

# Heterolytische H<sub>2</sub>-Aktivierung durch Nichtmetalle

Alyson L. Kenward und Warren E. Piers\*

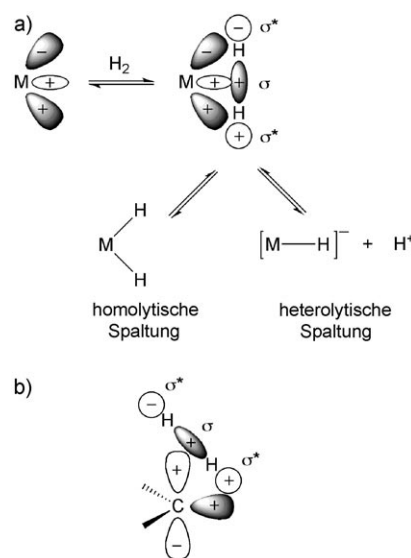
Carbene · Hauptgruppenelemente · Lewis-Basen ·  
Lewis-Säuren · Wasserstoff

Chemische Prozesse zur homogenen Aktivierung kleiner Moleküle und enthalpisch starker Bindungen werden durch Reaktionen an Übergangsmetallzentren dominiert. Unzählige synthetische und enzymatische Komplexe sind bekannt, die Übergangsmetalle in ihren Reaktionszentren tragen. Sie finden sich bei wichtigen Reaktionen sowohl in biochemischen Systemen als auch in industriellen Prozessen, darunter Hydrierungen, Oxidationen, Reduktionen und Polymerisationen.<sup>[1]</sup> Die Übergangsmetalle verdanken ihre Vielseitigkeit ihren nur teilweise besetzten d-Orbitalen; die Einstellbarkeit ihrer Elektronenkonfiguration und ihres Oxidationszustandes macht vielfältige Kombinationen aus gefüllten und unbesetzten Orbitalen für die synergetische Aktivierung chemischer Bindungen zugänglich.

Beispielsweise wird die Bindungsaktivierung bei der gut untersuchten metallvermittelten oxidativen Addition von H<sub>2</sub> durch die Wechselwirkung des  $\sigma$ -bindenden Orbitals des Wasserstoffs mit einem unbesetzten d-Orbital des Metalls ermöglicht (Schema 1a). Zusätzlich schwächt die Rückbindung von besetzten d-Orbitalen zum antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital des Wasserstoffs die H-H-Bindung.<sup>[2]</sup> Diese ( $\eta^2$ )(H<sub>2</sub>)-Metall- $\sigma$ -Komplexe sind Vorstufen für die Bindungsspaltung, die entweder homolytisch unter Bildung einer neuen Dihydridspezies oder heterolytisch durch Protonentransfer zu einer benachbarten Base abläuft.

Die Bindungsaktivierung durch Übergangsmetallkomplexe hat unbestreitbar einen großen Nutzen, es gibt jedoch Situationen, in denen sie nicht oder nur schlecht gelingt. So wechselwirken Lewis-Basen oftmals stark mit unbesetzten Orbitalen des elektrophilen Metalls, was die Bindungsaktivierung erschwert.<sup>[3]</sup> Außerdem sind viele Übergangsmetallkomplexe schwer zu synthetisieren, zu teuer oder umweltschädlich.

Aus diesen Gründen ist die Aktivierung von Bindungen durch weniger schädliche Hauptgruppenelemente von erheblichem Interesse. Während jedoch nichtmetallische Hauptgruppenelementverbindungen weithin als Substrate, Liganden, Cokatalysatoren oder Materialien Verwendung finden, gibt es deutlich weniger Beispiele für Bindungsaktivierungen allein durch ein Nichtmetall. Bis vor kurzem



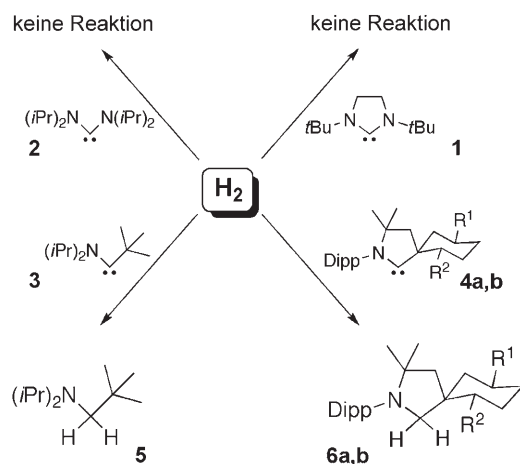
**Schema 1.** An der H<sub>2</sub>-Aktivierung durch a) Übergangsmetalle und b) Singulettcarbene beteiligte Orbitale (verändert nach Lit. [6]).

konnte die H<sub>2</sub>-Aktivierung an Nichtmetallen bei Raumtemperatur nur im Fall eines stabilen Germinkomplexes nachgewiesen werden.<sup>[4,5]</sup> Kürzlich erschienene Berichte der Gruppen um Bertrand und Stephan deuten nun jedoch den Beginn einer neuen Epoche bei der Anwendung nichtmetallischer Komplexe zur Aktivierung starker Bindungen an.

Bertrand und Mitarbeiter erkannten, dass Carbene isolobal zu vielen bindungsaktivierenden Übergangsmetallfragmenten sind; tatsächlich konnten sie eine H<sub>2</sub>-Aktivierung durch stabile Singulettcarbene nachweisen.<sup>[6]</sup> Die Diaminocarben **1** (N-heterocyclische Carbene, NHCs) und **2** reagieren nicht mit H<sub>2</sub>,<sup>[7]</sup> aber sowohl das nichtcyclische Alkylaminocarben **3**<sup>[8]</sup> als auch das cyclische Alkylaminocarben **4**<sup>[9]</sup> spalten H<sub>2</sub> und bilden die Produkte **5** und **6** (Schema 2).

Singulettcarbene haben ein unbesetztes Orbital und ein freies Elektronenpaar in einem nichtbindenden Orbital<sup>[10]</sup>, die so orientiert sind, dass ein Wasserstoffmolekül ähnlich wie durch Übergangsmetallkomplexe synergetisch aktiviert werden kann (Schema 1b). Das  $\sigma$ -bindende Orbital von H<sub>2</sub> überträgt seine Elektronen in das unbesetzte Orbital des Carbens, und die Überlappung der Orbitale reicht aus, um das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital des Wasserstoffs mit dem freien Elektronenpaar des Carbens zu besetzen, was zu einer Schwächung der Bindung führt und die Spaltung ermöglicht. Rechnungen zufolge machen ihr im Vergleich mit NHCs

[\*] A. L. Kenward, Prof. Dr. W. E. Piers  
Department of Chemistry  
University of Calgary  
2500 University Drive NW, Calgary AB, T2N 1N4 (Kanada)  
Fax: (+1) 403-289-9488  
E-Mail: wpiers@ucalgary.ca

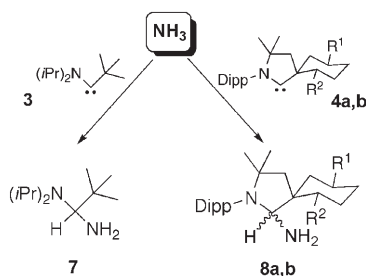


**Schema 2.**  $\text{H}_2$ -Aktivierung durch Alkylaminocarbene bei 35 °C (ca. 30 % Ausbeute an **5** und **6**). Dipp: 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ; **4a**, **6a**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ; **4b**, **6b**:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = i\text{Pr}$ .

höheres HOMO und der geringere Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand die Aminoalkylcarbene reaktiver gegenüber der H-H-Bindung.

Im Unterschied zur oxidativen Addition durch Metallkomplexe verläuft die carbenvermittelte Wasserstoffaktivierung heterolytisch; durch asymmetrische Elektronenübertragung in das  $\sigma^*$ -Orbital entsteht hydridischer Wasserstoff, der dementsprechend das positiv polarisierte Kohlenstoffzentrum nucleophil angreift. Rechnungen bestätigen diese Art der Wasserstoffaktivierung; diesen Rechnungen zufolge liegt die H-H-Bindung im Übergangszustand gestreckt vor,<sup>[11]</sup> und die Wasserstoffatome werden in unterschiedlichen Abständen zum Kohlenstoffatom des Carbens vorgefunden, was die Polarisation der  $\text{H}_2$ -Bindung offenbart. Das räumlich weiter entfernte, hydridische Wasserstoffatom im Übergangszustand greift schließlich das Carben an, wodurch die Konfiguration am Kohlenstoffatom invertiert wird.

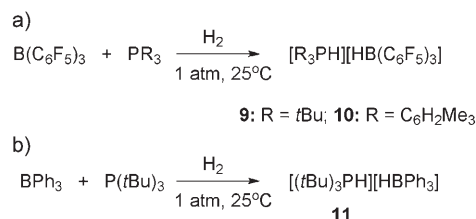
Bertrand et al. demonstrierten darüber hinaus, dass die Carbene **3** und **4** rasch mit flüssigem Ammoniak zu den N-H-Aktivierungsprodukten **7** und **8** reagieren (Schema 3).<sup>[6]</sup> Die Bindungspolarisation im Übergangszustand erzeugt hier wahrscheinlich ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom mit positiver Ladung sowie ein Amidstickstoffatom, welches das Kohlenstoffatom nucleophil angreift. Dies ist ein Beispiel für die vorteilhafte Verwendung von



**Schema 3.** Leichte Aktivierung von flüssigem Ammoniak durch Alkylaminocarbene bei  $-78^\circ\text{C}$  (> 90 % Ausbeute an **7** und **8**). **4a**, **8a**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ; **4b**, **8b**:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = i\text{Pr}$ .

Carbenen zur Aktivierung kleiner Moleküle. Üblicherweise werden Übergangsmetallkomplexe mit wenigen Ausnahmen<sup>[12]</sup>  $\text{NH}_3$  über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in Form von Werner-Komplexen koordinieren und sind daher nicht dazu in der Lage, die NH-Einheit in die richtige Position für die synergetische Bindungsspaltung zu bringen.<sup>[3]</sup>

Während der für die  $\sigma$ -Bindungsaktivierung erforderliche Donor/Akzeptor-Charakter in den Beispielen von Bertrand et al. am Kohlenstoffatom eines Carbens zentriert ist, setzten Stephan et al. auf eine Lewis-Säure-Base-Strategie mit so genannten „frustrierten Lewis-Paaren“ zur Wasserstoffaktivierung durch Nichtmetalle bei Raumtemperatur und Normaldruck. Es ist bekannt, dass die Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mit Donormolekülen wie Phosphanen wechselwirkt und Lewis-Säure-Base-Addukte bildet.<sup>[13]</sup> Werden aber Phosphane mit großem Kegelwinkel verwendet, destabilisiert dies das mutmaßliche Addukt, sodass andere Reaktionen möglich sind. Werden z. B.  $\text{P}(\text{tBu})_3$  oder  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_3$  mit einer  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Lösung vermischt, können spektroskopisch nur freie Phosphane und Borane nachgewiesen werden; die sterische Hinderung macht sogar bei  $-25^\circ\text{C}$  jegliche Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung unmöglich.<sup>[14]</sup> Dennoch bilden sich aus diesen „frustrierten Lewis-Paaren“ bei einem Wasserstoffdruck von 1 atm und Raumtemperatur die Phosphoniumhydridoborate **9** und **10** (Schema 4a). Kristallographische Daten



**Schema 4.** Hererolytische Spaltung von  $\text{H}_2$  durch „frustrierte Lewis-Paare“ am Beispiel der Phosphanylborane a) mit Perfluortriphenylboran, b) mit Triphenylboran.

zeigten, dass die PH- und BH-Einheiten aufeinander ausgerichtet sind, wobei der  $\text{PH}\cdots\text{HB}$ -Abstand ungefähr 2.75 Å beträgt. Die analoge Reaktion von  $\text{PR}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mit  $\text{D}_2$  liefert  $[\text{R}_3\text{PD}][\text{DB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ , was bestätigt, dass die Wasserstoffquelle tatsächlich  $\text{H}_2$  ist. Wie bei den Reaktionen von Bertrand et al. ist die Wasserstoffaktivierung durch die Phosphoniumhydridoborate **9–11** irreversibel – selbst bei  $150^\circ\text{C}$  findet keine  $\text{H}_2$ -Abgabe statt.

Stephan und Mitarbeiter haben einen Aktivierungsmechanismus vorgeschlagen, bei dem  $\text{H}_2$  zunächst side-on an  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bindet, ähnlich wie durch Übergangsmetallkomplexe oftmals die oxidative Addition von Wasserstoff eingeleitet wird. Zwar wurden keine Wechselwirkungen beobachtet, selbst wenn  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  einem Wasserstoffdruck von 4 atm bei Temperaturen um  $-80^\circ\text{C}$  ausgesetzt wurde, Rechnungen zufolge ist dieser Mechanismus jedoch plausibel.<sup>[15]</sup> Silane wechselwirken vermutlich in ähnlicher Weise mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[16]</sup> Auch ein weiterer Mechanismus für die Polarisation der  $\text{H}_2$ -Bindung ist denkbar, bei dem das freie Elektronenpaar des

Phosphans das  $\sigma^*$ -Orbital angreift. Es sind also noch weitere Untersuchungen erforderlich, um den tatsächlichen Mechanismus aufzuklären.

Interessanterweise bildet sich bei der Umsetzung von  $\text{BPh}_3$  mit  $\text{P}(\text{tBu})_3$  und  $\text{H}_2$  das Phosphoniumhydridoborat **11** (Schema 4b), wenn auch nur langsam und in geringer Ausbeute.<sup>[14]</sup> Es erfolgt hingegen keine Spaltung, wenn Phosphane mit geringerer sterischer Hinderung, z. B.  $\text{PPh}_3$  und  $\text{PMe}_3$ , mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Gegenwart von  $\text{H}_2$  umgesetzt werden: In diesem Fall bilden sich die üblichen Lewis-Säure-Base-Addukte. Diese Erkenntnisse verdeutlichen, dass es wichtig ist, eine Balance zwischen sterischen und elektronischen Eigenschaften zu finden, da diese die Fähigkeit von Phosphan-Boran-Paaren zur heterolytischen  $\text{H}_2$ -Spaltung beeinflussen. Um die Bildung von Addukten zu vermeiden oder zumindest reversibel zu machen, ist eine ausreichende sterische Hinderung erforderlich; zudem muss das Boran genügend Lewis-sauer sein, um eine Bindungsspaltung zu erreichen.

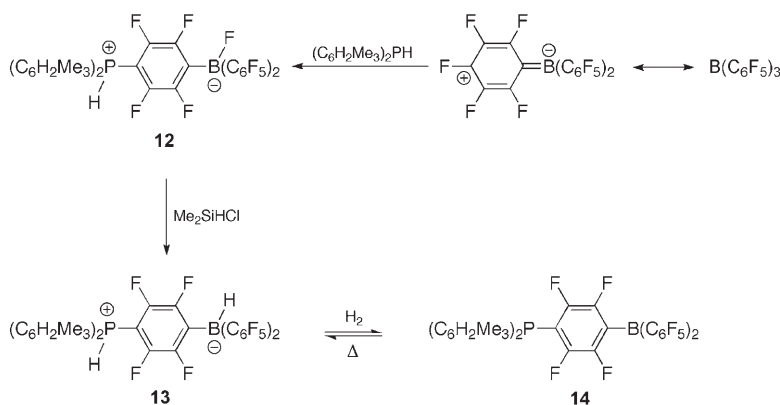
Am interessantesten ist aber wohl ein aktueller Bericht von Stephan und Mitarbeitern über ein Phosphoniumborat, das eine anscheinend ideale Balance dieser Eigenschaften bietet und so eine reversible und stöchiometrische  $\text{H}_2$ -Aktivierung ermöglicht. Dabei reagiert ein sterisch mäßig gehindertes sekundäres Phosphan wie  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{PH}$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  durch nucleophile aromatische Substitution in *para*-Stellung zum Zwitterion **12** (Schema 5).<sup>[17]</sup> Die folgende Reaktion von **12** mit  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  bewirkt einen Hydrid-Fluorid-Austausch an dessen Boratzentrum, und es entsteht das Phosphoniumborat **13**, ein unimolekulares Analogon von **9–11**. Das Zwitterion **13** wurde vollständig mithilfe spektroskopischer und kristallographischer Methoden beschrieben und ist anders als die Ionenpaare **9–11** stabil gegen Luft und Luftfeuchtigkeit.

Außerdem unterscheidet sich **13** von den zuvor genannten Ionenpaaren durch seine bemerkenswerte Fähigkeit, stöchiometrisch  $\text{H}_2$  abzugeben, wenn es in Toluol auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt wird. Das Produkt dieser Umwandlung ist Phosphanylboran **14**, das zum Phosphoniumborat regeneriert werden kann, wenn es bei Raumtemperatur einem Wasserstoffdruck von 1 atm ausgesetzt wird. Daher ist dieses System das erste Beispiel für eine reversible Wasserstoffaktivierung durch eine nichtmetallische Spezies.

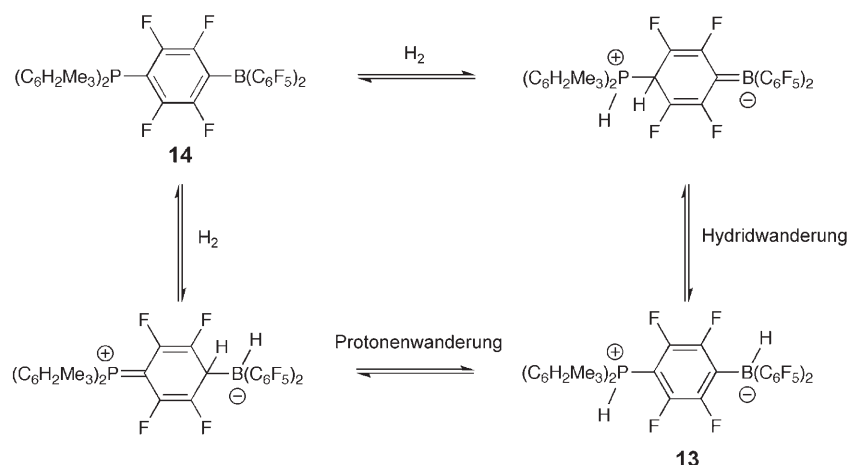
Der Mechanismus dieser reversiblen Aktivierung ist bislang unbekannt, allerdings vermuten Stephan und Mitarbeiter, dass die Aufnahme von  $\text{H}_2$  durch das Phosphanylboran **14** heterolytisch über eine anfängliche Wasserstoffaktivierung am Boratom und dem benachbarten Kohlenstoffatom geschieht, gefolgt von der Wanderung des Protons zum Phosphoratom (Schema 6). Dies wäre analog zum Mechanismus, der für die Wasserstoffaktivierung durch  $\text{PR}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  angenommen wird. Alternativ könnte die anfängliche Koordination am Phosphoratom stattfinden, von wo anschließend ein Hydrid zum Boratom wandert.

Die Fähigkeit von **13** zur reversiblen  $\text{H}_2$ -Eliminierung macht es zu einem potenziellen Wasserstoffspeicher. Wasserstoff könnte wesentlich zur Lösung der drängenden Energie- und Umweltfragen unserer Gesellschaft beitragen – er hat aber das Manko, dass bisher noch keine Möglichkeiten zur Verfügung stehen, um ihn effizient und bezahlbar in großem Maßstab und in transportierbarer Form zu speichern. Baker und Mitarbeiter untersuchten die Verwendung von  $\text{H}_3\text{NBH}_3$  als Wasserstoffquelle,<sup>[18]</sup> mit einer Speicherkapazität von 19.6 Gew.-%  $\text{H}_2$  ist Ammoniumboran ein vielversprechendes Material für die Wasserstoffspeicherung. Leider blieben Bestrebungen zu einer reversiblen Eliminierung von  $\text{H}_2$  aus  $\text{H}_3\text{NBH}_3$  bislang größtenteils erfolglos. Stephens Phosphoniumborat **13** bindet zwar nur weniger als 0.25 Gew.-%  $\text{H}_2$ , aber die reversible Natur der Aktivierung lässt hoffen, dass das weitere Studium solcher Lewis-Paare zu praktikableren Materialien mit höherer Speicherkapazität führen wird.

Diese reversible stöchiometrische Spaltung von Wasserstoff mithilfe „frustrierter Lewis-Paare“ spricht für das Potenzial nichtmetallischer Spezies zur Aktivierung kleiner Moleküle auf allgemeinerer Basis. Stephan et al. haben beispielsweise die Anwendung ihrer Phosphoniumborate zur Aktivierung von Olefinen beschrieben.<sup>[19]</sup> Die Tatsache, dass diese Reaktion ebenfalls stöchiometrisch abläuft, ist überraschend, wenn man bedenkt, dass allein weder freie tertiäre Phosphane noch freie tertiäre Borane Olefine zu aktivieren vermögen. Ein aktueller Beitrag hat auf beeindruckende Weise den Gebrauch von „frustrierten Lewis-Paaren“ als Katalysatoren demonstriert: Phosphoniumborat **13** reduziert



**Schema 5.** Synthese des Phosphoniumborats **13** mit der Fähigkeit zur reversiblen  $\text{H}_2$ -Abgabe.



**Schema 6.** Mögliche Mechanismen der reversiblen  $\text{H}_2$ -Aktivierung durch Phosphanylborane **14**.

Imine, Nitrile und Aziridine katalytisch in Gegenwart von  $\text{H}_2$  zu primären und sekundären Aminen.<sup>[20]</sup> Beispielsweise wird das sterisch gehinderte Imin  $t\text{BuN}=\text{CHPh}$  innerhalb einer Stunde bei einem Wasserstoffdruck von 1 atm bei  $80^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 79% hydriert. Elektronenärmere und sterisch stärker gehinderte Imine wie  $\text{PhSO}_2\text{N}=\text{CHPh}$  benötigen drastischere Bedingungen, und ihre Reduktion läuft erst bei höherer Temperatur ( $120^\circ\text{C}$ ) binnen 10.5 h ab. Erste mechanistische Studien lassen darauf schließen, dass das Imin nach Protonierung durch **13** als Iminiumsalz vorliegt; ein anschließender nucleophiler Angriff durch das resultierende Borhydridanion ergibt das freie Amin und das neutrale Phosphanylboran **14**, das mit Wasserstoff unter Rückbildung von **13** reagieren kann.

„Frustrierte Lewis-Paare“ bieten auch eine Möglichkeit zur elektronischen „Feinjustierung“ von Perfluorarylboranen, die als Lewis-saure Katalysatoren in der organischen Synthese dienen. Bei der Reaktion von **13** mit  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  entsteht durch Abspaltung eines Hydridions vom Borat das kationische Boran  $[(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{HP}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**15**).<sup>[21]</sup> Es überrascht nicht, dass diese kationischen Borane wesentlich Lewis-saurer sind als die Vorstufe  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , während das neutrale **14** eine verminderte Lewis-Acidität aufweist. Die Fähigkeit, die Lewis-Acidität von Perfluorarylboranen zu stören, ohne zugleich die sterischen Gegebenheiten am Boratom drastisch zu beeinflussen, ist von Interesse für die Untersuchung von Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen. Wahrscheinlich werden schon bald erste Anwendungen in der organischen Synthese zu vermieden sein.

Die hier vorgestellten, neuartigen Strategien zum Brechen starker Bindungen markieren deutliche Fortschritte für die metallfreie Bindungsaktivierung. Die Umkehrbarkeit von  $\text{H}_2$ -Aktivierungen und die Anwendung der „frustrierten Lewis-Paare“ bei der katalytischen Reduktion von Iminen lassen erwarten, dass solche Systeme breite Anwendung in der Katalyse finden werden. Die Ausweitung solcher Hydrierungen auf Olefine, Carbonylverbindungen und eine größere Zahl an Iminen wäre von großem Nutzen, zumal ihr Potenzial für die Entwicklung asymmetrischer Varianten hoch ist, da

schon heute vielfältige chirale Phosphane und Carbene erhältlich sind.

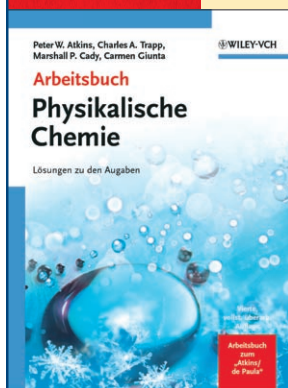
Online veröffentlicht am 19. Oktober 2007

- [1] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, Toronto, **2001**, S. 1.
- [2] a) G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451; b) G. J. Kubas, *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 127; c) G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37.
- [3] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267.
- [4] G. H. Spikes, J. C. Gettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232.
- [5] Es gibt einige Berichte zur Wasserstoffaktivierung durch nicht-metallische Spezies, die nur stabil in Tieftemperaturmatrices sind: a) Z. L. Xiao, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 642; b) H. J. Himmel, J. Vollet, *Organometallics* **2002**, *21*, 5972; c) H. J. Himmel, *Dalton Trans.* **2003**, 3639.
- [6] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [7] M. K. Denk, J. M. Rodenzo, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 242.
- [8] V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670.
- [9] V. Lavallo, Y. Canac, C. Praesang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705.
- [10] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [11] Durch Rechnungen am Übergangszustand konnte nachgewiesen werden, dass die H-H-Bindung 1.071 Å lang ist, ähnlich zu Bindungen, die in  $(\eta^2)(\text{H}_2)$ -Metall- $\sigma$ -Komplexen gefunden werden (siehe Lit. [2c]), und länger als die Bindung in freiem  $\text{H}_2$  mit 0.74 Å.
- [12] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080.
- [13] a) F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170; b) W. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *52*, 1.
- [14] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- [15] a) B. S. Jursic, *J. Mol. Struct.* **1999**, *492*, 825; b) J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 825; c) T. J. Tague, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970; d) P. R. Schreiner,



- H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7625.
- [16] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090.
- [17] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [18] a) F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. G. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746; b) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613, zit. Lit.
- [19] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968.
- [20] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050.
- [21] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407.

## Wiley-VCH BUCH SHOP



P. W. Atkins et al.  
**Arbeitsbuch  
 Physikalische Chemie**  
 Lösungen zu den Aufgaben

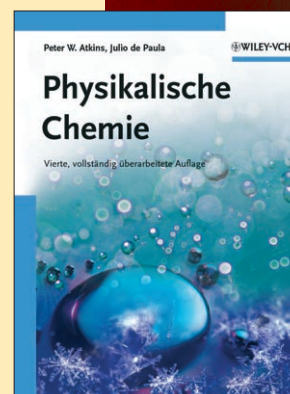
Das Übungsbuch zum erfolgreichsten deutschsprachigen Lehrbuch für Physikalische Chemie! Ausführliche Antworten und Herleitungen machen die Lösungswege nachvollziehbar und erhöhen das Verständnis. Die unentbehrliche Ergänzung zum Lehrbuch - besonders bei der Prüfungsvorbereitung!

644 pp, pr, € 49.90  
 ISBN: 978-3-527-31828-5

P. W. Atkins und J. de Paula  
**Physikalische Chemie**  
 4., vollständig überarbeitete Aufl.

Peter Atkins' brillanter Stil ist unverwechselbar und unerreicht. Modern und souverän in der Themenauswahl, anschaulich und verlässlich bei den Inhalten hat sich „Physikalische Chemie“ seit langem als Marktführer und als Garant für eine erfolgreiche Prüfung positioniert.

1220 pp, cl, € 79.00  
 ISBN: 978-3527-31546-8



Online-Bestellung über: <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim  
 Tel: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

Preisänderungen  
 vorbehalten!

 **WILEY-VCH**

37580710-1pu