

## Ein metalloider $\text{Al}_{14}$ -Cluster mit der Struktur eines „Nano-Rades“<sup>\*\*</sup>

Harald Köhnlein, Gregor Stößer, Elke Baum, Evelyn Möllhausen, Uwe Huniar und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch gemeinsame Kondensation von  $\text{AlX}$ -Hochtemperaturmolekülen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit geeigneten donorhaltigen Lösungsmitteln lassen sich metastabile Aluminium(i)-halogenid-Lösungen<sup>[1]</sup> herstellen. Ihre thermodynamisch begünstigte Disproportionierung in metallisches Aluminium und das Trihalogenid kann durch die Wahl des Halogenids, des Donors und der Temperatur kinetisch gesteuert werden. So erhält man mit  $\text{NEt}_3$  als Donor planare  $\text{Al}_4$ -Spezies, z. B.  $\text{Al}_4\text{Br}_4 \cdot 4\text{NEt}_3$ ,<sup>[2]</sup> während mit THF durch „innere“ Disproportionierung das polyedrische Subhalogenid  $\text{Al}_{12}(\text{AlBr}_2 \cdot \text{THF})_{10} \cdot 2\text{THF}$ <sup>[3]</sup> entsteht.

Eine zusätzliche Variation bei der Disproportionierung wird durch die Substitution des Halogenids mit geeigneten sperrigen Resten bewirkt. Als besonders erfolgreich hat sich hierbei der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituent erwiesen. So gelang durch Umsetzung mit  $\text{AlI}$ -Lösung die Synthese einer  $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$ -Verbindung mit dem bislang größten durch Beugungsmethoden charakterisierten *metalloiden* Cluster. Dieser kann als Intermediat auf dem Weg zum Aluminiummetall angesehen werden.<sup>[4]</sup> Mit reaktiveren  $\text{AlCl}$ -Lösungen konnten jüngst bei gleichem Substituenten zwei weitere *metalloide* Cluster –  $\text{Al}_7\text{R}_6^{-}$ <sup>[5]</sup> und  $\text{Al}_{12}\text{R}_8^{-}$ <sup>[6]</sup> – als Zwischenstufen bei der Bildung der  $\text{Al}_{77}$ -Einheit isoliert werden.

Da in diesen Clustern ( $\text{Al}_7, \text{Al}_{12}, \text{Al}_{77}$ ) die Zahl der direkten Metall-Metall-Kontakte diejenige der Metall-Ligand-Wechselwirkungen ( $2e2c$ ) übersteigt, bezeichnen wir solche Spezies in Abgrenzung zu dem ursprünglich sehr weit gespannten Begriff der Metallcluster von Cotton<sup>[7]</sup> als *metalloide* Cluster.<sup>[5]</sup> Bei der Suche nach weiteren Zwischenstufen auf dem Weg zum Metall konnte nun erstmals mit der Titelverbindung  $[\text{Al}_{14}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_6\text{I}_6\text{Li}(\text{OEt}_2)_4^- \cdot [\text{Li}(\text{OEt}_2)_4]^+$  Tol **1** ein gemischt substituierter ( $\text{I}, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) metalloider Cluster isoliert und strukturell charakterisiert werden.

Die Synthese von **1** gelang durch geringfügige Variation der Reaktionsbedingungen, unter denen sich der  $\text{Al}_{77}$ -Cluster gebildet hatte. Eine vorbehandelte  $\text{AlI} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Lösung wurde nach Zugabe von festem  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  mehrmals auf 55 °C erwärmt und langsam abgekühlt. Nach einigen Wochen kristallisierte **1** bei +7 °C in Form dunkelrotbrauner Plättchen. Die erstmalige Bildung der gemischt substituierten

Verbindung **1** erscheint plausibel, da nur reaktionsträgeres  $\text{AlI}$  in der hier beschriebenen Weise reagiert, während die Umsetzungen von reaktiverem  $\text{AlCl}$  mit dem gleichen Edukt  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  unter vollständiger Substitution des Halogenids zum  $\text{Al}_7\text{R}_6^{-}$  sowie zum  $\text{Al}_{12}\text{R}_8^{-}$ -Cluster führen. Möglicherweise ist eine  $\text{Al}_7\text{R}_3\text{X}_3^{-}$ -Spezies die gemeinsame Vorstufe, die im Falle von  $\text{X} = \text{Cl}$  schnell substituiert wird. Für  $\text{X} = \text{I}$  ist die Substitution so langsam, dass eine Dimerisierung zu **1** kinetisch bevorzugt abläuft.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> von **1**. Das  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_4]^+$ -Ion, das die Hohlräume der Packung von  $\text{Al}_{14}^{2-}$ -Cluster-Einheiten ausfüllt, ist nicht dargestellt.<sup>[9]</sup> Man erkennt als zentrale Struktureinheit die beiden

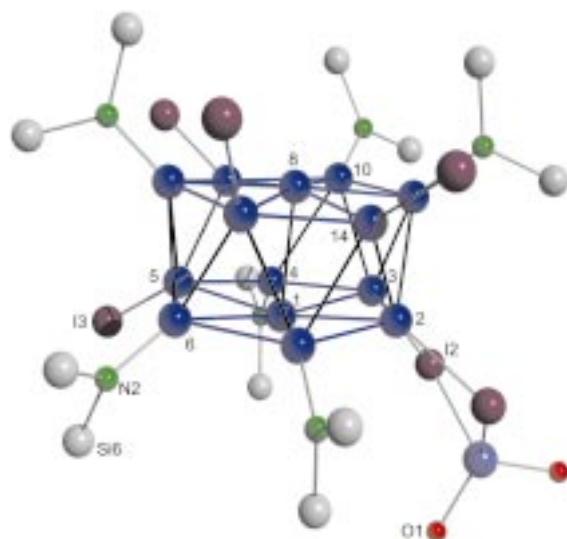


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1**, der Übersicht halber ohne C- und H-Atome. Blau: Al-Atome. Ausgewählte Abstände [Å]: Al1-Al5 2.623(2), Al1-Al4 2.758(2), Al2-Al3 2.597(2), Al4-Al5 2.763(2), Al1-Al8 2.728(2), Al4-Al10 2.910(3), Al2-Al14 2.570(2), Al6-N2 1.855(5), Al5-I3 2.550(2), Al3-I2 2.636(2).

auf Lücke übereinander liegenden nahezu Al-zentrierten  $\text{Al}_6$ -Ringe, deren zentrale Al-Atome etwas aus der Ringebene herausgedrückt sind. Ihr Abstand beträgt 2.728 Å. Die anderen Al-Al-Abstände reichen von 2.570 Å zwischen Al-Atomen, die Iod als Liganden tragen, bis hin zu 2.910 Å zwischen Al-Atomen, die  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  als Liganden tragen, d. h., sie liegen im erwarteten Bereich anderer polyedrischer bzw. metalloider Al-Cluster.<sup>[10]</sup>

Sowohl für den  $\text{Al}_7\text{R}_6^-$ -Cluster **2** als auch für **1** beträgt die mittlere Oxidationsstufe der Al-Atome 0.71, beim  $\text{Al}_{77}$ -Cluster hingegen nur 0.23. Die Disproportionierung der primär einwertigen Al-Spezies zu metallischem Aluminium ist also im Fall von **2** und **1** gleich weit fortgeschritten. Um die Bindungsverhältnisse in beiden Spezies mit gleicher mittlerer Oxidationszahl an Aluminium diskutieren zu können, haben wir an den Modellverbindungen  $\text{Al}_7\text{R}_6^-$  **2a** und  $\text{Al}_{14}\text{R}_{12}^{2-}$  **1a** ( $\text{R} = \text{NH}_2$ ) Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen<sup>[11]</sup> durchgeführt, die ergaben, dass die Dimerisierung von **2a** → **1a** exotherm ist ( $-275 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die geometrischen Verhältnisse für **2a** und **1a**, die in Abbildung 2 wiedergegeben sind, entsprechen in erster Näherung den experimentell

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. H. Köhnlein, Dipl.-Chem. G. Stößer, Dr. E. Baum, E. Möllhausen  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: Hansgeorg.Schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

Dipl.-Phys. U. Huniar  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe (TH),  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie durch Sachbeihilfen gefördert.

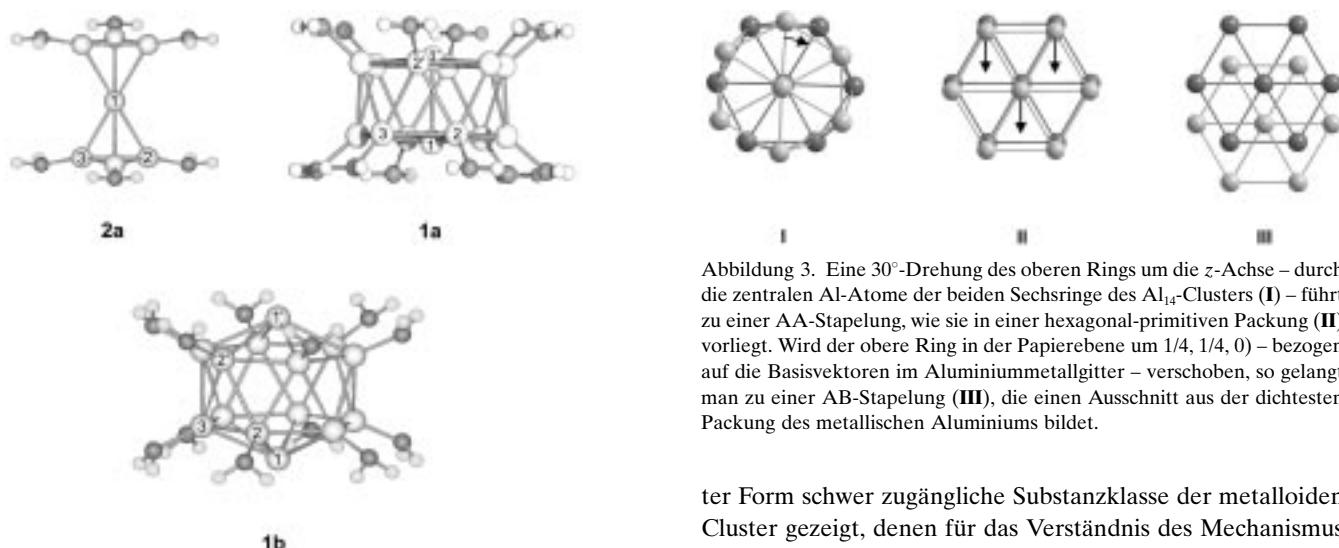


Abbildung 2. Die Modellverbindungen  $\text{Al}_7(\text{NH}_2)_6^-$  **2a**,  $\text{Al}_{14}(\text{NH}_2)_{12}^{2-}$  **1a** und polyedrisches  $\text{Al}_{14}(\text{NH}_2)_{12}^{2-}$  **1b**. Folgende charakteristischen Al-Al-Abstände [ $\text{\AA}$ ] wurden durch DFT-Rechnungen ermittelt:<sup>[10]</sup> **2a**: Al1-Al2 2.760, Al2-Al3 2.543; **1a**: Al1-Al2 2.721, Al2-Al3 2.713, Al2-Al2' 2.690, Al1-Al1' 2.693; **1b**: Al1-Al2 2.908, Al2-Al3 2.638, Al2-Al2' 2.808, Al1-Al1' 4.903.

bestimmten Werten von **2** und **1**. Zusätzlich wurde noch das ebenfalls in Abbildung 2 dargestellte Isomere **1b** berechnet. Hierbei sind die zentralen Al-Atome so weit auseinander gerückt, dass eine angenähert polyedrische Struktur resultiert, wie sie in einem  $\text{M}_{14}$ -Frank-Kasper-Polyeder z.B. für  $\text{Mg}_{23}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ <sup>[12]</sup> gefunden wird – allerdings ist bei **1b** kein zusätzliches Zentralatom vorhanden.

Obwohl die polyedrische Struktur in **1b** Wade-ähnliche Bindungsverhältnisse mit einer *präcloso*- oder *nido*-Struktur erwarten lässt,<sup>[13]</sup> ergaben die Rechnungen, dass **1b** gegenüber **1a** deutlich destabilisiert ist ( $+123 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), d.h., hier ist ein metalloider Cluster gegenüber einem polyedrischen energetisch begünstigt.<sup>[14]</sup> Wie bereits bei anderen metalloiden Clustern ( $\text{Al}_7$ ,<sup>[5]</sup>  $\text{Al}_{12}$ ,<sup>[6]</sup>  $\text{Al}_{77}$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{Ga}_{22}$ ,<sup>[15]</sup>) diskutiert wurde, bestätigen also auch die hier präsentierten experimentellen und theoretischen Befunde, dass die Wade-Regeln für die Beschreibung derartiger Bindungsverhältnisse ungeeignet sind.

Um das Verständnis für diese besondere Bindungssituation in **2** und **1** zu vertiefen, haben wir die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebung für die zentralen (**2a**, **1a**) bzw. apikalen Al-Atome (**1b**) berechnet.<sup>[16]</sup> Die erzielten Ergebnisse für **2a** ( $\delta = 652$ ), **1a** ( $\delta = 358$ ) und **1b** ( $\delta = -313$ ) zeigen, dass sich – wie bereits für **2** diskutiert wurde<sup>[5]</sup> – nur in **2a** und **1a**, nicht jedoch im polyedrischen **1b**, die zentralen Al-Atome hinsichtlich ihrer Bindungssituation denen im Aluminiummetall ( $\delta = 1640$ )<sup>[17]</sup> ähnlicher werden.

Die Geometrie der in den metalloiden Clustern partiell vorgebildeten Metallstrukturen wird für **1** in Abbildung 3 verdeutlicht: So kann durch eine 30°-Drehung und eine anschließende Translation die dichteste Packung in der Metallstruktur realisiert werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse haben erneut das große Synthesepotential der  $\text{AlX}/\text{AlR}$ -Lösungen für die in definier-

Abbildung 3. Eine 30°-Drehung des oberen Rings um die  $z$ -Achse – durch die zentralen Al-Atome der beiden Sechsringe des  $\text{Al}_{14}$ -Clusters (**I**) – führt zu einer AA-Stapelung, wie sie in einer hexagonal-primitiven Packung (**II**) vorliegt. Wird der obere Ring in der Papierebene um  $1/4, 1/4, 0$  – bezogen auf die Basisvektoren im Aluminiummetallgitter – verschoben, so gelangt man zu einer AB-Stapelung (**III**), die einen Ausschnitt aus der dichtesten Packung des metallischen Aluminiums bildet.

ter Form schwer zugängliche Substanzklasse der metalloiden Cluster gezeigt, denen für das Verständnis des Mechanismus der Metallbildung eine Schlüsselrolle zukommen dürfte.

### Experimentelles

40 mmol gasförmiges  $\text{AlI}$  werden mit 64 mL Toluol und 16 mL Diethylether nach der in Lit. [1] beschriebenen Methode bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert. 6 mL der ca. 0.30 M dunkelrotbraunen  $\text{AlI} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Lösung werden bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vakuum zur Trockene eingeengt. Nach dem Lösen des Rückstands in 12 mL Toluol wird die erhaltene Lösung wiederum auf 6 mL eingeengt und zu 150 mg donorfreiem  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  gegeben. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 2 d auf  $-25^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach weiteren 2 d bei  $7^\circ\text{C}$  hat sich das Amid gelöst und  $\text{LiI}$  ist ausgefallen, das anschließend in 1 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst wird. Man erwärmt die Lösung 1.5 h auf  $55^\circ\text{C}$  und hält sie anschließend 1 d bei Raumtemperatur. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Temperaturzyklus wird die erwärmte Lösung innerhalb von 3 d langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildet sich durch Disproportionierung von  $\text{Al}^1$ -Spezies metallisches Aluminium. Die filtrierte Lösung wird erneut auf  $55^\circ\text{C}$  erwärmt und langsam abgekühlt. Nach 3 d bei  $7^\circ\text{C}$ , 1 h bei  $-80^\circ\text{C}$ , und mehreren Wochen bei  $7^\circ\text{C}$  kristallisiert **1** in Form dunkelrotbrauner Plättchen, die chemisch und mechanisch sehr labil sind (Ausbeute: ca. 2%).

Eingegangen am 12. November 1999 [Z 14261]

- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [2] a) M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1754; b) A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 813.
- [3] C. Klemp, R. Köppen, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1739.
- [4] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [5] A. Purath, R. Köppen, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [6] A. Purath, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933.
- [7] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 389.
- [8] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Al}_{14}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_6\text{I}_6\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]^-$   $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_4]^+$  ·  $\text{Tol}$ : **1**: STOE-IPDS-, „Image-Plate“-Diffraktometer, 55 kV, 50 mA,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ), Messtemperatur 200(2) K. Kristallabmessungen:  $0.8 \times 0.1 \times 0.1$  mm, monoklin I, Raumgruppe  $P_2/n$  mit  $a = 14.5638(5)$ ,  $b = 37.546(5)$ ,  $c = 23.266(4)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 94.775(7)^\circ$ ,  $V = 12678(1)$   $\text{\AA}^3$  und  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.390 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{Mo}} = 1.720 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{min.}} = 1.93^\circ$ ,  $\theta_{\text{max.}} = 25.99^\circ$ , gemessene Reflexe 78033, davon 24071 unabhängig,  $16967 > 2\sigma(I)$ ,  $5127 > 3\sigma(I)$ , 788 Parameter, Absorptionskorrektur empirisch,  $R_1 = 0.0623$ ,  $wR_2 = 0.1595$ ; max./min. Restelektronendichte  $1.805/-0.968 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Softwarepakete: Shelxs-86, Shelxl-93

- (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-136893“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Die asymmetrische Einheit enthält ein  $[\text{Al}_{14}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_6\text{I}_6]^{2-}$ -Ion, an das über zwei der I-Liganden ein  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]^+$ -Ion koordiniert. Einige der Methylgruppen sind über zwei Lagen fehlgeordnet. Weiterhin wurde noch ein an vier  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküle koordiniertes  $\text{Li}^+$ -Ion sowie ein Toluol-Molekül gefunden, deren Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden konnten. Alle H-Atome wurden berechnet und nach dem Reitermodell verfeinert.
- [9] Ergänzend zur Strukturanalyse konnte die gerade Gesamtelektronenzahl durch das Fehlen eines ESR-Signals bestätigt werden. Die ESR-Messung von kristallinem **1** wurde von Dr. B. Pilawa, Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe, durchgeführt.
- [10] Zum Vergleich seien die Al-Al-Abstände [ $\text{\AA}$ ] folgender ausgewählter Substanzen genannt:  $[\text{Al}_7(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_6]^{2-}$  2.540 (im  $\text{Al}_3(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ -Ring; vgl. Abbildung 2) und 2.737 (Al-Al-Kontakte zum zentralen Al-Atom);<sup>[5]</sup>  $[\text{Al}_{12}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_8]^{2-}$  2.542–2.759;<sup>[6]</sup>  $\text{Al}_{12}(\text{AlBr}_2 \cdot \text{THF})_{10} \cdot 2\text{THF}$  2.526–2.762;<sup>[3]</sup>  $\text{Al}_{\text{Metall}}$  2.860.
- [11] Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem RIDFT-Modul (B-P86-Funktional) des Programmpakets TURBOMOLE mit SV(P)-Basissätzen durchgeführt. a) TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) B-P86-Funktional: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822; c) RIDFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [12] G. Bergman, J. L. T. Waugh, L. Pauling, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 254–259.
- [13] Eine Analyse der MOs von **1b** (allerdings für den vereinfachten Fall einer  $\text{Al}_{14}\text{H}_{12}^{2-}$ -Spezies) ergab, dass die 3s-Elektronen der apikalen Al-Atome an der Bindung des  $\text{Al}_{14}$ -Gerüsts nicht wesentlich beteiligt sind, d.h., dass bei 28 Gerüstelektronen ( $12 \times 2 + 2 \times 1 + 2$ ) eine *präcloso*-Struktur zu erwarten wäre.
- [14] Die MO-Analyse für **1a** ergab, dass diese Stabilisierung gegenüber **1b** durch bindende Wechselwirkung der 3s-Elektronen der zentralen bzw. apikalen Al-Atome mit dem  $\text{Al}_{14}$ -Gerüst herrührt.
- [15] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3581–3584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381–3383.
- [16] Die berechneten  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebungen sind auf die Verschiebung von  $\text{Al}_3\text{H}_4^-$  normiert. Folgende  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebungen wurden für die ligandenträgenden Al-Atome berechnet:  $\delta = 205$  (**2a**), 61 (**1a**), 205 (**1b**). Die Berechnungen wurden mit dem MPSHIFT-Modul des Programmpakets TURBOMOLE mit DFT (B-P86-Funktional) durchgeführt. Die Implementierung unter Benutzung der effizienten TURBOMOLE-Routinen basiert auf der GIAO-Methode (Gauge Invariant Atomic Orbitals). a) GIAO mit DFT: G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606; GIAO mit SCF: M. Haeser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weiss, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455; b) TURBOMOLE: Lit. [10].
- [17] Auch für Al-Partikel im Nanobereich (ca. 3 nm) wurde eine  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebung in diesem Bereich ( $\delta = 1650$ ) gemessen: S. Faber, Dissertation, Saarbrücken, **1996**.