



F. Gordon A. Stone

F. Gordon A. Stone (1925–2011)

Ein Pionier der modernen metallorganischen Chemie, F. Gordon A. Stone, Commander of the British Empire (CBE) und Fellow of the Royal Society (FRS) an der Baylor University in Waco, Texas, ist am 6. April im Alter von 85 Jahren, ein Jahr nach dem Tod seiner Frau Judith, verstorben. Er hinterlässt seine drei Söhne Peter, James und Derek.

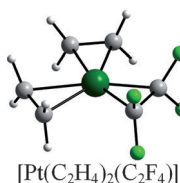
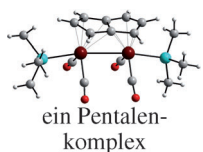
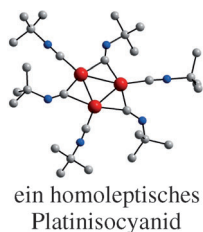
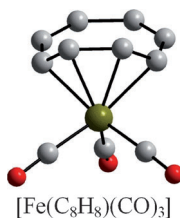
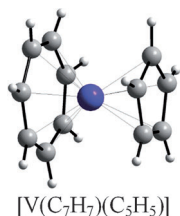
Nach seinem BA-Abschluss 1948 und seiner Promotion an der University of Cambridge bei H. J. Emeléus im Jahr 1951 wechselte Gordon Stone als Postdoc mit Fulbright-Stipendium an die University of Southern California. Anschließend arbeitete er zusammen mit D. Seyferth als Dozent in der Gruppe von E. G. Rochow an der Harvard University. In dieser Zeit wuchs sein Interesse an der organischen Chemie der Übergangsmetalle, das in den folgenden 60 Jahren Bestand haben sollte. In seinen ersten Studien auf dem Gebiet der Übergangsmetallchemie beschäftigte er sich mit Reaktionen cyclischer Polyolefine mit Metallcarbonylen. Zu den frühen Erfolgen zählen die Synthesen des ersten Cycloheptatrienyl-Sandwichkomplexes $[V(\eta^5-C_7H_5)(\eta^5-C_7H_7)]$ und des Cyclooctatetraen-Komplexes $[Fe(\eta^4-C_8H_8)(CO)_3]$. Diese Komplexe waren frühe Beispiele, die die heute wohlbekannten Ringfluktuationen („ring-whizzing“) zeigten. Während des Studiums der Koordination nicht-konjugierter Diene erkannte er, dass Zinn-, Germanium- und Schwefeldivinyllderivate leicht unter Abspaltung von Butadien Stannylene, Germylene bzw. Sulfide bilden. Thiophen, das als besondere Form eines Divinylsulfids angesehen werden kann, konnte erstmals mithilfe von Eisencarbonylen zu Diferrolen entschweifelt werden. Diese Reaktion ließ schon damals die Bedeutung von Metallen für die moderne Hydroentschwefelung von thiophenhaltigen Erdölfraktionen erahnen. Zu den Höhepunkten dieser Schaffenszeit zählen die Entdeckung der ersten σ - π -verbrückenden Vinyl liganden und die Untersuchung der $\eta^1 \leftrightarrow \eta^3$ -Umwandlung von Allyl liganden.

Die Reaktivität und Stabilität der damals eher seltenen Übergangsmetallalkylverbindungen waren seinerzeit kaum verstanden. Es wurden umfangreiche Untersuchungen zu Reaktionen von Fluorkohlenstoffverbindungen mit Metallcarbonylen begonnen, und man erhielt beträchtlich stabilere Fluorkohlenstoffanaloga von schwer fassbaren Alkylverbindungen. Wegen der gesteigerten Stabilität konnten nun auch zuvor schwierig zu untersuchende Prozesse wie die Metallacyclopentan-Synthese über Alkendidimerisierung und die Hydrometallierung von Fluoralkenen genauer erforscht werden.

Gordon Stone kehrte 1962 nach Großbritannien zurück. Nach einer kurzen Zeit als Dozent am Queen Mary College der University of London übernahm er den neu eingerichteten Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der University of Bristol. Unter seiner Leitung entwickelte sich der Fachbereich Anorganische Chemie schnell zu einer der führenden Lehr- und Forschungseinrichtungen. Der Name Gordon Stone wird mit Bristol stets eng verbunden bleiben.

Die einfache direkte Synthese von $[Ru_3(CO)_{12}]$ lieferte die Basis für die schnelle Entwicklung der Rutheniumcarbonylchemie. Vor allem dieses Forschungsgebiet sowie das Interesse an der Cyclooctatetraenchemie sollten die weiteren Arbeiten Stones dominieren. So konnte er Komplexe des hoch reaktiven Pentalens isolieren. Mit dem schnellen Aufkommen von Cyclooctadien (cod) als labilem Liganden begann Gordon Stone eine effektive Synthesemethode für den Platin(0)-Komplex $[Pt(\eta^4-cod)_2]$ zu entwickeln. Dieser Komplex erwies sich als nützliche Ausgangsverbindung für die Synthese vielfältiger Platinkomplexe wie $[Pt(\eta^2-H_2CCH_2)_3]$. Während dieser Forschungen wurde eine neue Idee geboren, die weitreichende Folgen haben sollte: Wenn eine C-C-Mehrfachbindung an ein Metallzentrum koordiniert werden kann, sollte sich eine Metall-Kohlenstoff-Bindung nicht ähnlich verhalten? Die folgenden ca. 120 Veröffentlichungen zeigten, dass diese Frage zu bejahen ist. In derartigen Bildungsprozessen von Metall-Metall-Bindungen werden Carbinliganden verwendet. Auf dieser Basis wurde eine vielseitige Methode für die stufenweise und systematische Synthese von Heteropolymetallverbindungen unter bemerkenswert milden Bedingungen entwickelt. Die vielleicht eleganteste Demonstration dieser Methode war der stufenweise Aufbau von cyclischen achternigen sternförmigen Clustern. Eines dieser Moleküle, $[W_2Ni_2Pt_2(\mu-CR)_4(CO)_8(\eta^5-C_5H_5)_4]$, schmückte ein Titelblatt dieser Zeitschrift. Die von der Bristol-Gruppe synthetisierten Verbindungen wuchsen zu einer stattlichen Bibliothek komplexer Strukturen an, die sich zerlegen ließen, indem Metall-Ligand-Fragmente isoelektronisch mit einfachen Kohlenwasserstoffeinheiten in Bezug gebracht wurden – die Basis von Hoffmanns Isolobalanalogie.

Die beeindruckende Allgemeingültigkeit dieses Ansatzes zur Carbinkomplexsynthese führte dazu, den Cyclopentadienyl-Liganden in $[W(CR)(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]$ durch Hawthornes Dicarboliddianion zu ersetzen, denn die Valenzorbitale an der exponierten Seite dieses Dianions haben die gleiche Symmetrie wie die des Cyclopentadienylanions. Überraschenderweise wurde dabei entdeckt, dass in vielen Fällen der Dicarboliddikäfig an Folgereaktionen beteiligt ist. Auf dieses neue Gebiet, die Kombination von Carbaboranen und Übergangs-



metallhybridclustern, konzentrierte sich Gordon Stone in den letzten beiden Jahrzehnten seiner Forschertätigkeit. Nach seiner Pensionierung 1990 in Großbritannien wurde Stone Chemie-Professor der Robert A. Welch Foundation an der Baylor University in Waco, Texas, bevor er sich 2010 ins Privatleben zurückzog.

Nur ein Bruchteil der beeindruckenden Beiträge Gordon Stones zur metallorganischen Chemie wurde hier erwähnt. Während seines Wirkens in Großbritannien war er auch in nationalen Komitees für Lehre, Förderung der Forschung und Verteilung von Fördermitteln engagiert. Die Beiträge Gordon Stones zur Wissenschaftspolitik Großbritanniens waren viele Jahre lang beträchtlich, wobei die Ernennung zum Vorsitzenden der Studie „University Chemistry – The Way Forward“ durch den University Grants Council der Höhepunkt war; die Studie ist auch als „Stone-Report“ bekannt.

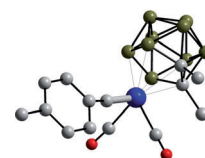
Gordon Stone wurde 1989 mit der Davy-Medaille der Royal Society und 1990 mit der Longstaff-Medaille der Royal Society of Chemistry ausgezeichnet und gehört damit zu den wenigen Chemikern, die beide Medaillen erhalten haben. Außerdem wurde ihm 1985 der „Award for fundamental advances in research in inorganic chemistry“ der American Chemical Society verliehen. Mit R. West initiierte Gordon Stone die Reihe *Advances in Organometallic Chemistry*, die mittlerweile 58 Bände umfasst. Zusammen mit E. W. Abel und G. Wilkinson war er Herausgeber der enzyklopädischen Werke *Comprehensive Organometallic Chemistry I and II*.

Einige Hundert Studenten haben unter seiner Anleitung ihre Doktorarbeit gemacht, und mehr

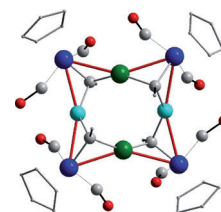
als 60 Postdoktoranden haben in seinen Laboratorien geforscht. Sein Einfluss auf die akademische Welt lässt sich daran ermessen, dass zurzeit ungefähr 80 seiner ehemaligen Doktoranden und wissenschaftlichen Mitarbeiter Lehrstellen an Universitäten in aller Welt innehaben. Jenen, die das Glück hatten, mit Gordon Stone zusammenzuarbeiten, werden seine rückhaltlose Loyalität im Umgang mit seinen Mitarbeitern, seine Fürsorglichkeit für die, die Probleme mit ihrer Arbeit hatten, und seine aufrichtige Begeisterung für jedes neue Ergebnis in steter Erinnerung bleiben. Sein Standpunkt war: „*Making oneself available to graduate students and post-doctoral assistants, even outside normal working hours, I deem to be of crucial importance for their well-being.*“ Gordon Stone war im Hintergrund stets bemüht, die Karrieren seiner ehemaligen Studenten zu fördern. Eine weitere Eigenschaft, die Gordon Stone auszeichnete und maßgeblich zu seinem herausragenden Erfolg beitrug, ist viel schwerer zu beschreiben: sein außerordentliches Gespür für Chemie. Einige haben es, die meisten nicht – oder wie der Nobel-Preisträger Roald Hoffmann einmal bemerkte: „*What has always impressed me is how you could know ahead of time what the theoreticians would come up with.*“

Anthony F. Hill
Australian National University

DOI: 10.1002/ange.201105151



ein Dicarbolliid-carbin



ein $W_4Ni_2Pt_2$ -Stern