

## Clusterverbindungen

**Al<sub>50</sub>C<sub>120</sub>H<sub>180</sub>: Eine Pseudofullerenhülle aus 60 Kohlenstoffatomen und 60 Methylgruppen schützt einen Clusterkern aus 50 Aluminiumatomen\*\***

Jean Vollet, Jens R. Hartig und Hansgeorg Schnöckel\*

Die kontrollierte Disproportionierung von metastabilen Al<sup>I</sup>-Halogenid-Lösungen hat sich in den letzten Jahren zu einer erfolgreichen Strategie für die Herstellung von metalloiden Al-Clusterverbindungen als Zwischenstufen auf dem Weg zu Aluminiummetall-Volumenphasen entwickelt [Gl. (1), X = Cl, Br, I].<sup>[1]</sup>



Um die thermodynamisch bevorzugte Metallbildung zu verhindern, werden die Halogenidliganden – parallel zur Disproportionierungsreaktion – durch sperrige Liganden substituiert. Die Mehrzahl der metalloiden Al-Cluster, die in unserer Arbeitsgruppe hergestellt wurden, ist durch N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden geschützt.<sup>[1]</sup> Hier stellen wir einen großen metalloiden Al-Cluster vor, der ausschließlich aus Al-, C- und H-Atomen aufgebaut ist. Einen ersten Hinweis auf eine ungewöhnliche Al<sub>n</sub>Cp<sub>m</sub><sup>\*</sup>-Verbindung ( $n > m$ , Cp<sup>\*</sup> = Pentamethylcyclopentadienyl) lieferte ein stark hochfeldverschoenes <sup>27</sup>Al-NMR-Signal bei [AlCp<sup>\*</sup>]<sub>4</sub>-haltigen Proben, das eine ähnliche Signallage wie der Si-zentrierte Cluster SiAl<sub>14</sub>Cp<sub>6</sub><sup>\*[2]</sup> aufweist. Ein zweiter Hinweis auf die Bildung Al-reicher Spezies Al<sub>n</sub>Cp<sub>m</sub><sup>\*</sup> stammt aus MALDI-Experimenten

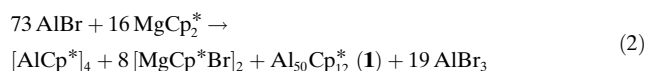
[\*] Dipl.-Chem. J. Vollet, Dipl.-Chem. J. R. Hartig, Prof. Dr. H. Schnöckel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hansgeorg.schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem DFG-Centrum für Funktionelle Nanostrukturen, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für finanzielle Unterstützung, insbesondere für ein Stipendium für J.R.H.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

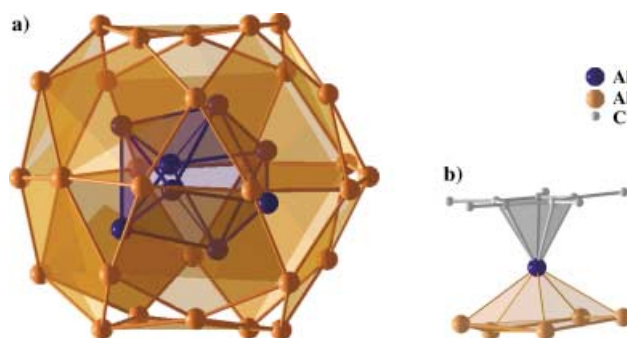
mit festem, ungereinigtem [AlCp<sup>\*</sup>]<sub>4</sub>, bei denen Al<sub>8</sub>Cp<sub>4</sub><sup>\*</sup>-Spezies entweder primär vorlagen oder sekundär im Massenspektrometer erzeugt wurden.<sup>[3]</sup>

Der Al<sub>50</sub>Cp<sub>12</sub><sup>\*</sup>-Cluster **1** wurde mithilfe der von uns vielfach erprobten Methoden hergestellt.<sup>[4]</sup> Wird AlX mit MgCp<sub>2</sub><sup>\*</sup> bei –78 °C umgesetzt, so führt ein Austausch der Halogenidliganden durch Cp<sup>\*</sup> zu [AlCp<sup>\*</sup>]<sub>4</sub> als einzigem Produkt.<sup>[4]</sup> Hier stellten wir jedoch gezielt Bedingungen ein, bei denen die Disproportionierung (d.h. die Al<sub>n</sub>-Clusterbildung) schneller erfolgen sollte als der Halogenaustausch (siehe z.B. Gleichung (2), die einen Stöchiometrievorschlag für eine parallel ablaufende Substitution und Disproportionierung in Toluol/THF bei –30 °C wiedergibt).



Eine metastabile, durch Ausfrieren des Hochtemperaturteilchens AlBr<sup>[4]</sup> erhaltene AlBr-Lösung in einer Mischung aus Toluol und THF wird bei –78 °C mit Decamethylmagnocen (MgCp<sub>2</sub><sup>\*</sup>), gelöst in *n*-Heptan, zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird auf –30 °C erwärmt und etwa 24 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die rote Lösung neben der Al-reichen Clusterverbindung **1** die Grignard-Verbindung (MgCp<sup>\*</sup>Br·THF)<sub>2</sub><sup>[5]</sup> – analog zu (MgCp<sup>\*</sup>Cl·Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>[6]</sup> – und [AlCp<sup>\*</sup>]<sub>4</sub> sowie eine noch nicht charakterisierte Al<sup>III</sup>-Verbindung. Durch wiederholtes Einengen und Kühlen (bis zu –25 °C) können die Nebenprodukte schrittweise abgetrennt werden. Schließlich wird die Al<sub>50</sub>-Clusterverbindung **1** von [AlCp<sup>\*</sup>]<sub>4</sub> getrennt, indem Toluol aus der tiefroten Lösung abgezogen und **1** anschließend aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert wird. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse kristallisieren in [D<sub>6</sub>]Benzol.

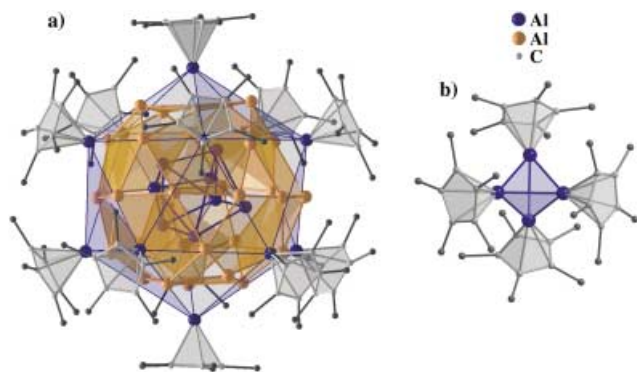
Eine Kristallstrukturanalyse von **1**<sup>[7]</sup> zeigt eine Al<sub>8</sub>-Einheit in Form eines verzerrten rechteckigen Antiprismas (analog zum kürzlich beschriebenen Ga<sub>8</sub>R<sub>8</sub><sup>2-</sup>-Anion)<sup>[8]</sup> im Zentrum des neutralen Clusters (Abbildung 1 a). Dieser Al<sub>8</sub>-Kern wird von 30 Al-Atomen in Form eines Ikosidodekaeders mit 12 Fünfecks- und 20 Dreiecksflächen umgeben. Jede Fünfecksfläche wird von einer AlCp<sup>\*</sup>-Einheit überdacht, sodass die 12 Al-Atome der 12 AlCp<sup>\*</sup>-Einheiten ein sehr regelmäßiges



**Abbildung 1.** a) Kugel-Stab-Modell des Al<sub>8</sub>-Kerns (blau) und der umgebenden ikosidodekaedrischen Al<sub>30</sub>-Schale (orange); b) „Mixed-Sandwich“-Koordination der äußeren 12 Al-Atome durch η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> und η<sup>5</sup>-Al<sub>5</sub>.

Ikosaeder bilden (Al-Al-Abstände: exp. 570.2 pm, theor.  $579.4 \pm 9.4$  pm). Jedes dieser 12 Al-Atome ist durch insgesamt 10 Atome (5 Al und 5 C) in Form eines „mixed sandwich“ koordiniert (Abbildung 1 b).

Die mittleren Al-Al-Bindungslängen von **1** (Abbildung 2 a) steigen von der Al<sub>8</sub>-Einheit über die Al<sub>30</sub>-Einheit



**Abbildung 2.** a) Darstellung des vollständigen Al<sub>50</sub>Cp<sub>12</sub>\*-Moleküls **1**. Die ikosaedrische Anordnung der 12 ligandentragenden Al-Atome ist in Blau dargestellt; b) Darstellung des Al<sub>4</sub>Cp<sub>4</sub>\*-Moleküls. H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

hin zu den Abständen zwischen AlCp\* und den Al-Atomen der Fünfecksflächen (die auch die schwächsten Bindungen aufweisen, Tabelle 1). Die Al-C- und die C-C-Abstände

**Tabelle 1:** Berechnete (in Klammern) und experimentelle Bindungslängen von **1** und Al<sub>4</sub>Cp<sub>4</sub>\* bei 150 K (in pm).

	Mittel	<b>1</b> min/max	ber.	Mittel	Al <sub>4</sub> Cp <sub>4</sub> * min/max	ber.
Al-Al	277.0	257.8/287.7	(285.0)	275.8	274.8/277.3	(282.1)
Al-C <sub>Cp</sub>	232.0	228.8/236.2	(237.4)	234.3	230.8/238.8	(239.7)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub>	142.1	140.3/143.4	(143.9)	141.9	140.1/143.1	(143.8)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Me</sub>	149.7	148.0/151.1	(150.4)	150.0	148.7/150.8	(150.5)
C <sub>Me</sub> -H	(98.0)		(111.3)	(98.0)		(111.3)
Cp <sub>centre</sub> <sup>[a]</sup> -Al	198.1	197.2/198.3		200.8	198.8/201.9	
Durchmesser <sup>[b]</sup>	1489.6		(1502.6)	739.0		

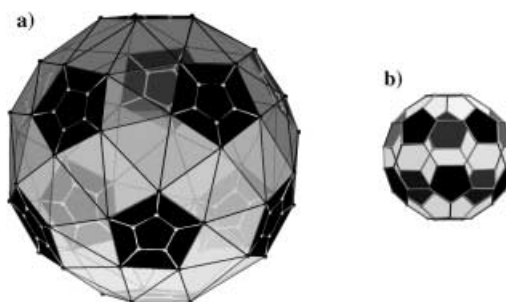
[a] Cp<sub>centre</sub> ist der Mittelpunkt des Cp-Rings. [b] Der Durchmesser ist der doppelte mittlere Abstand zwischen dem Clusterzentrum und Cp<sub>centre</sub> (der Abstand zwischen den einzelnen Molekülen von **1** ist mit etwa 2 nm deutlich größer).

ähneln den Abständen in (AlCp\*)<sub>4</sub><sup>[9]</sup> (Abbildung 2 b). Geometrien aus DFT-Rechnungen sind mit den experimentellen Ergebnissen in gutem Einklang (Tabelle 2).

Die 60 CH<sub>3</sub>-Gruppen der 12 C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>-Liganden ergeben eine Oberflächentopologie, die an ein verzerrtes Fulleren erinnert. Das archimedische Polyeder des Fulleren, ein gekapptes Ikosaeder, weist 12 Fünfecks- und 20 Sechsecksflächen mit 60 Ecken und 90 Kanten auf. In **1** sind die 20 Sechsecksflächen aufgeteilt in 80 Dreiecksflächen, die zusammen mit den 12 Fünfecksflächen ein Snub-Dodekaeder<sup>[10]</sup> mit 60 Ecken und 150 Kanten ergeben (Abbildung 3 a). Die übrigen 60 Kohlenstoffatome der C<sub>5</sub>-Einheiten befinden sich innerhalb der 12 Fünfecksflächen.

**Tabelle 2:** Abstände zwischen den Al-Atomen innerhalb gleicher (z. B. Al<sub>8</sub>-Schale) und unterschiedlicher Schalen (z. B. Al<sub>8</sub>-Al<sub>30</sub>) des Clusterkerns von **1**; ebenfalls aufgeführt sind die Abstände zwischen den nächsten Methyl-C-Atomen benachbarter Liganden (in pm).

	Mittel	exp. min/max	ber.
Al <sub>8</sub> -Schale	266.4	257.8/279.7	(271.2)
Al <sub>8</sub> -Al <sub>30</sub>	280.9	260.3/300.3	(293.7)
Al <sub>30</sub> -Schale	276.5	268.2/282.0	(280.5)
Al <sub>30</sub> -Al <sub>12</sub>	286.7	276.0/297.2	(294.8)
C <sub>Me</sub> -C <sub>Me</sub>	385.9	313.3/477.5	



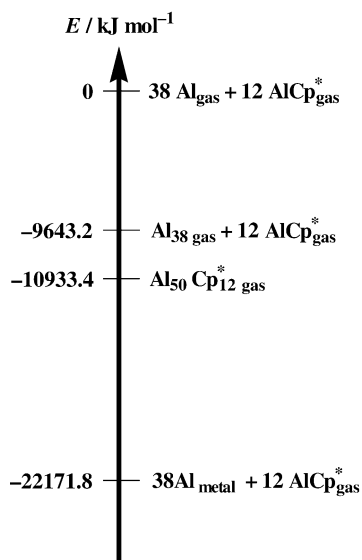
**Abbildung 3.** a) Polyeder-Darstellung der Kohlenstoffhülle des Al<sub>50</sub>Cp<sub>12</sub>\*-Moleküls **1** (bestehend aus 60 Methylgruppen und 12 Kohlenstoff-Fünfecken); b) Polyeder-Darstellung des Fulleren C<sub>60</sub> im gleichen Maßstab.

Die Topologie der 60 Methylgruppen in **1** ähnelt also sehr stark der Topologie der 60 C-Atome im Fulleren, wenngleich die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Wechselwirkungen in beiden Molekülen vollkommen unterschiedlich sind. Im C<sub>60</sub> sind C-sp<sup>2</sup>-Zentren durch kovalente Bindungen verknüpft, wohingegen **1** jeweils 60 wasserstoffgesättigte sp<sup>3</sup>- und 60 sp<sup>2</sup>-artig gebundene C-Atome in den Cp-Ringen aufweist. Die mittleren Abstände der nächsten Methylgruppen von benachbarten Cp\*-Liganden (386 pm) entsprechen etwa dem doppelten Van-der-Waals-Radius einer Methylgruppe (195 pm). Das Volumen des Al<sub>50</sub>Cp<sub>12</sub>\*-Moleküls (bestimmt durch Einzelpunktrechnungen ausgehend von experimentellen Geometrien) ist etwa fünfmal so groß wie das eines C<sub>60</sub>-Moleküls (Abbildung 3 b). Die fünfzählige Symmetrie der Außenhülle, die sich auch in der zweiten Al<sub>42</sub>-Schale widerspiegelt (Abbildung 2 a), wird nur durch die zentrale Al<sub>8</sub>-Einheit verletzt. Die Al-Al-Bindungen in der Al<sub>8</sub>-Einheit sind kürzer als im Al<sub>8</sub>-Gerüst von (SiAl<sub>8</sub>)(AlCp\*)<sub>6</sub><sup>[2]</sup> (mit einer Al-Al-Bindungslänge von 289.6 pm). Eine solche Kompression des Clusterkerns durch die hochsymmetrische Außenhülle wurde kürzlich auch für die Ga<sub>4</sub>- und die Ga<sub>13</sub>-Einheiten im Zentrum eines Ga<sub>16</sub><sup>[11]</sup> bzw. Ga<sub>51</sub>-Clusters<sup>[12]</sup> beobachtet. Somit unterscheidet sich

der neutrale  $\text{Al}_{50}$ -Cluster **1** deutlich von den anionischen metalloiden Al-Clustern  $\text{Al}_{77}^{[13]}$  und  $\text{Al}_{69}^{[14]}$  deren Topologie im Wesentlichen die der metallischen Festkörperphasen widerspiegelt und bei denen die Al-Al-Abstände sowie die Koordinationszahlen von der inneren (278 pm, Koordinationszahl 12) zur äußeren Schale (268 pm, Koordinationszahl 4) abnehmen.

Die berechneten  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebungen von **1** betragen  $\delta = -269.8$ ,  $-372.9$  und  $108.5$  ppm für die  $\text{Al}_8$ -,  $\text{Al}_{30}$ - bzw.  $\text{Al}_{12}$ -Untereinheiten. Wegen der gewöhnlich sehr breiten  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signale in Lösung beobachteten wir lediglich ein scharfes Signal bei  $-272$  ppm ( $\omega_{1/2} = 584$  Hz), das wir den Al-Atomen der zentralen  $\text{Al}_8$ -Schale zuordnen.

Um die relative Energie von **1** auf dem Weg von den Metallatomen zur Volumenphase des Metalls zu ermitteln, haben wir Modellreaktionen berechnet, bei denen neben **1** auch nackte  $\text{Al}_{38}$ -Cluster<sup>[15]</sup> eine Rolle spielen. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abbildung 4 gezeigt: Das Über-



**Abbildung 4.** Berechnetes Energiediagramm einer Modellreaktion von 38 Al-Atomen mit 12 AlCp\*-Molekülen, das zeigt, dass **1** (gasförmig) als Zwischenstufe der Metallentstehung ausgehend von gasförmigem Aluminium angesehen werden kann.

dachen des  $\text{Al}_{38}$ -Clusters mit 12 AlCp\*-Molekülen führt demnach zu einer Stabilisierung und ermöglicht die Isolierung von **1** aus der Lösung. Durch zurzeit laufende thermochemische Messungen sollen diese quantenchemischen Resultate überprüft werden.

Warum ist nun dieser neue  $\text{Al}_{50}$ -Cluster und besonders seine Struktur bemerkenswert? Der  $\text{Al}_{50}$ -Cluster ist das größte strukturell charakterisierte metallorganische Molekül, das ausschließlich Metall-, C- und H-Atome enthält. Die 12 homoleptischen Bindungen zwischen dem Metallkern und den 60 C-Atomen sind ebenfalls einzigartig (vgl.  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}_6^{*[2]}$  und  $\text{Ni}_6\text{Cp}_6^{[16]}$ ). Die interessanten Bindungssituationen im  $\text{Al}_{50}$ -Gerüst und in der  $\text{C}_{120}$ -Hülle konnten nur deshalb

erkannt werden, weil Kristalle von **1** erhalten wurden, deren Untersuchung mit Röntgenbeugungsmethoden zu den genauesten Strukturinformationen führte, wie sie für geordnete Nanostrukturen möglich sind.<sup>[17]</sup>

Trotz der Einzigartigkeit von **1** im Bereich metalloider Cluster und sonstiger metallorganischer Verbindungen findet man überraschende Strukturparallelen in anderen Bereichen der Naturwissenschaften. So ähneln die fünfzähligen Symmetrieelemente von **1**

- den Fulleren-ähnlichen Spezies,<sup>[18]</sup>
- den Müllerschen hochsymmetrischen MoO-Clustern mit fünfeckigen Baueinheiten bis hin zu Kepleraten,<sup>[19]</sup>
- intermetallischen Verbindungen (wie durch Corbett<sup>[20]</sup> oder Lidin<sup>[21]</sup> untersucht),
- reinen Metall-Kohlenstoff-Molekülen, d.h. Metalloccarbohedrenen wie  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  (das nur massenspektrometrisch nachgewiesen wurde),<sup>[22]</sup>
- sphärischen Viren, z.B. dem Sindbis-Virus.<sup>[23]</sup>

Im Kristall bilden die einzelnen  $\text{Al}_{50}$ -Cluster, die als Fulleren-ähnliche  $\text{C}_{120}\text{H}_{180}$ -Moleküle mit einem endohedralen  $\text{Al}_{50}$ -Nanokern angesehen werden können, ein verzerrt-innenzentriertes kubisches Gitter ( $\alpha$ -W-Typ): Jeder Cluster von **1** hat eine Umgebung von acht nächsten Nachbarn (1807.4 pm) und zusätzlich eine verzerrt-oktaedrische Koordination durch sechs weitere Cluster (1921.7 pm, 2149.3 pm). Durch die nahezu kugelförmige Gestalt und den metallreichen Clusterkern können die Cluster von **1** als übergroße „Metallatome“ aufgefasst werden, die im Kristall durch eine isolierende Hülle aus C- und H-Atomen voneinander getrennt sind. Die resultierenden schwachen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Clustern ähneln wiederum denen der Fullerene, was zu der für beide Verbindungen beobachteten Löslichkeit in nichtpolaren organischen Lösungsmitteln führt. Besonders durch diese gute Löslichkeit, die singular für metalloide Cluster ist, ergeben sich Möglichkeiten für physikalische Messungen an einzelnen, strukturell einheitlichen metalloiden  $\text{Al}_{50}\text{C}_{120}\text{H}_{180}$ -Molekülen sowie an molekularen Schichten dieser wohldefinierten Cluster.

Neben so vielfältigen Verwandtschaften und vielversprechenden Perspektiven auf zahlreichen Gebieten der Chemie und Physik deutet  $\text{Al}_{50}\text{C}_{120}\text{H}_{180}$  auf eine neue Ära der Organometallchemie hin. Am Beispiel der Organoaluminiumchemie wird die rasante Entwicklung besonders eindrucksvoll deutlich, die hier nur durch wenige Beispiele skizziert werden soll: Aluminiumtrimethyl (3c-2e-Bindungen in  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ),  $\text{Al}_2\text{R}_4$ <sup>[24]</sup> ( $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ , erste molekulare Verbindung mit Al-Al-Bindungen),  $\text{Al}_{12}\text{R}_{12}^{2-}$ <sup>[25]</sup> ( $\text{R} = i\text{Bu}$ ) und  $\text{Al}_4\text{Cp}_4^{*[26]}$  (erste  $\text{Al}^{\text{I}}$ -organische Verbindungen). Da letztgenannte Verbindung als ein Meilenstein der modernen Organometallchemie<sup>[27]</sup> bezeichnet wurde, könnte **1** als ein Vertreter einer „postmodernen“ Organometallchemie aufgefasst werden, bei der immer größere Kerne aus nackten Metallatomen ausschließlich von einer Hülle aus C- und H-Atomen geschützt werden. Vielleicht können so eines Tages  $\text{Li}_x(\text{CH}_3)_y$ -Verbindungen ( $x > y$ ) wie die  $\text{Al}_{50}\text{R}_{12}$ -Spezies erhalten werden und analog zu den Alkalimetallsuboxiden (z.B.  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ <sup>[28]</sup>) ein neues Gebiet in der Festkörperchemie und Materialforschung eröffnen.

## Experimentelles

Allgemein: Alle Schritte wurden unter Stickstoffgas mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Der Ligand  $\text{MgCp}_2^*$  wurde wie in der Literatur beschrieben synthetisiert.<sup>[29]</sup>

**1** wurde in einem ausgeheizten Kolben aus einem Äquivalent  $\text{AlBr}$  (4 mmol), gelöst in einer THF/Toluol-Mischung (1:3), und 1.25 Äquivalenten (5 mmol)  $\text{MgCp}_2^*$ , gelöst in 20 mL *n*-Heptan, synthetisiert. Die Reaktanten wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  vereinigt und unter Rühren auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 24 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erreichen der Raumtemperatur war die Lösung rot. Durch mehrmaliges Einengen und Kühlen (bis  $-25^\circ\text{C}$ ) konnten die Nebenprodukte  $[\text{AlCp}^*]_4$  und  $\text{Mg}_2\text{Br}_2\text{Cp}_2^*\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  schrittweise abgetrennt werden. Schließlich wurde **1** durch Entfernen des Toluols und anschließende Extraktion in Pentan von  $[\text{AlCp}^*]_4$  abgetrennt. Schwarze Kristalle von **1** (39 mg, 24.6%), geeignet für eine Röntgenstrukturbestimmung, kristallisierten in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ . Diese Synthese konnte mehrmals reproduziert werden, sodass **1** auch für weitere physikalische Untersuchungen zur Verfügung stand.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.97$  ppm (s, 180H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.7$  ( $\text{CH}_3$ ), 111.0 ppm ( $\text{C}_5$ );  $^{27}\text{Al-NMR}$  (78 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -272$  ppm ( $\text{Al}$ ,  $\omega_{1/2} = 584$  Hz).

Um die Struktur von **1** zu lösen, mussten die Atome  $\text{Al1}$  und  $\text{Al2}$  der inneren Schale mit zwei Splitlagen definiert werden, die in die Verfeinerung mit den Besetzungszahlen 82 und 18% eingingen. Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Turbomole-Programmpaket durchgeführt.<sup>[30a]</sup> Für alle chemischen Elemente wurde die BP-Methode mit SVP-Basisätzen verwendet. NMR-Verschiebungen wurden mit dem MPSHIFT-Modul berechnet. Die molekularen Volumina wurden mit Gaussian98 auf SCF-Niveau mit 3-21G\*-Basisätzen berechnet.<sup>[30b]</sup> Einzelpunktrechnungen basierend auf experimentellen Geometrien wurden unter Anwendung des „ICPM solvation model“ durchgeführt.<sup>[30c]</sup>

Eingegangen am 14. Januar 2004 [Z53754]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Aluminium · Clusterverbindungen · Metall-Metall-Bindungen · Organometallverbindungen

- [1] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533.
- [2] 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; C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [3] K. Weiß, H. Schnöckel, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 1098.
- [4] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [5] Kristallstrukturdaten von  $\text{Mg}_2\text{Br}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ :  $Z = 2$ ,  $f_w = 623.09 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.5 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2(1)/n$ ,  $a = 8.9706(10)$ ,  $b = 13.4564(16)$ ,  $c = 12.6868(17) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.320(10)^\circ$ ,  $V = 1527.1(3) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.355 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 648$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 150(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.72 \text{ mm}^{-1}$ , Stoe-IPDS-2-Flächendetektor, Zweikreisgoniometer, 5073 Reflexe, 2701 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0553$ ), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung auf  $F^2$  ( $2\theta_{\text{max}} = 51.92^\circ$ ), 2067 unabhängig ( $2\sigma$ ), H-Atome berechnet, 149 Parameter,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0461$ ,  $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1155$ ,  $\text{GooF}(F^2) = 1.031$ ,  $\rho(\text{e})(\text{min}/\text{max}) = -0.443/0.562 \text{ e \AA}^{-3}$ ; Computerprogramme: SHELXS-97, SHELXL-97, Stoe-IPDS-Software; Elementarzellenbestimmung: 5073 Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur;  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.4521/0.7340$ .

- [6] C. Dohmeier, D. Loos, C. Robl, H. Schnöckel, D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 5.
- [7] Kristallstrukturdaten von **1** ( $\text{Al}_{50}\text{C}_{120}\text{H}_{180}\cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $Z = 2$ ,  $f_w = 3440.29 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.3 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnnn$ ,  $a = 19.2166(7)$ ,  $b = 21.4933(10)$ ,  $c = 21.8054(12) \text{ \AA}$ ,  $V = 9006.2(7) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.269 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 3604$ ,  $\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$ ,  $T = 150(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.297 \text{ mm}^{-1}$ , Stoe-IPDS-2-Flächendetektor, Zweikreisgoniometer, 35307 Reflexe, 6838 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0958$ ), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung auf  $F^2$  ( $2\theta_{\text{max}} = 47.32^\circ$ ), 4465 unabhängig ( $2\sigma$ ), H-Atome berechnet, 485 Parameter, 3 Restraints,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0742$ ,  $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.2036$ ,  $\text{GooF}(F^2) = 1.028$ , eingeschränkter  $\text{GooF} = 1.028$ ,  $\rho(\text{e})(\text{min}/\text{max}) = -0.606/0.819 \text{ e \AA}^{-3}$ ; Computerprogramme: SHELXS-97, SHELXL-97, Stoe-IPDS-Software; Elementarzellenbestimmung: 19808 Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur;  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.9583/0.9847$ . CCDC-228316 ( $\text{Mg}_2\text{Br}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) und 228049 (**1**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [8] A. Schnepf, G. Stösser, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1676.
- [9] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94.
- [10] Ein Snub-Dodekaeder (Schläfli-Symbol  $3^4.5$ ) ist ein geometrisches Isomer des  $\text{C}_{60}$ -Fullerens ( $5.6^2$ ) und des Rhombiksidodekaeders ( $3.4.5.4$ ). Letzteres ist in der  $\text{Pd}_{60}$ -Schale der Clusterbindung  $\text{Pd}_{145}\text{CO}_{60}(\text{PEt}_3)_{30}$  realisiert (siehe Lit. [17]).
- [11] J. Steiner, G. Stösser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1971.
- [12] J. Steiner, G. Stösser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 302.
- [13] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [14] H. Köhnlein, A. Purath, C. Klemp, E. Baum, I. Krossing, G. Stösser, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4830.
- [15] R. Ahlrichs, S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 13.
- [16] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6621.
- [17] Die hier vorgestellte  $\text{Al}_{50}$ -Verbindung zeigt, dass die alleinige Verwendung von mikroskopischen Methoden wie Kraftfeldmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie wahrscheinlich nicht die richtigen Strukturvorhersagen ergeben hätte: Für **1** würde man vermutlich mit derartigen Methoden auf eine innere Schale von 13 und nicht von 8 Al-Atomen schließen (wie für die  $\text{Pd}_{13}$ -Einheit im  $\text{Pd}_{145}$ -Cluster, siehe: N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121, sowie Hintergrundinformationen).
- [18] K. M. Kadish, R. S. Ruoff, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, Wiley-Interscience, New York, **2000**, S. 968; R. E. Dinnebier, O. Gunnarsson, H. Brumm, E. Koch, P. W. Stephens, A. Huq, M. Jansen, *Science* **2002**, *296*, 109.
- [19] A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 193.
- [20] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670.
- [21] C. P. Gómez, S. Lidin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4037.
- [22] H. Sakurai, S. E. Kooi, A. W. Castleman, *J. Cluster Sci.* **1999**, *10*, 493.
- [23] Zu Details siehe Hintergrundinformationen.
- [24] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [25] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.

- [26] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.
- [27] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, **2003**.
- [28] A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 253.
- [29] a) F. X. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 489; b) M. G. Whitesides, D. Feitler, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 466; c) W. A. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. A. Segal, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 271.
- [30] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 119; F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 331; F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143; b) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; c) J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 16098; das berechnete Volumen enthält 90 % der Gesamtelektronendichte.