

Was ist die höchste Koordinationszahl in einer ebenen Struktur?**

Thomas Heine* und Gabriel Merino*

Bor · Gasphase · Koordinationszahlen ·
Photoelektronenspektroskopie · Übergangsmetalle

Es ist ein phantastisches Experiment, sich Moleküle vorzustellen, die bislang nicht auf unserem Planeten vorkommen.^[1] Wenn wir die etablierten Regeln der Chemie anwenden, können wir herausfinden, was die günstigste Struktur eines Ensembles von Atomen ist, und in vielen Fällen können wir diese Anordnung auch verstehen. Ausnahmen von diesen Regeln gibt es gelegentlich, besonders wenn die Zahl der beteiligten Atome klein ist, und diese Ausnahmen können den etablierten chemischen Regeln widersprechen. Benson sagte, dass uns diese Ausnahmen dazu drängen, die Grenzen der Konzepte zu erweitern.^[2] Das Studium von neuen, exotischen Molekülen ist also mehr als pure Neugier, es gilt, die Grenzen bewährter Konzepte zu testen, zu lernen und schlussendlich das Verständnis der chemischen Bindung und der Aromatizität zu erweitern.

Moleküle, die ein ebenes tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom enthalten (ptC), sind gute Beispiele.^[3] In der Tat widerspricht jede experimentell realisierte ptC-Struktur der klassischen Lehre der organischen Chemie. Darüber hinaus stärkt sie das Vertrauen in Vorhersagen, die aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet sind, und etabliert somit die Theorie als eine Disziplin zur Erforschung der Grenzen solch ungewöhnlich erscheinender Strukturen. Vor Kurzem wurden stabile, ebene, pentakoordinierte Kohlenstoffatome (ppC) rechnerisch vorhergesagt.^[4] Schon 2000 schlugen Exner und Schleyer vor, dass CB_6^{2-} das erste anionische Molekül mit einem ebenen hexakoordinierten Kohlenstoffatom sein

könnte.^[5] Wie sich jedoch herausstellte, nimmt Kohlenstoff diese Konstellationen nicht an: Die stabilste Form von CB_6^{2-} ist in der Tat eben, allerdings ist das Kohlenstoffatom nur zweifach koordiniert.^[6] Es scheint, als ob die höchste Koordinationszahl von Kohlenstoff in ebenen Molekülen fünf beträgt.

Wir können die Chemie als Störungstheorie interpretieren: Die Substitution eines einzelnen Atoms in einem Molekül kann eine starke Veränderung seiner Struktur und Eigenschaften hervorrufen. Ersetzt man den Kohlenstoffkern in CB_6^{2-} durch Bor und lässt zwei Elektronen weg, erhält man die quasi-ebene B_7^- -Struktur, die ein hexakoordiniertes Boratom enthält.^[7] Fügen wir ein weiteres Boratom zum Rand hinzu, erhalten wir einen Ring, der das zentrale Boratom bequem einbettet.^[8]

Wegen seines Elektronenmangels und seiner Tendenz, Deltaederbindungen zu bilden, ist Bor besonders dazu geeignet, Ringsysteme mit einem oder mehreren hyperkoordinierten Elementen zu bilden, wobei auch Bor selbst als Zentralatom geeignet ist. Verschiedene Borringe, die hyperkoordinierte Hauptgruppenelemente einschließen, wurden anhand von Computersimulationen vorhergesagt;^[9] bisher konnte jedoch, mit Ausnahme der reinen Borsysteme, keine dieser Verbindungen experimentell nachgewiesen werden.^[10]

Aufbauend auf theoretischen Überlegungen entwarfen Luo sowie Ito et al. 2008 unabhängig voneinander Borräder als ebene Behälter für Übergangsmetalle.^[11] Drei Jahre später wiesen Romanescu et al. Borringe mit Übergangsmetall-Zentralatomen in der Gasphase nach.^[12] Diese Systeme wurden durch mit Laserverdampfung erzeugte Überschallmolekularstrahlen generiert, und die Strukturen wurden mit Photoelektronenspektroskopie charakterisiert und bestätigt. Sie existieren demnach definitiv in der Gasphase, makroskopische Mengen dieser Verbindungen können in naher Zukunft allerdings nicht erwartet werden. Die gefundenen Cluster (Co@B_8^- , Ru@B_9^- , Rh@B_9^- und Ir@B_9^-) sind chemisch ungewöhnlich, da sie in einer perfekt ebenen Struktur Koordinationszahlen von 8 und 9 aufweisen. Zusätzlich zu den starken lokalisierten Bindungen zwischen den Ringatomen gibt es in diesen Clustern zwei delokalisierte Bindungsarten – σ -Bindungen in der Ebene und π -Bindungen außerhalb. Diese delokalisierten Elektronensysteme erfüllen die Hückelsche $(4n+2)$ -Regel (Abbildung 1).

Die theoretische Chemie lehrte uns, dass die Stabilität dieser Borräder auf der perfekten Kombination aus der

[*] Prof. Dr. T. Heine
School of Engineering and Science,
Jacobs University Bremen
28759 Bremen (Deutschland)
E-Mail: t.heine@jacobs-university.de

Prof. Dr. G. Merino
Universidad de Guanajuato
Noria Alta s/n, Guanajuato, Guanajuato (Mexiko)
und
Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), und
Donostia International Physics Center (DIPC)
P. K. 1072, 20080 Donostia, Euskadi (Spanien)
und
Ikerbasque, Basque Foundation for Science
48011 Bilbao, Euskadi (Spanien)
E-Mail: gmerino@ugto.mx

[**] Wir danken Prof. Dr. Detlef Gabel für das sorgfältige Lesen des Manuskripts.

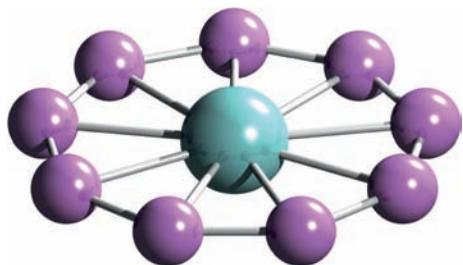


Abbildung 1. Die Struktur von $M@B_9^-$ ($M = Ru, Rh, Ir$).

Größe des Borrings mit der Elektronegativität, der elektronischen Konfiguration und dem Volumen des Zentralatoms beruht. Es ist naheliegend, dass eine Vergrößerung des Kovalenzradius des zentralen Übergangsmetallatoms eine Erhöhung seiner Koordinationszahl zur Folge hat, damit der umschließende Boring stabilisiert werden kann. Man muss also die richtigen Teile (Atome) des Puzzles zusammenfügen.

Dieses Meisterstück gelang nun den Gruppen von Wang und Boldyrev, die theoretische und experimentelle Methoden kombinierten, um die Systeme mit den bisher höchsten Koordinationszahlen in ebener Formation vorherzusagen, zu generieren und nachzuweisen: TaB_{10}^- und NbB_{10}^- (Abbildung 2).

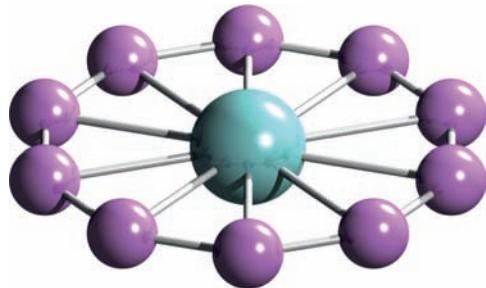


Abbildung 2. Die Struktur von $M@B_{10}^-$ ($M = Nb, Ta$).

dung 2).^[13] Eine Bindungsanalyse zeigt, dass in beiden Clustern je zehn periphere Zwei-Zentren-zwei-Elektronen(2c-2e)-Bindungen, fünf delokalisierte σ -Bindungen und drei delokalisierte π -Bindungen auftreten. Die Systeme sind also doppelt (σ - und π)-aromatisch. Es ist zu betonen, dass der Anteil der d-Orbitale des Nb und Ta an den delokalisierten σ -Bindungen mit den peripheren Boratomen essenziell für die Stabilisierung dieser doppelt aromatischen Strukturen ist.

Sind TaB_{10}^- und NbB_{10}^- die ebenen Systeme mit der höchsten Koordinationszahl? Wir wissen es nicht. Beide Cluster zeigen die Grenzen der Strukturchemie, und wir werden viel von ihnen lernen.

Eingegangen am 12. Februar 2012
Online veröffentlicht am 16. März 2012

- [1] R. Hoffmann, *Am. Sci.* **2008**, *96*, 372.
- [2] J. A. Benson, zitiert in: R. Hoffmann, H. Hopf, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4474.
- [3] a) R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992; b) J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419; c) R. Keese, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4787; d) G. Merino, M. A. Méndez-Rojas, A. Vela, T. Heine, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 362.
- [4] a) Y. Pei, W. An, K. Ito, P. von R. Schleyer, X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10394; b) J. O. C. Jimenez-Halla, Y. B. Wu, Z. X. Wang, R. Islas, T. Heine, G. Merino, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8776.
- [5] K. Exner, P. von R. Schleyer, *Science* **2000**, *290*, 1937.
- [6] B. B. Averkiev, D. Y. Zubarev, L. M. Wang, W. Huang, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9248.
- [7] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3509.
- [8] H. J. Zhai, A. N. Alexandrova, K. A. Birch, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 6004.
- [9] a) B. B. Averkiev, A. I. Boldyrev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 769; b) J. C. Guo, W. Z. Yao, Z. Li, S. D. Li, *Sci. China Ser. B* **2009**, *52*, 566; c) R. Islas, T. Heine, K. Ito, P. von R. Schleyer, G. Merino, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14767; d) Z. F. Pu, M. F. Ge, Q. S. Li, *Sci. China Ser. B* **2010**, *53*, 1737.
- [10] a) A. N. Alexandrova, H. J. Zhai, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3552; b) W. Huang, A. P. Sergeeva, H. J. Zhai, B. B. Averkiev, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 202; c) J. O. C. Jiménez-Halla, R. Islas, T. Heine, G. Merino, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5668; d) A. P. Sergeeva, D. Y. Zubarev, H. J. Zhai, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7244; e) D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 251.
- [11] a) K. Ito, Z. Pu, Q. S. Li, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10906; b) Q. Luo, *Sci. China Ser. B* **2008**, *51*, 607.
- [12] a) W. L. Li, C. Romanescu, T. R. Galeev, Z. A. Piazza, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 165; b) C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9334.
- [13] T. R. Galeev, C. Romanescu, W. L. Li, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2101.