

Vier Jahrzehnte Chemie der planar hyperkoordinierten Verbindungen

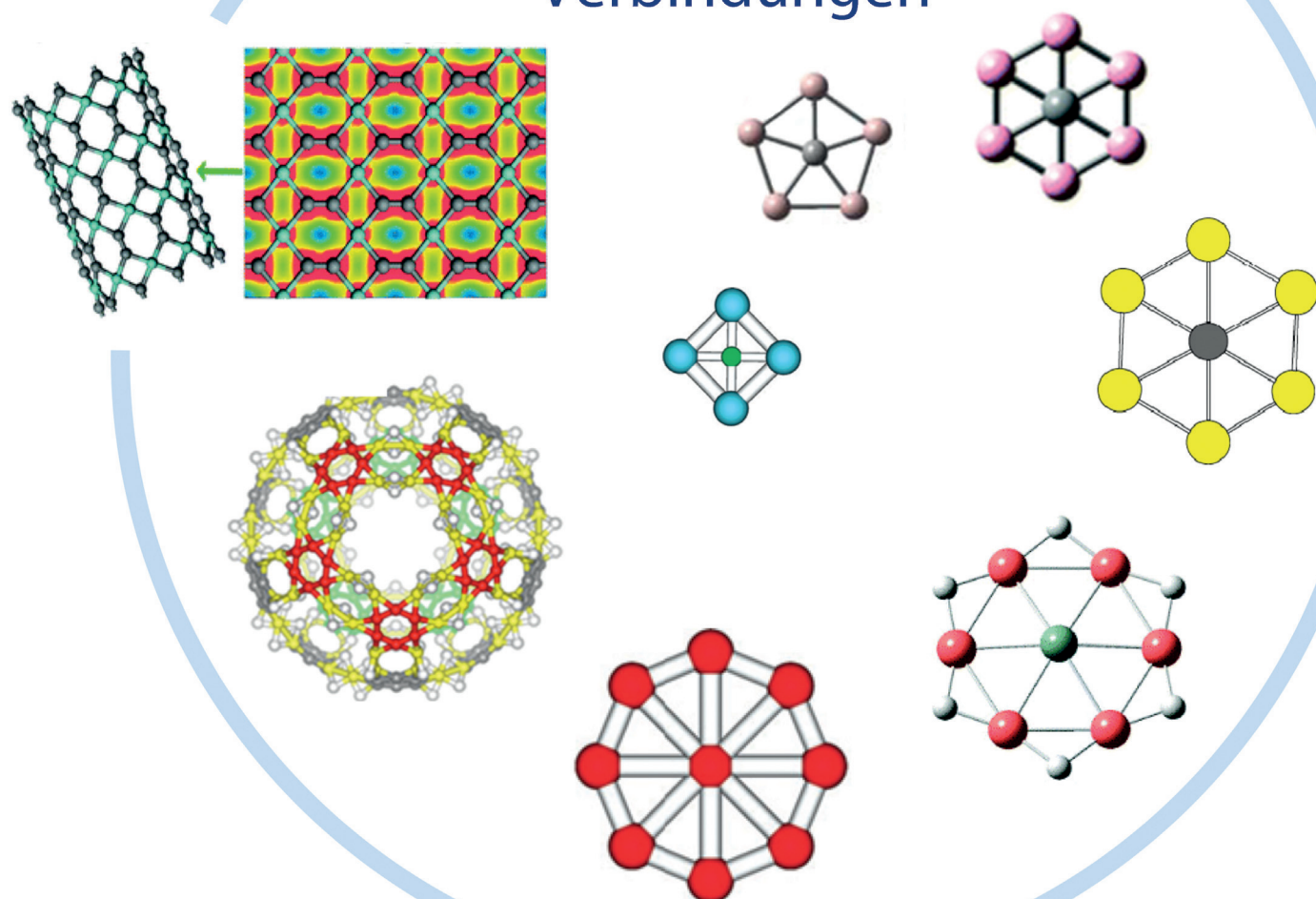
Li-Ming Yang,* Eric Ganz, Zhongfang Chen,* Zhi-Xiang Wang und
Paul von Ragué Schleyer

Stichwörter:

Hyperkoordination ·
Koordinationszahlen ·
Nichtklassische Moleküle ·
Planare Koordination ·
Theoretische Chemie

In memoriam Hans Wynberg

Planar hyperkoordinierte Verbindungen

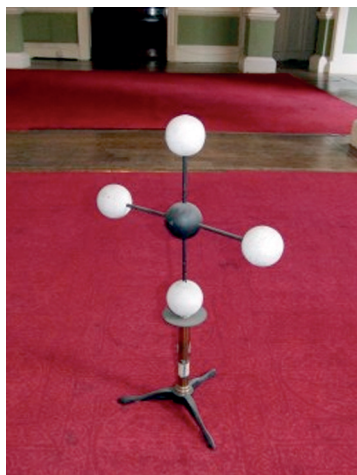


Planar vierfach koordinierter Kohlenstoff (ptC) wurde seit 1874 für über ein Jahrhundert als unplausibel angesehen. Danach konnten jedoch Beispiele rechnerisch vorhergesagt und experimentell realisiert werden. Sowohl elektronische als auch mechanische Effekte (z. B. in kleinen Ringen und Käfigen) stabilisieren diese ungewöhnlichen Bindungsanordnungen. Konzepte basierend auf den Bindungsmotiven des planaren Methans/planaren Methandikations können erweitert werden, um planar hyperkoordinierte Strukturen anderer chemischer Elemente zu entwerfen. Zahlreiche Konfigurationen von verschiedenen Zentralatomen (Haupt- und Übergangsmetallelementen) in einer Ebene mit Koordinationszahlen von bis zu zehn werden diskutiert. Die Evolution von solchen planaren Konfigurationen aus kleinen Molekülen zu Clustern, nanoskopischen Spezies bis hin zu Festkörpern wird aufgezeigt. Für einige experimentell hergestellte planare Materialien wurden außergewöhnliche elektrische und magnetische Eigenschaften nachgewiesen.

1. Einleitung

Nichtklassische Moleküle^[1] mit untypischen Geometrien und exotischen elektronischen Strukturen bereichern die Theorie der chemischen Bindung und bieten das Potenzial für neue Anwendungen aufgrund ihrer außergewöhnlichen elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften. Moleküle mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff sind die wegweisenden Beispiele.

Obwohl ein sehr schönes mechanisches Modell des planaren Methanmoleküls von A. W. von Hofmann aus dem Jahre 1860 noch heute existiert, ist die tetraedrische Konfi-



Quelle: Lit. [2]

guration des vierfach koordinierten Kohlenstoffs bevorzugt, die unabhängig von van't Hoff^[3] und Le Bel^[4] abgeleitet wurde, und die seit 1874 ein grundlegendes Strukturprinzip der organischen und biologischen Chemie darstellt. Aber was

Aus dem Inhalt

| | |
|--|------|
| 1. Einleitung | 9603 |
| 2. Wie erhält man ein planar tetrakoordiniertes (hyperkoordiniertes) Kohlenstoffatom? | 9606 |
| 3. Das Design von ptC-Verbindungen nach neuen Grundsätzen | 9608 |
| 4. Planar pentakoordinierter Kohlenstoff | 9615 |
| 5. Planar hexa- und höher koordinierter Kohlenstoff | 9617 |
| 6. Andere planar tetrakoordinierte (oder hyperkoordinierte) Elemente | 9623 |
| 7. Sandwich-artige Komplexe und ausgedehnte Systeme | 9628 |
| 8. Experimentelle Umsetzung von planaren Motiven | 9630 |
| 9. Fazit | 9633 |

[*] Dr. L.-M. Yang, P. v. R. Schleyer^[†]

Center for Computational Quantum Chemistry
Department of Chemistry, University of Georgia
Athens, GA 30602-2525 (USA)
E-Mail: lmyang.uio@gmail.com

Prof. E. Ganz
Department of Physics, University of Minnesota
116 Church St. SE, Minneapolis, MN 55416 (USA)

Prof. Z. Chen
Department of Chemistry, Institute for Functional Nanomaterials
University of Puerto Rico
Rio Piedras Campus, San Juan, PR 00931 (USA)
E-Mail: zhongfangchen@gmail.com

Prof. Z.-X. Wang
School of Chemistry and Chemical Engineering
University of the Chinese Academy of Sciences
Beijing, 100049 (China)

Dr. L.-M. Yang
Aktuelle Adresse:
Hanse-Wissenschafts-Kolleg (Institute for Advanced Study)
Lehmkuhlenbusch 4, 27753 Delmenhorst (Deutschland)
und
Bremen Center for Computational Materials Science
University of Bremen
Am Falturm 1, 28359, Bremen (Deutschland)

[†] Verstorben am 21. November 2014.

zu dieser Zeit noch nicht vollständig eingeschätzt werden konnte, war, in welchem bemerkenswerten Umfang dieses Prinzip auch quantitativ gilt. Die mit der Verformung zu einer planar vierfach koordinierten Struktur verbundene Energie ist enorm! Ein Jahrhundert verging, und über eine Million Moleküle wurden charakterisiert, bevor solche planaren Konfigurationen entdeckt wurden.

Hans Wynberg zeigte als erster moderner Chemiker Interesse an planar vierfach koordiniertem Kohlenstoff: Er ist der unbekannte Held dieses Gebiets. Wynbergs Interesse wurde geweckt, da die $CR^1R^2R^3R^4$ -Kohlenwasserstoffe (mit vier verschiedenen Alkylgruppen), die seine Groninger Gruppe über chirale Wege synthetisiert hatte, keine messbare optische Aktivität zeigten.^[5] Obwohl dies wahrscheinlich auf

der Ähnlichkeit der Alkylgruppen beruhte, wollte Wynberg die unwahrscheinliche Möglichkeit einer thermischen Racemisierung ausschließen. Da die Barrierehöhen für solche Stereomutationen unbekannt waren, nutzte Wynberg seine starke Persönlichkeit, um Theoretiker zu überzeugen, Beispielrechnungen durchzuführen. Die von ihm inspirierten Arbeiten, einschließlich derer seines 1968 führenden niederländischen Kollegen Hendrik Monkhorst,^[6] sowie die der Gruppen von Roald Hoffmann^[7] und Pople-Schleyer,^[8] lassen Wynbergs Einfluss erkennen. Obwohl das Niveau der zur Verfügung stehenden theoretischen Methoden nach heutigen Maßstäben simpel erscheint, schloss die von Monkhorst berechnete sehr große relative Energie des planaren Methans dessen Existenz aus.^[6] Präzise Ab-initio-Methoden bestätig-



Li-Ming Yang promovierte 2008 an der Universität Jilin (China) in physikalischer Chemie. Im November 2011 trat er Prof. Schleyers Gruppe an der University of Georgia (USA) als Postdoktorand bei. Seit Juli 2014 ist er, mit Unterstützung des Hanse-Wissenschafts-Kollegs, in Prof. Frauenheims Gruppe an der Universität Bremen tätig. Außerdem ist er an Prof. Heines Gruppe an der Jacobs University Bremen angeschlossen. Seine Forschungsinteressen umfassen planar hyperkoordinierte Verbindungen, Aromatizität, Katalyse, Reaktionsmechanismen und theoretische Studien zu verschiedenen Materialien.



Zhi-Xiang Wang promovierte 1996 an der Pädagogischen Universität Peking (China) unter der Anleitung von Prof. Ruozhuang Liu. Er kam 1998 in die Gruppe von Prof. Schleyer an der University of Georgia. 2003 wechselte er in die Gruppe von Prof. Duan an der University of California, Davis. 2007 trat er eine Professur an der Universität der Chinesischen Akademie der Wissenschaften an. Er ist einer der Forscher des „one hundred person project“ der Chinesischen Akademie der Wissenschaften. Zurzeit beschäftigt er sich mit computerchemischen Studien über Katalysemechanismen und mit der Katalysatorentwicklung für nachhaltige chemische Prozesse.



Eric Ganz promovierte 1988 an der University of California at Berkeley in Physik. Er war Postdoktorand an der Harvard University und schloss sich 1991 dem Physikalischen Institut der University of Minnesota an. Zunächst konstruierte er Rastertunnelmikroskope, und er untersuchte die Diffusion von Atomen und Wachstumsprozesse auf Si-Oberflächen im Vakuum. In jüngster Zeit befasst er sich mit Dichtefunktionalrechnungen zur Wasserstoffspeicherung auf der Basis von Spillover-Phänomenen in Metall-organischen und kovalenten organischen Gerüsten. Er interessiert sich außerdem für neue Anwendungen dieser Gerüstmaterialien.

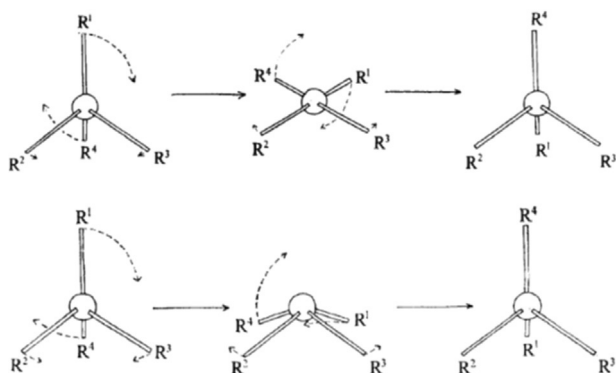


Paul von Ragué Schleyer studierte Chemie in Princeton und Harvard (Promotion bei P. D. Bartlett). Im Jahr 1969 wurde er Eugene Higgins Professor für Chemie. 1976 wurde er gemeinsamer Direktor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg, an der er 1993 das Computer-Chemie-Centrum gründete. Nach seiner Emeritierung im Jahr 1998 blieb er als Graham Perdue Professor für Chemie an der University of Georgia, Athens, wissenschaftlich aktiv. Er war Präsident der World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) und Chefredakteur der Encyclopedia of Computational Chemistry.



Zhongfang Chen studierte an der Universität Nankai (China; Promotion 2000) und war unterstützt durch die Alexander von Humboldt-Stiftung und die Max-Planck-Gesellschaft, vier Jahre lang als Postdoktorand in Deutschland tätig (bei Prof. Andreas Hirsch und Prof. Walter Thiel). 2003 trat er der Gruppe von Prof. Schleyer an der University of Georgia bei. Nach einem Aufenthalt am Rensselaer Polytechnic Institute (2008) wechselte er an die University of Puerto Rico, Rio Piedras Campus, wo er zurzeit eine Professur am Chemischen Institut bekleidet.

Er nutzt moderne Rechenverfahren, um Regel und Trends in der Chemie zu untersuchen und neue Materialien für Energie-, Umwelt- und medizinische Anwendungen zu entwerfen.



Schema 1. Austauschreaktionswege von tetraedrischen Kohlenstoff-enantiomeren nach Monkhurst, illustriert durch die Darstellung der Beziehung zwischen hypothetischen Liganden um das chirale Kohlenstoffzentralatom. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [6], Copyright 1968 The Royal Society of Chemistry). Die genauen theoretischen Daten befinden sich zum Vergleich in Schema 2.

ten diese Schlussfolgerung später (siehe Schema 4 in Abschnitt 2).^[8,9]

Monkhursts^[6] Reaktionswege des Methan-Enantiomeraustauschs mit hypothetischen asymmetrischen Kohlenstoffatomen (ohne Bindungsbrüche) sind in Schema 1 wiedergegeben. Sein Ziel war nicht, eine Minimumstruktur eines planar tetrakoordinierten Kohlenstoffs („planar tetracoordinate carbon“, ptC) zu finden; stattdessen wies er darauf hin, dass die Stereomutation von Methan über einen ptC unmöglich zu sein scheint. Die tetraedrische Kohlenstoffkonfiguration („tetrahedral tetracoordinate carbon“, ttC) ist sehr steif, und die Energiedifferenz (ca. 130 kcal mol⁻¹) zwischen ttC (*T_d*) und ptC (*D_{4h}*) extrem hoch, sogar höher als die Dissoziationsenergie einer Methan-C-H-Bindung (ca. 103 kcal mol⁻¹).^[10] Die Herausforderung der ptC-Chemie ist es, Wege zu finden, solch große Umwandlungsbarrieren zu überwinden und planare Strukturen zu stabilisieren.

Die nächsten, die sich an Wybergs Problem versuchten, waren Roald Hoffmann und seine Kollegen Roger Alder und Charles Wilcox (HAW). Ihr erklärtes Ziel war aber nicht (wie oft falsch berichtet), ein ptC finden, sondern sie betrachteten „wie man eine planare Geometrie stabilisieren könnte, sodass sie als thermisch zugänglicher Übergangszustand für ein klassisches Racemisierungsexperiment dienen kann“ zur Ermittlung von Wegen, die ptC-Stereomutationsbarrieren reduzieren. Keine ihrer Rechnungen mit der erweiterten Hückel-Methode („extended Hückel theory“, EHT) von aussichtsreichen Modellverbindungen (die beispielsweise die Ringspannung nutzen) kamen auch nur in die Nähe eines ptC-Minimums,^[7] und sie schlussfolgerten: „es erscheint unmöglich, dass eine einfache Kohlenstoffverbindung eine planare Struktur einer tetraedrischen bevorzugt.“ Dennoch hatte diese Arbeit^[7] (und deren anschließende Berücksichtigung durch Hoffmann in *Pure and Applied Chemistry*) enormen Einfluss. HAWs Durchbruch im Jahre 1970^[7a] war die aufschlussreiche Analyse der ptC-Bindung in hypothetischem planarem Methan. Sie schlugen Strategien zur elektronischen Stabilisierung von ptCs vor, zum Beispiel zur Stabilisierung

der freien Elektronenpaare durch π -Akzeptor-Substituenten und der elektronenarmen Bindungen durch σ -Donoren.

Als nächstes überzeugte Hans Wynberg Paul Schleyer während einem dessen vieler Besuche in Groningen, nach ptCs zu suchen. Schleyer war bereits in den späten 1960er Jahren durch John Pople mit Ab-initio-Berechnungen vertraut gemacht worden. Die Herausforderung, ptCs durch systematische Untersuchungen in Zusammenarbeit mit Pople und seinem Gaussian-70-Programm zu finden, war unwiderstehlich. Aber Computerzeit war zu dieser Zeit stark begrenzt.

Die Gelegenheit kam während Schleyers Sabbatical 1974–1975 in München. Er verbrachte diese Zeit mit vielen Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe, einschließlich Eluvathingal Jemmis und Yitzhak Apeloig (die beide später Universitätspräsidenten wurden), Rolf Huisgen gewährte freundlicherweise Zugang zu den bayerischen Rechenzentren, sodass das Ab-initio-Programm Gaussian 70 zur Suche von ptC-Kandidaten mithilfe der Pople-Schleyer-Systematik, wo systematisch umfangreiche Sätze von Molekülgruppen untersucht wurden, verwendet werden konnte.^[8]

Nach George Olahs Vorschlag wurden kleine Ringe zu HAWs ptC-fördernden σ -Donor- π -Akzeptor-Substituentenstrategien hinzugefügt, was zur Entdeckung des ersten Moleküls führte, für das je ein ptC-Minimum berechnet wurde: 1,1-Dilithiocyclopropan (Abbildung 1a). Nach Erreichen

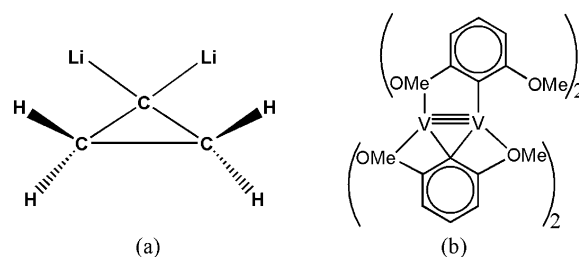
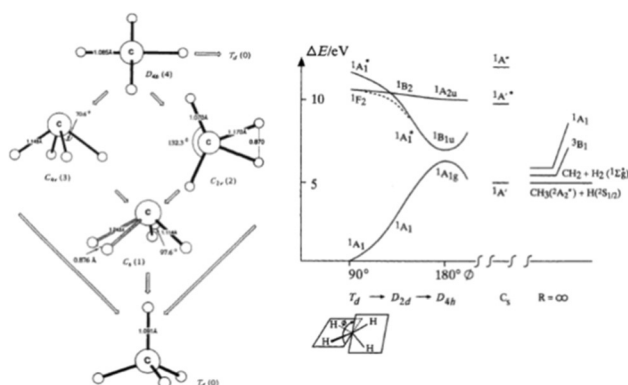


Abbildung 1. a) 1,1-Dilithiocyclopropan wurde 1976 als erstes ptC-Molekül aufgrund von Rechnungen vorhergesagt. b) Der im Jahre 1977 synthetisierte Vanadium-2,6-Dimethoxyphenyl-Komplex ist der erste experimentelle ptC-Komplex.

dieses Meilensteins erforschten Schleyer und andere Forschungsgruppen seitdem planar hyperkoordinierte Verbindungen.

Eine umfassende Untersuchung von CH₄ auf hohem theoretischen Niveau aus dem Jahre 1995^[9] charakterisiert dessen Potentialfläche (Schema 2; siehe auch Schema 1) und gab wertvolle Informationen für das Verständnis der Energetik des planar vierfach koordinierten Kohlenstoffs. Weder die instabile *D_{4h}*- noch die *C₂*-Geometrie des planaren CH₄ sind Minima, sie sind nicht einmal Übergangszustände, sondern stattdessen höhere Sattelpunkte der Potentialhyperfläche (siehe Schema 4 in Abschnitt 2).

In der Röntgenstruktur eines Vanadium-2,6-Dimethoxyphenyl-Komplexes (Abbildung 1b) wurde im Jahre 1977, ohne dass die Autoren es bemerkten, über das erste experimentelle Beispiel eines Kohlenstoffs mit planarer Tetrakoordination berichtet.^[11] Zahlreiche ptCs enthaltende Verbindungen



Schema 2. Korrelationsdiagramme mit T_d -CH₄ und C_{4v} -CH₄. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [9], Copyright 1995 Wiley-VCH.)

dungen wurden seitdem sowohl experimentell als auch theoretisch charakterisiert, und viele weitere interessante planare Motive mit exotischen Geometrien und ungewöhnlichen chemischen Bindungen wurden theoretisch vorhergesagt und/oder experimentell beobachtet. Dieser Aufsatz erweitert deutlich frühere Übersichtsartikel zu diesem Forschungsgebiet.^[12]

Hier werden Fortschritte der letzten 44 Jahre in der Chemie des planar hyperkoordinierten Kohlenstoffs und anderer Hauptgruppenelemente und Übergangsmetalle behandelt. Da die höchste übliche Koordinationszahl für planaren Kohlenstoff drei ist (z.B. in Alkenen, Arenen usw.), bezeichnet man planaren Kohlenstoff mit vier (oder mehr) Nachbaratomen in der gleichen Ebene als „planare Hyperkoordination“. Ähnliche Definitionen werden auf andere Elemente angewendet. Alle Arten von planar hyperkoordinierten Spezies, einschließlich Moleküle, Ionen, Cluster, Nanoröhren, Nanoschichten, Nanobänder und Festkörperstrukturen, werden berücksichtigt. Die experimentelle Realisierung der planaren Motive und die potenziellen Anwendungen von planaren Systemen werden unterstrichen. Die mechanischen und elektronischen Stabilisierungsstrategien sowie die zur Bildung planarer Kohlenstoffkonfigurationen nützlichen Elektronenzählregeln werden erklärt, und die Verbindung zur Aromatizität und Antiaromatizität planarer Motive wird erläutert. Wir hoffen, ein grundlegendes Verständnis von planarer Hyperkoordination zu vermitteln, das, zusammen mit den zahlreichen bekannten und möglichen Beispielen, dem Leser helfen wird, Zweifel am exotisch anmutenden Charakter dieser Verbindungen zu zerstreuen. In diesem Aufsatz bezeichnen wir die Verbindungen nach den Abbildungsnummern: Beispielsweise ist **1a** die in Abbildung 1 a dargestellte Struktur.

2. Wie erhält man ein planar tetrakoordiniertes (hyperkoordiniertes) Kohlenstoffatom?

Aufgrund der Analyse der elektronischen Struktur von einfachem D_{4h} -symmetrischem planarem Methan schlugen HAW Strategien vor, die ptC-Anordnungen begünstigen.

Diese Analyse brachte zwei ungünstige Eigenschaften dieser Struktur ans Licht: 1) Das nichtbindende freie p- π -Elektronenpaar am zentralen Kohlenstoffatom wird wie beim Methyl-Carbanion, das ebenfalls die pyramidal verzerrte Anordnung bevorzugt, „verschwendet“,^[13] und 2) daraus folgt ein Mangel an σ -Elektronen in den vier C-H-Bindungen in der Molekülebene von D_{4h} -Methan. Folglich ist die Energie der erzwungenen quadratisch-planaren Methanstruktur sehr hoch, ca. 130 kcal mol⁻¹ bezogen auf die Energie der tetraedrischen Struktur (globales Minimum).^[9] Da die C-H-Bindungsdissoziationsenergie von Methan nur 103.2 kcal mol⁻¹ beträgt,^[14] zieht tetraedrisches Methan die Spaltung einer C-H-Bindung der Verformung zur planaren D_{4h} -symmetrischen Form vor. Dennoch können planar vierfach koordinierte Kohlenstoffatome in anderen Molekülen mechanisch (durch Spannungseffekte), elektronisch (durch geeignete Substituenten) oder durch beide Strategien gleichzeitig stabilisiert werden.

Der mechanische Ansatz verwendet eine kleine Ringspannung und/oder einen Annulerring oder einen zylindrischen Käfig oder ein Rohr, um das zentrale Kohlenstoff in die planare Konfiguration zu zwingen.^[7b,12] Zunächst wurden Fenestrane (z.B. **2a**, Abbildung 2) und ungesättigte Fenest-

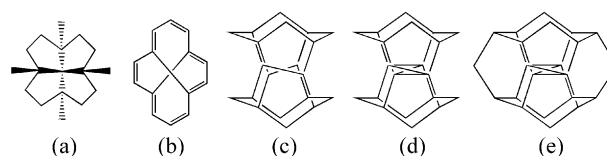


Abbildung 2. Verschiedene Moleküle mit mechanisch stabilisiertem ptC.

rene (z.B. **2b**) als vielversprechende organische ptC-Kandidaten vorgeschlagen. Obwohl dabei keine ptC-Verbindung gefunden wurde, entwickelte sich aus dieser Studie die „Fenestran“-Chemie.^[15] Ein anderer Ansatz (der nur in Rechnungen verfolgt wurde) positioniert ein Kohlenstoffatom in die Mitte eines starren dreidimensionalen Käfigs wie Octaplan (**2c**).^[12c,16] Viele Versuche, Alkylplan mit ptCs zu erhalten, schlugen fehl (einschließlich Octaplan **2d**,^[12c,16] das eine Minimumstruktur mit einem beinahe-ptC hat), bis Rasmussen und Radom schließlich das erste erfolgreiche Beispiel Dimethanospino-[2,2]-Octaplan (**2e**) berechneten, das durch eine zusätzliche Modifikation des „Alkylplan-Käfigs“ **2d** durch Hinzufügen von „Stützpfählern“ erreicht wurde.^[12c,17]

Der elektronische Ansatz von HAW nutzt Substituenten, die als starke σ -Donoren in der Ebene und π -Akzeptoren außerhalb der Ebene wirken, die also den Mangel an bindenden σ -Elektronen kompensieren und das energetisch ungünstige freie π -Elektronenpaar stabilisieren.^[7a] Im Extremfall kann das freie Elektronenpaar vollständig entfernt werden (wie im planaren Methandikation).^[18] Alternativ kann man π -Akzeptoren verwenden, um das verbliebene einzelne π -Elektron im entsprechenden Radikalkation zu stabilisieren (nach dem Entfernen von nur einem Elektron).

Mit HAWs elektronischer Strategie wurden viele ptC-Verbindungen sowohl theoretisch als auch experimentell

charakterisiert.^[7a,12] Im Einklang mit HAWs Rechnungen mit der erweiterten Hückel-Molekülorbitalmethode (EHMO), die zeigen, dass das HOMO des planaren Methans das anti-bindende freie Elektronenpaar in einem rechtwinkligen Kohlenstoff- π -Orbital ist, fanden Radom und Mitarbeiter analoge elektronische Strukturen auch in vielen weiteren ptC-Verbindungen wie **1a** und dem Alkaplan **2e** (Abbildung 3).^[12c,16,17]

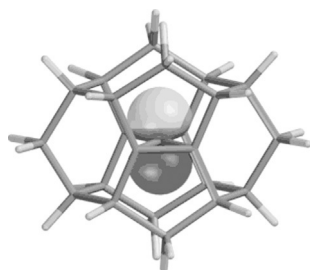


Abbildung 3. Die Isofläche zeigt das π -HOMO von **2e**.^[17] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [17], Copyright 1999 Wiley-VCH.)

Allerdings stellten Siebert und Gunale fest, dass echte planare Methanderivate, deren zentrales Kohlenstoffatom in der Tat durch σ -Donoren und π -Akzeptoren stabilisiert ist, selten sind in der größten Klasse von experimentellen ptC-Molekülen – den metallorganischen Verbindungen. „In den meisten untersuchten Fällen unterscheidet sich die Art der Stabilisierung von derjenigen, die für das planare CH_4 vorhergesagt wurde. Sehr oft spielt die Delokalisierung der π -Elektronendichte keine Rolle bei der Stabilisierung der Geometrie, da ausreichend Dichte bereits in das π -System des Arens oder Olefin verteilt wurde.“^[12e]

Des Weiteren teilt HAWs planares Methanmodell nicht den Erfolg seiner isoelektronischen Analoga. Während planares CH_4 und NH_4^+ π -artige HOMOs aufweisen, bevorzugen die anderen ZH_4 -Moleküle (BH_4^- , AlH_4^- , SiH_4 , PH_4^+) HOMOs des σ -Typs. Die elektronische Konfiguration wird durch die Elektronegativität des Zentralatoms bestimmt. Verbindungen mit π -HOMOs sind durch π -Akzeptoren und/oder σ -Donor-Gruppen stabilisiert, beispielsweise durch elektropositive Substituenten.^[19] Demgegenüber benötigen Verbindungen mit σ -HOMOs π -Donor- und/oder σ -Akzeptor-Gruppen wie OR, NR_2 und F zur Stabilisierung.^[19] Darüber hinaus wurden starke Ligand-Ligand-Bindungen, zuerst eingesetzt von Schleyer und Boldyrev, verwendet, um planare vierfach koordinierten Geometrien **4a–f** zu erhalten (mit fünf Atomen, die kleinstmögliche Zahl; Abbildung 4).^[20] Wenn O in den Ring eingearbeitet wird (Al_4O , **4a**), kommt, im Einklang mit HAWs Konzept des planaren Methans, der Hauptbeitrag zum HOMO vom freien Elektronenpaar des Sauerstoffs (Schema 3), das im Ring delokalisiert ist (Abbildung 5, links). Sollte hingegen das Zentralatom B sein (BAlSi_3 , **4f**), wo das zentrale Boratom zunächst nur ein freies p-Orbital aufweist, fließen p-Elektronen aus dem Ring ein, um das π -Orbital zu bilden (Abbildung 5, rechts), und das resultierende HOMO wird durch die Ringatome dominiert. (Dies folgt aus dem planaren Methandikation-Modell aus

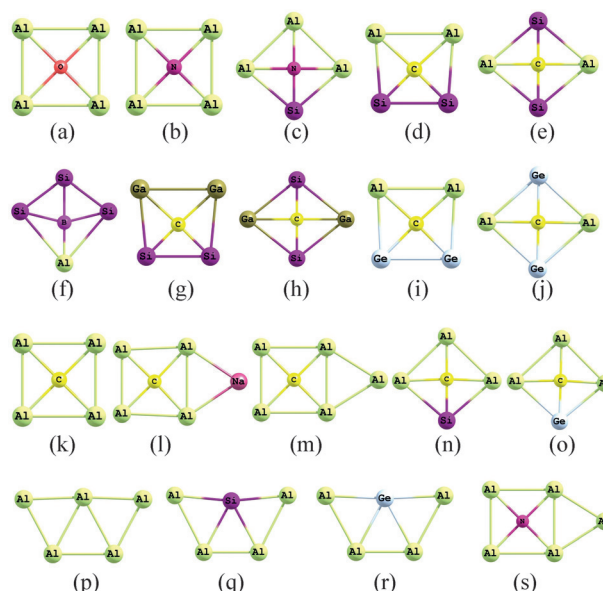


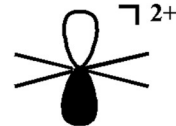
Abbildung 4. Fünfatomige planar tetrakoordinierte Strukturen. a) Al_4O , b) Al_4N^- , c) NAl_3Si , d) *cis*- CAI_2Si_2 , e) *trans*- CAI_2Si_2 , f) BAlSi_3 wurden mittels Computer nach dem Designprinzip von Schleyer-Boldyrev vorhergesagt^[20] und später erweitert zu g) *cis*- CSi_2Ga_2 , h) *trans*- CSi_2Ga_2 , i) *cis*- CGe_2Al_2 , j) *trans*- CGe_2Al_2 ,^[24a] k) CAI_4^- ,^[21] l) dem Salz $\text{Na}^+(\text{CAI}_4)^{2-}$,^[22] m) CAI_5^- ($\text{Al}^+(\text{CAI}_4)^{2-}$),^[27] n) CAI_3Si^- ,^[23] o) CAI_3Ge^- ,^[23] p) Al_5^- ,^[24b] q) SiAl_4^- ,^[24c] r) GeAl_4^- ,^[24c] s) Al_5N^- (ebenso Al_4N^-).^[28] Von diesen Strukturen wurden **4b** sowie **4k–s** experimentell mittels Photoelektronenspektroskopie durch die Wang-Boldyrev-Gruppe beobachtet.

1970 Hoffmann, Alder, Wilcox
(planares CH_4)



π -Akzeptor-Substituenten
 σ -Donor-Substituenten,
z.B. BH_2 , SiH_3 , Li

2000 Exner, Wang, Schleyer
(planares CH_4^{2+})



π -Donor-Substituenten
alternative MO für zusätzliche
Elektronen anbieten
Auch höhere planare Hyperkoordinat-
ion (penta-, hexa-, hepta-)

Schema 3. Zwei verschiedene Ansätze, um ein ptC zu erhalten.

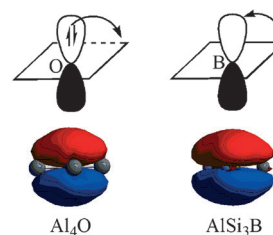
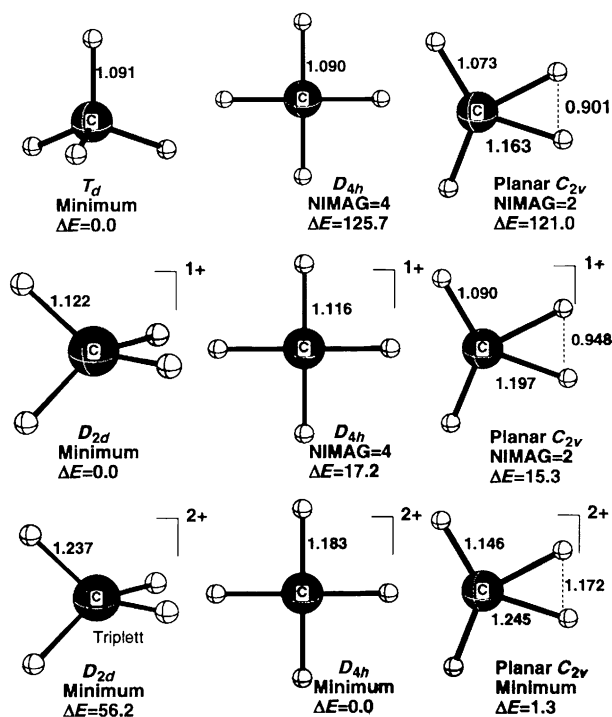


Abbildung 5. π -MOs für Al_4O und AlSi_3B .

Schema 3.) Achtzehn Valenzelektronen sind notwendig, um die bindenden Orbitale vollständig zu füllen. Die allgemeine Strategie der starken Ringbindung nach Schleyer-Boldyrev wurde durch Boldyrev und Wang erheblich weiterentwickelt.

Sie haben verschiedene planare Moleküle berechnet (einschließlich CAI_4^- ,^[21] $(\text{Na}^+)(\text{CAI}_4^{2-})$ ^[22] und CAI_3X^q ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}; q = -1, 0$)^[23] und experimentell bestätigt (**4b**, **4k–s**).^[21–24] Sie haben eine Reihe von isoelektronisch substituierten planaren Spezies vorhergesagt (mit der allgemeinen Formel XY_4 , wobei X ein Gruppe-IVa-Element und Y ein Gruppe-IIIa-Element ist).^[25] Die in Abbildung 4 dargestellten fünfatomigen Spezies mit planar vierfach koordinierten Kohlenstoffatom sind ein wichtiger Prototyp planarer Motive, die allein durch elektronische Faktoren stabilisiert sind. Viele nachfolgende Studien zu fünfatomigen planaren Strukturen mit verschiedenen Elementen als Zentralatom und Liganden sind Substitutionen von Elementen der gleichen Gruppe und isoelektronische Systeme.^[25a,26]

Das Entfernen des freien Elektronenpaares aus dem ptC hilft, die Umgebung des zentralen Kohlenstoffatoms „einzuebnet“. Wie in Schema 3 gezeigt wird, bevorzugt CH_4^{2+} , die einfachste ptC-Verbindung, eine planare Konfiguration, da das senkrechte $\text{C}-\pi$ -Orbital leer ist. Die sechs Valenzelektronen in CH_4^{2+} binden am besten in der planaren sp^2 -Hybridisierung (wie in CH_3^+).^[18] Dazu ist das planare Methanradikalkation nur geringfügig weniger stabil als seine tetraedrischen Alternativen (Schema 4).^[29] Somit bietet planares



Schema 4. Planare und T_d -Konfigurationen von CH_4 , CH_4^+ und CH_4^{2+} im Vergleich (B3LYP/6-311 + G** + ZPE, Energien in kcal mol⁻¹).^[30] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [30], Copyright 2002 American Chemical Society.)

CH_4^{2+} ein neues Konstruktionsprinzip für ptC-Moleküle und könnte für diesen Zweck ein besseres Modell als planares Methan sein.^[30] Dieser Aufsatz bestätigt, dass erfolgreiche Beispiele von Verbindungen mit ptC oder planar hexakkoordiniertem Kohlenstoff (phC) in der Regel einen Mangel an π -Elektronen an den planaren Kohlenstoffpositionen zeigen.

3. Das Design von ptC-Verbindungen nach neuen Grundsätzen

3.1. ptCs nach dem planaren Methandikation-Modell

Durch seinen ionischen Bindungscharakter bevorzugt Lithium Brückenpositionen, und die Struktur von Lithiumverbindungen folgt oft nicht den klassischen Betrachtungen.^[31] Neben der ersten berechneten ptC-Verbindung (**1a**) wurden verschiedene weitere ptC-Spezies vorhergesagt, z. B. C_6Li_6 (D_{6h}) **6a**^[32] sowie **6b** (Abbildung 6). Das 1981 für das

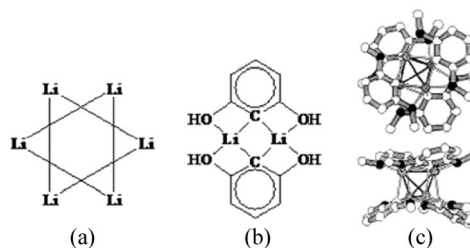


Abbildung 6. Theoretisch vorhergesagte (a und b) sowie experimentell bestätigte (c) Lithium-basierte ptC-Verbindungen. Eine spätere Arbeit zeigte jedoch, dass die C_6Li_6 -Konfiguration niedrigster Energie nicht planar ist.^[33] (Nachdruck von (b) und (c) mit Genehmigung von Lit. [34], Copyright 1988 American Chemical Society.)

isolierte Dimer **6b** vorhergesagte ptC wurde 1988 experimentell mit der Kristallstruktur des (2,6-Dimethoxyphenyl)lithium-Tetramers **6c** bestätigt, das zwei Dimereinheiten enthält. Eine spätere Arbeit^[33] zeigte, dass die Konfiguration niedrigster Energie von C_6Li_6 nicht planar ist und sich somit von der vorhergesagten planaren Struktur **6a** unterscheidet.

Durch Ausnutzen der starken Neigung des Lithiums, Brückenbindungen zu Heteroatomen zu bilden, und durch seine Fähigkeit, leicht Elektronen abzugeben, kann eine Reihe von ptC-Verbindungen geschaffen werden.^[35] Die ptC-Anordnung in 1,1-Dilithiocyclopropan (**1a**) existiert aufgrund der Kombination von elektronischen und Spannungseffekten (Bindungswinkel). Man kann die CH_2 -Gruppen in 1,1-Dilithiocyclopropan durch die elektronegativeren aber isoelektronischen NH- (**7a**) und O-Gruppen (**7b**) ersetzen (Abbildung 7). Das Einbetten von **7a** in ein heterocyclisches System (**7c**) oder weiteres Ankondensieren eines Benzolrings (**7d**) führt zu besseren Synthesevorgaben, da sowohl **7c** als auch **7d** von der Aromatizität des Imidazols profitieren.

Zum Teil ähneln die elektronischen Strukturen von **7a–d** denen der entsprechenden Carbene, wie **7e**, und nicht denen üblicher ptC-Verbindungen wie **1a**. Sie haben kein am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiertes freies p-Elektronen-paar: der einzige Beitrag zur sonst üblichen aromatischen Elektronendelokalisierung sind die $p-\pi$ -Besetzungen der zentralen Kohlenstoffatome, die mit 1.0 e viel geringer ausfallen als die in **1a** (1.72 e). Die starken ionischen Wechselwirkungen zwischen den Lithiumatomen und den zentralen Kohlenstoffatomen in **1a** nehmen in **7a–d** aufgrund der geringeren Ladung der quartären Kohlenstoffatomen deutlich ab, werden jedoch durch die ionische Wechselwirkung zwi-

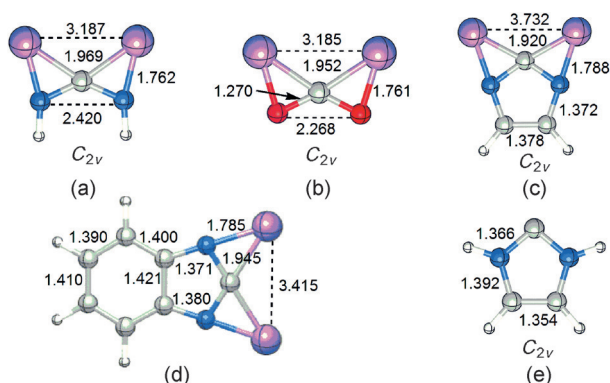


Abbildung 7. Aufgrund von Rechnungen vorhergesagte Dilithium-ptC-Verbindungen.^[35] Die Bindungslängen sind in Å angegeben. C grau, H weiß, N blau, O rot, Li lila.

schen den Lithiumatomen und dem benachbarten Stickstoff (in **7a**, **7c** und **7d**) oder Sauerstoffatom (in **7b**) ausgeglichen.

Obwohl sie keine guten π -Akzeptoren sind, wurden kürzlich Berylliumsubstituenten erfolgreich verwendet, um ptC-Moleküle zu stabilisieren. Dem von Wang und Mitarbeitern auf der Grundlage von Rechnungen vorhergesagten $C(BeH)_4$ ^[36] folgend wurde so eine Klasse von ptC-Verbindungen entwickelt (**8a–k**, Abbildung 8).

Radoms Arbeitsgruppe^[16] entwarf eine Familie von Alkaplanmolekülen (z. B. Spirooctaplan **2c**), die den ptC-Kandidaten in Kohlenwasserstoffkäfige einsperren. Dadurch kam man einem ptC vom $C(C)_4$ -Typ näher als jemals zuvor, jedoch müssen diese „mechanischen“ Designs ohne „elektronische“ Hilfe damit kämpfen, die enorme Verzerrung des ptC mit einem freien π -Elektronenpaar als HOMO zu überwinden. Weitere Verstrebungen sind erforderlich, um Planarität zu erreichen (beispielsweise in Dimethanospiro[2,2]octaplan **2e**). Wie Radom und Mitarbeiter erwähnten,^[17] ist **2e** ein Minimum auf der Potentialkurve in Rechnungen auf dem MP2/6-311 + G(2s,p)-Niveau, nicht aber mit B3LYP/6-311 + G(3df,2p). Später wurde gefunden, dass **2e** eine imaginäre Frequenz von $279i\text{ cm}^{-1}$ (mit B3LYP/6-31G*) hat.^[30] Man beachte, dass sowohl **2c** als auch **2e** HOMOs mit freien Elektronenpaaren haben (Abbildung 3), die HAWs planarem Methanmodell entsprechen, aber eine ptC-Anordnung nicht begünstigen.

Eine Möglichkeit, ein ptC auf Grundlage dieser Verbindungen zu erhalten, ist das vollständige Entfernen der Elektronenpaare vom HOMO, was unserem Beispiel des planaren CH_4^{2+} -Modells entspricht. Zum Beispiel ist das Spirooctaplan-Dikation **2c**²⁺ ein Minimum in D_{2h} -Symmetrie, und das π -Orbital des zentralen Kohlenstoffatoms ist anstelle des HOMO nun das LUMO. Nach Vorlage des CH_4^{2+} -Modell wurde eine Familie von neutralen Boraplanverbindungen (z. B. **9**) geschaffen.^[10] Das p-Orbital des zentralen Kohlenstoffatoms in **9** ist formal vakant und bildet das LUMO anstelle des HOMO. Die beiden „fehlenden“ Elektronen werden in einem energetisch günstigeren Orbital untergebracht, dem 4c-2e-BBBB-Ring-HOMO (Abbildung 9).

Um die anspruchsvollere ptC-Anordnung des $C(C)_4$ -Typs zu erreichen, entwickelten Wang und Schleyer das „La-

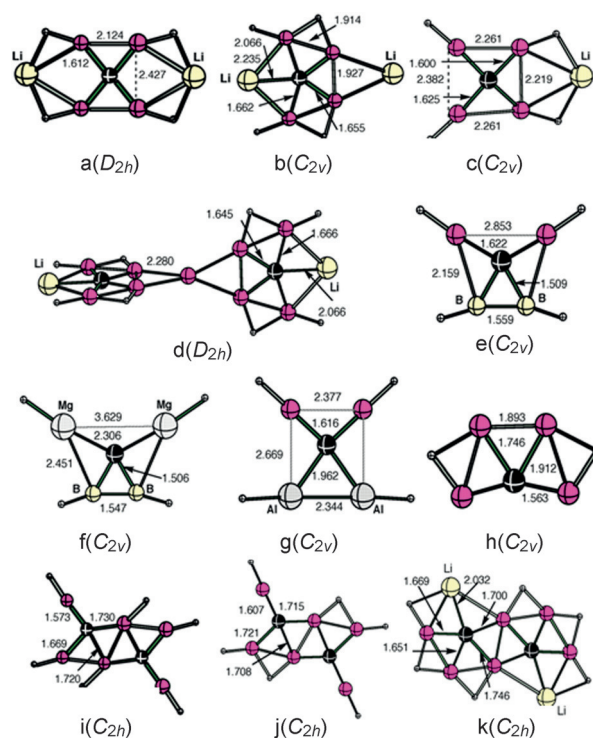


Abbildung 8. Konfigurationen niedrigster Energie von ptC-Spezies, die durch Beryllium-Substituenten stabilisiert wurden. Die roten, schwarzen und weißen Kugeln repräsentieren Beryllium-, Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [36], Copyright 2009 American Chemical Society.)

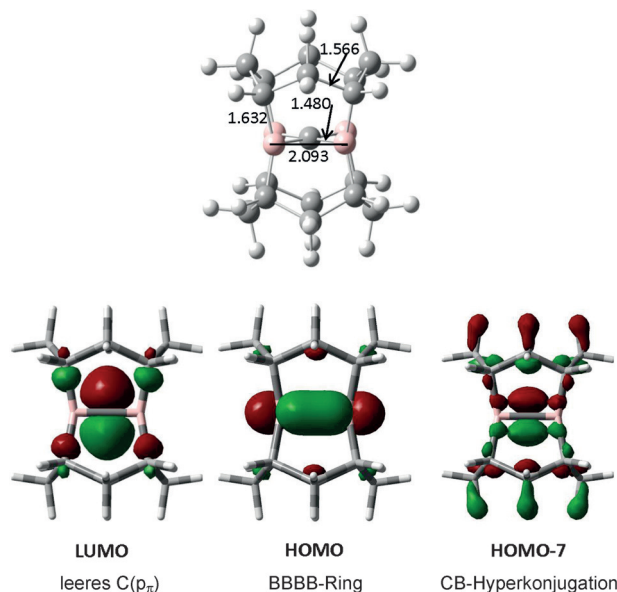


Abbildung 9. Octaboraplan und seine wichtigsten Molekülorbitale.^[10] Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

„dungskompensationsprinzip“.^[30] Wie in den Beispielen **10a–j** gezeigt wird (Abbildung 10), verwendet dieses Prinzip zwei formal anionische BH_2 -Gruppen, um die doppelt positive Formalladung des ptC zu kompensieren. In diesen Verbindungen sind die ptC- π -Orbitale die LUMOs. Die „fehlenden“

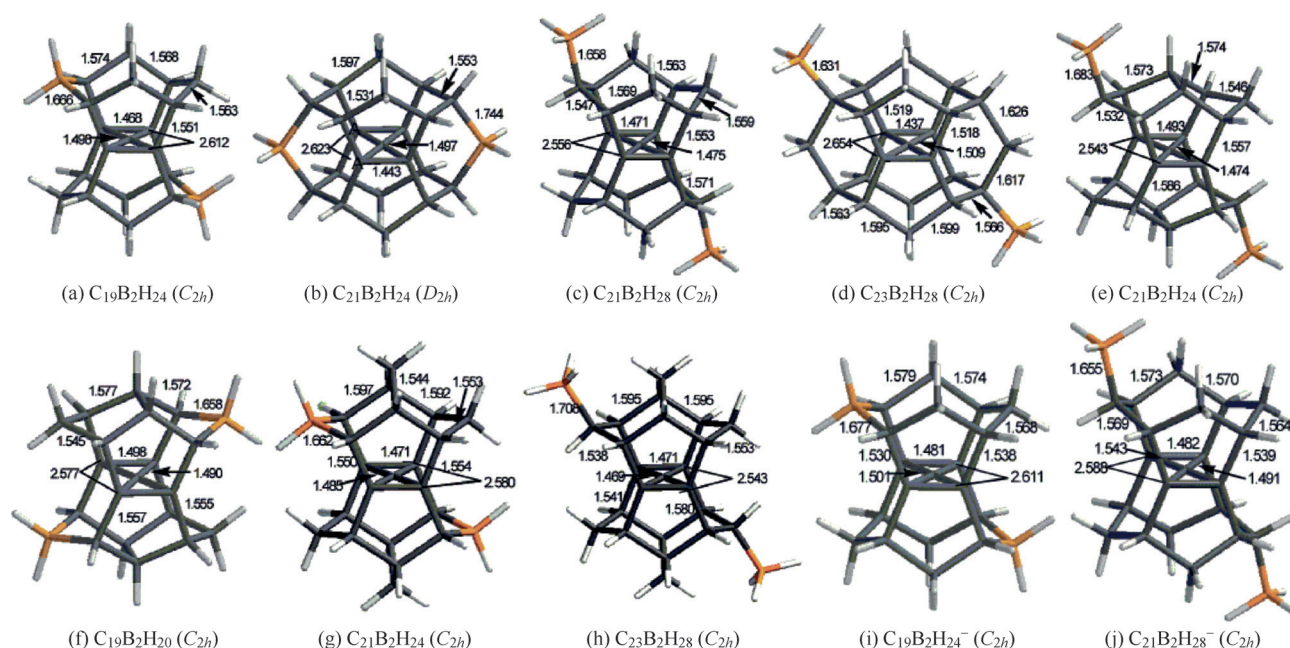


Abbildung 10. Berechnete ptC-Motive (a–j) nach dem Wang-Schleyer-Ladungskompensationsprinzip.^[30] Die Bindungslängen sind in Å angegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [30], Copyright 2002 American Chemical Society.)

Elektronen werden effektiv für Bindungen genutzt. Das HOMO von **10b** (Abbildung 11) ist dafür ein Beispiel. Mit

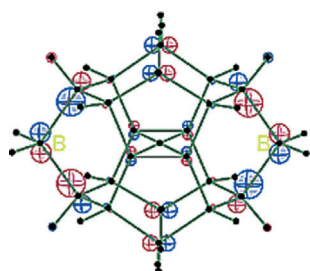


Abbildung 11. Das HOMO^[30] von **10b**. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [30], Copyright 2002 American Chemical Society.)

einer einfachen Erweiterung des Prinzips sagte Wang^[37] im Jahre 2009 mehrere ungesättigte reine und borsubstituierte Kohlenwasserstoffe voraus, die ein perfekt planar tetrakoor-diniertes Kohlenstoffatom aufgrund eines kombinierten An-satzes enthielten: mechanische Stabilisierung durch ein star-res Käfiggerüst und elektronische Stabilisierung durch die Elektronendelokalisierung in einem dreidimensionalen kon-juzierten π -System.

Im Unterschied zu den Alkapanen enthalten diese neu-artigen Verbindungen eindeutig perfekt planar tetrakoor-dinierte $C(C)_4$ -Minima und positiv geladene ptCs mit viel ge-ringeren p - π -Besetzungen. **10a–h** können als Zwitterionen an-gesehen werden, doch trägt keines der Atome eine große po-sitive oder negative Ladung; die Ladungen werden über das ganze Molekül verteilt. Folglich ist es fruchtbarer, ptC-Kandidaten zu konzipieren, wenn man den Ausgangspunkt für das Grunddesign auf das inhärent planare Methandikat-ion anstatt auf Methan selbst legt. Man beachte aber, dass

diese ptCs aus der Synergie von mechanischer und elektro-nischer Strategie hervorgehen. Zum Beispiel bevorzugt C -(BH_2)₄ die C_{2v} - (**12a**) gegenüber der D_{4h} -Symmetrie (**12b**). Die Anwendung der gleichen Strategie zur Umwandlung von Hemispiroalkapanen, z. B. **12c**, schlug fehl.^[16b,38] Das HOMO von **12c** zeigt eine stark verbreiterte Ladungsverteilung (Abbildung 12 d).

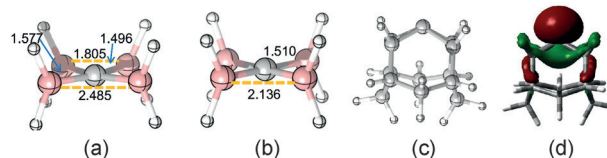
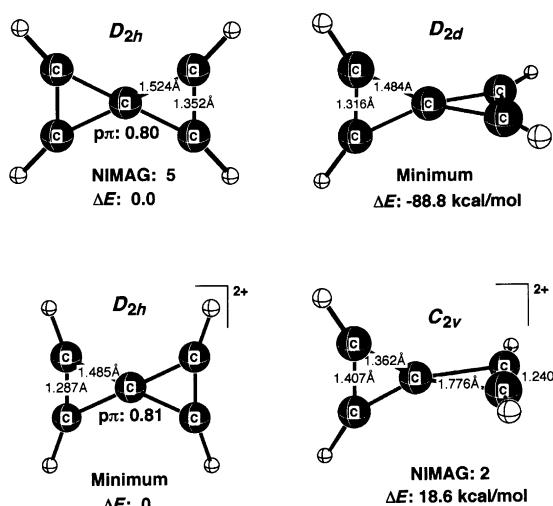


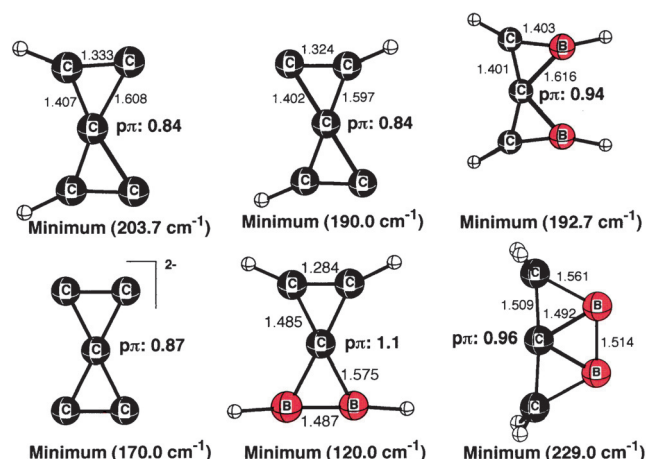
Abbildung 12. Berechnete ungesättigte reine und Bor-substituierte Kohlenwasserstoffe mit einem ptC und pyramidalen Konfiguration. (a, b) aus Lit. [10], (c, d) aus Lit. [12c]. Die Bindungslängen sind in Å an-gegeben.

Können wir ein ptC in Kohlenwasserstoffen allein über den elektronischen Effekt erhalten? Die Antwort ist ein-deutig ja.^[39] Das Entfernen von zwei Elektronen von Spiro-pentadien führt zu einer perfekten ptC-Anordnung (Schema 5). Das Elektronenpaar des ptC-Atoms beteiligt sich in zwei aromatischen Untersystemen, die die planare Struktur gegenüber dem tetraedrischen Isomer stabilisieren. Das gleiche gilt für die isoelektronischen Analoga von C_5^{2+} (Schema 6). Die Fusion dieser ptC-Grundbausteine mit ver-schiedenen mono- und bicyclischen Ringsystemen führt zu vielen neuartigen ptC-Verbindungen wie **13a–n** (Abbil-dung 13). Diese Spezies werden durch zentrale Kohlenstoff-atome mit p - π -Besetzungen von etwa 1.0 e charakterisiert – ein Wert, der ähnlich dem in Arenen ist.



Schema 5. Das ptC-Stabilisierungsprinzip von C_5H_4 und verwandten Verbindungen.

Mit dem stabilen Spiropentadiendikation ($C_5H_4^{2+}$, D_{2h} -Symmetrie; Schema 4)^[39a] als Baustein und der Ladungsausgleichsmethode^[40] wurden von Esteves und Mitarbeitern neutrale Strukturen mit einem ptC entworfen (**14c–e**, Abbildung 14).^[41] Die Planarität am zentralen Kohlenstoffatom wird durch Verwendung der Aromatizität zur Stabilisierung der positiv geladenen Kerneinheit erreicht. Die Neutralität wird durch negativ geladene funktionelle Gruppen (wie HPO_3^- in **14e**) oder Cyclopentadienylringe (**14c** und **14d**) am



Schema 6. Isoelektronische Analoga von C_5^{2+} . Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

positiv geladenen ptC-Rumpf hergestellt. Das gleiche Verfahren kann auf isoelektronische Analoga wie **14g** angewendet werden. Allerdings ist die Ringöffnung ein einfacher Prozess mit einer niedrigen Barriere. Daher muss die Stabilität des Spiropentadiendikations und seiner Derivate noch bestätigt werden.

Einige Bausteine aus Schema 5 wurden auch zur Konstruktion von ptC-Verbindungen eingesetzt. Zum Beispiel verwendeten Vela und Mitarbeiter^[42] C_5^{2-} , den kleinsten Kohlenstoffcluster mit einem ptC, als Ausgangspunkt für die

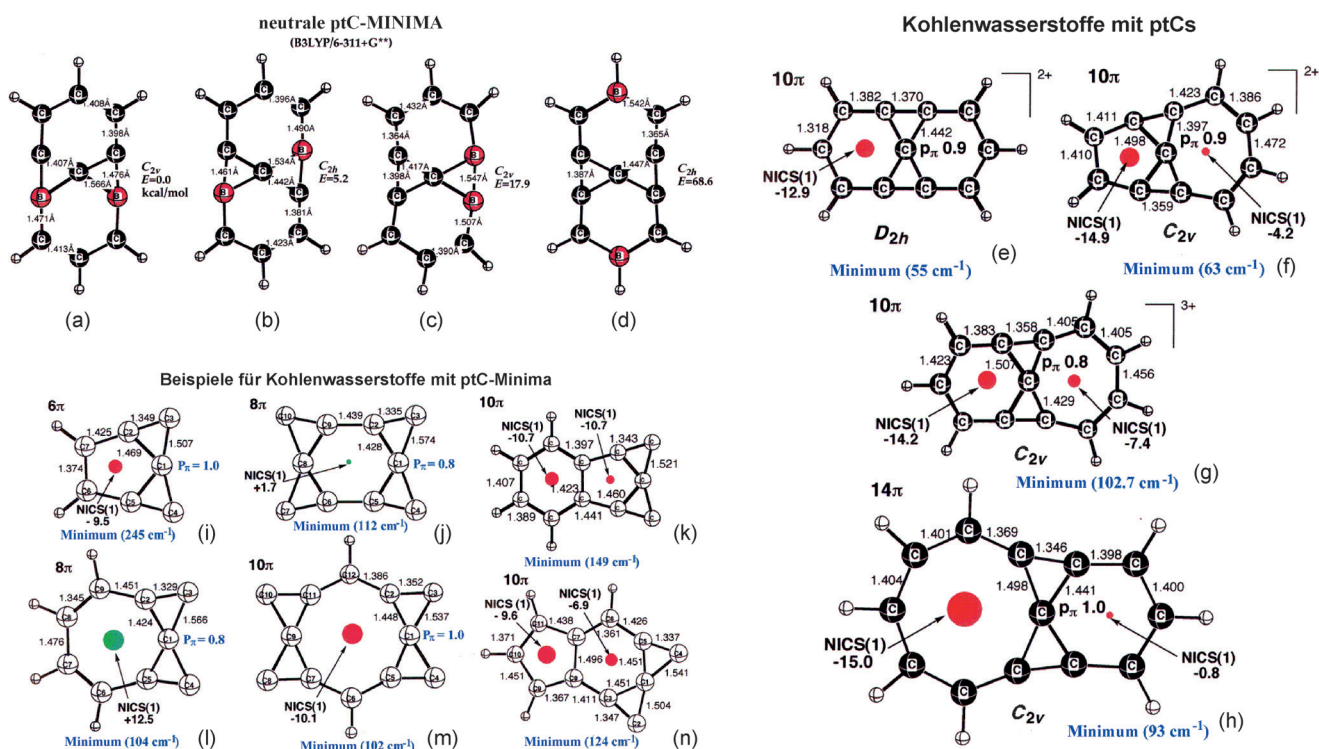


Abbildung 13. Berechnete ptC-Motive, erhalten durch das Zusammensetzen von einzelnen ptC-Einheiten mit verschiedenen mono- und bicyclischen Systemen. Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen („nucleus-independent chemical shifts“, NICS) sind in ppm angegeben.

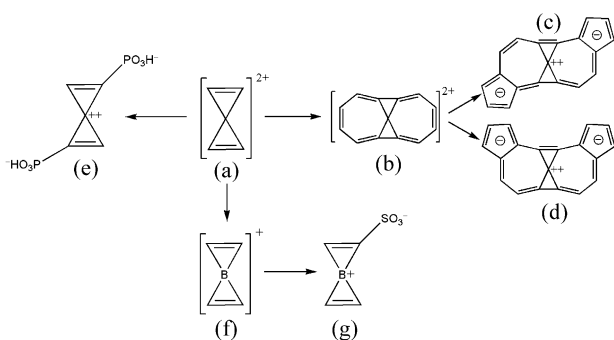


Abbildung 14. Berechnete neutrale ptC-Motive auf Grundlage von $C_5H_4^{2+}$ und isoelektronischem $BC_4H_4^+$, die durch Aromatizität und Kompensation der positiven Ladung des ptC-Rumpfes durch negativ geladene funktionelle Gruppen erhalten wurden.

Entwicklung einer Reihe von ptC-Verbindungen **15a–c** (Abbildung 15). Minkin und Mitarbeiter^[43] fanden neue Bausteine, ähnlich denen in Schema 5, und konstruierten **15d** und **15e**. Vier cyclische Kohlenwasserstoffe mit einem ptC, einschließlich **13i–l**, wurden von Merino und Kollegen vorgeschlagen.^[44] Mehrere isoelektronische Analoga der Strukturen der Schemata 4 und 5 wurden durch Sastry und Mitarbeiter entwickelt.^[45]

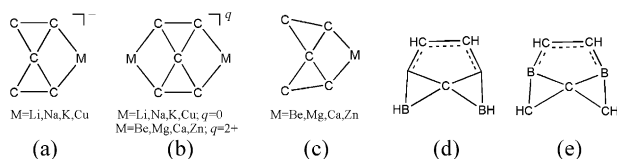


Abbildung 15. ptC-Verbindungen auf Grundlage von C_5^{2-} (a–c) und C_3B_2 -basierte ptC-Spezies (d, e).

Anschließend berichteten Merino und Mitarbeiter^[44,46] über eine Reihe von ptC-haltigen cyclischen Kohlenwasserstoffen (**16a–h**, Abbildung 16). Diese Moleküle wurden durch die Kombination des C_5^{2-} -Gerüsts mit Fragmenten cyclischer Kohlenwasserstoffe erzeugt. Fast zur gleichen Zeit analysierten Esteves und Mitarbeiter^[47] das Spiropentadiendikation und folgerten, dass das ptC hauptsächlich durch σ -Elektronen stabilisiert wird und dass das ptC negativ geladen ist. Die positive Gesamtladung ist über die Gerüststruktur verteilt. Dazu hat das Spiropentadiendikation eine Aktivierungsbarriere für die Ringöffnung von $2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Nach dieser Arbeit prognostizierte und analysierte die gleiche Gruppe vier Derivate des Spiropentadiendikations mit ptC. Allerdings sind all diese ptC-Spezies thermodynamisch instabile, energiereiche lokale Minima auf der Potentialfläche und somit schwierig herzustellen. Darüber hinaus erfahren sie Instabilität als Folge von Ringöffnung und Strukturumlagerung.

2008 sagten Minyaev und Minkin^[48] eine Reihe von längeren bandartigen Organoborstrukturen voraus, die mehrere ptC enthalten, z. B. **B1–B4** in Abbildung 17. Fast zur gleichen

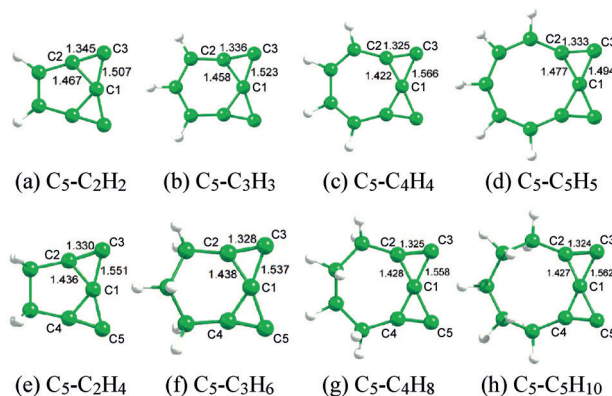


Abbildung 16. Berechnete C_5^{2-} -basierte Kohlenwasserstoffe mit ptC-Motiven.^[46] Die Bindungslängen sind in Å angegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [46], Copyright 2008 American Chemical Society.)

Zeit schlugen Zhang und Cao^[49] auf der Basis des $C_3B_2H_4$ -Bausteins (dem neutralen Analogon des Spiropentadiendikations) eine Reihe ptC-enthaltender röhrenförmiger Strukturen (**T1–T5**, Abbildung 17) und sternförmiger Spezies (Abbildung 18) vor. Einige der bandförmigen ptC-Spezies sind den verlängerten Organoborverbindungen ähnlich, die von Minyaev und Mitarbeitern untersucht wurden.^[48] Die interessanten Oligomere von ptC-Motiven auf Grundlage von Diboraspriopentadiene wurden durch Minkin und Mitarbeitern untersucht.^[50] Ferner wurden in mehreren Arbeitsgruppen Varianten des Bor-substituierten Spiropentadiens (C_5) getestet, um planare Motive (Multi-ptC/B) zu untersuchen.^[48–50] Allerdings sind diese „schönen“ planaren Motive höchst instabil und nur energiereiche lokale Minima. Dies macht die Synthese dieser Materialien schwierig.

Im vergangenen Jahrzehnt wurde unter gemischten Kohlenstoff-Bor-Clustern (C_xB_y)^[51] intensiv nach planaren Kohlenstoffmotiven gesucht. Die höhere Elektronegativität des Kohlenstoffs im Vergleich zu Bor ist für die hyperkoordinierte Kohlenstoff-Form ungünstig.^[51e–g]

In Rechnungen entwarfen Wang und Mitarbeiter im Jahre 2010 Familien von ptC-enthaltenden flachen, röhrenförmigen und Käfigmolekülen, die aus „Sternbenzol“-Bausteinen (**19a**) durch Wasserstoffbrücken zusammengesetzt werden (siehe **19c–e**; Abbildung 19). Diese Strukturen sind geometrisch ähnlich zu Graphen, Kohlenstoff-Nanoröhren und Fullerenen, haben aber grundsätzlich andere chemische Bindungen. Das „Sternbenzol“-Monomer ist ein lokales Minimum, und die zusammengesetzten Polymere (z. B. **19c**) weisen aufgrund von Brückenbindungen eine hohe thermodynamische Stabilität auf, und lassen die Möglichkeit einer experimentellen Realisierung vermuten. Durch Erweiterung des „Sternbenzols“ prognostizierten Wu und Mitarbeiter^[52] eine Stern-artige aromatische $C_5Al_5^-$ -Verbindung (**19b**), die ein globales Minimum sein und somit experimentell zugänglich sein könnte.

In einem einzelnen Molekül kann sich mehr als ein ptC befinden. Das einfachste ist $C_6H_3^+$ (**20a**, D_{3h} -Symmetrie), dessen ptCs sowohl an der π -Elektronendelokalisierung als auch an der σ -Delokalisierung innerhalb der Molekülebene

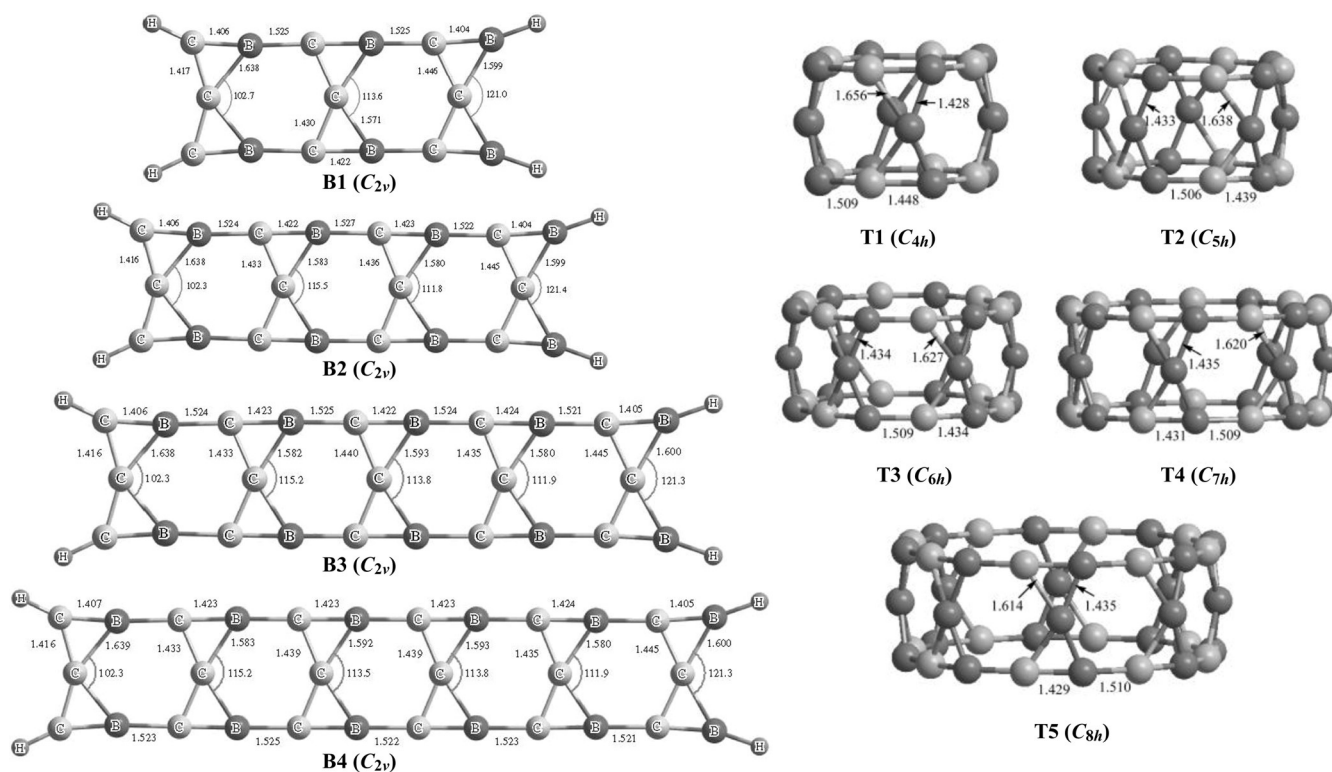


Abbildung 17. Berechnete größere Verbindungen auf Grundlage der ptC-Einheit in C_3B_2 , die mehrere ptC-Einheiten in Band- (B1–B4)^[48] und Röhrenform (T1–T5)^[49a] enthalten. Die Bindungslängen sind in Å gegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [48], Copyright 2008 Pleiades Publishing, Ltd.; Lit. [49a], Copyright 2008 American Chemical Society.)

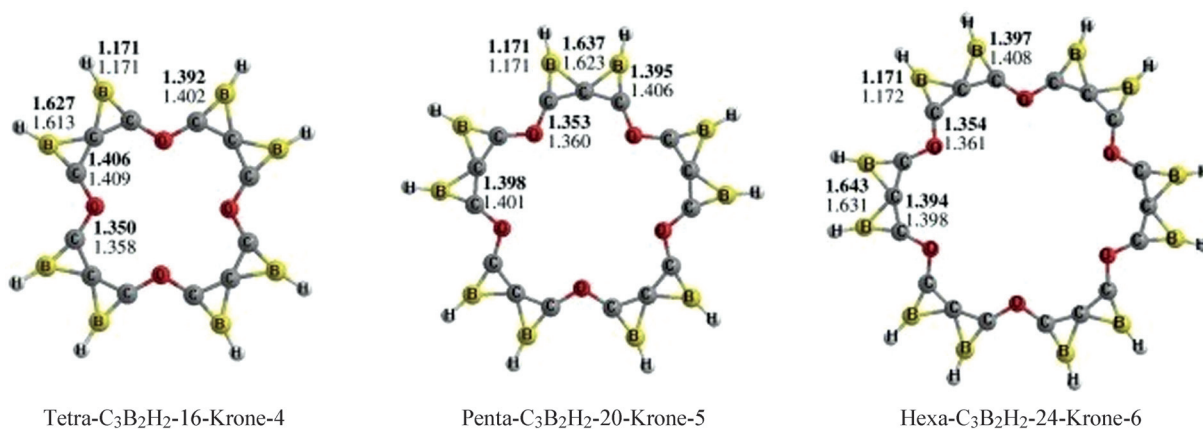


Abbildung 18. Berechnete sternförmige Anordnungen mit mehreren ptCs auf Grundlage von C_3B_2 .^[49b] Die Bindungslängen sind in Å angegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [49b], Copyright 2009 Elsevier B.V.)

partizipieren (Abbildung 20).^[54] Dies ist ein gutes Beispiel von „Doppelaromatizität“.^[54] Ein weiteres einfaches Beispiel ist das Isomer des Benzoldikations **20b**,^[55] das drei benachbarte ptCs enthält und ein lokales Minimum auf der Potentialfläche darstellt. Weitere Beispiele, z. B. **20c–e**, wurden von Frenking, Schleyer und Mitarbeitern vorgeschlagen.^[51c] Über C_5^{2-} -Bausteine und deren isoelektronische Analoga (Schema 5) erstellten Minyaev und Mitarbeiter^[56] eine Reihe stabiler Strukturen mit einem, zwei und drei ptC-Zentren (z. B. **20 f–h**). Sie begründeten die Stabilität dieser Strukturen

mit der Kombination von elektronischen und sterischen Effekten, einschließlich 1) das Umschließen des C-Atoms mit Borzentren als π -Akzeptoren und σ -Donoren, 2) den Einbau von Kohlenstoff in gedehnte aromatische Dreiringe und 3) die starke gegenseitige Anziehung zwischen den peripheren Ligationszentren.

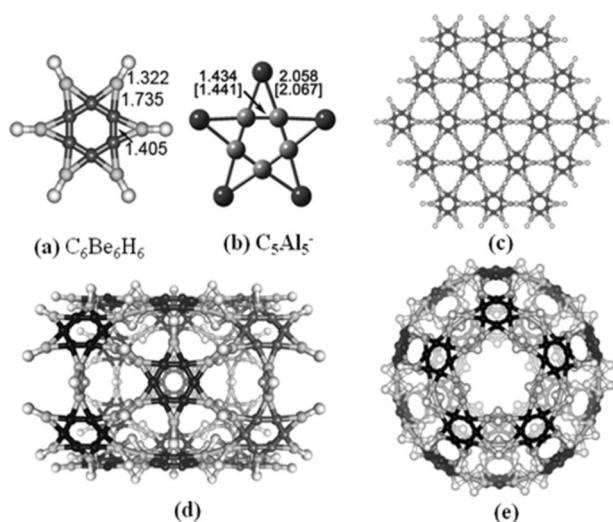


Abbildung 19. Berechnete wiederholt angeordnete ptC-Motive auf Grundlage des Sternbenzol-Bausteins mit Wasserstoffbrücken.^[53] Die Bindungslängen sind in Å angegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [53], Copyright 2010 Wiley-VCH.)

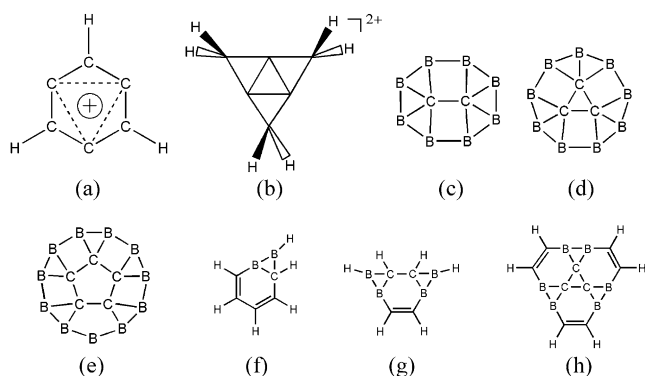


Abbildung 20. Berechnete vielfache ptC-Motive in Bor- und Carboranringen.

3.2. ptCs nach dem planaren Methanmodell

Stimuliert durch den Vorschlag aromatischen Hydrokupfers Cu_4H_4 (D_{4h} -Symmetrie)^[57] untersuchten Li und Kollegen die Möglichkeit, die d-Block-Übergangsmetalle Cu und Ni zur Stabilisierung von ptC und anderen planaren tetrakoordinierten Elementen einschließlich B, N und O zu nutzen (Abbildung 21).^[58] Während D_{4h} -[BCu₄H₄]⁻ (**21a**) und D_{4h} -CCu₄H₄ (**21b**) keine lokalen Minima, sondern Übergangszustände darstellen, sind andere D_{4h} -Strukturen wie XM₄H₄ (**21c-h**) echte Minima auf der Potentialfläche. Es ist indes nicht klar, ob diese Strukturen globale Minima sind. Weitere planare Moleküle können für die größeren Analoga erwartet werden (siehe Abschnitte 4 und 5). Die Überbrückung der erwähnten Hydrometallkomplexe kann zu Verbindungen mit zwei ptCs führen (Abbildung 22).^[59] Dennoch sind alle Doppel-ptC-Verbindungen, die Li und Kollegen vorschlugen, nur energiereiche lokale Minima in einer flachen Mulde auf

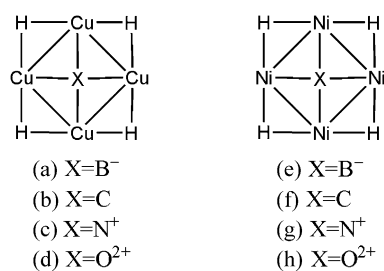


Abbildung 21. Berechnete Einzelmotive von ptCs, eingeschlossen von Übergangsmetallhydridringen.

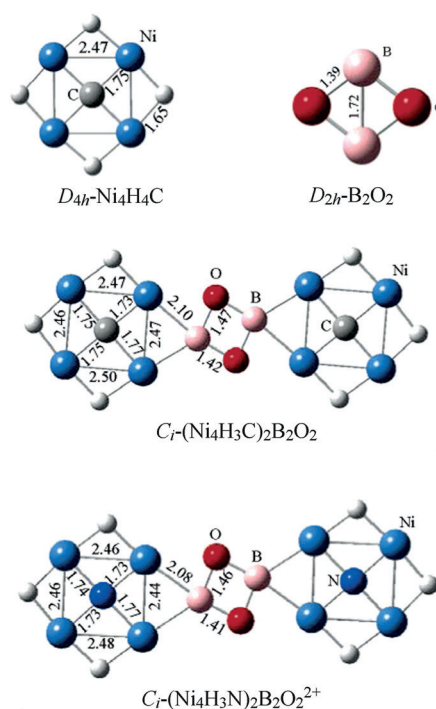


Abbildung 22. Berechnete Doppel-ptC-Motive auf Grundlage von einzelnen ptC-Bausteinen.^[59] Die Bindungslängen sind in Å gegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [59], Copyright 2005 American Chemical Society.)

der Potentialfläche, und aufgrund ihrer Instabilität ist es schwierig, sie experimentell herzustellen.

Eine weitere Art eines cyclischen Clusters mit einem planaren Motiv wurde 2008 von Tshipis und Mitarbeitern^[60] vorgeschlagen (Abbildung 23). Sie sagten planare isocyclische und heterocyclische Urancluster (**23a-f**) voraus, unter denen $\text{E}[\text{c-U}_4(\mu_2\text{-C})_4]$, ($\text{E} = \text{H}^+$, C, Si, Ge; **23a-e**) planar tetrakoordinierte Motive mit H, C oder Si als Zentralatomen sowie ein entsprechendes verzerrtes Motiv mit Ge als Zentralatom aufweisen. Das planar pentakoordinierte Uranmotiv von **23f** wird im folgenden Abschnitt zu planar hyperkoordinierten Übergangsmetall- und Actinoidatomen diskutiert. Es ist jedoch nicht geklärt, ob diese planaren Motive globale Minima sind.

Su^[61] berechnete zwölf metallorganische Moleküle, die Cu, Ag und Au enthalten (Schema 7), um herauszufinden, ob ein zentrales ptC-Atom vorhanden ist. Die Modellmoleküle I

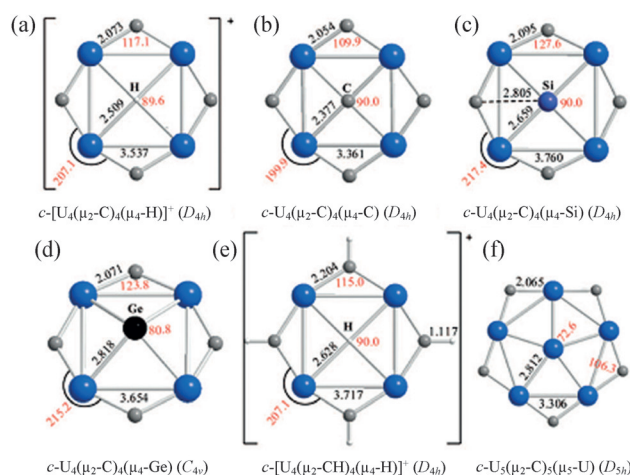
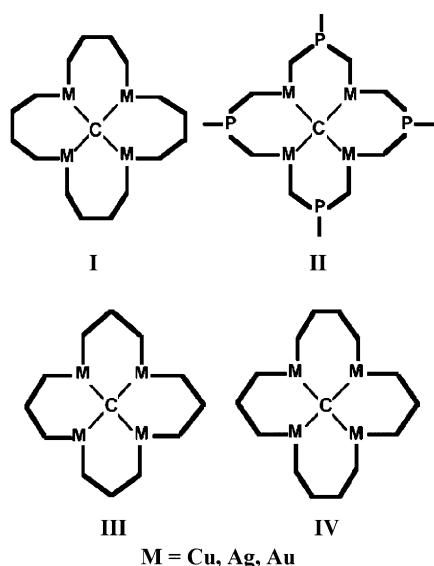


Abbildung 23. Durch Rechnungen vorhergesagte planare Motive in $E@[c-U_4(\mu_2-C)_4]$, ($E = H^+$, C, Si, Ge) und $U@[c-U_5(\mu_2-C)_5]$.^[60] Die Bindungslängen sind in Å angegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [60], Copyright 2008 American Chemical Society.)



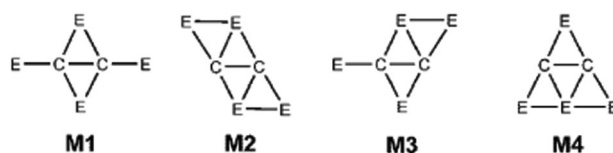
Schema 7. Am Computer entworfene ptC-Motive, die in metallorganischen Ringen eingeschlossen sind.^[61] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [61], Copyright 2005 American Chemical Society.)

und **II** haben große Hohlräume, die ptC-Atome beherbergen könnten, und für die zentralen Kohlenstoffatome wurde durch Berechnungen eine exakte Planarität bestätigt. Aufgrund der nur kleinen zentralen Hohlräume in **III** und **IV** sind planares **M-III** und **M-IV** (außer **Cu-III**) keine lokalen Minima; statt dessen befindet sich das zentrale Kohlenstoffatom etwa 0.1–0.5 Å oberhalb der M_4 -Ebene.

Die starken Metall-ptC-Wechselwirkungen (aufgrund des beträchtlichen Elektronentransfers von den Metallliganden zu den elektronegativeren zentralen ptC) und die intermolekulare metallophile Anziehung sind die wichtigsten Triebkräfte für die Planarität der oben genannten ptC-Verbindungen. In all diesen Verbindungen hat das zentrale ptC-Atom drei sp^2 -Hybridbindungen und ein freies Elektronen-

paar mit fast reinem $2p_z$ -Charakter senkrecht zur M_4 -Ebene. Dies passt zu HAWs planarem CH_4 -Modell, das ein freies Elektronenpaar mit reinem $2p_z$ -Charakter enthält. Es gibt auch einen beachtlichen Elektronentransfer von den H-Liganden zum C-Zentralatom. Die Aromatizität in Lis Serie (Abbildung 21) trägt auch zur Stabilität dieser ungewöhnlichen Strukturen bei. 2012 wurden einige (beinahe-)ptC-Konfigurationen in kleinen Molekülen von Crigger und Mitarbeitern vorhergesagt.^[62]

Binäre Kohlenstoff-Aluminium-Cluster haben aufgrund ihrer nichtklassischen Strukturen und exotischen chemischen Bindungen Aufmerksamkeit erregt. Naumkin^[63] erforschte 2008 die flachen Struktur motive in kleinen Aluminium-Kohlenstoff-Clustern C_nAl_m ($n = 2-3$, $m = 2-8$) mit Ab-initio-MP2-Berechnungen. Er identifizierte einige Cluster mit planaren tetra- und hyperkoordinierten Kohlenstoffmotiven. Auf der Grundlage einfacher Modelle, die potenziell Doppel-ptC-Motive enthalten könnten, sagten Wu und Mitarbeiter^[64] voraus, dass das einfachste neutrale Singulett C_2E_4 ($E = Al$, Ga, In und Tl; Schema 8) ein globales Minimum mit zwei



Schema 8. Einfache Modelle für Spezies, die Doppel-ptC-Motive enthalten könnten. $E = Al$, Ga, In, Tl.^[64] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [64], Copyright 2009 American Chemical Society.)

ptCs ist. Als Fortführung dieser Arbeit nutzten Wang und Mitarbeiter^[65] ein bifunktionales Schema, um C_2Al_4 mit zwei ptCs zu einer neuen Klasse von ptC-Molekülen zu erweitern (**24a-h**, Abbildung 24).

4. Planar pentakoordinierter Kohlenstoff

2001 schlugen Wang und Schleyer Konstruktionsprinzipien für „Hyparene“ vor und entwarfen Familien von Molekülen mit planar pentakoordiniertem Kohlenstoff („planar pentacoordinate carbon“, ppC).^[51b] -CH-CH-CH- ist ein übliches Fragment in Arenen und Allylen. Das Ersetzen von einigen Atomen in herkömmlicher trigonaler sp^2 -Anordnung führt zu ppC-Bausteinen wie $-C_3B_3-$ (Typ A), $-C_2B_4-$ (Typ B) und $-CB_5-$ (Typ C; Abbildung 25). Mit solchen Konstruktionseinheiten können sowohl einfache Moleküle (**25a-c**) als auch raffinierte aromatische und antiaromatische Kohlenwasserstoffe geschaffen werden. Wir nennen diese Moleküle „Hyparene“ (hyperkoordinierte Arene). Die Hyparene beinhalten **25a-f** sowie **26a-c** und **26e-n** (Abbildung 26). Die berechneten Strukturen all dieser Verbindungen haben übliche Bindungslängen, Schwingungsspektren ohne imaginäre Frequenzen und magnetische Eigenschaften wie NICS und chemische Verschiebungen der Protonen,^[66] die den aromatischen/antiaromatischen Charakter der einzelnen Ringe widerspiegeln. Die planare Pentakoordination beruht auf

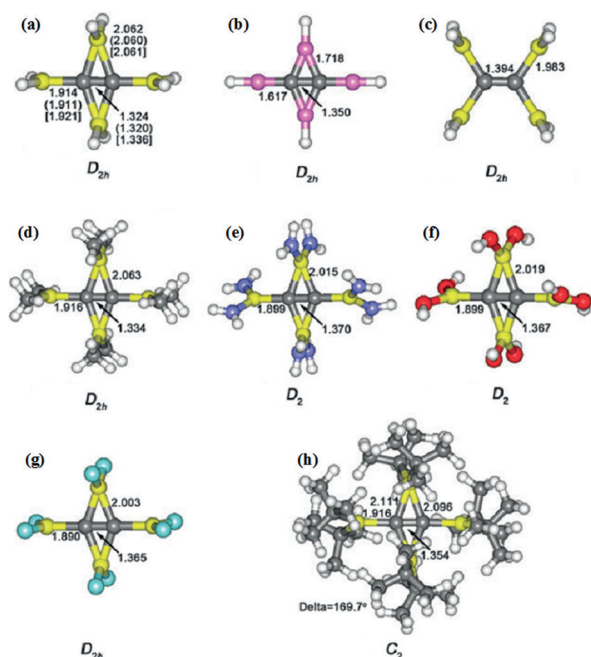
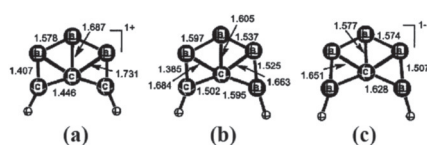


Abbildung 24. Durch Rechnungen vorhergesagte Doppel-ptC-Spezies auf Grundlage des Gerüsts von **M1** (siehe Schema 8).^[65] Die Punktgruppen sind unter der jeweiligen Struktur angegeben. Al gelb, F cyanblau, O rot, N blau, C grau, Be rosa, H weiß. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [65], Copyright 2010 The Royal Society of Chemistry.)



HYPERARENE

VORHERGESAGTE FAMILIE VON ARENEN MIT PLANAR HYPERKOORDINIERTEN ATOMEN
BEISPIELE UNTER VERWENDUNG VON BOR

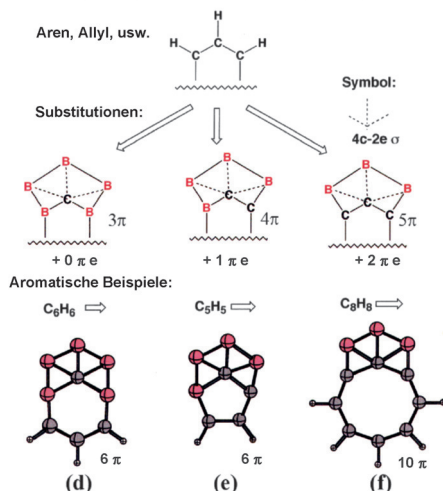


Abbildung 25. Designprinzipien für ppC-Verbindungen.^[51b] Die Bindungslängen sind in Å gegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [51b], Copyright 2001 AAAS.)

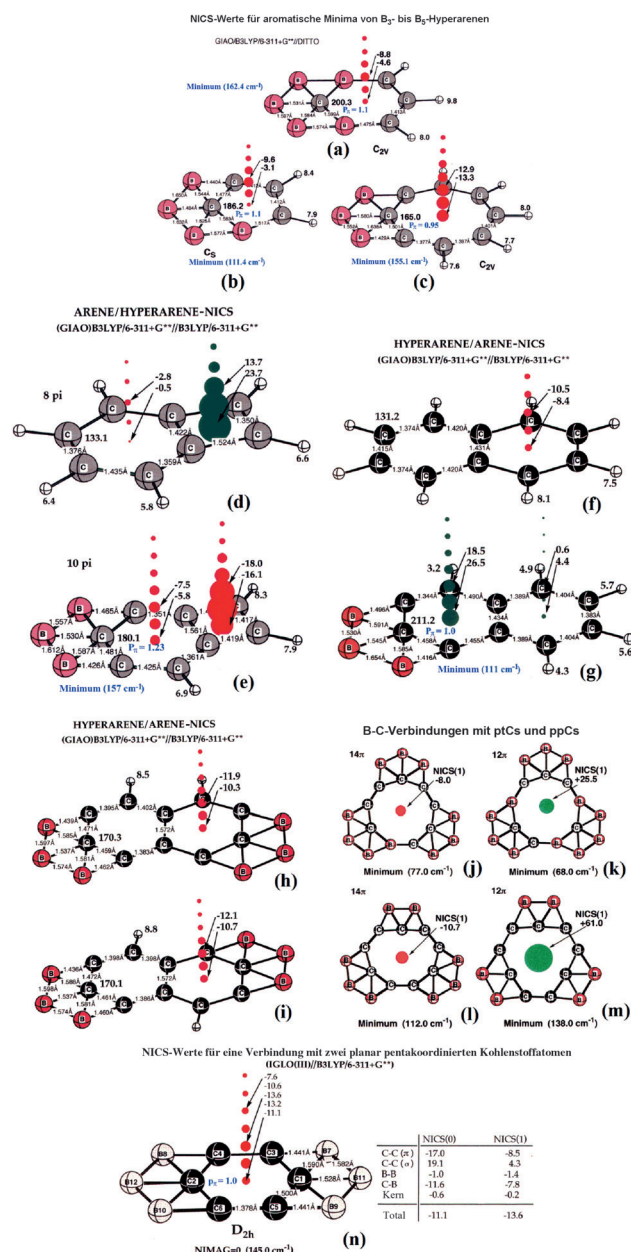


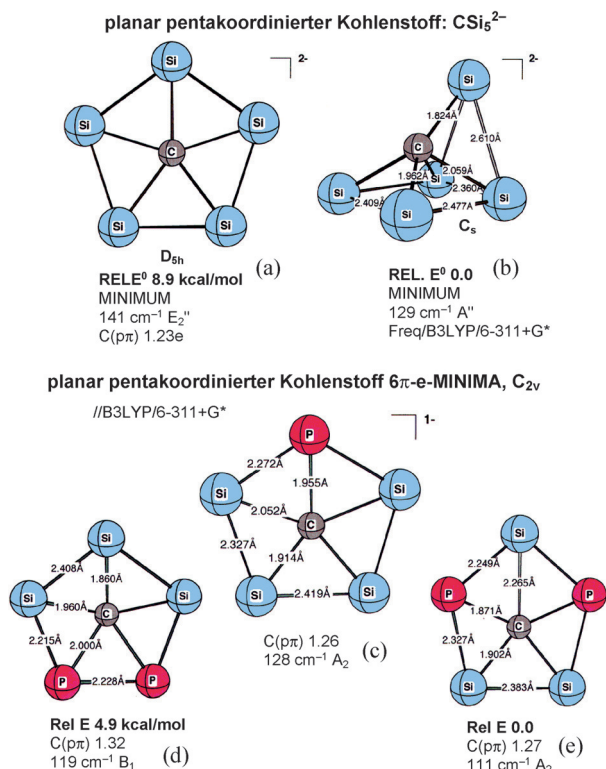
Abbildung 26. NICS-Gitterdarstellungen (Werte in ppm) von ppC-Verbindungen.^[51b] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [51b], Copyright 2001 AAAS.) Die roten und grünen Farben bezeichnen negative (diatrop) bzw. positive (paratrop) NICS-Werte.

Mehrzentrenbindungen. Die gesamten Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der zentralen Kohlenstoffatome betragen fast 4, was zeigt, dass die Oktettregel nicht verletzt ist.

Die meisten mono- und polycyclischen Aromaten (und selbst die Antiaromaten) (die wir allgemein als „Arene“ bezeichnen) können geometrisch und elektronisch durch Bor-Kohlenstoff-Gruppen der Arten A, B oder C erweitert werden. Bei geeigneter Auswahl können diese Erweiterungen die existierende Aromatizität aufrechterhalten (z.B. **25b**). Alternativ können sie antiaromatische in aromatische Systeme überführen (z.B. Typ C in **26e**) oder umgekehrt (**26g**). Einige ppC-Verbindungen, wie **26n**, können aufgrund des

großen diatropen Beitrags ihrer C-B-Mehrzentrenbindungen aromatischer als Benzol sein.

Ringe, die andere Atome als Bor und Kohlenstoff enthalten, sind ebenfalls möglich (Abbildung 27). Beispielsweise



sind laut B3LYP/6-311 + G*-Rechnungen das D_{5h} - CSi_5^{2-} -Dianion (**27a**) sowie seine isoelektronischen Analoga C_{2v} - CSi_4P^- (**27c**) und C_{2v} - CSi_3P_2 (**27d**, **27e**) Minima mit ppCs. Sie sollten jedoch keine globalen Minima sein, denn einer detaillierten Isomerensuche zufolge liegt **27b** energetisch um $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedriger als **27a**. Man beachte, dass die p- π -Besetzung in diesen Clustern etwas größer als 1.0 e ist.

Konstruktionselemente ähnlich zu denen in Abbildung 25, jedoch auf der Basis von ptC, sind ebenfalls möglich, und mehrere Beispiele sind in Abbildung 28 dargestellt. Durch Integration der ptC-Bausteine wie **28a** und **28b** kann eine große Familie von ptC-Verbindungen wie **28c** und **28d** entworfen werden.

Inspiziert durch die Entdeckung der aromatischen $\text{M}_5(\mu\text{-H})_5$ -Hydrometallringe ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Cu}$)^[57,67] erweiterten Li und Mitarbeiter ihre Studien zu planar tetrakoordinierten Nichtmetallkomplexen^[58] auf pentakoordinierte Analoga.^[68] Eine systematische theoretische Untersuchung zeigte, dass **29a–l** mit planar pentakoordinierten Nichtmetallzentren lokale Minima auf der Potentialfläche sind (Abbildung 29). Es ist jedoch noch nicht geklärt, ob diese Strukturen globale Minima sind. Diese Spezies sind nach ihren negativen NICS-Werten oberhalb der Ringe aromatischer Natur.^[68] Ein ähn-

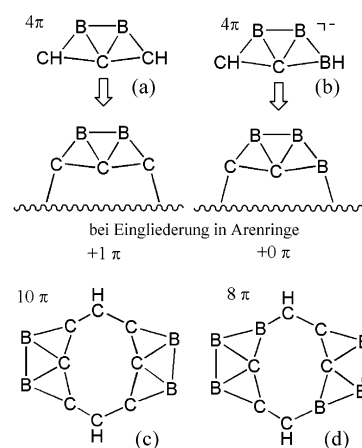
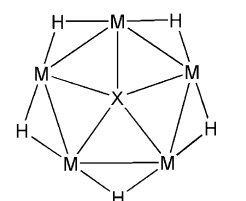


Abbildung 28. Designprinzipien für ptC-Verbindungen.



- (a) $\text{M} = \text{Cu}, \text{X} = \text{B}^-$; (b) $\text{M} = \text{Cu}, \text{X} = \text{C}$
(c) $\text{M} = \text{Cu}, \text{X} = \text{N}^+$; (d) $\text{M} = \text{Cu}, \text{X} = \text{O}^{2+}$
(e) $\text{M} = \text{Ag}, \text{X} = \text{P}^+$; (f) $\text{M} = \text{Ag}, \text{X} = \text{S}^{2+}$
(g) $\text{M} = \text{Au}, \text{X} = \text{P}^+$; (h) $\text{M} = \text{Au}, \text{X} = \text{S}^{2+}$
(i) $\text{M} = \text{Pd}, \text{X} = \text{Si}^-$; (j) $\text{M} = \text{Pd}, \text{X} = \text{Ge}^-$
(k) $\text{M} = \text{Pt}, \text{X} = \text{Si}^-$; (l) $\text{M} = \text{Pt}, \text{X} = \text{Ge}^-$

Abbildung 29. Planare pentakoordinierte Motive, die zentral in Hydrometallringe (M_5H_5) eingebettet sind.

licher Strukturtyp, $\text{U}@\text{[c-U}_5(\mu_2\text{-C})_5]$ (**23f**), wurde von Tsepis und Mitarbeitern vorhergesagt.^[60]

2008 identifizierten Zeng und Mitarbeiter^[69] die ersten globalen Minima mit planar pentakoordiniertem Kohlenstoff (ppC) in CaI_5^+ und bestimmten deren Aromatizität (Abbildung 30). 2010 nutzten Wang und Mitarbeiter die isoelektronische Substitution (Be ersetzt Al) zum Design von CaI_4Be und $\text{CaI}_3\text{Be}_2^-$ (**31a** bzw. **31b**; Abbildung 31).^[70] 2012 stellten Wu und Mitarbeiter fest, dass die ppC-Moleküle $\text{CaI}_2\text{Be}_3^{2-}$ und $\text{LiCaI}_2\text{Be}_3^-$ (**31c** bzw. **31d**), die durch weitere Substitution gefunden wurden, globale Minima sind.^[71] Castro et al. berichteten über die vollständig Be-substituierten ppC-Motive in CBe_5E^- ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$),^[72] aber globale ppC-Minima existieren nur für $\text{E} = \text{Al}$ und Ga in der CBe_5E^- -Serie.

5. Planar hexa- und höher koordinierter Kohlenstoff

Im vorherigen Abschnitt haben wir gesehen, dass eine Vielzahl von ptC- und ppC-Verbindungen denkbar ist. Ist es möglich, ein planares Kohlenstoffatom mit noch höherer Koordination zu erhalten? Zum Beispiel ein planar hexakoordiniertes Kohlenstoffatom, das im Zentrum eines Benzolrings sitzt? Viele bekannte Verbindungen enthalten hexako-

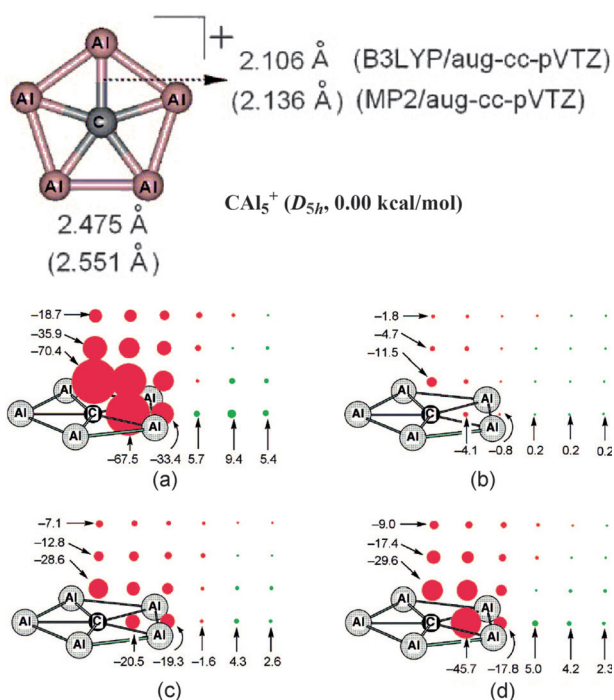


Abbildung 30. Das vorhergesagte globale ppC-Minimum CAI_5^+ und dessen durch NICS charakterisierte Aromatizität (a–d, Werte in ppm).^[69] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [69], Copyright 2008 American Chemical Society.)

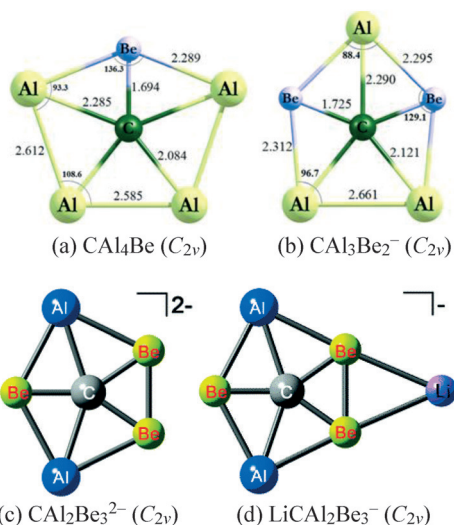


Abbildung 31. Vorhergesagte globale ppC-Minima: a) CAI_4Be , b) $\text{CAI}_3\text{Be}_2^-$,^[70] c) $\text{CAI}_2\text{Be}_3^{2-}$, d) $\text{LiCAI}_2\text{Be}_3^-$.^[71] Die Bindungslängen und -winkel sind in Å bzw. ° gegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [70], Copyright 2010 The Royal Society of Chemistry; Lit. [71], Copyright 2012 American Chemical Society.)

ordinierte Kohlenstoffatome, aber diese sind in dreidimensionale Strukturen integriert (Abbildung 32).

Wie Schleyer und Boldyrev 1991 bemerkten,^[20] erfordert das Design von ungewöhnlichen Molekülstrukturen das richtige Einpassen der einzelnen Atome, sowohl geometrisch als auch elektronisch. Die Atomabstände müssen sich im üblichen Rahmen bewegen. Die Molekülorbitalformen und

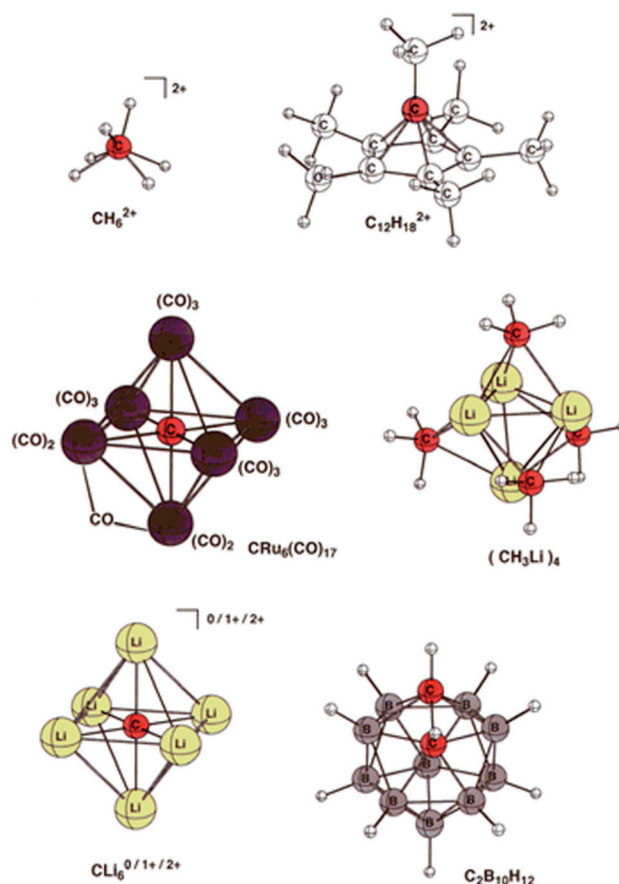


Abbildung 32. Einige Verbindungen mit dreidimensionalem hexakoordiniertem Kohlenstoff: CH_6^{2+} , Hogeveens Dikation (CCH_3)₆, $\text{CRu}_6(\text{CO})_{17}$, tetrameres MeLi , $\text{CLi}_6^{0/+1/+2+}$ und *ortho*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$.^[51a] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [51a], Copyright 2000 AAAS.)

-entartungen sollten konsistent mit der Molekülsymmetrie sein. Die ungewöhnlich hohe Koordination eines Zentralatoms kann am besten in cyclischen Systemen oder in Clustern, in denen alle Atom-Atom-Kontakte bindend sind, erreicht werden.

Die erste Verbindung mit einem planar hexakoordinierten Kohlenstoffatom, CB_6^{2-} (**33a**, Abbildung 33), stammt von Exner und Schleyer aus dem Jahre 2000.^[51a] Neben seiner geeigneten Größe gibt es keine ungünstigen besetzten Orbitale im CB_6^{2-} . Die HOMOs in **33g** sind ein entarteter Satz von π -Orbitalen (e_{1g}), genau wie im Benzol, und das dritte besetzte π -MO, das das p-Orbital des Zentralatoms (a_{2u}) beinhaltet, hat eine niedrige Energie. CB_6^{2-} ist das erste Beispiel eines aromatischen Moleküls mit sechs π -Elektronen und einem zentralen hexakoordinierten Atom. Seine Aromatizität wurde durch stark negative NICS-Werte über dem Ring und den diamagnetischen π -Ringstrom, der vom Zentralatom ungestört im Molekül kreist, bestätigt.^[73]

Neutrale geschlossenschalige Kohlenstoff-Bor-Systeme mit pHc sind ebenfalls möglich. Alle schweren Atome im doppelt protonierten CB_6H_2 (**33b**) sind fast in einer Ebene angeordnet. Isoelektronische Analoga von CB_6^{2-} , **33c–f**, alle mit pHcs, sind lokale Minima. **33f** enthält ein hexakoordiniertes Boratom und ist auch ein lokales Minimum, das laut

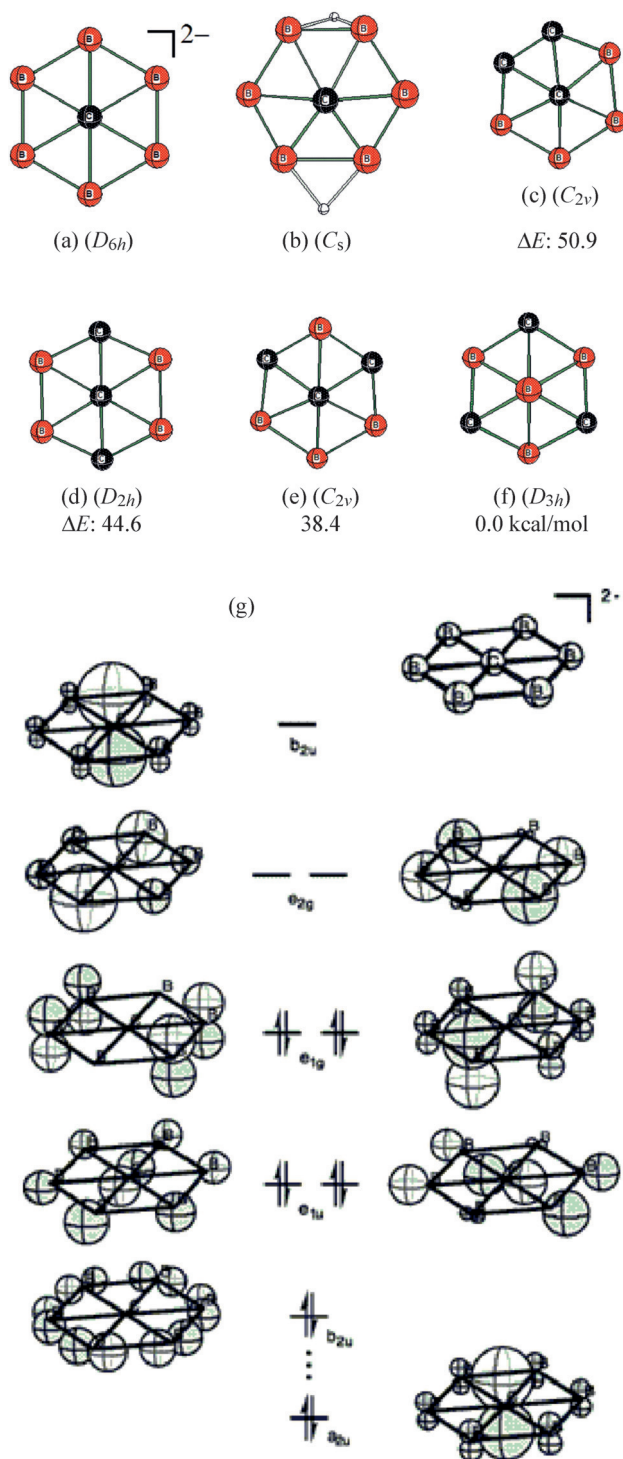


Abbildung 33. Die vorgeschlagene planare hexakoordinierte Kohlenstoffstruktur CB_6^{2-} (a), ihre protonierte Form (b), isoelektronische Verbindungen C_3B_4 (c–f) sowie das Orbitaldiagramm (g). Das MO-Schema für CB_6^{2-} mit planar hexakoordiniertem Kohlenstoff (nach B3LYP/6-311 + G*-Berechnungen). Die sechs π -Elektronen sind im a_{2u} -symmetrischen MO delokalisiert, das das p-Orbital des zentralen Kohlenstoffatoms enthält, sowie in den beiden entarteten höchsten besetzten MOs (e_{1u} -Symmetrie).^[51a] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [51a], Copyright 2000 AAAS.)

B3LYP/6-311 + G*-Rechnungen um $38.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als das stabilste pH-C-Isomer (**33e**) ist. Obwohl **33c–e** nicht die stabilsten Isomere sind, und sie sich zu stabileren Isomeren umordnen können, sind die Übergangsbarrieren hoch genug, um eine experimentelle Beobachtung zu ermöglichen.

Eine Familie radförmiger Moleküle, die je ein quasiplanar penta- und hexakoordiniertes Kohlenstoffatom (oder isoelektronische Atome wie B^- , Al^- , Si oder Ge) enthalten, kann durch parallele Verknüpfung zweier Einheiten mit planar heptakoordinierten (oder hexakoordinierten) Kohlenstoff- (oder isoelektronischen) Atomen entstehen (**34a–l**).^[74] Die radförmigen Isomere („wheel isomers“, W), aber nicht die regelmäßigen polyedrischen (P) Isomere, befolgen Wades Regel für *closo*-Verbindungen.^[75] So sind in $C_2B_{12}H_{12}$ (W) (**34a**) die internen axialen Bindungen durch kleine C-C-Abstände (1.597 \AA) und ein bindendes HOMO gekennzeichnet (Abbildung 34m). Die $C_2B_{12}H_{12}$ -Strukturen (**34b**) im polyedrischen Singulett(PS)-Biradikal oder im Triplettzustand haben große C-C-Abstände und nichtbindende HOMOs (Abbildung 34n), daher wird Wades Regel (*closo*) nicht befolgt, wenn die beiden ungepaarten Elektronen zu den Gerüstelektronenpaaren hinzuaddiert werden.

Während die axiale C-C-Bindung radförmige Strukturen bevorzugt, verspannt der hervorgerufene Käfig die Radform und ist daher destabilisierend. Der Wettbewerb zwischen diesen beiden Faktoren bestimmt, ob ein W- oder ein P-Isomer begünstigt ist. Außer für **34c** und **34g** sind W-Isomere energetisch günstiger als P-Isomere. Um die relative Stabilität von W- im Vergleich zu P-Isomeren zu verbessern, müssen die Käfigbindungen verstärkt oder die Käfigverzerrungen der W-Isomere reduziert werden. Das kann durch elektronegative Substituenten wie Fluoratome erreicht werden (siehe **34e**, **34f**, **34k** und **34l**).

In einer Folgestudie zur Originalarbeit über CB_6^{2-} untersuchten Schleyer und Mitarbeiter^[76] die Möglichkeit, einen CB_6^{2-} -Ring als Konstruktionselement zu verwenden. Sie entwarfen zahlreiche pH-C-Moleküle, die zur Synthese einladen (Abbildung 35). Weiterhin wurden Borringe mit eingeschlossenen planar hyperkoordinierten Elementen der Gruppe 14 von Merino und Mitarbeitern^[51d] untersucht. Sie fanden verschiedene Räder mit planarer Hyperkoordination als lokale Minima.

Inspiziert durch den Durchbruch in der pH-C-Forschung konzentrierten sich verschiedene Gruppen auf die Vorhersage von Verbindungen, die das CB_6^{2-} -Motiv enthalten. Li und Mitarbeiter^[77] schlugen Hauptgruppenmetalloccen-artige Komplexe $K[(\eta^6-B_6C)Ca]_n(\eta^6-B_6C)K$ ($n=1-3$) und $[(\eta^6-B_6C)Ca]_n(\eta^6-B_6C)^{2-}$ ($n=1, 2$) sowie die davon abgeleiteten pyramidalen Verbindungen $[(\eta^6-B_6C)M]^{i-}$ ($M=Na, K, CaCl$; $i=1$; $M=Ca$: $i=0$) und bipyramidalen Verbindungen $(\eta^6-B_6C)(CaCl)_2$ mit pH-C-enthaltenden $\eta^6-B_6C^{2-}$ -Liganden vor (Abbildung 36). Man bemerke, dass die pyramidalen Halbsandwich-Strukturen instabil sind und sich zu energetisch günstigeren Isomeren umwandeln sollten. Des Weiteren sind die Metalloccen-artigen Komplexe recht instabil aufgrund des starken Trends der CB_6^{2-} -Liganden zur Kondensation (für Details siehe Abschnitt 7). Shahbazian und Mitarbeiter^[78] schlugen Metallkomplexe von $CB_6^{2-} - [M(B_6C)]^-$ ($M=Li, Na, K$) und $[M(B_6C)]^-$ ($M=Be, Mg, Ca$) – als realisierbare Ziele für

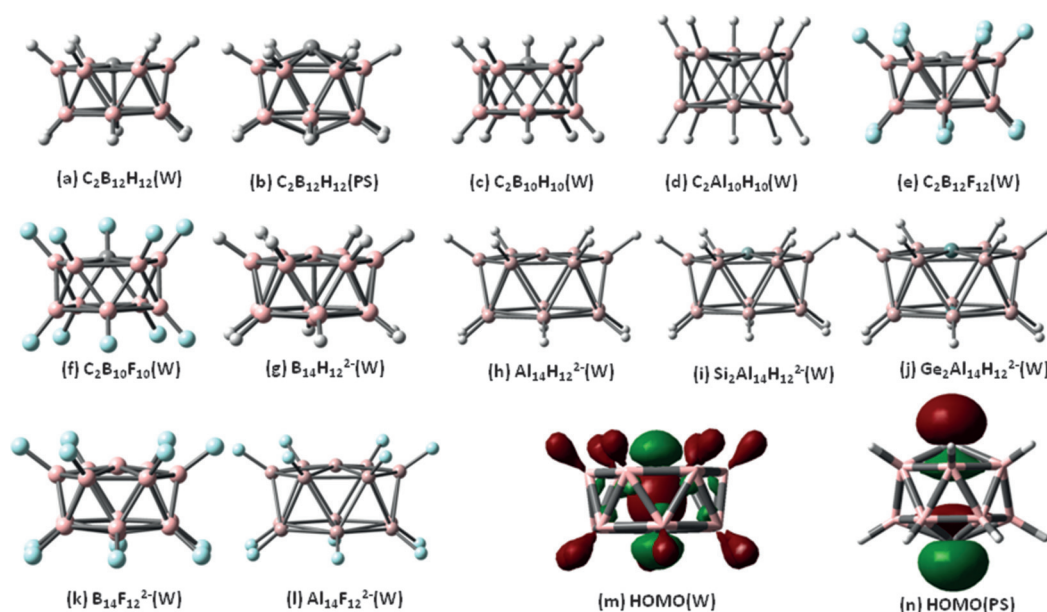


Abbildung 34. Eine Familie von radförmigen Molekülen mit je fast penta- und hexakoordinierten Kohlenstoffatomen und isoelektronische Spezies (a–l) wurde vorgeschlagen. Die HOMOs von (a) und (b) sind in (m) bzw. (n) verglichen.^[74] Die Strukturen basieren auf Lit. [74].

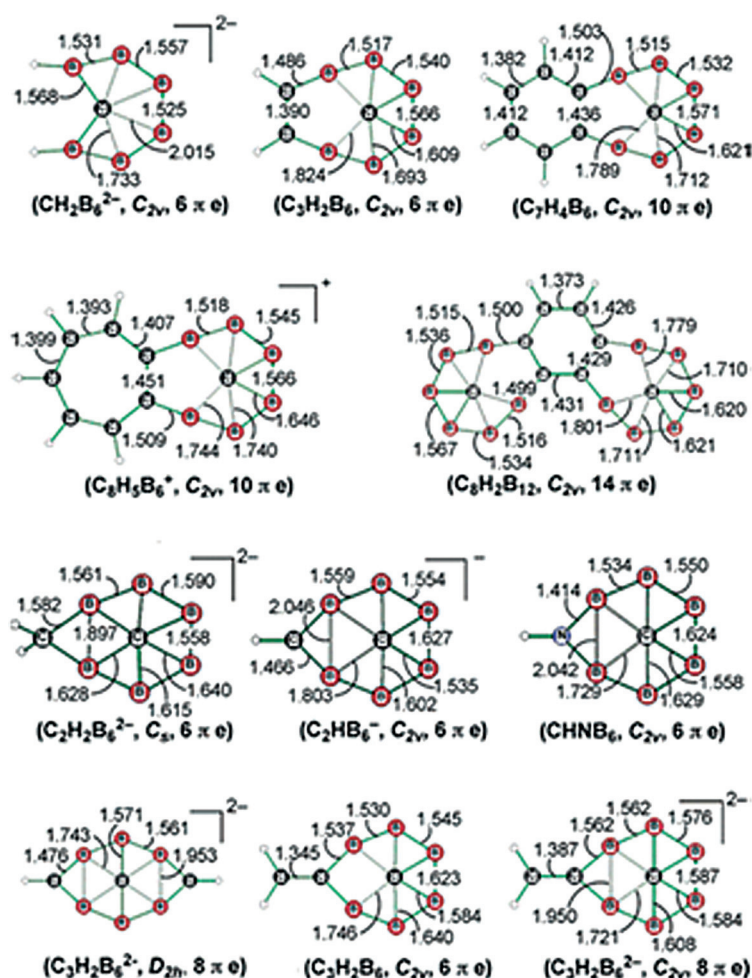


Abbildung 35. Beispiele für CB_6^{2-} -basierte pH-Moleküle. Die Strukturen sind nach Lit. [76] dargestellt.

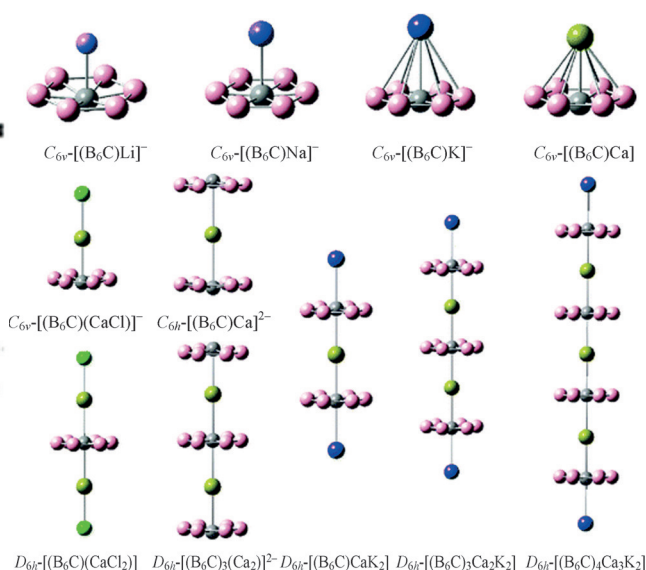


Abbildung 36. Optimierte Strukturen von $C_{6v}-[(\eta^6-B_6C)M]^+$ ($M = Li, Na, K$), $C_{6v}-[(\eta^6-B_6C)Ca]$, $C_{6v}-[(\eta^6-B_6C)CaCl]^-$, $D_{6h}-[(\eta^6-B_6C)(CaCl)_2]$, $D_{6h}-[(\eta^6-B_6C)_{n+1}Ca_n]^{2-}$ ($n = 1, 2$) und $D_{6h}-[(\eta^6-B_6C)_{n+1}Ca_nK_2]$ ($n = 1, 2, 3$).^[77] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [77], Copyright 2007 American Chemical Society.)

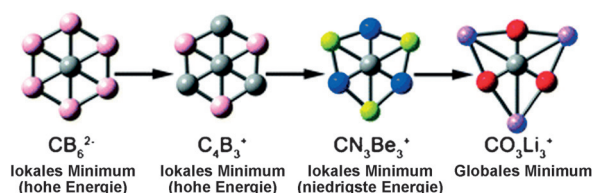


Abbildung 37. Vorgeschlagene pH-Motive, das globale Minimum $Li_3CO_3^+$ und metastabiles $CN_3Be_3^+$.^[79] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [79], Copyright 2012 The Royal Society of Chemistry.)

Gasphasensynthesen vor. Die Herstellung dieser Komplexe sollte aufgrund ihrer hohen Instabilität und der Transformation in stabilere Isomere schwierig sein.

Alle bisher erwähnten pH-Spezies sind nur lokale Minima. Kürzlich wurde das erste pH-Molekül, das ein globales Minimum ist, $CO_3Li_3^+$ (D_{3h}), von Wu, Wang und Mitarbeitern gefunden.^[79] Sie schlugen auch einen weiteren Kandidaten, $CN_3Be_3^+$ (D_{3h}), als relativ stabiles, kinetisch zugängliches Minimum vor (Abbildung 37).

Man beachte, dass Borringe häufig zur Konstruktion von hyperkoordinierten Motiven verwendet wurden, bei denen Hauptgruppenelemente und Übergangsmetalle in Ringe geschlossen wurden. Die gemischten Kohlenstoff-Bor-Cluster C_xB_y wurden intensiv untersucht, um mögliche planare Konfigurationen zu finden. Sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten zeigen, dass die höhere Elektronegativität des Kohlenstoffs im Vergleich zu Bor ungünstig für hyperkoordinierte Kohlenstoff-Formen ist.^[51e–g,k] Zum Beispiel bevorzugen die globalen Minima von CB_6^- , CB_6^{2-} , und $C_2B_5^-$,^[51f] CB_7^- ,^[51e] CB_8^- ,^[51g] CB_9^- und $C_2B_8^-$ ^[51k] andere Positionen des Kohlenstoffs gegenüber der Zentralposition mit der höchstmöglichen Hyperkoordination.

Die Größe des Zentralatoms im Borring ist entscheidend für die Konstruktion von Verbindungen mit planar hyperkoordiniertem Kohlenstoff und anderen Elementen. Beispielsweise kann planar heptakoordinierter Kohlenstoff in D_{7h} - B_7C^- (**38a**) realisiert werden. D_{8h} - B_9^- (**38b**) und D_{8h} - B_8Si (**38c**) sind lokale Minima mit planar oktakoordiniertem Bor

bzw. Silicium (Abbildung 38). Der B_6 -Ring wird jedoch kein zentrales Boratom beherbergen, und B_7^- nimmt pyramidale Strukturen an.^[80] Ebenso ist das Kohlenstoffatom zu klein, um gleichzeitig gute Bindungen zu allen acht Boratomen in D_{8h} - B_8C (**38d**) zu bilden, das daher nur ein Übergangszustand ist und in eine C_{2v} -Struktur mit planar pentakoordiniertem Kohlenstoff übergeht (**38e**). Eine polycyclische Verbindung mit zwei planar pentakoordinierten Kohlenstoffatomen (**38f**) wurde ebenfalls vorgeschlagen.

Dieses Konzept kann auch auf andere Elemente erweitert werden. So wurden die planaren Moleküle B_8^{2-} und B_9^- in Laserverdampfungsexperimenten beobachtet.^[81] Dies war die erste experimentelle Beobachtung von hepta- und oktakoordinierten Boratomen. Eine chemische Bindungsanalyse zeigt, dass eine Doppelaromatizität (σ und π) die Ursache für die Radstrukturen und die extremen Koordinationsumgebungen in B_8^{2-} und B_9^- ist. Das molekulare Rad B_8^{2-} wurde auch als anorganischer Ligand in LiB_8^- beobachtet, und seine hohe Stabilität suggeriert, dass es als neues Konstruktionselement

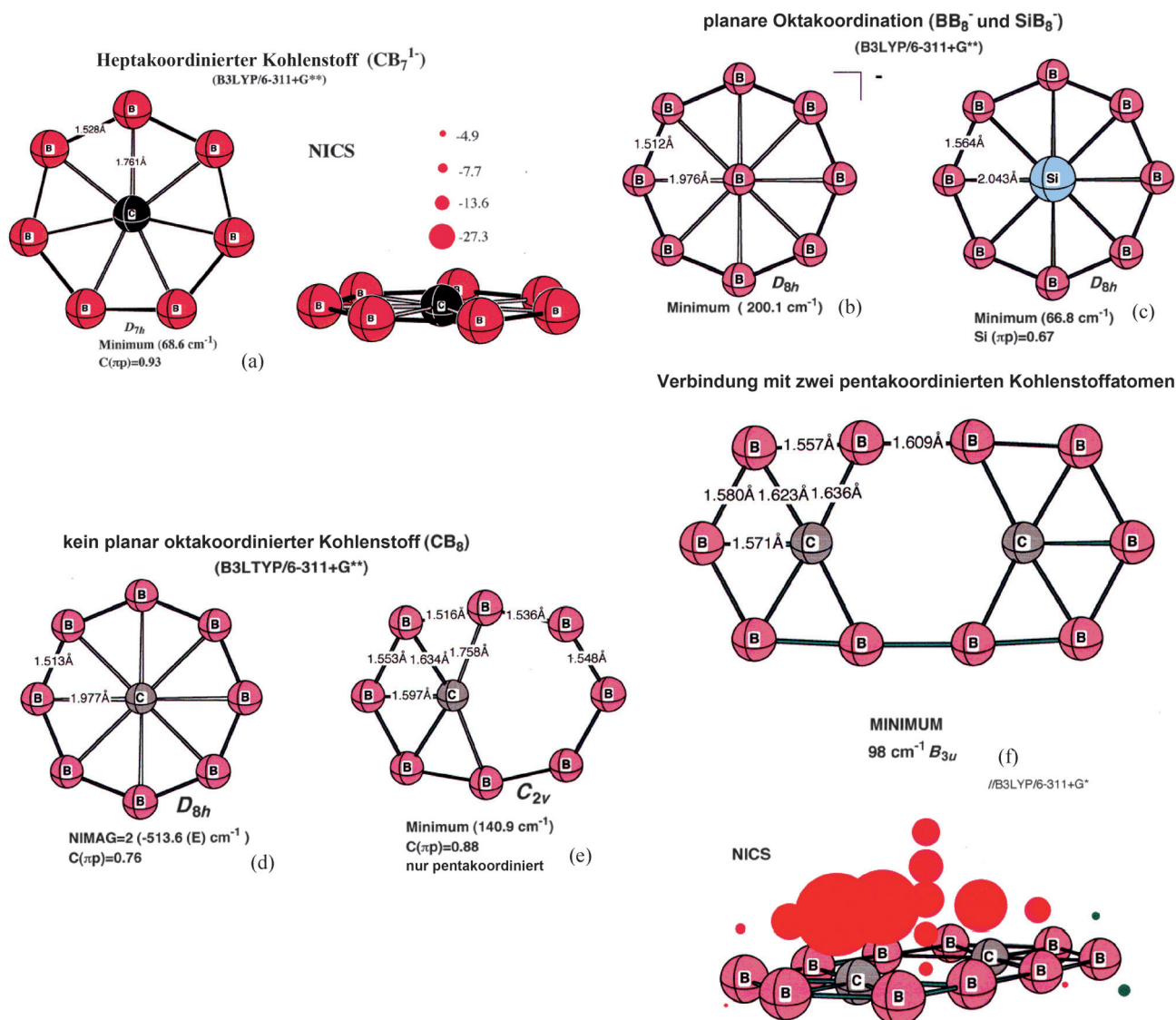


Abbildung 38. Optimierte Strukturen, die planar heptakoordinierte Kohlenstoff- sowie planar oktakoordinierte Kohlenstoff-, Bor- und Siliciumspezies enthalten, sowie die NICS (in ppm) von **38 f**.^[51b] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [51b], Copyright 2001 AAAS.)

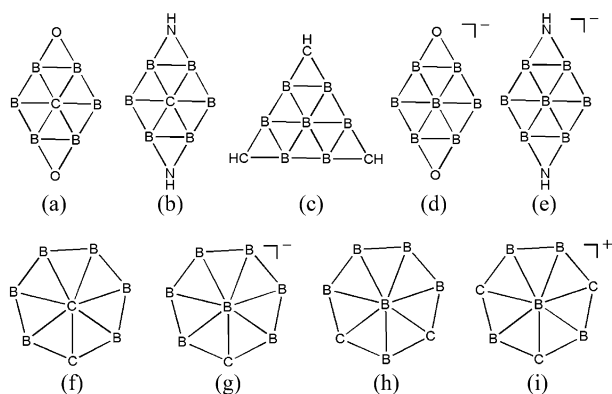


Abbildung 39. Vorgesetzte planar hexa- und heptakoordinierte Kohlenstoff- und Borverbindungen.

in der Chemie verwendet werden kann.^[82] Die experimentelle Untersuchung anderer planarer hyperkoordinierter Spezies kann erwartet werden. Kürzlich schlugen Chen und Mitarbeiter^[83] eine Reihe von $M\text{CB}_n$ -Borradern vor. Sie sind lokale, jedoch keine globalen Minima, außer für das planare Triplett BeCB_8 , das ein globales Minimum darstellt.

Mit einer ähnlichen Prozedur entdeckten Minyaev, Minkin und Mitarbeiter^[84] die planar hexakoordinierten Kohlenstoff- und Borverbindungen **39a–f** (Abbildung 39), die planar heptakoordinierten Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen B_7C^- (**38a**) und B_7N , deren isoelektronisches Analogon B_6C_2 (**39f**) sowie die planar oktakoordinierten Silicium- und Phosphorverbindungen B_8Si (**38c**) und B_8P^+ . Außerdem berechnete Park^[85] verschiedene Isomere von B_7C^- und dessen isoelektronischen Spezies B_6C_2 und B_5C_3^+ und fand deren stabilste Isomere **39g–i**. Die Energiedifferenz beträgt $60.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ zwischen **39g** und **38a** und $60.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ zwischen **39h** und **39f**.

2009 demonstrierten die Gruppen von Wang und Boldyrev gemeinsam^[51g] das rationale Design von planar hyperkoordinierten Spezies mithilfe der adaptiven natürlichen Dichtepartitionierungsmethode („adaptive natural density partitioning“, AdNDP),^[86] die die delokalisierten Bindungen einer chemischen Verbindung einschätzt. Diese Methode führt zur Partitionierung der Ladungsdichte in Elemente mit dem höchstmöglichen Lokalisierungsgrad der Elektronenpaare. Falls ein Teil der Ladungsdichte nicht auf diese Art aufgeteilt

werden kann, wird sie durch vollständig delokalisierte Objekte, ähnlich den kanonischen MOs, repräsentiert, wodurch die natürliche Idee der delokalisierten Bindung einfließt (z. B. n -Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen, $nc-2e$). Damit können mit AdNDP übergangslos verschiedene chemische Bindungstypen betrachtet werden, und die Methode wurde kürzlich auf verschiedene chemische Systeme angewendet. Deren Analyse erklärt, warum der B_9^- -Cluster (**40a**) eine doppelt aromatische hochsymmetrische Radstruktur aufweist, und warum AlB_9 (**40c**) und FeB_9^- (**40d**) mit oktakoordiniertem Al und Fe globale Minima oder energetisch stabile Isomere sind (Abbildung 40). Darüber hinaus erklärt diese Analyse, warum Kohlenstoffatome gut in die zentrale Lücke von CAI_4^{2-} (**40b**) und CAI_5^+ (Abbildung 30) passen. Sie schlugen vor, dass man, um eine chemische Spezies mit einem zentralen hyperkoordinierten Kohlenstoffatom zu konstruieren, elektropositive Liganden mit freien Elektronenpaaren anstelle von peripheren $2c-2e$ -Bindungen berücksichtigen sollte.

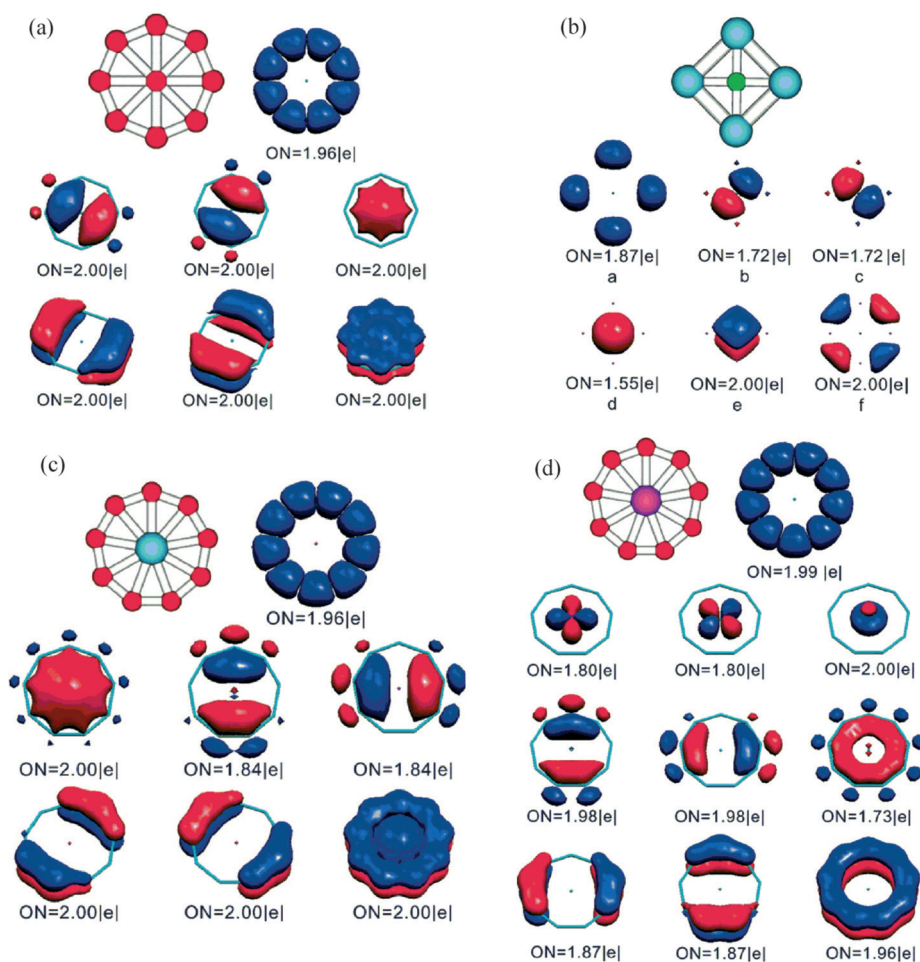


Abbildung 40. Die chemische Bindung in B_9^- (a), CAI_4^{2-} (b), AlB_9 (c) und FeB_9^- (d), jeweils durch AdNDP analysiert.^[51g] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [51g], Copyright 2009 The Royal Society of Chemistry.)

6. Andere planar tetrakoordinierte (oder hyperkoordinierte) Elemente

6.1. Bor

Zusätzlich zu B_7^- , B_8^{2-} und B_9^- (siehe Abschnitt 5) wurden viele weitere planar hyperkoordinierte Borverbindungen theoretisch und experimentell untersucht.^[87] Gemeinsam veröffentlichten die Gruppen von Wang und Boldyrev eine Reihe von theoretisch-experimentellen Arbeiten zu kleinen Borclustern B_3^- bis B_{24}^- (Abbildung 41).^[87a] Be-

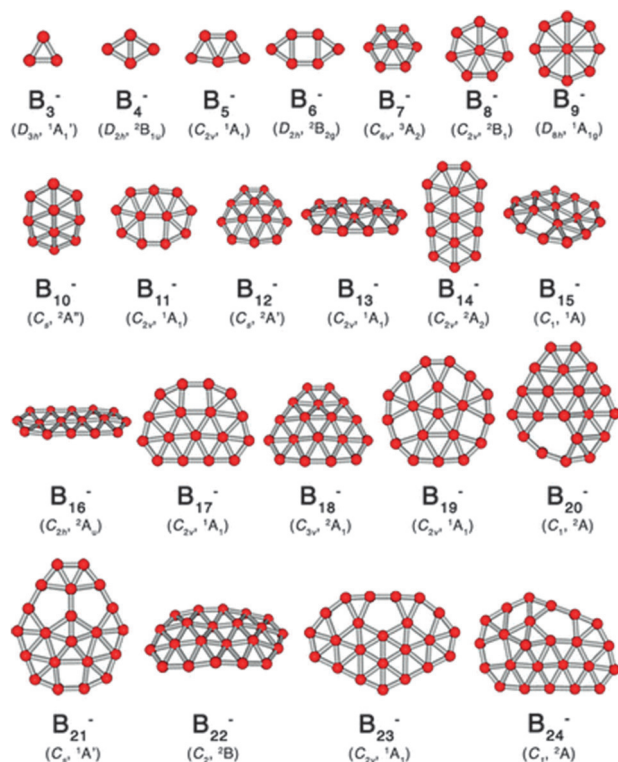


Abbildung 41. Die berechneten energetisch stabilsten Strukturen für B_3^- bis B_{24}^- .^[87a] Punktgruppe und elektronische Konfiguration der Grundzustandsstrukturen sind in Klammern angegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [87a], Copyright 2014 American Chemical Society.)

ginnend mit ebenen Clustern, B_5^- ,^[88] B_6^- ,^[89] B_7^- ,^[80] B_8^- und B_9^- ^[81] präparierte Wangs Gruppe im Jahre 2003 planare (oder quasiplanare) Cluster B_{10}^- bis B_{15}^- .^[90] Reine aromatische Borcluster sind potenzielle neue anorganische Liganden und chemische Konstruktionselemente.^[87b] Die Arbeit zu reinen nichtabgesättigten Borclustern zeigt, dass die Anionen von B_3^- bis B_{24}^- planare Strukturen haben.^[87a] Größere reine Borcluster, einschließlich quasiplanarer Strukturen wie das chirale B_{30}^- ^[91] und B_{35}^- ^[92] mit zwei hexagonalen Fehlstellen (Abbildung 42) sowie das planare hexagonale B_{36}^- (Abbildung 43),^[93] wurden bemerkenswerterweise in der Gasphase beobachtet und mit Photoelektronenspektroskopie und Ab-initio-Rechnungen charakterisiert.

Reine Borcluster haben eine vielseitige Chemie. Insbesondere können $B_8^{1,2-}$,^[81] B_9^- ,^[81] B_{10} , B_{11}^- und $B_{12}^{[90]}$ als

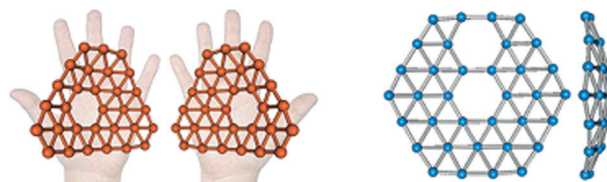


Abbildung 42. Beobachtete quasiplanare Borcluster: chirales B_{30}^- (links)^[91] und B_{35}^- (rechts) mit einer doppelten hexagonalen Fehlstelle.^[92] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [91], Copyright 2014 Wiley-VCH; Lit. [92], Copyright 2014 American Chemical Society.)

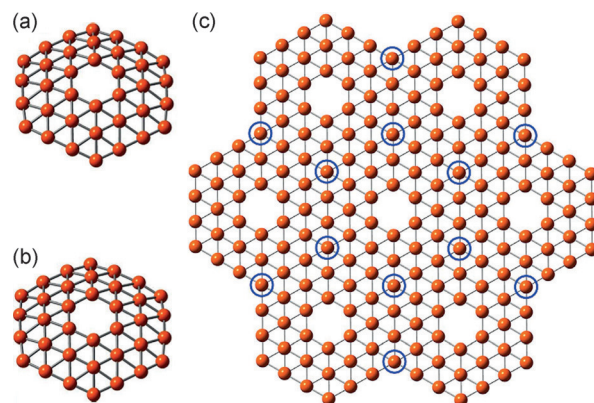


Abbildung 43. Berechnete Strukturen von a) B_{36}^- und b) B_{36}^- sowie c) vorgeschlagene ausgedehnte atomdicke Borlagen.^[93] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [93], Copyright 2014 Macmillan Publishers Ltd.: Nature Communications.)

Analoge von Benzol auf Grundlage ihrer sechs π -Elektronen gesehen werden, da sie ähnliche π -MO-Strukturen wie Benzol aufweisen. Ein perfekt planares B_{16}^{2-} (D_{2h})^[94] mit 10 π -Elektronen kann als „reines Bornaphthalin“ aufgefasst werden. Ebenso wurde mithilfe von Schwingungsspektroskopie und Ab-initio-Rechnungen entdeckt, dass die drei neutralen Borcluster B_{11} , B_{16} und B_{17} planare oder quasiplanare Strukturen haben.^[95] B_{17}^- und B_{18}^- ^[96] wurden als planar oder quasiplanar bestimmt.

Ein konzentrischer planarer doppelt π -aromatischer B_{19}^- -Cluster wurde experimentell beobachtet.^[97] Dieser „aromatische Wankel-Motor“^[98] enthält zwei konzentrische π -Systeme, wobei zwei π -Elektronen über die zentrale pentagonale B_6 -Einheit delokalisiert sind und weitere zehn π -Elektronen die π -Bindungen zwischen der pentagonalen Einheit und dem äußeren Ring bewirken. Solche besonderen chemischen Bindungen existieren nicht in organischen Verbindungen, sie sind nur in Clustern zu finden.

Mit steigender Atomzahl entwickeln sich aus den planaren oder quasiplanaren (2D) Strukturen dreidimensionale (3D) Strukturen. Interessanterweise sind B_{20}^{2-} ^[99] und B_{21}^- ^[100] noch planare Konfigurationen. B_{22}^{2-} und B_{23}^- sind reine Boranaloga des Anthracens und des Phenanthrens.^[101] Man beachte, dass die Energien der quasiplanaren Motive und der 3D-Röhrenstrukturen für B_{20}^{2-} ^[99] und B_{22}^{2-} ^[101] sehr eng beieinander liegen, und es wurde vorgeschlagen, dass der 2D-3D-Strukturübergang beim B_{20} stattfinden sollte.^[99] Nichts-

destotrotz wurden $B_{24}^{-[102]}$ (Abbildung 41), $B_{30}^{-[91]}$ und $B_{35}^{-[92]}$ (Abbildung 42) als quasiplanar charakterisiert, und $B_{36}^{-[93]}$ (Abbildung 43) wurde als planar hexagonal bestätigt und als Grundlage für ausgedehnte atomdünne Borlagen vorgeschlagen. Aktuelle experimentelle und theoretische Untersuchungen durch Wang und Mitarbeiter führten zur Entdeckung der Borospherene $B_{39}^{-[103]}$ und $B_{40}^{-[104]}$, die den Strukturübergang von 2D zu 3D bestätigen. Es ist jedoch schwierig, die exakte Zahl an Boratomen zu bestimmen, da die Motive der Borcluster sehr empfindlich gegenüber Ladungszustand, Spin-Multiplizität und Atomzahl sind. Die Struktur der großen Vorcluster wird sehr kompliziert, denn verschiedene Motive (quasiplanar, schüsselförmig, röhrenförmig, Fulleren-artig usw.) können miteinander gekreuzt, vermischt oder nebeneinander als stabilste Isomere existieren.

Aus der Perspektive der Struktur motive gleichen die ungesättigten reinen Borcluster großen Platten, in denen zwei bis vier zentrale Boratome von einem peripheren Ring von Boratomen umgeben sind. Nach der Hückel-Regel weisen sie größenabhängiges aromatisches oder antiaromatisches Verhalten auf. Aromatische Borcluster sind stabiler und eher kreisförmig, antiaromatische Borcluster hingegen sind weniger stabil und gestreckt. Zum Beispiel haben die B_{10}^{-} , B_{11}^{-} und B_{12}^{-} -Cluster sechs delokalisierte π -Elektronen, und B_{15}^{-} hat 10 delokalisierte π -Elektronen, daher haben diese Cluster kreisförmige ebene Strukturen und sich hochstabil. Dagegen haben die B_{13}^{-} - und B_{14}^{-} -Cluster acht delokalisierte π -Elektronen und sind antiaromatisch, mit gestreckten ovalen Formen analog zur Verzerrung des antiaromatischen Cyclobutadiens vom Quadrat um Rechteck.^[105]

Auf der Grundlage von Berechnungen der topologischen Resonanzenergie (TRE) argumentierten Aihara und Mitarbeiter,^[106] dass all diese planaren Borcluster hocharomatisch mit großen positiven TRE-Werten sind, selbst wenn sie nur $4n$ π -Elektronen haben. Diese Behauptung wurde später von Boldyrev und Wang widerlegt.^[87b] Als Erweiterung ihrer Arbeit schlugen sie aromatische reine Borcluster als neue anorganische Liganden und Konstruktionselemente in der Chemie vor.^[87b] Diesen Vorschlag unterlegten sie mit Beispielen, wie den Halbsandwich-artigen Verbindungen LiB_8^{-} ,^[82] LiB_6^{-} ,^[107] $Ta_2B_6^{-}$,^[108] CoB_{12}^{-} ,^[109] und RhB_{12}^{-} ,^[109] in der Gasphase und $Ti_7Rh_4Ir_2B_8$ im Festkörper^[110] sowie mit vielen weiteren Sandwich-artigen Verbindungen.

Zusätzlich zu den reinen Borclusteranionen (B_n^{-}), die mittels Photoelektronenspektroskopie beobachtet wurden, und den dazugehörigen neutralen Clustern, die mithilfe von Ab-initio-Rechnungen untersucht wurden, gibt es auch Berichte über kleine kationische Cluster. Oger und Mitarbeiter präsentierten eine detaillierte Untersuchung zu einer Reihe von Borclusterkationen (B_{12}^{+} bis B_{25}^{+} ; Abbildung 44), deren Strukturen von planaren bis hin zu zylindrischen Motiven reichen.^[111] Ein typischer Fall ist B_{13}^{+} ,^[112] dessen ungewöhnliche hohe Stabilität und geringe Reaktivität im Vergleich zu den anderen kationischen Borclustern konsistent mit seiner Aromatizität ist. Vor kurzem sagten Alexandrova und Mitarbeiter voraus, dass B_{13}^{+} ein aromatischer molekularer Wankel-Motor ist, der durch zirkular-polarisiertes Infrarotlicht angetrieben werden kann.^[113]

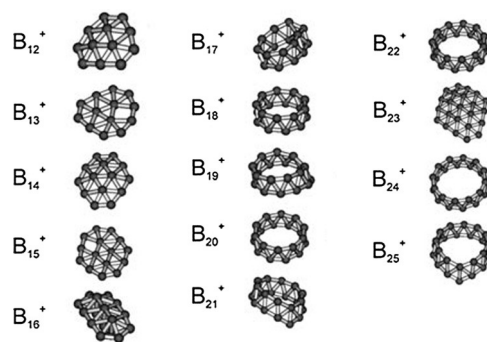


Abbildung 44. Die globalen Minimumstrukturen für B_{12}^{+} bis B_{25}^{+} . (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [111], Copyright 2007 Wiley-VCH.)

Wang und Mitarbeiter stellten weitere verschiedene Bor-Gold-Legierungscluster dar und charakterisierten diese (Abbildung 45), wie $B_6Au_n^{-}$ ($n=1-3$)^[114] und $B_7Au_2^{-}$,^[115] die planar tetrakoordinierte Bormotive enthalten.

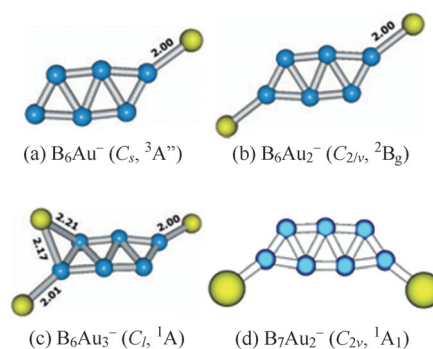


Abbildung 45. Experimentelle und theoretische globale Minimumstrukturen von $B_6Au_n^{-}$ ($n=1-3$)^[114] und $B_7Au_2^{-}$.^[115] Die Bindungslängen sind in Å gegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [114], Copyright 2013 American Institute of Physics; Lit. [115], Copyright 2006 American Chemical Society.)

Die Carborane **46a** und **46b** mit planar tetrakoordinierten Boratomen wurden experimentell beobachtet (Abbildung 46).^[116] Borane mit planaren tetrakoordinierten Boratomen wurden auch theoretisch^[117] und experimentell^[118] gesucht. Laut der Theorie ist das prototypische Anion **46c** doppelt aromatisch, wobei das planar tetrakoordinierte Boratom eine Drei-Zentren-zwei-Elektronen(3c-2e)- σ -Bindung und eine 3c-2e- π -Bindung mit den beiden anderen Boratomen eingeht.^[119] Bei Protonierung wird die klassische B-B-Bindung in **46c** in eine 3c-2e-B-H-B-Bindung **46d** überführt, das ebenso doppelt aromatisch ist. Im Tetraboran **46e** ist die Wasserstoffbrücke von **46d** durch eine planare BH_2 -Brücke ersetzt, es ist aber weniger stabil als das verzerrt tetraedrische Isomer. Das rautenförmige Tetraboran ($R=SiMe_3$) **46f** und sein Pyridinaddukt **46g** sind die ersten aromatischen Verbindungen, in denen zwei π -Elektronen cyclisch über vier bzw. drei Borzentren delokalisiert sind. **46h** zeigt einen planaren rautenförmigen B_4 -Ring mit zentraler B-B-Bindung (1.633 Å).

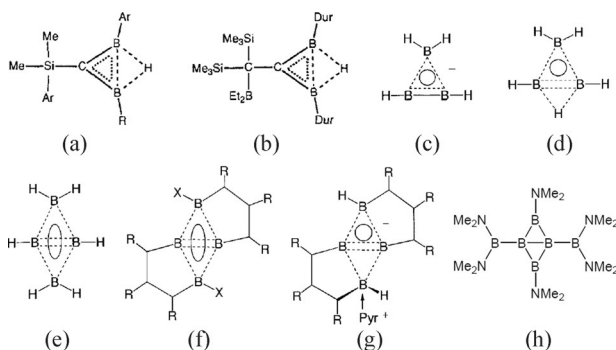


Abbildung 46. Experimentell und/oder theoretisch bekannte planar tetrakoordinierte Borcluster und ihre chemische Bindung. (a, b) aus Lit. [116], (c–g) aus Lit. [118a], (h) aus Lit. [118b]. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [116], Copyright 1995 Wiley-VCH; Lit. [118a], Copyright 2002 Wiley-VCH; Lit. [118b], Copyright 2002 Wiley-VCH.)

6.2. Stickstoff

Verbindungen mit planaren tetrakoordinierten Stickstoffanordnungen („planar tetracoordinate nitrogen“, ptN), NAL_4^- (**4b**) und NSiAl_3 (**4c**), wurden 1991 von Schleyer und Boldyrev untersucht.^[20] NAL_4^- wurde dann 1999 von Rao und Mitarbeitern experimentell beobachtet,^[120] wie wir in Abbildung 4 in Abschnitt 2 über fünfatomige ptC-Spezies diskutiert haben. 2006 wurde ein weiteres Molekül mit einem ptN-Motiv, NAL_5^- (**4s**), gemeinsam mit NAL_4^- (**4b**), von Wang und Boldyrev beobachtet und charakterisiert.^[28] Beflügelt durch die Tatsache, dass die planaren Borringe als zweckmäßige Käfige zur Stabilisierung von planar tetra- und hyperkoordinierten Hauptgruppenelemente dienen, schlugen Minyaev und Mitarbeiter^[121] die Spezies **47a–e** mit planar tetrakoordinierten Stickstoffatomen vor (Abbildung 47).

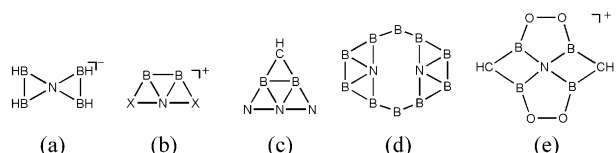


Abbildung 47. Vorgeschlagene planar tetrakoordinierte Stickstoffverbindungen.

6.3. Sauerstoff und Schwefel

Al_4O (D_{4h} , **4a**) mit planar tetrakoordiniertem Sauerstoff wurde 1991 von Schleyer und Boldyrev entdeckt.^[20] 2004 diskutierten Li und Mitarbeiter die Hydrometallkomplexe $D_{4h}\text{-Cu}_4\text{H}_4\text{O}^{2+}$ (**21d**) und $D_{4h}\text{-Ni}_4\text{H}_4\text{O}^{2+}$ (**21h**),^[58] und ebenso $D_{5h}\text{-Cu}_5\text{H}_5\text{O}^{2+}$ (**29d**).^[68] 2011 beobachteten Zhang und Mitarbeiter^[122] experimentell ein perfekt quadratisch-planar tetrakoordiniertes Sauerstoffatom (**48**) in einem Tetrakupfercluster-Koordinationspolymer (Abbildung 48).

1996 synthetisierten Müller und Henkel^[123] $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{StBu})_5]^-$ (**49**), das ein planar pentakoordiniertes Schwefelatom enthält. Dieses beispiellose fünfkernige Sulfidthiolat-Clusteranion hat eine fünfzählige Symmetrie und enthält einen pentagonalen

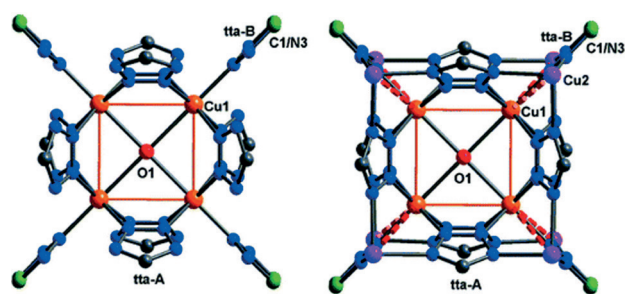


Abbildung 48. Planar tetrakoordinierter Sauerstoff in einem Tetrakupfercluster-Koordinationspolymer. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [122], Copyright 2011 American Chemical Society.)

Nickelrahmen mit einem μ_5 -Sulfidion (Abbildung 49). 2005 wurden Verbindungen mit planar hyperkoordiniertem Schwefel in den Hydrometallkomplexen $\text{Ag}_5\text{H}_5\text{S}^{2+}$ (**29f**) und $\text{Au}_5\text{H}_5\text{S}^{2+}$ (**29h**) gefunden (Abbildung 29).^[68b]

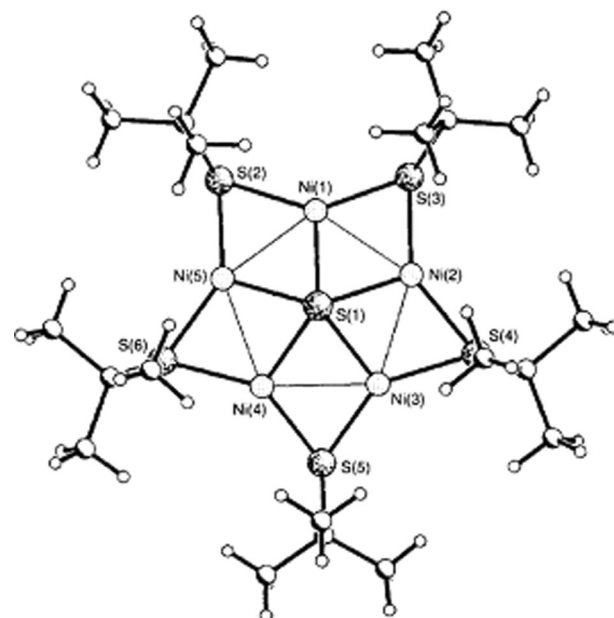


Abbildung 49. Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{StBu})_5]^-$ enthält ein planar pentakoordiniertes Schwefelatom mit fünfzähliger Symmetrie.^[123] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [123], Copyright 1996 The Royal Society of Chemistry.)

6.4. Silicium und Germanium

1970, als HAW das ptC vorschlugen, wurde planar tetrakoordiniertes Silicium ebenfalls berücksichtigt. 1979 schlugen Würthwein und Schleyer^[124] vor, dass ein planar tetrakoordiniertes Siliciumatom durch elektronegative π -Donor-Substituenten begünstigt wird (Abbildung 50). Zum Beispiel ist die planare Form (**50a**) nur um 32.9 kcal mol⁻¹ weniger stabil als die tetraedrische (in MNDO- und B3LYP/6-311 + G*-Rechnungen einschließlich ZPE-Korrektur), während der entsprechende Unterschied für das Kohlenstoffanalogon 116.3 kcal mol⁻¹ beträgt. 1992 berichteten Boldyrev, Schleyer

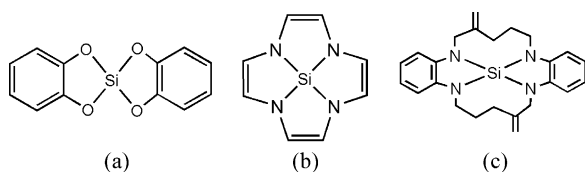


Abbildung 50. Durch Rechnungen vorgeschlagene planar tetrakoordinierte Siliciumatome (a und b) und ein experimentell synthetisiertes Molekül mit pyramidalem Silicium (c).

und Keese über Rechnungen, in denen das Polystickstoff-[5,5,5,5]-Silafenestren (**50b**) ein Minimum nach der HF/3-21G-Methode hat.^[125] Keese und Mitarbeiter synthetisierten **50c**, diese Verbindung enthielt aber pyramidal umgebenes Silicium.^[126] Kleinere Ringe mit zentralem SiN_4 -Motiv sind nötig, um die planare Struktur von **50b** zu realisieren.

Bor- und Hydrometallringe wurden zur Stabilisierung von planar hyperkoordiniertem Silicium verwendet, wie in B_8Si (**38c**),^[51b] $\text{Pd}_5\text{H}_5\text{Si}^-$ (**29i**), $\text{Pt}_5\text{H}_5\text{Si}^-$ (**29k**)^[68b] und $\text{Cu}_6\text{H}_6\text{Si}^{0,+}$ (**51**).^[127] Der Cu_6H_6 -Ring kann auch größere Elemente wie Ge, P und As (**51**; Abbildung 51) stabilisieren.^[127] Es ist

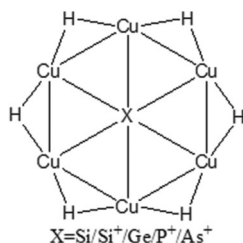


Abbildung 51. Planare Motive von Si, Ge, P, As, eingeschlossen in einen Cu_6H_6 -Ring.

jedoch nicht erwiesen, ob diese $\text{Cu}_6\text{H}_6\text{X}$ -Moleküle globale Minima sind. 2004 stellten Li und Mitarbeiter^[128] ein Schema zum Einbau von planar hyperkoordiniertem Silicium in die C_{2v} - $\text{B}_n\text{E}_2\text{Si}$ -Reihe vor ($\text{E} = \text{CH}, \text{BH}, \text{Si}; n = 2-5$), wie in **52a-d** (Abbildung 52) und D_{8h} - B_8Si . Diese C_{2v} - $\text{B}_n\text{E}_2\text{Si}$ -Cluster enthalten fächerförmige Strukturen (Ausschnitte molekularer Räder), die graduell entlang der Peripherie „wachsen“, wenn die Zahl der Boratome sich erhöht, bis bei B_8Si schließlich ein geschlossenes Achteck erreicht ist. Diese planaren Cluster sind die Valenzelektronenanaloga der experi-

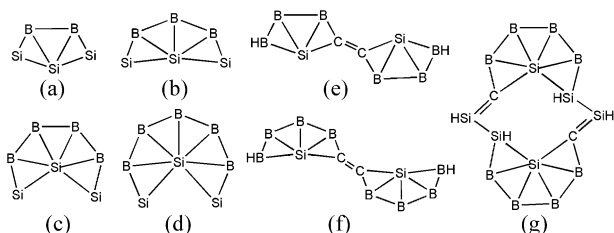


Abbildung 52. a–d) Planar tetra-, penta-, hexa- und heptakoordiniertes Silicium. e–g) Moleküle mit zwei planar tetra-, penta- und hexakoordinierten Siliciumatomen.

mentell bekannten planaren Borcluster^[80,81,88,89] und sind aromatisch. Das Strukturbild ist formal robust, eine experimentelle Synthese erscheint jedoch schwierig. Insgesamt wurden 61 Moleküle mit planar hyperkoordinierten Siliciumatomen und anderen Elementen (B, C, Ge, P, As, Al und Ga) beschrieben.^[128] Moleküle mit zwei planar tetra-, penta- und hexakoordinierten Siliciumatomen (**52e–g**) wurden von Li und Mitarbeitern berechnet.^[129] Diese schönen Motive (ptSi, ppSi bzw. phSi) sind nur lokale Minima mit geringer thermodynamischer Stabilität, und es ist zu erwarten, dass ihre experimentelle Beobachtung schwierig ist.

Im Vergleich zu Silicium wurde planar hyperkoordiniertes Germanium nur selten untersucht. Frühe semiempirische Rechnungen (CNDO/2, EHT) zu den T_d - und D_{4h} -symmetrischen Spezies EH_4 und EF_4 ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) zeigten, dass es einfacher ist, planare Strukturen zu schaffen, wenn man die Ordnungszahl des Zentralatoms und die Elektronegativität der Substituenten erhöht.^[130] Neuere Beispiele beinhalten die Hydrometallkomplexe $\text{Pd}_5\text{H}_5\text{Ge}^-$ (**29j**), $\text{Pt}_5\text{H}_5\text{Ge}^-$ (**29l**),^[68b] $\text{Cu}_6\text{H}_6\text{Ge}$ (**51**)^[127] und das Borrad B_9Ge^+ .^[83]

Fünfatomige Moleküle, die planare tetrakoordinierte Silicium- und Germaniumatome enthalten, SiAl_4^- (**4k**) und GeAl_4^- (**4l**), wurden 2000 experimentell beobachtet (Abbildung 4).^[24c] Rechnungen zeigten, dass die Anionen mit planaren C_{2v} -Strukturen von niedrigster Energie sind und die Strukturen der neutralen Moleküle SiAl_4 und GeAl_4 ebenso planar sind. Dies unterscheidet sie von ihren CAI_4^{n-} -Analoge ($n = 0, 1$), deren Anionen planar sind, ihre Neutralformen hingegen tetraedisch.^[21]

6.5. Phosphor und Arsen

1992 wurde Polystickstoff-[5,5,5,5]-Phosphofenestren (**53a**) mit einem planar tetrakoordinierten Phosphor („planar tetracoordinate phosphorus“, ptP) als lokales Minimum berechnet (Abbildung 53).^[125] Die erste Verbindung mit einem planar tetrakoordinierten Phosphoratome wurde jedoch erst realisiert, als Driess und Mitarbeiter 1999 (**53b**, $\text{E} = \text{P}$)^[131] synthetisierten; das schwere Arsenanalogon (**53b**, $\text{E} = \text{As}$) wurde 2002 von der gleichen Gruppe erhalten.^[132] Ab-initio-Rechnungen zu einer Reihe von isoelektronischen ER_4 -Modellverbindungen ($\text{E} = \text{B}^-, \text{C}, \text{N}^+, \text{Al}^-, \text{Si}, \text{P}^+, \text{As}^+, \text{Sb}^+$; $\text{R} = \text{ZrHCp}_2$) zeigten, dass der metallorganische Substituent R einen einfachen und universellen Liganden für die Stabilisierung dieser Anti-Van't-Hoff/Le-Bel-Konfigurationen von Hauptgruppenelementen wie Al^-, Si und P^+, As^+ und Sb^+ repräsentiert.^[131,132] Als wichtigster Faktor für die Stabilisierung der planaren Strukturen wurde die Zr-E- π -Bindung und

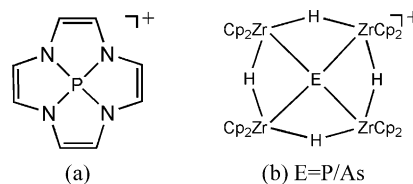


Abbildung 53. Vorgeschlagene planar tetrakoordinierte Phosphor- und Arsenverbindungen.

die daraus folgende Delokalisierung des freien Elektronenpaares in E erkannt. Planar hyperkoordiniertes Arsen wurde auch im Hydrometallkomplex $\text{Cu}_6\text{H}_6\text{As}^+$ (**51**) durch Li und Mitarbeiter vorhergesagt.^[127]

6.6. Übergangsmetalle

Solch ungewöhnliche planar hyperkoordinierte Konfigurationen sind nicht nur auf die Hauptgruppenelemente begrenzt. In diesem Abschnitt diskutieren wir planare Übergangsmetallmotive mit Koordinationszahlen von vier bis zehn.

2003 präparierten Lievens und Mitarbeiter^[133] die Au_5Zn^+ -Cluster (Abbildung 54) mit Photofragmentierungs-Massenspektrometrie. Sie beobachteten planar tetrakoordinierte Gold- und planar tetra-/pentakoordinierte Zinkmotive, die durch σ -Aromatizität stabilisiert werden.

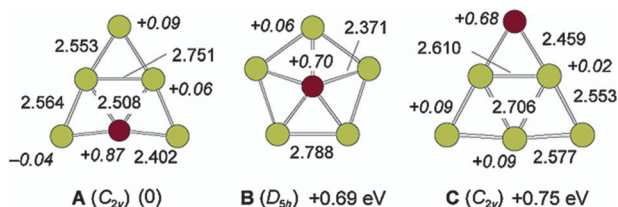


Abbildung 54. Optimierte Strukturen, Ladungen und relative Stabilität von Au_5Zn^+ , berechnet mittels MP2-Theorie. Bindungslängen sind in Å gegeben. Ladungen sind kursiv eingezeichnet.^[133] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [133], Copyright 2003 American Chemical Society.)

Planar tetrakoordinierte und pentakoordinierte Motive in $\text{Ag}_5\text{X}^{0,+}$ ($\text{X} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)^[134] und Au_5X^+ ($\text{X} = \text{Au}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$)^[135] wurden von Lievens, Nguyen und Mitarbeitern untersucht. Frenking und Mitarbeiter^[136] fanden, dass Eisen aufgrund der starken Elektronendelokalisierung eine planare Pentakoordination mit D_{5h} -Symmetrie in FeSb_5^+ und FeBi_5^+ als lokale Minima annehmen kann, dies sind jedoch keine globalen Minima auf der Potentialfläche. Planar pentakoordiniertes Uran wurde im neutralen $\text{U}[\text{c}-\text{U}_5(\mu_2\text{-C})_5]$ -Molekül (**23f**) von Tsepis und Mitarbeitern vorhergesagt,^[60] was die planaren Motive von den Übergangsmetallen zu den Actinoiden erweitert. Es ist jedoch nicht geklärt, ob es sich bei dieser Struktur um ein globales Minimum handelt.

Planar hexakoordinierte Spezies wurden 2005 in $\text{M}@\text{Au}_6^-$ (**55**, $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$; Abbildung 55) durch Wang und Mitarbeiter beobachtet.^[137] Ähnliche Konfigurationen wurden in $\text{M}@\text{Au}_6$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 2009 durch Luo und Mitarbeiter vorgeschlagen.^[138] Planar heptakoordiniertes Kupfer wurde aufgrund von Computersimulationen 2008 durch Nguyen und Mitarbeiter im Cu_7Sc -(D_{7h})-Cluster (**56**) vorgeschlagen (Abbildung 56).^[139]

2008 untersuchten Li und Mitarbeiter^[140] ausführlich in Borringe eingeschlossene planar hyperkoordinierte (hepta-, okta-, nona- und dekakoordinierte) Metalle der oberen d-Blockreihe. Sie schlugen viele neutrale und geladene Mole-

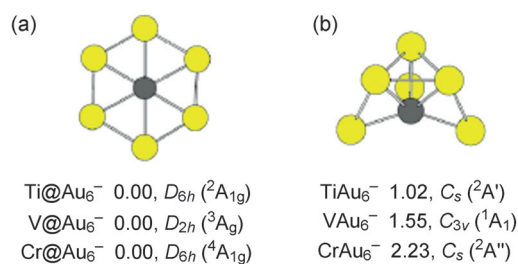


Abbildung 55. Molekülstrukturen von $\text{M}@\text{Au}_6^-$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) enthalten planare hexakoordinierte Motive.^[137] Relative Energien sind in eV gegeben. a) Das stabilste Isomer; b) das nächststabile Isomer. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [137], Copyright 2005 The American Physical Society.)

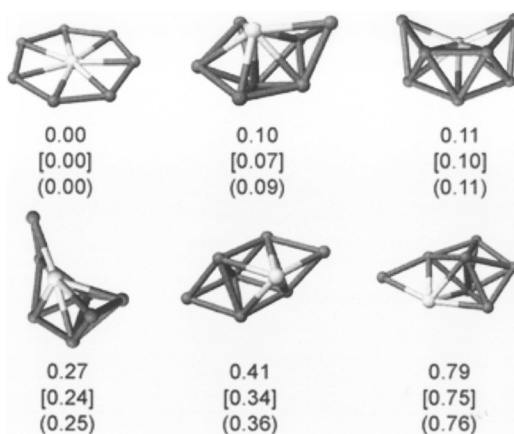


Abbildung 56. Grundzustandsstruktur der heptakoordinierten Cu_7Sc -Cluster.^[139] Die beiden energiereichsten Isomere und ihre relative Energie in eV sind auch angegeben. Das Sc-Atom ist hellgrau dargestellt. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [139], Copyright 2008 Wiley-VCH.)

küle $\text{M}@\text{B}_n$ ($n = 7-10$), einschließlich einiger globaler Minima mit planar hyperkoordinierten Motiven, vor, z.B. $\text{Fe}@\text{B}_8^{2-}$ (D_{8h}), $\text{Co}@\text{B}_8^-$ (D_{8h}) und $\text{Fe}@\text{B}_9^-$ (D_{9h}) (Abbildung 57). Zwei davon, $\text{Co}@\text{B}_8^-$ (D_{8h}) und $\text{Fe}@\text{B}_9^-$ (D_{9h}), wurden später experimentell durch Wang und Boldyrev bestätigt.^[141]

Die Gruppen von Wang und Boldyrev führten gemeinsam eine Reihe experimenteller und theoretischer Studien an planar hyperkoordinierten Spezies durch (Abbildung 57), darunter $\text{Ru}@\text{B}_9^-$ (D_{9h}),^[141a] $\text{M}@\text{B}_9^-$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (D_{9h}),^[142] leicht verzerrtes $\text{Fe}@\text{B}_8^-$ (C_{8v}),^[141b] $\text{M}@\text{B}_{10}^-$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) (D_{10h}),^[143] planares $\text{V}@\text{B}_9^-$ (C_{2v})^[144] und leicht verzerrtes $\text{M}@\text{B}_9^-$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (C_s).^[144] Durch Berücksichtigung geometrischer und elektronischer Faktoren leiteten Wang, Boldyrev und Mitarbeiter die Elektronenzählregel $n + q + x = 12$ für das rationale Design von Übergangsmetallzentrierten molekularen Borrrädern $\text{M}^{(x)}@\text{B}_n^{k-}$ ab. Hier bezeichnet x die formale Valenz des Übergangsmetalls, q ist die Ladung, und n ist die Größe des Borrrings.^[144,145]

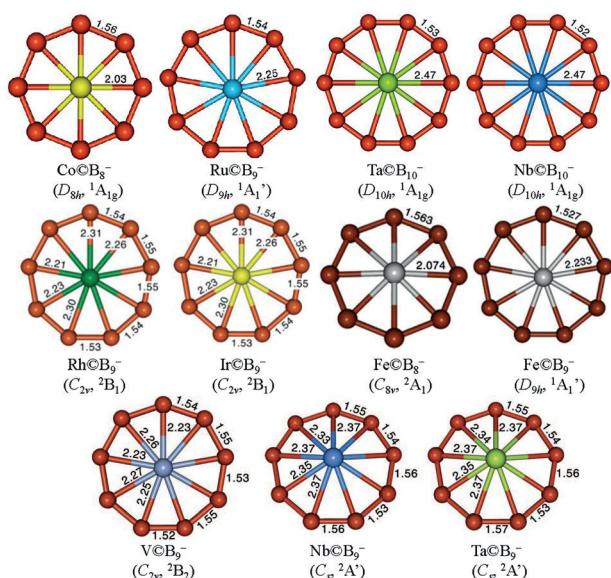


Abbildung 57. Experimentell beobachtete übergangsmetallzentrierte molekulare Borrräder: Co@B_8^- (D_{8h}) und Ru@B_9^- (D_{9h}),^[141a] M@B_9^- ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (D_{9h}),^[142] Fe@B_8^- (C_{8v}) und Fe@B_9^- (D_{9h}),^[141b] M@B_{10}^- ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) (D_{10h}),^[143] M@B_9^- ($\text{M} = \text{V}$ (C_{2v}), Nb (C_s), Ta (C_s)).^[144] Die Bindungslängen sind in Å angegeben. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [141a], Copyright 2011 Wiley-VCH; Lit. [142], Copyright 2012 American Chemical Society; Lit. [141b], Copyright 2012 Elsevier; Lit. [143], Copyright 2012 Wiley-VCH; Lit. [144], Copyright 2013 American Institute of Physics.)

7. Sandwich-artige Komplexe und ausgedehnte Systeme

Das ultimative Ziel der ptC-Chemie ist es, neue eindimensionale (1D), zweidimensionale (2D) und dreidimensionale (3D) Cluster zu Materialien basierend auf dem „ptC“-Konzept zu konstruieren.^[146] Wie Radom kommentierte: „... das Design solch neuer Festkörperarten wird eine weitere, sehr spannende Entwicklung ...“.^[147] Das Einfügen von ptC-Einheiten in molekulare Materialien könnte die Lücke zwischen isolierten Clustern aus Molekularstrahlen zu potenziellen makroskopischen Festkörpermateriale schließen.^[146] Diese ungewöhnlichen Materialien könnten einzigartige elektronische, magnetische, optische, mechanische und katalytische Eigenschaften haben.

Einzelne planare hyperkoordinierte Moleküle können ebenfalls als Bausteine für größere Strukturen oder potenziell sogar Festkörperstrukturen dienen. 2002 beschrieben Boldyrev und Mitarbeiter^[24f] das $(\text{Na}_2[\text{CAI}_4])_2$ -Dimer. Die stabilste Struktur, über die Boldyrevs Gruppe berichtete, ist konsistent mit Yang und Dings „homo-decked sandwich“-Verbindung $[(\text{CAI}_4^{2-})(\text{Na}^+)_4(\text{CAI}_4^{2-})]$.^[146] Dieses Konzept kann erweitert werden zu $[(\text{CAI}_4^{2-})(\text{K}^+)_4(\text{CAI}_4^{2-})]$. Diese beiden „homo-decked sandwich“-Verbindungen können als zwei (CAI_4^{2-}) -Decks, die ein $(\text{Na}^+)_4$ - oder $(\text{K}^+)_4$ -Cluster einschließen, angesehen werden.^[146,148]

2004 führte das Verbinden des zentralen ptC der C_5^{2-} -Einheiten mit zwei Dreiringen zu Erweiterungen von ptCs in einer, zwei und drei Dimensionen. Abgeleitet von den Mo-

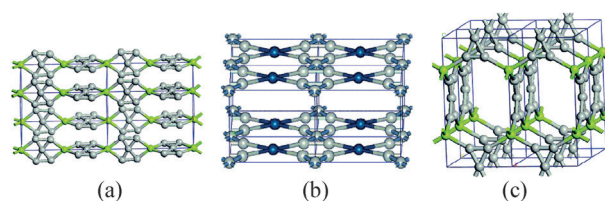


Abbildung 58. Optimierte Strukturen vom a) C_5Zn -1D-Netzwerk, b) C_5Pt -2D-Netzwerk und c) C_5M -3D-Netzwerk ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Be}$).^[149] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [149], Copyright 2004 American Chemical Society.)

nomer- und Dimermodellen, und mit einem einfachen Modell der Bindungsmöglichkeiten der C_5^{2-} -Einheiten, schlugen Hoffmann und Mitarbeiter eine Vielzahl von ausgedehnten Netzwerken vor, einschließlich C_5M_x ($x = 1$, $\text{M} = \text{Pt}, \text{Zn}, \text{Be}$ sowie $x = 2$, $\text{M} = \text{Li}$; Abbildung 58).^[149] Diese neuen Festkörper haben im Allgemeinen relativ große Bandlücken, was Isolatorverhalten suggeriert.

Ein weiteres Beispiel sind die Übergangsmetall-Sandwich-Komplexe ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) mit hyperkoordiniertem Kohlenstoff, Stickstoff oder Bor (z. B. **59a–c**, Abbildung 59), die

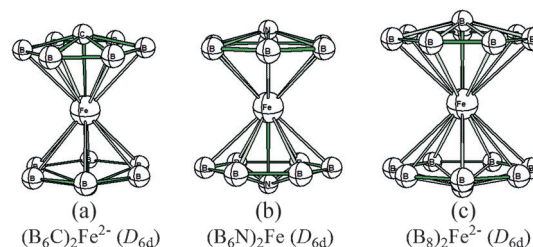
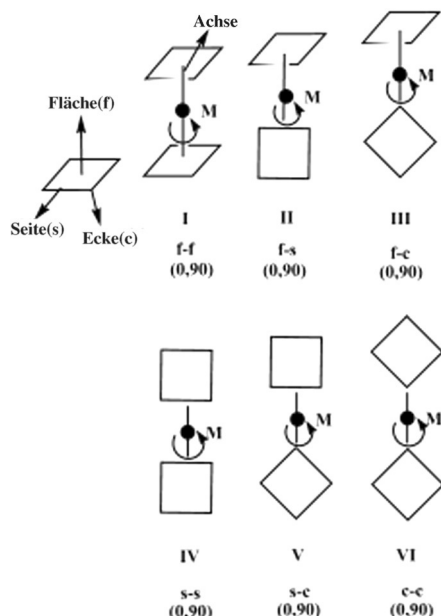


Abbildung 59. Sandwich-Strukturen auf Grundlage der planar hyperkoordinierten a) CB_6^{2-} , b) NB_6^- und c) B_8^{2-} -Einheiten.

von Li und Mitarbeitern konstruiert wurden.^[150] Konzeptionell können ausgedehnte Systeme und weitere heterocyclische Analoga mit der gleichen Prozedur erstellt werden. Wie Li und Mitarbeiter bemerkten, „könnte die entwickelte Sandwich-Strukturform entlang der sechszähligen Molekülachse erweitert werden zur Bildung von $[(\text{B}_6\text{C})\text{M}]_n$ -Ketten ($n \geq 3$), die mit Alkalimetall-Kationen verbunden sind, und die hexagonalen mit C oder N zentrierten B_6 -Einheiten können modifiziert werden, um verschiedene heterocyclische Liganden zu bilden.“^[150] Ähnliche Sandwich-artige Motive von Hauptgruppenmetallen, $\text{K}[(\eta^6\text{-B}_6\text{C})\text{Ca}]_n(\eta^6\text{-B}_6\text{C})\text{K}$ ($n = 1\text{--}3$) und $[(\eta^6\text{-B}_6\text{C})\text{Ca}]_n(\eta^6\text{-B}_6\text{C})^{2-}$ ($n = 1, 2$), wurden 2007 von Li und Mitarbeitern vorgeschlagen.^[177]

Die Übergangsmetall-Sandwich-Komplexe von Li und Mitarbeitern könnten schwierig herzustellen sein, denn die Konfiguration von zwei verschmolzenen B_6X -Einheiten ($\text{X} = \text{C}, \text{B}, \text{N}$) ist energetisch viel stabiler als die des Sandwich-Komplexes. Zum Beispiel ist die Energie der verschmolzenen Isomere von $(\text{B}_6\text{N})_2\text{Fe}$ nach B3LYP/6-311 + G(d) + ZPE-Rechnungen um $183.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ geringer als die der Sandwich-artigen Form.^[151] Daher sind die „homo-decked sandwich“-Verbindungen $[(\text{B}_6\text{X})_2\text{M}]^{q-}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{B}, \text{N}$) thermodynamisch instabil und vermutlich schwierig herzustellen.

Yang und Ding^[146,148] definierten das Konzept der Sandwich-artigen Komplexe neu und untersuchten Sandwich-artige Verbindungen mit verschiedenartigen Wechselwirkungen (Fläche-Fläche (f-f), Fläche-Seite (f-s), Fläche-Ecke (f-c), Seite-Seite (s-s), Seite-Ecke (s-c) und Ecke-Ecke (c-c); siehe Schema 9). Die Decks können organische, anorgani-



Schema 9. Sechs mögliche Arten von Deck-Metall-Deck-[DMD]^{q-}-Sandwich-Strukturen (I–VI). Die energetisch günstigsten Zustände wurden für Rotationen um 0° und 90° beobachtet.^[148d] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [148d], Copyright 2007 Wiley-VCH.)

sche, rein metallische, homocyclische und heterocyclische Liganden sein. Die Kerne können nicht nur Übergangsmetalle, sondern auch Hauptgruppenmetalle oder Nichtmetalle, selbst Cluster, sein. Die Koordinationszahl der Liganden in den Sandwich-Verbindungen kann eins bis acht, oder sogar mehr, betragen. Die neue Definition konnte verschiedene Arten von Sandwich-artigen Verbindungen mit diversen Decks, Rümpfen und Koordinationszahlen umfassen.

Mithilfe des „hetero-decked sandwich“-Schemas konstruierten und stabilisierten Yang und Ding in Rechnungen eine Reihe von planaren Bausteinen (CAL_4^{2-} ,^[146] CAL_4^- ,^[148f] CAL_3Si ,^[148b] CAL_3Si^- ,^[148c] CB_6^{2-} ,^[148g] CSi_2Ga_2 ,^[148j] CAL_2Si_2 ,^[152] Al_4N^- ,^[148c] B_6^{2-} ,^[148l] B_3^- ,^[148m] Al_4^{2-} ,^[148d] SiAl_3^- ,^[148k] Al_3^- ,^[148a] Ga_3^- ,^[148h]). Wir betrachten das „hetero-decked sandwich“-Schema als eine vielversprechende Richtung für den zukünftigen Zusammenbau und die Stabilisierung von planaren Strukturen. Wir fanden, interessanterweise, dass die Seiten(s)-Wechselwirkung von ptC-Einheiten sowohl in „homo-decked sandwich“- als auch in „hetero-decked sandwich“-Komplexen stabiler ist als die Flächen(f)-Wechselwirkung. Dies steht im scharfen Gegensatz zu traditionellen „homo-decked sandwich“-Verbindungen wie $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (Abbildung 60), wo die Flächen-Wechselwirkung wichtiger als die Seiten- und Ecken(c)-Wechselwirkungen ist.

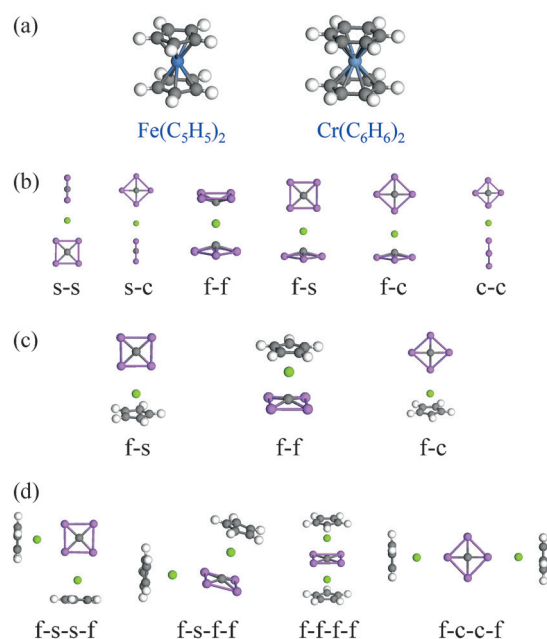


Abbildung 60. Traditionelle „homo-decked sandwich“-Verbindungen (a), berechnete „homo-decked sandwich“-Komplexe $\text{M}(\text{CAL}_4)_2^{q-}$ (b), „homo-decked sandwich“-Komplexe $[\text{CpM}(\text{CAL}_4)]^{q-}$ (c) und erweiterte „homo-decked sandwich“-Komplexe $\text{CpM}(\text{CAL}_4)\text{MCp}$ (d).^[146]

Es gab kürzlich ein steigendes Interesse in nanoskaligen Materialien und 2D-Lagen mit planaren tetrakoordinierten Motiven (Abbildung 61). 2008 wurde Al_5O_4^- mit einer hochsymmetrischen (D_{4h}) planaren Ringstruktur als Überatom vorgeschlagen. Mit $\text{Al}_5\text{O}_4\text{M}$ (M = Li, Na, K usw.) als Baustein wurden neue ausgedehnte 1D-, 2D- und 3D-Netzwerke mit planar tetrakoordiniertem Aluminium (ptAl) und planar tetrakoordiniertem Sauerstoff (ptO) konstruiert (**61a**).^[153] Liu und Jalbout schlugen vor, dass ptSi in C_{58}Si (**61b**) eingebaut werden kann.^[154]

Rechnungen zeigten, dass ptC-Elemente in B_2C -Graphen, Nanoröhren und Nanobändern möglich sein können (**61c**).^[155] Sie können auch in kantenabgesättigten Zickzack-Graphennanobändern (**61d**)^[156] und an Kanten von Graphennanobändern beobachtet werden. ptC-Streifen können auch durch Beryllium- und Bordekoration geschaffen werden.^[157] Mehrfach-ptC-Motive können in Dreiflügel-Graphen-Nanoschaukelrädern entstehen.^[158] Es ist bemerkenswert, dass ptC und ptSi in kantendekorierten SiC-Nanobändern koexistieren.^[159] Zickzack-Bor-Kohlenstoff-Nanoröhren mit quasi-ptC (**61e**)^[160] und SiC_2 -Silagraphen mit ptSi (**61f**) wurden ebenso vorgeschlagen.^[161] 2011 schlugen Luo, Xiang und Mitarbeiter^[162] B-reiche 2D-Bor-Kohlenstoff-Verbindungen mit ptC-Motiven vor. Vor kurzem schlugen Chen und Mitarbeiter^[163] $\text{C}_{12}\text{B}_{68}$ -Fullerene mit quasi-ptC-Konfigurationen vor.

Li, Chen und Mitarbeiter^[164] berechneten eine Be_2C -Monolage mit quasiplanar hexakoordinierten Kohlenstoffatomen, ein Konzept, das ursprünglich von Exner und Schleyer vorgeschlagen wurde.^[51a] Dies ist der erste Bericht über ausgedehnte Strukturen mit phC-Motiven. Zeng und Mitarbeiter^[165] berichteten über weitere anorganische Mate-

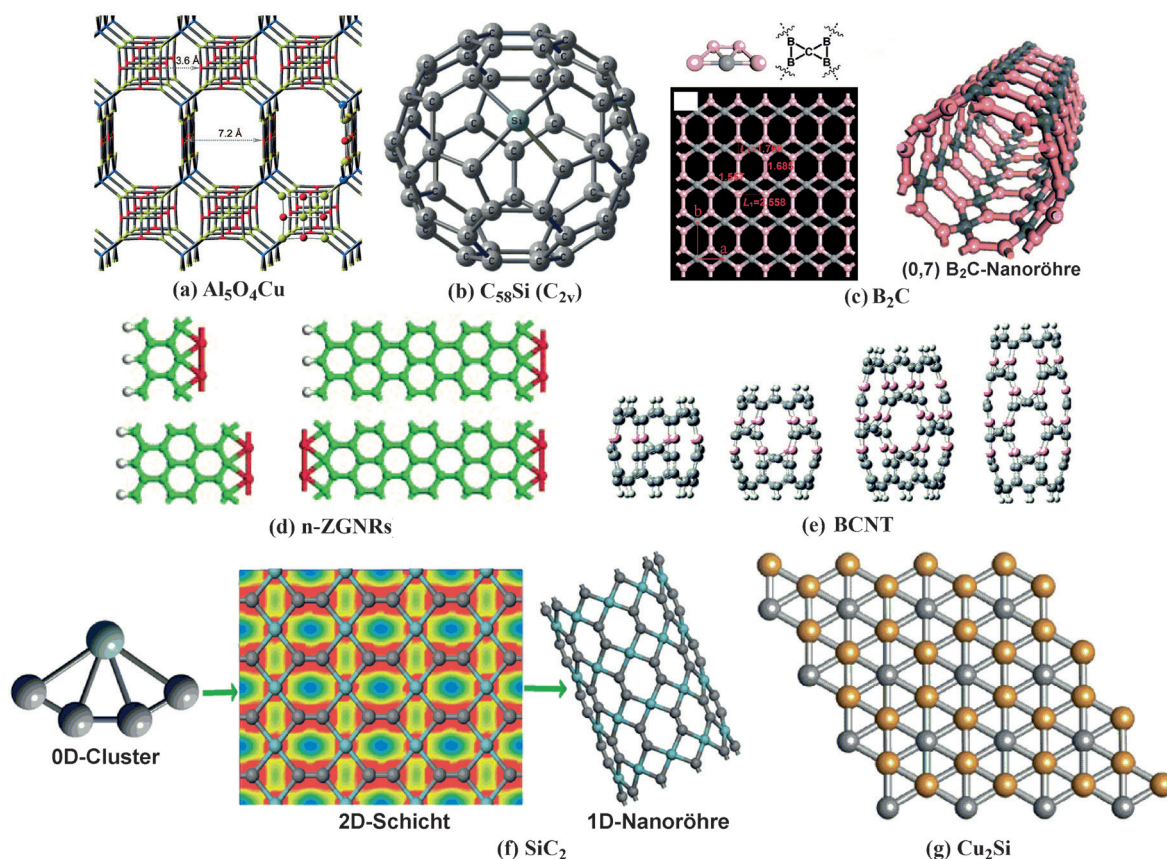


Abbildung 61. Berechnete planare tetragonale Motive in Nanostrukturen und Nanolagen. a) $\text{Al}_5\text{O}_4\text{Cu}$,^[153] b) C_{58}Si ,^[154] c) B_2C -Graphen, -Nanoröhren und -Nanobänder.^[155] d) Zickzack-Graphen-Nanobänder (n-ZGNRs),^[156] e) Zickzack-Bor-Kohlenstoff-Nanoröhren (BCNT),^[160] f) SiC_2 -Silagraphen und dessen eindimensionale Derivate,^[161] g) Cu_2Si -Monolage mit phSi und phCu.^[167] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [153], Copyright 2008 American Chemical Society; Lit. [154], Copyright 2008 Elsevier; Lit. [155], Copyright 2009 American Chemical Society; Lit. [156], Copyright 2010 American Chemical Society; Lit. [160], Copyright 2008 American Chemical Society; Lit. [161], Copyright 2011 American Chemical Society, Lit. [167], Copyright 2011 American Chemical Society.)

rialien, AlC -, Al_2C - und Al_3C -Monolagen mit planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen. Unabhängig wurden die Al_2C -Monolagen und Nanobänder von Li, Chen und Mitarbeitern vorhergesagt.^[166] Vor kurzem berichteten Yang und Mitarbeiter^[167] das globale Minimum der Cu_2Si -Monolage mit planar hexakoordinierten Silicium- (phSi) und planar hexakoordinierten Kupferatomen (phCu). Es wird betont, dass diese Monolagenstrukturen globale Minima auf der 2D-Potentialfläche sind, was sie zu vielversprechenden Kandidaten für die experimentelle Realisierung macht.

8. Experimentelle Umsetzung von planaren Motiven

Es ist eine große Herausforderung, Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff herzustellen, die stabil genug sind, um isoliert und untersucht werden zu können, und die unter Umgebungsbedingungen handhabbar sind. Es gab daher viele Anläufe, Kohlenwasserstoff-Käfigverbindungen zu konstruieren, die tetravalenten Kohlenstoff in dessen instabiler planarer Koordinationsgeometrie stabilisieren können. Viele Chemiker haben mögliche Verbindungen mit planaren Motiven experimentell untersucht, seit 1970 Hoff-

mann und Mitarbeiter^[7a] das ptC-Konzept vorschlugen. Einige Verbindungen, die bei Raumtemperatur stabil sind, wurde isoliert und charakterisiert. Diese Verbindungen enthalten elektronisch stabilisierte tetrakoordinierte Atome in einem metallorganischen Käfig.^[12b]

Der Divanadiumkomplex **1b** war die erste Verbindung, die ein ptC-Motiv enthält. Er wurde experimentell 1977 von Cotton und Millar^[11] präpariert. In dem Divanadiumkomplex existiert die planare Konfiguration aufgrund einer Mehrzentrenbindung, die durch das Kohlenstoff- sp^2 -Orbital des Phenylanions gebildet wird, ähnlich der Bindung in der C_{2v} -Form des Methans. Der strukturell verwandte Dizirconocenkomplex **62**, über den Buchwald und Mitarbeiter^[168] 1989 berichteten, hat das gleiche Stabilisierungsschema für das ptC (Abbildung 62).

1989 beschrieben Cayton und Mitarbeiter^[169] den Diwolfram-Allen-Komplex **63**, in dem das zentrale Kohlenstoffatom des Allens die Ko-

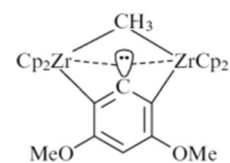


Abbildung 62. Ein Dizirconocenkomplex mit einem planar tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom.^[168] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [168], Copyright 1989 American Chemical Society.)

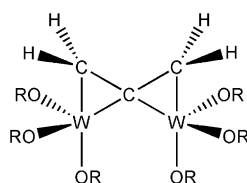


Abbildung 63. Ein Diwolfram-Allen-Komplex mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff.^[169]

ordinationseigenschaften eines ptC hat (Abbildung 63). Die Bindung des Allens zur W_2 -Einheit ist einzigartig. In den gewinkelten C_3 -Liganden bilden drei 2p-Orbitale bindende, nichtbindende und antibindende Kombinationen, und das zentrale Kohlenstoffatom hat ein leeres p-Orbital senkrecht zu den drei 2p-Kombinationen. Das Allen fungiert als Vier-Elektronen-Donor, und eine der W_2 -p-Bindungen wechselwirkt mit dem leeren 2p-Orbital des ptC.

In den 1990er Jahren wurden viele ptC-enhaltende metallorganische Verbindungen beschrieben. Hier lenken wir unsere spezielle Aufmerksamkeit auf die Erker-Gruppe, die die wichtigsten Beiträge zur metallorganischen ptC-Chemie in dieser Periode lieferte. In den 1990er Jahren synthetisierten Erker und Mitarbeiter^[12b] mehr als 50 metallorganische Verbindungen mit ptC-Elementen. Einige dieser Materialien wurden auch mit Röntgenbeugung untersucht. Diese experimentellen Ergebnisse bestätigten theoretische Vorhersagen für ptCs und erhöhte die Anzahl der hergestellten ptC-Materialien erheblich.

Der prototypische ptC-enhaltende Dicobaltkomplex **64** gehört zu einer langen Serie von Zweikernkomplexen, in denen ptC-Atome mit (Nicht-)Übergangsmetallen verbunden sind (Abbildung 64).^[170] Viele dieser Komplexe haben

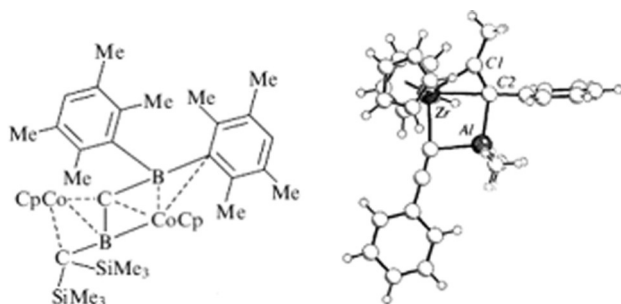


Abbildung 64. Links: ein typischer metallorganischer Zweikernkomplex mit ptC.^[170] Rechts: 3D-Darstellung eines weiteren ptC-Moleküls der Erker-Gruppe. (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [170], Copyright 1997 Wiley-VCH.)

Strukturen, die ähnlich zu den Verbindungen **62–64** sind. Die Synthesedetails können in der Literatur nachgelesen werden.^[12b,e]

Experimentelle Beobachtungen in der Gasphase wurden schon in den vorherigen Abschnitten behandelt. An dieser Stelle bemerken wir nur, dass viele kleine Gasphasencluster mit planaren Motiven gemeinsam von den Gruppen von Wang und Boldyrev zwischen 2001 und 2014 beobachtet wurden.^[24g,87a,b,145]

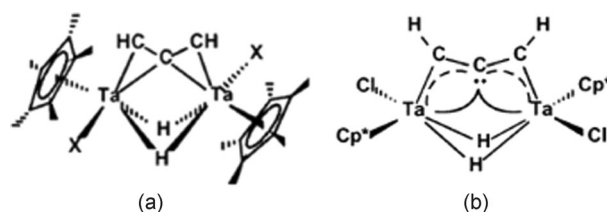


Abbildung 65. Metallorganische Propynyliden-Zweikernkomplexe mit ptC-Konfiguration.^[171] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [171], Copyright 2003 American Chemical Society.)

2003 synthetisierten Messerle und Mitarbeiter^[171] den zweikernigen Propynylidenkomplex **65a**, der durch doppelte C-H-Aktivierung eines Allenliganden entstand. Dieser Komplex enthält ein ptC-Motiv und ungewöhnliche Bindungen (Abbildung 65 b).

Einige planare Motive mit Metallzentren wurden synthetisiert. Ein typisches Beispiel ist das planare tetrakoordinierte Nickel („planar tetracoordinate nickel“, ptNi; **66**, Abbildung 66).^[172] 2008 berichteten Li et al.^[172] die Synthese und

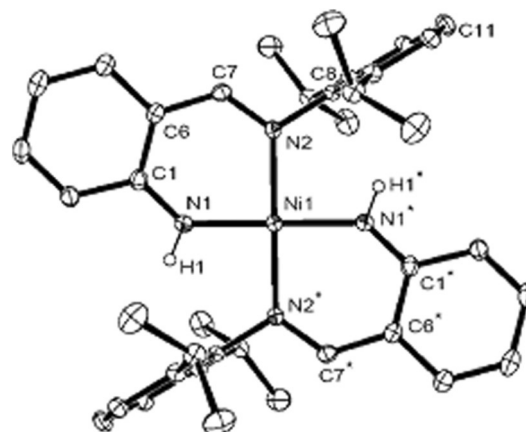


Abbildung 66. Ein experimentell hergestellter planar tetrakoordinierter Nickel-Komplex.^[172] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [172], Copyright 2008 American Chemical Society.)

Charakterisierung der leicht verzerrt quadratisch-planar koordinierten Nickelverbindung $[2-C(H)NDippC_6H_4NH]_2Ni$ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃), die ein ptNi enthielt (**66**). Man beachte, dass Ni^{II}, wie Pd^{II} und Pt^{II} auch, meist eine planar tetrakoordinierte Struktur einnimmt.

2010 synthetisierten Cooper und Mitarbeiter^[173] ein monomeres Dilitiomethandiid (**67**) mit verzerrt trans-planar tetra koordiniertem Kohlenstoffatom (Abbildung 67). Die Eigenschaften dieses Materials wurden mit Röntgenbeugung und mit quantenchemischen Rechnungen untersucht.

Viele der vorgestellten metallorganischen Verbindungen mit ptC können in kleine Modelle abstrahiert werden, wie es schon Siebert und Gunale 1999 zusammenfassten^[12e] (Schema 10). Diese Modelle erinnern an Hoffmanns planares Methanmodell. In diesen Fällen stellen die Metalle (einschließlich der Übergangsmetalle) als Liganden σ -Donorbindungen zur Verfügung und ermöglichen als π -Akzeptoren

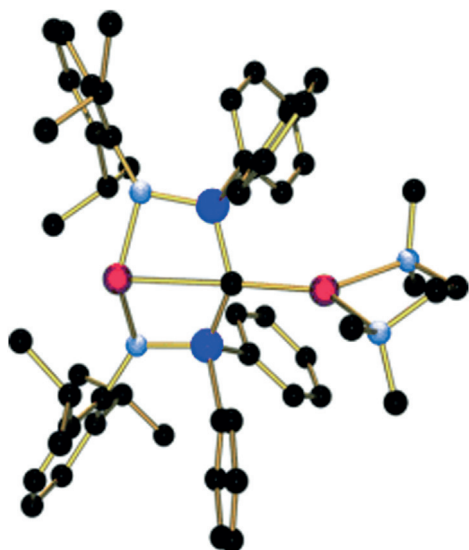
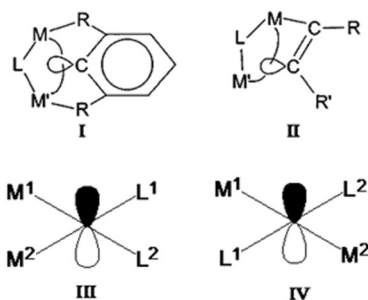


Abbildung 67. Ein verzerrt trans-planar vierfachkoordiniertes Kohlenstoffatom in einem monomeren Dilithiomethanid.^[173] C schwarz, P blau, N hellblau, Li rot (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [173], Copyright 2010 Wiley-VCH.)



Schema 10. Metallorganische Verbindungen mit ptC-Motiven mit Metallatomen M^1 und M^2 und Liganden L^1 und L^2 .^[12e] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [12e], Copyright 1999 The Royal Society of Chemistry.)

die Rückbindung vom freien 2p-Elektronenpaar am Kohlenstoff-Zentralatom. Die Liganden sind bevorzugt miteinander zu einem Ring verbunden.

Bisher war unsere Diskussion zur experimentellen Synthese planarer Motive hauptsächlich auf metallorganische Dimetallkomplexe konzentriert, da Übergangsmetalle bevorzugte Liganden zur Stabilisierung planarer Konfigurationen sind. Darüber hinaus ist die synergetische Kombination der Eigenschaften der beiden Metallatome für die Synthese von ptC-Spezies sehr nützlich.

Jetzt werden wir den experimentellen Fortschritt von planaren Motiven mit anderen Elementen als Kohlenstoff diskutieren. So wurden im Jahre 2000 die fünfatomigen planaren Motive der schwereren Gruppe-IV-Elemente Silicium und Germanium, XAl_4^{0-} mit $X = Si/Ge$ (**4q-r**), beobachtet und mit Photoelektronenspektroskopie in Kombination mit hochpräzisen Ab-initio-Studien untersucht.^[24c] Von den Elementen der zweiten Periode wurden planare Bormotive in einer Reihe reiner Borcluster (bis 24 Atome und mehr) mit

Photoelektronenspektroskopie beobachtet und in hochpräzisen Ab-initio-Studien untersucht.^[87a] Planar tetrakoordiniertes Aluminium wurde 2000 auch im Al_5^- (**4p**) beobachtet.^[24b] Als Ursprung der Planarität von Al_5^- wurde eine periphere Vierzentrenbindung vorgeschlagen. Im gleichen Jahr synthetisierten Köhnlein et al.^[174] einen metalloiden Al_{14} -Cluster mit gekoppelten $AlAl_6$ -Nanorädern, die ein quasilplanar hexakoordiniertes Aluminiumatom (phAl) enthielten (**68**, Abbildung 68).

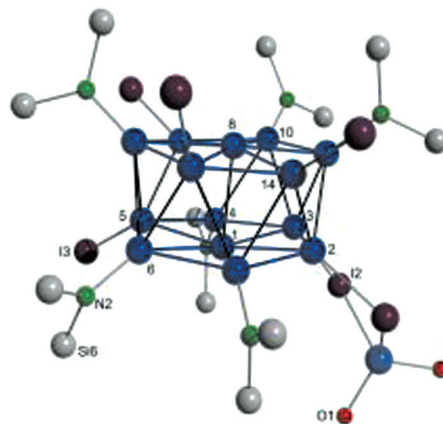


Abbildung 68. Planar hexakoordiniertes Aluminium in einem metalloiden Al_{14} -Cluster mit gekoppelten $AlAl_6$ -Nanorädern.^[174] (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [174], Copyright 2000 Wiley-VCH.)

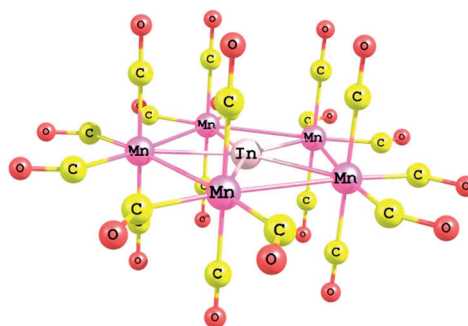


Abbildung 69. Die Molekülstruktur von $[(\mu_5\text{-In})[\text{Mn}(\text{CO})_4]_5]^{2-}$ zeigt ein planar pentakoordiniertes Indiummotiv.^[175]

1992 berichteten Schollenberger et al.^[175] über die Präparation von planar pentakoordiniertem Indium in $[(\mu_5\text{-In})[\text{Mn}(\text{CO})_4]_5]^{2-}$ (Abbildung 69). Planar tetrakoordinierter Stickstoff (ptN) wurde 1999 in Al_4^- beobachtet^[176] und 2006 im Al_5^- .^[28] Die planaren Konfigurationen von P und As, ptP bzw. ptAs in $X[\text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2]_4^+(\text{BPh}_4)^-$ ($X = \text{P}$ und As),^[132,177] wurden ebenfalls synthetisiert (Abbildung 53b).

2011 synthetisierten Zhang und Mitarbeiter^[178] ein Tetrakupfercluster-basiertes Koordinationspolymer und bestätigten, dass dessen Kristallstruktur ein perfekt quadratisch-planar tetrakoordiniertes Sauerstoffatom enthält (Abbildung 48). Frühere Beobachtungen von ptO umfassen $[\text{Cu}_4\text{H}_4\text{O}]^{2+}$ (2004)^[179] und $Al_4\text{O}$ (1991).^[180] ptO in einer Festkörperstruktur wurde 2008 vorgeschlagen.^[153]

Die planare Konfiguration von Schwefel wurde noch vor der des ptO synthetisiert. 1996 berichteten Müller und Henkel^[123] über die Synthese von $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{StBu})_5]^-$, das ein planares pentakoordiniertes Schwefelmotiv enthält (siehe Abbildung 49). Dieses erste pentakoordinierte Sulfid-Thiolat-Clusteranion mit fünfzähliger Symmetrie hat einen gleichmäßigen pentagonalen Nickelrahmen, der ein μ_5 -Sulfidion enthält.

Verschiedene planar tetrakoordinierte Strukturen wurden in Übergangsmetallen beobachtet. 1997 präparierte Ruck^[181] ein planar pentakoordiniertes Rhodium in Bi_7RhBr_8 (70, Abbildung 70). 2003 wiesen Tanaka, Lievens und Mitarbei-

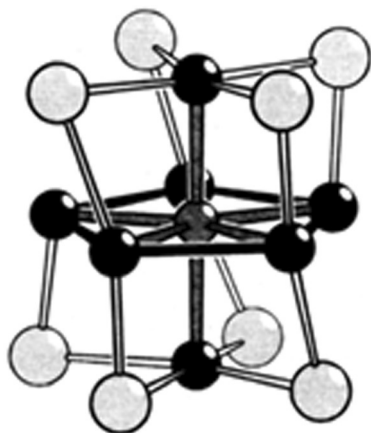


Abbildung 70. Die Molekülstruktur von Bi_7RhBr_8 verfügt über ein planar pentakoordiniertes Rhodiummotiv.^[181] Bi schwarz, Rh grau, Br hellgrau (Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [181], Copyright 1997 Wiley-VCH.)

ter^[133] planare Motive in den binären Legierungen ZnAu_5^+ (54) mittels Massenspektroskopie nach. 2005 beobachteten Wang und Mitarbeiter^[137] durch Photoelektronenspektroskopie planar hexakoordinierte Übergangsmetallzentren im M@Au_6^- ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) (55). Weiterhin stellte Köhler^[182] mit SrFeO_2 ein neues Material vor, in dem ein Hochspin- Fe^{2+} eine quadratisch-planare Koordination aufweist.

Zusammenfassend sind metallorganische Verbindungen (insbesondere komplexierte Arene, Allene und Olefine) und verwandte Spezies die wichtigste Kategorie von experimentell synthetisierten Verbindungen mit planarer Hyperkoordination. Diese Leistungen bilden eine solide Basis für zukünftige Entwicklungen in diesem Forschungsfeld.

Man kann fragen, ob es potenzielle Anwendungen für planare hyperkoordinierte Moleküle gibt. Bisher ist wenig darüber bekannt. Wir hoffen, dass weitere Arbeiten zeigen werden, ob diese ungewöhnlichen Materialien einzigartige katalytische Funktionalität oder exotische chemische Reaktivität haben oder ob sie in der Photoelektronik Verwendung finden können. In dieser Richtung erkannten neuere theoretische Studien verschiedene mögliche Anwendungen. Beispielsweise ist eine 2D- B_2C -Monolage mit ptC-Elementen ein vielversprechender Supraleiter mit einer geschätzten Sprungtemperatur von 19.2 K;^[183] eine Be_2C -Monolage^[164] mit quasiplanar hexakoordinierten Kohlenstoffatomen und eine Al_2C -Monolage^[165,166] mit ptCs sind Halbleiter mit mit-

telgroßer Bandlücke und daher interessant für vielfältige Anwendungen in der Elektronik, Optoelektronik und Photovoltaik; und eine vor kurzem vorhergesagte hochstabile metallische Cu_2Si -Monolage^[167] mit exakt planar hexakoordinierten Siliciumatomen und planaren hexakoordinierten Kupferatomen könnte als superdünne Elektrode in zukünftiger Nanoelektronik Verwendung finden.

9. Fazit

In 200 Jahren organischer Chemie wurden mehr als 14000000 Kohlenstoffverbindungen mit sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung synthetisiert. Selbst die grundlegendsten und am weitesten verbreiteten Strukturregeln der Chemie werden von den in diesem Aufsatz beschriebenen, planar hyperkoordinierten Verbindungen verletzt. Van't Hoffs und Le Bels tetraedrischer Kohlenstoff beherrschte für ein Jahrhundert die organische Chemie, bevor die erste planare Anordnung von vier (oder mehr) Substituenten rechnerisch vorhergesagt und experimentell realisiert wurden. Spannung (z.B. kleine Ringe) und elektronische Strategien (z.B. Mehrzentrenbindungen), insbesondere in Kombination, können die viel höhere Energie überwinden, die in der Regel erforderlich ist, um planare Anordnungen zu erhalten. Solche Strukturen können verschiedene Hauptgruppenelemente und Übergangsmetalle als Zentralatom haben und in bis zu zehngliedrigen Ringen auftreten. Die unwahrscheinlich anmutenden planar hyperkoordinierten Kohlenstoffverbindungen sind jetzt gut dargestellt. Da Cluster, Nanolagen und Festkörperstrukturen ebenfalls vertreten sind, bieten diese ungewöhnlichen Materialien neue Eigenschaften, und sie erschließen neue Forschungsfelder.

Wir danken allen Wissenschaftlern, die an der Weiterentwicklung dieser Themen beteiligt waren, insbesondere die ehemaligen Mitglieder der Schleyer-Gruppe, Prof. Alexander I. Boldyrev und Dr. Kai Exner. L.-M.Y. bedankt sich für die Unterstützung durch ein Stipendium des Hanse-Wissenschafts-Kollegs (Institute for Advanced Study), Lehmkuhlenbusch 4, 27753 Delmenhorst (Deutschland). Diese Arbeit wurde finanziell durch die National Science Foundation (Grant CHE-0209857) unterstützt. Z.C. bedankt sich für die Unterstützung durch das Department of Defense (Grants W911NF-12-1-0083) und die NSF (Grant EPS-1.010.094). Wir danken Ariel Ganz für das Titelbild und Matthew Dornfeld für seine Assistenz bei dem Manuskript. Schließlich danken wir Prof. Thomas Heine für die Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche und auch für seine Kommentare und Vorschläge, das Manuskript zu verbessern.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9468–9501
Angew. Chem. **2015**, 127, 9602–9637

- [1] V. I. Minkin, R. M. Minjaev, J. A. Ždanov, *Nonclassical Structures of Organic Compounds*, Mir, Moscow, **1987**.
- [2] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b3/Molecular_Model_of_Methane_Hofmann.jpg.
- [3] J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 9, 44.
- [4] J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337.

- [5] H. Wynberg, G. L. Hekkert, J. P. M. Houbiers, H. W. Bosch, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2635–2639.
- [6] H. J. Monkhorst, *Chem. Commun.* **1968**, 1111.
- [7] a) R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4992; b) R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 181–194.
- [8] 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, 5419–5427.
- [9] M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. von R. Schleyer, M. N. Glukhovtsev, R. Janoschek, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 207–225.
- [10] Z. X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 994–995.
- [11] F. A. Cotton, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7886–7891.
- [12] a) K. Sorger, P. von R. Schleyer, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1995**, 338, 317–346; b) D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 812–827; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 840–856; c) L. Radom, D. R. Rasmussen, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 1977–1984; d) G. Erker, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 307–314; e) W. Siebert, A. Gunale, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 367–371; f) V. I. Minkin, R. M. Minyaev, R. Hoffmann, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, 71, 869–892; g) R. Keese, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4787–4808; h) G. Merino, M. A. Mendez-Rojas, A. Vela, T. Heine, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 362–372.
- [13] U. Salzner, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 199, 267–274.
- [14] D. M. Golden, R. Walsh, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4053–4057.
- [15] a) B. Bredenkötter, U. Flörke, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3387–3400; b) H. Hopf in *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 81–102; c) M. Thommen, R. Keese, *Synlett* **1997**, 231; d) W. Luef, R. Keese in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Bd. 3 (Hrsg.: B. Halton), JAI, Greenwich, **1993**, S. 229–267; e) W. C. Agosta in *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1992**, S. 927–962; f) A. K. Gupta, X. Y. Fu, J. P. Snyder, J. M. Cook, *Tetrahedron* **1991**, 47, 3665–3710; g) K. Krohn in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reissig), Wiley-VCH, Weinheim, **1991**, S. 121–125; h) B. R. Venepalli, W. C. Agosta, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 399–410; i) R. Keese in *Organic Synthesis: Modern Trends* (Hrsg.: O. Chizhov), Blackwell, Oxford, **1987**, S. 43–52; j) R. Keese, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, 30, 844–849.
- [16] a) M. P. McGrath, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3320–3321; b) J. E. Lyons, D. R. Rasmussen, M. P. McGrath, R. H. Nobes, L. Radom, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1667–1668; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1722–1724.
- [17] D. R. Rasmussen, L. Radom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2875–2878; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3051–3054.
- [18] a) P. Babinec, J. Leszczynski, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, 72, 319–324; b) M. W. Wong, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1155–1156; c) B. M. Gimarc, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 1859–1862; d) A. W. Hanner, T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom* **1981**, 16, 512–513; e) J. A. Pople, B. Tidor, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 88, 533–537; f) P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **1982**, 66, 443–452.
- [19] M. B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E. U. Würthwein, J. R. Collins, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2263–2268.
- [20] P. von R. Schleyer, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1536–1538.
- [21] X. Li, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6033–6038.
- [22] X. Li, H. F. Zhang, L. S. Wang, G. D. Geske, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3630–3632; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3776–3778.
- [23] L. S. Wang, A. I. Boldyrev, X. Li, J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7681–7687.
- [24] a) A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7967–7972; b) G. D. Geske, A. I. Boldyrev, X. Li, L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5130–5133; c) A. I. Boldyrev, X. Li, L. S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3307–3310; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3445–3448; d) X. Li, L. S. Wang, N. A. Cannon, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 1330–1338; e) X. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 357, 415–419; f) G. D. Geske, A. I. Boldyrev, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2795–2798; g) A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10759–10775.
- [25] a) A. N. Alexandrova, M. J. Nayhouse, M. T. Huynh, J. L. Kuo, A. V. Melkonian, G. Chavez, N. M. Hernando, M. D. Kowal, C. P. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 14815–14821; b) A. C. Castro, M. Audiffred, J. M. Mercero, J. M. Ugalde, M. A. Mendez-Rojas, G. Merino, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 519–20, 29–33.
- [26] a) S. M. Gao, H. P. He, Y. H. Ding, *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, 34, 185–191; b) K. Zhou, *Comput. Theor. Chem.* **2013**, 1009, 30–34; c) H. P. He, Y. H. Ding, *Acta Chim. Sin.* **2010**, 68, 13–18; d) Z. H. Cui, C. B. Shao, S. M. Gao, Y. H. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 13637–13645; e) Z. H. Cui, Y. H. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 5960–5966; f) D. Roy, C. Corminboeuf, C. S. Wannere, R. B. King, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8902–8906.
- [27] A. I. Boldyrev, J. Simons, X. Li, L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 4993–4998.
- [28] B. B. Averkiev, A. I. Boldyrev, X. Li, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 124305.
- [29] G. A. Olah, G. Klopman, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 11, 604–608.
- [30] Z. X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11979–11982.
- [31] A. Streitwieser, S. M. Bachrach, A. Dorigo, P. von R. Schleyer in *Lithium Chemistry, A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A. M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1994**, S. 1.
- [32] Y. Xie, H. F. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 179, 563–567.
- [33] B. J. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 207, 403–406.
- [34] a) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, A. Van Heteren, J. A. Kanters, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7802–7806; b) H. Dietrich, W. Mahdi, W. Storch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 349, 1–10.
- [35] Z.-X. Wang, T. K. Manojkumar, C. Wannere, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1249–1252.
- [36] Z.-X. Wang, C.-G. Zhang, Z. Chen, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1332–1336.
- [37] Y. Wang, *J. Comput. Chem.* **2009**, 30, 2122–2126.
- [38] D. R. Rasmussen, L. Radom, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2470–2483.
- [39] a) K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 881–886; b) Z. X. Wang, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] „Zwitterionic ‘Neutral’ and ‘Anionic’ Carbocation Analogs“: C. S. Wannere, Z. Chen, P. von R. Schleyer in *Carbocation Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, G. K. S. Prakash), Wiley, Hoboken, **2004**, S. 43–71.
- [41] P. M. Esteves, N. B. P. Ferreira, R. J. Corrêa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8680–8685.
- [42] a) G. Merino, M. A. Mendez-Rojas, A. Vela, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6026–6027; b) G. Merino, M. A. Mendez-Rojas, H. I. Beltraan, C. Corminboeuf, T. Heine, A. Vela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16160–16169.
- [43] T. N. Gribanova, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 1780–1789.

- [44] N. Perez, T. Heine, R. Barthel, G. Seifert, A. Vela, M. A. Mendez-Rojas, G. Merino, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1509–1512.
- [45] a) U. D. Priyakumar, A. S. Reddy, G. N. Sastry, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2495–2498; b) U. D. Priyakumar, G. N. Sastry, *Indian J. Chem. Sect. A* **2004**, 43, 455–457.
- [46] N. Perez-Peralta, M. Sanchez, J. Martin-Polo, R. Islas, A. Vela, G. Merino, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7037–7044.
- [47] C. L. Firme, N. B. P. Barreiro, P. M. Esteves, R. J. Correa, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 686–692.
- [48] R. M. Minyaev, V. E. Avakyan, A. G. Starikov, T. N. Gribanova, V. I. Minkin, *Dokl. Chem.* **2008**, 419, 101–107.
- [49] a) W. Sun, C. Zhang, Z. Cao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 351–357; b) C. Zhang, P. Wang, J. Liang, W. Jia, Z. Cao, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, 941, 41–46.
- [50] V. I. Minkin, V. E. Avakyan, R. M. Minyaev, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 60, 2188–2195.
- [51] a) K. Exner, P. von R. Schleyer, *Science* **2000**, 290, 1937–1940; b) Z. X. Wang, P. von R. Schleyer, *Science* **2001**, 292, 2465–2469; c) S. Erhardt, G. Frenking, Z. Chen, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1078–1082; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1102–1106; d) R. Islas, T. Heine, K. Ito, P. von R. Schleyer, G. Merino, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14767–14774; e) L.-M. Wang, W. Huang, B. B. Averkiev, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4550–4553; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4634–4637; f) B. B. Averkiev, D. Y. Zubarev, L.-M. Wang, W. Huang, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9248; g) B. B. Averkiev, L.-M. Wang, W. Huang, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 9840–9849; h) L.-M. Wang, B. B. Averkiev, J. A. Ramilowski, W. Huang, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14104–14112; i) Z. H. Cui, M. Contreras, Y. H. Ding, G. Merino, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13228–13231; j) T. R. Galeev, A. S. Ivanov, C. Romanescu, W.-L. Li, K. V. Bozhenko, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 8805–8810; k) T. R. Galeev, W.-L. Li, C. Romanescu, I. Černušák, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 234306; l) I. A. Popov, V. F. Popov, K. V. Bozhenko, I. Černušák, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 114307; m) J. Shao, C. He, R. Shi, C. Wang, X. Zhu, X. Lu, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, 961, 17–28; n) C. He, J. Shao, R. Shi, X. Zhu, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 967, 59–66.
- [52] a) Y.-B. Wu, J.-L. Jiang, R.-W. Zhang, Z.-X. Wang, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1271–1280; b) Y.-B. Wu, J.-L. Jiang, H.-G. Lu, Z.-X. Wang, N. Perez-Peralta, R. Islas, M. Contreras, G. Merino, J. I. C. Wu, P. von R. Schleyer, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 714–719.
- [53] Y.-B. Wu, J.-L. Jiang, R.-W. Zhang, Z.-X. Wang, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1271.
- [54] J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3707–3710.
- [55] U. D. Priyakumar, G. N. Sastry, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1515–1517.
- [56] R. M. Minyaev, T. N. Gribanova, V. I. Minkin, A. G. Starikov, R. Hoffmann, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6693–6704.
- [57] A. C. Tsipis, C. A. Tsipis, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1136–1137.
- [58] S. D. Li, G. M. Ren, C. Q. Miao, Z. H. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1371–1373; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1395–1397.
- [59] S. D. Li, G. M. Ren, C. Q. Miao, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 259–261.
- [60] A. C. Tsipis, C. E. Kefalidis, C. A. Tsipis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9144–9155.
- [61] M.-D. Su, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4829–4833.
- [62] C. Crigger, B. K. Wittmaack, M. Tawfik, G. Merino, K. J. Donald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 14775–14783.
- [63] F. Y. Naumkin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 4660–4668.
- [64] Y.-B. Wu, H.-G. Lu, S.-D. Li, Z.-X. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 3395–3402.
- [65] Y.-B. Wu, J.-L. Jiang, H. Li, Z. Chen, Z.-X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 58–61.
- [66] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317–6318; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12669–12670; c) P. von R. Schleyer, M. Manoharan, Z. X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2465–2468; d) T. Heine, C. Corminboeuf, P. von R. Schleyer, G. Seifert, R. Reviakine, J. Weber, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6470–6475; e) „Aromaticity indices from magnetic shieldings“: Z. Chen, T. Heine, P. von R. Schleyer, D. Sundholm in *Calculation of NMR and EPR Parameters, Theory and Applications* (Hrsg.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; f) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3842–3888.
- [67] C. A. Tsipis, E. E. Karagiannis, P. F. Kladou, A. C. Tsipis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12916–12929.
- [68] a) S. D. Li, C. Q. Miao, G. M. Ren, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2232–2234; b) S. D. Li, C. Q. Miao, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7594–7597.
- [69] Y. Pei, W. An, K. Ito, P. von R. Schleyer, X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10394–10400.
- [70] J. O. C. Jimenez-Halla, Y.-B. Wu, Z.-X. Wang, R. Islas, T. Heine, G. Merino, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8776–8778.
- [71] Y.-B. Wu, Y. Duan, H.-G. Lu, S.-D. Li, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 3290–3294.
- [72] A. C. Castro, G. Martinez-Guajardo, T. Johnson, J. M. Ugalde, Y.-b. Wu, J. M. Mercero, T. Heine, K. J. Donald, G. Merino, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 14764–14768.
- [73] R. W. A. Havenith, P. W. Fowler, E. Steiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1068–1073.
- [74] Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4082–4085; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4256–4259.
- [75] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.
- [76] K. Ito, Z. Chen, C. Corminboeuf, C. S. Wannere, X. H. Zhang, Q. S. Li, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1510.
- [77] Q. Luo, X. H. Zhang, K. L. Huang, S. Q. Liu, Z. H. Yu, Q. S. Li, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2930–2934.
- [78] S. Shahbazian, S. Alizadeh, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 10365–10377.
- [79] Y. B. Wu, Y. Duan, G. Lu, H. G. Lu, P. Yang, P. von R. Schleyer, G. Merino, R. Islas, Z. X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 14760–14763.
- [80] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 3509–3517.
- [81] H. J. Zhai, A. N. Alexandrova, K. A. Birch, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 6004–6008; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6186–6190.
- [82] A. N. Alexandrova, H. J. Zhai, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3552–3554.
- [83] Y. Liao, C. L. Cruz, P. von R. Schleyer, Z. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 14898–14904.
- [84] a) T. N. Gribanova, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Mendeleev Commun.* **2001**, 11, 169–170; b) R. M. Minyaev, T. N. Gribanova, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, 49, 783–796; c) R. M. Minyaev, T. N. Gribanova, A. G. Starikov, V. I. Minkin, *Mendeleev Commun.* **2001**, 11, 213–214; d) R. M. Minyaev, T. N. Gribanova, A. G. Starikov, V. I. Minkin, *Dokl. Chem.* **2002**, 382, 41–45; e) V. I. Minkin, R. M. Minyaev, *Mendeleev Commun.* **2004**, 14, 43–46; f) siehe Lit. [12f].
- [85] S. S. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 26, 63–71.
- [86] a) D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 5207–5217; b) T. R. Galeev, B. D. Dunnington, J. R. Schmidt, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 5022–5029.

- [87] a) A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, C. Romanescu, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1349–1358; b) A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2811–2866; c) D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 251–268.
- [88] H. J. Zhai, L. S. Wang, A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7917–7924.
- [89] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, L. S. Wang, E. Steiner, P. W. Fowler, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1359–1369.
- [90] H. J. Zhai, B. Kiran, J. Li, L. S. Wang, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 827–833.
- [91] W.-L. Li, Y.-F. Zhao, H.-S. Hu, J. Li, L.-S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5540–5545; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5646–5651.
- [92] W.-L. Li, Q. Chen, W.-J. Tian, H. Bai, Y.-F. Zhao, H.-S. Hu, J. Li, H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12257–12260.
- [93] Z. A. Piazza, H.-S. Hu, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, J. Li, L.-S. Wang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3113.
- [94] A. P. Sergeeva, D. Y. Zubarev, H.-J. Zhai, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7244.
- [95] C. Romanescu, D. J. Harding, A. Fielicke, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 014317.
- [96] A. P. Sergeeva, B. B. Averkiev, H.-J. Zhai, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 224304.
- [97] a) W. Huang, A. P. Sergeeva, H.-J. Zhai, B. B. Averkiev, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 202–206; b) J. O. C. Jiménez-Halla, R. Islas, T. Heine, G. Merino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5668–5671; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5803–5806.
- [98] Siehe Lit. [97b].
- [99] B. Kiran, S. Bulusu, H. J. Zhai, S. Yoo, X. C. Zeng, L. S. Wang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 961–964.
- [100] Z. A. Piazza, W.-L. Li, C. Romanescu, A. P. Sergeeva, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 104310.
- [101] A. P. Sergeeva, Z. A. Piazza, C. Romanescu, W. L. Li, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18065–18073.
- [102] I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 144307.
- [103] Q. Chen, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, S.-Y. Zhang, H.-S. Hu, H. Bai, H.-R. Li, W.-J. Tian, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, J. Li, L.-S. Wang, *ACS Nano* **2015**, *9*, 754–760.
- [104] H.-J. Zhai, Y.-F. Zhao, W.-L. Li, Q. Chen, H. Bai, H.-S. Hu, Z. A. Piazza, W.-J. Tian, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, Y.-W. Mu, G.-F. Wei, Z.-P. Liu, J. Li, S.-D. Li, L.-S. Wang, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 727–731.
- [105] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393–398.
- [106] J. Aihara, H. Kanno, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13324–13330.
- [107] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 054313.
- [108] W.-L. Li, L. Xie, T. Jian, C. Romanescu, X. Huang, L.-S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1288–1292; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1312–1316.
- [109] I. A. Popov, W.-L. Li, Z. A. Piazza, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8098–8105.
- [110] B. P. T. Fokwa, M. Hermus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1702–1705; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1734–1737.
- [111] E. Oger, N. R. M. Crawford, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8503–8506; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8656–8659.
- [112] a) J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 397–403; b) J. Aihara, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5486–5489.
- [113] J. Zhang, A. P. Sergeeva, M. Sparta, A. N. Alexandrova, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8512–8515; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8640–8643.
- [114] Q. Chen, H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 084306.
- [115] H. J. Zhai, L. S. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1689–1693.
- [116] M. Menzel, D. Steiner, H. J. Winkler, D. Schweikart, S. Mehle, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 327–329; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 368–370.
- [117] a) M. Kremp, R. Damrauer, C. H. DePuy, Y. Keheyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3629; b) A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961; c) M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 321; d) A. Neu, T. Mennekes, U. Englert, P. Paetzold, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2117–2119; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2211–2213.
- [118] a) C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1526–1529; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597–1599; b) A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1529–1532; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1600–1602.
- [119] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1469–1472; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1567–1569.
- [120] S. K. Nayak, B. K. Rao, P. Jena, X. Li, L. S. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 379–384.
- [121] T. N. Gribova, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Mendeleev Commun.* **2002**, *12*, 170–172.
- [122] X.-M. Zhang, J. Lv, F. Ji, H.-S. Wu, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4788–4790.
- [123] A. Müller, G. Henkel, *Chem. Commun.* **1996**, 1005–1006.
- [124] E. U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 553–554; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 588–589.
- [125] A. I. Boldyrev, P. von R. Schleyer, R. Keese, *Mendeleev Commun.* **1992**, *2*, 93–95.
- [126] B. Ding, R. Keese, H. Stoeckli-Evans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 375–376; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 387–388.
- [127] S. D. Li, G. M. Ren, C. Q. Miao, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6331–6333.
- [128] S. D. Li, C. Q. Miao, J. C. Guo, G. M. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16227–16231.
- [129] S. D. Li, J. C. Guo, C. Q. Miao, G. M. Ren, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4133–4136.
- [130] G. Scholz, R. Lück, L. Kolditz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *532*, 57–64.
- [131] M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3677–3680; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3967–3970.
- [132] M. Driess, H. Ackermann, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 450–453; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 467–470.
- [133] H. Tanaka, S. Neukermans, E. Janssens, R. E. Silverans, P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2862–2863.
- [134] a) E. Janssens, X.-J. Hou, M. T. Nguyen, P. Lievens, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 1843191–1843198; b) X.-J. Hou, E. Janssens, P. Lievens, M. T. Nguyen, *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 365–379.
- [135] E. Janssens, H. Tanaka, S. Neukermans, R. E. Silverans, P. Lievens, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 085402.
- [136] M. Lein, J. Frunzke, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1303–1306; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1341–1345.
- [137] X. Li, B. Kiran, L. F. Cui, L. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 253401.
- [138] M. Zhang, L.-M. He, L.-X. Zhao, X.-J. Feng, Y.-H. Luo, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6491–6496.
- [139] T. Höltzl, E. Janssens, N. Veldeman, T. Veszprémi, P. Lievens, M. T. Nguyen, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 833–838.

- [140] a) K. Lto, Z. Pu, Q.-S. Li, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10906–10910; b) Z. Pu, K. Ito, P. von R. Schleyer, Q.-S. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10679–10686.
- [141] a) C. Romanescu, T. R. Galeev, W.-L. Li, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9334–9337; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9506–9509; b) C. Romanescu, T. R. Galeev, A. P. Sergeeva, W.-L. Li, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 721–722, 148–154.
- [142] W.-L. Li, C. Romanescu, T. R. Galeev, Z. A. Piazza, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 165–168.
- [143] T. R. Galeev, C. Romanescu, W.-L. Li, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2101–2105; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2143–2147.
- [144] C. Romanescu, T. R. Galeev, W.-L. Li, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. Phys.* **2013**, 138, 134315.
- [145] C. Romanescu, T. R. Galeev, W.-L. Li, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 350–358.
- [146] L.-m. Yang, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 658–665.
- [147] E. Wilson, *Chem. Eng. News* **2000**, 78, 8.
- [148] a) L.-m. Yang, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2478–2482; b) L.-m. Yang, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1900; c) L.-m. Yang, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 10675–10681; d) L.-M. Yang, Y.-H. Ding, C.-C. Sun, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2546–2555; e) L.-M. Yang, Y.-H. Ding, C.-C. Sun, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 119, 335–342; f) L.-m. Yang, Y.-h. Ding, W. Q. Tian, C.-c. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5304–5314; g) L.-M. Yang, H.-P. He, Y.-H. Ding, C.-C. Sun, *Organometallics* **2008**, 27, 1727–1735; h) L.-m. Yang, X.-p. Li, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2099–2106; i) L.-m. Yang, X.-p. Li, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *J. Mol. Model.* **2009**, 15, 97–104; j) L.-m. Yang, C.-b. Shao, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2020–2025; k) L.-M. Yang, J. Wang, Y.-H. Ding, C.-C. Sun, *Organometallics* **2007**, 26, 4449–4455; l) L.-m. Yang, J. Wang, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2316–2320; m) L.-m. Yang, N. Wang, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 9122–9129; n) H.-P. He, L.-M. Yang, Y.-H. Ding, *Chem. J. Chin. Univ. Chin.* **2009**, 30, 2464–2468.
- [149] P. D. Pancharatna, M. A. Mendez-Rojas, G. Merino, A. Vela, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15309–15315.
- [150] S. D. Li, J. C. Guo, C. Q. Miao, G. M. Ren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2158–2161; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2196–2199.
- [151] C.-b. Shao, Y.-h. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 13153–13157.
- [152] H.-P. He, L.-M. Yang, Y.-H. Ding, *Chem. J. Chin. Univ.* **2009**, 30, 2464–2468.
- [153] U. Das, K. Raghavachari, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 2011–2019.
- [154] F.-L. Liu, A. F. Jalbout, *J. Mol. Graphics Modell.* **2008**, 26, 1327–1332.
- [155] X. Wu, Y. Pei, X. C. Zeng, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1577–1582.
- [156] M. Wu, Y. Pei, X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5554.
- [157] B. Xiao, Y.-h. Ding, C.-c. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2732–2737.
- [158] M. Wu, Y. Pei, J. Dai, H. Li, X. C. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 11378–11385.
- [159] M. Wu, Y. Pei, X. C. Zeng, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 580, 78–81.
- [160] C. Zhang, W. Sun, Z. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5638.
- [161] Y. Li, F. Li, Z. Zhou, Z. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 900–908.
- [162] X. Luo, J. Yang, H. Liu, X. Wu, Y. Wang, Y. Ma, S.-H. Wei, X. Gong, H. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16285–16290.
- [163] F. Li, D.-e. Jiang, Z. Chen, *J. Mol. Model.* **2014**, 20, 2085.
- [164] Y. Li, Y. Liao, Z. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7248–7252; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7376–7380.
- [165] J. Dai, X. Wu, J. Yang, X. C. Zeng, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 2058–2065.
- [166] Y. Li, Y. Liao, P. von R. Schleyer, Z. Chen, *Nanoscale* **2014**, 6, 10784–10791.
- [167] L.-M. Yang, V. Bačić, I. A. Popov, A. I. Boldyrev, T. Heine, T. Frauenheim, E. Ganz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2757–2762.
- [168] S. L. Buchwald, E. A. Lucas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 397.
- [169] R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, K. Folting, P. D. Ellis, B. A. Huggins, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1523–1525; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1547–1548.
- [170] I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, M.-M. Rohmer, J. Devemy, A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 294–299.
- [171] J.-H. Huang, J. J. Luci, T.-Y. Lee, D. C. Swenson, J. H. Jensen, L. Messerle, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1688–1689.
- [172] J.-F. Li, H.-B. Song, C.-M. Cui, J.-P. Cheng, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3468–3470.
- [173] O. J. Cooper, A. J. Woolees, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5570–5573; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5702–5705.
- [174] H. Köhnlein, G. Stösser, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 799–801; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 828–830.
- [175] M. Schollenberger, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 350–351; *Angew. Chem.* **1992**, 104, 329–331.
- [176] Siehe Lit. [120].
- [177] Siehe Lit. [131].
- [178] Siehe Lit. [122].
- [179] Siehe Lit. [58].
- [180] A. I. Boldyrev, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9045–9054.
- [181] M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1971–1973; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2059–2062.
- [182] J. Köhler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4470–4472; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4544–4546.
- [183] J. Dai, Z. Li, J. Yang, J. Hou, *Nanoscale* **2012**, 4, 3032.

Eingegangen am 23. Oktober 2014
Online veröffentlicht am 26. Juni 2015