

A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry



Von Tristram Chivers
Tristram Chivers
vers. World Scientific, London 2005.
318 S., geb.,
52.00 £.—ISBN
981-256-095-5

1835 – zehn Jahre nach der Entdeckung des Benzols – wurde das Tetraschweifeltetranitrid (S_4N_4), eine der faszinierendsten Chalkogen-Stickstoff-Molekülverbindungen überhaupt, erstmalig durch Gregory nachgewiesen. Mit diesem historischen Sachverhalt findet der Autor, seit Jahrzehnten einer der führenden Wissenschaftler auf dem Gebiet, den Einstieg in die Moleküllchemie der titelgebenden Verbindungen, und er macht gleich zu Beginn klar, worin die Intention des Buches liegt. Man mag meinen, dass die Moleküllchemie der Chalkogene eine alte Chemie sei, und in jedem guten Lehrbuch der anorganischen Chemie wird man etwas über das explosive S_4N_4 oder das polymere $(SN)_x$ lesen. Aber war das alles? Was ist mit den schweren Homologen – ein Gebiet, das gerade in den letzten zehn Jahren riesige Fortschritte gemacht hat? Noch viel weniger findet man in Standardlehrbüchern über Reaktionsmechanismen, Eigenschaften und (mögliche) Anwendungen von Chalkogen-Stickstoff-Verbindungen. Zwar gibt es eine Vielzahl an Übersichtsartikeln, die im vorliegenden Buch am Ende des ersten Kapitels aufgelistet werden, aber eine konzeptionelle Darstellung des gesamten Themengebietes, die vom Molekül bis zum Polymer, von der Synthese bis zum Reaktionsmechanismus, von der Eigenschaft bis zur Anwendung geht, die fehlt bislang. Hier schließt der Autor gekonnt mit seiner prägnanten, auf das Wesentliche ziellenden Darstellung des Themengebietes eine Lücke. Sehr positiv fällt auf, dass die Originalliteratur am Ende jedes Kapitels umfangreich zitiert wird und

bis Mitte 2004 berücksichtigt ist. Das Buch kann sowohl als Nachschlagewerk für Wissenschaftler und Hochschullehrer wie auch als Lehrbuch für fortgeschrittene Studierende empfohlen werden, die ihr Wissen über die Chalkogen-Stickstoff-Chemie vertiefen wollen.

In der Einleitung wird der Leser ausgehend von Elektronegativitätsbetrachtungen und der Doppelbindungsregel in kleinen Unterkapiteln zu den Stoffklassen hingeführt, die dann in den folgenden Abschnitten detailliert besprochen werden. Die Diskussion wird bewusst auf solche Chalkogen-Stickstoff-Verbindungen beschränkt, die mehr Heteroatome als Kohlenstoffatome enthalten (ausgenommen der C-Atome, die Teil des Substituenten sind). Didaktisch interessant ist die Herangehensweise an das Themengebiet, die vermutlich aus einer Vorlesung zu diesem Thema hervorgegangen ist. So folgt der Einleitung ein kurzes Kapitel zur Synthese und zum Aufbau von Chalkogen-Stickstoff-Bindungen, an das sich eine übersichtliche Darstellung der gebräuchlichen Analysemethoden anschließt (Röntgen-, IR-, Raman-, NMR-, EPR-, PES-Methoden werden an Beispielen diskutiert). Danach folgt eine eingehende Beschreibung der elektronischen Strukturen und Reaktivitäten von Chalkogen-Stickstoff-Verbindungen mithilfe von einfachen, zumeist aus der klassischen organischen Chemie bekannten Konzepten (z.B. Hückel-Aromatizität, Grenzorbitaltheorie). Einfache Schwarzweiß-Grafiken erleichtern dabei ein rasches Verständnis. Ausgehend von der Erklärung der Bindungssituation (oft mit Bezug zu DFT-MO-Rechnungen) werden unterschiedliche Reaktionsmechanismen von Chalkogen-Stickstoff-Verbindungen konzeptionell diskutiert. Was in diesem Kapitel ein wenig fehlt, ist eine Einführung in die häufig verwendeten Valence-Bond-Modelle und ein Hinweis auf das Problem hypervalenter Verbindungen, gerade wenn es um elektronenreiche Spezies geht.

Erst mit dem fünften Kapitel beginnt die eigentliche, gut strukturierte Darstellung der Stoffchemie, wobei immer wieder Bezug auf die einleitenden Kapitel genommen wird. Erwar-

tungsgemäß beginnen die Ausführungen mit binären Systemen (neutrale, anionische und kationische Moleküle sowie kettenförmige und cyclische Spezies und Käfige). Es folgt eine Beschreibung von cyclischen Chalkogenimiden und Metallkomplexen, ehe zu Chalkogen-Stickstoff-Halogen- und Chalkogen-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen übergeleitet wird. Jedem Kapitel vorangestellt ist wiederum eine kurze Einführung in die Stoffklasse, sodass jedes Kapitel in sich abgeschlossen ist. Unter den folgenden Kapiteln ist besonders das Kapitel 11 interessant, in dem cyclische Kohlenstoff-Stickstoff-Chalkogen-Verbindungen besprochen werden. Ausgehend von monomeren Radikalen bis hin zu Polymeren, die mit ihren spezifischen Eigenschaften (Magnetismus, Leitfähigkeit) als Funktionsmaterialien dienen können, gibt der Autor einen Ausblick in die mögliche Zukunft der Chalkogen-Stickstoff-Chemie. Unter dem gleichen Aspekt ist auch das Kapitel über Chalkogen-Stickstoff-Ketten und -Polymere zu sehen, dem geschickt eine Kapitel über Heterocyclothiaazene und Heterocycloselanaazene vorangestellt wird. Letztere sind geeignete Vorstufen, die z.B. durch thermische Ringöffnungspolymerisation zu anorganischen Polymeren führen. Das Buch schließt mit einem kurzen Kapitel über schwache intramolekulare Chalkogen-Stickstoff-Wechselwirkungen, die oft von großer Bedeutung für die Reaktivität und für die Stabilisierung von reaktiven funktionellen Gruppen sind.

Dem Autor ist es gelungen, die Chalkogen-Stickstoff-Chemie in einem handlichen Buch umfassend, spannend und didaktisch geschickt abzuhandeln. Die kurzen Kapitel sind systematisch und inhaltlich aufeinander abgestimmt, wie schon ein schneller Blick in das Inhaltsverzeichnis verrät. Das Buch ist leicht zu lesen und macht Lust auf Molekülchemie.

Axel Schulz
Institut für Chemie
Abteilung Anorganische Chemie
Universität Rostock

DOI: 10.1002/ange.200585473