

Ein metalloider $[\text{Ga}_{23}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{11}]$ -Cluster: das Jellium-Modell auf dem Prüfstand**

Jens Hartig, Anna Stößer, Petra Hauser und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Helge Willner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die anschauliche Beschreibung der elektronischen Struktur von Verbindungen ist eine der schwierigsten Aufgaben der Chemie. Für molekulare Einheiten aus gleichen Atomen (Cluster) wurden hierfür viele Modelle entwickelt, die oft jedoch nur auf bestimmte Verbindungstypen begrenzt sind. Für gasförmige Clusterspezies, z. B. als Ionen in der Massenspektrometrie, erwies sich das Jellium-Modell als brauchbar, da hier, wie bei den Atomen, Schalen mit einer bestimmten Zahl von Valenzelektronen besonders stabil sind.^[1,2] So ist z. B. die 40e^- - bzw. 70e^- -Konfiguration in $[\text{Ga}_{15}]^-$ bzw. $[\text{Ga}_{23}]^-$ -Ionen besonders begünstigt (Abbildung 1).^[6,7] Bei der

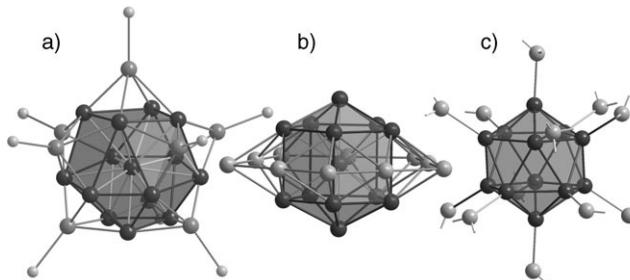


Abbildung 1. $\{\text{Ga}_n\}$ -Cluster mit 22, 23 und 24 Ga-Atomen: a) $[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$ [$\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$,^[3] $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$,^[4] $\text{Si}(\text{tBu})_3$,^[5]]; große Kugeln Ga, kleine Kugeln R. b) Berechnete $[\text{Ga}_{23}]^-$ -Struktur eines im Massenspektrum beobachteten, intensitätsstarken Anionensignals.^[6,7] c) $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}]$; es sind nur Ga-Atome gezeigt.^[8]

Bindungsbeschreibung von Clusterspezies in realen Verbindungen wie den Boranen oder den Zintl-Ionen haben sich z. B. die Regeln von Wade,^[9] Mingos,^[10] Zintl,^[11a] Klemm^[11b] und Jemmis^[12] als nützlich erwiesen. Diese Modelle sind allerdings für entsprechende größere Cluster mit gleichen Metallatomen (z. B. $[\text{Al}_{77}\text{R}_{20}]^{2-}$) nur sehr begrenzt anwendbar.^[13] Wir haben diese Cluster wegen der topologischen

Ähnlichkeit ihrer Metallatomanordnung zu denjenigen in den Elementen als *metalloid* oder sogar als *elementoid* bezeichnet.^[14,15] King und Schleyer haben vor kurzem für einen solchen metalloiden $[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$ -Cluster (Abbildung 1) gezeigt, dass man auch hier einige der oben genannten Regeln zur Bindungsbeschreibung verwenden kann.^[16]

Wir zeigen hier, dass auch das Jellium-Modell zum Verständnis einiger metalloider Cluster beitragen kann. Diese Betrachtungen sind nun erstmals möglich, da sich durch den Vergleich des hier vorstellten $\{\text{Ga}_{23}\}$ -Clusters mit vier weiteren, unterschiedlich strukturierten $\{\text{Ga}_{22}\}$ -Clustern^[17] sowie einem jüngst vorgestellten $\{\text{Ga}_{24}\}$ -Cluster^[8] (Abbildung 1) die Möglichkeit bietet, für ein einzelnes Element auf der Grundlage experimenteller Strukturdaten die Tragfähigkeit des Jellium-Modells zur Bindungsbeschreibung solcher Cluster zu überprüfen. Bei der Diskussion der Bindungsverhältnisse wird dem Atomvolumen besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Eine Suspension von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol bei -78°C wird mit einem geringen Unterschuss einer metastabilen GaCl -Lösung in Toluol/ Et_2O (3:1) umgesetzt, die zuvor durch Kondensation der bei ca. 900°C erzeugten GaCl -Moleküle mit Toluol/ Et_2O erhalten wurde.^[18] Nach Aufarbeiten der Reaktionslösung (siehe *Experimentelles*) erhält man schwarze, rautenförmige Kristalle von $[\text{Ga}_{23}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{11}]$ (**1**).^[19] Im Prinzip hat also eine Disproportionierung und eine anschließende oder gleichzeitige Metathese von GaCl stattgefunden.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **1** ist in Abbildung 2 wiedergegeben.^[20] In **1** liegt ein innenzentrierter, nackter $\{\text{Ga}_{12}\}$ -Kern vor, der von elf GaR -Resten umgeben ist. Die wichtigsten Strukturdaten sind in der Legende zu Abbildung 2 aufgeführt, in der **1** dem ähnlichen Cluster $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}$ (**2**) gegenübergestellt wird.^[21] In beiden Clustern ist demnach in ungewöhnlicher Weise ein zentrales Ga-Atom von elf weiteren, „nackten“ (d. h. keine Liganden tragenden) Galliumatomen umgeben.^[22] In **1** besteht die Ligandenhülle aus elf GaR -Einheiten, in **2** aus zehn, d. h., in beiden Fällen sind die Substituenten gleich: $[\text{GaGa}_{11}\{\text{GaN}(\text{SiMe}_3)_2\}_{11}]$ (**1**) und $[\text{GaGa}_{11}\{\text{GaN}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}$ (**2**).

Die Diskussion der Ergebnisse soll in drei Abschnitte gegliedert werden: 1) die Beziehung zwischen **1** und **2**, 2) das Jellium-Modell für **1**, **2** und einen weiteren $\{\text{Ga}_{22}\}$ -Cluster, $[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$ (**3**; $\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$,^[3] und 3) Strukturvariationen von zwölf nackten Ga-Atomen: vom $\{\text{Ga}_{12}\}$ -Ikosaeder in $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}]$ (**4**)^[8] zur α -Bor-Struktur – sind **1** und **2** mit $\{\text{Ga}_1\}/\{\text{Ga}_{11}\}$ -Einheiten Intermediate auf diesem Weg?

1) Die sehr ähnliche Topologie der Clusterkerne in **1** und **2**, d. h. die ungewöhnliche Koordinationszahl von elf für ein

[*] Dipl.-Chem. J. Hartig, Dr. A. Stößer, P. Hauser, 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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Centrum für Funktionelle Nanostrukturen der Universität Karlsruhe (CFN) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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

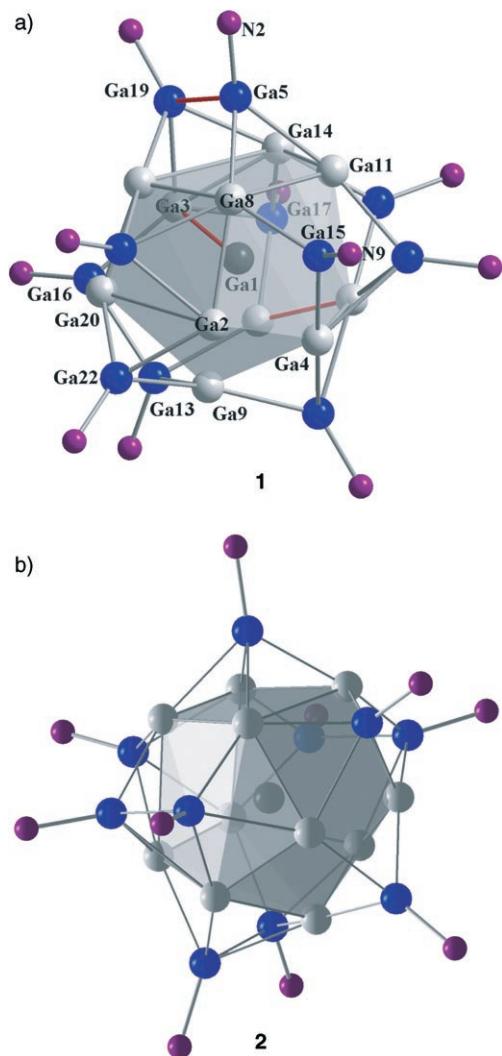


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **1** (a) und **2** (b) im Kristall; Strukturdaten für **1** in pm: Die Ga-Ga-Abstände im $\{Ga_{12}\}$ -Kern variieren von 256.5 (Ga2–Ga4) über 270.0 (z. B. Ga1–Ga3, Ga2–Ga8), 281.0 (z. B. Ga1–Ga8, Ga8–Ga11) und 290.0 (z. B. Ga1–Ga2, Ga1–Ga9) bis 307.9 (Ga1–Ga20). Die Ga-Ga-Abstände in der ligandtragenden $\{Ga_{11}\}$ -Schale variieren von 259.4 (Ga2–Ga22) über 260.5 (z. B. Ga13–Ga16) bis 273.7 (Ga5–Ga19). Abstände zwischen Ga-Atomen in der äußeren und inneren Schale betragen im Durchschnitt 261.6 [$d_{\min} = 248.0$ (Ga8–Ga15), $d_{\max} = 283.5$ (Ga14–Ga17)]. Die terminalen Ga-N-Abstände variieren von 186.7 (Ga15–N9) bis 189.5 (Ga5–N2).

zentrales Ga-Atom, wird durch die quantenchemische Berechnung des Volumens dieser zwölf Atome auf der Grundlage der experimentell ermittelten Strukturdaten bestätigt – für diese zwölf Ga-Atome erhält man fast den gleichen Wert für das mittlere Atomvolumen: 37.1 \AA^3 für **1** und 37.9 \AA^3 für **2** (Abbildung 3; siehe *Experimentelles*). Der Unterschied zwischen **1** und **2** liegt also nur in der schützenden Ligandenhülle; es wird hier also erstmals in der Chemie metalloider Cluster offensichtlich, dass zwei negative Ladungen durch die zwei Elektronendonorfunktionen eines GaR-Restes substituiert werden können, ohne dass sich im Clusterkern etwas Wesentliches ändert.^[24] Dabei erhebt sich die weiter reichende Frage, ob die Substitution von jeweils zwei negativen La-

dungen durch carbenanaloge GaR-, AlR- oder InR-Reste auch auf negativ geladene Zintl-Ionen^[26] übertragbar ist, um z. B. zu weniger geladenen und schließlich gar zu metalloiden Clusterverbindungen mit einer schützenden organischen Hülle zu gelangen. Die zweite Gemeinsamkeit zwischen **1** und **2** besteht in der elektronischen Struktur: Beide Cluster enthalten insgesamt 58 Valenzelektronen ($12 \times 3 + 11 \times 2$ bzw. $12 \times 3 + 10 \times 2 + 2$) und haben damit eine aufgefüllte Jellium-Schale.^[27]

2) Auch in $[Ga_{22}R_8]$ [**3**; R = Si(SiMe₃)₃]^[3] tragen 58 Valenzelektronen zur Stabilität bei.^[28] Solche Cluster wurden auch als Superatome bezeichnet,^[29] da sie den Aufbauprinzipien der Atome mit kugelförmigen Elektronenschalen entsprechen, sollten aber streng genommen nur dann das Jellium-Modell erfüllen, wenn tatsächlich eine Kugelsymmetrie vorliegt. Wenn trotz einer leichten Verzerrung der Metallatomrümpe durch die Liganden die elektronische Schalenstruktur erhalten bleibt, sollte auch dieses einfache Modell weitgehend gültig bleiben. Diese Hypothese kann mithilfe von **1**–**3** überprüft werden: Da **1**–**3** mit 58 Elektronen zwar die gleiche Valenzelektronenschale, aber eine unterschiedliche Hülle aufweisen (acht Liganden in **3** anstelle von zehn und elf in **1** bzw. **2**), wird in **3** eine höhere Dichte im $\{Ga_{14}\}$ -Kern erreicht, d. h., das mittlere Atomvolumen beträgt nur 34.6 \AA^3 (siehe Abbildung 3). Offensichtlich zieht eine zunehmende Ligandenanzahl die Cluster auseinander – sie werden also nur „aufgeblasen“, da ihre elektronische Stabilisierung gleich bleibt. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass die „nackten“ $[Ga_{13}]^-$ - und $[Ga_{23}]^-$ -Cluster besonders kleine Atomvolumina aufweisen [32.4 \AA^3 ($[Ga_{13}]^-$) und 30.7 \AA^3 als Mittelwert aller 23 Ga-Atome].^[6, 7, 30]

3) In früheren Arbeiten haben wir bereits mehrfach diskutiert, inwieweit die Topologie metalloider Cluster als Momentaufnahme auf dem Weg zu hypothetischen Modifikationen der betreffenden Metalle interpretiert werden kann.^[15, 31, 32] Als Beispiel sei eine hypothetische nichtmetallische Modifikation von Al mit der α -Bor-Struktur genannt.^[33, 34] Hier sollen in einer ähnlichen Diskussion nur solche Cluster untersucht werden, die im Kern zwölf Ga-Atome enthalten. Mit einem ikosaedrischen $\{Ga_{12}\}$ -Kern aus „nackten“ Ga-Atomen ist $[Ga_{24}Br_{22}]$ (**4**)^[8] bisher ein Einzelfall (siehe Abbildungen 1 und 3). Basierend auf den experimentell ermittelten Raumkoordinaten der zwölf inneren ikosaedrischen Ga-Atome (es gibt also kein zentrales Ga-Atom) ergibt sich nach quantenchemischer Rechnung ein sehr kleines mittleres Atomvolumen von 31.6 \AA^3 .^[35] In Anlehnung an Rechnungen von Häussermann et al.^[36] haben wir durch Analogiebetrachtungen für **4** gezeigt, dass die 20-prozentige Expansion der $\{Ga_{12}\}$ -Einheiten und der umgebenden zwölf Ga-Atome in **4** mit dem gleichen unerwartet kleinen Energieaufwand wie die von α -Gallium (5 kJ mol^{-1}) gelingt.^[8] Nach dieser berechneten Expansion wird eine Anordnung der Ga-Atome erreicht, die der α -Bor-Struktur entspricht. In Abbildung 3 sind die aus experimentellen Strukturdaten mit quantenchemischen Methoden berechneten Atomvolumina von einigen ausgewählten Clusterspezies und von entsprechenden Ausschnitten aus den realen und hypothetischen Ga-Modifikationen aufgeführt. Dabei zeigt sich, dass die zwölf Ga-Atome des inneren $\{Ga_{12}\}$ -Ikosaeders in **4** und in

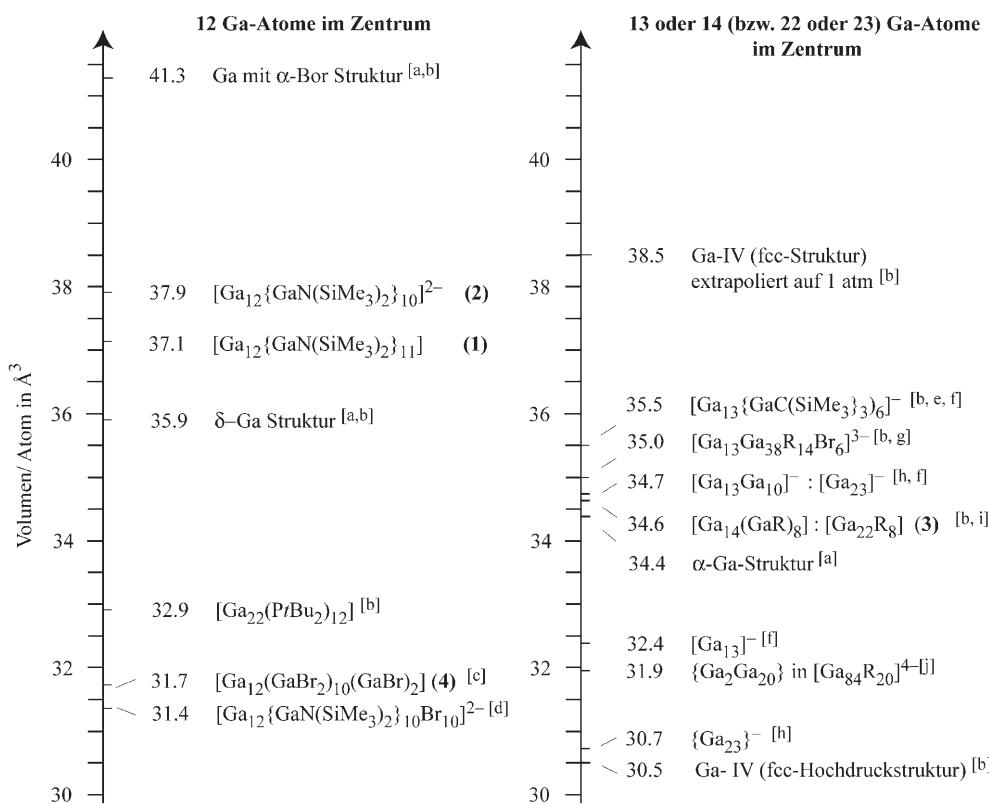


Abbildung 3. Atomvolumina für zentrale $\{Ga_{12}\}$ - und $\{Ga_{13}\}/\{Ga_{14}\}$ -Einheiten in metalloiden Clustern, nackten $\{Ga_n\}$ -Clustern und Ga-Modifikationen^[23] (siehe auch *Experimentelles*). [a] Lit. [36], [b] Lit. [40], [c] Lit. [8], [d] Lit. [41], [e] Lit. [14], [f] Lit. [7], [g] Lit. [42], [h] Lit. [6], [i] Lit. [3], [j] Lit. [38].

$[Ga_{12}\{GaN(SiMe_3)_2\}_{10}Br_{10}]^{2-}$ ^[41] die kompakteste experimentell nachgewiesene Einheit bilden. Der Volumenbedarf der ikosaedrischen Einheit steigt über $[Ga_{22}P(tBu)_2]_{12}$ ^[17] bis zum δ-Ga an. Bei weiterem „Aufpumpen“ der $\{Ga_{12}\}$ -Einheit klappt diese Anordnung von zwölf ikosaedrischen Ga-Atomen aber offensichtlich um, und es bilden sich zentrierte $\{GaGa_{11}\}$ -Einheiten wie in **1** und **2**. Sie sind nach unseren Untersuchungen diejenigen $\{Ga_{12}\}$ -Einheiten mit dem größten Volumenbedarf (Abbildung 2).^[37] Ob eine weitere Expansion der $\{GaGa_{11}\}$ -Einheiten über Zwischenstufen oder direkt zu α-Bor-analogen Strukturen führt, ist schwer vorherzusagen.

Ergänzend zu den diskutierten $\{Ga_{12}\}$ -Einheiten sind in Abbildung 3 auch einige $\{Ga_{13}\}/\{Ga_{14}\}$ -Einheiten und der $\{Ga_{22}\}$ -Kern im $[Ga_{84}R_{20}]$ -Cluster^[38] mit ihren mittleren Atomvolumina aufgeführt. Die experimentell bestimmte Topologie der Ga-Phasen zeigt zwar mit Volumina zwischen 30.5 und 35.9 Å³ [Ga-IV (fcc) und δ-Ga] bereits eine große Spannweite, die für metalloide Cluster ermittelten Volumina machen allerdings deutlich, dass die Topologie durch den Einfluss der Liganden noch weiter variiert werden kann: Die Liganden expandieren oder komprimieren die $\{Ga_n\}$ -Cluster noch mehr, als es durch Druck- und Temperaturvariationen für elementares Ga möglich ist. Bisher gibt es nur punktuelle Momentaufnahmen für $\{Ga_n\}$ -Anordnungen sowohl unter den Modifikationen als auch unter den metalloiden Clustern, und die Zahl der das Volumen beeinflussenden Parameter ist

zu groß, als dass zuverlässige Aussagen z. B. über neue, möglicherweise metastabile Modifikationen oder über die Topologie neuer metalloider Cluster möglich wären.

Anhand der Verbindungen **1**, **2** und **3** lässt sich erstmals zeigen, dass die Zahl der Valenzelektronen in einem metalloiden Cluster entscheidend für dessen Stabilität ist. So können bei gleicher Elektronenzahl durch Veränderungen der Zahl und Art der Liganden sogar drastische Strukturvariationen dieser $\{Ga_n\}$ -Einheiten erreicht werden: Zum Beispiel führt die Reduktion der Ligandenanzahl von elf in **1** zu acht in **3** ohne Veränderung der Elektronenengesamtzahl zu einer Volumenkontraktion von etwa 8 %, für die nach den Untersuchungen von Häussermann et al. nur ein kleiner Energiegewinn von einigen kJ mol^{-1} erwartet

werden kann; ein elektronisch (z. B. durch eine abgeschlossene Jellium-Schale) begünstigter Clusterkern toleriert also auch derartige Volumenveränderungen. Damit finden wir hier eine gewisse Analogie zu Ionen oder Atomen gleicher Elektronenzahl: So reduziert sich z. B. das Volumen von S^{2-} -Ionen hin zu Cl^{-} -Ionen infolge der größeren Kernanziehung um 5 %; daher kann man die Jellium-artigen Cluster in dieser Hinsicht tatsächlich als Superatome bezeichnen, bei denen jedoch nicht wie bei Cl^{-} und S^{2-} -Ionen die unterschiedliche Kernanziehung, sondern die Modifizierung der Ligandenhülle bei gleicher Elektronenzahl im Clusterkern zur Volumenänderung führt.

Durch Anwendung des Jellium-Modells ergibt sich aus den hier präsentierten experimentellen Strukturdaten mehrerer sehr ähnlicher metalloider Cluster ein weiterer Ansatz zum Verständnis dieser Intermediate auf dem Weg von isolierten Metallatomen oder GaX -Spezies (Disproportionierung von $3\text{GaX} \rightarrow 2\text{Ga} + \text{GaX}_3$) hin zur Metallvolumenphase.

Die übergreifende Betrachtung dieser und früherer Ergebnisse zeigt, dass für den zunächst einfach erscheinenden Prozess der Metallbildung wegen der großen Komplexität und Vielfalt der Reaktionswege^[32] und wegen der hier vorgestellten Fülle von energetisch ähnlichen Strukturvarianten Vorhersagen zu neuen Clustern oder hypothetischen Modifikationen kaum möglich sind. Einfache Abzählregeln oder Modelle, die sich für alle Atome im Periodensystem eignen,

sind zwangsläufig zu grobe Hilfsmittel für eine korrekte Beschreibung der hier diskutierten Zusammenhänge.

Experimentelles

Die Herstellung der metastabilen Lösung aus GaCl (Toluol/Diethylether) wurde an anderer Stelle beschrieben.^[18] $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde nach Literaturangaben hergestellt.^[39]

[$\text{Ga}_{23}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{11}$] (**1**): 970 mg $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (5.82 mmol) in 15 mL Toluol werden bei -78°C mit 15 mL einer 0.27 M GaCl -Lösung (4.05 mmol) in Toluol/Et₂O (3:1) versetzt.^[15,17] Die Suspension wird binnen 10 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 h Röhren bei Raumtemperatur erhält man eine tiefschwarze Lösung mit einem farblosen Rückstand. Dieser wird abfiltriert, die Lösung wird eingeeignet und weitere 24 h bei leichtem Unterdruck in einem Schlenk-Gefäß bei $+55^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert als Oxidationsprodukt der Disproportionierung [$\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$] in Form farbloser Nadeln. Weitere mehrtägige Aufbewahrung bei Raumtemperatur führt zur Kristallisation von **1** in Form schwarzer Rauten. Die Ausbeute beträgt etwa 20 mg. Eine Prozentangabe für die Ausbeute ist nicht sinnvoll, da außerdem elementares Gallium entsteht. NMR-Spektren von **1** konnten nicht aufgenommen werden, da **1** nicht ohne Zersetzung gelöst werden kann.

Berechnung der Volumina von Clusterfragmenten und Ausschnitten aus den Ga-Modifikationen: Die Molekülvolumina wurden mit dem Programm paket GAUSSIAN 98 auf SCF-Niveau mit einem 3-21G*-Basissatz berechnet.^[23] Hierzu wurden Einzelpunktrechnungen basierend auf den experimentell bestimmten Strukturdaten der Clusterverbindungen sowie der Galliummodifikationen durchgeführt, bei denen mit dem „ICPM solvation model“ eine Hülle gleicher Elektronendichte ($4 \times 10^{-3} \text{ e Å}^{-3}$) um die $\{\text{Ga}_n\}$ -Einheiten gelegt wurde.

Eingegangen am 20. Oktober 2006
Online veröffentlicht am 18. Januar 2007

Stichwörter: Clusterverbindungen · Elektronische Struktur · Gallium · Jellium-Modell · Superatome

- [1] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 677.
- [2] T. Lange, H. Göhlich, T. Bergmann, T. P. Martin, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 113.
- [3] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2281.
- [4] G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.
- [5] A. Donchev, A. Schnepf, G. Stößer, E. Baum, H. Schnöckel, T. Blank, N. Wiberg, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3348.
- [6] a) K. Koch, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2005**; b) K. Weiß, H. Schnöckel, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 383.
- [7] K. Weiß, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1175.
- [8] T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3190.
- [9] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [10] D. M. Mings, *Nature* **1972**, *236*, 99.
- [11] a) E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, *154*, 1; E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *16*, 183; b) W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 297.
- [12] a) M. M. Baslakrishnarajan, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4516; b) E. D. Jemmis, M. M. Baslakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4313.
- [13] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [14] A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178.
- [15] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533.
- [16] „Theory and Concepts in Main-Group Cluster Chemistry“: R. B. King, P. von R. Schleyer in *Molecular Clusters of the Main-Group Elements* (Hrsg.: M. Drieß, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [17] J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6549.
- [18] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [19] Das ESI-Massenspektrum der verbleibenden Lösung ist in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [20] [$\text{Ga}_{23}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{11}$] \cdot 1.5 Tol: $M_r = 3500.09 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 16.417(3)$, $b = 16.665(3)$, $c = 29.345(6) \text{ Å}$, $\alpha = 76.89(3)^\circ$, $\beta = 83.01(3)^\circ$, $\gamma = 70.42(3)^\circ$, $V = 7357.94(9) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.5797 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3528.0$, $T = 153(2) \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ mm}^{-1}$, 44 653 Reflexe, 31 369 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.049$), Verfeinerung auf F^2 ($\theta_{\text{max.}} = 25^\circ$), 1189 Parameter, 0 Restraints, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0426$, wR_2 (alle Daten) = 0.1081, $\text{GooF}(F^2) = 0.959$, $\rho(\text{min/max}) = -0.87/0.905 \text{ e Å}^{-3}$; Elementarzellenbestimmung: 31 369 Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur: $T_{\text{min.}}/T_{\text{max.}} = 0.4966/0.7816$. Diffraktometer: $\lambda = 0.7103 \text{ Å}$, Stoe-IPDS-II-Flächendetektor, Einkreisgoniometer; Computerprogramme: SHELXS-97,^[43] SHELXL-97,^[43] Stoe-IPDS-Software; Strukturverfeinerung mit Direkten Methoden, H-Atome berechnet; CCDC-623444 (**1**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [21] A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1882.
- [22] Die Anordnung der $\{\text{Ga}_{23}\}$ -Cluster in **1** im Kristall kann als verzerrt dekaedrisch beschrieben werden, wobei die Abstände zu den jeweils zwölf umgebenden Clustermittelpunkten zwischen 15.7 und 19.1 Å variieren (Mittelwert 17.5 Å).
- [23] a) IPCM: J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snootian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098; 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, **2001**.
- [24] Mit AIR- und GaR-Resten wurde die stabilisierende Funktion für Verbindungen wie $\{\text{AlCp}^*\}$ und $\{\text{GaCp}^*\}$ nachgewiesen: $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AlCp}^*]$.^[25] Im Unterschied zu diesem Beispiel liegt in den hier diskutierten Spezies eine Clustererweiterung durch das gleiche Metall vor ($\{\text{Ga}_{23}\}$ statt $\{\text{Ga}_{22}\}$).
- [25] a) C. Dohmeier, H. Krautschäid, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2482; b) J. Weis, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 70; c) R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1095.
- [26] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 692.

- [27] Die Zahl von 58 Elektronen für eine abgeschlossene Jellium-Schale resultiert aus folgender Schalensequenz: 1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g.
- [28] Die gleiche Struktur wie die von **3** wurde auch für $[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$ -Spezies mit $\text{R} = \text{Si}(\text{Bu}_3)^{[5]}$ und $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3^{[4]}$ ermittelt.
- [29] D. E. Bergeron, P. J. Roach, A. W. Castleman, N. Jones, S. N. Khanna, *Science* **2005**, 307, 231.
- [30] Neben dem Einfluss der Liganden spielt auch die mittlere Oxidationszahl der Atome in Clusterkern eine Rolle, d.h., un-geachtet gleicher Elektronenstruktur gibt es weitere Faktoren, die zur Veränderung der Topologie der „nackten“ Ga-Atome in metalloiden Clustern führen, sodass diese Strukturänderungen nur schwer vorherzusagen sind.^[17]
- [31] „Clusters of the Heavier Group 13 Elements“: G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg in *Molecular Clusters of Main Group Elements* (Hrsg.: M. Drieß, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [32] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 19, 313.
- [33] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1739.
- [34] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stößer, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9099.
- [35] Für alle 24 Ga-Atome ergibt sich ein mittleres Atomvolumen von 34.4 \AA^3 und damit ein Volumen, das etwa dem Volumen gleicht, das für α -Ga aus Strukturdaten berechnet wurde.
- [36] U. Häussermann, S. I. Simak, R. Ahulja, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 065701.
- [37] Auch für andere experimentell ermittelte $\{\text{Ga}_{13}\}$ - und $\{\text{Ga}_{14}\}$ -Einheiten gibt es unseres Wissens keine Beispiele für Strukturausschnitte mit größerem Volumenbedarf (Abbildung 3). Nur die rechnerische Expansion z.B. für die Hochdruckmodifikation auf Normaldruck ergibt ein mittleres Atomvolumen von 38.5 \AA^3 (siehe Abbildung 3).
- [38] a) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 712; b) O. N. Bakharev, D. Bono, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 117002–1; c) D. Bono, A. Schnepf, J. Hartig, A. Schnöckel, G. J. Nieuwenhuys, A. Amato, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 077601; d) J. Hartig, A. Schnepf, J. de Jongh, D. Bono, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 63.
- [39] H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 692.
- [40] J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6549.
- [41] A. Schnepf, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1977.
- [42] J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 302.
- [43] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.