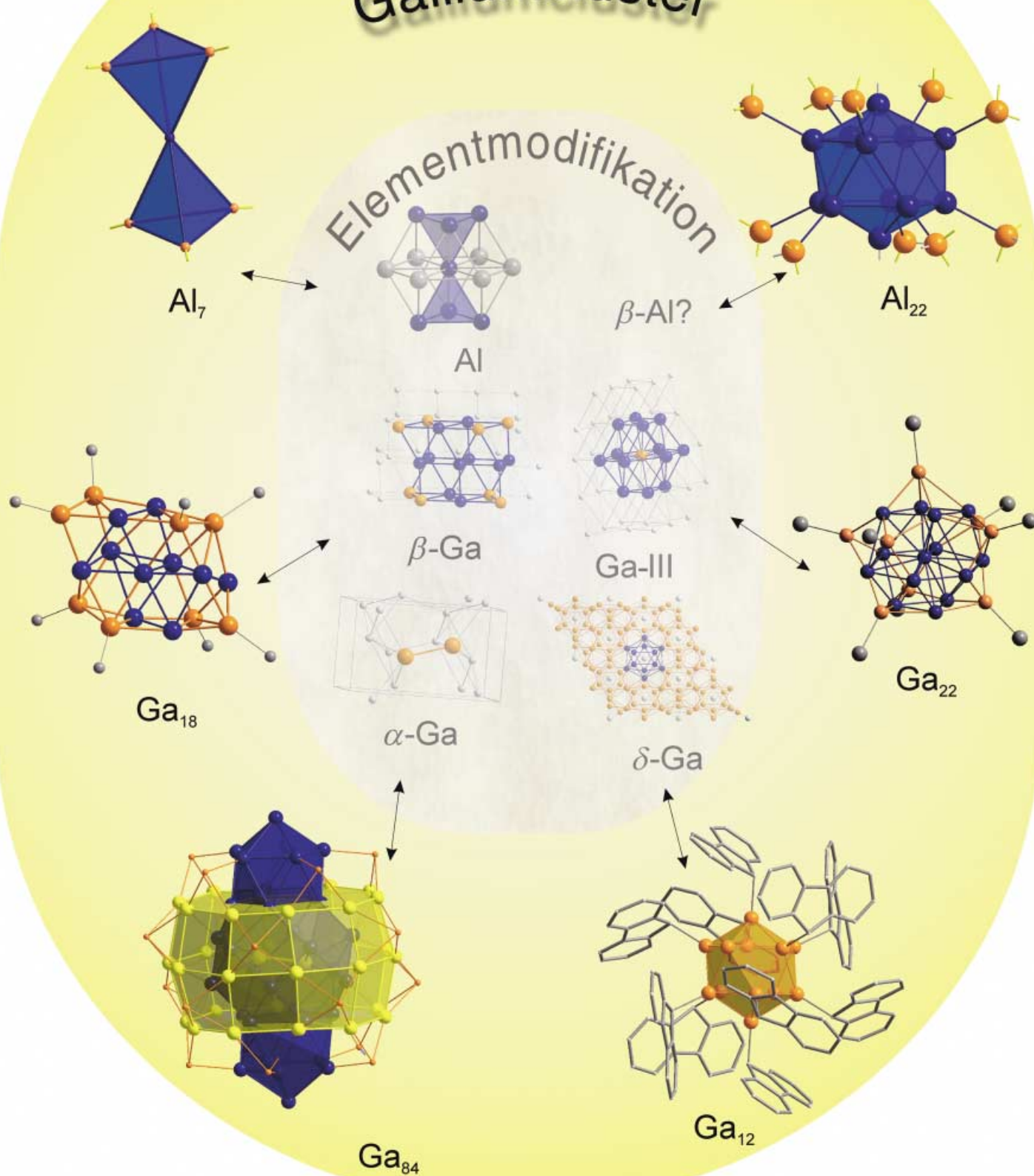


Metalloide Aluminium- und Galliumcluster



Metalloide Aluminium- und Galliumcluster: Elementmodifikationen im molekularen Maßstab?

Andreas Schnepf und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Dieter Fenske zum 60. Geburtstag gewidmet

Die technisch wichtigen Elemente Aluminium und Gallium weisen als Nachbarn im Periodensystem in den meisten ihrer Verbindungen starke Ähnlichkeiten auf. Dagegen gibt es gravierende Unterschiede zwischen den Strukturen der beiden Elementformen: Aluminium hat als typisches Metall eine dichtgepackte Struktur, für Gallium findet man hingegen sieben Modifikationen mit vielfältigen molekularen Verknüfungsprinzipien. Unterschiede zwischen molekularen Al- und Ga-Verbindungen sind folglich immer dann zu erwarten, wenn wie in den Elementformen viele Metall-Metall-Bindungen geknüpft werden. Für die Synthese solcher Clusterverbindungen haben wir folgendes Synthesprinzip entwickelt: Ausgehend von gasförmigen Monohalogeniden bei ca. 1000 °C werden metastabile Lösungen erzeugt, aus denen sich letztendlich durch eine Disproportionierung bei Raumtemperatur die Elemente abscheiden. Auf dem Weg zu den Elementen lassen sich durch eine geeignete Wahl der Liganden (Schutzgruppen) molekulare Al- und Ga-Clusterverbindungen erhalten, in denen ein Kern aus Al- bzw. Ga-Atomen durch eine Ligandenhülle vor einer Weiterreaktion geschützt wird. Da die Anordnung der Atome in solchen Clustern derjenigen in den Elementen entspricht, haben wir diese Cluster als

metalloid oder elementoid bezeichnet. Im Sinne des εἶδος-Begriffs sind die Atomanordnungen in metalloiden Clustern gewissermaßen das „Urbild“ oder „Ideal“ der Atomanordnung der Elemente im molekularen Maßstab. Die größten Cluster dieser Art enthalten 77 Al- oder 84 Ga-Atome bei Durchmessern von bis zu zwei Nanometern. Sie halten hinsichtlich des „nackten“ Metallatomkerns den Größenweltrekord unter den strukturell untersuchten metalloiden Clustern.

Stichwörter: Aluminium • Clusterverbindungen • Gallium • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Strukturaufklärung

1. Einleitung

Vielatomige nackte Metallcluster werden zunehmend mit anspruchsvollen physikalischen und quantenchemischen Methoden untersucht,^[1, 2] da ihren Eigenschaften im Übergangsbereich zwischen Molekül- und Festkörperchemie eine besondere Rolle etwa in der Nanotechnologie zufällt.^[2] Das Interesse an der Struktur solcher Cluster wird in anschaulicher Form durch das 102 Meter hohe Atomium in Brüssel symbolisiert, das einem 150-milliardenfach vergrößerten Fe₉-Ausschnitt aus der Struktur von festem Eisen nachempfunden ist (Abbildung 1).

Offenbar gingen die Schöpfer des Atomiums davon aus, dass ein Fe₉-Molekül die gleiche Struktur hat wie ein entsprechender Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von



Abbildung 1. Brüsseler Atomium.

Eisen, denn sie bezeichneten ihr Bauwerk als Fe₉-Atom-molekül. Nach unserer Kenntnis gibt es bislang jedoch keinen experimentellen Beleg für einen molekularen Fe₉-Cluster mit einer solchen Struktur. Um dennoch Informationen über die

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

Anordnung von Metallatomen in mehratomigen Clustern zu erhalten, beschäftigen sich Chemiker seit Jahren mit der Synthese von ligandengeschützten Metallatomclustern und dem Vergleich ihrer Strukturen und Eigenschaften mit denen des entsprechenden Metalls.^[2]

Wir haben solche Cluster, die neben ligandentragenden auch ausschließlich an andere Metallatome gebundene, nackte Metallatome enthalten, als *metalloid* bezeichnet,^[3] um im Sinne des εἶδος-Begriffs auszudrücken, dass in der Struktur dieser Cluster das „Urbild“ der Festkörperstruktur zu erkennen ist. Die ursprüngliche Eingrenzung des Begriffs *metalloid* als „metallähnlich“ im Hinblick auf bestimmte makroskopische Eigenschaften (etwa den metallischen Glanz) z. B. bei den Elementen Silicium und Germanium ist damit bei den metalloiden Clustern um eine strukturelle Ebene, die erst durch die Kristallstrukturanalyse zugänglich wurde, erweitert worden.

Metalloide Cluster enthalten in der Regel mehr direkte Metall-Metall-Kontakte als Metall-Ligand-Bindungen. Sie bilden eine Untergruppe der umfangreichen Gruppe der Metallatomcluster, die nach der Definition von Cotton^[4] auch Nichtmetallatome im Clusterkern enthalten können. Bis vor wenigen Jahren waren ausschließlich metalloide Cluster edler Übergangsmetalle bekannt. Diese sind relativ unproblematisch zu handhaben und können z. B. in wässriger Lösung eingesetzt werden. Der Prototyp dieser Familie ist der Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$,^[5] für den leider keine experimentellen Strukturdaten existieren, da bislang keine geeigneten Kristalle erhalten wurden.

Einige Beispiele der zu ihrer Zeit größten strukturell untersuchten metalloiden Edelmetallcluster enthalten sechs nackte Pt-Atome ($\text{Pt}_6\text{Ni}_{38}\text{CO}_{48}\text{H}^{5-}$),^[6] elf nackte Pd-Atome ($\text{Pd}_{59}(\text{CO})_{32}(\text{PMe}_3)_{21}$)^[7] oder 55 nackte Pd-Atome ($\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PET}_3)_{30}$) (Abbildung 2).^[8] Es war daher sehr

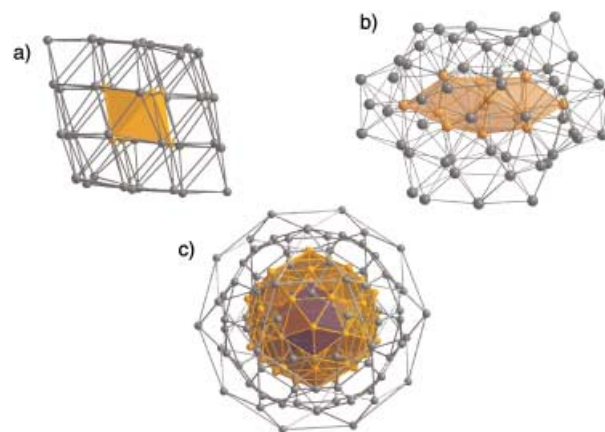


Abbildung 2. Molekülstrukturen der metalloiden Edelmetallcluster $[\text{Pt}_6\text{Ni}_{38}(\text{CO})_{48}\text{H}]^{5-}$ (a), $[\text{Pd}_{59}(\text{CO})_{32}(\text{PMe}_3)_{21}]$ (b) und $[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PET}_3)_{30}]$ (c). Die nackten Metallatome sind farblich hervorgehoben.

überraschend, als Ende der neunziger Jahre in unserer Arbeitsgruppe der metalloide Cluster $[\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{2-}$ mit 57 nackten Aluminiumatomen hergestellt und strukturell aufgeklärt werden konnte (Abbildung 3),^[9] insbesondere deshalb, weil die Synthese der ersten molekularen Verbindung mit einer Zweielektronen-Zweizentren(2e2c)-Al-Al-Bindung ($[\text{Al}_2\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$; Abbildung 4) erst 1988 gelungen war.^[10] Hierbei und zur Synthese zahlreicher anderer, meist kleinerer Aluminium- und Galliumclusterverbindungen wurden fast ausschließlich klassische Verfahren^[11–14] wie Enthalogenierungen ($\text{RMX}_2 + \text{Na}$) oder Reaktionen mit aus einer Ultraschallbehandlung resultierendem „GaI“^[15] angewendet, die hier nur am Rande erwähnt sein sollen.

Wir entwickelten eine Synthesevariante, bei der die bei ca. 1000 °C hergestellten gasförmigen Monohalogenide in metastabilen Lösungen bei –78 °C isoliert werden.^[16, 17] Aus-

Hansgeorg Schnöckel, geboren in Marienburg, Westpreußen, studierte an der Universität Münster Chemie und promovierte unter der Anleitung von H. J. Becher 1970 mit einer Arbeit über spektroskopische Untersuchungen an borhaltigen Molekülen. Anschließend beschäftigte er sich im Rahmen seiner Habilitation (1981) mit Matrixuntersuchungen an reaktiven Hochtemperaturmolekülen. 1987 wurde er Professor an der Universität Münster, 1989 folgte er einem Ruf auf eine Professur am Institut für Anorganische Chemie der Universität München. Seit 1993 ist er Professor für Analytische Chemie an der Universität Karlsruhe. Seine Forschungsinteressen, die sich ursprünglich auf spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen reaktiver Moleküle konzentrierten, verlagerten sich in den letzten Jahren auf die Synthesechemie von Aluminium- und Gallium(t)-Halogeniden und neuerdings auf die Herstellung metalloider Al- und Ga-Clusterverbindungen. Die Synthese solcher Clustereinheiten mit Abmessungen bis in den Nanometerbereich und die Untersuchungen zur geometrischen und elektronischen Struktur mit experimentellen und quantenchemischen Methoden stehen seit kurzem im Zentrum der Forschungsaktivitäten. Ziel ist es dabei, dem Verständnis von Aufbau und Abbau metalloider Cluster als Intermediate auf dem Weg vom Metallatom zum dreidimensionalen Festkörper näher zu kommen.



H. Schnöckel



A. Schnepf

Andreas Schnepf, geboren 1968 in Karlsruhe, studierte an der Universität Karlsruhe und promovierte dort 2000 unter der Anleitung von H. Schnöckel mit einer Arbeit über Polyeder und metalloide Cluster des Galliums. Er beschäftigt sich derzeit an der Universität Karlsruhe mit subvalenten Verbindungen der 4. Hauptgruppe.

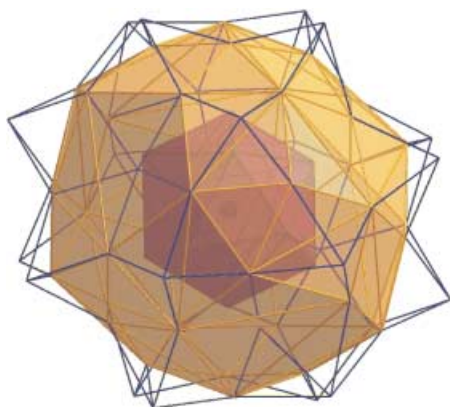


Abbildung 3. Schalenförmige Darstellung der Anordnung der 77 Al-Atome (1 + 12 (rot) + 44 (gelb) + 20 (blau)) im metalloiden Cluster $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$.

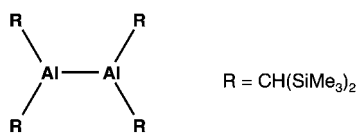


Abbildung 4. Schematische Darstellung des ersten Diallans.

gehend von diesen Monohalogeniden gelangt man durch Substitution der Halogenatome durch sperrige Reste und durch eine parallel verlaufende Disproportionierung (z. B. $3 \text{AlCl} \rightarrow 2 \text{Al} + \text{AlCl}_3$) zu größeren Al- und Ga-Clustern. Analog zum oben erwähnten Al_{77} -Cluster gelang uns so in jüngster Zeit die Herstellung weiterer metalloider Aluminium- und Galliumcluster mit Durchmessern im Nanometerbereich. Die Struktur dieser Cluster spiegelt meist die der Metalle in ihren Elementformen wider, oder sie kann als Hinweis auf bisher noch nicht gefundene Elementmodifikationen gedeutet werden.^[16b,c, 23]

2. Herstellung metastabiler Aluminium- und Galliummonohalogenidlösungen

2.1. Prinzip und Experiment

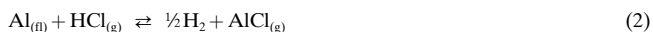
Die Gleichgewichtslage zwischen flüssigem Metall und den gasförmigen Mono- und Trihalogeniden soll exemplarisch für Aluminium erläutert werden [Gl. (1)].



Für Gallium sind die Verhältnisse ähnlich; allerdings liegen für entsprechende Verhältnisse des Partialdrucks von Mono- zu Trihalogenid die erforderlichen Reaktionstemperaturen ca. 100 K tiefer.

Generell wird die Gleichgewichtslage dieser endothermen Reaktion aufgrund der Entropiezunahme mit steigender Temperatur und mit fallendem Gesamtdruck zugunsten des gasförmigen Monohalogenids verschoben.^[18] Auf der Reaktion (1) beruht der bereits von Klemm et al. und später von Schäfer beschriebene Aluminiumtransport in Gegenwart von AlCl_3 .^[19] Dabei sind nur die thermodynamischen Daten der

Mono- und Trihalogenide und des geschmolzenen Metalls für das Partialdruckverhalten der gasförmigen Komponenten maßgeblich, d. h., es spielt keine Rolle, welches Halogenierungsmittel in einer „vorgelagerten“ Reaktion eingesetzt wird. Der einfachen Handhabbarkeit wegen und um einen kontinuierlichen Strom an gasförmigem AlX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zu erreichen, haben wir das entsprechende Halogenwasserstoffgas (z. B. HCl) bei ca. 1000°C über Aluminium geleitet [Gl. (2)].



Unter diesen Bedingungen (ca. 10^{-1} mbar Gesamtdruck) liegt z. B. für das Chloridsystem ein mehr als 20-facher Überschuss an AlCl gegenüber AlCl_3 vor.

Um die Reaktionsfähigkeit von molekularem Monohalogenid zu untersuchen, führten wir zahlreiche Matrixisolationsexperimente durch, mit denen gezeigt wurde, dass AlX-Spezies in festem Argon bevorzugt oligomerisieren. So wurde für dimere Spezies aus spektroskopischen Daten eine ringförmige D_{2h} -Struktur abgeleitet.^[20, 16a] Neben der Oligomerisierung soll im Folgenden von den Matrixuntersuchungen nur die „älteste“ und „jüngste“ Reaktion exemplarisch erwähnt sein.

Bereits 1978 konnten wir zeigen, dass sich mit HCl das erste dreifach koordinierte Aluminiumhydridhalogenid HAICl_2 bildet,^[21] und vor kurzem gelang es, die Reaktion von AlF (für die Bildung bei ca. 1000°C wurde statt HF der besseren Handhabbarkeit wegen CF_3H über flüssiges Al bei 1000°C geleitet) mit O_2 in festem Argon aufzuklären.^[22] Neben einem FAIO_2 -Peroxid mit C_{2v} -Symmetrie bildet sich dabei auf ungewöhnliche Weise eine $\text{FAI}(\text{O}_2)_2$ -Spezies mit einer leicht verzerrten C_{2v} -Symmetrie. Die Bildung derartiger Verbindungen ($\text{FAI}(\text{O}_2)_2$ liegt im Triplett-Grundzustand vor!) ist ein Hinweis darauf, dass ähnliche Spezies auch Primärprodukte bei der Oberflächenoxidation von Aluminium sein könnten.

Aufgrund der positiven Erfahrungen mit Matrixexperimenten begannen wir Ende der achtziger Jahre, die Monohalogenide für Synthesezwecke im Grammmaßstab herzustellen.^[17] Obwohl die experimentelle Verwirklichung dieser Idee bereits mehrfach beschrieben ist,^[16, 23] soll sie hier zumindest angerissen werden, da gerade dieses Experiment die Basis für die in diesem Aufsatz behandelte Chemie bildet. Die erforderliche Cokondensationsapparatur ist in Abbildung 5 wiedergegeben: Im Zentrum eines ca. 30 Liter fassenden Vakuumsystems befindet sich der Hochtemperaturreaktor, in dem sich in mehreren Graphitkammern bei ca. 1000°C flüssiges Aluminium befindet. Durch die Reaktionskammern wird ein Halogenwasserstoffgasstrom geleitet, wobei die Durchflussmenge anhand des Druckabfalls in einem Vorratsgefäß gemessen wird. In zwei Stunden werden so etwa 40 mmol AlX erzeugt. Die gasförmigen AlX-Moleküle werden nach dem Austritt aus dem Reaktor ohne weitere Stöße an den gekühlten Außenwänden des Rezipienten bei -196°C kondensiert. Um die Aggregation der AlX-Spezies zu vermeiden, die beim Erwärmen ab bereits -100°C zur Disproportionierung, d. h. zur Rückreaktion nach Gleichung (1) und damit zur Bildung von Al-Metall führt, muss zusammen mit den Monohalogenidmolekülen ein Überschuss eines geeig-

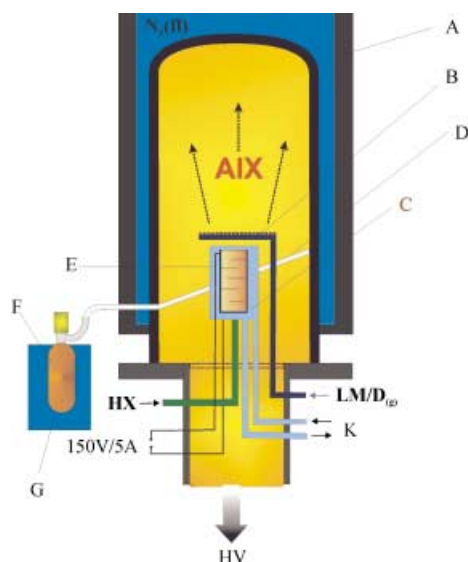


Abbildung 5. Schema der Cokondensationsapparatur: A = Edelstahl-glocke (30 L), B = Lösungsmittel-einlass (LM/D), C = Al in Graphitzelle mit Widerstandsheizung, D = Ablaufrinne, E = Kühlschild, F = Schlenk-Gefäß, G = Dewar-Gefäß mit Trockeneis (-78°C), K = Kühlwasser, HX = Halogenwasserstoffgas, HV = Hochvakuum.

neten Lösungsmittels kondensiert werden. Wir verwenden meist Toluol, dem in variierenden Anteilen eine Donorkomponente (z. B. NEt_3 , Et_2O , THF) zugefügt ist. Beim Schmelzen des festen Lösungsmittelgemisches bei ca. -100°C erhält man meist dunkelrote Lösungen von Monohalogenid, das je nach verwendetem Halogenid und in Abhängigkeit vom verwendeten Donor und seiner Konzentration im Temperaturbereich von -40 bis $+50^{\circ}\text{C}$ nach Gleichung (1) zum Metall und dem entsprechenden Trihalogenid disproportioniert. Die metastabilen AlX- und GaX-Lösungen bilden den Startpunkt der im Folgenden beschriebenen Chemie.

2.2. Vorzüge und Grenzen der verwendeten AlX-/GaX-Synthesemethode

Die Grenzen der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Synthesemethode sind durch die Verfügbarkeit und die Möglichkeiten einer Feinmechanikwerkstatt gesteckt, da es gilt, eine Hochvakuumapparatur aus Edelstahl zu fertigen, in die zahlreiche Vakuumteile sowie Hoch- und Tieftemperaturkomponenten integriert werden müssen. Die Optimierung der von uns verwendeten Anlage hat Jahre gedauert, und aufgrund neuer Erfahrungen bei fast jedem Experiment gibt es ständige Verbesserungen technischer Natur. Trotz der meist apparaturbedingten Anfälligkeiten und Schwächen einer solchen Anlage gibt es vielfältige Vorteile gegenüber klassischen Verfahren:

- Die Herstellung der subvalenten Halogenide – z. B. der ringförmigen Al_4X_4 ^[24] und Ga_8X_8 -Verbindungen (Abbildung 6),^[25] die direkt aus den Primärlösungen resultieren und bei denen es sich um die ersten strukturell untersuchten Al^{I} - bzw. Ga^{I} -Halogenide handelte – ist nur mit dieser Methode möglich. Gleiches gilt für die ersten Aluminiumsubhalogenide mit polyedrischem Al-Gerüst $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{Cl}$,^[26] Br ^[27]), die in Abschnitt 3.2 im Detail beschrieben sind. Andere Halogenide und partiell substi-

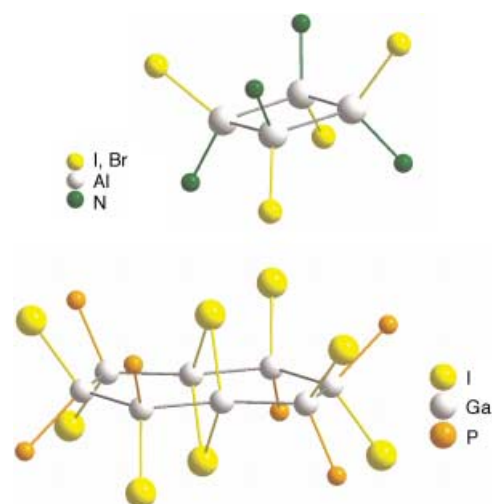


Abbildung 6. Molekülstrukturen der binären Halogenide $\text{Al}_4\text{X}_4 \cdot 4\text{NEt}_3$ (oben; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) und $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot (\text{PEt}_3)_6$ (unten). Von den Donormolekülen sind nur die direkt an die Metallatome gebundenen Atome abgebildet.

tuerte Halogenidverbindungen sind Gegenstand einer jüngst erschienenen Übersicht.^[28]

- Während bei der klassischen Reduktion von z. B. RGaX_2 -Verbindungen mit Reduktionsmitteln wie Alkalimetallen meist Temperaturen von 50 bis 110°C benötigt werden und deshalb nur solche GaR-Spezies zugänglich sind, die kinetisch stabile Ga-R-Bindungen bilden (z. B. GaCp^* ; $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$),^[29] sind metastabile GaX-Lösungen so reaktiv, dass nahezu jede Metathese-reaktion (z. B. mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$) bereits bei Temperaturen ab -78°C verläuft. Auf diese Weise können daher auch nichtsubstituierte Verbindungen wie $\text{GaCp}^{[30]}$ und $\text{AlCp}^{[31]}$ in Lösung bei tiefen Temperaturen erhalten werden.
- Durch die bereits bei milden Bedingungen verlaufende Disproportionierung können metalloide Al- und Ga-Cluster erhalten werden, die mit steigender Reaktionstemperatur eine zunehmende Zahl nackter Al- bzw. Ga-Atome enthalten. In der Galliumchemie spielt dabei die Einführung des Trisylrestes $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ eine wichtige Rolle. Uhl et al. erhielten mit klassischen Enthalogenierungsmethoden die erste tetraedrische Ga_4R_4 -Verbindung ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$).^[11] Uns gelang ausgehend von einer GaBr-Lösung in Toluol/THF bei tiefen Temperaturen die Herstellung einer Ga_8 -Verbindung,^[32] in der tetraedrische Ga_4R_3 -Gruppen über eine Ga_2 -Einheit (d. h. zwei nackte Ga-Atome) verbunden sind (siehe Abbildung 19). Bei Raumtemperatur liefert die gleiche Reaktion einen Ga_{19}R_6 -Cluster,^[3] der 13 nackte Ga-Atome enthält (siehe Abbildung 27), d. h., die Disproportionierung ist hier schon weiter auf dem Wege zum Metall fortgeschritten. Beide Verbindungen sind in Abschnitt 4.3.3 bzw. 4.4.3 ausführlich beschrieben.

3. Aluminiumcluster

3.1. Metalloide Aluminiumverbindungen

Nachdem Uhl die erste Verbindung mit einer 2e2c-Al-Al-Bindung^[10] und wir mit AlCp^* ^[33] die erste Organo- Al^{I} -

Verbindung synthetisiert hatten, galt es, metalloide Aluminiumclusterverbindungen mit möglichst vielen nackten Al-Atomen zu synthetisieren. Als besonders nützlich erwies sich dabei die Einführung des $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden, in dessen Gegenwart die Substitution der Halogenatome ($\text{AlX} + \text{LiR} \rightarrow \text{LiX} + \text{AlR}$) und die Disproportionierung der AlX-Spezies ($3 \text{ AlX} \rightarrow 2 \text{ Al} + \text{AlX}_3$) im gleichen Temperaturbereich verlaufen. Bei Systemen, die bevorzugt durch Substitution reagieren, muss mit der Bildung oligomerer AlR-Spezies wie $(\text{AlCp}^*)_4$ gerechnet werden, wohingegen bei einer erschwerten Substitution oder bei Fehlen eines geeigneten Substituenten die Bildung von Aluminiummetall durch Disproportionierung der AlX-Spezies beobachtet wird.

Im Folgenden sollen ausschließlich solche metalloide Aluminiumcluster vorgestellt werden, die „nach außen“ durch $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden geschützt sind, also einen nackten Al_n -Kern haben, der von $\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen umgeben ist, die die für III/V-Verbindungen typische starke $2e2c\text{-Al-N}$ -Bindung enthalten.

Die Größe des Al_n -Clusterkerns wird durch die Reaktivität der AlX-Lösung bezüglich der Disproportionierung bestimmt, d. h., bei vorgegebenem Halogenid kann der Cluster durch Temperaturerhöhung vergrößert werden. Beispielsweise wächst der Cluster ausgehend von einer AlCl -Lösung von $[\text{Al}_7\text{R}_6]^-$ **1**^[34] bei -7°C über $[\text{Al}_{12}\text{R}_6]^-$ **2**^[35] bei Raumtemperatur bis zu $[\text{Al}_{69}\text{R}_{18}]^{3-}$ **4**^[36] beim kurzen Erwärmen auf 60°C . Aus einer weniger reaktiven AlI -Lösung erhält man bei Raumtemperatur einen partiell substituierten Al_{14} -Cluster **3**^[37] und beim kurzen Erwärmen auf 60°C den in der Einleitung erwähnten Cluster $[\text{Al}_{77}\text{R}_{20}]^{2-}$ **5**.^[9] Die Clusterverbindungen **1–5** sind äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luft, zum Teil entzündeten sie sich sogar spontan beim kurzen Kontakt mit der Atmosphäre. Ihre Handhabung ist daher für sämtliche physikalische Messungen (siehe Abschnitt 4.4.6) problematisch. In diesem Punkt unterscheiden sie sich drastisch von den metalloiden Edelmetallclustern wie den Au_{55} -^[5] und Pd_{145} -Spezies,^[8] die meist in wässriger Lösung und an der Luft gehandhabt werden können. Dieser Unterschied kommt nicht unerwartet, findet er doch seine Entsprechung in der unterschiedlichen Reaktivität von edlen und unedlen Metallen.

Die metalloiden Al-Cluster **1–5** bilden ein Al_n -Clustergestüt, das sich als verzerrter Ausschnitt aus der Struktur von festem Aluminium beschreiben lässt. Die Struktur des Al_n -Gerüsts in **1–5** ist in Abbildung 7a–e wiedergegeben. Der Abstand der Mittelpunkte der jeweils am weitesten entfernten Al-Atome wächst in der Reihenfolge Abbildung 7a \rightarrow e von 5.46 \AA bis 13.35 \AA an, und es erscheint daher plausibel, diese Cluster als molekulare, nanostrukturierte Elementmodifikationen einzustufen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 8 für **1** und **2** die topologische Beziehung zur Struktur von festem Aluminium dargestellt.^[38] Eine weitere Gemeinsamkeit mit metallischem Aluminium ist der metallische Glanz der Kristalle von **4** und **5**. Für die „felgenartige“ Struktur der Al_{14} -Verbindung **3** kann der Bezug zum Metall durch eine 30° -Verdrehung der beiden zentrierten Al_6 -Ringe und eine anschließende Verschiebung der Sechsringe gegeneinander hergestellt werden. Die ebenfalls denkbare Bildung eines Al_{14} -Polyeders mit D_{6d} -Struktur durch Auslenkung der

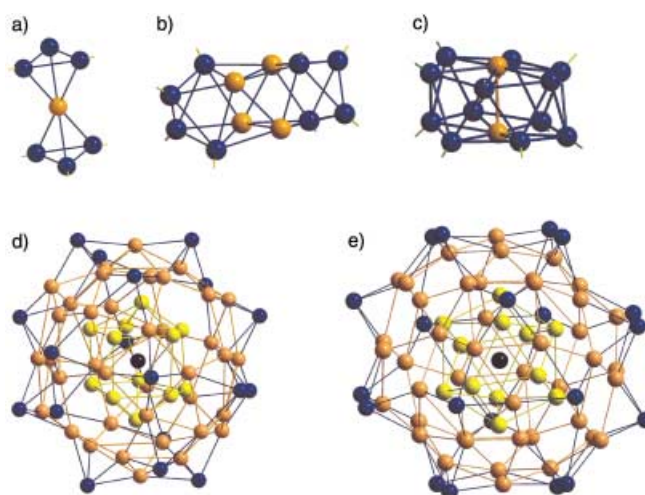


Abbildung 7. Anordnung der Al-Atome in den metalloiden Aluminiumclustern $[\text{Al}_7\text{R}_6]^-$ **1** (a), $[\text{Al}_{12}\text{R}_6]^-$ **2** (b), $[\text{Al}_{14}\text{R}_6\text{I}_6]^{2-}$ **3** (c), $[\text{Al}_{69}\text{R}_{18}]^{3-}$ **4** (d) und $[\text{Al}_{77}\text{R}_{20}]^{2-}$ **5** (e). $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

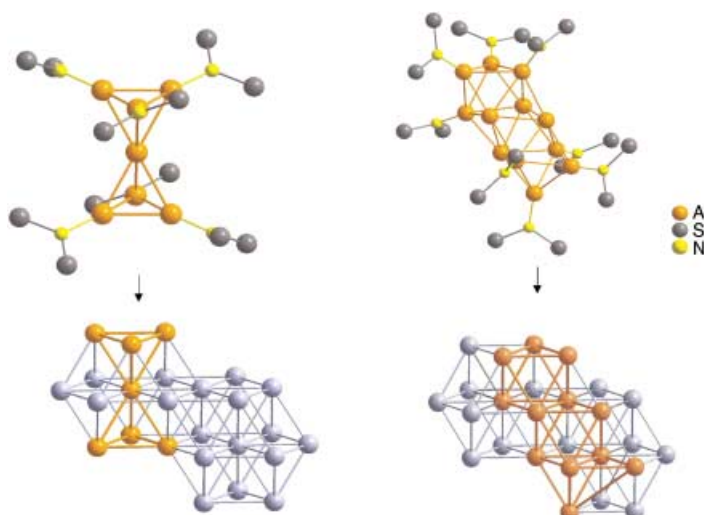


Abbildung 8. Molekülstrukturen der metalloiden Aluminiumcluster $[\text{Al}_7\text{R}_6]^-$ **1** (links) und $[\text{Al}_{12}\text{R}_6]^-$ **2** (rechts) und die entsprechenden Ausschnitte aus der Festkörperstruktur von elementarem Aluminium. $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

nackten Zentralatome ist nach quantenchemischen Rechnungen energetisch ungünstig, d. h., die beobachtete metalloide Struktur ist hier gegenüber einer nach Wade^[67] erwarteten polyedrischen Struktur bevorzugt.^[39]

Das Prinzip und die Bedeutung metalloider Cluster für das Verständnis der Metallbildung wird anhand der beiden größten Al-Cluster **4** und **5** (Abbildung 7d, e) deutlich, die mit 69 bzw. 77 Al-Atomen und 18 bzw. 20 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Resten ungefähr gleich groß sind. In beiden Fällen ist ein zentrales Al-Atom von zwölf nächsten Nachbarn umgeben. Trotz der Ähnlichkeit der beiden Cluster – die Koordinationszahl der Al-Atome nimmt von innen nach außen ab, der mittlere Al-Al-Abstand wird von innen nach außen kleiner, d. h., die Al-Al-Bindungen sind von innen nach außen stärker lokalisiert, sprich „molekularer“ – unterscheidet sich die Koordinationssphäre der zentralen Al-Atome signifikant: So kann der Al_{13} -Kern des Al_{69} -Clusters **4** als verzerrt D_{5h} -artig beschrieben

werden (eine solche Struktur wird oft als dekaedrisch bezeichnet^[40]), während das zentrale Al-Atom im Al_{77} -Cluster **5** eine ikosaedrische Koordinationssphäre hat, die in Richtung auf ein Kuboktaeder verzerrt ist (Abbildung 9). Wir

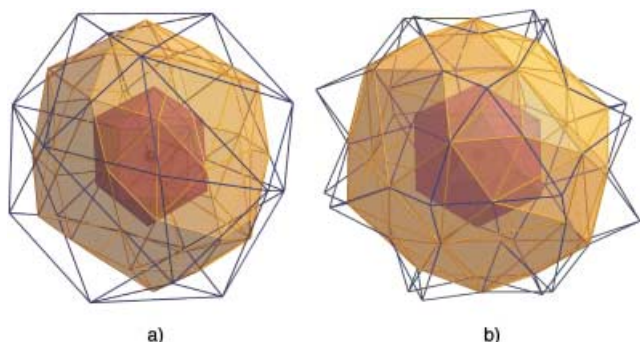


Abbildung 9. Anordnung der Al-Atome in den metalloiden Clustern $[\text{Al}_{69}\text{R}_{18}]^{3-}$ **4** (a) und $[\text{Al}_{77}\text{R}_{20}]^{2-}$ **5** (b) in Schalendarstellung: **4**: 1 + 12(rot) + 38(gelb) + 18(blau) Al-Atome, **5**: 1 + 12(rot) + 44(gelb) + 20(blau) Al-Atome. $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

beobachten somit in beiden Fällen eine andere Struktur als bei den Edelmetallclustern: Für den Au_{55} -Cluster etwa wurden kuboktaedrische und ikosaedrische Umgebungen postuliert, und der Pd_{145} -Cluster enthält im Zentrum des Pd_{55} -Gerüsts aus nackten Pd-Atomen eine nahezu unverzerrte ikosaedrische Pd_{13} -Einheit.^[8] Diese größten strukturell aufgeklärten metalloiden Cluster Al_{69} **4**,^[36] Pd_{145} ^[8] und Al_{77} **5**^[9] (der Ga_{84} -Cluster ist in Abschnitt 4.4.6 beschrieben) weisen damit in ihrem Zentrum signifikante Unterschiede untereinander und zum jeweiligen Metall auf, wobei der Pd_{145} -Cluster hinsichtlich der Struktur dem Metall am ehesten ähnelt. Allerdings zeigen bereits die Abstände der zwölf nächsten Nachbarn zum Zentralatom, die kürzer sind als die im Metall, dass sich die Bindungsverhältnisse eher durch lokalisierte molekulare Bindungen beschreiben lassen, während im Metall weitgehend Delokalisierung auftritt.

Eine besondere Aufmerksamkeit verdient der Unterschied in den Strukturen der Al_{13} -Zentren des Al_{69} - und Al_{77} -Clustergerüsts: Offenbar führen Veränderungen der Clusterhülle, die zu klein sind, um mit den üblichen Methoden der Nanoskopie (z. B. der Kraftmikroskopie) erkannt zu werden, zu Änderungen der Struktur des Metallgerüsts im Zentrum. Dies dürfte sich auch auf die elektronischen Verhältnisse auswirken, allerdings liegen bislang außer einer ersten orientierenden Bandstrukturrechnung zum Al_{77} -Cluster^[41] keine detaillierten Untersuchungen vor, die zu einem tieferen Verständnis der Wechselwirkungen zwischen der Clusterhülle und dem Kern beitragen könnten. Solche noch ausstehenden Untersuchungen, die sich auf experimentelle Strukturdaten stützen sollten, hätten Modellcharakter für Reaktionen an Metalloberflächen (z. B. für das Auflösen von Aluminium). Die Strukturen von **4** und **5** lassen darauf schließen, dass sich primär an der Oberfläche Al^{I} -Einheiten bilden. Solche primären Reaktionen sollten nach den Ergebnissen für **4** und **5** auch zu Veränderungen im Innern des Metalls führen, und zwar bis hinab in den Nanometerbereich.

Um die Beziehungen zwischen den Strukturen der Al_{69} - und Al_{77} -Cluster und der Struktur von metallischem Alumi-

nium besser zu verstehen, haben wir ein aus diesen beiden Clustern herausgeschältes Gerüst aus 51 bzw. 57 nackten Al-Atomen einer der Elementform entnommenen Al_{55} -Einheit gegenübergestellt. Hierzu wurden basierend auf den experimentellen Daten aller drei Spezies Single-Point-Self-consistent-Field(SCF)-Rechnungen durchgeführt^[36] und das Volumen, das eine Fläche gleicher Elektronendichte ($0.004 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$) einschließt, berechnet (Abbildung 10). Hierbei zeigt sich, dass

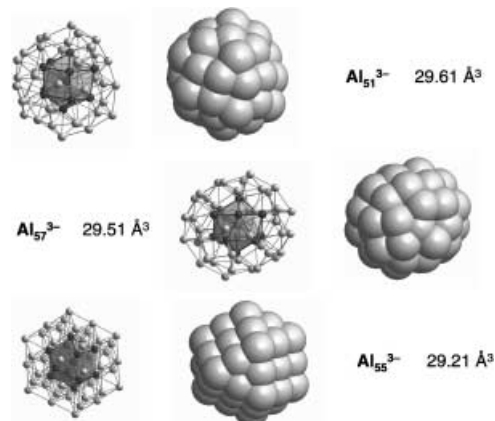


Abbildung 10. Anordnung der nackten Al-Atome in $[\text{Al}_{69}\text{R}_{18}]^{3-}$ **4** (Al_{51}^{3-} -Ausschnitt), $[\text{Al}_{77}\text{R}_{20}]^{2-}$ **5** (Al_{57}^{3-} -Ausschnitt) und einem Al_{55}^{3-} -Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von elementarem Aluminium in Kugel-Stab- und Kalottendarstellung. Angegeben sind die berechneten mittleren Atomvolumina der Al-Atome in diesen drei Clustern. $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

das mittlere Atomvolumen (= Volumen des Al_n -Clustergerüsts/Zahl der Al-Atome) in der Reihenfolge $\text{Al}_{51}^{3-} > \text{Al}_{57}^{3-} > \text{Al}_{55}^{3-}$ sinkt. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurde jeweils die gleiche Ladung von -3 vorgegeben. Wenngleich die Al-Al-Abstände im Al_{55} -Cluster am größten sind (2.86 \AA , wie im Al-Metall), führt die Erhöhung der Koordinationszahlen (in der Reihenfolge $\text{Al}_{51}^{3-} < \text{Al}_{57}^{3-} < \text{Al}_{55}^{3-}$) zu einer Schrumpfung des Al_n -Clustergerüsts. Die stufenweise Disproportionierung von Al^{I} -Verbindungen, die bei Temperaturen über 60°C immer zum Al-Metall führt, ist demnach mit einer Kontraktion des Metallatomgerüsts verbunden. Daher dürften die metallisch glänzenden Abscheidungen, die als Metallspiegel an den Gefäßwänden nach der Disproportionierung beobachtet werden, einer genaueren Betrachtung wert sein. Es könnte sich um größere Al-Cluster handeln, deren Kerne auf dem Weg zur Metallbildung hin schrumpfen.

Bei sämtlichen bisher behandelten metalloiden Al-Clustern ordnen sich die Al-Atome bevorzugt so an, wie es die dichteste Packung im Metall vorgibt, wobei die beobachteten Verzerrungen die Anpassung des Clusterkerns an das von der Al^{I} -Hülle vorgegebene „Korsett“ widerspiegeln. Da sich mit zunehmender Clustergröße die Packungsdichte immer mehr derjenigen im Metall annähert (Abbildung 10), ist es denkbar, dass es im Frühstadium der Clusterbildung einen alternativen Weg gibt, der zu einer weniger kompakten Modifikation des Aluminiums führt. Eine solche Hypothese erscheint nicht abwegig, da die Nachbarelemente Bor und Gallium (siehe Abschnitt 4) ebenfalls in mehreren Modifikationen vorkommen. Einen experimentellen Hinweis auf ein hypothetisches β -Aluminium liefern die im folgenden Abschnitt 3.2 vorgestellten Ergebnisse.

3.2. Al_{22} -Cluster als Intermediate bei der Bildung von hypothetischem β -Aluminium

In Gegenwart starker Donoren werden direkt nach der Kondensation von AlX -Spezies donorstabilisierte Verbindungen wie $\text{Al}_4\text{Br}_4 \cdot 4\text{NEt}_3$ erhalten,^[24] deren Bindungssituation durch klassische 2e2c-Bindungen beschrieben werden kann (siehe Abschnitt 2.2). Mit schwächeren Donoren wurden kürzlich die ersten polyedrischen Al-Subhalogenide $\text{Al}_{22}\text{X}_{20} \cdot 12\text{L}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**6**),^[27] Cl (**7**);^[26] $\text{L} = \text{THF}$, THP) mit einer singulären Struktur erhalten (Abbildung 11). Der ikosaedrische Al_{12} -Kern in **6** und **7** erinnert hierbei an die polyedrischen Borsubhalogenide (z.B. B_4X_4 , B_8X_8 , B_9X_9 und $\text{B}_{12}\text{X}_{12}^{2-}$),^[42] bei denen jedes Halogenatom X direkt an jeweils ein Boratom des Polyedergerüsts bindet. Demgegenüber sind in den Al_{22} -Halogeniden **6** und **7** in singulärer Weise weitere zehn Al-Atome direkt an je ein Al-Atom des

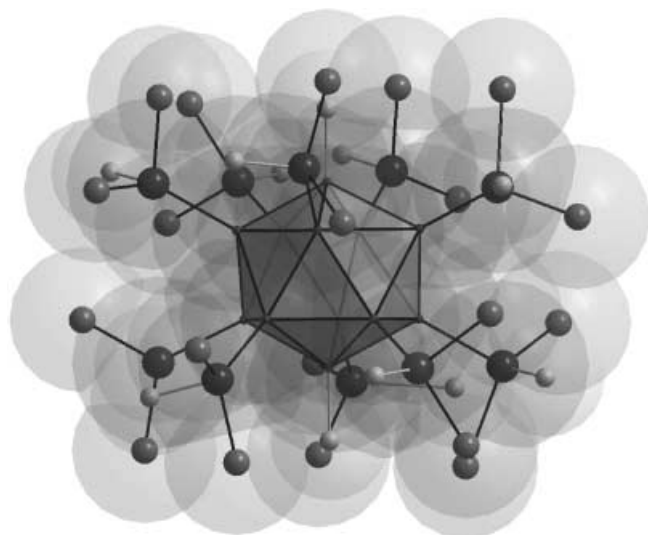


Abbildung 11. Molekülstruktur von $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20} \cdot 12\text{THF}$ **6**. Von den THF-Molekülen sind nur die direkt an den Al-Atomen gebundenen O-Atome wiedergegeben.

ikosaedrischen Al_{12} -Gerüsts gebunden. Die äußeren zehn Al-Atome sind darüber hinaus jeweils an zwei Halogenatome gebunden und durch ein Donormolekül abgesättigt. Die Spitzen- und Fußatome im Al_{12} -Ikosaeder sind nackt, d.h., sie sind nur durch jeweils ein Donormolekül abgeschirmt. Eine solche Anordnung von Metallatomen wurde bisher bei keinem Element beobachtet. Sie kann für Bor-Cluster erwartet werden, da z.B. in der α -Bor-Modifikation^[43] die molekularen ikosaedrischen Clustereinheiten z.T. über Bor-Bor-Bindungen vernetzt sind. Trotz der hohen Empfindlichkeit dieser Al_{22} -Subhalogenide konnten Festkörper-²⁷Al-NMR- und Röntgenphotoelektronenspektren aufgenommen werden, die das Vorliegen von drei elektronisch unterschiedlichen Arten von Al-Atomen belegen.^[26, 44]

Die Struktur der $[\text{Al}_{22}\text{X}_{20}]$ -Cluster ähnelt hinsichtlich der Verknüpfung der Al-Atome der β -rhomboedrischen Bormodifikation (diese enthält innerhalb einer B_{84} -Einheit ein

zentrales ikosaedrischen B_{12} -Gerüst, dessen Bor-Atome jeweils mit B_6 -Einheiten verknüpft sind).^[27] Vor diesem Hintergrund wurden Ab-initio-Rechnungen zur Stabilität einer hypothetischen Al-Modifikation mit α -Bor-Struktur durchgeführt.^[26] Sie zeigen, dass bei einer Expansion der dichtgepackten Al-Atome im Al-Metall um etwa 30 % eine dem α -Bor analoge Struktur energetisch günstiger wird (Abbildung 12). Eine solche Expansion ist mit einem Energieaufwand von etwa 33 kJ mol^{-1} verbunden. Wie bei der Diskus-

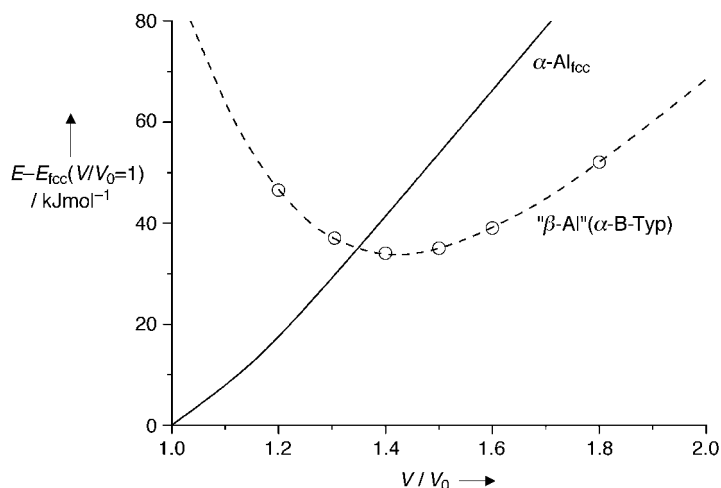


Abbildung 12. Berechneter Energieverlauf für die reale (durchgezogene, α -Al) und hypothetische Festkörpermodifikation (gestrichelt, „ β -Al“) von Aluminium bei Expansion der Struktur.

sion der Al_{69} - und Al_{77} -Cluster **4** und **5** (Abbildung 7 d, e) gezeigt wurde, findet während der Disproportionierung und dem allmählichen Übergang zum Metall tatsächlich eine Kontraktion statt. Es ist daher nicht auszuschließen, dass hierbei intermediär eine β -Al-Modifikation mit einem größeren Atomvolumen auftritt. Diese Hypothese wird durch Modellrechnungen gestützt, denen zufolge bei der Disproportionierung von $\text{AlCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Al}_{(\text{fest})}$ und AlCl_3 intermediär zu **6** und **7** analoge Verbindungen auftreten können, die über ein hypothetisches β -Al zu den Endprodukten $\text{Al}_{(\text{fest})}$ und AlCl_3 weiterreagieren könnten (Abbildung 13).^[26, 27]

Für Gallium, dessen vielfältige Strukturen und molekulare Einheiten in Abschnitt 4 beschrieben sind,^[23] sollte nach neuesten Rechnungen auf analoge Weise eine bisher unbekannte Modifikation mit α -Bor-Struktur deutlich leichter erhältlich sein, da hier die erforderliche Energiezufuhr bei der Expansion nur ca. 20 % der Energiezufuhr bei Al beträgt.^[84]

Es soll an dieser Stelle festgehalten werden, dass die metalloiden Al-Cluster bei gleich bleibender $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Ligandenhülle Strukturen bilden, die der Struktur von kristallinem Aluminium stark ähneln. Die Größe der als Intermediate auf dem Weg zum Metall auftretenden Cluster lässt sich durch Temperaturerhöhung steigern, wobei Temperaturen über 60°C schließlich zum Metall führen. Möglicherweise existiert aber auch ein anderer Reaktionskanal, der zunächst zu einem polyedrischen $[\text{Al}_{22}\text{X}_{20}]$ -Cluster führt.

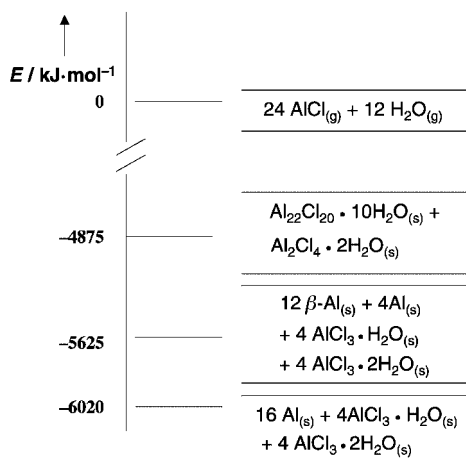


Abbildung 13. Berechnetes Energieschema der Disproportionierung von AlCl₃ zu Al und AlCl₃ in Gegenwart von H₂O als Donor.

Zahlreiche Hinweise deuten darauf hin, dass ein solcher Cluster als Intermediat auf dem Weg zu einer hypothetischen neuen Al-Modifikation auftreten kann.

4. Metalloide Galliumverbindungen

4.1. Elementmodifikationen des Galliums

Die nachgewiesenen sieben Modifikationen von elementarem Gallium lassen eine weit größere Vielfalt an metalloiden Clustern als beim Aluminium erwarten, für das bisher nur eine Modifikation bekannt ist. Um die Anordnung der Ga-Atome in Ga-Clustern leichter einordnen zu können, sollen im Folgenden zunächst die markantesten Strukturelemente der sieben Elementmodifikationen aufgezeigt werden. In Abbildung 14 sind die typischen Einheiten der Normaldruck-

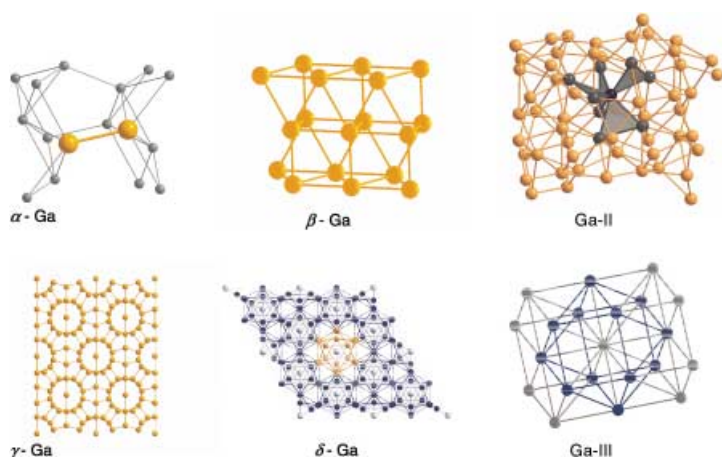


Abbildung 14. Ausschnitte aus den Normaldruckmodifikationen α-, β-, γ- und δ-Gallium sowie den Hochdruckmodifikationen Ga-II und Ga-III.

modifikationen α-,^[45] β-,^[46] γ-^[47] und δ-Gallium^[48] sowie der Hochdruckmodifikationen Ga-II und Ga-III^[49a] dargestellt. Kürzlich wurde bei sehr hohen Drücken auch eine Ga-IV-Modifikation mit einer kubisch dichtgepackten Atomanordnung nachgewiesen.^[49b]

Für α-Gallium (Koordinationszahl 1+2+2+2) ist der kleine Ga-Ga-Abstand von 2.45 Å charakteristisch, sodass α-Gallium auch als ein aus Ga₂-Hanteln bestehendes molekulares Metall bezeichnet wurde. Die Tieftemperaturphasen β-, γ- und δ-Gallium bilden eine Leiterstruktur (β-Ga, Koordinationszahl 2+2+2+2) bzw. zu Röhren gestapelte Ga₇-Ringe, die von Ga_n-„Drähten“ durchzogen sind (γ-Ga), bzw. verknüpfte Ga₁₂-Ikosaeder (δ-Ga). Es liegen gewissermaßen molekulare Einheiten vor, die auf kovalente Bindungsanteile und damit auf Parallelen zum Nachbarelement Bor hinweisen. Die drei Hochdruckmodifikationen Ga-II, Ga-III und Ga-IV weisen demgegenüber hohe Koordinationszahlen auf, und die Anordnungen der Ga-Atome entsprechen eher den Packungen „echter“ Metalle wie der des Nachbarelements Aluminium.^[49, 50]

Die vielfältigen Verknüpfungsmöglichkeiten der Ga-Atome in den Elementmodifikationen finden sich auch in den metalloiden Clustern wieder, die man angesichts der Element-ähnlichen Atomanordnungen treffender und umfassender auch als *elementoide* Cluster bezeichnet. Aufgrund der trotz gleicher Valenzelektronenzahl tief greifenden Unterschiede der elementaren Formen von Gallium, Bor und Aluminium ist es wenig aussichtsreich, ihre metallreichen Verbindungen anhand eines gemeinsamen Ansatzes zu beschreiben. Ein fehlendes Ordnungsprinzip vermisst man insbesondere für die mittlerweile umfangreiche Gruppe der z.T. relativ leicht zugänglichen Galliumcluster. Als rein formales Ordnungsprinzip kann neben der Oxidationszahl die Zahl der Galliumatome herangezogen werden, um Analogien zur Struktur der betreffenden Elementmodifikationen aufzuzeigen.^[51]

4.2. Gallium-Gallium-Bindungen

Bevor wir uns den metalloiden Galliumclustern zuwenden, erscheint es angebracht, einige grundsätzliche Bemerkungen zur Gallium-Gallium-Bindung sowie einen kritischen Kommentar zur Gallium-Gallium-Dreifachbindung einzuschleichen: Die erste molekulare metallorganische Verbindung^[52] mit einer 2e2c-Ga-Ga-Bindung wurde Ende der achtziger Jahre von Uhl et al. synthetisiert (Abbildung 15 a).^[53] Um den

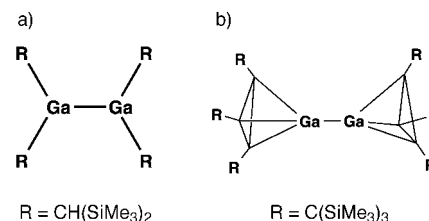


Abbildung 15. Schematische Darstellungen a) des ersten Digallans und b) von Ga₈[C(SiMe₃)₃]₆ 9.

Begriff der Metall-Metall-Bindung zu präzisieren, haben wir den in Abschnitt 2.2 erwähnten [Ga₈R₆]-Cluster (R = C(SiMe₃)₃, Abbildung 15 b, siehe auch Abbildung 19) als eine Verbindung aufgefasst,^[32] bei der in singulärer Weise der

Prototyp einer 2e2c-Metall-Metall-Bindung realisiert ist, weil jedes der beiden an der zentralen Ga-Ga-Bindung beteiligten Atome ohne Brückenatome direkt und ausschließlich an weitere Metallatome der gleichen Art gebunden ist. Die Stärke dieser Metall-Metall-Bindung in $[\text{Ga}_8\text{R}_6]$ kann anhand von quantenchemischen Rechnungen für die Modellverbindungen Ga_2H_4 und Ga_4H_4 sowie von experimentellen Daten für $[\text{Ga}_2\text{R}_4]$ - und $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ -Verbindungen zwischen der Stärke einer klassischen 2e2c-Bindung und einer 2e3c-Bindung eingeordnet werden.^[59] Eine kürzlich erschienene Übersicht belegt die Aktualität, die der Forschung zu verknüpften Clusterelementen (z. B. Fullerenen und Zintl-Ionen) derzeit zukommt.^[54]

Während es bislang keine Hinweise auf die Existenz einer Ga-Ga-Doppelbindung gibt, ist um die „Ga-Ga-Dreifachbindung“ vor einigen Jahren eine heftige Diskussion entbrannt.^[55] Auslöser war eine bemerkenswerte Arbeit, in der die Struktur einer aus $[\text{Ga}_2\text{R}_2]^{2-}$ -Einheiten **11** ($\text{R} = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Trip} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) und verbrückenden Na^+ -Kationen aufgebauten Verbindung kristallographisch untersucht und mithilfe quantenchemischer Rechnungen interpretiert wurde.^[56, 57] Aufgrund des kleinen Ga-Ga-Abstandes von 2.32 Å wurde die vorliegende Bindung als Ga-Ga-Dreifachbindung bezeichnet. Dieser Schluss wurde erwartungsgemäß kritisch aufgenommen, da einige andere Verbindungen mit kleinen Ga-Ga-Abständen bekannt waren, bei denen das Vorliegen einer Dreifachbindung nicht in Frage kommen dürfte. Beispielsweise beträgt die Ga-Ga-Bindungslänge in dem Digallan $[(\text{Ga}(\text{Dipp})\text{CH}=\text{CH}(\text{Dipp}))_2]$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 2.35 Å,^[58] in der in Abschnitt 4.4.6 diskutierten Ga_2 -Hantel des Ga_{84} -Clusters **10** 2.35 Å und in der bereits beschriebenen Ga_2 -Einheit in α -Ga trotz der hohen Koordinationszahl 7 der Ga-Atome nur 2.45 Å. Auch wir halten die Bezeichnung „Dreifachbindung“ zumindest für irreführend. Die Bindungsstärke einer Dreifachbindung sollte um den Faktor 3 größer sein als die einer Einfachbindung. Die Kraftkonstante der Ga-Ga-Bindung, die ein Maß ist für die rücktreibende Kraft bei der Dehnung der Bindung und damit für die Bindungsstärke, lässt allerdings darauf schließen, dass es sich hier eher um eine starke Einfachbindung denn eine Dreifachbindung handelt.^[59] Offenbar tragen die sechs an der Bindung beteiligten Elektronen sehr unterschiedlich zur Bindung bei. Die Kraftkonstanten entsprechender Arsen-Verbindungen (As ist das übernächste Nachbarelement von Ga) folgen demgegenüber dem erwarteten Trend: Für die Modellverbindungen As_2H_4 , As_2H_2 und As_2 wurde ein Verhältnis der Kraftkonstanten von 1:1.9:3.1 entsprechend einer Einfach-, Doppel- bzw. Dreifachbindung berechnet.^[59]

Weitere Hinweise stützen die Annahme, dass die Länge der „Ga-Ga-Dreifachbindung“ durch die verbrückenden Na^+ -Kationen entscheidend beeinflusst wird, sodass Verbindung **11** besser als $[\text{RGaNa}_2\text{GaR}]$ -Cluster aufgefasst werden sollte (Abbildung 16a).^[60] Um die nach unserer Feststellung irreführende Benennung von Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen zu vermeiden, schlagen wir vor, anstelle von *Doppelbindung* von einer *4e2c-Bindung* und anstelle von *Dreifachbindung* von einer *6e2c-Bindung* zu sprechen.^[60, 61]

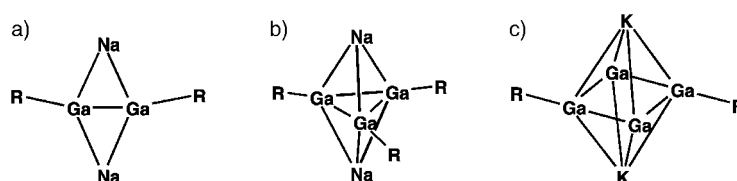


Abbildung 16. Schematische Darstellung der Cluster $[\text{Ga}_2\text{R}_2\text{Na}_2]$ **11** (a; $\text{R} = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$), $[\text{Ga}_3\text{R}_3\text{Na}_2]$ **12** (b; $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$) und $[\text{Ga}_4\text{R}_2\text{K}_2]$ **13** (c; $\text{R} = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

4.3. Ga_n -Cluster ($n = 4 - 9$)

Das zentrale Strukturmotiv in einer Reihe von Galliumclustern wie $[\text{Ga}_6\text{R}_8]^{2-}$ **8**, $[\text{Ga}_8\text{R}_6]$ **9** und $[\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}]^{4-}$ **10** ist die Ga_2 -Einheit, die auch für α -Gallium strukturprägend ist (siehe Abschnitt 4.1). Zu erwähnen ist, dass der Ga_2 -Einheit des im vorigen Abschnitt diskutierten $[\text{Ga}_2\text{R}_2\text{Na}_2]$ **11**^[56] (Abbildung 16a) formal die Oxidationsstufe 0 zukommt, d. h., die Reduktion ist bereits auf der Stufe des Elements angelangt. Die Ga_2 -Einheit (oder der $[\text{Ga}_2\text{Na}_2]^{2-}$ -Cluster) befindet sich damit in einem Grenzbereich zwischen den Zintl-Anionen^[104, 105] und den metalloiden Galliumclustern, deren mittlere Oxidationsstufen zwischen +1 und 0 liegen. Eine ähnliche Betrachtung führt vom $[\text{Ga}_3\text{R}_3\text{Na}_2]$ **12**^[62] (Abbildung 16b; $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) zu $[\text{Ga}_3\text{Na}_2]^{3+}$ -Einheiten^[63] und vom $[\text{Ga}_4\text{R}_2\text{K}_2]$ **13**^[64] (Abbildung 16c; $\text{R} = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$) zu $\text{Ga}_4\text{K}_2^{2+}$ - und Ga_4^0 -Clustern.^[105] Da die Ga-Na- und Ga-K-Abstände in sämtlichen Clustern dieses Typs in Bereichen liegen, die anhand der Summe der Metallradien zu erwarten sind, führt eine solche Betrachtungsweise mithilfe zusätzlicher quantenchemischer Rechnungen^[65] möglicherweise zu einem tieferen Verständnis der Bindungsverhältnisse als eine eher plakative Beschreibung durch Ga-Ga-Mehrfachbindungen.^[60]

4.3.1. Ga_4 - und Ga_5 -Cluster

$[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ -Spezies^[11, 66] mit tetraedrischem Ga_4 -Gerüst markieren den Startpunkt der gesamten Galliumclusterchemie. Wie die analogen $[\text{Al}_4\text{R}_4]$ -Spezies sollten diese Cluster entsprechend den Wade-Mingos-Regeln^[67, 93] als *pre-closo*-Cluster und nicht als metalloide Cluster bezeichnet werden, da ausschließlich ligandentragende Ga-Atome vorliegen. Allerdings weist der Ga_4 -Cluster in $[\text{Ga}_4\text{R}_2\text{K}_2]$ **13** (Abbildung 16c) eine im Hinblick auf metalloide Eigenschaften interessante Verknüpfung auf, da den Ga-Atomen formal die Oxidationsstufe 0 zukommt. Die kleinen Ga-Ga-Abstände von 2.46 Å und die Planarität der Ga_4 -Einheit weisen auf Analogien sowohl zum α -Gallium (Ga-Ga 2.45 Å) als auch zum leiterförmigen β -Gallium hin. Eine Zwischenstufe zwischen dem tetraedrischen $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ -Cluster und der formal neutralen planaren Ga_4 -Einheit in $[\text{Ga}_4\text{R}_2\text{K}_2]$ liegt in dem Cluster $[\text{Ga}_4(\text{Si}(\text{tBu})_3)_4\text{Na}_2]$ vor,^[68] der ein schmetterlingsförmiges Ga_4 -Gerüst enthält, wobei den Ga-Atomen eine Oxidationszahl von +0.5 zukommt (Abbildung 17b). Zwei weitere Ga_4 -Cluster $[\text{Ga}(\text{GaR}_2)_3\text{Na}_2]$ **14**^[69] und $\text{Ga}(\text{GaR}_2)_3$ **15**^[69] ($\text{R} = \text{Trip}$; Abbildung 17c) mit einer mittleren Oxidationsstufe von +1 bzw. +1.5 haben im Ga_4 -Gerüst eine verzerrte D_{3h} -

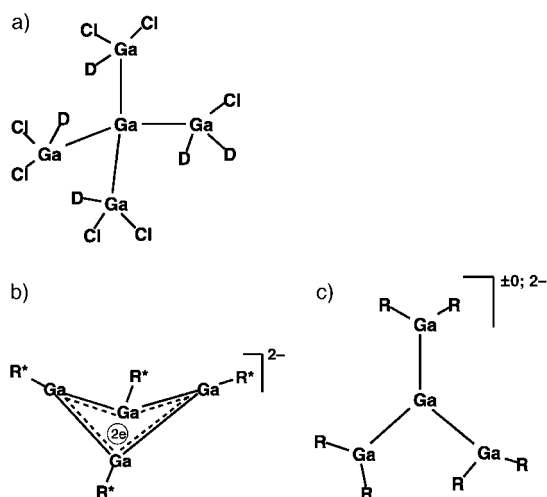


Abbildung 17. Schematische Darstellung der Verbindungen $[\text{Ga}_5\text{Cl}_7\text{D}_5]$ (a; $\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$), $[\text{Ga}_4(\text{SiBu}_3)_4\text{Na}_2]$ (b) sowie $\text{Ga}(\text{GaR}_2)_3$ **14** und $[\text{Ga}(\text{GaR}_2)_3\text{Na}_2]$ **15** (c; $\text{R} = \text{Trip}$).

Symmetrie. Die zentralen, nackten Ga-Atome, denen man formal die Oxidationszahl 0 zuordnen kann, weisen bereits Eigenschaften metalloider Clusteratome auf.

Eine ähnliche Beschreibung kann auf den Cluster Ga_5X_7 angewendet werden,^[70] bei dem ein nacktes Ga-Atom (formal Ga^0) von vier Ga-Atomen tetraedrisch umgeben ist. Drei der umgebenden Ga-Atome sind an zwei Halogenatome, das vierte ist nur an ein Halogenatom gebunden (Abbildung 17 a). Das analoge Al_5X_7 mit einer ähnlichen Struktur wurde kürzlich hergestellt (hier führt jedoch erst ein Halogenidtransfer über zwei ionische Spezies $[\text{Al}_5\text{X}_8]^-$ und $[\text{Al}_5\text{X}_8]^+$ zu einer kristallinen Verbindung).^[71]

4.3.2. Ga_6 -Cluster

In dem von uns kürzlich vorgestellten Cluster $[\text{Ga}_6(\text{SiPh}_2\text{Me})_8]^{2-}$ **8**^[72] (Abbildung 18) beträgt die mittlere Oxidationszahl der Galliumatome +1. Nach Abspaltung von zwei R^- -Resten wäre daher analog zu den in Abschnitt 4.3.1

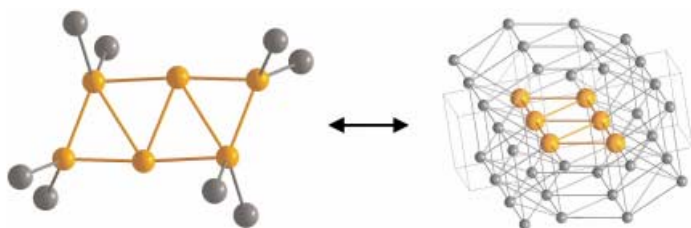


Abbildung 18. Molekülstruktur von $[\text{Ga}_6(\text{SiPh}_2\text{Me})_8]^{2-}$ **8** (ohne Ph- und Me-Gruppen) und Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von β -Gallium.

behandelten tetraedrischen $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ -Clustern die Bildung einer oktaedrischen Ga_6R_6 -*pre-closo*-Einheit zu erwarten. Wie Modellrechnungen zeigen, wird stattdessen jedoch eine rautenförmige Ga_6 -Einheit mit zwei nackten Ga-Atomen bevorzugt.^[72] Ähnliche Rechnungen für die entsprechenden B_6 - und Al_6 -Cluster zeigen, dass hier die oktaedrischen Einheiten begünstigt sind und belegen die Sonderstellung

des Ga_6 -Clusters **8**. Die ähnliche Anordnung der Galliumatome in **8** und im β -Gallium zeigt, dass anders als beim Aluminium und Bor Verknüpfungsprinzipien bevorzugt werden, die bereits in der Elementstruktur vorgeprägt sind. Das Fehlen einer Ga_6 -Verbindung mit oktaedrischem Ga_6 -Gerüst (im $[\text{Ga}_6\text{Cp}_6^*]$ müssen die Bindungsverhältnisse aufgrund der sehr großen Ga-Ga-Abstände von 4.07 und 4.17 Å anders beschrieben werden)^[29] zusammen mit der Tatsache, dass zahlreiche Verbindungen mit oktaedrischem B- oder Al-Gerüst (z. B. $\text{B}_6\text{I}_6^{2-}$,^[73] $\text{Al}_6\text{tBu}_6^-$ ^[74]) existieren, weist darauf hin, dass die Ähnlichkeit der Strukturen von Elementmodifikationen und Clustern auf die besonderen Bindungsmöglichkeiten von Galliumatomen zurückgeführt werden können. Es erscheint daher plausibel, den Cluster **8** als metalloid einzustufen (oder in diesem Fall noch besser als elementoid).

4.3.3. Ga_8 - und Ga_9 -Cluster

Der erste strukturell untersuchte Ga_8 -Cluster, okta meres GaI ($[\text{Ga}_8\text{I}_8(\text{PEt}_3)_6]$; siehe Abbildung 6),^[25] wurde bereits erwähnt. Aufgrund der Oxidationsstufe der Ga-Atome von +1 und der klassischen 2e2c-Ga-Ga-Bindungen kann dieser Cluster nicht als metalloid eingestuft werden. Der als Modellverbindung für eine 2e2c-Metall-Metall-Bindung kürzlich beschriebene Ga_8 -Cluster $[\text{Ga}_8\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ **9**^[32] (Abbildung 19, siehe auch Abschnitt 4.2) wird dagegen in zweifacher

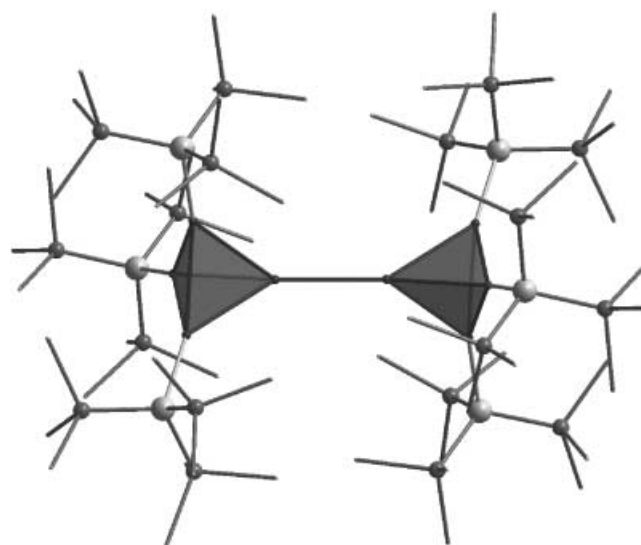


Abbildung 19. Molekülstruktur von $[\text{Ga}_8\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ **9**.

Hinsicht als metalloid aufgefasst: Zum einen entspricht die zentrale Ga_2 -Einheit dem Strukturmotiv von α -Gallium, zum anderen kann die Ga_2 -Einheit (Ga-Ga-Abstand 2.61 Å) als „Kettenglied“ des Ga_n -Drahtes im Innern der Ga_7 -Röhren von γ -Gallium (Ga-Ga-Abstand 2.60 Å) beschrieben werden (siehe Abbildung 14).

Eine vollkommen andere Struktur weist der kürzlich von Wiberg et al. beschriebene $[\text{Ga}_8\text{R}_6]$ -Cluster **16** ($\text{R} = \text{SiBu}_3$) auf.^[75, 76] Die Struktur von **16** und des analogen $[\text{Ga}_8\text{R}_6\text{Na}_2]$ **17** sind in Abbildung 20 dargestellt. Wiberg et al. konnten zeigen, dass sich das ungewöhnliche Ga_8R_6 -Gerüst ($[\text{Ga}_6\text{R}_4]$

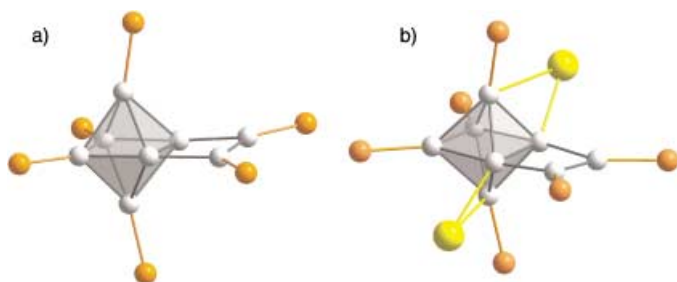


Abbildung 20. Molekülstrukturen von $[\text{Ga}_8\text{R}_6]$ **16** (a) und $[\text{Ga}_8\text{R}_6]^{2-}$ **17** (b) ohne *t*Bu-Gruppen. R = Si*t*Bu₃.

mit angegliederter Ga_2R_2 -Gruppe) in **16** mithilfe der Wade-Mingos-Regeln als zweifach überdachtes *tetrahedro*-Tetragallan (*hypo-pre-closo*-Hexagallan, $[2n-2]$ Clusterelektronen) und die $[\text{Ga}_8\text{R}_6]^{2-}$ -Einheit in **17** ($[2n+2] = 14$ Clusterelektronen) als *closo*-Verbindung beschreiben lässt, in der zwei benachbarte R-Gruppen durch einen RGaGaR -Rest ersetzt sind.^[75] Insbesondere hinsichtlich der beiden nackten Ga-Atome ähnelt die planare Ga_6 -Einheit in **16** und **17** derjenigen im Cluster $[\text{Ga}_6\text{R}_8]^{2-}$ **8** (Abbildung 18), der als metalloide eingestuft wurde. Die Oxidationszahlen von +0.75 (**16**) und +0.5 (**17**) zeigen, dass hier die Reduktion hin zu einer dreidimensionalen Verknüpfung der Galliumatome im elementaren Gallium (hier β -Ga) bereits weiter fortgeschritten ist als bei **8** (Oxidationszahl +1). Die Ga-Na-Abstände in **17** von ca. 3.00 Å (etwa gleich der Summe der Metallradien) weisen darauf hin, dass die Natriumatome in das Clustergerüst miteinbezogen werden sollten (siehe Diskussion in Abschnitt 4.2).^[65] Wohl auszuschließen ist, dass solche Wechselwirkungen zwischen Lithiumatomen und dem Gallium-Clustergerüst auftreten, da die Lithiumionen in sämtlichen bisher untersuchten Fällen durch koordinierende Donormoleküle vollständig vom Clusteranion abgeschirmt sind. Auf die Beziehung der $[\text{Ga}_8\text{R}_6]$ -Cluster **16** und **17** zu den $[\text{Ga}_{10}\text{R}_6]$ - und $[\text{Ga}_{18}\text{R}_8]$ -Clustern **22** und **27** wird in Abschnitt 4.4 eingegangen.

Der ionische Cluster $[\text{Ga}_8\text{R}_8]^{2-}$ **18** (R = Fluorenyl) ist aus einem quadratisch-antiprismatischen Gerüst aus acht Ga-Atomen aufgebaut, die über acht σ -Bindungen mit den Fluorenylliganden verknüpft sind (Abbildung 21).^[77] Den Wade-Mingos-Regeln zufolge wäre anhand der $[2n+2]$ Ge-

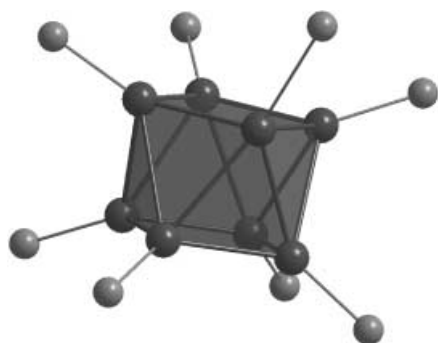


Abbildung 21. Molekülstruktur von $[\text{Ga}_8(\text{C}_{13}\text{H}_9)_8]^{2-}$ **18**. Von den Fluorenylliganden sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen C-Atome abgebildet.

rüstelektronen die Bildung eines dodekaedrischen (Do-) *closo*-Clusters zu erwarten gewesen. Die bevorzugte Bildung der quadratisch-antiprismatischen (QA-) Struktur konnte mithilfe von DFT-Rechnungen an den Modellverbindungen $[\text{Ga}_8\text{H}_8]^{2-}$ und $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ (jeweils mit Do- und QA-Struktur) erklärt werden. Für $[\text{Ga}_8\text{H}_8]^{2-}$ wurde die auch experimentell beobachtete QA-Form (um 8 kJ mol⁻¹), für $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ erwartungsgemäß die Do-Form (um 62 kJ mol⁻¹) als energetisch günstiger ermittelt. Da sich die Orbitalabfolgen der beiden $[\text{Ga}_8\text{H}_8]^{2-}$ -Isomere nur unwesentlich unterscheiden, sollte **18** trotz des quadratisch-antiprismatischen Ga_8 -Grundkörpers als *closo*-Verbindung beschrieben werden.^[77] In diesem Punkt unterscheidet sich **18** deutlich von dem ebenfalls Fluorenylsubstituierten $[\text{Ga}_{12}\text{R}_{10}]^{2-}$ **21** (siehe Abschnitt 4.4.1).

Der kürzlich von Uhl et al. hergestellte Cluster Ga_9tBu_9 **19**^[78] (Abbildung 22a) lässt sich als dreifach überdachtes Prisma und damit als *pre-closo*-Gallan beschreiben, womit die

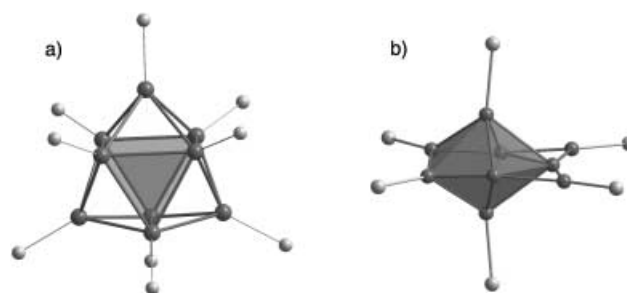


Abbildung 22. Schematische Darstellungen von $[\text{Ga}_9\text{tBu}_9]$ **19** (a) und $[\text{Ga}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^{2-}$ **20** (b). Von den Liganden sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen C- bzw. Si-Atome abgebildet.

Analogie zu den entsprechenden $\text{B}_9\text{X}_9^{n-}$ -Verbindungen (X = H, Halogen; $n = 0-2$) deutlich wird.^[79] Mit einer mittleren Oxidationszahl der Ga-Atome von +0.56 ist in dem ausgehend von „GaI“ hergestellten Cluster $[\text{Ga}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^{2-}$ **20**^[80] (Abbildung 22b) bereits ein metalloides Strukturelement angedeutet (siehe die Ikosaederdächer des in Abschnitt 4.4.6 behandelten Ga_{84} -Clusters **10** und die Struktur von δ -Ga (siehe Abbildung 14)). Andererseits lässt sich dieser Cluster mit seinen $[n-1]$ Gesamtelektronenpaaren noch in das Wade-Rudolf-Mingos-Konzept^[67] einordnen.

Die Strukturvielfalt der Ga_8 - und Ga_9 -Cluster spiegelt die vielfältigen Verknüpfungsmöglichkeiten von Ga-Atomen wider, aber auch die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Beschreibung und Einordnung der Ga_n -Cluster. Diese vermeintliche Schattenseite wiederum macht das Studium von Galliumverbindungen so lohnend, darf man doch auf ungewöhnliche experimentelle Befunde hoffen, die die Grundlage für neue Bindungskonzepte bilden können. Dies zeigt sich besonders bei den im nächsten Abschnitt 4.4 behandelten größeren Ga_n -Clustern, die als molekulare Intermediate auf dem Weg zu einer der sieben Galliummodifikationen aufgefasst werden können. Wir werden uns dabei hauptsächlich auf das Experiment konzentrieren, da quantenchemische Rechnungen (bis hin zu Bandstrukturrechnungen) zwar prinzipiell möglich sind, aber bisher nur in Einzelfällen zum besseren Verständnis der Strukturen beigetragen haben.

Erste Ansätze, die Bandstrukturuntersuchungen auch auf hypothetische Elementmodifikationen auszudehnen, könnten einen tieferen Einblick in die Chemie solcher Cluster als Intermediate auf dem Weg zum dreidimensional geordneten Festkörper ermöglichen (siehe Abschnitt 4.4.1).

4.4. Metalloide Ga_n -Cluster ($n = 10 - 84$)

Mit steigender Gesamtzahl insbesondere nackter Ga-Atome sollte sich die Atomanordnung im Cluster der einer Elementmodifikation annähern. Dies und der damit verbundene allmähliche Übergang der mittleren Oxidationszahlen der Ga-Atome von +1 nach 0 sollte zu metalloiden oder – oft treffender – elementoiden Ga-Clustern führen. Eine strenge Einteilung hinsichtlich der Gesamtzahl der Ga-Atome in metalloide und nichtmetalloide Cluster gibt es allerdings nicht. So wurde auch bei den in Abschnitt 4.3 behandelten kleineren Clustern auf metalloide Teilstrukturen hingewiesen. Wir setzen daher unsere Diskussion in Abschnitt 4.4.1 nahtlos mit einem Ga_{12} -Cluster fort, dessen verzerrt ikosaedrische Ga_{12} -Einheit an die im vorigen Abschnitt behandelten *closo*-Cluster wie **18** erinnert.^[77] In Abschnitt 4.4.2 werden ein Ga_{10} - und ein Ga_{13} -Cluster vorgestellt, wobei das bereits bei den Al_n -Clustern erwähnte Konzept der quantenchemisch berechneten Packungsdichte und des experimentellen Dichteunterschieds der Elementmodifikationen eine Rolle spielen wird. Der in Abschnitt 4.4.3 behandelte Ga_{19} -Cluster $[Ga_{13}(GaR)_6]^-$ wird entscheidende Hinweise zu den Bindungsverhältnissen in den Gallium-reichen Ga_{18} -, Ga_{22} - und Ga_{26} -Clustern (Abschnitt 4.4.4 und 4.4.5) liefern. Im Abschnitt 4.4.6 schließlich werden Bildung, Struktur und physikalische Eigenschaften des hinsichtlich der nackten Metallatome größten strukturell charakterisierten metalloiden Clusters $[Ga_{84}R_{20}]^{4-}$ **10** vorgestellt.

4.4.1. Ga_{12} -Cluster

Ein dem ikosaedrischen Cluster $[Al_{12}iBu_{12}]^{2-}$ (mit dessen Synthese Uhl et al. einen entscheidenden Beitrag zur Renaissance der Al-Chemie lieferten)^[81] analoger Gallium-Cluster konnte bislang zwar nicht hergestellt werden, dafür gelang die Synthese des ähnlich aufgebauten Clusters $[Ga_{12}R_{10}]^{2-}$ **21**^[82] ($R = \text{Fluorenyl}$), der zusammen mit dem Cluster $[Ga_8R_8]^{2-}$ **18** bei der Umsetzung von GaBr mit Fluorenyllithium entsteht (Abbildung 23). Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass anders als bei der Modellverbindung $[Al_{12}H_{10}]^{2-}$ das HOMO des $[Ga_{12}H_{10}]^{2-}$ -Clusters für die Oxidation zum $[Ga_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster ungünstig liegt, sodass das Fehlen eines entsprechenden $[Ga_{12}R_{12}]^{2-}$ -Clusters plausibel erscheint. Des Weiteren bildet Aluminium den metalloiden Cluster $[Al_{12}R_8]^-$ **2** (analog zu $[In_{12}R_8]^{[83]}$), der einem Ausschnitt aus der dichtesten Packung von Aluminium entspricht. Für einen Ga_{12} -Cluster ist die Bildung einer solchen Struktur offenbar ungünstig, obwohl die Abspaltung von zwei R^- -Resten ($[Ga_{12}R_{10}]^{2-} \rightarrow [Ga_{12}R_8] + 2R^-$) möglich sein sollte. Das Fehlen einer bei Aluminium und Indium analog realisierten Normalmodifikation mit dichtgepackten Ga-Atomen sowie die Existenz der δ -Ga-Modifikation aus

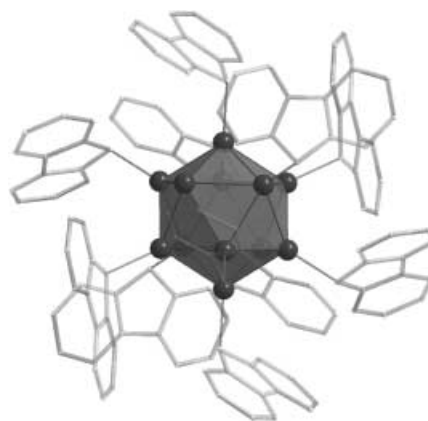


Abbildung 23. Molekülstruktur von $[Ga_{12}(C_{13}H_9)_{10}]^{2-}$ **21**.

sich gegenseitig berührenden Ga_{12} -Ikosaedern macht die Bildung eines ikosaedrisch verzerrten $[Ga_{12}R_{10}]^{2-}$ -Clusters plausibel. Unter diesem Gesichtspunkt kann der Cluster als metalloide eingestuft werden. In Zusammenhang mit der Bildung des Ga_{84} -Clusters **10** (Abschnitt 4.4.6), der ebenfalls ikosaedrische Teilstrukturen in Form von $GaGa_5$ -Dächern enthält, werden wir weitere Cluster kennen lernen, die eine ursprünglich nur für das Element Bor typische Struktureinheit enthalten. Die Strukturverwandtschaft zwischen zahlreichen Ga-Clustern und dem ikosaedrischen Grundgerüst von α -Bor lässt die Hypothese zu, dass es neben der δ -Modifikation eine bislang unentdeckte Ga-Elementmodifikation vom α -Bor-Typ geben könnte. Basierend auf Untersuchungen von Nesper und von Schnering sowie Parinello et al.,^[50] konnten Häussermann et al. jüngst anhand quantenchemischer Bandstrukturrechnungen zeigen, dass eine solche Phase deutlich leichter realisierbar sein sollte als die in Abschnitt 3.2 postulierte β -Al-Phase.^[84] Die Ergebnisse lassen hoffen, dass mit unserer Synthesemethode, der Disproportionierung unter milden Bedingungen (-50°C bis $+50^\circ\text{C}$), eine neue Ga-Modifikation zugänglich wird.

4.4.2. Ga_{10} - und Ga_{13} -Cluster

Linti und Wiberg et al. beschrieben kürzlich die Synthese der Cluster $[Ga_{10}(\text{Si}i\text{Bu}_3)_6]$ **23**, $[Ga_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ **22** und $[Ga_{13}(\text{Si}i\text{Bu}_3)_6]^-$ **24**.^[85] Die beiden Ga_{10} -Cluster **22** und **23** weisen unterschiedlich aufgebaute Gallium-Gerüste auf (Abbildung 24): Während im neutralen Cluster **22** zwei unter-

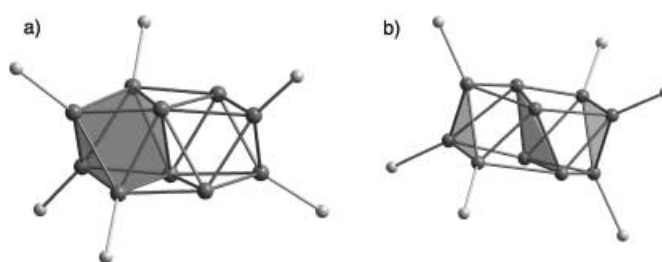


Abbildung 24. Molekülstrukturen von $[Ga_{10}(\text{Si}i\text{Bu}_3)_6]$ **23** (a) und $[Ga_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ **22** (b). Von den Liganden sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen Si-Atome dargestellt.

schiedliche Oktaeder (mit vier bzw. zwei ligandentragenden Ga-Atomen) über eine gemeinsame Kante verbunden sind, sind im Clusteranion **23** zwei von ligandentragenden Ga-Atomen aufgespannte Dreiecksflächen (GaR_3) über eine planare rautenförmige Ga_4 -Gruppe verknüpft. Da die beiden Ga_{10} -Cluster und der Ga_{13} -Cluster die gleiche Zahl an Liganden tragen (und **22** und **24** sogar den gleichen Ligandentyp), wäre ein detaillierter Vergleich der Strukturen sicher lohnend, leider jedoch sind die Strukturdaten für **24** unbrauchbar. Uns gelang jedoch kürzlich die Synthese und Strukturaufklärung des zu **24** analogen Clusters $[\text{Ga}_7(\text{GaR})_6]^-$ **24'** ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$; Abbildung 25).^[86] Die sieben nackten

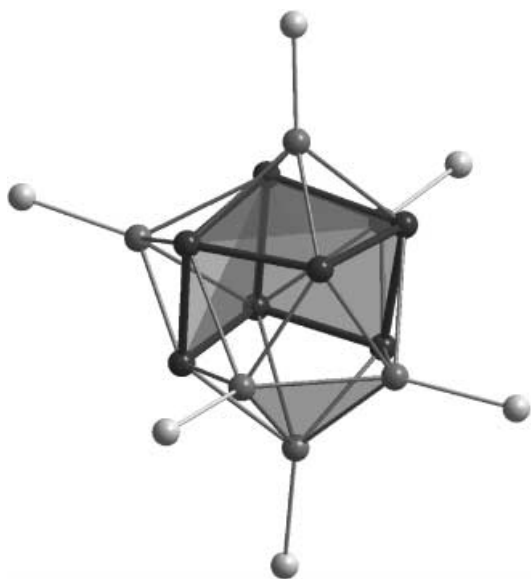


Abbildung 25. Molekülstruktur von $[\text{Ga}_7(\text{GaR})_6]^-$ **24'** ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$). Von den $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen Si-Atome dargestellt.

Ga-Atome in **24'** bilden einen Würfel, dem eine Ecke fehlt. Die drei vollständigen Vierecksflächen des Würfels sind von GaR-Resten überdacht. Die drei unvollständigen Vierecksflächen werden von einer $(\text{GaR})_3$ -Gruppe abgeschirmt, wobei das Zentrum der Ga_3 -Gruppe auf die fehlende Ecke des Würfels zeigt. Dieser Aufbau erinnert an die Struktur eines SiAl_4 -Clusters (Abbildung 26),^[87] bei dem ein zentrales Si-Atom von einem Würfel aus nackten Al-Atomen umgeben ist, dessen Flächen jeweils von AlCp^* -Resten überdacht sind.^[88]

Um das Atomvolumen des Ga_n -Gerüsts der Ga_{10} - und Ga_{13} -Cluster zu bestimmen und damit das Fortschreiten auf dem Weg zum Metall zu verfolgen, führten wir auf der Grundlage der experimentell ermittelten Strukturen der Clusterkerne für die Anionen **23** und **24'** Single-Point-SCF-Rechnungen durch (siehe Abschnitt 3.1 und Abbildung 10 für analoge Rechnungen für Al-Cluster). Wie erwartet, verringert sich das Atomvolumen beim Übergang vom Ga_{10} -Cluster (36.9 \AA^3 pro Ga-Atom) zum Ga_{13} -Cluster (35.0 \AA^3 pro Ga-Atom). Das mittlere Atomvolumen von **23** und **24'** ist etwa 10% größer als das der in Abschnitt 4.4.4 behandelten Ga_{22} - und Ga_{26} -Clustereinheiten **26** und **28**, die eine zentrierte Struktur und ein hohes Verhältnis von nackten zu liganden-

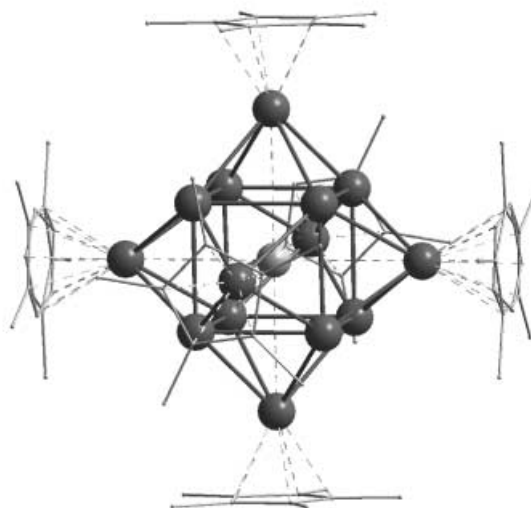


Abbildung 26. Molekülstruktur des metalloiden Clusters $[\text{SiAl}_8(\text{AlCp}^*)_6]$.

tragenden Ga-Atomen aufweisen (1.75 (**26**) und 2.2 (**28**) gegenüber 0.66 (**23**) und 1.17 (**24'**)). Um die elektronische Struktur (z. B. den HOMO-LUMO-Abstand) mit den Ergebnissen aus Bandstrukturrechnungen für die realen Elementmodifikationen vergleichen zu können, sind weitere quantenchemische Untersuchungen erforderlich (z. B. gesonderte Rechnungen für den Gesamtcluster und für den Clusterkern aus nackten Ga-Atomen). Für die Cluster **23** und **24'** wollen wir festhalten, dass bei gleicher Ligandenhülle die größere Zahl nackter Galliumatome im Kern von **24'** zu einer höheren Dichte und damit zu einer weiter fortgeschrittenen Annäherung an den dreidimensionalen Festkörper führt. Dieses Prinzip tritt bei den in Abschnitt 4.4.4 beschriebenen Clustern mit einer größeren Hülle von acht GaR-Gruppen noch deutlicher hervor.

4.4.3. Ga_{19} -Cluster

Der in diesem Abschnitt behandelte Cluster $[\text{Ga}_{19}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ **25**^[3] (Abbildung 27) ist in mehrerlei Hinsicht bemerkenswert:

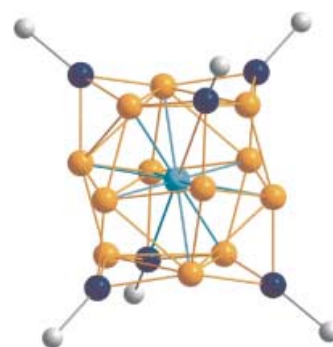


Abbildung 27. Molekülstruktur von $[\text{Ga}_{19}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ **25**. Von den $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen C-Atome dargestellt.

- **25** ist der einzige metalloide Galliumcluster, für den bislang ein ^{71}Ga -NMR-Spektrum in Lösung erhalten wurde.
- **25** hat eine zentrierte Struktur, wobei das zentrale Galliumatom wie bei „echten“ Metallen die Koordinationszahl 12 aufweist.
- **25** ist der einzige metalloide Galliumcluster und unseres Wissens der größte metalloide Cluster überhaupt, für den bislang MALDI- und ESI-Massenspektren erhalten wurden,^[89, 90] die erstmals experimentell gesicherte Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in solchen Clustern ermöglichen.

Das aufgrund der hohen Symmetrie des zentralen Galliumatoms beobachtbare ^{71}Ga -NMR-Signal bei $\delta(^{71}\text{Ga}) = -134$ ppm^[3] ist die einzige bisher verfügbare experimentelle Richtschnur, mit der die Güte berechneter NMR-Verschiebungen (z. B. für $[\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_6]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{SiH}_3)_3$): $\delta(^{71}\text{Ga}) = -6, -109, -231$ ppm) für metalloide Cluster eingeschätzt werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die mit DFT-Methoden berechneten Verschiebungen für nackte (z. B. $[\text{Ga}_{13}]^-$ (I_h): $\delta(^{71}\text{Ga}) = -603$ ppm,^[3] $[\text{Ga}_{13}]^-$ (D_{5h}): $\delta(^{71}\text{Ga}) = -455$ ppm^[89]) und ligandengeschützte Ga-Cluster drastisch unterscheiden^[1, 3] und folglich Rückschlüsse aus Ergebnissen für nackte Metallcluster nur sehr begrenzt auf ligandengeschützte metalloide Cluster übertragen werden dürfen.

Da ein Clusterkern aus 13 Galliumatomen mit 40 Elektronen dem Jellium-Modell zufolge besonders stabil sein sollte, hat es nicht überrascht, dass ein solches $[\text{Ga}_{13}]^-$ -Anion in massenspektrometrischen Untersuchungen (MALDI) das bei weitem intensivstärkste Signal erzeugte.^[89] Neueste ESI-Untersuchungen zeigen, dass die sechs GaR-Reste in **25** durch Stöße mit Inertgas nacheinander abgespalten werden können, sodass schließlich, analog zu den MALDI-Untersuchungen, der stabile $[\text{Ga}_{13}]^-$ -Cluster resultiert.^[90] Die Stabilität dieses Clusteranions wird besonders anhand der berechneten Elektronenaffinität des neutralen Ga_{13} -Clusters deutlich, die mit 3.35 eV^[89] etwa der des Fluoratoms (3.45 eV) entspricht. Die Stabilität dieses Clusters verdeutlicht die Elektronenmangelsituation in Clustern der Elemente der 3. Hauptgruppe und findet ihre Entsprechung in der Bildung von Ga_n -Zintl-Ionen.^[104] Sie erklärt auch die schwierige Untersuchung der Reaktivität von Ga_{13} -Anionen in der Gasphase. Um den $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^-$ -Cluster unzersetzt in das Massenspektrometer zu überführen und nach Fragmentierung Folgereaktionen des Ga_{13} -Clusters untersuchen zu können, ist wegen der hohen Empfindlichkeit der Lösungen ein enormer experimenteller Aufwand notwendig. Alles in allem war die Synthese von **25** ein Glücksfall: Messungen an **25** belegten zweifelsfrei, dass GaR- und nicht R⁻-Reste die Hülle solcher Cluster bilden und ermöglichten die erste Bestimmung der NMR-Verschiebung eines zentralen Metallatoms in einem Cluster.

4.4.4. Ga_{18} -, Ga_{22} - und Ga_{26} -Cluster

Nachdem bereits zwei neutrale Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$,^[91] $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[92]) bekannt waren, gelang es uns kürzlich, einen weiteren Cluster dieses Typs ($[\text{Ga}_{22}(\text{SiR}_3)_8]$ **26**) zu synthetisieren (Abbildung 28b).^[93] Daneben wurde unter leicht modifizierten Syn-

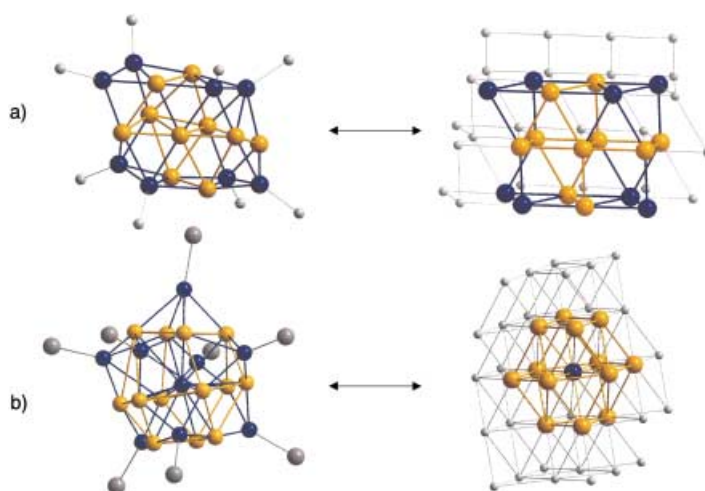


Abbildung 28. Molekülstrukturen von $[\text{Ga}_{18}(\text{SiR}_3)_8]$ **27** (a) und $[\text{Ga}_{22}(\text{SiR}_3)_8]$ **26** (b; von den SiR_3 -Gruppen sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen Si-Atome dargestellt) und entsprechende Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen von β -Gallium bzw. Ga-III.

thesebedingungen der ebenfalls neutrale Cluster $[\text{Ga}_{18}(\text{SiR}_3)_8]$ **27** erhalten (Abbildung 28a).^[93] Analog zu den Ga_{10} -, Ga_{13} - und Ga_{19} -Clustern können **27** und **26** als $[\text{Ga}_{10}(\text{GaR})_8]$ bzw. $[\text{Ga}_{14}(\text{GaR})_8]$ beschrieben werden. In einem Käfig aus acht GaR-Resten befinden sich dabei zehn bzw. vierzehn nackte Ga-Atome. Für **26** wurde eine höhere Packungsdichte und ein kleineres mittleres Atomvolumen als für **27** erwartet, und tatsächlich zeigen Single-Point-SCF-Rechnungen, dass das mittlere Atomvolumen von **26** um ca. 5 % kleiner ist als das von **27**. Aufgrund der jeweils ähnlichen Strukturen von **27** und β -Ga einerseits und von **26** und der Hochdruckmodifikation Ga-III andererseits (Abbildung 28) überrascht es nicht, dass der Dichteunterschied zwischen diesen beiden Elementmodifikationen ebenfalls ca. 5 % beträgt. Wenngleich **26** und **27** unterschiedlich viele nackte Metallatome enthalten, sollte die gleiche Zahl und Art an Liganden eine solche vergleichende Betrachtung rechtfertigen.

Da der SiR_3 -Rest etwas sperriger ist als der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Rest, führen acht GaSiR_3 -Reste zu Clustern mit 18 und 22 Galliumatomen, während mit acht $\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden 22- und 26-atomige Cluster entstehen. Einen solchen 26-atomigen Cluster ($[\text{Ga}_{18}(\text{GaR})_8]^{2-}$ **28**) erhielten Linti und Rodig ausgehend von „GaI“ in Form schwarzer, im Auflicht metallisch glänzender Kristalle (Abbildung 29).^[94] Hier erinnert insbesondere die Struktur des Clusterkerns an die $[4+8]$ -Koordination der Hochdruckmodifikation Ga-III. Die Ga_{18} -Einheit in **28** lässt sich folgendermaßen beschreiben: Ein zentrales Galliumatom ist pseudo-kuboktaedrisch von 13 weiteren Galliumatomen ($8+3+2$) umgeben. Die restlichen vier nackten Galliumatome gehören zu je zwei Ga_4R_2 -Einheiten, die über den Ga_4 -Flächen des Ga_{14} -Kerns angeordnet sind.

Für eine Beurteilung der Bindungssituation dieser und der meisten anderen in diesem Aufsatz vorgestellten Clusterverbindungen sind nach der erfolgreichen Strukturuntersuchung physikalische Messungen z. B. der optischen Spektren oder der Leitfähigkeit notwendig. Wie solche in Abschnitt 4.4.6

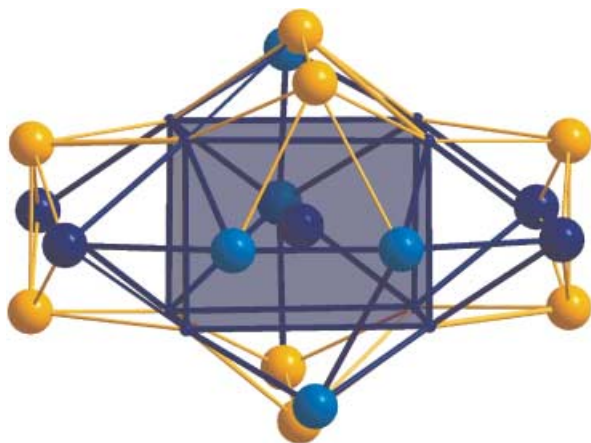


Abbildung 29. Anordnung der 26 Ga-Atome in $[\text{Ga}_{26}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_8]^{2-}$ **28**. Die 1. Koordinationssphäre um das zentrale Ga-Atom ist in Polyederdarstellung wiedergegeben, die ligandengebundenen Ga-Atome sind orange.

beschriebenen Untersuchungen des größten metalloiden Galliumclusters $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{4-}$ **10** zeigen, sind noch einige Überraschungen zu erwarten, die helfen könnten, die besonderen Bindungsverhältnisse metalloider Cluster als Intermediate auf dem Weg zum dreidimensionalen Festkörper zu verstehen. Leider muss man dabei außer bei **10** (Ga_{84}) und **25** (Ga_{19}) mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten rechnen, da die Cluster a) extrem empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind, b) sehr kleine Kristalle bilden und c) über zwar reproduzierbare aber nicht optimierte Synthesen hergestellt werden, die oft zu geringen Ausbeuten führen.

4.4.5. Weitere Ga_{22} -Cluster

Die Tatsache, dass der in obigem Abschnitt 4.4.4 behandelte Ga_{22} -Cluster bislang bereits mit drei unterschiedlichen Liganden erhalten werden konnte, lässt auf die besondere Stabilität dieser Elektronenkonfiguration schließen. Als maßgeblich für die Stabilität haben wir die abgeschlossene Jellium-Konfiguration mit 58 Elektronen ($14 \times 3 + 8 \times 2$) betrachtet.^[91] Kürzlich konnten wir eine weitere Ga_{22} -Verbindung isolieren, die dieses Stabilitätskriterium erfüllt, bei der jedoch bei gleicher mittlerer Oxidationszahl der Galliumatome eine andere Anordnung der 22 Galliumatome resultiert. Bei Verwendung des „schlankeren“ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden haben auf der äußeren Schale statt acht jetzt zehn Liganden Platz, sodass der Cluster $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}$ **29** gebildet wird. Der Schalenbau im Sinne einer Formel $[\text{GaGa}_{11}(\text{GaR})_{10}]$ ist in Abbildung 30 gut zu erkennen.^[95]

Single-Point-Rechnungen zeigen, dass das Atomvolumen der Ga_{22} -Einheit beim Übergang von **29** nach **26** um 2 % abnimmt. Aufgrund dieser Volumenkontraktion kann **29** als Intermediat auf dem Weg von der β -Modifikation ($[2+6]$ -Koordinationszahl) zur Hochdruckphase Ga-III ($[4+8]$ -Koordinationszahl) angesehen werden. Diese „Phasenänderung“ einer Ga_{22} -Einheit ist mit einem Energiezuwachs von 9 kJ verbunden (berechnet aus Single-Point-SCF-Rechnungen). Analog dazu wurde ermittelt, dass die Hochdruck-fcc-Ga-Phase Ga-IV

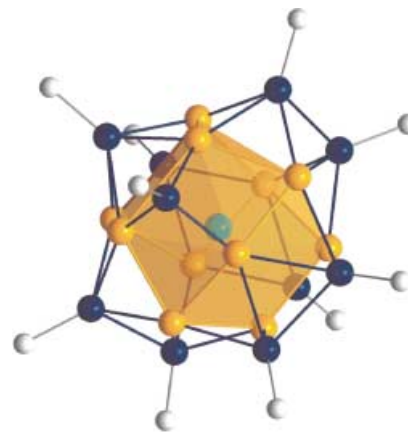


Abbildung 30. Molekülstruktur von $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}$ **29** (von den $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen N-Atome dargestellt). Die 1. Koordinationssphäre um das zentrale Ga-Atom ist in Polyederdarstellung wiedergegeben.

energetisch nur um wenige kJ höher liegt als die β -Ga-Modifikation.^[50] Um die Beziehung zwischen solchen „nanostrukturierten“ Phasenumwandlungen auf molekularer Ebene und echten Phasenumwandlungen im dreidimensionalen Festkörper zu verstehen, sind weitere Rechnungen und Experimente (z. B. UV/Vis-Spektroskopie) notwendig.

Anhand der Ga_{22} -Cluster **29** und **26** wird die Bedeutung der Raumerfüllung der Liganden für den Aufbau und für die elektronischen Eigenschaften eines Clusters deutlich. Ein hypothetischer $[\text{Ga}_{22}\text{R}_9]^-$ -Cluster, der aus dem in Abschnitt 4.4.3 vorgestellten $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^-$ -Cluster **25** durch Addition von drei GaR-Resten hervorgeht, sollte sich je nach Sperrigkeit der Liganden durch Eliminierung eines R^- -Restes (großer Ligand) oder durch Addition eines weiteren R^- -Restes (kleiner Ligand) zu $[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$ oder $[\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}]^{2-}$, d. h. zu den zu **26** und **29** analogen Clustern stabilisieren (Abbildung 31).

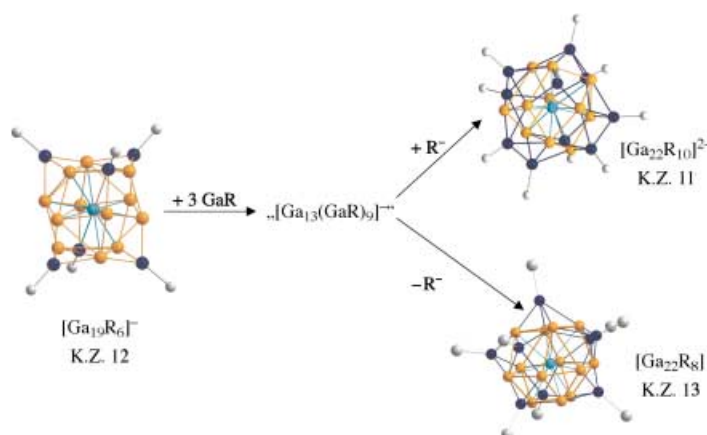


Abbildung 31. Die unterschiedliche Sperrigkeit der Liganden $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Si}(\text{Bu})_3$ und $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ führt zu unterschiedlichen Koordinationssphären um ein zentrales Ga-Atom in den Clustern **25** ($[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^-$), **26** ($[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$) bzw. **29** ($[\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}]^{2-}$).

Die Bildung des Clusters **29** war für uns eine erfreuliche Überraschung. Seit einiger Zeit allerdings versuchen wir vergeblich, einen Ga_{22} -Cluster mit einer zu den $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$ -

Spezies **6** und **7** (Abschnitt 3.2) analogen Struktur zu synthetisieren. Es gibt bereits erste Hinweise darauf, dass eine solche Verbindung in einem wichtigen Primärschritt bei der Bildung des in Abschnitt 4.4.6 behandelten $[\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}]^{4-}$ -Clusters auftritt. So gelang es uns vor kurzem, Verbindungen mit partiell substituierten $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}\text{Br}_{10+n}]$ -Clustern **30** ($n=0-2$) zu isolieren (Abbildung 32).^[96] Für die Verbindung

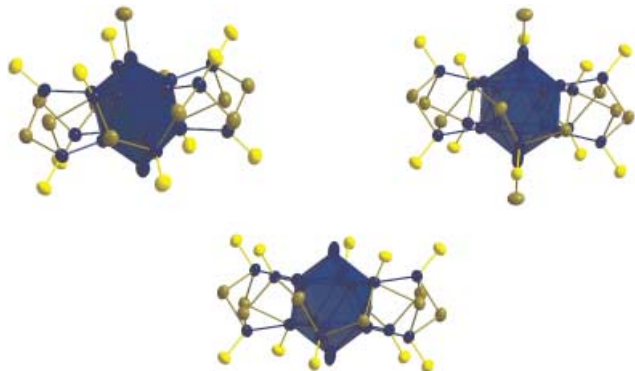


Abbildung 32. Vorläufige Molekülstrukturen von **30** (von den $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen N-Atome angegeben). Die zentralen Ga_{12} -Ikosaeder sind durch Polyederdarstellung hervorgehoben.

$[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}\text{Br}_{11}]$ erwiesen sich die Röntgenbeugungsdaten und die Strukturanalyse allerdings als äußerst komplex, da eine sehr große Elementarzelle vorliegt ($a = 40.5$, $b = 38.5$, $c = 58.8$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).^[96] Das Beugungsexperiment musste daher in einem Synchrotronstrahlungslabor wiederholt werden, und die dabei gesammelten Daten werden zurzeit ausgewertet. Erste Strukturdaten und die Synthesbedingungen lassen darauf schließen, dass das partiell substituierte Ga_{22} -Halogenid tatsächlich ein Intermediat auf dem Weg zum Ga_{84} -Cluster **10** ist. Die Ergebnisse liefern außerdem Anzeichen dafür, dass ein zum $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$ -Cluster analoges primäres Ga_{22} -Halogenid existiert, dessen leichte Disproportionierung einen Zugang zu einer dem α -Bor analogen Modifikation öffnen könnte (siehe Abschnitt 4.4.1).^[84]

4.4.6. Ga_{84} -Cluster

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie für die Synthese von **5** (siehe Abschnitt 3.2) entsteht aus einer metastabilen GaBr -Lösung und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ letztendlich der Ga_{84} -Cluster $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{4-}$ **10**^[97] (Abbildung 33). Es handelt sich hinsichtlich der nackten Metallatome um den größten metalloiden Cluster, dessen Struktur bislang aufgeklärt werden konnte. Besonders bemerkenswert ist die Ga_2 -Einheit im Zentrum von 64 nackten Ga-Atomen (Abbildung 33b): Sie weist einen Ga-Ga-Abstand von 2.35 Å auf, der damit fast so kurz ist wie die Bindungslänge der in Abschnitt 4.2 diskutierten „Ga-Ga-Dreifachbindung“ (2.32 Å) und erinnert an die Ga_2 -Hanteln im α -Gallium. Die Ga_2 -Einheit ist von einer Ga_{32} -Hülle in Form eines Footballs mit Ikosaederdächern umgeben (siehe auch die Struktur von δ -Ga (Abbildung 14) und $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}\text{X}_{10}$ **30** (Abbildung 32)). Die Spitzen- und Fußatome der Ga_{32} -Hülle sind nackt und im

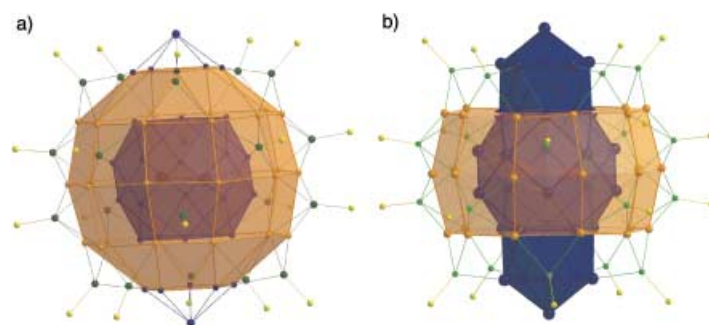


Abbildung 33. Molekülstruktur von $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{4-}$ **10** (von den $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen N-Atome (gelb) dargestellt). a) Schalendarstellung analog zur Darstellung des Al_{77} -Clusters **5** (siehe Abbildung 9b); b) Darstellung entsprechend des Verhältnisses der Bindungslängen innerhalb des Ga_{84} -Clusters.

Kristall in ungewöhnlicher Weise zueinander angeordnet. Die $\text{Ga}_2\text{Ga}_{32}$ -Einheit ist von einem „Gürtel“ aus 30 ebenfalls nackten Ga-Atomen umgeben. Das gesamte Ga_{64} -Gerüst wird durch 20 GaR -Gruppen geschützt.

Die anhand von Abbildung 34 deutlich erkennbare hohe Pseudosymmetrie des Clusters, die durch die angenäherte Fünf- und Zehnzähligkeit an Quasikristalle erinnern lässt

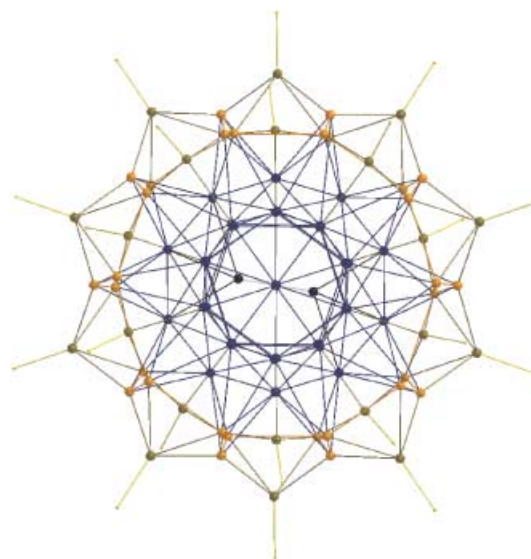


Abbildung 34. Aufsicht auf die Molekülstruktur von **10** (von den $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen N-Atome dargestellt) entlang der Achse durch die beiden nackten Ga-Atome.

(auch eine Beziehung zu kürzlich beschriebenen Cadmium-Gallium-Phasen^[98] ist festzustellen), weist auf molekulare Bindungsverhältnisse hin, die z.B. denen in Fulleren ähneln. Andererseits zeigt der schalenförmige Aufbau (Abbildung 33) die Analogie zu metalloiden Clustern auf (z.B. zu $[\text{Al}_{77}\text{R}_{20}]^{2-}$ **5**), sodass die Bindungssituation in **10** als intermediär zwischen diesen beiden Extremen beschrieben werden kann.

Die Anordnung der Ga_{84} -Cluster im Kristall geht aus Abbildung 35 hervor. Die Ga_{84} -Cluster sind in „Röhren“

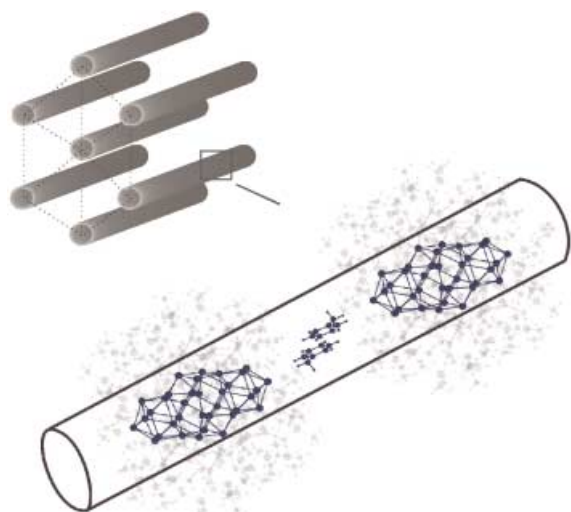


Abbildung 35. Anordnung der Cluster **10** im Kristall. Die Clusterspitzen sind jeweils über zwei Toluolmoleküle verbrückt.

aneinandergereiht. Der Abstand zweier Clustermoleküle, d.h. der nackten Fuß- und Spitzen-Ga-Atome, beträgt 1.3 nm, wobei zwei parallel angeordnete Toluolmoleküle den Zwischenraum überbrücken. Vierpunktmessungen der elektrischen Leitfähigkeit zwischen 350 K und 2 K wurden zwar durchgeführt, der Mechanismus der Elektronenleitung – bei Raumtemperatur ist **10** ein Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke von 0.03 eV, unterhalb von 7 K wird **10** zumindest in Teilbereichen supraleitend – ist aber noch nicht im Detail bekannt.^[99] Derzeit ausgeführte quantenchemische und experimentelle Untersuchungen sollen hier näheren Aufschluss geben. Außerdem hoffen wir, durch Strukturuntersuchungen mithilfe von Synchrotronstrahlung eine mögliche Rotation der zentralen Ga₂-Einheit nachzuweisen und erstmals die Elektronendichteverteilung in einem metalliden Cluster zu bestimmen. Die Voraussetzungen für solche grundlegenden Untersuchungen sind gegeben, da von **10** Kristalle mit ausgezeichneter Qualität in guten Ausbeuten erhältlich sind.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung ligandenfreier, nackter metalloider Cluster, z.B. in Molekularstrahlen, ist ein erster Ansatz zu einem tieferen Verständnis der Größenabhängigkeit physikalischer Eigenschaften von Metallnanopartikeln bis hin zu dreidimensionalen Festkörpern. Ergänzend zu solchen experimentellen Untersuchungen haben sich, insbesondere was Strukturstudien betrifft, quantenchemische Rechnungen bewährt.^[1, 100] Um experimentelle Daten zur Struktur zu erhalten und physikalische Eigenschaften von strukturell beschriebenen Metallatomclustern zu bestimmen, müssen solche Cluster durch Liganden geschützt werden und in kristalliner Form zugänglich sein. Durch Untersuchungen an metalloiden Clustern sollte es gelingen, erste Einblicke in die Elementarprozesse des Lösens und Abscheidens von Metallen aus Lösungen zu erhalten. Zur Klärung derart prinzipieller Fragen müssen Struktur und Eigenschaften einer Vielzahl

metalloider Cluster mit unterschiedlicher Zahl an nackten Metallatomen im Clusterkern im Detail bekannt sein.

Die Eigenschaft, nach der solche Cluster primär klassifiziert werden sollten, ist die Struktur des M_xL_y-Clustergerüsts, denn physikalische Daten von Verbindungen mit nanostrukturierten metalloiden Clustern können nur dann zuverlässig interpretiert werden, wenn eine einheitliche und möglichst bekannte Anordnung der Metallatome im Clustergerüst vorliegt. Eine der Grundvoraussetzungen ist es zunächst, solche Verbindungen in kristalliner Form zu erhalten. Im nächsten Schritt kommt es darauf an, einzelne strukturell bekannte Clustereinheiten aus dem Kristallverband zu lösen und die physikalischen Eigenschaften dieser Einzelcluster zu bestimmen. Ein erster Ansatz hierbei war die Gasphasenuntersuchung des Clusters [Ga₁₉{C(SiMe₃)₃}][–] **25** mit FT-Massenspektrometrie; weitere Untersuchungen an kristallinen Verbindungen metalloider Al- und Ga-Cluster, z.B. mit Kraftmikroskopie, werden zurzeit durchgeführt.

Es mag erstaunen, dass solche Studien erstmals mit schwer zugänglichen und schwer zu handhabenden metalloiden Clustern unedler Metalle wie Al, Ga unternommen wurden (viele Verbindungen entzündeten sich spontan an der Luft!), schließlich richteten sich die Forschungsaktivitäten im Bereich Metallatomcluster weltweit schwerpunktmäßig auf metalloide Cluster der Edelmetalle (z.B. Au, Pt, Pd). Diese können mit geringerem Aufwand etwa in wässriger Lösung synthetisiert und meist ohne Inertgastechnik gehandhabt werden. Der von Schmid erstmals hergestellte Au₅₅-Cluster,^[5] sicher das bekannteste Beispiel aus dem Bereich metalloider Edelmetallcluster, wird in der chemischen Forschung zu funktionellen Nanostrukturen nahezu überall eingesetzt, obwohl eine detaillierte Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung noch aussteht. Die wenigen Strukturuntersuchungen an größeren metalloiden Edelmetallclustern (siehe Abbildung 2) und alle anderen experimentellen Hinweise sprechen jedoch dafür, dass die Clusterkerne weitgehend die Struktur des dreidimensionalen Festkörpers aufweisen, d.h. sehr wahrscheinlich als nanometergroße Metallpartikel aufgefasst werden müssen.^[101] Dies erscheint plausibel, da die Metall-Ligand-Wechselwirkungen, z.B. Au-Cl, Au-P oder Au-CO, schwächer sind als die Metall-Metall-Bindungen im Clusterkern. Anders als bei metalloiden Clustern unedler Metalle sollten daher Änderungen in der Ligandensphäre nur geringfügige Änderungen im Metallatomgerüst bewirken.

Dass nahezu alle metalloiden Edelmetallcluster im Unterschied etwa zu der Ga₈₄-Clusterverbindung **10** (typische Kristallabmessung 1 × 1 × 0.5 mm) schlecht kristallisieren, hängt offenbar mit den unterschiedlichen Bildungsmechanismen und Bindungsverhältnissen beider Clustertypen zusammen: Zur Herstellung der Edelmetallcluster wird ein Edelmetallsalz wie AuX₃ oder PdX₂ in Gegenwart geeigneter Komplexbildner wie CO oder PR₃ reduziert (z.B. mit BH₄[–] oder B₂H₆). Die Reaktion verläuft überwiegend spontan zum elementaren Edelmetall, da die Aktivierungsbarrieren für das Wachstum der intermediären metalloiden Cluster offenbar sehr klein sind. Einige Systeme haben glücklicherweise für einen bestimmten Reaktionsschritt eine größere Aktivierungsschwelle, die ein weiteres Wachstum der Clusterspezies erschwert. Möglicherweise ist dies bei der Synthese des Au₅₅-

Clusters der Fall, sodass dessen spontane Bildung, verbunden mit einer sehr geringen Löslichkeit, zu winzigen kristallinen Teilchen führt. Detaillierte quantenchemische Rechnungen könnten helfen, den Reaktionsablauf besser verstehen und beeinflussen zu können. Mit den erhaltenen Ergebnissen könnten z.B. durch Einführung stärkerer Metall-Ligand-Bindungen das Clusterwachstum verlangsamt und größere Kristalle gezüchtet werden.

Die von uns entwickelte Synthesemethode der Disproportionierung metastabiler Al^{I} - und Ga^{I} -Lösungen eignet sich besser zur Bildung kristalliner Spezies, weil durch die Wahl der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Donor, Lösungsmittel) das Reaktionsverhalten so beeinflusst werden kann, dass definierte Cluster entstehen. Der Grund hierfür sind vermutlich höhere Aktivierungsbarrieren der einzelnen Stufen als bei der Bildung der Edelmetallcluster. Bei den metalloiden Al- und Ga-Clustern sind die Liganden durch starke 2e2c-Bindungen direkt an ein bestimmtes Metallatom des Clustergerüsts geknüpft. Die Bildung und Spaltung solcher Bindungen – die z.T. stärker sind als Metall-Metall-Wechselwirkungen im Cluster^[90] – ist mit deutlich höheren Aktivierungsbarrieren verbunden als bei typischen Ligand-Edelmetall-Wechselwirkungen. Die ersten experimentellen Ergebnisse zur Gasphasenreaktion eines metalloiden Clusters ($[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^-$ **25**) weisen tatsächlich darauf hin, dass die Ga-R-Bindungen stärker sind als die Ga-Ga-Wechselwirkungen, sodass durch sukzessive Abspaltung von carbenanalogen GaR-Einheiten ein nacktes $[\text{Ga}_{13}]^-$ -Clusteranion entsteht.^[90] Die Studien liefern damit erste Hinweise über den Mechanismus des Auflösens eines unedlen Metalls. Dieser Prozess verläuft offenbar anders als bei Edelmetallen, da z.B. Al-X-Bindungen an der Peripherie eines Al_n -Clusters stärker sind als die entsprechenden Au-X-Bindungen in Au-Clustern.

Gegenüber diesem einzigen experimentellen Hinweis zum Mechanismus des Lösens eines Metalls existiert für Aluminium und Gallium eine Fülle von Clustern, die als Intermediate auf dem Weg von den Monohalogeniden oder deren Substitutionsprodukten zum Metall angesehen werden können. Die Vielfalt der erhaltenen Cluster bei z.T. gleichem Ligandengerüst ermöglicht erstmals eine zusammenfassende Betrachtung: Die drastisch unterschiedlichen Abstände und Koordinationszahlen im Inneren und Äußeren des Clusters zeigen deutlich, dass diese *nicht* als kleine Metallpartikel aufgefasst werden können. So weisen z.B. die ähnlich großen Cluster **4** und **5** mit 69 bzw. 77 Aluminiumatomen darauf hin, dass kleine Änderungen der Zahl der Liganden bei identischer Ligandenart zu signifikanten Änderungen im Clusterkern führen, d.h., auch kleine Änderungen auf einer Metalloberfläche dürften im Abstand bis zu einigen Nanometern zu strukturellen und elektronischen Änderungen im Inneren des Metalls führen.

Die Vielzahl der beobachteten Clusterstrukturen spiegelt in hohem Maße die Verknüfungsprinzipien der Elemente wider. So bilden die Aluminiumcluster überwiegend Strukturen aus, die der Anordnung der Al-Atome in der dichtesten Packung ähneln, während für die Galliumcluster entsprechend der Vielfalt der Elementmodifikationen sehr unterschiedliche Strukturen gefunden werden. Bei Ga-Clustern lässt sich durch bloßes Variieren der Ligandenanzahl bei kon-

stanter Gesamtzahl an Galliumatomen gewissermaßen eine Phasenumwandlung auf Nanometerebene von $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}$ **29** zu $[\text{Ga}_{22}(\text{Si}^+\text{Bu}_3)_8]$ **26** simulieren. Weiter lassen sich bei gleicher Ligandenhülle unterschiedliche Packungsdichten im Inneren der Cluster erhalten (bei $[\text{Ga}_{18}\text{R}_8]$ **27** und $[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$ **26** ($\text{R} = \text{Si}^+\text{Bu}_3$)), sodass Anordnungen der Ga-Atome resultieren, die einer bestimmten Normaldruck- oder Hochdruckmodifikation von elementarem Gallium ähneln. Die wenigen bisher erzielten Ergebnisse zeigen, dass durch Wahl der Reaktionsbedingungen und Liganden im Prinzip die Clustergröße und die Anordnung der Atome im Clusterkern maßgeschneidert synthetisiert werden kann, d.h., das Fernziel, die Synthese nanostrukturierter Elementmodifikationen, scheint erreichbar zu sein. Es sollte sogar möglich sein, mit den hier vorgestellten Methoden bislang rein hypothetische Elementmodifikationen herzustellen. Es ist denkbar, ikosaedrische Subhalogenide wie $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$ **6** und **7** analog zu Fullerenen und Zintl-Anionen als Bausteine verknüpfen zu können.^[54, 102] Dabei sollten nanostrukturierte Aluminiumcluster mit ikosaedrischen Baueinheiten resultieren, die z.B. nach Abspaltung von Al_2X_4 , dessen Bildung während der Disproportionierung nachgewiesen wurde,^[16a] über eine 2e2c-Al-Al-Bindung stabilisiert werden.

Zwischen Aluminium und Gallium untereinander sowie zum Nachbarlement Bor treten bei der Clusterbildung trotz gleicher Valenzelektronenzahl gravierende Unterschiede auf. Dies zeigt sich bereits bei den vielfältigen Verknüpfungsmöglichkeiten der Atome in den elementaren Formen, sodass sich die Verbindungen dieser Elemente hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse nur schwer nach einem einzigen Prinzip (etwa den Wade-Mingos-Regeln)^[67] einordnen lassen. Trotzdem lassen sich, wie jüngste DFT-Rechnungen^[100] zeigen, besonders für die kleineren metalloiden Al- und Ga-Cluster unter bestimmten Randbedingungen die für Borcluster bewährten Regeln anwenden. Für kleinere metalloide Ga- und Al-Cluster haben wir kürzlich Abzählregeln eingeführt,^[103] die jedoch auf größere Cluster kaum anwendbar sein dürften. Als primäres Ordnungsprinzip der größeren metalloiden Cluster sollen daher die Strukturen der Elemente in ihren verschiedenen Modifikationen herangezogen werden; die metalloiden oder elementoiden Cluster werden dabei zwangsläufig als nanostrukturierte Elementmodifikationen aufgefasst.

Die hier vorgestellte Strategie zur Synthese metalloider Cluster sollte sich auch auf Elementkombinationen (Studien zu metalloiden SiAl- und SiGa-Clustern liegen bereits vor)^[87, 89] und damit auf molekulare nanostrukturierte Legierungen ausdehnen lassen. Solche gemischten Cluster erinnern an die von Corbett beschriebenen Zintl-artigen Verbindungen.^[104, 105]

Um dem ultimativen Ziel, einem tiefen Verständnis der Zusammenhänge zwischen größer werdenden molekularen Clustereinheiten und dem dreidimensionalen Festkörper nahezukommen, sind noch viele experimentelle und quantenchemische Untersuchungen notwendig. Es wird deshalb wichtig sein, möglichst viele Zwischenstufen mit den heute zur Verfügung stehenden nanoskopischen Methoden detailliert zu untersuchen. Da solche Untersuchungen an empfindlichen Proben wie den hier vorgestellten Al- und Ga-

Clustern mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden sind, ist allerdings mit schnellen Ergebnissen nicht zu rechnen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Firma Stoe übernimmt dankenswerterweise einen erheblichen Teil der Kosten für die Farbbildungen und Sonderdrucke dieses Aufsatzes.

Eingegangen am 25. Februar 2002 [A520]

- [1] R. Ahlrichs, S. D. Elliot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 13.
- [2] *Cluster and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**; *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [3] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178.
- [4] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 397.
- [5] G. Schmid, *Inorg. Synth.* **1990**, *7*, 214.
- [6] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697.
- [7] N. T. Tran, M. Kawano, D. R. Powell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10986.
- [8] N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121.
- [9] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [10] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [11] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [12] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729.
- [13] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217.
- [14] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107.
- [15] M. L. H. Green, P. Mountford, G. Smout, S. Speel, *Polyhedron* **1990**, *22*, 2763.
- [16] a) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129; b) „Group 13 Chemistry“: H. Schnöckel, A. Schnepf, *ACS Symp. Ser.* **2002**, *822*, 154; c) H. Schnöckel, H. Köhnlein, *Polyhedron* **2002**, *21*, 489; d) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 285.
- [17] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [18] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonal, A. N. Syverend, *JANAF Thermochemical Tables*, 3. Aufl., American Chemical Society, American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, Midland, **1985**.
- [19] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**; L. Troost, P. Hautefeuille, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1885**, *100*, 1220; W. Klemm, E. Voss, K. Geiersberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *256*, 15, 24.
- [20] R. Ahlrichs, L. Zhengyan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 155.
- [21] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* **1978**, *50*, 275.
- [22] J. Bahlo, H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4696.
- [23] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 235.
- [24] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1754; A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 149.
- [25] C. U. Doriati, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1969.
- [26] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stösser, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9099.
- [27] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740.
- [28] H. Schnöckel, C. Klemp in *Inorganic Chemistry Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, **2002**, S. 245.
- [29] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172; D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 860; P. Jutz, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305.
- [30] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1362.
- [31] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2402.
- [32] A. Schnepf, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1241.
- [33] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564. Die alternative klassische Synthese wurde mehr als zwei Jahre später beschrieben.^[12]
- [34] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [35] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933.
- [36] H. Köhnlein, A. Purath, C. Klemp, E. Baum, I. Krossing, G. Stöber, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4830.
- [37] H. Köhnlein, G. Stöber, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 799.
- [38] Die für **2** ermittelte Struktur ist identisch mit der einer [In₁₂-(SiR₃)₈]-Spezies,^[83] wobei folgerichtig der gegenüber N(SiMe₃)₂ sperrigere SiR₃-Rest den größeren In₁₂-Kern umgibt. Ein dichtgepackter Aufbau ist typisch für Metallcluster, deren entsprechende Elementmodifikationen dichtgepackte Strukturen bilden. [Ga₁₂R₁₀]²⁻ **21** (Ga₁₂R₈ nach Abspaltung von 2 R⁻-Resten) weist dagegen ein verzerrt ikosaedrisches Gerüst aus zwölf Ga-Atomen auf (siehe Abschnitt 4.4.1).
- [39] Bei einer entsprechenden hypothetischen Ga₁₄-Verbindung ist jedoch nach quantenchemischen Rechnungen die Polyederstruktur gegenüber der „felgenartigen“ bevorzugt: H. Köhnlein, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2001**.
- [40] J.-Y. Yi, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 7277.
- [41] X. G. Gong, D. Y. Sun, X.-Q. Wang, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 15413.
- [42] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35; W. Hönl, Y. Grin, A. Burkhardt, U. Wedig, M. Schultheiss, H. G. von Schnering, R. Keller, H. Binder, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 59.
- [43] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 503.
- [44] Beide Verfahren wurden zunächst am weniger empfindlichen (AlCp*)₄ getestet.^[26] So konnte erstmals experimentell nachgewiesen werden, dass den Al-Atome in dieser Organo-Al^I-Verbindung eine Oxidationsstufe zwischen der im Metall und in klassischen Al^{III}-Verbindungen wie Al₂O₃ zukommt.
- [45] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1932**, *20*, 472.
- [46] L. Bosio, A. Defrain, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 995.
- [47] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 1974.
- [48] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 367.
- [49] a) L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 1221; b) O. Schulte, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 8122; K. Takemura, K. Kobayashi, M. Arai, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 2482.
- [50] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 870; U. Häussermann, S. Simak, I. Abrikosov, S. Lidin, *Chemistry* **1997**, *3*, 904; X. G. Gong, G. Chiarotti, M. Parinello, E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 14277.
- [51] Kürzlich haben wir sämtliche Ga_n-Cluster, die mehr als zwei Ga-Atome enthalten, in einer Tabelle zusammengefasst.^[93,23]
- [52] Br₂Ga-GaBr₂·2L-Verbindungen wurden bereits früher hergestellt: a) J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220; b) K. L. Brown, D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1843; H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893; c) G. Gerlach, W. Hönl, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 7. Wegen der besonders kleinen Ga-Ga-Abstände von 2.45 Å im α-Ga wurde diese Modifikation als molekulares Metall bezeichnet.^[50]
- [53] W. Uhl, M. Layh, T. Hildebrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.

- [54] T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4161.
- [55] Y. Xie, R. S. Grev, J. Ga, H. F. Schäfer III, P. von R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3773; N. Takagi, M. W. Schmidt, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 1646; A. J. Bridgeman, L. R. Ireland, *Polyhedron* **2001**, 2841.
- [56] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471.
- [57] Mit den in Abschnitt 2.1 erwähnten metastabilen AlX-Lösungen sollte es prinzipiell möglich sein, durch eine Metathese mit großen Liganden wie den von Robinson und Power verwendeten substituierten $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Resten die entsprechenden Aluminiumverbindungen (z. B. RAIAlR^{2-}) herzustellen. Bisher scheiterten allerdings sämtliche Versuche (auch die innerhalb einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Power) meist an der ausbleibenden Kristallisation der gewünschten Produkte, da es sich bei den Reaktionslösungen gewöhnlich um Gemische aus mehreren, bisher nicht auftrennbaren Verbindungen handelte.
- [58] T. Pott, P. Jutzi, W. Schoeller, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **2001**, *20*, 5492.
- [59] R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1095; G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 285.
- [60] H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2397.
- [61] Da bei den schweren Hauptgruppenelementen ein Teil der Bindungselektronen in Orbitalen mit weitgehend AO-Charakter lokalisiert ist, haben wir die Bezeichnung dahingehend modifiziert, dass Doppel- und Dreifachbindungen als $(4-x)e2c$ - bzw. $(6-x)e2c$ -Bindungen bezeichnet werden sollten. Auf diese Weise können sämtliche Bindungen klassifiziert werden, so gilt z. B. für C_2H_4 $x=0$ und für Ga_2H_2 $x=4$.^[60]
- [62] X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578; X.-W. Li, Y. Xie, P. R. Schreiner, K. D. Gripper, R. C. Crittendon, C. F. Campana, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798.
- [63] Das kürzlich beschriebene ringförmige $[\text{Ga}_3[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4]$ ist mit einer mittleren Oxidationsstufe von +1.3 nicht an dieser Stelle einzuordnen. N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, J. Knizek, T. Haberer, W. Kaim, M. Wanner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 7, 1719.
- [64] B. Twanley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3500.
- [65] A. I. Boldyrev, A. E. Kuznetsov, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 532.
- [66] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107; G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127; N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 246.
- [67] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1; R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446; R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67; D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, *336*, 99.
- [68] N. Wiberg, T. Blank, M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Schnöckel, I. Krossing, A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 351.
- [69] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3154.
- [70] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059.
- [71] C. Klemp, G. Stöber, I. Krossing, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3691.
- [72] A. Donchev, A. Schnepf, E. Baum, G. Stöber, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 628, 157.
- [73] J. Thiesing, J. Baumeister, W. Preetz, D. Thiery, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 800; A. Heinrich, H.-L. Keller, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 184; $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$: V. Lorensen, W. Preetz, F. Baumann, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4011.
- [74] C. Dohmeier, M. Mocker, H. Schnöckel, A. Löt, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1428.
- [75] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, M. Suter, M. Warchold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [76] Eine weitere Variante eines E_8 -Trichtergerüsts bildet ein $[\text{In}_8[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6]$ -Cluster, bei dem in einem verzerrten Würfel nur zwei diagonal angeordnete In-Atome nicht an einen Liganden gebunden sind: N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2563.
- [77] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1676.
- [78] W. Uhl, L. Cuypers, K. Harms, W. Kaim, M. Wanner, R. Winter, R. Koch, W. Saak, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 566.
- [79] L. M. McKee, Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781; H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Hönle, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiß, R. K. Kremer, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1059.
- [80] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2644.
- [81] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.
- [82] A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1637.
- [83] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839.
- [84] U. Häussermann, S. I. Simiak, R. Ahuja, B. Johansson, persönliche Mitteilung.
- [85] M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, *20*, 860.
- [86] J. Steiner, E. Baum, G. Linti, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [87] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppe, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6955.
- [88] Eine solche Clusteraufweitung in Richtung auf eine Ga-zentrierte Struktur liegt im Cluster $[\text{Ga}_3\text{R}_8]^{2-}$ **28** vor, bei dem der Clusterkern aus 18 nackten Ga-Atomen vom gleichen Ligandentyp wie in **24'** und **23** abgeschrägt wird.
- [89] K. Weiss, R. Köppe, H. Schnöckel, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 383.
- [90] K. Weiss, R. Köppe, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [91] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381.
- [92] G. Linti, G. A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.
- [93] A. Donchev, A. Schnepf, G. Stöber, E. Baum, H. Schnöckel, T. Blank, N. Wiberg, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3348.
- [94] A. Rodig, G. Linti, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2952.
- [95] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1882.
- [96] A. Schnepf, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [97] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711.
- [98] C. P. Gomez, S. Lidin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4037.
- [99] J. Hagel, M. T. Kelemen, G. Fischer, B. Pilawa, J. Wosnitza, E. Dormann, H. von Löhneysen, A. Schnepf, H. Schnöckel, U. Neisel, J. Beck, *J. Low Temp. Phys.*, zur Veröffentlichung angenommen.
- [100] W. H. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2002**, *21*, 503.
- [101] Da der Energieunterschied zwischen kuboktaedrischer und ikosaedrischer Umgebung der zentralen Metallatome gering ist, werden oft beide Möglichkeiten beobachtet oder diskutiert. J. W. A. van der Velden, F. A. Vollenbroek, J. J. Bour, P. I. Beursken, J. M. M. Smits, W. P. Bosman, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* **1981**, *100*, 148; B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2743.^[5]
- [102] Eine ähnliche Verknüpfung nanoskaliger Molybdatcluster wurde kürzlich von Müller beschrieben: A. Müller, S. K. Das, M. O. Talismanova, H. Bögge, P. Kögerler, M. Schmidtman, S. S. Talismanov, M. Luban, E. Krickemeyer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 579.
- [103] Wir konnten zeigen, dass in E_nX_{n+y} -Subhalogeniden oder in den partiell substituierten Clustern $n - \frac{1}{2}y$ Molekülorbitale für E-E-Bindungen zur Verfügung stehen, d. h., nur für $y \leq 0$ gibt es $2e2c$ -Bindungen (z. B. im ringförmigen Al_4X_4).^[26] C. Klemp, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2000**.
- [104] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 692.
- [105] Zwar gibt es in vielen Fällen strukturelle Ähnlichkeiten zwischen Zintl-Clustern und metalloiden Clustern (siehe etwa die fulleren-

artigen In_{74} -Cluster der $\text{Na}_{96}\text{In}_{97}\text{Ni}_2$ -Phase),^[106] die Unterschiede sind jedoch nicht zu übersehen: Die Zintl-artigen Cluster tragen in der Regel eine hohe negative Ladung (z. B. Ti_{13}^{10-} in $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Ti}_{13}$)^[107] und sind daher nur in einem „Bad“ aus positiven Ladungen, „stabilisiert“ durch die Gitterenergie, existent. Bereits die Darstellung dieser Phasen zeigt, dass der große „Elektronenhunger“ der Gruppe-13-Elemente nur durch die starke Reduktionskraft der Alkalimetalle gestillt werden kann. Für die mittlere Oxidationszahl sämtlicher Zintl-artigen Cluster resultieren daher negative Werte, d. h., man

befindet sich bei diesen Clustern oberhalb der Fermi-Grenze. Im Unterschied dazu ist die mittlere Oxidationszahl der metalloiden Al- und Ga-Cluster positiv, d. h., man befindet sich auf dem Weg von den oxidierten Spezies (hier Al^{I} , Ga^{I}) zum Metall. Die HOMOs dieser molekularen Cluster liegen damit unterhalb der Fermi-Grenze.

[106] S. C. Sevor, J. D. Corbett, *Science* **1993**, 262, 880.

[107] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 935; Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6447.

[108] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6447.