

Siliciumanaloga von Kronenethern und Cryptanden: ein neues Kapitel in der Wirt-Gast-Chemie?*

Jamie S. Ritch und Tristram Chivers*

Stichwörter:

Cryptanden · Cyclosiloxane · Kronenether ·
Schwach koordinierende Anionen · Wirt-Gast-Systeme

Über die Synthese von makrocyclischen Polyethern wurde erstmals 1960 von Pedersen berichtet.^[1] Anschließend Untersuchungen zur selektiven Komplexierung von Alkalimetallkationen haben zur Entwicklung der Wirt-Gast-Chemie geführt. 1987 wurde Pedersen für seine grundlegenden Arbeiten mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet, den er sich mit Lehn und Cram teilte.^[2] Siliciumanaloga makrocyclischer Ether, die Dimethylcyclosiloxane, $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ (abgekürzt **D_n**),^[3] wurden schon zwanzig Jahre vor den so genannten Kronenethern entdeckt.^[4] Eine Analogie zwischen den makrocyclischen anorganischen Liganden und den Kronenethern besteht insofern, als die Sauerstoffatome in den zuerst genannten Verbindungen durch SiMe_2 -anstelle von CH_2CH_2 -Einheiten verknüpft sind (Abbildung 1).

Siliciumether wie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ bilden nur widerstrebend Addukte mit Lewis-Säuren wie BCl_3 oder BF_3 .^[5,6] Vor diesem Hintergrund ist es nicht überraschend, dass nur wenige Studien zur Koordination von **D_n**-Liganden an Metallionen vorliegen. Der erste Bericht über Untersuchungen zum Komplexe-

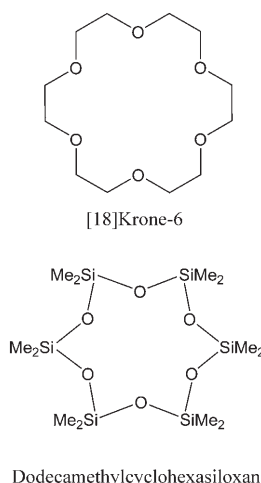


Abbildung 1. Vergleich eines Kronenethers mit einem Cyclosiloxan.

ungsverhalten von **D_n**-Liganden erschien in den 1970er Jahren.^[7] Die Autoren dieser Arbeit beobachteten das Fehlen eines „Kronenethereffekts“ bei Versuchen, durch die Verwendung von **D₇** oder **D₈** die Geschwindigkeit der anionischen Ringöffnungspolymerisation des Cyclotrisiloxans $(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO})_3$ ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = 3,3,3$ -Trifluorpropyl) zu erhöhen. Sie führten dieses Ergebnis auf die niedrige Elektronendichte der Sauerstoffatome in **D₇** und **D₈** – verglichen zu organischen Ethern – zurück.

In den 1990er Jahren wurde über zwei Kaliumkomplexe mit **D₇** berichtet, die zufällig aus hoch reaktiven Verbindungen und Siliconfett entstanden waren.^[8] Das erste Beispiel wurde von Churchill et al.^[9] beschrieben: Ihr Produkt bildete sich unerwartet beim Umkristallisieren von $\text{K}[\text{InNp}_3\text{H}]$ ($\text{Np} = \text{Neopentyl}$) aus Heptan, das geringe Mengen von Siliconfett enthielt. Eine Kristallstrukturanalyse zeigte, dass es

sich bei den farblosen Kristallen um eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{K}]_3[\text{KD}_7][\text{InNp}_3\text{H}]_4$ handelte. Ein paar Jahre später wurde eine ähnlich abenteuerliche Verbindung beschrieben.^[10] Die Umkristallisation von $\text{K}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)]$ aus Methylcyclohexan/ Et_2O in einem Gefäß, das durch einen mit Siliconfett geschmierten Glasstopfen verschlossen war, führte zu Einkristallen der Verbindung $[\text{KD}_7][\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)]$. Es wurde vorgeschlagen, dass die vierzehngliedrigen Ringe in beiden Fällen als Ergebnis eines Templateffekts der Kaliumionen entstehen.^[8] In beiden Komplexen befindet sich das Kaliumkation in der Mitte des Liganden, Metallion und Ligand bilden zusammen eine nahezu planare Struktur (Abbildung 2).

Kürzlich berichteten Passmore und Mitarbeiter über die überraschende Bildung von Kristallen der Verbindung $[\text{LiD}_6][\text{Al}_F]$ ($\text{Al}_F = \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$) bei Versuchen, das $[\text{Al}_F]^-$ -Salz des cyclischen Selenkations $\text{Se}_6\text{Ph}_2^{2+}$ zu synthetisieren.^[11] Das Reaktionsgefäß war auch hier mit einem mit Siliconfett geschmierten Glasstopfen verschlossen. Nichts deutete auf die Bildung der

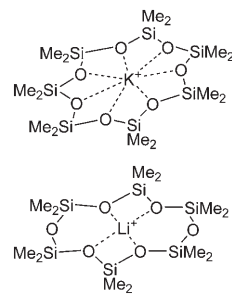


Abbildung 2. Bindung von **D_n**-Liganden in Alkalimetallkomplexen.

[*] J. S. Ritch, Prof. Dr. T. Chivers
Department of Chemistry
The University of Calgary
Calgary, AB, T2N 1N4 (Kanada)
Fax: (+1) 403-2898-9488
E-Mail: chivers@ucalgary.ca

[**] Diese Arbeit wurde durch das NSERC (Kanada), Alberta Ingenuity und die Killam Foundation (Universität Calgary) finanziell unterstützt. Wir danken Prof. J. Passmore für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse (Lit. [18]) und Dr. C. von Hänisch für eine Kopie von Lit. [19] vor dem Erscheinen.

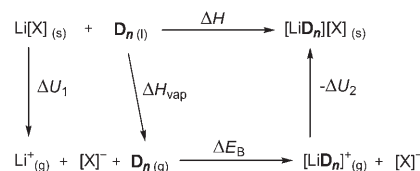
Zielverbindung hin, doch es konnten farblose Kristalle von $[\text{LiD}_6][\text{AlF}_4]$ isoliert werden. Die Strukturparameter in der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{LiD}_6][\text{AlF}_4]$ sind deutlich verschieden von denen der oben genannten Kaliumkomplexe. Zusätzlich zur kleineren Ringgröße koordinieren in dieser Verbindung nur vier der sechs Sauerstoffatome an das Metallion (Abbildung 2). Der exakte Mechanismus der Bildung dieser Verbindung ist noch unklar.^[12]

Die zufällige Entdeckung der Alkalimetallkomplexe der Cyclosiloxane wirft einige Fragen auf. Zunächst: Können MD_n^+ -Komplexe auch direkt aus Alkalimetallkationen und den entsprechenden Cyclosiloxanen hergestellt werden? 2006 wurde dies für Komplexe des Typs $[\text{LiD}_n][\text{X}]$ nachgewiesen: Lithiumsalze von schwach koordinierenden Anionen, $\text{Li}[\text{AlF}_4]$ und $\text{Li}[\text{AlPh}_4]$ ($\text{AlPh}_4 = \text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}]_4$),^[13] wurden mit D_n -Liganden ($n=5,6$) in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Auf so einfachem Weg wurden die Pseudo-Kronenetherkomplexe als farblose kristalline Festkörper erhalten [Gl. (1); $\text{X} = \text{AlF}_4$, $n=5$ oder 6 ; $\text{X} = \text{AlPh}_4$, $n=6$].^[11]



Diese Ergebnisse führten zu Fragen bezüglich der thermodynamischen Parameter bei der Bildung dieser Wirt-Gast-Komplexe. Sind derartige Reaktionen auch mit üblichen Alkalimetallsalzen, z. B. Lithiumhalogeniden, möglich? Passmore et al. untersuchten diese Frage mit Ab-initio-Methoden durch Berechnung der Bindungsenergie (ΔE_B) von Li^+ mit D_n in der Gasphase und stellten einen Born-Haber-Kreisprozess für die Gesamtreaktion mit verschiedenen Anionen auf (Schema 1).^[11]

Diese Energieberechnungen rechtfertigen die Verwendung von schwach



Schema 1. Born-Haber-Kreisprozess für die Bildung von $[\text{LiD}_n][\text{X}]$ (übernommen aus Lit. [11]).

koordinierenden Anionen in dem Syntheseplan entsprechend Gleichung (1). So betragen die Gitterenergien für $\text{X} = \text{I}^-$ $\Delta U_1 = 730 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta U_2 = 372 \text{ kJ mol}^{-1}$, für $\text{X} = [\text{AlF}_4]^-$ aber $\Delta U_1 = 368 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta U_2 = 318 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Gitterenergie von LiI ist wesentlich höher als die des Wirt-Gast-Komplexsalzes, und infolgedessen ist die Veränderung der Gesamtenthalpie positiv ($\Delta H = +66 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Gitterenergie von $\text{Li}[\text{AlF}_4]$ hingegen ist der von $[\text{LiD}_6][\text{AlF}_4]$ ähnlich, und folglich ist die Veränderung der Gesamtenthalpie negativ ($\Delta H = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$). Schwach koordinierende Anionen minimieren somit die Veränderung der Gitterenergie und reduzieren gleichzeitig die Kation-Anion-Wechselwirkungen, die bei der Komplexbildung der Metallionen stören.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist der Vergleich der Bindungsverhältnisse in den neuen Pseudo-Kronenetherkomplexen und ihren organischen Analoga. Ein offensichtlicher Unterschied zwischen diesen beiden Systemen betrifft die Konformation der Ringe bei der Koordination an Metallionen. Während in den Komplexen mit organischen Kronenethern eine Faltung beobachtet wird und alle Sauerstoffatome auf das Metallion ausgerichtet sind, befinden sich die Metallionen in den bekannten Siliciumanaloga im Zentrum von planaren Ringen – und das, obwohl die entsprechenden freien Cyclosiloxanringe gefaltet sind. Warum also sind die Komplexe planar? Eine grundlegendere Frage ist: Warum sind die Siliciumanaloga von Kronenethern, und überhaupt Siliciumether, weniger in der Lage, an Metallionen zu koordinieren?

Gillespie und Robinson^[14] argumentierten, dass die große Elektronegativitätsdifferenz zwischen Silicium und Sauerstoff zu diffuseren freien Elektronenpaaren an den Sauerstoffatomen führt. Diese sind schwächer basisch als die stärker lokalisierten Elektronenpaare in organischen Ethern, in denen die Elektronegativitätsdifferenz nicht so ausgeprägt ist. Eine alternative Erklärung berücksichtigt das Auftreten einer negativen Hyperkonjugation der p-Elektronen der Sauerstoffatome mit Si-C-antibindenden Molekülorbitalen ($p^2(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{CH}_3)$, Abbildung 3).^[11] Diese Wechselwirkung reduziert die

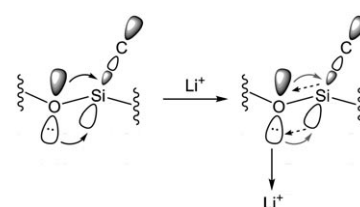


Abbildung 3. Die $p^2(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{CH}_3)$ -Wechselwirkung und ihre Polarisation durch Li^+ -Ionen (übernommen aus Lit. [11]).

Fähigkeit der Sauerstoffatome, an Metallionen zu binden und stärkt gleichzeitig die Si-O-Bindungen, während die Si-C-Bindungen geschwächt werden. Eine Koordination der Sauerstoffatome an ein Lithiumkation führt zu einer Polarisierung in Richtung des Sauerstoffatoms und sollte den Einfluss dieser Wechselwirkung verringern (Abbildung 3). Die Kristallstrukturen von $[\text{LiD}_6][\text{AlF}_4]$ und $[\text{LiD}_6][\text{AlPh}_4]$ stützen diese Annahmen: Normale Si-O-Bindungslängen werden für die nichtkoordinierten Sauerstoffatome beobachtet (verglichen mit der Struktur von D_6 in der Gasphase, die durch Elektronenbeugung bestimmt wurde^[15]), die Si-O-Bindungen zu den koordinierten Sauerstoffatomen sind hingegen um ca. 0.04 \AA länger.

Anschließend wurden Reaktionen von mehrzähligen D_n -Liganden mit Silberhexafluoroantimonat untersucht.^[16] Die Reaktion von D_5 mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in flüssigem SO_2 führt zu einem farblosen Produkt, dessen Hauptbestandteil $[\text{AgD}_7][\text{SbF}_6]$ ist. ^{29}Si -NMR-Messungen zeigen, dass $[\text{AgD}_n]^+$ -Kationen ($n=6,7,8$) im Gleichgewicht vorliegen; ähnliche Mischungen wurden auch bei Verwendung anderer D_n -Liganden ($n=3,4,6$) erhalten.^[17,18] Ab-initio-Rechnungen zeigen, dass die Bildung von $[\text{AgD}_7]^+$ gegenüber der von $[\text{AgD}_6]^+$ aufgrund der stärker exothermen Enthalpieänderung $\Delta E_B \approx 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ bevorzugt ist (siehe Schema 1 für die Definition von ΔE_B). Im Unterschied zu $[\text{KD}_7]^+$ (Abbildung 2) treten im Silberkomplex $[\text{AgD}_7]^+$ nur fünf Ag-O-Kontakte auf, von denen drei stark und zwei schwach sind (Abbildung 4).

Kürzlich ist es von Hänisch und Mitarbeitern gelungen, ein Alkalimetallkation in dem anorganischen Cryptanden **L** ($\text{L} = [\text{P}_2\{\text{O}(\text{SiPr}_2)_2\}_2\{\text{SiMe}_2-$

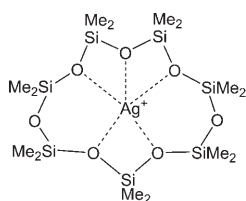


Abbildung 4. Bindung von **D₇** in einem Ag^+ -Komplex.

(OSiMe_2)₂]] einzuschließen, der aus einem Siloxangerüst besteht.^[19] Die Beziehung zwischen **L** und dem [2.1.1]Cryptand ist in Abbildung 5 dargestellt; die CH_2CH_2 -Gruppen sind durch SiR_2 -Gruppen und die N-Atome durch P-Atome ersetzt.

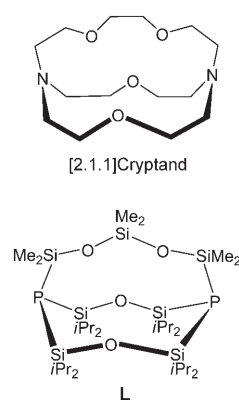


Abbildung 5. Vergleich des [2.1.1]Cryptanden mit dem sechszähligen anorganischen Cryptanden **L**.

Der Li^+ -Komplex von **L** wurde durch direkte Synthese ausgehend von dem Lithiumsalz des schwach koordinierenden Anions $[\text{AlF}_6]^-$ erhalten. Die Kristallstrukturanalyse von $[\text{LiL}][\text{AlF}_6]$ zeigt die Koordination von drei Sauerstoffatomen (zwei lange und ein kurzer Kontakt) und zwei schwache Li-P-Wechselwirkungen (Abbildung 6). Die Existenz von $[\text{LiL}][\text{AlF}_6]$ wurde auch in der Gasphase (ESI-MS) und in Lösung

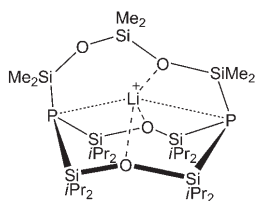


Abbildung 6. Bindung von **L** in einem Li^+ -Komplex.

nachgewiesen (1:2:1-Triplett im ^7Li -NMR-Spektrum).^[19] DFT-Rechnungen besagen, dass, in Übereinstimmung mit der geringeren Basizität von Siloxanen,^[6] die Bindungsenergie von **D₆** an Li^+ um ca. 100 kJ mol^{-1} kleiner ist als die von [18]Krone-6,^[11] während die Bindungsaffinität von **L** der von **D₆** ähnlich ist.^[19] Die Bindung in $[\text{LiL}][\text{AlF}_6]$ resultiert in erster Linie aus einer elektrostatischen Wechselwirkung von Li^+ mit den Donorelektronenpaaren an drei Sauerstoff- und zwei Phosphoratomen.

Diese aktuellen Ergebnisse belegen, wie wichtig thermodynamische Überlegungen für die Synthese von stabilen Metallkomplexen mit cyclischen Dimethylsiloxanen sind, und sie erklären, warum frühere Versuche zur Synthese solcher Komplexe durch direkte Reaktion der anorganischen Makrocyclen mit Alkalimetallhalogeniden zum Scheitern verurteilt waren. Sie sind darüber hinaus ein überzeugendes Beispiel dafür, dass schwach koordinierende Anionen Gitterenergieänderungen und Kation-Anion-Wechselwirkungen effektiv minimieren können.^[13]

Welche Auswirkungen haben diese Ergebnisse auf die Wirt-Gast-Chemie? Cyclophosphazene (Me_2PN)_n, die formal isoelektronisch mit den Cyclosiloxanen (Me_2SiO)_n sind, bilden ebenfalls eine umfangreiche homologe Reihe von makrocyclischen Liganden.^[20] Das größte strukturell charakterisierte Beispiel ist der 24-gliedrige Ring (Me_2PN)₁₂.^[21] Bislang sind für diese mehrzähligen Stickstoffdonor-Liganden nur Komplexe mit späten Übergangsmetallen bekannt, beispielsweise die Neutralkomplexe $[(\text{Me}_2\text{PN})_6\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$)^[22] und der ionische Komplex $[(\text{Me}_2\text{PN})_8\text{Co}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$,^[23] in denen die Cyclophosphazene als zwei- bzw. vierzählige Liganden fungieren. Die endocyclische Koordination von Cyclophosphazenen verdient eine neuerliche Untersuchung im Lichte der aktuellen Ergebnisse.^[11,24]

Obwohl die geringere Basizität von Cyclosiloxanen (verglichen mit organischen Polyethern) voraussichtlich den Bereich von Metallkomplexen mit **D_n**-Liganden beschränken wird, ist die Beobachtung von Ringtransformationen an einem Metalltemplat von erheblicher Bedeutung.^[16,25] So ist die Serie der Polysilathiane (R_2SiS)_n selbst für kleine

Substituenten ($\text{R} = \text{Me}$) auf dimere ($n = 2$) und trimere Ringe ($n = 3$) beschränkt.^[26] Die Koordination dieser Schwefeldonorliganden (oder ihrer Selenanaloge)^[27] durch weiche Metallkationen könnte Ringtransformationen fördern und zu größeren Si-E-Ringen führen ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$).

Schließlich sollte die mögliche Bedeutung dieser neuen Verbindungsklasse für die Ringöffnungspolymerisation weitergehend untersucht werden. Die cyclischen Systeme (Me_2SiO)_n ($n = 3, 4$) dienen unter dem Einfluss von kationischen Initiatoren als Vorstufen für Polydimethylsiloxan, Metallkomplexe wurden bislang aber noch nicht in diese Reaktionen einbezogen.^[28] Poly(dialkylphosphazene) wie (Me_2PN)_n ($n = 5 \times 10^4 - 2 \times 10^5$) werden gegenwärtig durch Kondensation von acyclischen Verbindungen hergestellt.^[29] Zukünftige Untersuchungen können klären, ob diese löslichen anorganischen Polymere ausgehend von cyclischen Vorstufen durch Ringöffnungspolymerisation an Metalltemplaten zugänglich sind.

- [1] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495; b) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
- [2] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021.
- [3] Die Abkürzung **D_n** wird üblicherweise für Dimethylsiloxanringe verwendet. Diese sind chromatographisch bis zu einer Größe von $n = 25$ beobachtet worden. a) J. F. Brown, Jr., G. M. J. Slusarczuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 931; b) D. Seyferth, C. Prud'homme, G. H. Wiseman, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2163.
- [4] a) W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 358; b) M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 667.
- [5] H. J. Emeléus, M. Onyszczuk, *J. Chem. Soc.* **1958**, 604.
- [6] a) R. West, L. S. Wheatley, K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 761. b) Passmore hat darauf hingewiesen,^[11] dass sich die geringe Basizität von Siloxanen auch in der hohen Ionisierungsenergie zeigt (verglichen mit den Kohlenstoffanaloge).
- [7] Y. A. Yuzhelevskii, V. V. Pchelintsev, N. N. Fedoseeva, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* **1976**, 18, 873; Y. A. Yuzhelevskii, V. V. Pchelintsev, N. N. Fedoseeva, *Chem. Abstr.* **1977**, 86, 73181v.

- [8] Über Siliconfett als Reaktionspartner wurde kürzlich in einer Übersicht berichtet: I. Haiduc, *Organometallics* **2004**, *23*, 3.
- [9] M. R. Churchill, C. H. Lake, S.-H. L. Chao, O. T. Beachley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1577.
- [10] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2679.
- [11] A. Decken, J. Passmore, X. Wang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2773.
- [12] Siliconfett ist ein Dimethylsiloxanpolymer $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ mit OH- und SiMe_3 -Endgruppen. Alkalimetalle scheinen die Depolymerisation zu fördern. Dabei bilden sich Alkalimetallkomplexe mit Cyclosiloxanliganden.
- [13] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [14] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 396.
- [15] H. Oberhammer, W. Zeil, *J. Mol. Struct.* **1973**, *18*, 309.
- [16] A. Decken, F. A. LeBlanc, J. Passmore, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4033.
- [17] Eine ähnliche Ringtransformation wurde von Roesky et al. für organische Et-her beobachtet. Bei der Umsetzung des sechsgliedrigen Rings $(\text{CH}_2\text{O})_3$ mit $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ in flüssigem SO_2 entstand der Komplex $[(\text{CH}_2\text{O})_6\text{Ag}_2][\text{Ag}][\text{AsF}_6]_3$ mit einem makrocyclischen Ether: H. W. Roesky, E. Peymann, J. Schimkowiak, M. Noltemeyer, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 981.
- [18] Die direkte Synthese des Silberkomplexes $[\text{AgD}_6][\text{FAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3]$ gelang kürzlich. A. Decken, J. Passmore, X. Wang, persönliche Mitteilung.
- [19] C. von Hänisch, O. Hampe, F. Wigend, S. Stahl, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4775.
- [20] Cyclodifluorophosphazene $(\text{NPF}_2)_n$ ($n = 3-40$) wurden chromatographisch nachgewiesen. N. L. Paddock, unveröffentlichte Ergebnisse (zitiert in Lit. [21]).
- [21] R. T. Oakley, S. J. Rettig, N. L. Paddock, J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6923.
- [22] N. L. Paddock, T. N. Ranganathan, S. J. Rettig, R. D. Sharma, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2429.
- [23] K. D. Gallicano, N. L. Paddock, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2435.
- [24] Aktuelle Arbeiten von Wright und Mitarbeitern bezüglich der Alkalimetall-Templatsynthese der P,N-Makrocyclen $[(\text{P}(\mu\text{-NBu}))_2\text{NH}]_n$ ($n = 4,5$) und des Einbaus von Halogenidionen in diese anorganischen Systeme liefern ebenfalls Hinweise auf das Potenzial von Cyclophosphazenen in der Wirt-Gast-Chemie: F. Garcia, J. M. Goodman, R. A. Kowenicki, I. Kuzu, M. McPartlin, M. A. Silva, L. Riera, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6066.
- [25] Metallvermittelte Ringerweiterungen der Polyether $(\text{RASO})_4$ in $(\text{RASO})_5$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) sind ebenfalls bekannt. M. Heller, O. Teichert, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 709, zit. Lit.
- [26] I. Haiduc in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Vol. 1* (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, S. 349–358.
- [27] Über die rheniumkatalysierte Ringoligomerisierung von siliciumhaltigen Selenetanen wurde unlängst berichtet. E. Block, E. V. Dikarev, R. S. Glass, J. Jin, B. Li, X. Li, S.-Z. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14949.
- [28] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602.
- [29] V. Chandrasekhar, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Springer, Berlin, **2005**, S. 131–135.

Plenary Lectures:

Prof. Akira Suzuki
Hokkaido University

Prof. John A. Soderquist
University of Puerto Rico

- Scientific Lectures
- Industry Experience
- Networking

BASF
The Chemical Company

Technik-Museum Speyer/Germany, November 13–14, 2007

BASF BORON CONFERENCE

From Lab to Launch — Discover New Horizons

Leading academics around the globe are pushing the frontiers of scientific knowledge to new dimensions.

Our customers are striving every day to develop even better pathways to synthesize new molecules, which make the life of tomorrow a healthier and more pleasant one.

We at BASF see our task in advancing science by making powerful new Boron reagents available for development as well as for large-scale operations.

Representatives from selected European science-based companies, some of the most renowned international Boron scientists, and BASF specialists from Research and Development are invited to the Third International **BASF BORON CONFERENCE** to discover new horizons in Boron chemistry.

Focus Areas:

- Stereo- and regioselective reactions with Boranes
- Cross-coupling reactions with Boron compounds
- New applications of Boron chemistry

For inquiries, please contact us at www.basf.com/boron

