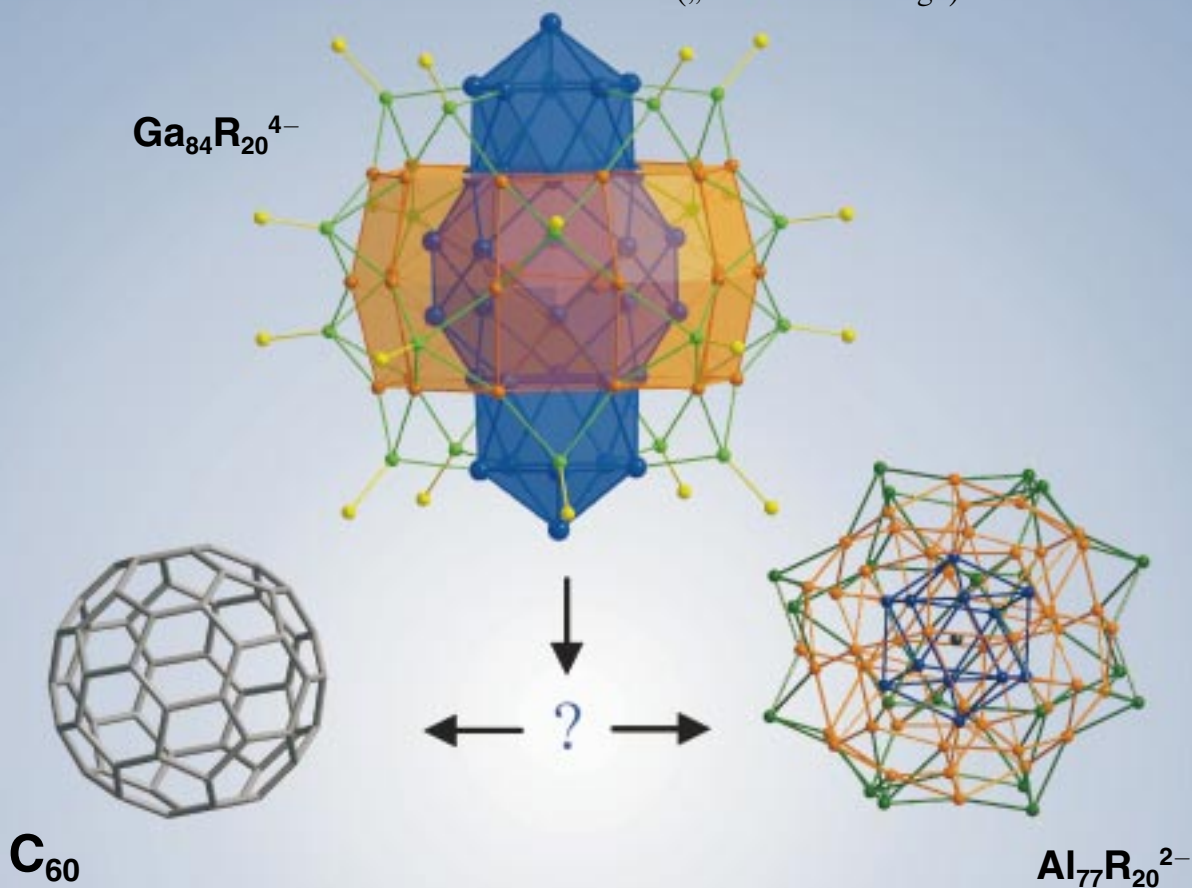


Die unerwartete Struktur eines $\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}^{4-}$ -Clusters ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) ...

- 64 „nackte“ Ga-Atome, die nicht an Liganden gebunden sind und damit einen Rekord im gesamten Clusterbereich darstellen
- eine Ga_2 -Einheit im Zentrum, umgeben von einem zigarrenförmigen Ga_{32} -Körper, wobei die zentrale Ga-Ga-Bindung fast so kurz ist wie die kürzeste bisher beobachtete Ga-Ga-Bindung („Dreifachbindung“)



... weist auf Bindungsverhältnisse hin,

die einzuordnen sind zwischen denen der **polyedrischen Cluster** mit kovalenten Bindungen, wie z.B. der **Fullerene**, und denen der typischen **metalloiden Cluster**, wie z.B. des Pd_{145} - oder des $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$ -Clusters.

Synthese und Struktur eines $\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}^{4-}$ -Clusters – ein Bindeglied zwischen metalloiden Clustern und den Fullerenen?*

Andreas Schnepf und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Anthony J. Downs zum 65. Geburtstag gewidmet

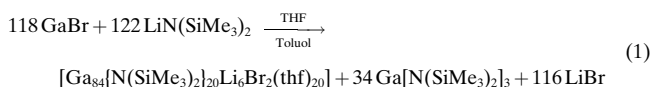
Metalloide Cluster,^[1, 8] d.h. molekulare Metallcluster, in denen die Zahl der direkten Metall-Metall-Kontakte die der Metall-Ligand-Bindungen übersteigt, werden seit vielen Jahren weltweit intensiv untersucht, da sich an derartige Cluster große Erwartungen z.B. im Bereich der molekularen Elektronik knüpfen.^[2] Als prominenteste und am häufigsten eingesetzte Spezies dieser Art ist der Au_{55} -Cluster zu nennen,^[2] obwohl für diesen und für ähnliche, zum Teil größere Pd- und Pt-Cluster bis heute nur Strukturinformationen vorliegen, die auf modernen mikroskopischen Methoden basieren.^[2] Der größte, mit Beugungsmethoden charakterisierte metalloide Edelmetallcluster enthält 59 Pd-Atome,^[3] von denen nur 11 „nackt“ sind, d.h. keine Ligandwechselwirkung eingehen. So war die Strukturaufklärung eines Al_{77} -Clusters mit 57 „nackten“ Al-Atomen in unserer Arbeitsgruppe vor drei Jahren eine Überraschung, die den Fortschritt bei der Synthese dieser Clusterverbindungen gegenüber früheren Verfahren verdeutlicht.^[4] Um die Bildung dieses Al_{77} -Clusters zu verstehen, welcher als Intermediat auf dem Wege von metastabilen, kryochemisch dargestellten Al^{I} -Verbindungen^[5] zum Al-Metall und zu AlR_3 aufzufassen ist, haben wir in den letzten Jahren versucht, unter sehr milden Reaktionsbedingungen weitere Zwischenstufen auf dem Weg zum Al_{77} -Cluster abzufangen. Dabei konnten bei gleichem Liganden $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ allein durch Variation der Reaktions-temperatur die Zahl der Al-Atome pro Cluster verändert und Verbindungen erhalten werden, die 7,^[1] 12,^[6] 14^[7] und schließlich 77 Al-Atome enthalten. In jedem dieser Cluster sind bereits Strukturelemente zu erkennen, die für Aluminium als typisches Metall charakteristisch sind, d.h., diese Cluster sind in der Tat metallähnlich, also metalloide.^[1, 8]

Parallel zu diesen Untersuchungen begannen wir, analoge Ga-Cluster herzustellen, da aufgrund der Vielfalt der Galliummodifikationen – mit zum Teil kovalent gebundenen Baueinheiten,^[9] die an die Bindungsmöglichkeiten von Bor erinnern – andere Strukturen und Bindungsverhältnisse als bei den Al-Clustern zu erwarten sind.

Nachdem uns vor kurzem die Synthese eines Ga_{19} -^[8] und eines Ga_{22} -Clusters^[10] gelungen war und jüngst ein weiterer Ga_{22} -^[11] sowie ein Ga_{26} -Cluster^[12] beschrieben wurden, berichten wir heute über einen Ga_{84} -Cluster mit 64 „nackten“ Ga-Atomen. Dieser löst den Al_{77} -Cluster als größten struk-

turell charakterisierten metalloiden Cluster im gesamten Bereich der Metallatomcluster ab und weist dabei im Vergleich zum Al_{77} -Cluster trotz gleicher Zahl und Art der Liganden eine vollkommen unerwartete Struktur auf.

Die Reaktion einer metastabilen GaBr-Lösung in Toluol/THF (4/1), die durch gemeinsame Kondensation der bei ca. 1000 °C erzeugten GaBr-Moleküle mit dem Lösungsmittelgemisch Toluol/THF erhalten wurde,^[5] mit einer Lösung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ führt nach kurzem Erwärmen auf 55 °C zu schwarzen, im Auflicht metallisch glänzenden Kristallen der Zusammensetzung $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}][\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Li}_2\text{Br}(\text{thf})_6]_2 \cdot 2 \text{ Toluol}$ **1**. Die Reaktion verläuft dabei ausschließlich nach Reaktionsgleichung (1).



Es werden keine anderen als die aufgeführten Produkte gebildet und es entsteht auch kein elementares Gallium. Die Qualität und Größe der Kristalle (bis $1.5 \times 1.5 \times 0.5 \text{ mm}$), die nach Augenschein bis ca. 400 °C thermisch stabil sind, ermöglichen eine besonders genaue Strukturbestimmung und eröffnen den Weg zu zurzeit laufenden physikalischen Untersuchungen. Im Kristall bilden die anionischen Ga_{84} -Einheiten $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{4-}$ **1a** (Abbildung 1) eine leicht verzerrte kubisch dichteste Packung, in der die Tetraederlücken durch $\text{Li}(\text{thf})_4^+$ -Ionen und die Oktaederlücken durch die Dikation $[(\text{thf})_3\text{LiBrLi}(\text{thf})_3]^{2+}$ vollständig besetzt werden.

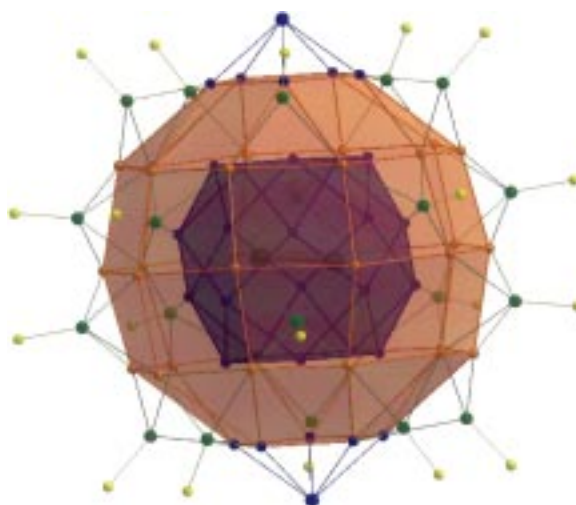


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{4-}$ **1a** in Schalen-darstellung (ohne SiMe_3 -Gruppen).

1a enthält 84 Ga-Atome während in der analogen Ligandenhülle aus 20 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen im entsprechenden Al-Cluster nur 77 Al-Atome Platz finden. Dieser Befund ist bereits bei einer oberflächlichen Betrachtung plausibel, da Ga-Ga-Bindungen z.B. in $\text{R}_2\text{M-MR}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) ca. 4.5 % kürzer als Al-Al-Bindungen sind.^[13] In der schalenartigen Darstellung von **1a** (Abbildung 1), welche analog zu der des Al_{77} -Cluster gewählt wurde, müssen Ga-Ga-Abstände bis zu 368 pm berücksichtigt werden (die

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. A. Schnepf
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit, welche zunächst im September 1999 bei *Nature* eingereicht worden war und seit Januar 2000 in Teilen in öffentlichen Vorträgen vorgestellt worden ist, wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Summe der van-der-Waals-Radien beträgt 380 pm), d. h., bei dieser Darstellung wird eine Ähnlichkeit zum Al_{77} -Cluster nur vorgetäuscht. Der Unterschied zwischen dem Al_{77} -Cluster und **1a** wird besonders beim Vergleich der Koordinationszahlen deutlich: Während für den Al_{77} -Cluster die Koordinationszahlen vom Zentrum nach außen von 12 über 8 auf 6 abnehmen, wird für den Ga_{84} -Cluster im Inneren eine kleine Koordinationszahl von nur 4 beobachtet, die in der nächsten Schale auf 8 ansteigt und weiter außen wieder nach 4 abfällt. Gegenüber dieser schalenartigen Beschreibung wird eine andere Sichtweise den Bindungsverhältnissen des Ga_{84} -Clusters gerechter. Hier steht die Geometrie der 64 „nackten“ Ga-Atome, die in Abbildung 2 wiedergegeben sind, im Mittelpunkt.

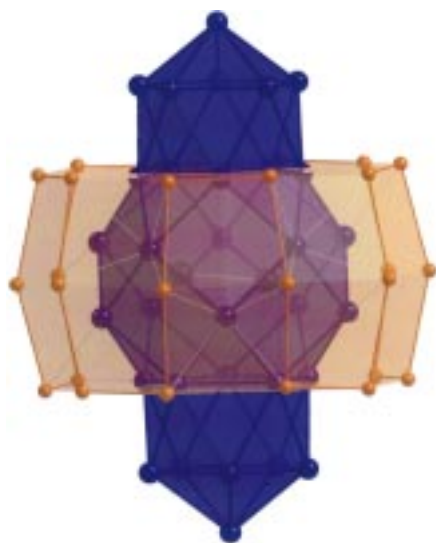


Abbildung 2. Polyederdarstellung der nicht an einen Liganden gebundenen 64 Galliumatome. Ga-Ga-Abstände (min./Mittelwert/max.) innerhalb der schlauchförmigen Ga_{32} -Einheit: 262.8(2)/274.3/288.7(2) Å.

Bemerkenswert sind die zentrale Ga_2 -Gruppe ($d(\text{Ga-Ga}) = 235$ pm), in der die Ga-Ga-Bindung so kurz ist wie bei der so genannten Ga-Ga-Dreifachbindung,^[14] und die blau gezeichnete Schlauch- oder Football-ähnliche Ga_{32} -Einheit, in welcher der mittlere Ga-Ga-Abstand nur 278 pm beträgt. Hier ist die Ga_{20} -Einheit aus Abbildung 1 zusätzlich mit zwei ikosaedrischen Ga_6 -Kappen versehen, die nach dem schematischen Schalenmodell aus Abbildung 1 zwar der orange-farbenen Schale zuzuordnen waren, jedoch wegen der deutlich kürzeren Abstände zur Ga_{20} -Gruppe schlüssiger dieser blau gezeichneten Einheit zuzuordnen sind. Die resultierende Ga_{32} -Einheit wird von weiteren 30 „nackten“ Ga-Atomen umgeben, die sich mäanderförmig mit der Abstandabfolge 273 pm (waagrecht), 293 pm (senkrecht), 293 pm (senkrecht) usw. um die Ga_{32} -Gruppe legen. Dabei bilden diese 30 Ga-Atome drei planare Ga_{10} -Ringe mit allerdings z. T. sehr schwachen Ga-Ga-Bindungen. Diese Anordnung nackter Ga-Atome ist einzigartig im Bereich molekularer Verbindungen.

In den Festkörperstrukturen von elementarem Gallium gibt es demgegenüber mit der Struktur von α -Ga mit der ungewöhnlichen Ga_2 -Hantel ($d(\text{Ga-Ga}) = 245$ pm) und mit der Struktur von δ -Ga mit stark verzerrt ikosaedrischen Ga_{12} -

Einheiten (275–289 pm) strukturelle Beziehungen zu **1a**. Da jedoch die Koordinationszahlen in **1a** durchweg kleiner sind als in den genannten Ga-Elementmodifikationen (wenn man nur Bindungslängen bis 289 pm berücksichtigt), müssen in **1a** deutlich kovalentere Bindungsverhältnisse vorliegen. Diese Betrachtung zeigt, dass **1a** im Bereich der Ga_{32} -Einheiten eine Topologie aufweist, die den mehr kovalenten Bindungsverhältnissen in den Boranen oder den Elementstrukturen von Bor ähnlich ist und die sogar zum Teil darüber hinaus als auf dem Weg zu den Fullerenen befindlich bezeichnet werden kann.^[15] Diese etwas kühn erscheinende Querbeziehung fußt darauf, dass die Ga_{32} -Einheit bis auf die zentrale Ga_2 -Hantel ein Hohlkörper ist, der nach außen nur zu den drei Ga_{10} -Ringen kurze Abstände von 276 pm (Mittelwert) aufweist. In dieses Bild einer vorwiegend kovalenten Partialstruktur der Ga_{32} -Gruppe passt auch die im Zentrum des Ga_{84} -Clusters befindliche Ga_2 -Einheit mit einem besonders kurzen Ga-Ga-Abstand von 235 pm, denn auch bei den Fullerenen wurden in jüngster Zeit endohedrale Spezies mit z. B. Sc_2 -^[16] und noch größeren Einheiten (z. B. Sc_3N ^[17]) synthetisiert. In **1a** liegt jedoch gegenüber den Fullerenen eine nach unserer Kenntnis einmalige Situation im gesamten Bereich molekularer Spezies vor: Ein M_{20} -„Molekül“ befindet sich in einem Käfig aus 20 (bzw. 32) Atomen des gleichen Metalls. Demgegenüber befindet sich bei den genannten endohedralen Fullerenen ein Sc_2 -„Molekül“ in einem C_{84} -Käfig aus Nichtmetallatomen. Es gibt also zahlreiche Strukturmerkmale von **1a**, die auf Analogien zu den Fullerenen hinweisen und zum anderen gibt es Analogien zum Al_{77} -Cluster, sodass **1a** hinsichtlich seiner Struktur wohl zwischen beiden Extremen liegt. Nach dieser Einordnung der Bindungsverhältnisse des Ga_{84} -Clusters zwischen denen des Al_{77} -Clusters und denen der Fullerene soll im Folgenden noch eine Abgrenzung zu den metalloiden Edelmetallclustern vorgenommen werden.

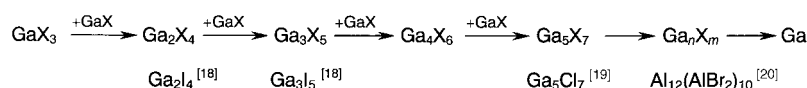
Sowohl die experimentellen Befunde, basierend auf mikroskopischen Methoden, als auch theoretische Betrachtungen für diese metalloide Clustergruppe führen in der Regel zu dem Ergebnis, dass die Geometrie der Metallatome einen Ausschnitt aus dem kristallinen Metall darstellt.

Demgegenüber zeigen bereits unsere Ergebnisse für den schalenartig aufgebauten Al_{77} -Cluster, dass diese Vorstellung sehr kritisch bewertet werden sollte. Offensichtlich spielen die Liganden und deren Bindung an die äußeren Metallatome eine entscheidende Rolle für den Aufbau des Clusters. Im Falle des Al_{77} -Clusters findet man nur für das zentrale Al-Atom die für die dichteste Packung erwartete Koordinationszahl 12, wobei auch hier nicht die ideale antikuboktaedrische Anordnung realisiert ist. Nach außen nehmen die Koordinationszahlen und die Al-Al-Bindungslängen ab, d. h., die Bindungsverhältnisse werden „molekularer“. Diese Sichtweise metalloider, ligandengeschützter Cluster wird auch durch unsere Ergebnisse für **1a** gestützt: Im Zentrum des Clusters liegen Koordinationszahlen und Baueinheiten vor, die typisch sind z. B. für α - und δ -Gallium (Hantel, Ikosaeder), während die außen liegenden Ga-Ga-Bindungen „molekularer“ sind, d. h., Abstände wie in R_2GaGaR_2 - oder Ga_4R_4 -Einheiten aufweisen.

Des Weiteren steht die Bildung kristalliner Verbindungen beim Al_{77} - und beim Ga_{84} -Cluster im Widerspruch zu der

fehlenden Tendenz der Edelmetallclusterverbindungen zur Kristallisation. Dieser Unterschied ist plausibel, da hier die stabilisierende Ligandenhülle durch 2e-2c-Bindungen (AlN bzw. GaN) fest an bestimmte Metallatome gebunden ist. Die Übergangsmetallcluster weisen demgegenüber durch σ -Donor- und π -Acceptor-Bindungen (z. B. CO, PR_3 und SR_2) mit z. T. verbrückenden Eigenschaften eine flexiblere Ligandenhülle auf, wodurch es zu stationären Gleichgewichten kommt, in denen viele energetisch wenig unterschiedliche Spezies vorliegen dürften. Dadurch kann nur selten eine genügend hohe Konzentration an einer einheitlicher Spezies erhalten werden, welche für die Bildung von kristallinen Proben erforderlich ist.

Auch der Bildungsmechanismus der Al- und Ga-Cluster dürfte ein völlig anderer sein. Entscheidend ist hier das Prinzip der Disproportionierung, welche für reaktive Spezies wie z. B. MX ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{Halogen}$ oder organischer Substituent) bei tiefen Temperaturen so langsam verläuft, dass Zwischenstufen abgefangen werden können, bevor sich letztendlich das thermodynamisch stabile Bulk-Metall und die M^{III} -Spezies bilden (z. B. $3\text{MX} \rightarrow 2\text{M}_{\text{fest}} + \text{MX}_3$). Durch sukzessive Insertion der im Überschuss vorliegenden MX-Einheiten und Abspalten von MX_3 (bzw. M_2X_4) kommt es zum Clusterwachstum (Schema 1), welches durch die Wahl der Temperatur, des Donors, des Halogenids und des organischen Restes beeinflusst werden kann.



Schema 1. Wachstum von Ga_nX_m -Clustern ($\text{X} = \text{Halogen}$) durch Insertion von GaX und Eliminierung von GaX_3 - bzw. Ga_2X_4 -Einheiten.

So konnten bei gleicher chemischen Umgebung allein durch Variation der Temperatur entweder ein Al_7 -, ein Al_{12} -, ein Al_{14} - oder ein Al_{77} -Cluster erhalten werden. Der letzte Schritt, die Bildung des Metalls erfolgt erst dann, wenn in der reduzierenden Atmosphäre (MX-Überschuss) eine kritische Clustergröße (z. B. durch Erwärmen der Lösung auf über 100°C) erreicht wird, wobei ein Riesencluster entsteht, dessen Metallkern weitgehend dem Bulk-Material gleicht und welcher ohne größere Bindungsveränderungen in Metall und M^{III} -Spezies disproportionieren kann.^[21]

Unsere hier präsentierten Ergebnisse über einen Ga_{84} -Cluster zeigen, dass derartige Disproportionierungen von reaktiven Spezies auch in Systemen zum Erfolg führen, die nicht im Bereich typischer Metalle liegen und gerade deshalb zu ungewöhnlichen Clusterstrukturen mit weitgehend kovalent gebundenen Einheiten führen. Die schonende Disproportionierung scheint somit ein erfolgreiches Synthesekonzept für vielfältige Clusterverbindungen zu sein. Für solche Verbindungen wie z. B. für die analogen Fulleride^[22] können Besonderheiten z. B. bei der elektrischen Leitfähigkeit erwartet werden. Bereits die Anordnung der Ga_{84} -Einheit im Kristall (Abbildung 3) lässt in dieser Hinsicht interessante Effekte erwarten, da die Ga_{84} -Cluster über die „nackten“ Spitzenatome nur durch jeweils zwei Toluolmoleküle getrennt sind, wodurch „Schläuche“ aus Ga_{84} -Clustern entstehen. In

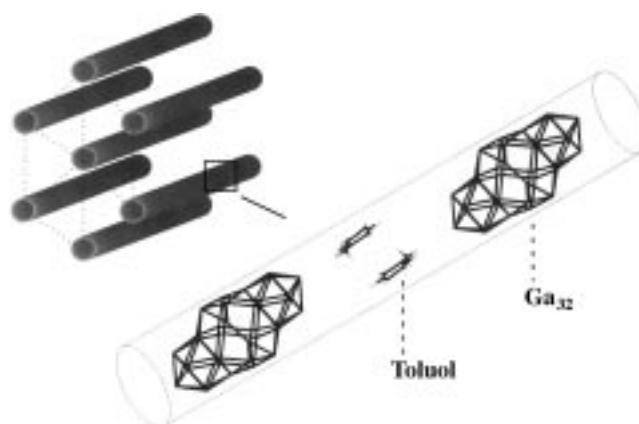


Abbildung 3. Anordnung der Ga_{84} -Cluster im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Ga_{32} -Untereinheiten dargestellt.

der Aufsicht bilden diese „Schläuche“ aus Ga_{84} -Clustern eine verzerrt hexagonale Anordnung von Röhren, die durch die Ligandenhülle voneinander getrennt sind. Nachdem wir bereits die erforderlichen Substanzmengen von **1** in kristalliner Form synthetisiert haben, wird zurzeit mit Leitfähigkeitsmessungen, deren praktische Durchführung aufgrund der Empfindlichkeit der Kristalle jedoch nicht trivial ist, begonnen. Falls sich unsere Hoffnungen auf besondere physikalische Eigenschaften von **1** (z. B. Supraleitung wie bei den Fulleriden) erfüllen, dürfte das Interesse am Ga_{84} -Cluster auch in übergeordneten Bereichen zwischen Chemie, Physik und Materialwissenschaften sprunghaft steigen und weitere Anstrengungen im Synthesebereich dieser metalloiden Cluster stimulieren.

Experimentelles

1.8 g (10 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in 30 mL Toluol vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Suspension werden über eine Stahlkanüle bei -78°C 27 mL einer 0.3 molaren GaBr_3 -Lösung (8.3 mmol) in Toluol/THF (3:1) langsam zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine annähernd schwarze Lösung erhalten wird. Diese wird 20 h auf 55°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man an der Glaswand schwarze, rautenförmige Kristalle von **1** (220 mg, 0.02 mmol, 38 %).

Kristallstrukturdaten von **1**: $[\text{Ga}_{84}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{20}][\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Li}_2\text{Br}(\text{thf})_6]_2 \cdot 2\text{Toluol}$, $M_r = 10892.17$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.4$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 24.724(5)$, $b = 25.849(5)$, $c = 39.019(8)$ Å, $\alpha = 88.95(3)^\circ$, $\beta = 71.65(3)^\circ$, $\gamma = 62.30(3)^\circ$, $V = 20712.5(72)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.746$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.703$ mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 47.88^\circ$, 128094 gemessene Reflexe, 60258 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0832$), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.1454/0.4062), $R_1 = 0.0523$, $wR_2 = 0.1451$. Stoe-IPDS-Diffraktometer (MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), 200 K). Die Struktur von **1** wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: SHELXS und SHELXTL (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-134328“ 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).

Eingegangen am 8. September 2000 [Z15780]

- [1] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [2] a) *Cluster and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**; b) P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [3] N. T. Tran, M. Kawano, D. R. Powell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10986. Eine neue Arbeit über einen Pd₄₅-Cluster konnte nicht berücksichtigt werden, da diese erst nach der Korrektur des Manuskriptes in der VIP-Vorankündigung erschienen ist, N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 4121.
- [4] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [5] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [6] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933.
- [7] H. Köhnlein, G. Stöber, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 799.
- [8] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178.
- [9] U. Häußermann, S. I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1246.
- [10] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381.
- [11] G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127, 2000.
- [12] A. Rodig, G. Linti, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2952.
- [13] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *Organometallics* **1999**, *18*, 584, 94.
- [14] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471; b) R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1095; c) F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795; d) J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6045.
- [15] Weitere, auf den ersten Blick ähnliche Verbindungen, wie z.B. der Fulleran-analoge In₇₄-Cluster in der Zintl-Phase Na₆In₇₇Ni₂ sind grundsätzlich verschieden von den metalloiden Clustern: In derartigen Zintl-Phasen wird^[23] ausgehend von den Metallen durch Reduktion mit elektropositiven Elementen die Metallstruktur aufgebrochen, sodass negativ geladene Clustereinheiten mit negativen mittleren Oxidationszahlen entstehen. Demgegenüber sind die molekularen metalloiden Cluster Intermediate auf dem Weg von monomeren oder oligomeren oxidierten Spezies zu den Metallen, d.h., die mittleren Oxidationsstufen liegen z.B. bei den metalloiden Ga-Clustern zwischen +1 und 0.
- [16] M. Inakuma, E. Yamamoto, T. Kai, C.-R. Wang, T. Tomiyama, H. Shinohara, T. J. S. Dennis, M. Hulmann, M. Krause, H. Kuzmany, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5072.
- [17] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Amstead, *Nature* **1999**, *401*, 55.
- [18] A. Schnepf, C. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111.
- [19] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059.
- [20] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740.
- [21] Bereits die wenigen strukturell von uns untersuchten Al- und Ga-Clusterverbindungen zeigen, dass die Sperrigkeit der Liganden einen Einfluss auf die maximale Clustergröße hat, d.h., bei gleicher Ligandenanzahl führt ein sperriger Ligand zu einem kleineren Metallcluster als ein weniger sperriger Ligand. Indirekt wird dieses Prinzip beim Vergleich des Ga₈₄- mit dem Al₇₇-Cluster deutlich, die durch die gleiche Ligandenhülle umgeben werden (siehe oben). Analoge Schlussfolgerungen in Bezug auf den Einfluss der Liganden können bisher für die metalloiden Edelmetallcluster noch nicht gezogen werden, da über größere Cluster aufgrund fehlender Einkristallstrukturuntersuchungen fast keine detaillierten Strukturinformationen vorliegen.
- [22] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600.
- [23] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 692.

[{Rh(η^5 -Ph₂C₂B₉H₉)(μ_3 -OH)}₄]: ein tetrameres ikosaedrisches Metallacarboran mit einem {Rh₄(OH)₄}-Cubangerüst**

Bruce E. Hodson, David Ellis, Thomas D. McGrath, John J. Monaghan, Georgina M. Rosair und Alan J. Welch*

Um den Mechanismus der Isomerisierung von Metalladi-phenylcarboranen aufzuklären, untersuchen wir derzeit die die durch sterische Überladung induzierte Tieftemperaturisomerisierung derartiger Verbindungen.^[1] Durch Substituenten an den Eckatomen des Clusters kann die Wanderung des jeweiligen Clusteratoms verfolgt werden, da es als gesichert gilt, dass die Clusteratom-Substituenten-Bindung bei tiefen Temperaturen stabil ist, und so der Isomerisierungsprozess vollständig experimentell nachvollzogen werden. Zu Beginn haben wir Platina-,^[2] Molybda-^[3] und Nickeladiphenylcarborane^[4] untersucht und nun begonnen, uns auch mit den entsprechenden Rhodiumverbindungen zu beschäftigen. Wir beschreiben im Folgenden die Isolierung und die Charakterisierung eines neuartigen tetrameren Rhodacarborans.

Bei der Umsetzung von Na₂[7,8-Ph₂-7,8-nido-C₂B₉H₉] (in situ hergestellt aus [HNEt₃][7,8-Ph₂-7,8-nido-C₂B₉H₁₀] und einem Überschuss an NaH in THF unter Rückfluss) mit [{Rh(C₈H₁₂)Cl]₂] in THF entstehen zwei neue Verbindungen, die sich chromatographisch trennen lassen. Das Hauptprodukt ist [1,8-Ph₂-2-(1,2,3- η^3 :5,6- η^2 -C₈H₁₁)-closo-2,1,8-RhC₂B₉H₉] **1**, welches ¹H-NMR- und ¹¹B-NMR-spektroskopisch sowie kristallographisch charakterisiert wurde. Das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von **1** enthält elf statt wie erwartet nur neun Signale zwischen $\delta = +10$ und -15 , d.h. in dem für closo-Metallacarborane üblichen Bereich. Dieser überraschende Befund wurde durch die Analyse der ¹H-, ¹H-¹H-COSY- und ¹H-¹H-NOE-NMR-Spektren aufgeklärt, welche eindeutig zeigten, dass **1** in Form der beiden Konformere **1a** und **1b** vorliegt (Schema 1), welche sich in der Anordnung des η^3 : η^2 -C₈H₁₁-Rings relativ zum Carborankäfig unterscheiden. Leider kann nicht festgestellt werden, welches der beiden Konformere die Hauptkomponente in Lösung ist. Sämtliche Versuche, mit einer Vielzahl verschiedener Eluenten **1a** und **1b** dünn-schichtchromatographisch voneinander zu trennen, schlugen fehl.

Der kristallographisch bestimmten Struktur von **1** (Abbildung 1)^[5] zufolge ist eine Tieftemperaturisomerisierung auf-

[*] Prof. A. J. Welch, B. E. Hodson, Dr. D. Ellis, Dr. T. D. McGrath, Dr. G. M. Rosair
Department of Chemistry
Heriot-Watt University
Edinburgh EH144AS (Großbritannien)
Fax: (+44) 131-451-3180
E-mail: a.j.welch@hw.ac.uk

Prof. J. J. Monaghan
Department of Chemistry
University of Edinburgh (Großbritannien)

[**] Steric Effects in Heteroboranes, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Leverhulme Trust und von der Heriot-Watt University unterstützt. Wir danken Dr. A. F. S. Boyd und A. Taylor für ihre technische Unterstützung. – 26. Mitteilung: D. Ellis, G. M. Rosair, S. Robertson, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 1399.