

Abbildung 3. Struktur des *p*-Nitrobenzoyl-Derivats von **2f** im Kristall.

deutigen experimentellen Beweis für die Bildung des *cis*-Isomers (Tabelle 1) und bestätigt somit auch die Modeling-Rechnungen für das *tert*-Butylderivat **2e**. Die *trans*-Selektivität der PaHNL lässt sich bisher nicht erklären, da die Struktur dieses Enzyms erst in Ansätzen bekannt ist.^[15]

Eingegangen am 26. November 2001 [Z18279]

- [1] a) V. Prelog, *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 119–130; b) H. Dutler, M. J. Coon, A. Kull, A. Vogel, G. Waldvogel, V. Prelog, *Eur. J. Biochem.* **1971**, 22, 203–212; c) J. Rétey, J. A. Robinson, *Stereospecificity in Organic Chemistry and Enzymology*, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, S. 73–82.
- [2] a) J. M. H. Graves, A. Clark, H. J. Ringold, *Biochemistry* **1965**, 4, 2655–2671; b) J. B. Jones in *Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry, Part I* (Hrsg.: J. B. Jones, C. J. Sih, D. Perlman), Wiley, New York, **1976**, S. 15–18.
- [3] a) S. Al-Karadaghi, E. S. Cedergren-Zeppezauer, S. Hövmöller, K. Petratos, H. Terry, K. S. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. D* **1994**, 50, 793–807; b) S. Ramaswamy, H. Eklund, B. V. Plapp, *Biochemistry* **1994**, 33, 5230–5237; c) J. Benach, S. Atrian, R. González-Duarte, R. Ladenstein, *J. Mol. Biol.* **1999**, 289, 335–355.
- [4] H. Lauble, S. Förster, B. Miehl, H. Wajant, F. Effenberger, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2001**, 57, 194–200.
- [5] a) F. Effenberger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1609–1619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1555–1564; b) F. Effenberger in *Stereoselective Biocatalysis* (Hrsg.: R. N. Patel), Marcel Dekker, New York, **2000**, S. 321–342.
- [6] a) M. Schmidt, H. Griengl, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 200, 193–226; b) R. J. H. Gregory, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3649–3682.
- [7] R. Fischer, B. W. Krüger, H.-J. Santel, M. Dollinger, U. Wachendorff-Neumann, C. Erdelen (Bayer AG), Ger. Offen. DE 4337853, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 32947p].
- [8] a) R. D. Desai, R. F. Hunter, G. Khan, G. S. Saharia, *J. Chem. Soc.* **1936**, 416–419; b) G. A. Kraus, K. Frazier, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4820–4825.
- [9] L. Munday, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1413–1416.
- [10] a) R. W. Freerksen, D. S. Watt, *Synth. Commun.* **1976**, 6, 447–451; b) H. Ohno, A. Mori, S. Inoue, *Chem. Lett.* **1993**, 375–378.
- [11] M. Mousseron, J.-M. Kamenka, M. R. Darvich, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 208–211.

- [12] H. Lauble, B. Miehl, S. Förster, H. Wajant, F. Effenberger, *Protein Sci.* **2001**, 10, 1015–1022.
- [13] a) J. M. A. Baas, B. van de Graaf, A. van Veen, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1980**, 99, 228–233; b) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Interscience, New York, **1965**, S. 436–443.
- [14] CCDC-174989 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] I. Dreveny, K. Gruber, A. Glieder, A. Thompson, C. Kratky, *Structure (Cambridge)* **2001**, 9, 803–815.

[Ga₂₂{N(SiMe₃)₂]₁₀}]²⁻: eine metalloide Clusterverbindung mit einer Variation des Ga₂₂-Gerüsts**

Andreas Schnepf,* Gregor Stöber und
Hansgeorg Schnöckel*

Professor Walter Siebert zum 65. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren hat sich die Chemie niedervalenter Aluminium- und Galliumverbindungen, die eine große Vielfalt von Al- oder Ga-Gerüsten aufweisen, schnell entwickelt.^[1–4] Innerhalb einer kurzen Zeitspanne wurden sowohl zwei Al₂₂-Cluster^[5, 6] als auch drei Ga₂₂-Cluster^[7–9] mit unterschiedlichen Synthesemethoden hergestellt. Bei den Al₂₂-Clustern ist in einzigartiger Weise ein ikosaedrisches Al₁₂-Gerüst über Al-Al-Bindungen mit zehn AlX₂-Resten (X = Cl, Br) verbunden, und die Spitzen des Al₁₂-Ikosaeders sind mit Donormolekülen wie THF abgesättigt. Dagegen weisen sämtliche Ga₂₂-Cluster ein Gerüst von 14 „nackten“ Ga-Atomen auf, wobei ein zentrales Ga-Atom von 13 Ga-Atomen in einer modifiziert kuboktaedrischen Form umgeben ist. Die acht äußeren ligandenträgenden Ga-Atome befinden sich über den acht Vierecksflächen des modifizierten Kuboktaeders. Die Stabilität dieser neutralen [Ga₂₂R₈]-Cluster **1** wurde zum einen auf den Jellium-Zustand im Ga₂₂⁸⁺-Kation (58 Elektronen)^[7] und zum anderen auf die der Ga-(III)-Hochdruckmodifikation ähnliche Anordnung der Ga-Atome zurückgeführt.^[9] Wir beschreiben hier die Herstellung und Struktur von [Ga₂₂{N(SiMe₃)₂]₁₀}]²⁻[Li₄Br₂ · 10 THF]²⁺, einer Verbindung mit [Ga₂₂R₁₀]²⁻-Clustern **2**, bei denen die mittlere Oxidationszahl der Ga-Atome derjenigen in **1** entspricht: +0.36. Umso erstaunlicher sind deshalb die völlig unterschiedlichen Strukturen der beiden Ga₂₂-Gerüste in den Clustertypen **1** und **2**.

[*] Dr. A. Schnepf, Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. G. Stöber
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: schnepf@ao2.uni-karlsruhe.de
hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Zur Herstellung von $2\text{-[Li}_4\text{Br}_2 \cdot 10\text{ THF}]^{2+}$ wird eine GaBr-Lösung^[3, 10] in Toluol/THF bei -78°C mit in Toluol gelöstem $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.25 Äquiv.) zur Reaktion gebracht. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließendem 20-stündigem Erwärmen auf 55°C bilden sich in der Lösung Kristalle der $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}$ -Clusterverbindung **3**.^[11] Nach dem Einengen der Lösung und der Extraktion mit Pentan werden aus dem dunkelbraunen Pentanextrakt zunächst farblose Kristalle von $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ erhalten.^[12] Nach dem Abtrennen dieser Kristalle fallen innerhalb einiger Wochen schwarze Kristalle der Zusammensetzung $2\text{-[Li}_4\text{Br}_2 \cdot 10\text{ THF}]^{2+}$ aus der Lösung aus.

Die Röntgenstrukturanalyse der schwarzen Kristalle ergab, dass 22 Ga-Atome in **2** ein unerwartetes Metallatomgerüst bilden: Ein zentrales Ga-Atom wird von elf Ga-Atomen mit einem mittleren Abstand von 293.0 pm umgeben (Abbildung 1 a). Diese zwölf Ga-Atome werden wiederum von zehn

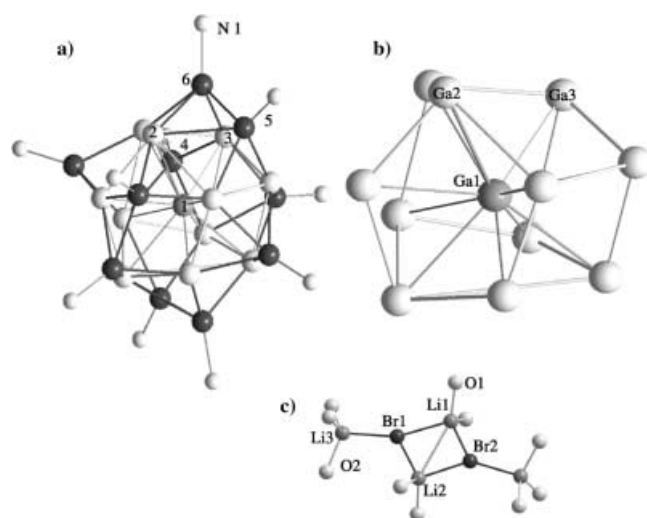


Abbildung 1. $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}\text{-[Li}_4\text{Br}_2 \cdot 10\text{ THF}]^{2+}$: a) Kristallstruktur von **2**. Für eine bessere Übersicht sind von den $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden nur die an die Ga-Atome gebundenen N-Atome gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga1-Ga2 297.3, Ga1-Ga3 299.4, Ga2-Ga3 399.7, Ga1-Ga5 380.1, Ga1-Ga4 367.9, Ga3-Ga5 369.5, Ga3-Ga6 256.9, Ga5-Ga6 264.0, Ga4-Ga6 452.0, Ga1-N1 194.9. b) Zentrale Ga₁₂-Einheit aus **2**. c) $[\text{Li}_4\text{Br}_2 \cdot 10\text{ THF}]^{2+}$: Von den THF-Donormolekülen sind nur die O-Atome gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Br1-Li1 254.7, Br1-Li2 252.5, Br1-Li3 249.1, Li1-Li2 326.9, Li1-O1 190.8, Li3-O2 193.2; Br1-Li1-Br2 96.7.

$[\text{GaN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Einheiten umgeben (Abbildung 1 b), wobei der mittlere Abstand zu dem jeweils nächsten Ga-Atom des Ga₁₂-Gerüsts 265.8 pm beträgt. Als mittlerer Abstand zwischen den ligandentragenden Ga-Atomen und dem zentralen Ga-Atom werden 382.3 pm ermittelt. Die Ga-N-Abstände (mittlerer Ga-N-Abstand = 192.45 pm) unterscheiden sich kaum von denen anderer Ga-N-Cluster (z. B. werden in **3** Ga-N-Abstände von 192.5 pm ermittelt).^[11] Die Struktur des $[\text{Li}_4\text{Br}_2 \cdot 10\text{ THF}]^{2+}$ -Ions ist in Abbildung 1 c wiedergegeben. Im Kristall ordnen sich die $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}$ -Ionen verzerrt hexagonal-primitiv an, und die Kationen besetzen die trigonal-prismatisch angeordneten Lücken.

Die unterschiedliche Anordnung von 22 Ga-Atomen in **1** und **2** (Abbildung 2) bei gleicher mittlerer Oxidationszahl der

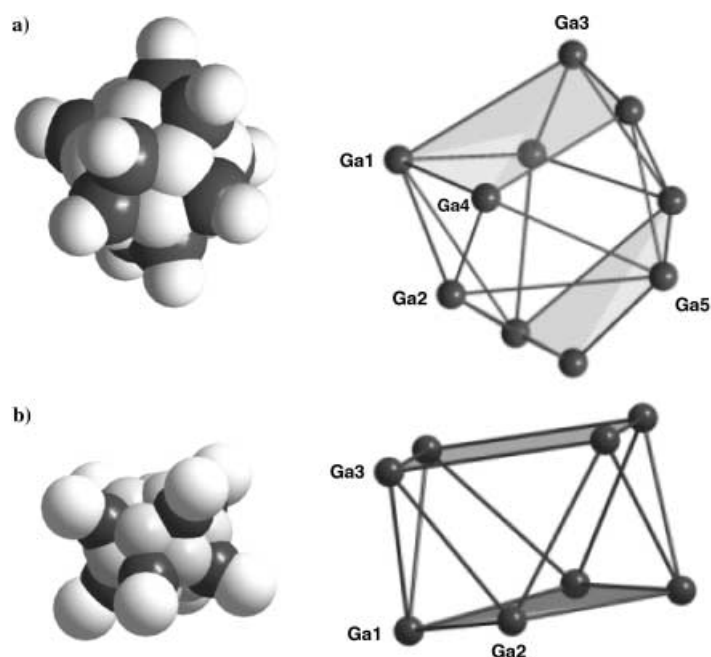
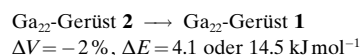


Abbildung 2. Kalottenmodelle und Kugel-Stab-Darstellungen der ligandentragenden Ga-Atome der Ga₂₂-Cluster. a) **2** und b) **1**. In den Kalottenmodellen sind nur die direkt an die äußeren, schwarz gezeichneten zehn oder acht Ga-Atome gebundenen Atome angegeben (d. h. die weiß gezeichneten N-Atome bei **2** und Si-Atome bei **1**). Um in den Kugel-Stab-Darstellungen die räumliche Anordnung zu verdeutlichen, sind jeweils zwei Ga₄-Flächen hervorgehoben. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **2**: Ga4-Ga5 493.4, Ga1-Ga2 493.4, Ga2-Ga4 272.1, Ga1-Ga3 510.1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **1**: Ga1-Ga2 478.3, Ga1-Ga3 487.0, Ga2-Ga3 457.2.

Ga-Atome von +0.36 gibt zu folgenden Überlegungen Anlass: Werden an Verbindungen von Typ **1** zwei zusätzliche R-Reste gebunden, so führen die zusätzlichen Bindungen offensichtlich zu einer Stabilisierung des Clusters. Durch die auf den Cluster übertragene Ladung erfolgt eine weitere Stabilisierung der Clustereinheit im Kristallverband durch den Zuwachs an Gitterenergie. Da die Stabilisierung mit einer kompletten Umhüllung des Ga₂₂-Gerüsts durch zehn Liganden verbunden ist, ist **2** als Endprodukt eines anderen Reaktionswegs zur Bildung von **3** anzusehen. Diese Stabilisierung von **2** ist möglich, da der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Ligand weniger sperrig als die bei **1** verwendeten Liganden ist ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$,^[7] $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$,^[8] $\text{Si}(\text{Bu})_3$ ^[9]). Auf diese Weise wird in **2** eine dichtere Oberflächenpackung mit zehn Ga-Atomen als in **1** mit acht Ga-Atomen erreicht (Abbildung 2), sodass sich im Modell von **2** die Kalotten der ligandentragenden Ga-Atome durchdringen, während sie in **1** getrennt vorliegen.

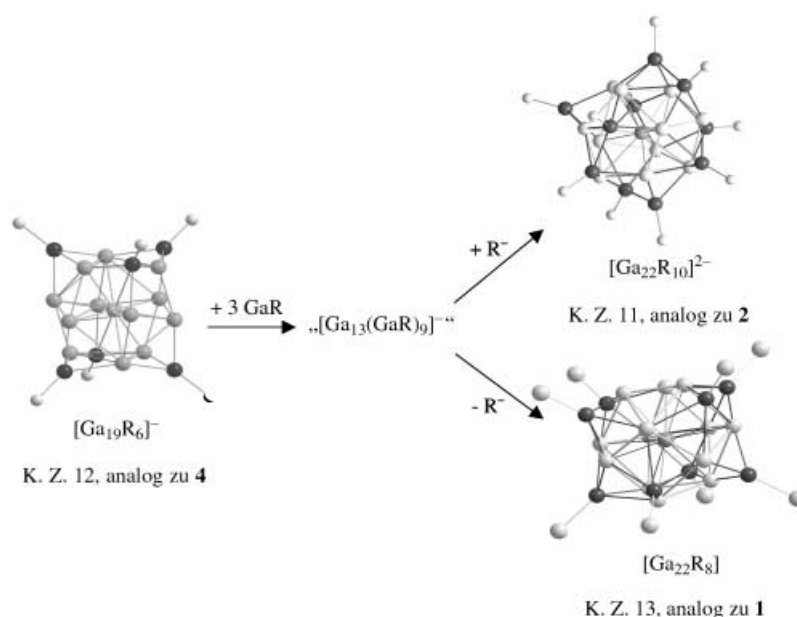
Anhand von **1** und **2** können erstmals die Gesamtpackungsdichten zweier strukturell unterschiedlicher metallolider Cluster mit der gleichen Anzahl an Metallatomen miteinander verglichen werden. Hierzu wurden Einzelpunkt-SCF-Rechnungen (SCF = selbstkonsistentes Feld) durchgeführt.^[13] Für die experimentell bestimmte Topologie der Ga-Atome in **1** und **2** wurden Volumina ermittelt, die sich je nach vorgegebener Ladung, 0 oder +8, unterscheiden.^[14] Unabhängig von der vorgegebenen Ladung weist **2** jedoch im Ga₂₂-Gerüst ein um 2 % größeres Volumen als **1** auf. Der geringe, aber signifikante Unterschied der Volumina, der durch die

Anordnung und die Abstände der acht oder zehn ligandenträgenden Ga-Atome bestimmt wird, ist auch in Abbildung 2 deutlich zu erkennen. Dieser Volumenunterschied dürfte überwiegend auf die Koordinationszahl des zentralen Ga-Atoms zurückzuführen sein, die bei **1** mit 13 um zwei größer ist als die bei **2** mit 11. Da bei **1** eine ähnliche Topologie wie in der Hochdruckmodifikation Ga-(III) ((4 + 8)-Koordinationszahl) vorliegt,^[9] ergibt sich bei **2** eine Koordinationssphäre für das zentrale Ga-Atom, die zwischen denen von Ga-(III) und β -Ga ((2 + 6)-Koordinationszahl) liegt.^[9] Da die makroskopische Volumenvergrößerung von Ga-(III) zu β -Ga etwa 5 % beträgt,^[9] weist die zwischen **1** und **2** ermittelte Volumenveränderung tatsächlich darauf hin, dass sich **2** hinsichtlich der Topologie zwischen Ga-(III) und β -Ga befindet.^[15] Um die Ähnlichkeit zwischen dem Phasenübergang von Ga-(III) zu β -Ga mit den unterschiedlichen Packungen des Ga₂₂-Gerüsts bei **1** und **2** aufzuzeigen, haben wir versucht, dem Volumenschwund beim Übergang von **2** nach **1** einen Energiebetrag zuzuordnen. Einzelpunkt-SCF-Rechnungen^[13] für die jeweiligen Ga₂₂-Gerüste weisen bei unterschiedlich vorgegebenen Ladungszuordnungen erhebliche Differenzen auf. So ergeben sich für die Ladungen +8 und ± 0 Energieunterschiede von 14.5 bzw. 4.1 kJ mol⁻¹, d. h., das Ga₂₂-Gerüst von **2** ist stabiler als das von **1** [Gl. (1)].



Die beim Übergang von **2** nach **1** auftretenden Volumen- und Energiedifferenzen können demnach in einer ersten Näherung als Phasenänderung von Ga₂₂-Einheiten – bei klassischen Molekülen sollte man von Isomeren sprechen – interpretiert werden. Es konnte mehrfach gezeigt werden,^[16] dass Gallium in der hypothetischen Topologie der kubisch-dichten Packung, also ähnlich der (4 + 8)-Koordinationszahl in Ga-(III), eine um wenige kJ höhere Energie aufweist als in β -Ga.^[17] **1** (analog zu Ga-(III)) ist also „echten“ Metallen ähnlicher als **2** (analog zu β -Ga). Um diese größere Ähnlichkeit von **1** mit „echten“ Metallen auch in elektronischer Hinsicht deutlich zu machen, haben wir für die jeweiligen Ga₂₂-Gerüste von **1** und **2** (Ga₂₂⁸⁺) die Verschiebungen der ⁷¹Ga-NMR-Signale der zentralen Ga-Atome berechnet.^[18] In Analogie zu ähnlichen Berechnungen bei metalloiden Al-Clustern^[19] stützt die größere Tieffeldverschiebung der Signale von **1** ($\delta = -718$) gegenüber denen von **2** ($\delta = -794$) die Interpretation,^[20] dass bei **1** neben der topologischen und energetischen Betrachtung auch in elektronischer Hinsicht eine größere Ähnlichkeit zu den „echten“ Metallen besteht als bei **2**.

Die größere Sperrigkeit der Liganden Si(SiMe₃)₃,^[7] Ge(SiMe₃)₃,^[8] SiR₃^[9] bezogen auf N(SiMe₂)₂, die für die beiden unterschiedlichen Ga₂₂-Anordnungen bei den metalloiden Clustern **1** und **2** verantwortlich ist, wird auch durch die in Schema 1 aufgezeigte Relation deutlich: Im [Ga₁₃(GaR)₉]²⁻-



Schema 1. Einfluss der Ligandensperrigkeit auf die Gestalt des Ga_n-Cluster-Kerns: Ausgehend von einer zu **4** analogen [Ga₁₉R₆]²⁻-Spezies bildet sich durch Addition von 3 (GaR)-Resten eine hypothetische [Ga₁₃(GaR)₉]²⁻-Spezies, welche sich nach Eliminierung (sperriger Rest) oder Addition (weniger sperriger Rest) je eines R⁻-Liganden zu einem zu **1** oder **2** analogen Cluster stabilisiert. Die Angabe der Koordinationszahlen (K.Z.) bezieht sich hierbei auf die zentralen Ga-Atome.

Cluster **4** mit C(SiMe₃)₃-Liganden hat das zentrale Ga-Atom die Koordinationszahl 12.^[10] Durch eine Clustervergrößerung mit drei (GaR)-Resten wird eine hypothetische [Ga₁₃(GaR)₉]²⁻-Verbindung gebildet. Diese stabilisiert sich bei sperrigen Liganden durch Abspalten und bei weniger sperrigen Liganden durch Hinzufügen eines R⁻-Restes zu [Ga₂₂R₈]- oder [Ga₂₂R₁₀]²⁻-Einheiten, wobei die Koordinationszahl der zentralen Ga-Atome von 12 auf 13 erhöht (analog zu **1**) oder von 12 auf 11 (analog zu **2**) erniedrigt wird.

Experimentelles

1.8 g (10 mmol) LiN(SiMe₃)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 M GaBr-Lösung (8.3 mmol) in Toluol/THF (3:1) langsam zugegeben. Das Gemisch wird anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei man eine annähernd schwarze Lösung erhält. Diese Lösung wird 20 h auf 55°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man an der Glaswand schwarze, rautenförmige Kristalle von [Ga₈₄{N(SiMe₃)₂}₂₀][Li(thf)₄][Li₂Br(thf)₆]₂ · 2 Toluol (220 mg, 0.02 mmol). Nach dem Abtrennen der Kristalle wird die Lösung eingeeengt, und der Rückstand wird mit Pentan extrahiert. Beim Einengen des Pentanextraktes fallen zunächst farblose Kristalle der Verbindung Ga[N(SiMe₃)₂]₃ aus (1.45 g, 2.8 mmol). Nach weiterem Einengen des Pentanextraktes erhält man nach mehreren Wochen schwarze Kristalle von 2-[Li₄Br₂ · 10 THF]²⁺ (10 mg, 0.0025 mmol). Kristallstrukturdaten: $M_r = 4046.40$, Kristallabmessungen $0.5 \times 0.5 \times 0.2$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/c$, $a = 16.1376(9)$, $b = 34.7635(15)$, $c = 32.704(2)$ Å, $\beta = 91.616(7)^\circ$, $V = 18339.8(18)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.465 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 3.779 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 85740 gemessene Reflexe, 23667 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0890$), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission = 0.1041/0.3439), $R_1 = 0.0597$, $wR_2 = 0.1438$, Stoe-IPDS-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, 200 K. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxtl (G.M.Sheldrick, Universität Göttingen). CCDC 175035 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei

folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 3. Dezember 2001 [Z18324]

- [1] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 47, 235.
- [2] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1386.
- [3] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129.
- [4] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206, 285.
- [5] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1740.
- [6] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stöber, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9099.
- [7] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3381.
- [8] G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.
- [9] A. Donchev, A. Schnepf, G. Stöber, E. Baum, H. Schnöckel, T. Blank, N. Wiberg, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3348.
- [10] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9178.
- [11] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 711.
- [12] P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhland-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power, *Organometallics*, **1994**, 13, 2792.
- [13] Die Molekülvolumina wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 durch SCF-Rechnungen mit einem 3-21G*-Basissatz ermittelt. Hierzu wurden Einzelpunkt-Rechnungen basierend auf den experimentell bestimmten Geometrien des Ga₂₂-Cluster-Gerüsts durchgeführt. Nach dem IPCM-Ansatz wurde eine Hülle gleicher Elektronendichten ($4 \times 10^{-3} \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) um die Ga₂₂-Einheiten gelegt. Die erhaltenen Molekülvolumina dienen als Grundlage für die im Text geführte Diskussion. a) IPCM: J. B. Foresmann, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16098; b) Gaussian 98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2001**.
- [14] Z. B. Ga₂₂-Gerüst von **2**: 622 Å³ (0), 550 Å³ (+8).
- [15] Eine Erhöhung der Koordinationszahl beim Übergang vom kristallinen zum flüssigen Gallium ist auch für das anormale Schmelzverhalten dieses Elementes ($\Delta V = -3.3\%$) verantwortlich.^[21]
- [16] H. G. v. Schnering, R. Nesper, *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 870; U. Häußermann, S. Simak, I. Abrikosov, S. Lidin, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 904; X. G. Gong, G. Chiarotti, M. Parrinello, E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 14277.
- [17] Auch ein Bezug auf den Schmelzvorgang von elementarem Ga scheint plausibel, da hier das Schrumpfen des Atomvolumens mit einer Erhöhung der Koordinationszahl in der Schmelze verbunden ist, in der die Ga-Atome angenähert hexagonal-dicht gepackt sind.^[21] In der Schmelze deutet die Topologie der Ga-Atome also auf eine Ähnlichkeit zu „echten“ Metallen hin.
- [18] Die ⁷¹Ga-NMR-Signal-Verschiebungen wurden zunächst auf die berechnete Verschiebung von GaCp bezogen und anschließend in Beziehung zum normalen Standard ([Ga(H₂O)₆]³⁺) gesetzt. Hierfür wurden DFT-Rechnungen mit dem MPSHIFT-Modul des Programmpaketes TURBOMOLE (BP-86-Funktional) durchgeführt: TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; b) BP-

86-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; d) DFT-Rechnungen mit dem GIAO-Modul: G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 606; SCF-Rechnungen mit dem GIAO-Modul: M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weiss, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, 83, 455.

- [19] H. Köhnlein, G. Stöber, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 799.
- [20] Da bei neutralen Ga₂₂-Einheiten von **1** der Triplettzustand etwas günstiger ist (der Energieunterschied zwischen **2** und **1** liegt im Rahmen der Genauigkeit der Rechnungsergebnisse), wurden auch für die neutralen Einheiten von **1** (Triplett) und von **2** (Singulett) die entsprechenden ⁷¹Ga-NMR-Signal-Verschiebungen berechnet: $\delta = -491$ bei **1**, $\delta = -632$ bei **2**.
- [21] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Bd. 36, VCH, Berlin, **1936**, S. 18ff.

Zwiebelförmige Kohlenstoffe als Katalysatoren in der Styrolsynthese durch oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol

Nicolas Keller, Nadezhda I. Maksimova, Vladimir V. Roddatis, Michael Schur, Gerhard Mestl,* Yuri V. Butenko, Vladimir L. Kuznetsov und Robert Schlögl*

Seit der Entdeckung der Fullerene 1985^[1] erfährt die Chemie sp²-hybridisierter nanostrukturierter Kohlenstoffe sowohl aus grundsätzlichen Überlegungen als auch wegen potentieller Anwendungen zunehmendes Interesse. Eine Vielzahl verwandter Materialien wie Riesenfullerene, Nanoröhren, Nanokugeln, Nanokegel, Nanobündel oder zwiebel-förmige Kohlenstoffe (OLCs, onion-like carbons) wurde synthetisiert.^[2] Ihre einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften sollten neue Anwendungen ermöglichen, etwa in den Bereichen Nano-Engineering und -elektronik, für optoelektronische Sensoren, dreidimensionale Kompositmaterialien, Mikrofilter, magnetische Materialien und in der Katalyse.^[3] Die Forschung zu OLCs beschränkt sich zurzeit auf eine Weiterentwicklung der Synthesemethoden und Untersuchung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften.^[4] Wegen ihrer nahezu perfekten graphitischen und trotzdem gespannten Strukturen könnten diese Materialien aus geschlossenen kugelförmigen Kohlenstoffschalen katalytische Eigenschaften aufweisen.

[*] Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. N. Keller, N. I. Maksimova, Dr. V. V. Roddatis, Dr. M. Schur
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4401
E-mail: schloegl@fhi-berlin.mpg.de.
Dr. Y. V. Butenko, Dr. V. L. Kuznetsov
Boreskov Institute of Catalysis
Lavrentieva 5, 630090 Novosibirsk (Russland)
Dr. G. Mestl
Nano Scape AG
Frankfurter Ring 195A, 80809 München (Deutschland)