituenten in 2,6-Position zur sterischen Abschirmung eines benachbarten Zentralatoms beitragen. In sterisch anspruchsvoll substituierten Amido- und Alkoxy- bzw. Phenoxy-Gruppen können Raumerfüllung wie auch elektronische Eigenschaften (π -Donorcharakter) durch periphere Substituenten modifiziert werden. Besonders zur Stabilisierung koordinativ ungesättigter Zentralatome geeignet sind zweizähnige β -Ketiminato- und Amidinatogruppen, die als Chelatligand fungieren können (s. Abschn. 1.4.1).



Abb. 1.21: Darstellung wichtiger Typen raumerfüllender Substituenten zur kinetischen Stabilisierung reaktiver anorganischer Molekülverbindungen.

Dass die erfolgreiche kinetische Stabilisierung einer reaktiven Spezies eines sorgfältigen Designs raumerfüllender Substituenten bedarf, soll abschließend an einem Beispiel aus der Chemie von Silabenzolen veranschaulicht werden:



Das 1-tert-Butyl-2,4,6-tris-(trimethylsilyl)-silabenzol wurde als erstes außerhalb einer Argon-Matrix existentes Silabenzol beschrieben, ist aber bei Temperaturen oberhalb etwa 90 K thermolabil. Die rechts dargestellte monosubstituierte Verbindung ist dagegen bei Raumtemperatur isolierbar. Eine mögliche Erklärung für den deutlichen Stabilitätsunterschied bietet die unterschiedliche Form der abschirmenden Substituenten. In einem Fall schützt ein einziger sperriger Substituent das hoch elektrophile Siliciumatom oberhalb und unterhalb der Ringebene gegen den Angriff von Nukleophilen. Im anderen Fall schirmen mehrere raumerfüllende Substituenten das π -Elektronensystem zwar gut von der Seite, aber weniger gut von oben oder unten ab; darüber hinaus dürften sterische Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Alkyl- und Silylgruppen zu einer Verzerrung der planaren Struktur des Rings und damit im Prinzip zu einer Destabilisierung des molekularen Grundzustands beitragen.

1.2.7 Moleküle mit geometrisch beschränkter Struktur

Der Einsatz sperriger Substituenten zur kinetischen Stabilisierung erschwert nicht nur die Annäherung von Reaktanden an ein reaktives Zentrum in einem Molekül, sondern induziert oft auch geometrische Verzerrungen von dessen Koordinationsgeometrie. Wie das zuvor diskutierte thermolabile Silabenzol zeigt, kann dies eine erhöhte oder von üblichen Verhaltensmustern abweichende Reaktivität auslösen, die der eigentlich beabsichtigten Unterbindung von Folgereaktionen entgegenwirkt. Da geometrische Deformationen regulärer Molekülstrukturen auch anders als durch sterische Überladung erreichbar sind, ist der Einfluss von Strukturanomalien auf das chemische Verhalten von weitreichenderer Bedeutung. Dies soll im Folgenden für Moleküle mit (poly-)cyclischen Gerüststrukturen etwas näher beleuchtet werden.

Ringe aus kovalenten Bindungen sind ein häufig auftretendes Strukturelement in der Molekülchemie. In vielen Fällen bestehen in der Koordinationsumgebung individueller Ringatome und der Energetik und Reaktivität des Gesamtmoleküls kaum Unterschiede zu acyclischen Molekülen. Solche Ringe werden als "spannungsfrei" bezeichnet. Andere Verhältnisse finden sich in kleinen Ringen (vor allem Dreiringen) und in manchen bi- und polycyclischen Gerüsten. Die durch die Gerüsttopologie vorgegebenen geometrischen Beschränkungen erzwingen hier Bindungs- oder Torsionswinkel, die deutlich von denen in spannungsfreien Strukturen abweichen und die Koordinationssphäre der Ringatome fühlbar verzerren können. Die dafür aufzuwendende Präparationsenergie (s. Abschn. 1.2.3) wird oft als Winkelspannung, Torsionsspannung oder – bezogen auf die gesamte (poly-)cyclische Struktur – Ringspannung bezeichnet und kann aus quantenchemischen Modellrechnungen abgeschätzt werden. Ausgehend von der Vorstellung, dass ein gespanntes Bindungsgerüst letztendlich eine durch geometrische Beschränkungen fixierte, energetisch ungünstige molekulare Konformation repräsentiert, wird in der Literatur auch von Molekülen mit entatischer (d. h. an die topologischen Bedingungen angepasster) Geometrie oder (durch die Topologie) geometrisch beschränkte Moleküle ("geometrically constrained molecules") gesprochen.

Anschaulich kann jede Art von konformativer Spannung darauf zurückgeführt werden, dass Abweichungen von einer spannungsfreien Idealkonformation an einem Atom einerseits die Überlappung von Atomorbitalen bei der Bildung kovalenter Bindungen zu Nachbaratomen beeinträchtigen und andererseits zusätzliche ungünstige sterische Wechselwirkungen induzieren. Wie das in Abb. 1.22 dargestellte Walsh-Diagramm verdeutlicht, sind diese Effekte mit einer Destabilisierung der bindenden LMOs assoziiert, die als Schwächung der jeweiligen Bindungen interpretiert werden kann und entscheidend zu einer Erhöhung der potentiellen Energie des Gesamtmoleküls beiträgt. Wird die geometrische Verzerrung im Verlauf einer chemischen Reaktion wieder abgebaut, liefert die dabei erfolgende Freisetzung der gespeicherten Spannungsenergie eine zusätzliche Triebkraft für die Bildung der Reaktionsprodukte. Charakteristische Beispiele hierfür sind Ringerweiterungs- und Ringöffnungsreaktionen von Verbindungen mit dreigliedrigen Ringen, deren hohe Reaktivität damit eine erste Erklärung findet.



Abb. 1.22: Schematische Darstellung der Wirkung konformativer Spannung auf die Energie von σ - und σ^* -LMOs von Si–R -Einfachbindungen beim Übergang von tetraedrischer zu planarer Konfiguration eines Silans SiR₄.

Für ein genaueres Verständnis des Einflusses geometrischer Deformationen auf das Reaktionsverhalten eines Moleküls ist von zentraler Bedeutung, dass mit der Destabilisierung (bindender) σ -LMOs auch eine – sogar noch stärker ausgeprägte – Absenkung der Energie (antibindender) σ^* -LMOs einhergeht (Abb. 1.22). Die aus der Summe beider Effekte folgende Abnahme der σ/σ^* -Energielücke erhöht den Beitrag des Orbitalterms zur Wechselwirkungsenergie zwischen einem konformativ gespannten Molekül und einem Reaktionspartner (s. Abschn. 1.2.3). Dies trägt – vor allem in Abwesenheit sterisch abschirmender Substituenten – zu einem generellen Abbau von Aktivierungsbarrieren bei. Konformativ gespannte Moleküle zeigen daher im Allgemeinen ausgeprägten elektrophilen oder sogar (bei hinreichend kleiner Energielücke) ambiphilen Charakter.

Sowohl die hohe Reaktivität geometrisch beschränkter Moleküle als auch deren Erklärung sind lange bekannt. Ein klassisches, aber sehr instruktives Beispiel ist Tetraphosphor (P₄), dessen aus vier anellierten Dreiringen bestehende Molekülstruktur eine besonders hohe Ringspannung aufweist. Die extrem kleinen Bindungswinkel von 60° bewirken eine Umhybridisierung (vgl. Abschn. 1.1.3.2), als deren Folge die Bindungen aus Hybridorbitalen mit außerordentlich hohen p-Orbitalbeiträgen gebildet werden. Die Beiträge der Valenz-s-Orbitale konzentrieren sich demzufolge in den freien Elektronenpaaren, die dadurch energetisch merklich abgesenkt werden. Da die hohe Winkelspannung zusätzlich für eine sehr niedrige σ/σ^* -Energielücke sorgt, ergibt sich die ungewöhnliche Situation, dass das aufgrund der hohen Symmetrie zweifach entartete HOMO nicht wie erwartet ein nichtbindendes MO mit lone-pair-Charakter repräsentiert, sondern σ -Bindungscharakter besitzt (Abb. 1.23). Das ebenfalls entartete und energetisch tiefliegende LUMO hat wie erwartet σ^* -Charakter.



Abb. 1.23: Ausschnitt aus dem MO-Schema von P_4 (links) und Reaktionen von P_4 mit einem Elektrophil (H^+) oder Ambiphil (NO^+) (rechts).

Die energetische Lage von σ^* - und n-Orbitalen erklärt zwanglos, dass Tetraphosphor markante elektrophile Eigenschaften besitzt und leicht mit Nukleophilen unter Spaltung von Gerüstbindungen reagiert (s. Abschn. 1.3.3.1), aber kaum zur Bindung von Elektrophilen über ein freies Elektronenpaar an den Tetraederecken neigt. Eine Protonierung kann zwar durch eine Supersäure H[Al(OTeF₅)₄]_(solv) (vgl. Abschn. 1.8.1.3) erzwungen werden, erfolgt dann aber an einer Tetraederkante (Abb. 1.23). Die Bindungsverhältnisse im C_{2v}-symmetrischen Kation [P₄H]⁺ können unter Annahme einer aus der Überlappung des 1s-Orbitals des Protons mit dem HOMO von P₄ resultierenden 2e-3z-Bindung erklärt werden, deren Bildung gut mit der Grenzorbitalsituation vereinbar ist. Gleiches gilt für Reaktionen mit Ambiphilen wie NO⁺ unter Insertion in eine Gerüstbindung, die im Sinne einer **oxidativen Addition** unter Beteiligung beider Grenzorbitale von P₄ erklärt werden können (s. auch Abschn. 1.3.3). Oxidative Additionen oder Bildung

von Komplexen mit "side-on" (über eine σ -Bindung) koordinierten P₄-Liganden werden auch mit Übergangsmetallen beobachtet.

In letzter Zeit wurden eindrucksvolle Fortschritte darin erzielt, die durch geometrische Beschränkung bewirkte Verzerrung der regulären Koordinationssphären von Bor-, Silicium- oder Phosphoratomen zur Erzeugung von Molekülen mit neuen Strukturen und Reaktionsmustern zu nutzen (Abb. 1.24). So wird beispielsweise durch Einbau eines Boratoms auf der Brückenkopfposition eines starren tricyclischen Triptycengerüsts eine Pyramidalisierung der trigonal-planaren Koordinationsgeometrie erzwungen und dadurch eine merkliche Erhöhung der Lewis-Acidität erzielt. Dreibindige Phosphoratome zeigen auffällige Abweichungen von der gewohnten trigonal-pyramidalen Koordination, wenn sie in ein bicyclisches Gerüst aus zwei konformativ unflexiblen Fünfringen eingebettet werden. Die dadurch forcierte Aufweitung eines der drei anfangs gleichen Bindungswinkel bewirkt hier die Ausbildung "nicht-trigonal"-pyramidaler oder sogar planarer, T-förmiger Konformationen. Der erwartete erhöhte elektrophile Charakter am Phosphoratom (Abb. 1.24) ist durch XANES (eine Form der Röntgenabsorptionsspektroskopie) auch experimentell belegbar und induziert anstelle der für Phosphanderivate typischen nukleophilen Reaktivität ein ambiphiles Verhalten, das durch Insertionsreaktionen (oxidative Additionen) geprägt ist und u. a. zur Aktivierung von E–H-Bindungen unter sehr milden Reaktionsbedingungen genutzt werden kann.



Abb. 1.24: A: Molekülstruktur eines Bora-triptycens. B: Molekülstrukturen von Bicyclen mit nicht-trigonaler und planarer Koordination dreibindiger Phosphoratome und schematische Darstellung der geometrisch induzierten Änderung von Form und Energie der Grenzorbitale. C: Molekülstrukturen und Vergleich der Grenzorbitalenergien von Tetrapyrrolylsilan und einem Calix[4]pyrrol-basierten Silan mit quadratisch planarem Siliciumatom.

Eine bemerkenswerte Deformation eines tetravalenten Siliciumatoms gelingt durch dessen Inkorporation in den Ring eines Calix[4]pyrrols. Spektroskopische und kristallographische Daten belegen, dass in dem D_{2d}-symmetrischen Molekül anstelle der typischen tetraedrischen Anordnung der vier Si–N-Bindungen eine nahezu ideal quadratisch planare Koordination vorliegt (Abb. 1.24). Eine auch hier durch die Strukturdeformation induzierte Absenkung der LUMO-Energie ist daran abzulesen, dass das Molekül elektrochemisch unter sehr milden Bedingungen reduzierbar ist und im Unterschied zum unverzerrten, farblosen Tetrapyrrolylsilan eine orange Farbe besitzt, deren Auftreten von π (Pyrrol) $\rightarrow p_z$ (Si) bzw. n(N) $\rightarrow p_z$ (Si) Charge-Transfer-Übergängen herrührt.

1.3 Molekülgerüste: Ketten, Ringe, Polycyclen, Käfige

Wie in der organischen Chemie sind Gerüststrukturen aus kovalenten oder polar kovalenten Bindungen auch in der anorganischen Molekülchemie verbreitete Strukturelemente. Um den Überblick über die große Vielfalt möglicher Strukturen und Bindungssituationen zu erleichtern, ist die auf einer Elektronenabzählregel basierende Einteilung in elektronenarme, elektronenrichtige und elektronenreiche Verbindungen hilfreich. Das Bindungsgerüst der als Referenz dienenden elektronenrichtigen Verbindungen kann vollständig durch lokalisierte 2e-2z-Bindungen beschrieben werden, und für jedes Atom gilt die Oktettregel. Formal sind homoatomare Verbindungen dieser Art isovalenzelektronisch zu cyclischen bzw. polycyclischen Alkanen; z. B. sind S₈, P₄ und P₄O₆ in diesem Sinn Analoga von Cyclooktan (CH₂)₈, dem schwer fassbaren Tetrahedran (CH)₄ und Adamantan. In elektronenarmen und elektronenreichen Spezies steht für die Bildung der Gerüstbindungen eine kleinere bzw. größere Zahl von Elektronen zur Verfügung als in den elektronenrichtigen Verbindungen. Beispiele für diese Verbindungstypen sind elektronenarme Bor-Wasserstoff-Clusterverbindungen (z. B. B₁₂H₁₂^{2–}) und elektronenreiche Schwefel-Stickstoffverbindungen (z. B. S₂N₂).

Elektronenrichtige anorganische Verbindungen zeigen, ungeachtet der formalen Analogien zu gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei genauer Betrachtung spezifische strukturelle Unterschiede gegenüber diesen und besitzen systematisch höhere Reaktivitäten. Eine einfache Begründung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten kann aus einem qualitativen Vergleich der Grenzorbitalenergien eines Alkans (Ethan) und dessen höheren Homologen (Disilan Si₂H₆) abgeleitet werden (Abb. 1.25). Das HO-MO ist in beiden Fällen ein σ -Orbital mit σ (E–E/E–H)-bindendem und das LUMO ein σ *-Orbital mit σ * (E–E)-antibindendem Charakter. Als Folge der Verringerung von Si– Si/Si–H-gegenüber C–C/C–H-Bindungsenergien (vgl. Tab. 1.6) besitzt Disilan auch eine kleinere HOMO-LUMO-Energielücke. Da dieser Effekt vor allem aus einer deutlichen



Abb. 1.25: Schematischer Vergleich der Grenzorbitalenergien von C₂H₆ und Si₂H₆.

Absenkung der LUMO-Energie resultiert, ist die Si–Si-Bindung erheblich leichter durch Nukleophile angreifbar. Übereinstimmend damit reagieren Cyclotetrasilane (RR'Si)₄ mit Lithiumalkylen unter Ringöffnung und Polymerisation, und Umsetzung von Disilan mit Kaliumhydrid erfolgt unter Si–Si-Bindungsspaltung. Entsprechende Reaktionen von Alkanen unter vergleichbaren Bedingungen sind dagegen unbekannt. Da dasselbe Reaktionsmuster im Prinzip auch dem Abbau von elementarem Schwefel durch Nukleophile oder der in wässriger Alkalilauge ablaufenden Disproportionierung von weißem Phosphor zu PH₃ und H₂PO₂⁻ zugrunde liegt, kann man Verbindungen mit homoatomaren E–E-Bindungen zwischen Elementen höherer Perioden generell als elektrophile Spezies einstufen. Eine noch stärker ausgeprägte Elektrophilie ist für Verbindungen mit σ^* -Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen unterschiedlicher Elektronegativität zu erwarten, in denen aufgrund der Bindungspolarität eine weitere Absenkung der LUMO-Energie erfolgt.

In der in den folgenden Abschnitten getroffenen Auswahl soll eine Reihe von Verbindungen mit anorganischen Gerüststrukturen punktuell beleuchtet werden. Dabei werden grundlegende Prinzipien von Strukturen und Reaktivität hervorgehoben, ohne dass damit ein Anspruch auf Vollständigkeit verbunden wäre.

1.3.1 Molekulare Silikate und Silikatanaloga

Molekulare Silikate sind Verbindungen, in denen eine definierte Anzahl tetraedrisch koordinierter Siliciumatome und verbrückender Sauerstoffatome ein Molekülgerüst aus einem Netzwerk alternierender Si–O-Bindungen bilden und die freien Valenzen an der Peripherie durch Substituenten abgesättigt werden. Die dabei entstehenden Gerüsttopologien können Ausschnitten aus Festkörperstrukturen von SiO₂, Silikaten oder Zeolithen entsprechen.

1.3.1.1 Silsesquioxane

Silsesquioxane sind Silikate mit Gerüsten aus Tetraederbausteinen, die über drei gemeinsame Ecken mit Nachbargruppen vernetzt sind und an der vierten Ecke einen Substituenten R tragen. Sie genügen demzufolge der Verhältnisformel RSiO_{3/2}. Je nach Verknüpfungsmuster der Tetraedereinheiten sind verschiedene Strukturtypen möglich, die als ungeordnete verzweigte Polymere, eindimensionale Polymere mit Leiterstruktur oder als molekulare Käfigstrukturen beschrieben werden; bei unvollständiger Verknüpfung können auch teiloffene Käfigstrukturen mit verbleibenden reaktiven Endgruppen entstehen (Abb. 1.26). Polymere Silsesquioxane sind für verschiedene materialwissenschaftliche Anwendungen wie z. B. als Beschichtungen oder Zusatzstoffe für organische polymere Materialien von Interesse, sollen hier aber nicht weiter besprochen werden. Silsesquioxane mit geschlossener Käfigstruktur werden in der Literatur auch als "polyhedral oligomeric Silsesquioxanes" (POSS) bezeichnet.

Die Synthese von Silsesquioxanen erfolgt allgemein über Hydrolyse von Organotrichlorsilanen $RSiCl_3$ oder Organotrialkoxysilanen $RSi(OR')_3$. Die Hydrolyse der meisten Organotrichlorsilane verläuft schnell und wegen der Bildung von Chlorwasserstoff als Reaktionsprodukt autokatalytisch (s. Abschn. 1.2.5). Dabei entstehen zunächst bevorzugt Silantriole $RSi(OH)_3$, durch deren Kondensation dann die Gerüststrukturen aufgebaut werden. Die Hydrolysegeschwindigkeit von Trialkoxysilanen ist generell geringer und hängt vom sterischen Anspruch der Alkoxysubstituenten ab. Hydrolyse und Kondensation laufen hier oft parallel ab. Der Aufbau polyedrischer Käfigstrukturen erfolgt in einer komplexen Sequenz einzelner Kondensationsschritte über lineare, cyclische und polycyclische Intermediate.

Die Aufklärung einzelner Reaktionsmechanismen (Abb. 1.27) durch GC-MS- oder ²⁹Si-NMR-Untersuchungen legt nahe, dass unterschiedliche Intermediate nebeneinander vorliegen und zufällig und ungezielt miteinander reagieren. Dabei ist auch ein Abbau bereits gebildeter Gerüststrukturen möglich. Wegen des ungezielten Verlaufs der Reaktionen entstehen in der Regel Produktgemische, in denen sich Verbindungen mit polyedrischen Gerüststrukturen wegen ihrer größeren Hydrolysestabilität anreichern.

Die bei der Darstellung von Silsesquioxanen intermediär auftretenden Silantriole können bei geeigneter Reaktionsführung auch isoliert werden. Die hierzu notwendige Unterdrückung der Kondensation von Si–OH-Gruppen wird durch hohen sterischen Anspruch des Substituenten am Siliciumatom und durch Abfangen des gebildeten Chlorwasserstoffs durch eine schwache Base (z. B. Anilin) erleichtert. Da die Si–OH-Funktionen etwas acider als die C–OH-Gruppen von Alkoholen sind, sind die Kristall-



(a) Zufallsstruktur



(b) Leiterstruktur





(f) teiloffene Käfigstruktur

Abb. 1.26: Strukturtypen von Silsesquioxanen [nach R. H. Baney et al., Chem. Rev. 1995, 95, 1409].

strukturen isolierter Silantriole durch die Ausbildung vielfältiger Wasserstoffbrücken-Netzwerke gekennzeichnet.

Die Gerüste polyedrischer Silsesquioxane können über funktionelle Gruppen in den peripheren Organosubstituenten gezielt funktionalisiert oder zu größeren heterogenen Strukturen vernetzt werden. So lassen sich durch Kopolymerisation von Silsesquioxanen mit HSiMe₂- und H₂C=CHSiMe₂-Substituenten anorganisch-organische Hybridmaterialien mit hoher thermischer Stabilität erzeugen. Durch Anbindung katalytisch akti-



Abb. 1.27: Schematische Darstellung der bei der Hydrolyse von Ethyltrichlorsilan in wässrigem Butanol ablaufenden Kondensationsprozesse [nach P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 141]. Die Verbindungsstriche zwischen Si-Atomen symbolisieren keine direkten Bindungen, sondern Si-O-Si Einheiten.

ver Metallfragmente modifizierte Silsesquioxane werden auch als molekulare Trägermaterialien für Katalysatoren eingesetzt.



1.3.1.2 Molekulare Modelle für Silikatoberflächen

Bei sorgfältiger Optimierung der Reaktionsbedingungen kann der zu Silsesquioxanen führende Kondensationsprozess so gesteuert werden, dass die Hauptprodukte teiloffene Käfigstrukturen besitzen:



Verbindungen dieses Typs (R = Alkyl) werden oft (nicht ganz korrekt) als Silsesquioxane mit partiell offener oder unvollständig kondensierter Käfigstruktur bezeichnet. Außer durch ungezielte Kondensationsreaktionen können solche Verbindungen auch durch selektive säure- oder baseinduzierte Abbaureaktionen geschlossener Polyedergerüste erzeugt werden:



Da die Reaktivität unvollständig kondensierter Silsesquioxane durch die Silanolgruppen geprägt ist, bilden diese Moleküle eine Plattform für den *gezielten* Aufbau weiterer Siloxangerüststrukturen über spezifische Kondensationsreaktionen:



Die polycyclischen Gerüststrukturen von Silsesquioxanen repräsentieren nicht nur topologisch Ausschnitte aus Festkörperstrukturen von SiO₂-Modifikationen wie β -Cristobalit oder β -Tridymit, sondern besitzen auch bereits eine gewisse Steifheit und ähnliche spektroskopische Eigenschaften. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten werden Silsesquioxane mit partiell offenen Gerüsten und freien Silanolgruppen als realistische molekulare Modelle für oberflächenfixierte Silanolfunktionen in Kieselgelen, Silikaten und Zeolithen angesehen, deren Erforschung zu einem besseren Verständnis von Oberflächenvorgängen auf diesen für viele Anwendungen relevanten Materialien beitragen kann. So werden zum Beispiel in Umsetzungen der Silanolfunktionen von Silsesquioxanen mit Trimethylchlorsilan (s. o.) oder Hexamethyldisilazan Oberflächenreaktionen nachgeahmt, die bei der Herstellung silanisierter Adsorbentien oder geträgerter Katalysatoren auf Kieselgelbasis von Bedeutung sind. Durch die Modellstudien können Reaktionen funktioneller Gruppen in definierter Umgebung im Detail untersucht werden und viel genauere Informationen über kinetische Parameter, spektroskopische Daten oder Produktstrukturen erhalten werden als in Studien an stark heterogenen Oberflächen mit einer Mischung unterschiedlicher Oberflächenspezies. Beispielsweise ermöglichen die IR-Spektren teiloffener Silsesquioxane die eindeutige Zuordnung charakteristischer Bandenmuster für die OH-Valenzschwingungen verschiedener Strukturtypen von Silanolen (Tab. 1.7), die dann als Basis zur Identifikation entsprechender Baugruppen auf Kieselgeloberflächen herangezogen werden können.

Strukturfragment	<i>v</i> (OH)	Bemerkung	
R-Si-O-Si B B B B B B B B B B B B B B B B B B B	≤3200 cm ⁻¹	Verbreitert; Hinweis auf ausgedehnte Netzwerke aus H-Brücken	
$R = SI = O^{-SI} = O^{-S$	3450–3650 cm ⁻¹	H-Brücken weniger ausgeprägt	
$R = S_{i}^{i} O = S_{i}^{i} $	3699 cm ⁻¹ 3625 cm ⁻¹	Isolierte OH-Gruppeüber H-Brücken assoziierte OH-Gruppe	
$R = S_{i}^{O} = S_{i}^{O} = S_{i}^{O} = S_{i}^{O} = S_{i}^{O} = S_{i}^{O} = OH$	3706 cm ⁻¹	Isolierte OH-Gruppe	

Tab. 1.7: OH-Streckschwingungen (in CCl₄-Lösung) molekularer Silanole mit definierten Strukturelementen.

1.3.1.3 Heterosubstituierte Silsesquioxane

Werden durch eine Derivatisierung der Silanolfunktionen partiell kondensierter Silsesquioxane heteroleptische Si–O–E-Brücken geknüpft, so entstehen Heterosilsesquioxane mit einer Struktur, die durch den formalen Ersatz einer $RSiO_{3/2}$ -Einheit in einem Silsesquioxan durch ein isoelektronisches R'EO_{3/2}-Fragment charakterisiert ist. Als Fremdatome können dabei sowohl nichtmetallische Elemente als auch Metalle eingebaut werden. Zur Darstellung von Monometallasilsesquioxanen werden meistens Edukte der Zusammensetzung (RSi)₇O₉(OH)₃ bzw. (RSi)₇O₉(OH)₂(OSiR'₃), in denen eine Ecke zur Vervollständigung einer kubischen Gerüststruktur fehlt, mit Metallalkoxiden (z. B. Trialkylvanadaten (RO)₃VO), Metallalkylen (AlEt₃) oder Metallhalogeniden umgesetzt. Monometallasilsesquioxane werden häufig als molekulare Nachahmungen heterogener Katalysatoren angesehen; so kann z. B. der in Abb. 1.28 dargestellte Aluminiumkomplex als realistisches Strukturmodell für die Brønsted-saure Alumosilikat-Funktion im Zeolith HY dienen, und Zr- oder V-dotierte Metallasilsesquioxane sind lösliche Katalysatoren für Olefinpolymerisationen.



Abb. 1.28: Darstellung von Metallasilsesquioxanen durch Kondensation partiell unvollständiger Silsesquioxankäfige ($C_5H_9 = Cyclopentyl, cy = Cyclohexyl)$ mit Metallalkylen (AlMe₃, oben), Metallalkoxiden ((RO)₃V=O, Mitte) oder einem in situ hergestellten Metallhalogenid (CrO₂Cl₂ aus CrO₃/CCl₄, unten).

Höher dotierte molekulare Heterosilicate mit mehreren Metallatomen sind aus Silantriolen und polyfunktionellen Metallalkoxiden oder Metallalkylen zugänglich. Kondensation von Silantriolen mit Alkoxiden von Metallen der 4. Gruppe liefert z. B. Käfigverbindungen der Zusammensetzung (RSi)₄(R^1M)₄O₁₂, in denen vier von acht RSiO_{3/2}-Baugruppen eines Silsesquioxans durch isovalenzelektronische R'MO_{3/2}-Einheiten ersetzt wurden:



1.3.2 Element-Modifikationen: Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel

Wie schon im Abschn. 1.2.6 erwähnt wurde, ist für Elemente der 3. und höheren Perioden die Ausbildung von Einfachbindungsgerüsten thermodynamisch stark begünstigt, während für Elemente der 2. Periode auch Doppel- und Dreifachbindungen existenzfähig sind. Den Elementen Sauerstoff und Stickstoff kommt dabei eine Sonderstellung zu. Da σ -Bindungen hier deutlich schwächer sind als π -Bindungen (vgl. Tab. 1.6), sind Sauerstoff und Stickstoff die einzigen Elemente im PSE, die in der unter Normalbedingungen thermodynamisch stabilen Form intrinsisch stabile Mehrfachbindungen ausbilden (die Mehrfachbindungen im Graphit gelten nicht als intrinsisch stabil, da eine isolierte C– C- π -Bindung schwächer als eine C–C- σ -Bindung ist und die höhere Stabilität von Graphit gegenüber Diamant nur auf der zusätzlichen Stabilisierung durch π -Delokalisation beruht). Darüber hinaus wurden in den letzten Jahren für beide Elemente auch Hochdruckmodifikationen mit σ -Bindungsgerüsten experimentell charakterisiert.

Die beachtliche Strukturvielfalt der Elemente Phosphor und Schwefel resultiert nicht aus der Konkurrenz zwischen σ - und π -Bindungen (Moleküle wie P₂ und S₂ sind erwartungsgemäß instabile Gasphasenspezies), sondern aus der Existenz einer großen Zahl von Allotropen mit unterschiedlichen Gerüsten aus σ -Bindungen. Die dabei sichtbaren Unterschiede liefern erhellende Einblicke in die konformative Flexibilität und Energetik der σ -Bindungsgerüste.

1.3.2.1 Stickstoff

Distisckstoff ist die bisher einzige bei Normaldruck experimentell gesicherte langlebige Modifikation dieses Elements. Durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) gelang der Nachweis, dass durch chemische Ionisation im Hochvakuum

erzeugte N⁺₄-Kationen nach Neutralisation metastabile N₄-Moleküle mit bislang unbekannter Struktur und einer Lebensdauer >1 µs bilden. Aus den Messbedingungen wurde abgeschätzt, dass für den Zerfall eine Aktivierungsenergie von >40 kI mol⁻¹ aufgebracht werden muss. Noch kurzlebiger als N_4 ist das bereits 1956 erstmals durch Photolyse erzeugte N₃-Radikal (Lebensdauer ca. 50 ns), das in einer nahezu thermoneutralen Reaktion (Dissoziationsenergie $D_0(N_2-N) = -0.01 \pm 0.22$ eV) in N und N₂ zerfällt. Aus spektroskopischen Daten wurde abgeleitet, dass N₃ als symmetrisches lineares Molekül mit einem N–N-Abstand von 118,15 pm vorliegt. Obwohl dieser Abstand nahezu gleich groß ist wie der im Azidion (N–N 118 pm, zum Vergleich: N₂ 109,76 pm), ist die Wellenzahl der asymmetrischen Valenzschwingung im Radikal (1645–1658 cm⁻¹) deutlich geringer als im Anion (≈2080 cm⁻¹). Durch quantenchemische Rechnungen wurde weiterhin die Existenz eines (meta-)stabilen cyclischen N₃-Isomers vorhergesagt, und es wurden mehrere molekulare N_x-Modifikationen mit x > 4 identifiziert, die nach den Rechnungen lokale Minima auf der Potentialhyperfläche und damit im Prinzip vibratorisch stabile Moleküle darstellen. Die berechneten Energien aller dieser Moleküle liegen jedoch weit über der von Distickstoff (ca. 890–1400 kJ mol⁻¹ für vibratorisch stabile N₆- und ca. 230–250 kJ mol⁻¹ für N₈-Isomere). Bislang wurde noch keines dieser Moleküle experimentell nachgewiesen.

Eine weitere Vorhersage konnte aber inzwischen verifiziert werden: Nach einer theoretischen Arbeit von McMahan und LeSar aus dem Jahr 1985 sollte es bei hohen Drücken zwischen 500 und 940 kbar möglich sein, die Dreifachbindung von Distickstoff aufzubrechen und die zweiatomigen Moleküle in einen Festkörper umzuwandeln, in dem dreibindige Stickstoffatome über ein Netzwerk aus Einfachbindungen miteinander verbunden sind. Die Grundlage für diese Vorhersage kann anhand einer Abschätzung der Energieunterschiede zwischen N₂ und N_x einerseits und der aus der angenommenen Volumenänderung resultierenden Änderung der inneren Energie andererseits nachvollzogen werden. Unter Verwendung der in Tab. 1.6 aufgeführten σ und π -Bindungsinkremente ergibt sich als Differenz zwischen der Bindungsenergie einer Dreifachbindung (159 kJ mol⁻¹ + $2 \cdot 394$ kJ mol⁻¹ = 946 kJ mol⁻¹) und drei Einfachbindungen $(3 \cdot 159 \text{ kJ mol}^{-1} = 477 \text{ kJ mol}^{-1})$ ein Wert von 469 kJ mol⁻¹. Berechnet man für einen Stoff mit einer angenommenen Volumenabnahme von 20 cm³ mol⁻¹ die Änderung der inneren Energie nach der Formel $\Delta U = T \cdot \Delta S - p \cdot \Delta V$, dann resultiert eine Druckerhöhung um 500 kbar in einer Erhöhung von ΔU um 837 kJ mol⁻¹. Dieser Betrag sollte ausreichen, um die Transformationsenergie aufzubringen.

In den letzten Jahren ist es gelungen, mithilfe von Hochdruckpressen und Diamantstempelzellen Drücke von bis zu 5,5 Mbar zu erreichen, die den Druck im Zentrum der Erde von etwa 3,5 Mbar übertreffen und hinreichend für die Umwandlung von Distickstoff sein sollten. Die erfolgreiche Realisierung dieses Experiments gelang 2004 Eremets et al. bei einem Druck von 1,15 Mbar und einer Temperatur oberhalb 2000 K. Die Charakterisierung des erhaltenen kristallinen Festkörpers mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie bei 1,15 Mbar ergab, dass, wie erwartet, eine Raumnetzstruktur vorliegt, in der dreibindige Stickstoffatome über Einfachbindungen (N–N-Abstand 134,6 pm) zu einem chiralen Gerüst mit schraubenartigem Aufbau verknüpft sind (Abb. 1.29). Jedes N-Atom besitzt wie im NH_3 eine pyramidale Koordination (Bindungswinkel 108,6°), und die N-N-N-N-Diederwinkel (104°) sind ähnlich wie im energetisch stabilen gauche-Konformer von Hydrazin (ca. 100°).



Abb. 1.29: Darstellung eines Ausschnittes aus der bei 1,15 Mbar bestimmten Kristallstruktur von kubischem Stickstoff. Die hervorgehobenen Bindungen illustrieren die schraubenförmige Struktur des in der Raumgruppe *I*2₁3 kristallisierenden Netzwerks.

Die in Polystickstoff und Hydrazin auftretenden Diederwinkel liegen zwischen den Erwartungswerten von 60° bzw. 180° für gestaffelte Konformationen mit synklinal bzw. antiperiplanar orientierten freien Elektronenpaaren. Die Hauptursache für die Abweichung ist die gegenseitige Abstoßung eben dieser Elektronenpaare, deren Einfluss leicht anhand einer Betrachtung der Wechselwirkung zwischen den entsprechenden doppelt besetzten LMOs illustrierbar ist (Abb. 1.30). In der trans-Konformation mit einem Diederwinkel von 180° induziert eine merkliche Überlappung der anschaulich als sp²-Hybridorbitale darstellbaren LMOs eine hohe Pauli-Abstoßung (s. Abschn. 1.2.3) und damit eine signifikante Erhöhung der Konformationsenergie. Überlappung und Destabilisierung nehmen bei Torsion um die N–N-Bindung ab und erreichen theoretisch ihr Minimum bei einem Diederwinkel von 90° und orthogonaler Ausrichtung der LMOs. Dass reale Diederwinkel in gauche-Konformeren häufig von diesem Idealwert abweichen, reflektiert die Einflüsse weiterer Beiträge zur Konformationsenergie (z. B. der Pauli-Abstoßung mit Elektronenpaaren benachbarter Bindungen), die bei größeren Torsionswinkeln als 90° optimale Werte erreichen.

Die am Beispiel einer N–N-Bindung besprochenen Trends sind grundsätzlich auf analoge Bindungen zwischen anderen Elementen des p-Blocks übertragbar. Bei Beteiligung von Elementen aus höheren Perioden nehmen infolge der größeren Bindungsabstände und des höheren s-Charakters der freien Elektronenpaare sowohl die abstoßenden Wechselwirkungen insgesamt als auch deren Konformationsabhängigkeit ab, und


Abb. 1.30: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen LMOs, die zwei freie Elektronenpaare an benachbarten Atomen einer E–E-Bindung darstellen, mit Blickrichtung senkrecht zur Bindung (links) und als Newmanprojektion mit Blickrichtung entlang der Bindung (rechts).

die trans-Konformeren werden relativ zu den gauche-Konformeren energetisch stabilisiert.

1.3.2.2 Sauerstoff

Neben den unter Normalbedingungen gasförmigen Allotropen Disauerstoff (stabil) und Ozon (metastabil), die hier nicht besprochen werden sollen, und einem kurzlebigen, durch NRMS nachgewiesenen Tetrasauerstoffmolekül (O₄) bislang unbekannter Konstitution (Lebensdauer ca. 1 µs, Dissoziationsenergie >40 kJ mol⁻¹) existieren auch beim Sauerstoff Hochdruckmodifikationen. Der leuchtend rote und höchstwahrscheinlich diamagnetische *ɛ*-Sauerstoff wurde 1979 entdeckt und spektroskopisch charakterisiert. Die Aufklärung der Konstitution gelang 2006, nachdem ausgehend von einer Mischung von He und O₂ in einer Diamantstempelzelle bei einer Temperatur von 450 K und einem Druck von 225 kbar erstmals einkristalline Proben hergestellt und röntgenographisch untersucht werden konnten. Die Struktur ist aus molekularen O₈-Einheiten aufgebaut (Abb. 1.31), die nicht wie im S_8 als gewellte Ringe vorliegen, sondern eine rhombische Anordnung mit D_{2h}-Symmetrie bilden und parallel zueinander in Schichten angeordnet sind. In jedem dieser Quader gibt es vier kurze Abstände von 120-121 pm, deren Größe dem Atomabstand im Disauerstoff bei Normaldruck entspricht. Die Abstände zwischen den Atomen verschiedener O₂-"Hanteln" betragen innerhalb eines Quaders 218–219 pm und zwischen Atomen in verschiedenen Quaders um 250-260 pm (zum Vergleich: der van-der-Waals-Abstand zwischen Sauerstoffatomen beträgt etwa 300 pm).

Die Bildung von Bindungen zwischen den O₂-Hanteln eines Quaders kann mithilfe des Konzeptes der $\pi^* - \pi^*$ -Wechselwirkung verstanden werden, die erstmals für das I_4^{2+} -Dikation diskutiert wurde. Übertragen auf den hier vorliegenden Fall liefert die Überlappung einer Komponente des entarteten, halb besetzten π^* -Orbitals einer O₂-Hantel mit dem entsprechenden Orbital einer Nachbareinheit je ein bindendes und ein antibindendes 4-Zentren-MO einer rechteckigen (O₂)₂-Einheit (Abb. 1.32a). Werden zwei dieser Bausteine übereinandergelegt, überlappen die zu den Rechteckebenen orthogonalen π^* -Orbitale zu weiteren 4-Zentren-MOs des vollen O₈-Quaders. Aus acht



Abb. 1.31: Struktur und Packung der O₈-Moleküle in der Hochdruck-ε-Phase von festem Sauerstoff (Atomabstände in pm bei 176 kbar) [nach Steudel, Angew. Chem., Wiley-VCH, 2007, 119, 1799].



Abb. 1.32: (a) Schematische Darstellung der Bildung einer $\pi^* - \pi^*$ -Bindung durch Überlappung jeweils einer Komponente der halb besetzten π^* -Orbitale in zwei (O₂)-Subeinheiten; (b) Darstellung der durch $\pi^* - \pi^*$ -Wechselwirkungen zwischen allen vier Subeinheiten gebildeten vier bindenden kanonischen Molekülorbitale in der vollen rhombischen O₈-Einheit von ε -Sauerstoff [nach R. Steudel, Angew. Chem., Wiley-VCH, 2007, 119, 1800].

 π^* -Orbitalen von vier O₂-Molekülen entstehen so vier bindende (Abb. 1.32b) und vier antibindende kanonische MOs. Besetzung der bindenden 4-Zentren-MOs mit den acht ungepaarten Elektronen der anfänglichen O₂-Moleküle liefert dann ein diamagnetisches, gegenüber den getrennten Fragmenten energetisch stabilisiertes O₈-Molekül.

Weil das Elektronenpaar im bindenden 4-Zentren-MO einer $\pi^*-\pi^*$ -Bindung formal bindende Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Atompaaren der beiden ursprünglichen Moleküle vermittelt, spricht man auch von einer 2e-4z-Bindung (oder manchmal etwas lax auch von zwei 1e-2z-Bindungen). Da die Elektronendichte pro Bindung nur halb so groß wie in einer lokalisierten 2e-2z-Bindung ist, sind 2e-4z-π^{*}-π^{*}-Bindungen naturgemäß deutlich länger als normale Einfachbindungen (die Länge einer O–O-Einfachbindung beträgt etwa 148 pm).

Nach quantenchemischen Rechnungen ist ein rhombisches O_8 -Molekül insgesamt um ca. 280 kJ mol⁻¹ stabiler als ein zum S_8 analoges kronenförmiges Isomer mit D_{4d} -Symmetrie, dessen Energie wiederum um mehr als 500 kJ mol⁻¹ über der von vier O_2 -Molekülen liegt. Da die Bildung von O_8 aus O_2 nach dieser Bilanz weniger endotherm ist als die Bildung der Hochdruckmodifikation von N_2 , wird verständlich, dass die Stabilisierung der ε -Phase von Sauerstoff schon bei geringerem Druck gelingt. Die starke Volumenkontraktion bei der Bildung aus der Vorläuferphase σ -Sauerstoff kann anschaulich dadurch erklärt werden, dass die in der Schichtstruktur von σ -Sauerstoff mit einem intermolekularen Abstand von 257 pm gepackten O_2 -Hanteln in den O_8 -Einheiten von ε -Sauerstoff auf einen Abstand von 219 pm zusammenrücken. Bei einer weiteren Druckerhöhung geht die ε -Phase oberhalb von 960 kbar in eine metallische Phase (ξ -Sauerstoff) über, in der nach kristallographischen Untersuchungen eine weitere Volumenkontraktion in den Schichtebenen der ε -Phase erfolgt. Dies deutet auf eine weitere Verkleinerung der "intermolekularen" Abstände zwischen den O_8 -Einheiten hin.

1.3.2.3 Phosphor

Die Modifikationen des elementaren Phosphors zeichnen sich durch eine große Diversität aus, die sich nicht nur in den bekannten Farben, sondern auch in einer strukturellen Vielfalt niederschlägt. Als bei Raumtemperatur und Normaldruck in kondensierter Phase langlebige Allotrope schon länger bekannt sind weißer, roter, violetter (Hittorf'scher) und schwarzer Phosphor; hinzu kommen seit Neuerem mehrere Varianten von faserförmigem Phosphor. Neben diesen Modifikationen, die mit Ausnahme des amorphen roten Phosphors in kristalliner Form zugänglich sind, existiert der zu N₂ isoelektronische Diphosphor (P₂, vgl. Abschn. 1.2.1) als Hochtemperaturmolekül in der Gasphase.

Neben P_4 (s. Abschn. 1.2.7) ist Diphosphor das einzige bislang experimentell nachgewiesene niedermolekulare Phosphorallotrop. Zwischen beiden Molekülen besteht ein thermisches Gleichgewicht, in dem die Bildung von P_2 bei hoher Temperatur in der Gasphase und die von P_4 in kondensierter Phase begünstigt ist. Ungeachtet dessen kann P_2 bei Normaltemperatur photochemisch oder chemisch als kurzlebiges Intermediat bei Raumtemperatur in Lösung erzeugt und durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden (Abb. 1.33).

Der Hittorf'sche und der von Ruck et al. erstmals strukturanalytisch charakterisierte faserförmige Phosphor enthalten eindimensionale Polymerstränge mit einer röhrenförmigen Struktur aus alternierenden P_8 - und P_9 -Einheiten, die in regelmäßigen Abständen durch zusätzliche kovalente Bindungen zwischen Phosphoratomen aus



Abb. 1.33: Erzeugung von P₂ durch eine chemische Reaktion aus einem Phosphaazido-Übergangsmetallkomplex ([Nb] = Nb {N(Neopentyl)(3,5-Me₂-C₆H₃)}₃, Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃-C₆H₂) bzw. Photolyse von P₄ und Abfangreaktion mit 1,3-Dienen.

P₉-Einheiten verknüpft werden sind (Abb. 1.34). Der Unterschied zwischen beiden Modifikationen besteht darin, dass miteinander verbundene Stränge entweder über Kreuz oder parallel zueinander angeordnet sein können. Damit entsteht im ersten Fall eine zweidimensional vernetzte Doppelschicht, und im zweiten Fall werden Doppelröhren gebildet. Beide Modifikationen haben gleiche Dichte und weitgehend vergleichbare Bindungslängen; allerdings ist die P–P-Brückenbindung zwischen zwei Strängen im Hittorf'schen Phosphor kürzer (217 pm) als im faserförmigen Phosphor (222 pm). Dieser Effekt kann auf die unterschiedliche Konformation der P2-Brücken zurückgeführt werden (Abb. 1.34b): In der gauche-Konformation des Hittorf'schen Phosphors mit einem Diederwinkel nahe 90° ist die Pauli-Abstoßung zwischen den benachbarten freien Elektronenpaaren geringer als in der trans-Anordnung des faserförmigen Phosphors mit einem Diederwinkel von 180° (s. Abschn. 1.3.2.1) und erlaubt somit die Bildung einer kürzeren Bindung. Dieselbe Argumentation liefert auch eine Erklärung für die insgesamt große Varianz der P–P-Abstände von 217 bis 230 pm in beiden Strukturen: Große Abstände von 226 pm und mehr treten immer dann auf, wenn die P₂-Einheit eine ekliptische Konformation besitzt und die Pauli-Abstoßung zwischen den benachbarten freien Elektronenpaaren maximal wird.

Schwarzer Phosphor bildet sowohl in der orthorhombischen Niederdruckmodifikation als auch einer bei Drücken zwischen 80 und 110 kbar existenten rhomboedrischen Hochdruckmodifikation zweidimensionale Schichtstrukturen aus. Die in Analogie zum Graphen als **Phosphoren** bezeichneten Einzelschichten bestehen in beiden Fällen aus Netzwerken kantenverknüpfter Sechsringe mit Sesselkonformation und unterscheiden sich nur durch ihr Verknüpfungsmuster: in der Hochdruckmodifikation, die gemäß der Druck-Homologenregel der Struktur des grauen Arsens entspricht, nehmen alle von einem Sechsring ausgehenden Bindungen zu Atomen in benachbarten Ringen eine äquatoriale Stellung bezüglich des zentralen Rings ein, während in der orthorhombischen Modifikation zwei gegenüberliegende Bindungen eine axiale Stellung



Abb. 1.34: Strukturen von Phosphormodifikationen. (a) Aufbau der Röhrenstruktur und gekreuzte bzw. parallele Verknüpfung im Hittorf'schen (unten) und Ruck'schen Phosphor (oben); (b) Konformation der an der P–P-Brücke beteiligten Atome im Hittorf'schen (rechts) und Ruck'schen Phosphor (links); (c) schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Diederwinkel und Bindungsabstand im Hittorf'schen und Ruck'schen Phosphor; (d) P₁₂-Wiederholungseinheit in den kristallinen Addukten (CuI)₈P₁₂ und (CuI)₃P₁₂, die in dem nach Entfernen der Salzmatrix verbleibenden amorphen Phosphor vermutlich erhalten bleibt; (e) Schichtstruktur des orthorhombischen schwarzen Phosphors. (a) [nach Pfitzner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 718] (d) [nach Ruck et al., *Angew. Chem.* **2005**, *118*, 7788] (d) [nach Pfitzner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 714].

("flagpole-position") bevorzugen. Die Bindungslängen von 222–224 pm unterscheiden sich nicht von denen im Hittorf'schen Phosphor. Trotzdem ist schwarzer Phosphor nicht wie Diamant als kovalent aufgebauter Festkörper mit lokalisierten Bindungen anzusehen, da er kein elektrischer Isolator ist, sondern Halbleitereigenschaften besitzt. Ursache hierfür sind kurze Abstände (359 pm) zwischen Phosphoratomen in benachbarten Schichten, die deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (370 pm) liegen. Bei Umwandlung der orthorhombischen in die rhomboedrische Modifikation erfolgt eine Volumenabnahme, die auf eine weitere Verkürzung der Abstände zwischen den Schichten zurückzuführen ist. Bei Drücken >110 kbar wandelt sich rhomboedrischer Phosphor schließlich in eine noch dichtere, kubische Modifikation um, die oktaedrisch koordinierte Phosphoratome enthält und metallischen Charakter besitzt. Sowohl schwarzer Phosphor als auch aus diesem durch Exfolierung erhältliche und aus einer Schicht oder Stapeln weniger Schichten bestehende Phosphorene finden aufgrund ihrer speziellen Halbleitereigenschaften seit Kurzem erhöhtes Interesse als Nanomaterial für Batterien, Transistoren, Sensoren und in der Photonik.

Eine Klassifizierung der Strukturen des elementaren Phosphors und eine grundlegende Einsicht in die Ursachen der unterschiedlichen Stabilität der einzelnen Modifikationen gründet auf umfassenden experimentellen Arbeiten der Gruppen um M. Baudler und H. G. von Schnering und computerchemischen Studien von M. Häser. Da in diesen Untersuchungen neben molekularen Elementmodifikationen P_n auch phosphorreiche polycyclische Anionen P_n^{m-} und die aus diesen ableitbaren neutralen Spezies $P_n H_m$ bzw. $P_n R_m$ (R = organischer Rest, $n \gg m$) berücksichtigt wurden, erlauben die gewonnenen heuristischen Prinzipien generelle Schlussfolgerungen über die Zusammenhänge zwischen Topologie und Stabilität kovalent aufgebauter, molekularer Polyphosphorgerüste:

- Das bevorzugte Bauelement für Gerüststrukturen aus Phosphoratomen ist ein gefalteter Fünfring mit axialer Ausrichtung der exocyclischen Bindungen. Die hohe Stabilität dieses Fragments ist im Prinzip auf zwei Hauptursachen zurückführbar: Die Faltung der Ringe ermöglicht die Ausbildung der für trivalente Phosphoratome energetisch begünstigten kleinen Bindungswinkel (vgl. Abschn. 1.2.2). Gleichzeitig unterstützt die Anordnung der exocyclischen Bindungen eine orthogonale Ausrichtung freier Elektronenpaare an benachbarten Atomen und minimiert so die Destabilisierung durch Pauli-Abstoßung.
- 2. Größere Strukturen entstehen bevorzugt durch Anlagerung weiterer P₂- bzw. P₃-Fragmente an ein bestehendes Gerüst oder die Kombination zweier komplexer Teilgerüste, möglichst unter Bildung zusätzlicher Fünfringe. Alternativ können neue Strukturen gebildet werden, indem zwei Atome in einer polycyclischen Einheit durch eine zusätzliche Einfachbindung miteinander verbunden oder zwei polycyclische Einheiten durch eine Bindung verkettet werden.
- 3. Die Stabilität einer polycyclischen Gerüststruktur nimmt mit steigender Zahl von Fünfringen zu und mit steigender Zahl von Dreiringen ab. Ein qualitatives Maß für die Stabilität isomerer polycyclischer Strukturen bietet die als **Baudler-Index** bezeichnete Differenz der Zahl fünfgliedriger und dreigliedriger Ringe.
- 4. Im elementaren Phosphor sind röhrenförmige Strukturen bevorzugt. Der Aufbau der P_8 und P_9 -Einheiten im Hittorf'schen und Ruck'schen Phosphor ermöglicht eine fast spannungsfreie Verknüpfung der einzelnen Ringe zu einer linearen Struktur, die eine enge Packung der Röhren im Kristall erlaubt. Hieraus resultiert offenbar ein optimaler Kompromiss zwischen Stabilität und Kompaktheit der Gesamtstruktur.
- 5. Die Strukturen der schwarzen Phosphorallotrope können aus den aufgeführten Prinzipien nicht abgeleitet werden. In einfachen Molekülstrukturen sind P_6 -Ringe weniger stabil als P_5 -Ringe. Die hohe Stabilität der Sechsringnetzwerke im schwarzen Phosphor beruht wahrscheinlich auf Elektronenkorrelationseffekten, die auch die für eine kovalente Struktur ungewöhnlichen Halbleitereigenschaften erklären könnten.

Die hohe Bildungstendenz von weißem Phosphor ist nicht direkt aus der Molekülstruktur abzuleiten und nur durch ein Zusammenspiel mehrerer Faktoren ansatzweise erklärbar: P₄ ist nach quantenchemischen Vorhersagen stabiler als die nächstgrößeren Phosphorcluster P₆ und P₈, vermutlich, weil die konvexe Anordnung der Ringe die Pauli-Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren reduziert. Für mehrere neutrale P_n-Moleküle mit n > 8 werden zwar höhere Bindungsenergien vorhergesagt als für $n/4P_4$ -Moleküle (Abb. 1.35); betrachtet man jedoch die Differenz berechneter freier Enthalpien ΔG , dann verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen einem hypothetischen P_n und n/4Molekülen P₄ bei hoher Temperatur entropiebedingt stark auf die Seite der P₄-Moleküle (nach einer Abschätzung beträgt die Gleichgewichtskonzentration von P₁₂ am Siedepunkt des weißen Phosphors < 1 ppm). Weiterhin erscheint die spontane Bildung größerer P_n-Moleküle unter kinetischen Aspekten als unwahrscheinlich, da drei oder mehr P₄-Einheiten miteinander reagieren müssten, um ein Cluster mit ähnlicher Stabilität wie P₄ zu bilden.



Abb. 1.35: Abschätzung der Stabilität geradzahliger P_n-Moleküle mit $n \ge 8$ im Vergleich zu P₄. Die Zahlen bezeichnen auf SCF/SVP-Niveau berechnete Energien in kJ mol⁻¹ (P₄) relativ zu P₄ [Daten aus M. Scheer et al., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236].

Die durch kinetische und thermodynamische Betrachtungen begründete hohe Bildungstendenz des P₄-Moleküls in der Gasphase bedeutet allerdings nicht, dass die Darstellung metastabiler, molekularer Phosphorallotrope über spezifische Syntheserouten unter milden Bedingungen a priori unmöglich ist! Erste erfolgreiche Schritte auf diesem Weg gelangen in Form der Lewis-Säure- bzw. Lewis-Base-unterstützten Oligomerisierung von P₄ zu isolierbaren Carbenkomplexen (carben)₂(P₁₂) (s. Abschn. 1.8.2) und von Metallkomplexen [(Cp^{'''}Co)_n(P₄)_m] (n = 2 - 6; Cp^{'''} = 1,2,4-tBu₃C₅H₂), z. B.:



1.3.2.4 Schwefel

Der Schwefel ist das Element mit der größten bekannten Zahl allotroper Formen. Feste Allotrope liegen entweder als gewellte molekulare Ringe S_n (n = 5-30) mit unterschiedlicher Ringgröße oder als polymere Ketten (S_{∞}) mit unterschiedlichen Konformationen vor und sind aus Gerüsten aus S–S-Einfachbindungen aufgebaut. Viele bekannte S_n -Allotrope bilden mehrere kristalline Modifikationen. In der Gasphase oder in flüssiger Phase existieren bei hohen Temperaturen darüber hinaus kleinere Moleküle S_n (n = 2-5), von denen S₂ und S₃ isoelektronisch zu Disauerstoff und Ozon sind und wie diese Mehrfachbindungen aufweisen. Alle Spezies S_n ($n \neq 8$) sind monotrope Modifikationen, die nur über die Schmelze oder Gasphase, über Lösungen oder durch chemische Reaktionen erzeugt werden können, und sind thermodynamisch metastabil bezüglich der Umwandlung in S₈.

Die Chemie von Schwefelringen wurde vor allem durch bahnbrechende Arbeiten von R. Steudel umfassend erforscht. Unspezifische Bildung verschieden großer S_n -Ringe wird bei Erhitzen von flüssigem Schwefel beobachtet. Das dabei entstehende Gemisch kann durch HPLC aufgetrennt werden; einzelne Allotrope wie z. B. S₇ können auch durch Extraktion aus abgeschreckten Schwefelschmelzen abgetrennt und präparativ isoliert werden. Die gezielte Synthese von S_n -Ringen durch Metathese gelingt in Reaktionen von Schwefelchloriden S_n Cl₂ oder Sulfurylchlorid mit Biscyclopentadienyltitanpentasulfid. Triebkraft ist hier die hohe Bindungsenergie der gebildeten Ti–Cl-Bindungen:

$$Cp_{2}TiS_{5} + S_{n}Cl_{2} \longrightarrow Cp_{2}TiCl_{2} + S_{n+5} \quad (n = 1, 2, 4, 6, 8)$$

$$2Cp_{2}TiS_{5} + 2SCl_{2} \longrightarrow 2Cp_{2}TiCl_{2} + S_{12}$$

$$nCp_{2}TiS_{5} + nSO_{2}Cl_{2} \longrightarrow nCp_{2}TiCl_{2} + nSO_{2} + S_{5n} \quad (n = 2, 3, 4)$$

Die gegenseitige Umwandlung von S_n -Einheiten unter formalem Transfer von Schwefelatomen ist als grundlegende Reaktion nicht nur für die Beschreibung der Vorgänge in flüssigem Schwefel, sondern auch für das Verständnis chemischer oder technischer Prozesse wie der Sulfurierung von Phosphanen oder der Kautschukvulkanisation von Bedeutung. Sie verläuft im Sinn einer temperaturabhängigen Gleichgewichtsreaktion und kann thermisch, photochemisch, oder durch starke Nukleophile oder Elektrophile beschleunigt werden. Während für thermisch oder photochemisch induzierte Prozesse ein Radikalmechanismus plausibel erscheint, verlaufen nukleophil bzw. elektrophil induzierte Reaktionen über zwitterionische Intermediate (z. B. S₈ + Nu \longrightarrow Nu⁺–S₇–S⁻). Da eine Reihe von Reaktionen wie die weit unterhalb von 100 °C und im Dunkeln und in Abwesenheit von Katalysatoren ablaufende Umwandlung von S₇ in S₈ durch keinen dieser Mechanismen erklärt werden können, wurde angenommen, dass noch eine weitere Alternative existiert, bei der hyperkoordinierte Thiosulfoxide (Sulfurane) als Intermediate auftreten (mit X = S-Atom, das Teil einer S_n-Kette bzw. eines S_n-Rings ist):



Obwohl Sulfurane mit elektronegativen Substituenten X gut bekannt sind (z. B. $F_2S^+-S^-$ oder SF_4), stellt ihre Bildung im Verlauf einer Sulfurierungsreaktion nach einer neueren quantenchemischen Studie einen hoch endergonischen und endothermen Reaktionsschritt dar und kann energetisch nicht mit einer homolytischen Bindungsspaltung konkurrieren. Für unter milden Bedingungen ablaufende Reaktionen erscheint die Beteiligung hyperkoordinierter Intermediate somit höchst fragwürdig. Die momentan wahrscheinlichste Erklärung für unerwartet leicht ablaufende Umwandlungen zwischen verschiedenen Schwefelhomocyclen ist, dass diese durch Spuren nukleophiler Verunreinigungen oder Wandreaktionen katalysiert werden.

Die Länge von S–S-Bindungen in Schwefelallotropen beträgt im Mittel 206 pm und schwankt in einem relativ großen Bereich (± 10 pm). Bindungswinkel variieren zwischen 101 und 110° und S–S–S–S-Torsionswinkel zwischen ca. 75° und 100°. Geht man davon aus, dass im thermodynamisch stabilen S₈ eine spannungsfreie Konformation vorliegt, dann liegen optimale Bindungswinkel um 108° und Torsionswinkel um 99°.

Dass die Varianz von S–S-Abständen wie beim Phosphor durch gegenseitige Abstoßung freier Elektronenpaare dominiert wird, lässt sich eindrucksvoll am Beispiel von Cycloheptaschwefel aufzeigen (Abb. 1.36). Das auffälligste Merkmal der Molekülstruktur ist hier die durch die Ringstruktur aufgezwungene cis-koplanare Anordnung dreier benachbarter S–S-Bindungen mit einem untypischen Torsionswinkel S4–S6–S7–S5 nahe 0°. In dieser Konformation kommt es zu einer starken Pauli-Abstoßung zwischen zwei freien Elektronenpaaren, die die senkrecht zur lokalen Ebene orientierten 3p-LMOs an 66 — D. Gudat



Abb. 1.36: (a) Darstellung der Molekülstruktur von Cycloheptaschwefel im γ -S₇ mit Bindungslängen in pm [Daten aus R. Steudel, Top. Curr. Chem. **2003**, *230*, 1]. (b) Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen einer Linearkombination der nichtbindenden Elektronenpaare in 3p-LMOs an S6 und S7 mit den σ^* -LMOs der S4–S2- und S5–S3-Bindungen. Durch die Population der antibindenden LMOs werden die S4–S2- und S5–S3-Bindungen verlängert; gleichzeitig verkürzen sich die S7–S5- und S6–S4-Bindungen als Folge zusätzlicher π -Bindungsanteile. (c) Beide Effekte können im VB-Bild durch Resonanz zwischen kovalenten und zwitterionischen Grenzstrukturen (eine weitere, symmetrieäquivalente Grenzstruktur mit Verschiebung von Elektronendichte in den S6–S4/S4–S2-Bindungen ist nicht gezeigt) dargestellt werden.

den Atomen S6 und S7 besetzen. Die dadurch implizierte konformative Spannung kann minimiert werden, indem die Abstoßung durch Verlängerung der zentralen S6–S7-Bindung reduziert wird und zusätzlich Elektronendichte aus den nichtbindenden 3p-LMOs durch in unbesetzte σ^* -LMOs der S5–S3- bzw. S4–S2-Bindungen delokalisiert wird (Abb. 1.36b). Die dadurch induzierte Verkürzung der S7–S5- und S6–S4-Bindungen bei gleichzeitiger Dehnung der S5–S3- und S4–S2-Bindungen ist im VB-Bild durch Resonanz zwischen entsprechenden kovalenten und zwitterionischen Grenzstrukturen (Abb. 1.36c) anschaulich darstellbar. Die aus der Pauli-Abstoßung resultierende Verlängerung der zentralen S6–S7-Bindung ist die Ursache dafür, dass S₇ deutlich reaktionsfreudiger als andere Schwefelhomocyclen ist und das instabilste aller bislang bekannten S_n-Allotrope darstellt.

Die hier am Beispiel von S₇ geschilderte Stabilisierung eines Moleküls durch Wechselwirkung nichtbindender Elektronenpaare mit unbesetzten LMOs aus dem σ -Raum ist ein spezieller Fall von **Hyperkonjugation**. Allgemein bezeichnet man mit diesem Begriff eine intramolekulare elektronische Wechselwirkung zwischen einem besetzten σ -Orbital und einem benachbarten π^* -Orbital (oder alternativ zwischen einem π - und einem σ^* -Orbital), die unter Delokalisation von Elektronen im σ -Orbitalraum eine zusätzliche energetische Stabilisierung des Gesamtmoleküls bewirkt (im Fall von S₇ wird das " π -Orbital" durch eine Linearkombination der beiden involvierten nichtbindenden Elektronenpaare mit passender Symmetrie repräsentiert). Hyperkonjugation tritt auch in vielen anderen Molekülen auf (Abb. 1.37) und führt oft zu einer Bindungslängenalternanz, die im S₇ oder in der Gerüststruktur des Hittorf'schen Phosphors verstärkt sichtbar wird, da alle beteiligten Bindungen ansonsten gleichwertig sind.



Abb. 1.37: Beispiele für $\sigma - \pi^*$ - bzw. $n_{\pi} - \sigma^*$ Hyperkonjugation in Alkylboranen und Silylaminen. Die gebogenen Pfeile kennzeichnen die Richtung des Ladungstransfers zwischen besetztem und leerem MO.

1.3.3 Aktivierung von Element-Element-Bindungen und Gerüstumwandlungen

Neben Bor und Kohlenstoff sind Phosphor und Schwefel diejenigen Elemente, die die energetisch stabilsten Gerüststrukturen aus Einfachbindungen bilden. Angesichts dieser Stabilität und des unpolaren Charakters der Bindungen stellt deren Aktivierung in chemischen Reaktionen eine nicht triviale Aufgabe dar. Die Herausforderung liegt dabei im Unterschied zur N₂-Aktivierung weniger in der Überwindung einer hohen Aktivierungsbarriere, sondern in der Durchführung möglichst *gezielter* Umsetzungen unter *spezifischer* Umwandlung eines bestehenden Bindungsgerüsts. Reaktionen dieser Art sind einerseits von akademischem Interesse, spielen aber auch eine wichtige Rolle in industriellen Prozessen.

Prinzipiell kann die Aktivierung von Element-Element-Bindungen sowohl durch Nukleophile bzw. Reduktionsmittel als auch durch Elektrophile bzw. Oxidationsmittel eingeleitet werden. Die im Folgenden besprochenen Beispiele beziehen sich aus didaktischen Gründen und mit Blick auf den begrenzten Platz auf Reaktionen, in denen als Substrat die (unsubstituierten) Elemente selbst eingesetzt werden. Dieselben Reaktionen sind aber auch auf Verbindungen anwendbar, deren Molekülstruktur aus einem zentralen σ -Bindungsgerüst mit einer mehr oder weniger großen Zahl peripherer Substituenten besteht. Die systematische Erforschung der Aktivierung beider Typen von Substraten hat in den letzten Jahren zur Etablierung einer großen Zahl neuer Synthesemethoden zur kontrollierten Manipulation von σ -Bindungsgerüststrukturen geführt, die noch immer in dynamischer Entwicklung begriffen ist.

1.3.3.1 Nukleophile Aktivierung und polyatomare Anionen

Durch Nukleophile oder auch Reduktionsmittel bewirkte Abbaureaktionen polyatomarer Gerüststrukturen sind seit Eduard Zintls Arbeiten über "polyanionige Salze" für viele Hauptgruppenelemente bekannt und gut untersucht (s. Abschn. 2.9.7.4, 2.9.7.5). Mechanistisch ist die Aktivierung einer Gerüstbindung durch Nukleophile als Substitution aufzufassen, die unter nukleophilen Angriff an einem σ^* -LMO und anschließender Bindungsspaltung verläuft:



Die Umsetzung mit einem Reduktionsmittel kann formal so dargestellt werden, dass zunächst ein Elektron in ein σ^* -LMO übertragen wird und das gebildete Radikalanion dann in ein Anion und ein Radikal fragmentiert. Dieses kann unter weiterer Reduktion zu einem zweiten Anion abreagieren oder andere Radikalreaktionen eingehen.

Die Fragmentierung eines σ -Bindungsgerüsts setzt in der Regel erst nach Spaltung mehrerer Bindungen ein (s. u.). Die Einzelschritte dieses mehrstufigen Prozesses können nicht nur durch einen Überschuss an Nukleophil bzw. Reduktionsmittel eingeleitet werden, sondern auch durch die gebildeten Intermediate, die ja ebenfalls nukleophilen Charakter besitzen. Dies hat zur Konsequenz, dass parallel zum Abbau des ursprünglichen Bindungsgerüsts auch ein Aufbau größerer Einheiten erfolgen kann. So liefert z. B. der Abbau von S₈ mit (Hydrogen-) Sulfid nicht nur Polysulfide S_n²⁻ mit Kettenlängen $n \leq 9$, sondern durch gegenseitigen nukleophilen Angriff gemäß 2 S_n²⁻ $\Rightarrow S_{n-x}^{2-} + S_{n+x}^{2-}$ (x < n) auch kettenverlängerte Produkte.

Der nukleophile Abbau elementarer Chalkogene Y_n (Y = S, Se, Te) ist Grundlage synthetisch wichtiger Chalkogenierungen, bei denen einzelne Chalkogenatome auf anorganische oder organische Substrate übertragen werden. Reduktionsprozesse werden auch zur Darstellung vielseitig verwendbarer Polychalkogenide S_n^{2-} eingesetzt:

$$R_{3}P + \frac{1}{n}Y_{n} \longrightarrow R_{3}P=Y \quad (Y = O, S, Se)$$

$$= \left\langle +\frac{1}{n}S_{n} \longrightarrow \right\rangle^{S} \left\langle +\frac{1}{n}S_{n} \longrightarrow \right\rangle^{S} \left\langle 2 \operatorname{Na} + \frac{2}{n}Y_{n} \longrightarrow \operatorname{Na}_{2}Y_{2} \quad (Y = O, S, Se) \right\rangle$$

Elemente der Gruppe 15 (Pnictogene) bilden topologisch vielseitigere Polyanionen, deren polycyclische oder kettenförmige Strukturen (Abb. 1.38) denen von Zintl-Anionen entsprechen (s. Abschn. 2.9.7.4, 2.9.7.5). Kettenförmige Anionen enthalten neben neutralen und einfach geladenen Atomen einbindige Atome mit zwei negativen Ladungen an den Kettenenden. Polycyclische Anionen werden in der Regel durch die allgemeine Zusammensetzung $Z_{(m+n)}^{n-}$ (Z = Pnictogen) beschrieben und enthalten *m* dreibindige, formal neutrale Atome sowie *n* zweibindige Atome, von denen jedes eine negative Ladung trägt. Die Aufbauprinzipien ihrer komplexen Bindungsnetzwerke wurden schon im Zusammenhang mit der Struktur von rotem und violettem Phosphor angesprochen (Abschn. 1.3.2).

Zur Verdeutlichung des Ineinandergreifens von Auf- und Abbauschritten sollen Studien zum nukleophilen Abbau von weißem Phosphor mit sperrigen anionischen Nukleophilen eingehender diskutiert werden. Da weißer Phosphor die Vorstufe vieler or-



Abb. 1.38: Beispiele für polyanionische Gerüststrukturen mit Elementen der Gruppe 15 (Pnictogenen).

ganischer Phosphorverbindungen ist und es Bedarf für die Entwicklung nachhaltiger Synthesen dieser Verbindungen durch direkte chemische oder elektrochemische Umwandlung von P_4 gibt (konventionelle Synthesen, die eine Chlorierung oder Oxychlorierung von P_4 zu PCl₃, PCl₅ oder POCl₃ bzw. eine Disproportionierung zu PH₃ und H₃PO₄ als Schlüsselschritt beinhalten, haben entscheidende Nachteile, da bei Chlorierungen viel Energie zur Erzeugung von Cl₂ benötigt wird und große Mengen Salze als Abfall anfallen und bei einer Disproportionierung der energieaufwendig hergestellte Phosphor nur partiell genutzt wird), ist ein Verständnis dieser Prozesse auch für die industrielle Chemie von Bedeutung. Sperrige Substituenten werden in diesen Studien vor allem deshalb eingesetzt, weil ihre kinetisch stabilisierende Wirkung durch Verlangsamung einzelner Reaktionsschritte und Stabilisierung von Intermediaten (s. Abschn. 1.2.6) die Aufklärung von Reaktionsmechanismen erleichtert.

Der Initialschritt der Reaktion von P_4 mit sperrigen Nukleophilen verläuft wie erwartet unter Spaltung einer Bindung und Öffnung der Tetraederstruktur zu einem gefalteten Tetraphosphabicyclobutangerüst. In der Umsetzung mit 2,4,6-tri-tert-butylphenyl-Lithium (Mes*Li) kann dieses Produkt durch ein Arylbromid (Mes*Br) oder durch BPh₃ unter Bildung eines neutralen [1.1.0]-Tetraphosphabicyclobutans bzw. eines Boran-Addukts abgefangen werden. Letzteres kann unter Erhalt der Gerüststruktur weiter derivatisiert werden:



In der Reaktion von P_4 mit dem Kaliumsilanid [(Me₃Si)₃Si][K(18)-Krone-6] in wenig polaren Lösungsmitteln wird als erstes beobachtbares Reaktionsprodukt ein polycy-

70 — D. Gudat

clisches Octaphosphid ((b) in Abb. 1.39) nachgewiesen und isoliert. Diese Gerüstaufbaureaktion wurde durch Dimerisation zweier primär gebildeter Anionen $[RP_4]^-$ (a) erklärt. In stärker polaren Solventien und mit einem doppelten Überschuss eines sperrigen Silanids (tBu_3Si^- , tBu_2PhSi^- , ($Me_3Si)_3Si^-$) reagieren die Primärprodukte $[RP_4]^$ demgegenüber bevorzugt unter Spaltung einer weiteren Bindung und Umlagerung zu Tetraphosphenid-Dianionen mit einer zentralen Doppelbindung (d). In einigen Fällen dimerisieren diese Produkte in einem reversiblen Gleichgewicht zu den P₈-Tetraanionen (e), die mit weiterem Silanid unter Abspaltung silylierter Phosphanide bzw. Phosphandiide partiell abgebaut werden. Die Silylphosphan(di)ide liegen wie Hauptgruppenmetall-Organyle als oligomere, ligandverbrückte Mehrkernkomplexe vor.



Abb. 1.39: Schematische Darstellung des Abbaus von weißem Phosphor durch sperrige Alkalisilanide MR (M = Li, Na; $R = tBu_3Si$, tBu_2PhSi , (Me_3Si)₃Si [nach Scheer et al., *Chemical Reviews*, **2010**, *110*, 7, 4242].

Wird P_4 von vornherein mit drei Äquivalenten tBu_3SiM (M = Li, Na) umgesetzt, reagiert das Primärprodukt (a) unter Spaltung von drei P–P-Bindungen zum sternförmigen Trianion (g). Dessen langsame Zersetzung geht mit Gerüstabbau unter Abspaltung von tBu_3SiPM_2 und Bildung des Phosphaallyl-Anions [$tBu_3SiPPSitBu_3$]⁻ (h) einher. Die Bildung der Anionen (d) und (h) mit π -Bindungen zwischen Phosphoratomen ist a priori als energetisch wenig günstig einzustufen (vgl. Abschn. 1.2.6 und 1.5.1). Sie wird hier aber offenbar dadurch begünstigt, dass die Aufteilung der hohen negativen Ladung auf mehrere Moleküle unter elektrostatischen Aspekten vorteilhaft ist, und dass die π -Bindungen zusätzlich durch Elektronenpaare benachbarter Phosphanideinheiten konjugativ stabilisiert werden.

1.3.3.2 Elektrophile Aktivierung und polyatomare Kationen

Während Zweielektronenreduktionen von σ -Bindungen zwischen Pnictogen-, Chalkogen- oder Halogenatomen unter Bindungsspaltung verlaufen (s. Abschn. 1.3.3.1), wird bei Zweielektronenoxidationen oft eine neue Bindung gebildet:



Besonders gut dokumentiert sind Oxidationen elementarer Chalkogene und Halogene zu polyatomaren Kationen der Zusammensetzung E_n^{2+} . Formal ist deren Bildung so erklärbar, dass durch separate Einelektronenoxidationen zunächst zwei Radikalkationen entstehen, die dann unter Elektronenpaarung rekombinieren. Hierbei lassen sich grundsätzlich zwei Fälle unterscheiden:

(a) π -Wechselwirkung der in LMOs mit p-Charakter lokalisierten ungepaarten Elektronen mit weiteren nichtbindenden Elektronenpaaren an Nachbaratomen erzeugt ein delokalisiertes π -System. Dies ist besonders begünstigt für viergliedrige Ringe, in denen Kombination von zwei einfach und zwei doppelt besetzten LMOs ein cyclisch delokalisiertes 6π -Elektronensystem mit Hückel-aromatischem Charakter und ununterscheidbaren Bindungsabständen liefert:



Prototypen solcher Spezies sind die Tetrachalkogen-Dikationen Y_4^{2+} (Y = S (farblos), Se (gelb), Te (rot)), die z. B. bei der Oxidation der jeweiligen Elemente mit konzentrierter Schwefelsäure oder AsF₅ in einem Lösungsmittel wie liq. SO₂ gebildet werden:

$$\frac{1}{2}Y_8 + 3 \operatorname{AsF}_5 \longrightarrow [Y_4][\operatorname{AsF}_6]_2 + \operatorname{AsF}_3 \quad (Y = S, Se)$$

(b) Alternativ können die einfach besetzten LMOs zu einer σ -Bindung überlappen. Beispiele für diese Situation sind Chalkogen-Dikationen Y_8^{2+} (Y = S, Se), die u. a. durch Oxidation der Elemente mit AsF₅ in supersauren oder schwach koordinieren Solventien (liq. SO₂, liq. HF) zugänglich sind (Phasen mit analogen Te-haltigen Kationen können durch Festkörperreaktionen erhalten werden):

$$Y_8 + 3 \text{ AsF}_5 \longrightarrow [Y_8][\text{AsF}_6]_2 + \text{AsF}_3$$
 (Y = S, Se)

Die Dikationen werden üblicherweise durch bicyclische Valenzstrichformeln mit endoexo-Konformation der kondensierten Fünfringe beschrieben (Abb. 1.40). Dies wird jedoch den tatsächlichen Verhältnissen nicht ganz gerecht, da nach Kristallstrukturuntersuchungen der "bindende" transannulare Abstand deutlich länger als die peripheren S–S-Einfachbindungen in beiden Ringen, aber nur wenig kürzer als die benachbarten "nichtbindenden" transannularen Abstände ist (Abb. 1.40, Mitte). Dieses Phänomen kann ausgehend von dem Befund erklärt werden, dass Spindichte und positive Ladung in den hypothetischen Radikalkationen nicht auf einem einzigen Atom lokalisiert sind, sondern durch π -Wechselwirkungen mit nichtbindenden Elektronenpaaren an den beiden jeweiligen Nachbaratomen über insgesamt drei Zentren delokalisiert werden. Die transannulare Wechselwirkung kann dann als delokalisierte 2-Elektronen-6-Zentren $\pi^* - \pi^*$ -Bindung zwischen zwei allylartigen 3-Zentren- π -Orbitalen aufgefasst werden (Abb. 1.40, rechts). Nach quantenchemischen Rechnungen ist diese delokalisierte Struktur um 20 (für S²⁺₈) bzw. 9 (Se²⁺₈) kJ mol⁻¹ stabiler als die "klassische" bicyclische Struktur mit lokalisierter transannularer Bindung.

Eine Bindungsdelokalisation in sogar drei Dimensionen wurde für das Kation $[Te_6]^{4+}$ diskutiert, dessen Hexafluoroarsenat durch Oxidation von Tellur durch AsF₅ in flüssigem AsF₃ oder SO₂ hergestellt werden kann:

$$\frac{6}{n} \operatorname{Te}_n + 6 \operatorname{AsF}_5 \longrightarrow [\operatorname{Te}_6][\operatorname{AsF}_6]_4 \cdot 2 \operatorname{AsF}_3$$

Kristallographisch wurde das Kation als erstes Beispiel einer isolierten molekularen Spezies mit trigonal-prismatischer Struktur charakterisiert, in der zwei trigonale Te₃-Einheiten durch längere Bindungen parallel zur dreizähligen Achse miteinander verknüpft werden (Abb. 1.41a). Nach DFT-Rechnungen sind die langen Bindungen als Folge einer Wechselwirkung zwischen den 4e-3z- π -Elektronensystemen zweier trigonaler Te²⁺₃-Einheiten erklärbar. Die Überlappung der jeweiligen π -Fragmentorbitale



Abb. 1.40: Molekülstruktur von $[S_8]^{2^+}$ (Mitte; Zahlen bedeuten Atomabstände in pm; Daten aus Handbook of Chalcogen Chemistry (2007), 381ff.) mit Darstellung der Bindungsverhältnisse durch eine Valenzstrichformel (links) und schematische Darstellung der $\pi^* - \pi^*$ -Wechselwirkungen zwischen zwei über jeweils 3-Zentren- π -Orbitale (rechts).



Abb. 1.41: (a) Struktur des $[Te_6]^{4+}$ -Kations in $[Te_6][AsF_6]_4$ ·2AsF₃ mit Bindungslängen in pm [Daten aus Handbook of Chalcogen Chemistry (2007), 381 ff.]; (b) Darstellung der π -Orbitale eines isolierten $[Te_3]^{2+}$ -Fragments und (c) der durch Wechselwirkung zweier solcher Fragmente gebildeten MOs von $[Te_6]^{4+}$. Nur jeweils eine der beiden unabhängigen Komponenten der e' bzw. e''-Orbitale ist abgebildet.

(Abb. 1.41b) trägt dabei nicht zur Bindung zwischen den Fragmenten bei, da die sowohl die bindende (a'_1) als auch die antibindende (a''_1) Linearkombination jeweils voll besetzt werden (Abb. 1.41c). Der Zusammenhalt der beiden Te²⁺₃-Einheiten wird somit ausschließlich durch Elektronen in halbbesetzten π^* -Fragmentorbitalen vermittelt und kann als 6-Zentren-4-Elektronen- $\pi^* - \pi^*$ -Bindung (s. Abschn. 1.3.2.2) dargestellt werden.

Die bisher diskutierten Kationen zeichnet aus, dass ihre Ladung durch π -Delokalisationseffekte über viele Atome verschmiert wird. Prinzipiell besteht damit eine Nähe zu Halbleitern, die in Festkörperstrukturen mit intermolekular assoziierten oder polymeren Polytellurkationen noch stärker hervortritt. Als Gegenpol existiert eine zweite Klasse polyatomarer Kationen, die z. B. durch die Verbindungen [S₁₉][MF₆]₂ bzw. [Se₁₇][MF₆]₂ (M = As, Sb) repräsentiert wird. Hier liegen hantelförmige Strukturen $Y_7^+ - Y_n - Y_7^+$ (n = 3, 5) aus zwei über eine zentrale Kette verbundenen Siebenringen vor (Abb. 1.42). Die positiven Ladungen sind formal an den trigonal koordinierten Atomen lokalisiert, und die Bindungsverhältnisse ähneln damit eher denen organischer Sulfoniumionen R_3S^+ . Wie S_7 zeigen auch die Hanteln eine Bindungslängenalternanz, die auf Ladungsdelokalisation durch $n_{\pi}-\sigma^*$ -Hyperkonjugation hindeutet.



Abb. 1.42: Molekülstruktur des [S₁₉]²⁺-Kations in [S₁₉][AsF₆]₂ mit Bindungslängen in pm [Daten aus Handbook of Chalcogen Chemistry (2007), 381 ff.].

Durch Oxidation elementarer Pnictogene erhaltene polyatomare Kationen ohne zusätzliche Substituenten sind beim Bismut gut bekannt (vgl. Abschn. 2.9.7.5), und aus der Reaktion von P_4 mit einem Nitrosylsalz wurde auch ein erstes phosphorhaltiges Kation P_9^+ mit formal elektronenpräziser Gerüststruktur isoliert:



Auf anderen Wegen erhalten wurden N_5^+ mit Bis(diazonium)amid-Struktur $N \equiv N^+ - N^- - N^+ \equiv N$ (durch Metathese aus N_2F^+ mit HN_3) und das quadratisch-antiprismatische Clusterion $[Sb_8]^{2+}$ (durch Reduktion von SbCl₃).

Kationen mit partiell substituierten Polyphosphorgerüsten lassen sich durch Insertion elektrophiler Ph_2P^+ - oder X_2P^+ -Fragmente in eine P–P-Bindung von P_4 herstellen. Die Elektrophile werden dabei in situ durch Umsetzung von Halogenphosphanen mit Halogenidakzeptoren (Silbersalze, Aluminium- bzw. Galliumchlorid) oder Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester hergestellt. Die Produkte sind hoch hydrolyse- und luftempfindliche und teilweise ($P_5Br_2^+$) thermolabile Feststoffe, die durch Kristallstrukturanalyse sowie Raman- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden:



Obwohl stabile Phospheniumionen R_2P^+ bekannt sind (vgl. Abschn. 1.4.1), treten sie in diesen Reaktionen wohl nicht als Intermediate auf. Stattdessen verlaufen Umsetzungen von Phosphorhalogeniden mit Silbersalzen vermutlich über Assoziate des Typs $X_2P\cdots X\cdots Ag^+$, die mit P_4 direkt unter PX_2^+ -Transfer und Bildung von schwerlöslichem Silberhalogenid reagieren. Mit Lewis-Säuren wie AlCl₃ oder GaCl₃ reagieren Halogenphosphane (oder Gemische aus Halogenphosphanen und tertiären Phosphanen) zunächst zu Phosphanylphosphoniumkationen, die bei geeigneter Reaktionsführung ebenfalls als hydrolyselabile Produkte isolierbar sind:



Aufgrund des polar kovalenten Charakters ihrer P–P-Bindung (der im VB-Bild durch bond/no-bond-Resonanz $R_3P^{(+)}-PR_2 \leftrightarrow R_3P^: P^{(+)}R_2$ beschrieben werden kann; eine ausführlichere Diskussion der Bindungsverhältnisse erfolgt in Abschn. 1.8.2) werden diese

Kationen leicht durch Nukleophile (R₃'P oder P₄) am dreibindigen Phosphoratom angegriffen und reagieren dann unter Transfer des R₂P⁺-Fragments auf das Nukleophil:



Je nach Sichtweise kann diese Reaktion als konventionelle nukleophile Substitution oder als Ligandenaustausch an einem Phospheniumion R_2P^+ unter Ersatz eines vorhandenen gegen einen neu eintretenden Phosphanliganden verstanden werden. Das gebildete Phosphanylphosphoniumion wäre dann als Donor-Akzeptor-Komplex mit einer homonuklearen dativen Bindung aufzufassen (vgl. Abschn. 1.8.2).

1.3.3.3 Aktivierung durch Ambiphile

Außer durch Einwirkung eines Elektrophils oder eines Nukleophils kann die Derivatisierung einer kovalenten E–E- σ -Bindung auch durch simultane elektrophile und nukleophile Aktivierung initiiert werden. Hierfür geeignete Reagenzien sind u. a. ambiphile Singulett-Carbene (s. Abschn. 1.4.1), die mit einem Substrat sowohl über ihr HOMO als auch über ihr LUMO wechselwirken. Die Reaktionen verlaufen in der Regel unter Insertion des Kohlenstoffatoms in die Bindung und sind mechanistisch verwandt mit den aus der metallorganischen Chemie und Katalyse bekannten oxidativen Additionen an Metallkomplexe. Infolge des kooperativen nukleophilen und elektrophilen Angriffs auf das Substrat benötigen Carben-Insertionen häufig relativ geringe Aktivierungsenergien und laufen daher unter milden Bedingungen (oft unterhalb von RT) und mit hoher Selektivität ab.

Intensiv untersucht ist die Aktivierung von weißem Phosphor durch ambiphile Carbene. Abhängig von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Carbene entstehen unterschiedliche Primärprodukte, die in Substanz isoliert oder abgefangen werden können, ohne dass zunächst ein weiterer Abbau der P₄-Struktur erfolgt:



In Folgereaktionen wird sowohl der Aufbau größerer P_n -Gerüste als auch – vor allem mit überschüssigem Carben – die Fragmentierung der P_4 -Einheit beobachtet. Alternative Ansätze zur ambiphilen Aktivierung von E–E-Bindungen sind Reaktionen mit anorganischen Carbenanaloga (s. Abschn. 1.4.1) und frustrierten Lewispaaren (s. Abschn. 1.8.2).



Abb. 1.43: Abbau von P₄ durch oxidative Oniosubstitution.

Als interessante Variante einer ambiphilen Aktivierung von weißem Phosphor wurde von Weigand et al. die oxidative Oniosubstitution ("oxidative onioation") durch zweifach oniosubsituierte, hyperkoordinierte Arsen(V)- bzw. Iod(III)-Verbindungen beschrieben (Abb. 1.43). Die Reagenzien verhalten sich wie labile Komplexe der Dikationen $[Ph_3As]^{2+}$ bzw. $[PhI]^{2+}$ mit neutralen N-Donorliganden, die in Lösung partiell unter Abspaltung eines N-Donors dissoziieren. Gemeinsame Einwirkung von elektrophilem Kation und nukleophilem Liganden auf ein P₄-Molekül liefert unter reduktiver Eliminierung von Ph₃As bzw. PhI und Öffnung einer P–P-Bindung zunächst ein zweifach oniosubstituiertes Tetraphosphabicyclobutan, das durch weiteres Reagenz unter sukzessiver Spaltung weiterer Bindungen schließlich vollständig abgebaut wird. Das Endprodukt kann als Alternative zu PCl₃ in der Synthese weiterer Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

1.3.4 Gerüststrukturen aus Gruppe-14-Elementen: Oligo- und Polysilane

Molekulare Oligo- und Polysilane mit Gerüsten aus Si–Si-Bindungen sind wie die analogen Germanium- und Zinnverbindungen isoster und isolobal zu Alkanen. Höhere H-substituierte Silane sind in unspezifischen Reaktionen durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf SiH₄ oder Hydrolyse von Metallsiliciden zugänglich. Hierbei entsteht neben Silan (Mg₂Si + 4 H⁺ \rightarrow SiH₄ + 2 Mg²⁺) ein Gemisch höherer Silane Si_nH_{2n+2} ($n \le 15$), die durch fraktionierte Destillation auftrennbar sind. Zur Darstellung Si-alkyl- und -arylsubstituierter Derivate existieren mehrere Synthesestrategien, von denen den Folgenden die größte Bedeutung zukommt:

(a) Umsetzungen von Halogensilanen mit starken Reduktionsmitteln liefern in einer Wurtz-analogen reduktiven Kupplung Produkte mit Si-Si-Bindungen. Als Reduktionsmittel werden hauptsächlich Alkalimetalle, Magnesium oder Graphit-Interkalationsverbindungen wie KC₈ oder LiC₆ eingesetzt. Verwendung mono-, dioder trifunktioneller Silane erlaubt den gezielten Aufbau von Disilanen, Cyclosilanen und polyedrischen Käfigstrukturen. Die Größe der Ringe oder Käfige wird in der Regel durch den Raumbedarf der vorhandenen Substituenten bestimmt:

 $2 \text{Me}_3 \text{SiCl} \xrightarrow{2 \text{K/THF}} \text{Me}_3 \text{Si} - \text{SiMe}_3$

$$5 Ph_2 SiCl_2 \xrightarrow{10 Li/THF} (Ph_2 Si)_5$$

$$\begin{array}{c|c} & & & & & & \\ 8RSiCl_3 & & & & \\ \hline & & & \\ \hline & & -12MgCl_2 \\ & & & \\ RSi & & \\ \hline & & \\ RSi & \\ & & \\ RSi & \\ \hline & & \\ RSi & \\ \hline & \\ RSi & \\ \hline & \\ RSi & \\ \hline & \\ SiR \\ \hline \\ \\ RSi & \\ \hline & \\ SiR \\ \hline \end{array}$$

$$(R = 2, 6 - Et_2C_6H_4)$$

Da Kupplungen zwischen verschiedenen Substraten in der Regel unselektiv verlaufen, wird die Methode bevorzugt zur Darstellung homoleptischer Oligo- und Polysilane genutzt. Synthetisch nutzbare Kreuzkupplungen gelingen jedoch durch Umsetzung eines polyfunktionellen Halogensilans mit einem Überschuss an Monohalogensilan:

 $4 \operatorname{Me}_{3}\operatorname{SiCl} + \operatorname{SiCl}_{4} \xrightarrow{8 \operatorname{Li}/\operatorname{THF}} \operatorname{Me}_{3}\operatorname{Si} - \operatorname{Si} - \operatorname{SiMe}_{3}$ $2 \operatorname{Me}_{3}\operatorname{SiCl} + \operatorname{Mes}_{2}\operatorname{SiCl}_{2} \xrightarrow{4 \operatorname{Li}/\operatorname{THF}} \operatorname{Mes}_{2}\operatorname{Si} \operatorname{Me}_{3}$ SiMe_{3} SiMe_{3} SiMe_{3}

(b) Dehydrokupplung mono- oder disubstituierter Alkyl- oder Arylsilane erfolgt in Gegenwart geeigneter Katalysatoren (Metallocenkatalysatoren Cp₂MR₂ mit M = Ti, Zr und R = Alkyl) und wird hauptsächlich zur Darstellung oligomerer oder polymerer Silane eingesetzt. Die erhaltenen, uneinheitlich langen Ketten werden durch SiH₂Rbzw. SiHR₂-Endgruppen terminiert:

$$nRSiH_3 \xrightarrow{Kat.} H \begin{pmatrix} H \\ Si \\ -(n-1)H_2 \end{pmatrix} H_2$$

(c) Metathesereaktionen zwischen Halogensilanen und Alkalimetallsilaniden ermöglichen den Aufbau komplexerer Gerüststrukturen durch selektive Knüpfung von Si– Si-Bindungen. Die als Edukte benötigten Silanide werden durch nukleophile Spaltung von Si–Si-Bindungen einfacher Di- oder Oligosilanbausteine hergestellt:

$$\begin{array}{ccc} SiMe_3 & SiMe_3 \\ I & I \\ Me_3Si - Si - SiMe_3 & \xrightarrow{^tBuOK} & Me_3Si - Si\cdots K \\ I & I \\ SiMe_3 & SiMe_3 & SiMe_3 \end{array}$$

Während Oligo- und Polysilane hinsichtlich ihrer Topologie durch die Analogie zu Alkanen gut beschrieben werden, zeigen sie in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften spezifische Unterschiede. Im Gegensatz zu den notorisch inerten Alkanen sind niedermolekulare Silane an Luft selbstentzündlich; die Reaktivität nimmt allerdings mit zunehmender Kettenlänge ab. Alkyl- oder arylsubstituierte Derivate sind luftstabil. Abgesehen von ihrer im Vergleich zu Alkanen leichteren Angreifbarkeit durch Nukleophile sind Oligosilane photochemisch aktiv und reagieren bei UV-Bestrahlung unter Spaltung von Gerüstbindungen. Reaktionen dieser Art lassen sich zur photochemischen Erzeugung hoch reaktiver Silicium(II)-Verbindungen (Silylene, vgl. Abschn. 1.4.1) einsetzen und werden auch zur gezielten Polymerisation bzw. Depolymerisation von Si-Gerüsten genutzt. Ein Beispiel hierfür liefert die Erzeugung von Filmen aus amorphem Silicium ausgehend von Cyclopentasilan Si₅H₁₀. Die Verbindung ist über eine spezifische Dreistufensynthese aus kommerziell erhältlichem Diphenyldichlorsilan zugänglich:

$$5 \operatorname{Ph}_{2}\operatorname{SiCl}_{2} \xrightarrow{10 \operatorname{Li/THF}} (\operatorname{SiPh}_{2})_{5} \xrightarrow{10 \operatorname{HBr}} (\operatorname{SiBr}_{2})_{5} \xrightarrow{\operatorname{LiAlH}_{4}} (\operatorname{SiH}_{2})_{5}$$

Lösungen von Si₅H₁₀ in Toluol reagieren bei UV-Bestrahlung partiell unter ringöffnender Polymerisation zu Polysilanen, die sich durch Größenausschlusschromatographie (auch Gelpermeationschromatographie, GPC) nachweisen lassen. Werden die erhaltenen Mischungen durch Spin-Coating auf eine Oberfläche aufgebracht und anschließend bei 300 bis 540 °C thermolysiert, entsteht unter Verdampfung des Lösungsmittels und eines Teils flüchtiger Silane ein Film aus amorphem Silicium und polymeren Silanen mit einem Restwasserstoffgehalt von 0,3 Atom-%.

Photochemisch induzierte Depolymerisation langkettiger Polysilane spielt eine zentrale Rolle bei der Nutzung dieser Stoffe im Zusammenhang mit der Strukturierung von Silicium-Halbleiteroberflächen durch <u>Mikro- und Nanolithographieverfahren</u>. Die Polysilane fungieren dabei als Ätzbarriere, die eine Abtragung der Oberfläche bei Ätzprozessen verhindert. Bei Belichtung durch eine Maske erfolgt an den belichteten Stellen eine Depolymerisation, durch die Teile der Oberfläche gezielt für einen nachfolgenden Ätzschritt freigelegt werden können.

Die Photoaktivität von Polysilanen beruht auf der Anregung von $\sigma - \sigma^*$ -Elektronenübergängen, die gegenüber entsprechenden Anregungen in Alkanen rotverschoben sind (s. Abb. 1.25) und nicht mehr im Vakuum-UV ($\lambda < 190 \text{ nm}/\Delta E > 52600 \text{ cm}^{-1}$), sondern im normalen UV-Spektralbereich liegen ($\lambda_{max} = 216 \text{ nm}/\Delta E \approx 46300 \text{ cm}^{-1}$ für Si₃Me₈ bis ca. $\lambda_{max} = 400 \text{ nm}/\Delta E \approx 25000 \text{ cm}^{-1}$ für Polysilane). Die Korrelation von Energien und Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden mit der Anzahl verketteter Si–Si-Bindungen ist typisch für Chromophore mit delokalisierten Elektronen und hat dazu geführt, Polysilanen die Eigenschaft der σ -Delokalisation (s. u.) zuzuschreiben.

Ungeachtet ihrer Stabilität gegenüber einer Oxidation durch Sauerstoff zeigen langkettige Polysilane und cyclische Oligosilane ein interessantes Verhalten in Einelektronenoxidations- bzw. -reduktionsprozessen. Umsetzung einfacher peralkylierter Cyclooligosilane (R_2Si)_n (n = 4-6; R = Alkyl) mit Na/K bzw. AlCl₃/CH₂Cl₂ liefert Radikalanionen [(R_2Si)_n]⁻⁻ (n = 4, 5) bzw. Radikalkationen [(R_2Si)_n]⁻⁺ (n = 6), die hinreichend stabil sind, um durch Tieftemperatur-ESR-Spektroskopie charakterisiert werden zu können. Die aus der Kopplung des Elektronenspins mit magnetisch aktiven ¹H- und ²⁹Si-Kernen resultierenden Hyperfeinaufspaltungen belegen, dass die ungepaarten Elektronen sowohl in den Anionen als auch in den Kationen über den gesamten Ring delokalisiert sind. Diese Beobachtung wurde als weiterer experimenteller Hinweis auf σ -Delokalisation von Elektronen in Si–Si-Bindungsgerüsten interpretiert.

Aufgrund ihrer Bedeutung für die in der Nanolithographie relevanten photophysikalischen Eigenschaften von Polysilanen sowie das grundlegende Verständnis photochemischer Reaktionen von Hauptgruppenelementen wollen wir die elektronischen Anregungsprozesse und das Phänomen der σ -**Delokalisation** anhand eines maßgeblich von der Gruppe um J. Michl entwickelten Modells eingehender beleuchten. Ausgangspunkt der Betrachtungen ist ein alkyliertes Disilan mit einer isolierten Si–Si-Bindung. Das als σ_{SiSi} -Orbital zu identifizierende MO liegt hier bei höherer Energie als die σ_{CH} oder σ_{SiC} -MOs und bildet das HOMO. Niedrigenergetische Elektronenübergänge erfolgen durch Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das σ_{SiSi}^* -MO oder in ein π_{SiC}^* -MO, das einer Kombination Si–C-antibindender Orbitale in einer SiR₃-Gruppe mit formaler π -Symmetrie bezüglich der zentralen Si–Si-Bindungsachse entspricht (Abb. 1.44). In Disilanen ist die langwelligste Absorptionsbande einem $\sigma_{SiSi} \longrightarrow \pi_{SiC}^*$ -Übergang zuzuordnen. Die Energie der $\sigma_{SiSi} \longrightarrow \sigma_{SiSi}^*$ -Anregung liegt höher, nimmt aber mit größer werdendem Si–Si-Abstand ab und sinkt z. B. von 61500 cm⁻¹ für Si₂Me₆ (Si–Si 2,34 Å) auf 52300 cm⁻¹ für Si₂tBu₆ (Si–Si 2,69 Å).



Abb. 1.44: Schematische Darstellung der für die photophysikalischen Eigenschaften relevanten σ_{SiSi} , σ_{SiSi}^* und π_{SiC}^* -Orbitale und deren Energien in einem Disilan R₃Si-SiR₃.

In höheren Oligosilanen müssen zusätzlich Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Si–Si-Bindungen berücksichtigt werden. Ausgehend von der Beschreibung einer einzelnen Bindung durch lokalisierte 2-Zentren-Orbitale (LMOs) mit einem hohen negativen Überlappungsintegral β_{prim} sind hierfür zwei Beiträge von Bedeutung, nämlich geminale Überlappungen β_{gem} zwischen zwei Hybridorbitalen verschiedener Bindungen am gleichen Atom und vicinale Überlappungen β_{vic} zwischen zwei Hybridorbitalen an benachbarten Atomen, die nicht zur gleichen Bindung gehören (Abb. 1.45). Ursache der üblicherweise als σ -Konjugation bezeichneten Elektronendelokalisation ist die infolge unvollständiger sp-Hybridisierung (Abschn. 1.2.1) vom Kohlenstoff zum Silicium und weiter zu den schwereren Elementen zunehmende Größe der geminalen Überlappungsintegrale β_{gem} , die beim Silicium 33–50 % der Größe von β_{prim} erreichen. Die vicinalen Überlappungen bewirken einen als σ -Hyperkonjugation (analog zur Hyperkonjugation der π - bzw. π^* -Orbitale einer Doppelbindung mit benachbarten σ^*/σ -Orbitalen) oder "through-bond coupling" bezeichneten Beitrag zur Elektronendelokalisation, dessen Bedeutung von Atomen der 2. Periode zu denen höherer Perioden hin abnimmt. Die Dominanz von β_{prim} über die beiden anderen Wechselwirkungen bleibt insgesamt auch für schwerere Atome erhalten und ist die Ursache dafür, dass das Ausmaß der Delokalisationseffekte in σ -Bindungssystemen geringer bleibt als in π -Systemen.



Abb. 1.45: Resonanzintegrale β zwischen den LMOs benachbarter Si–Si-Bindungen. Die angegebenen Vorzeichen gelten für Si–Si-Si-Diederwinkel < ~100° (links) und >~100° (rechts) [nach Michl et al., *Pure. Apl. Chem.* **2003**, *75*, 999].

Ein wichtiger Aspekt in dieser Betrachtung ist, dass die Größe der vicinalen Überlappungsintegrale eine Funktion des Diederwinkels zwischen den beiden äußeren Bindungen ist. In einer syn-periplanaren Konformation ist β_{vic} wie β_{prim} und β_{gem} negativ, in einer anti-periplanaren Konformation positiv, und bei einem Diederwinkel von ~100° null. Das Zusammenspiel aller drei Einflüsse führt wie aus Abb. 1.45 ersichtlich zu einer cyclischen Wechselwirkung der Elektronen dreier benachbarter σ -Bindungen, die nur bei Vorliegen einer Konformation mit einem Diederwinkel um 100° unterbrochen wird, da hier β_{vic} verschwindet. In längeren Ketten kann eine Delokalisation über die gesamte Länge durch Aneinanderreihung einzelner cyclischer Subeinheiten beschrieben werden. Die mit einem Wechsel von einer anti-Konformation einer Si₄-Subeinheit (Diederwinkel 180°) zur syn- oder gauche-Konformation (Diederwinkel nahe 0° bzw. 60°) einhergehende Änderung des Vorzeichens von β_{vic} bedingt, dass die Energielücke zwischen dem höchsten σ_{SiSi} - und dem niedrigsten σ_{SiSi}^* -Orbital in einer Oligo- oder Polysilanketteneinheit mit gauche- oder syn-Konformation größer (und damit die σ -Delokalisation schlechter) als in einem Segment mit anti-Konformation ist (Abb. 1.46). Zusammenfassend lässt sich also folgern, dass in höheren Silanen die energetisch niedrigste Elektronenanregung einem $\sigma_{SiSi} \rightarrow \sigma^*_{SiSi}$ -Übergang zugeordnet werden kann, dessen Energie als Folge der σ -Delokalisation kleiner wird als die einer $\sigma_{SiSi} \rightarrow \pi^*_{SiC}$ -Anregung. Die Anregungsenergie sinkt mit zunehmender Kettenlänge, solange eine all-trans-Konformation der Kette dominiert. Kettensegmente mit gaucheoder syn-Konformationen unterbrechen die Konjugation.



Abb. 1.46: UV-Spektren von Hexasilan-Stereoisomeren, in denen der Einbau von Si₂-Einheiten in bicyclische Gerüststrukturen zu einer Einschränkung der konformativen Beweglichkeit führt und definierte Kettenkonformationen erzwungen werden. Mit steigender Zahl syn-konfigurierter Kettensegmente erfolgt eine Verschiebung des einem $\sigma_{SiSi} \longrightarrow \sigma_{SiSi}^*$ -Elektronenübergang zuzuordnenden langwelligsten Absorptionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen und damit höheren Energien. Dies illustriert die Unterbrechung der σ -Delokalisation in Kettensegmenten mit kleinen Diederwinkeln [nach Tamao et al. *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3425].

Die photochemischen Eigenschaften von Oligo- und Polysilanen lassen sich nun ausgehend von der Vorstellung beschreiben, dass in den Si_n-Ketten eine Mischung verschiedener Chromophore mit unterschiedlich langen all-trans-konfigurierten Kettenabschnitten vorliegt. Durch $\sigma_{SiSi} \rightarrow \sigma_{SiSi}^*$ -Elektronenanregung wird ein angeregter Zustand mit einer Elektronenkonfiguration (σ_{SiSi})¹(σ_{SiSi}^*)¹ erzeugt, der im Unterschied zum dem durch eine (σ_{SiSi})²-Konfiguration beschriebenen Grundzustand leicht antibindend

ist. Abgesehen von einer Deaktivierung durch Fluoreszenz kann eine Relaxation dieses Zustands über zwei chemische Reaktionswege erfolgen:



Die bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht angeregten Chromophore mit längeren all-trans-Kettenabschnitten reagieren bevorzugt unter Homolyse von Si–Si-Bindungen und Bildung reaktiver Silylradikale, die durch Folgereaktionen (H-Abstraktion aus organischen Seitenketten) deaktiviert oder durch geeignete Reagenzien (Silane, Vinylderivate) abgefangen werden können. Polysilane lassen sich daher z. B. als Photoinitiatoren für Vinylpolymerisationen nutzen. Oligosilane oder Polysilane mit kürzeren alltrans-konfigurierten Kettenabschnitten werden durch kurzwelliges UV-Licht angeregt und reagieren bevorzugt unter Kettenverkürzung und Eliminierung eines Silylens SiR₂. Diese Umwandlung läuft mechanistisch als elektrocyclische Reaktion ab, die äquivalent zum disrotatorischen Ringschluss von Butadien zu Cyclobuten ist. Sie ist aus dem elektronischen Grundzustand des Oligosilans thermisch verboten, da sie ein Silylen in einem doppelt angeregten elektronischen Zustand liefert. Aus einer angeregten (σ_{SiSi})¹(σ_{SISi}^{*})¹ Konfiguration des Oligosilans kann ein elektronisch angeregtes Silylen dagegen in einer thermisch erlaubten Reaktion entstehen und unter Energieabgabe in den Grundzustand zurückfallen.

Analoge photochemische Prozesse wie bei Oligosilanen laufen auch bei den homologen Germanium- und Zinnverbindungen ab. In enger Beziehung zur Deaktivierung der durch photochemische Kettenspaltung erzeugten Silylradikale durch H-Abstraktion aus Seitenketten steht im Übrigen auch die bei der thermischen Umwandlung von Polysilanen in Polycarbosilane beobachtete und als <u>Kumada-Umlagerung</u> bezeichnete Reaktion, die bei der Produktion von Siliciumcarbidmaterialien eine Rolle spielt, mechanistisch aber noch tief im Dunkeln liegt:

$$(Me_{2}Si)_{n} \xrightarrow{450 \circ C} \left\{ \begin{array}{c} H & H \\ - Si - CH_{2} & Si - CH_{2} \\ - CH_{3} & CH_{3} \end{array} \right\}_{n} \xrightarrow{1. \Delta. 350 \circ C} \begin{array}{c} Luft \\ 2. \Delta. 1300 \circ C \\ N_{2} \end{array} \xrightarrow{\beta-SiC}$$

1.4 Subvalente Verbindungen

Als subvalente Verbindungen werden molekular aufgebaute Spezies bezeichnet, in denen ein oder mehrere Atome weniger kovalente Bindungen ausbilden als zum Erreichen einer Edelgaskonfiguration notwendig ist. Diese Atome liegen damit in einer koordinativ und elektronisch ungesättigten Bindungssituation vor, in der nicht alle energetisch zugänglichen Valenzorbitale vollständig mit Elektronen besetzt sind. Subvalente Verbindungen haben deshalb in der Regel offenschaligen Charakter. In diesem Abschnitt ausführlicher behandelt werden sollen:

- Radikale, in denen ein oder mehrere Atome formal eine 7-VE-Konfiguration besitzen,
- isoelektronische Analoga zweiwertiger Kohlenstoffverbindungen (Carbene) mit einem formalen Elektronensextett, und
- Spezies mit einwertigen Gruppe-13-Elementen mit einer formalen 4-VE-Konfiguration (Borylene und deren Homologe).

Die Erforschung der Eigenschaften und Reaktivitäten dieser Verbindungen hat sich in den letzten Jahren zu einem der spannendsten Forschungsgebiete im Bereich der anorganischen Molekülchemie entwickelt.

1.4.1 Carbenanaloga

Carbene sind Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff, die sich allgemein durch die Formel CR₂ (R = Substituent) beschreiben lassen. Monomere Carbene wurden lange Zeit als instabile Spezies angesehen, die nur als kurzlebige Zwischenstufen abgefangen, mithilfe spezieller Techniken wie Matrixisolationsspektroskopie direkt nachgewiesen, oder in Komplexen stabilisiert werden konnten (s. Abschn. 4.3.2). Dieses Bild änderte sich, als Anfang der 1990er Jahre den Arbeitsgruppen um A. J. Arduengo und G. Bertrand die Herstellung erster in Substanz isolierbarer Carbene gelang. Diese Entdeckung sowie die vielfältigen Möglichkeiten der Nutzung von Carbenen in der Komplexchemie und vor allem in der Katalyse haben seitdem zu einem Boom dieses Forschungsgebiets geführt.

Mit dem steigenden Interesse an Carbenen rückten auch **Carbenanaloga** stärker in den Vordergrund. Darunter versteht man zu Carbenen isolobale und isoelektronische Verbindungen des Typs ER₂, in denen das divalente Kohlenstoffatom durch ein anderes Hauptgruppenelement ersetzt wurde. Neben *Silylenen* (E = Si), *Germylenen* (E = Ge), *Stannylenen* (E = Sn) und *Plumbylenen* (E = Pb) mit schwereren Gruppe-14-Elementen fallen in diese Kategorie auch Verbindungen mit Elementen anderer Hauptgruppen, in denen das zweiwertige Gruppe-14-Element formal durch ein negativ geladenes Gruppe-13-Element (z. B. E = B⁻) oder ein einfach bzw. zweifach positiv geladenes Pnictogenoder Chalkogenatom (z. B. E = P⁺, S²⁺) ersetzt wird:

$$\begin{array}{c} \stackrel{\mathsf{R}}{\xrightarrow{}} B^{\bigoplus} & \stackrel{\mathsf{R}}{\xrightarrow{}} C: \\ & \stackrel{\mathsf{R}}{\xrightarrow{}} S: & \stackrel{\mathsf{R}}{\xrightarrow{}} P^{\bigoplus} & \stackrel{\mathsf{R}}{\xrightarrow{}} S: \stackrel{2^{\bigoplus}}{\xrightarrow{}} \\ & \stackrel{\mathsf{R}}{\xrightarrow{}} S: \stackrel{\mathsf{R}}{\xrightarrow{}} P^{\bigoplus} & \stackrel{\mathsf{R}}{\xrightarrow{}} S: \stackrel{2^{\bigoplus}}{\xrightarrow{}} \end{array}$$

Bei den Pnictogenverbindungen werden neben den so erhaltenen Kationen (*Nitreni-um-, Phosphenium-, Arsenium-, Stibenium-, Bismutenium*-Ionen mit $E = N^+, P^+, As^+, Sb^+, Bi^+$) häufig auch die neutralen Verbindungen des Typs R–E mit einwertigen Pnictogenen als Carbenanaloga angesehen. Diese Spezies resultieren aus dem formalen Ersatz eines R–C-Fragments in einem Carben durch ein isoelektronisches, neutrales Pnictgogenatom (die am häufigsten untersuchten Derivate sind Nitrene R–N und Phosphinidene R–P):



Obwohl sich Nitreniumionen und Nitrene (bzw. deren schwerere Homologe) formal in der Zahl bindender und nichtbindender Valenzelektronen unterscheiden, lässt sich die Verwandtschaft zwischen beiden Verbindungsklassen über eine Isolobalanalogie begründen: Zwei der nichtbindenden Elektronen im Nitren besetzen ein energetisch relativ tief liegendes sp-Hybridorbital und üben wie die σ -Bindungselektronen kaum einen Einfluss auf die Reaktivität aus. Bleiben diese Orbitale und die darin befindlichen Elektronen bei einer Grenzorbitalanalyse daher unberücksichtigt, sind beide Verbindungstypen hinsichtlich Anzahl, Symmetrie und elektronischer Besetzung der verbleibenden Grenzorbitale in der Tat äquivalent und somit isolobal.

Eine Übersicht über bekannte Carbenanaloga mit Elementen verschiedener Hauptgruppen ist in Tab. 1.8 zusammengestellt.

Gruppe 13	Gruppe 14	Gruppe 15	Gruppe 16
R₂B [−]	R ₂ C	$R_2N^+/R-N$	
R_2AI^-	R_2 Si	$R_2^{-}P^{+}/R_{-}P$	R_2S^{2+}
R ₂ Ga [−]	R_2 Ge	$R_2^{-}As^{+}/R-As$	$R_2 Se^{2+}$
	R_2 Sn	$R_2^-Sb^+/R-Sb$	-
	R ₂ Pb	R ₂ Bi ⁺	

Tab. 1.8: Übersicht über bekannte Carbenanaloga mit Zentralatomen der 13.–16. Gruppe.

1.4.1.1 Elektronische Zustände von Carbenanaloga

Carbenanaloga der allgemeinen Zusammensetzung ER_2 (E = Gruppe-14-Element) sind gewinkelte Moleküle mit lokaler C_{2v}-Symmetrie, in denen die nichtbindenden Elektronen zwei MOs der Symmetrierassen a1 und b1 besetzen können. Da diese beiden Orbitale energetisch relativ dicht beieinanderliegen, müssen zwei elektronische Zustände betrachtet werden, die sich näherungsweise durch die Elektronenkonfigurationen $(a_1)^2$ (S = 0, Singulett-Zustand) und $(a_1)^1(b_1)^1$ (S = 1, Triplett-Zustand) beschreiben lassen (Abb, 1.47).



Singulett

Abb. 1.47: Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration von Singulett- und Triplettcarbenanaloga.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Carbenanaloga hängen entscheidend davon ab, welcher dieser beiden Zustände der Grundzustand ist. Leider lässt sich diese Frage nicht allein aus dem Orbitaldiagramm beantworten, da genau wie bei den high-spin- oder low-spin-Zuständen von Übergangsmetallkomplexen der 3d-Reihe bei der Bestimmung der elektronischen Gesamtenergie auch die gegenseitige Abstoßung der Elektronen zu berücksichtigen ist. Trotzdem lassen sich aus MO-Betrachtungen einige Trends zur qualitativen Abschätzung der relativen Energien beider elektronischer Zustände in verschiedenen Verbindungen ableiten:

Einfluss des Zentralatoms: Elemente der zweiten Periode begünstigen einen Triplett- und Elemente höherer Perioden einen Singulett-Grundzustand. In Übereinstimmung mit dieser Regel besitzen CH₂ und NH₂⁺ im Grundzustand Triplett- und SiH₂ bzw. PH₂⁺ Singulett-Charakter. Als wesentliche Ursache hierfür wird oft das bei Elementen höherer Perioden auftretende Hybridisierungsdefizit (s. Abschn. 1.2.1) angeführt. Infolgedessen besitzt ein an einem schweren Atom zentriertes a1-Orbital einen höheren s-Charakter und wird daher durch eine größere Energielücke vom b1-Orbital getrennt, das ja ein reines p-Orbital ist. Obwohl dies einleuchtet, legen computerchemische Studien nahe, dass die Verhältnisse wohl komplizierter sind und dass auch elektronische Abstoßung und Korrelationseffekte maßgeblich zu diesem Trend beitragen. Anschaulich formuliert ist die elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen in der Valenzschale eines kleinen