

[Al(Al₃R₃)₂] (R = N(SiMe₂Ph)₂): Prototyp eines metalloiden Al-Clusters oder ein sandwichstabilisiertes Al-Atom?**

Ping Yang, Ralf Köppe, Taike Duan, Jens Hartig, Gunar Hadiprono, Bernd Pilawa, Ilka Keilhauer und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Heiko Lueken zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor einigen Jahren haben wir mit dem Clusterion [Al₇R₆]⁻ (**1**; R = N(SiMe₃)₂) den Startpunkt für die Entwicklung des Gebiets der metalloiden Aluminiumcluster gesetzt.^[1-4] Die Topologie der sieben Al-Atome in Form von zwei spitzenverknüpften {Al₄}-Tetraedereinheiten ist einzigartig für Metallatomcluster und hat damals eine bis heute nicht entschiedene Frage aufgeworfen: Ist das zentrale, „nackte“ Al-Atom mit seinen sechs direkt gebundenen Al-Atomen als kleinster Ausschnitt aus der fcc-Struktur von festem Aluminium, also als Grundkörper metalloider Cluster, anzusehen – oder wird hier vielmehr ein Al³⁺-Ion durch zwei aromatische {Al₃R₃}²⁻-Einheiten sandwichartig stabilisiert, so wie es in dem von uns erstmals hergestellten Aluminoceniumkation [AlCp*₂]⁺ der Fall ist?^[5] Inzwischen konnten wir anhand weiterer substituierter [Al₇R₆]⁻-Cluster (R = N(SiMe₂R') mit R' = Hexyl, Bu, iPr) nachweisen,^[6] dass diese {Al₇}-Cluster offensichtlich energetisch in der Form ihres Monoanions begünstigt sind. Um den Bindungsverhältnissen auf die Spur zu kommen, haben wir die Synthese im Hinblick auf die Isolierung neutraler [Al₇R₆]-Spezies variiert und dabei die radikalische Titelverbindung [Al₇R₆] (**2**; R = N(SiMe₂Ph)₂) erhalten. Mit Hilfe der experimentell nachgewiesenen Strukturänderungen zwischen **1** und **2** sowie zusätzlicher DFT-Rechnungen an Modellverbindungen ist hier erstmals eine Annäherung an

die komplexe Bindungssituation für Cluster mit einem derartigen prototypischen {Al₇}-Gerüst gelungen.

Wird eine metastabile Lösung von AlCl in Toluol/Diethylether (1:3), die durch gleichzeitige Kondensation des Hochtemperatormoleküls AlCl mit dem Lösungsmittelgemisch hergestellt wurde,^[3,7] bei -78 °C zu einer äquimolaren Menge von festem Li(NSiMe₂Ph)₂ gegeben,^[6] erhält man nach mehrfachem Abfiltrieren von LiCl und anschließendem Erwärmen der Reaktionslösung auf 60 °C eine dunkelbraune Pentanfraktion. Aus dieser Fraktion fallen innerhalb von einigen Tagen bei Raumtemperatur im Durchlicht tief dunkelrote Kristalle von [Al₇{N(SiMe₂Ph)₂}]₆ (**2**) aus. Die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 1 wiedergegeben.^[8]

Bemerkenswert ist die zu **1** analoge *D*_{3d}-Struktur des {Al₇}-Gerüsts mit einem „nackten“, d.h. einem nur von weiteren sechs Al-Atomen umgebenen Zentralatom, wobei anders als bei **1** eine deutliche Vergrößerung der Al-Al-Abstände in den {Al₃}-Ringen gefunden wird – 2.61 anstelle von 2.53 Å –, während die Al-Al-Abstände zum zentralen Al-Atom in **1** und **2** etwa gleich sind (Tabelle 1).

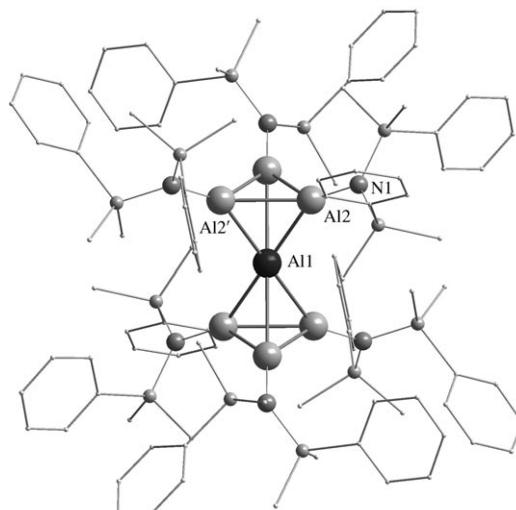


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Da die Topologie der Gerüstatome von **2** und **1** gleich ist, werden einige relevante Abstände sowohl für **2** als auch für **1** (in Klammern) angegeben. Al1-Al2, der Abstand von Al1 zu jedem der sechs symmetrieequivalenten Al-Atome, beträgt 2.73 (2.73) Å. Der Al-Al-Abstand in den {Al₃}-Ringen (Al2-Al2') ist 2.61 (2.53) Å. Alle Al-N-Abstände betragen 1.81 (1.84) Å. Die Umgebung um jedes N-Atom ist planar (Winkelsumme = 360°). Die N-Si-Abstände betragen 1.75 (1.73) Å.

[*] Dr. R. Köppe, Dr. T. Duan, Dipl.-Chem. J. Hartig, Dr. G. Hadiprono, 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

Dr. P. Yang

Department of Chemistry
Soochow University
1 Shizi Street, Suzhou 215123 (V.R. China)

Priv.-Doz. Dr. B. Pilawa, Dr. I. Keilhauer

Institut für Physik
Universität Karlsruhe (TH)
Wolfgang-Gaede-Straße 1, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der DFG, dem Centrum für Funktionelle Nanostrukturen der Universität Karlsruhe und dem Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken P. Hauser und S. Schneider für die Aufbereitung des graphischen Materials (einschließlich des Titelbildes). P.Y. dankt für das Stipendium des Austauschprogramms Baden-Württemberg-Jiangsu.

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

Tabelle 1: Ausgewählte Strukturparameter für die kristallinen Clusterspezies **1** und **2**; berechnete Strukturdaten für die Modellverbindungen **1a** und **2a** sowie für **3**, **3⁺** und **3⁻**.^[a]

	$d(\text{Al1-Al2})$	$d(\text{Al2-Al2}')$	$d(\text{Al-N})$	ΔE (rel.)	HOMO-LUMO
1 , exp.	2.73	2.53	1.84		
1 , ber.	2.777	2.550	1.878		1.68
2 , exp.	2.73	2.61	1.81		
1a , $[\text{Al}_7(\text{NH}_2)_6]^-$	2.758	2.545	1.837	0	1.64
2a , $[\text{Al}_7(\text{NH}_2)_6]$	2.714	2.607	1.809	+170	0.42
3⁻ , $[\text{Al}_7\text{H}_6]^-$	2.694	2.547	1.636	0	1.65
3 , $[\text{Al}_7\text{H}_6]$	2.638	2.630	1.616	+300	0.50
3⁺ , $[\text{Al}_7\text{H}_6]^+$	2.597	2.767	1.604	+660	0.64

[a] Die Nummerierung der Atome entspricht denjenigen in Abbildung 1. Angaben in Å. Relative Energieangaben in kJ mol^{-1} ; HOMO-LUMO-Abstand (eV).

Abbildung 2 verdeutlicht die großen Abstände zwischen den Clustern im Kristall: die 8+6-Koordination um jedes Clustermolekül führt zu den in der Legende zu Abbildung 2 wiedergegebenen Abständen der Clusterzentren, die zwischen 14 und 26 Å variieren.^[9] Dabei ist die *c*-Achse eine Vorzugsrichtung, denn in dieser Richtung sind die Clustermoleküle mit ihrer dreizähnigen Achse aufgereiht.

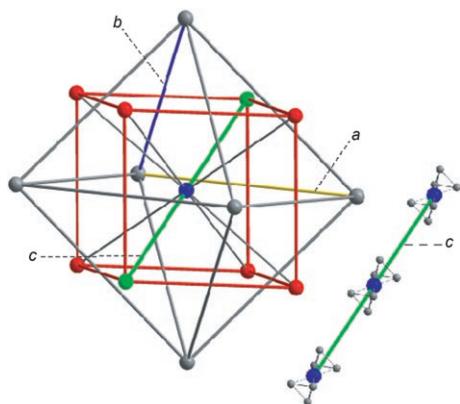


Abbildung 2. Koordinationssphäre des Clusters **2** im Kristall. Die Anordnung entlang der *c*-Achse (grün, $c=13.997 \text{ \AA}$) ist hervorgehoben; a (gelb) = b (blau) = 25.715 \AA . Der Cluster im Zentrum (blaue Kugel) ist von einem Würfel (rot) mit zwölf gleichen Abständen von 17.535 \AA umgeben. Im umgebenden Oktaeder (grau) haben die zwölf Kanten eine Länge von jeweils 6×25.715 und $6 \times 23.847 \text{ \AA}$. Die direkte Koordinationssphäre des zentralen Clusters (blau) ist: 8 (Würfel) + 6 (Oktaeder): $8 \times 13.997 \text{ \AA}$ (grüne Linien) + $6 \times 15.562 \text{ \AA}$ (dünne graue Linien) + $6 \times 17.535 \text{ \AA}$ (nicht gezeichnet).

Das EPR-Spektrum aus Kristallen von **2** in Abbildung 3 bestätigt mit einem *g*-Wert von etwa 2 die radikalische Elektronenstruktur des Clusters. Die aus der Anordnung der Cluster im Kristall zu erwartende Anisotropie des Spektrums ließ sich durch Drehen der Probe bestätigen (Abbildung 3). Um nachzuvollziehen, warum in der kristallinen Probe keine Hyperfeinstruktur im EPR-Spektrum zu beobachten war,^[10] simulierten wir mit quantenchemischen Rechnungen^[11] das Spektrum von zueinander unterschiedlich angeordneten Clustermolekülen anhand der Modellverbindung **2a** (siehe unten) und erhielten dabei eine ähnliche Linienform ohne aufgelöste Hyperfeinstruktur (siehe Hintergrundinformationen). Obwohl die steilen Flanken der EPR-Signale auf einen

gauförmigen Linienverlauf hinweisen und damit auf im Kollektiv gut separierte Cluster, sprechen andere Befunde für Wechselwirkungen der Cluster **2** untereinander, die zu einer Stabilisierung im Kristall führen (siehe unten).

Um die Variation der Bindungsverhältnisse zwischen den Clusterspezies **1** und **2** zu verstehen und um die am Anfang aufgeworfene Frage nach der Interpretation der Bindungen in diesen Clustern

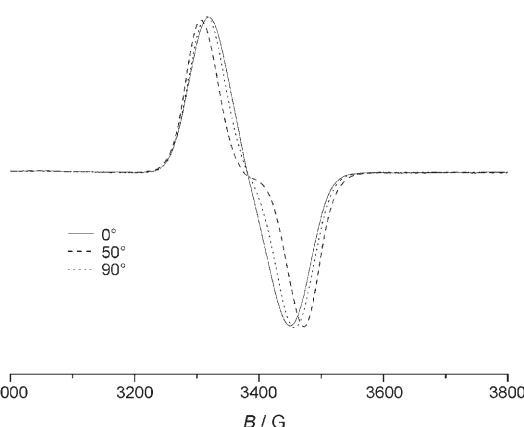


Abbildung 3. EPR-Spektrum von kristallinem **2**. Durch Drehung des EPR-Röhrchens in drei Positionen (0, 50 und 90°) erhält man folgende Aufspaltungen: 0°: 131 G; 50°: 167 G; 90°: 140 G.

zu klären, haben wir DFT-Rechnungen^[11] an der besonders einfachen Modellverbindung $[\text{Al}_7\text{H}_6]$ sowie an $[\text{Al}_7\text{H}_6]^+$ (**3⁺**) und $[\text{Al}_7\text{H}_6]^-$ (**3⁻**) durchgeführt, da hier bei einer Populationsanalyse die Beiträge aus den jeweiligen MOs eindeutig zugeordnet werden können. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 4 und Tabelle 1 wiedergegeben. Dabei vergrößern sich die sechs Al-Al-Abstände vom zentralen Al-Atom zu den Al-Atomen der $\{\text{Al}_3\}$ -Ringe

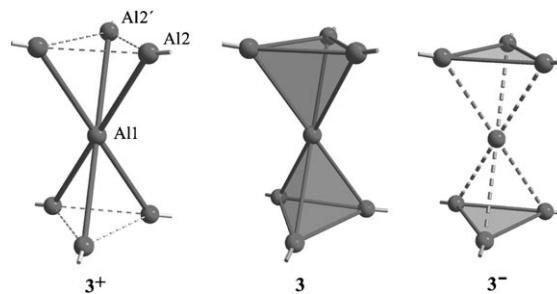


Abbildung 4. Berechnete Strukturdaten [\AA] und Ergebnisse der Populationsanalyse (SEN, Q) für die $[\text{Al}(\text{AlH})_6]$ -Gerüste in **3⁺**; Daten für **3** und **3⁻** in Klammern. $d(\text{Al1-Al2}) = 2.597$ (2.638, 2.694); $d(\text{Al2-Al2}') = 2.767$ (2.630, 2.547); $d(\text{Al-H}) = 1.604$ (1.616, 1.636); SEN: $\text{Al1Al2} = 1.18$ (1.14; 1.16); $\text{Al2Al2}' = 1.0$ (1.4; 1.67); $\{\text{Al}_3\}$ -Ring = 0.07 (0.25; 0.38), Q: $\text{Al1} = -0.45$ (-0.48; -0.22); $\text{Al2} = 0.35$ (0.06; -0.07); $\text{H} = -0.11$ (0.02; -0.06).

von $\mathbf{3}^+$ über $\mathbf{3}$ zu $\mathbf{3}^-$, während die sechs Al-Al-Abstände in den $\{\text{Al}_3\}$ -Ringen den entgegengesetzten Trend zeigen, d.h., in $\mathbf{3}^-$ haben wir die kleinsten Abstände. Im neutralen $\mathbf{3}$ sind alle zwölf Al-Al-Abstände gleich. Das p_z - und das s-Orbital am zentralen Al-Atom, die zusammen mit den symmetriegleichen Kombinationen der p-Orbitale in den $\{\text{Al}_3\}$ -Ringen (a_{2u} und a_{1g}) für diese Abstandsvariationen im $\{\text{Al}_7\}$ -Gerüst hauptsächlich verantwortlich sind, haben also bei $\mathbf{3}^+$, $\mathbf{3}$ und $\mathbf{3}^-$ einen unterschiedlichen Einfluss auf die Bindungen zum zentralen Al-Atom und innerhalb der $\{\text{Al}_3\}$ -Ringe. Dieser Effekt spiegelt sich auch in den aus Populationsanalysen ermittelten SEN (Shared Electron Numbers)^[11] wider, die den Bindungsstärken entsprechen, die aus den Abständen zu erwarten sind (Abbildung 4).^[13]

Die energetische Relation von $\mathbf{3}^+$ zu $\mathbf{3}$ und $\mathbf{3}^-$ wird aus Tabelle 1 deutlich: So gewinnt man z.B. durch Hinzufügen eines Elektrons zu $\mathbf{3}$ 300 kJ mol⁻¹. Die oben erwähnte Abstandsverkleinerung und das Anwachsen der SEN in den $\{\text{Al}_3\}$ -Ringen von $\mathbf{3}^-$ zeigen, dass dieses zusätzliche Elektron hauptsächlich in den $\{\text{Al}_3\}$ -Ringen lokalisiert ist.

Um zu prüfen, ob diese energetischen und geometrischen Zusammenhänge zwischen $\mathbf{3}^+$, $\mathbf{3}$ und $\mathbf{3}^-$ auch für $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ gelten, haben wir die beiden Modellverbindungen $[\text{Al}(\text{AlNH}_2)_6]^-$ (**1a**) und $[\text{Al}(\text{AlNH}_2)_6]$ (**2a**) mit DFT-Rechnungen untersucht. Der Trend bei der Abstandsabfolge entspricht dabei den experimentell ermittelten Werten für **1** und **2** (Tabelle 1). Diese Rechnungen zeigen ferner, dass das Anion **1a** um etwa 170 kJ mol⁻¹ stabiler ist als **2a**. Die große Stabilität von **1a** gegenüber **2a** wird auch aus den sehr unterschiedlichen Werten für den HOMO-LUMO-Abstand deutlich: 1.64 eV gegenüber 0.42 eV. Diese Werte sind nahezu identisch mit denen für $\mathbf{3}^-$ und $\mathbf{3}$ (1.65 und 0.50 eV). Da in der Tendenz auch sehr ähnliche Befunde für die Stabilitäten und Abstandsabfolgen im $\{\text{Al}_7\}$ -Gerüst zwischen $\mathbf{3}/\mathbf{3}^-$ und **1a/2a** resultieren (Tabelle 1), ist die Verwendung von $\mathbf{3}$ und $\mathbf{3}^-$ als Modellverbindungen zur Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse in **1** und **2** gerechtfertigt.^[14]

Neben der Untersuchung der energetischen^[15] und strukturellen Situation von **1** und **2** sind Berechnungen der NMR-Verschiebungen (SCF-Verfahren mit DFT-optimierter Geometrie) der Al-Atome für die Interpretation der Bindungsverhältnisse hilfreich. Hierbei ergeben sich für **1a** und **2a** folgende ^{27}Al -Verschiebungen (ppm): **1a**: $\delta(\text{Al1}) = 798$, $\delta(\text{Al2}) = 236$; **2a**: $\delta(\text{Al1}) = 269$, $\delta(\text{Al2}) = 222$. Leichte Variationen dieser Verschiebungen ergeben sich bei veränderten Rechenmethoden. Das hervorstechendste Ergebnis ist die Tieffeldverschiebung ($\delta = +798$ ppm) des zentralen Al-Atoms im Anion **1a**,^[17] die wir in unserer früheren Arbeit mit der Knight-Verschiebung der Al-Kerne im Al-Metall in Beziehung gesetzt hatten.^[2,18] Plausibel wäre für **1a** auch eine Hochfeldverschiebung aufgrund des diskutierten aromatischen Ringstromeffekts durch die $\{\text{Al}_3\text{R}_3^{2-}\}$ -Ringe, wie er bei der von uns beschriebenen Sandwichverbindung $[\text{AlCp}_2^*]^-$ gefunden wurde: $\delta = -114$ ppm (siehe unten).^[5]

Die Zusammenfassung aller Befunde für **1** und **2** zeigt, dass die im Titel gestellte Frage zu einfach formuliert ist. Sie kann nicht eindeutig beantwortet werden, denn die Bindungsverhältnisse in **1** und **2** sind sehr unterschiedlicher und zum Teil für herkömmliche Einordnungsversuche auch wi-

dersprüchlicher Natur: So sollte **2** – und nicht **1**, wie in der Einleitung vermutet – nach den für $[\text{Al}_7\text{H}_6]$ (**3**) ermittelten Daten als Prototyp eines $\{\text{Al}_7\}$ -Clusters (also eines Clusters mit zwölf gleichen Al-Abständen) und somit als einfacherster metalloider Cluster angesehen werden. Die Beschreibung von **2** als ein ligandengeschütztes zentrales Al-Atom, also analog zu Al-Atomen in festen Edelgasen,^[19,20] ist sicher nicht adäquat, da in **2** die Wechselwirkungen zu den $\{\text{Al}_3\text{R}_3\}$ -Ringen über a_{1g} - und a_{2u} -MOs bereits als Al-Al-Bindungen zu interpretieren sind (siehe oben), d.h., diese Wechselwirkungen erstrecken sich über das $\{\text{Al}_7\}$ -Gerüst (Abbildung 5).

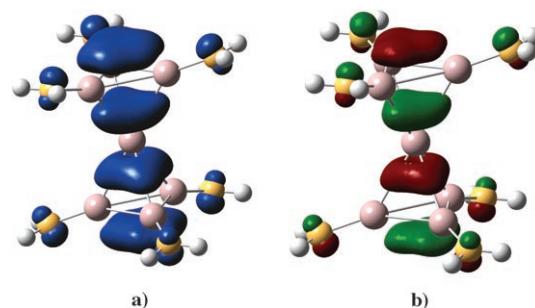


Abbildung 5. a) Spindichten und b) SOMO (a_{2u}) von $[\text{Al}(\text{AlNH}_2)_6]$ (**2a**); rosa Al, gelb N, weiß H.

Da jedoch die bindenden Wechselwirkungen innerhalb der $\{\text{Al}_3\}$ -Ringe deutlich schwächer sind als jene, die vom zentralen Al-Atom ausgehen, sollte man **2** nicht als Sandwichverbindung betrachten. Demgegenüber scheint diese Bezeichnung für das Monoanion **1** zunächst plausibel, da hier deutlich stärkere Al-Al-Bindungen in den $\{\text{Al}_3\}$ -Ringen vorliegen, d.h., wir haben hier vergleichbare Verhältnisse wie in den $[\text{Al}_3\text{R}_3]\text{Na}_2$ -Verbindungen,^[21] die kürzlich von Power et al. beschrieben wurden. Trotz dieser Bindungsverkürzung und der größeren SEN sollten diese „ $[\text{Al}_3\text{R}_3]^{2-}$ -Fragmente“ nach unserer Einschätzung aber auch nicht als aromatisch bezeichnet werden,^[3] denn der für ein solches System zu erwartende Ringstromeffekt mit einer Hochfeldverschiebung für das Zentralatom wie in einer „echten“ Sandwichverbindung fehlt (vgl. $[\text{AlCp}_2^*]^{+}$). Stattdessen wird für **1** eine für derartige molekulare Spezies einzigartige Tieffeldverschiebung ($\delta = +798$ ppm) berechnet, d.h., das zentrale Al-Atom in **1** hat eine elektronische Umgebung wie die Al-Kerne im Metall und erfährt eine Knight-Verschiebung, bei der die Metallatomkerne durch die in das Elektronengas delokalisierten Elektronen entschirmt sind.^[22] Möglicherweise sollte **1** deshalb sogar als molekulares Modell für die metallische Bindung angesehen werden. Somit sind beide Clusterspezies **1** und **2** als metalloid zu bezeichnen: **1** hinsichtlich der ^{27}Al -NMR-Verschiebung^[24] (also metalloid in elektronischer Hinsicht) und **2** eher hinsichtlich der topologischen Situation, da hier alle Bindungen des $\{\text{Al}_7\}$ -Gerüsts in etwa gleich sind.

Es ist erstaunlich, dass mit **2** überhaupt ein neutrales $[\text{Al}_7\text{R}_6]$ -System beobachtet und strukturell charakterisiert werden konnte. Eine Erklärung hierfür findet sich sicher im kollektiven Verhalten von **1** und **2** im Kristall: Da **1** im Kristall eine zusätzliche Stabilisierung erfährt, die nach einer

von Jenkins et al. beschriebenen Methode empirisch über die Volumeninkremente der Elementarzelle zugänglich ist^[25] und für **1** etwa 284 kJ beträgt, sollte ein $[Al_7R_6]^-$ -Cluster im Kristallverband gegenüber einem vergleichbaren neutralen Cluster ohne Gitterstabilisierung um $(284 + 170)$ kJ = 454 kJ begünstigt sein.

Diese Metastabilität von **2** wird experimentell dadurch bestätigt, dass sich **2** nicht unzersetzt in organischen Lösungsmitteln lösen lässt – stattdessen beobachtet man bei Lösungsversuchen eine Al-Abscheidung. Es bleibt eine Aufgabe, zu klären, worin diese offensichtliche Stabilisierung von **2** im Kristall besteht. Eine Antwort auf diese in unseren Augen fundamentale Frage können möglicherweise detaillierte Bandstrukturrechnungen zu **1** und **2** liefern.^[26] Die vorgelegten Ergebnisse sollen der Ausgangspunkt für weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen zu der Frage sein, inwieweit magnetische oder elektrische Wechselwirkungen zu einem drastischen Stabilitätsgewinn derartiger separierter Einzelcluster im Gitterverband führen können.^[27] Hinweise auf derartige fundamentale, allerdings bisher nicht verstandene Effekte^[28] liefern auch unsere jüngsten Befunde zur elektrischen Leitfähigkeit und zur Supraleitfähigkeit einer kristallinen metalloiden $[Ga_{84}R_{20}]$ -Clusterverbindung.^[29–31]

Experimentelles

Synthese von **2**: Wird bei ca. 1200 K durch Überleiten von HCl über flüssiges Aluminium unter Hochvakuumbedingungen gasförmiges AlCl erzeugt und anschließend bei 77 K zusammen mit einer Toluol/Diethylether-Mischung (3:1) kondensiert, erhält man eine metastabile AlCl-Lösung. Werden 20 mL einer solchen Lösung (7.1 mmol) bei ca. -70°C mit in Toluol gelöstem LiN(SiPhMe₂)₂ (2.36 g, 8.1 mmol) umgesetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, erhält man eine dunkelbraune Lösung mit einem farblosen Niederschlag. Die vom Niederschlag befreite Lösung wird anschließend mehrfach auf 60°C erwärmt (jeweils ca. 2 Tage) und nach jeweiligem Abfiltrieren des Niederschlags schließlich zur Trockne eingeengt. Aus dem ölichen Rückstand erhält man einen dunkelbraunen Pentanextrakt, aus dem bei Raumtemperatur Kristalle von **2** isoliert werden. Auch aus dem Rückstand der Pentanextraktion lassen sich mithilfe einer Toluol/Pentan-Mischung (5:1) Kristalle von **2** erhalten. Die Gesamtausbeute an **2** konnte so auf ca. 15% gesteigert werden; dies bedeutet, dass der größte Teil an Al-haltigen Spezies und damit auch an größeren metalloiden Clustern noch in der dunklen Lösung vorhanden ist.

Messungen der Elektronenspinresonanz (EPR) bei der Frequenz 9.45 GHz wurden an einem Ensemble von ca. drei verwachsenen, nichtorientierten Einkristallen (Gesamtvolumen von knapp 1 mm³ mit einem Bruker-ESP300E-Spektrometer durchgeführt, das mit einem Oxford-ESR900-Kryostaten ausgestattet war).

Eingegangen am 8. November 2006,
veränderte Fassung am 18. Januar 2007

Stichwörter: Aluminium · Clusterverbindungen · Metalloide Cluster · Radikale · Sandwichverbindungen

[1] Entsprechend dem griechischen ειδος (ideal, prototypisch) haben wir im Begriff „metalloid“ die Endung -oid gewählt, um zu zeigen, dass die Topologie der Metallatome in derartigen

Clustern prototypisch für diejenige in den Metallen (Elementen) ist.

- [2] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [3] a) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533; b) „Clusters of the Heavier Group 13 Elements“: G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg in *Molecular Clusters of the Main Group Elements*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [4] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131.
- [5] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1655.
- [6] G. Hadiprono, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2005**.
- [7] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [8] $[Al_7(N(SiMe_2Ph)_2)_6]$: $M_r = 1896.0 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 25.715(4)$, $c = 13.997(3) \text{ Å}$, $V = 8015(2) \text{ Å}^3$, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.178 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3027.0$, $T = 153(2) \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ nm}^{-1}$, 11572 Reflexe, 3490 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0680$), Verfeinerung auf F^2 ($\theta_{\text{max.}} = 26.02^\circ$), 271 Parameter, 0 Restraints, $R_I(I > 2\sigma(I)) = 0.0466$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.0973$, GoF (F^2) = 1.012, $\rho(\text{min/max}) = -0.269/0.271 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; Elementarzellenbestimmung: 3490 Reflexe. Diffraktometer: $\lambda = 0.7103 \text{ Å}$, Stoe-IPDS-II-Zweikreisgoniometer; Computerprogramme: SHELXS-97, SHELXL-97, Stoe-IPDS-Software; Strukturverfeinerung mit Direkten Methoden, H-Atome berechnet. CCDC-624700 (**2**) 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.
- [9] In Fulleriden wie $[C_{60}]^{2-}$ betragen die Abstände zwischen den $[C_{60}]^{2-}$ -Ionen trotz großer Kationen (z.B. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$)^[12] nur ca. 10 Å in allen Raumrichtungen (gegenüber 14 Å (2×), 15.6 Å (6×) und 17.5 Å (6×) für **2**, siehe Abbildung 2). In den Fulleriden „berühren“ sich die HOMOs der einzelnen C_{60} -Anionen (Durchmesser ca. 7 Å) fast (d.h., die kleinsten intermolekularen C-C-Abstände sind mit 3.36 Å ebenso groß wie im Graphit), während z.B. die SOMOs in **2** in Analogie zu **2a** weitgehend in den $[Al_7]$ -Einheiten lokalisiert und damit durch das Dielektrikum der organischen Liganden von den Elektronensystemen der anderen Cluster getrennt sind. Somit dürften in **2** deutlich geringere elektronische Wechselwirkungen als in den Fulleriden auftreten.
- [10] Da sich **2** nicht unzersetzt (z.B. in organischen Lösungsmitteln) lösen lässt, konnte kein EPR-Spektrum der individuellen Cluster erhalten werden.
- [11] Die Rechnungen wurden mit dem Programm paket TURBO-MOLE ausgeführt. a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346. Dabei wurden DFT-Methoden mit der RI-Näherung unter Verwendung des BP-86-Funktional eingesetzt; c) K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3098; e) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200; f) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822. Für alle Atome wurde eine Split-Valence-plus-Polarisation(SV(P))-Basis verwendet; g) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. Die Partialladungen wurden nach der Methode von Roby und Davidson berechnet; h) R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33; i) R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 120. Die NMR-Verschiebungen und die Hyperfeinkopplungskonstanten zur Simulation des EPR-Spektrums erfolgten mit dem Programmsystem GAUSSIAN 03; j) Gaussian03, Revisi-

- on C.02, M. J. Frisch et al. (siehe Hintergrundinformationen), Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [12] a) K. Himmel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **1998**, 1205; b) H. Brumm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1433.
- [13] Diese Bindungsveränderungen im $\{Al_7\}$ -Gerüst sind auf folgende MOs zurückzuführen: In **3⁺** gibt es nur für die Bindungen zum zentralen Al-Atom in den höchsten a_{1g} - und a_{2u} -Orbitalen bindende Beiträge. Demgegenüber sind für **3** aus den äquivalenten MOs sowohl Bindungsverstärkungen zum zentralen Al-Atom als auch innerhalb der $\{Al_3\}$ -Ringe zu erwarten. Schließlich ist in **3⁻** das HOMO (a_{2u}) zusammen mit bindenden Beiträgen aus einem hochgelegenen a_{1g} -MO stark bindend bezüglich der $\{Al_3\}$ -Einheiten.
- [14] Auch in einer Kontrollrechnung für das vollständige Clusterion **1** ergaben sich keine wesentlichen Änderungen im Vergleich zu **1a** (Tabelle 1).
- [15] Als weiteren Aspekt für die Diskussion der Bindungsverhältnisse von **1** und **2** sei auf die energetische Beziehung zu festem Aluminium hingewiesen. Während die Atomisierung von Al-Metall 326 kJ mol^{-1} erfordert^[16] (d.h., für die Spaltung jeder der zwölf Al-Al-Bindungen sind 55 kJ mol^{-1} erforderlich), gewinnt man bei der Sandwichstabilisierung eines Al-Atoms durch zwei $\{Al_3R_3\}$ -Reste unter Bildung von **2a** 447 kJ mol^{-1} (d.h. für jede der sechs Al-Bindungen zum zentralen Al-Atom 75 kJ mol^{-1}). Diese Verstärkung einer Al-Al-Bindung in **2a** gegenüber denjenigen im Metall war zu erwarten, da im Metall die höhere Koordinationszahl von zwölf zu einer Bindungsschwächung führt. Außerdem muss man die Bindungsenergie von 75 kJ mol^{-1} in **2a** zu kleineren Werten korrigieren, da sich bei der Bildung von **2a** aus einem Al-Atom und $\{Al_3R_3\}$ -Einheiten auch die Bindungen in den $\{Al_3\}$ -Ringen verstärken; d.h., die Bindungsenergien der Al-Al-Bindungen von **1** und **2** und diejenigen im Al-Metall sind einander unter Berücksichtigung der genannten Faktoren sehr ähnlich.
- [16] „NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition“:
a) M. W. Chase, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **1989**, 9;
b) National Institute of Standards Web Based Chemical Data, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [17] a) Alle anderen für **1a** und **2a** ermittelten ^{27}Al -Signale liegen im gleichen Bereich um 250 ppm und lassen nicht auf ein ungewöhnliches Bindungsverhalten dieser Atome schließen. b) Die Berechnung der ^{27}Al -Verschiebung für das vollständige Clusterion **1** ergibt tendenziell ähnliche Werte ($\delta(\text{Al1}) = 554 \text{ ppm}$; $\delta(\text{Al2}) = 231 \text{ ppm}$). Somit zeigen auch diese Ergebnisse, dass die Wahl von **1a** als Modellverbindung gerechtfertigt ist.
- [18] P. L. Sagalyn, J. A. Hofmann, *Phys. Rev.* **1962**, 127, 68.
- [19] J. H. Ammeter, D. C. Schlosnagle, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 4784; R. Köppe, P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 135.
- [20] Hier liegt der Abstand zwischen den isolierten Al-Atomen etwa in der gleichen Größenordnung wie die Abstände zwischen den zentralen Al-Atomen der einzelnen Cluster im kristallinen **2**.
- [21] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6099; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5953.
- [22] Hierfür spricht auch die für **3⁻** ermittelte Ladung von -0.2 für das zentrale Al-Atom (siehe Abbildung 4). Die entsprechenden Ladungen für **3⁺** und **3** sind mit -0.45 und -0.48 deutlich negativer. Negative Ladungen sind in neutralen metalloiden Clustern, z.B. in $[\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*]^{[23]}$ nicht untypisch.
- [23] 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.
- [24] Trotz zahlreicher Versuche ist es bisher nicht gelungen, dieses berechnete ^{27}Al -NMR-Signal experimentell zu bestätigen. Dieser negative Befund ist allerdings nicht unerwartet, da bei metalloiden Clustern bisher nur sehr selten ^{27}Al -NMR-Signale detektiert werden konnten.
- [25] a) H. D. B. Jenkins, J. F. Liebmann, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6359;
b) L. Glasser, H. D. B. Jenkins, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 866.
- [26] Ein Vergleich der so erhaltenen Ergebnisse dürfte dadurch erleichtert werden, dass beide Verbindungen in der gleichen Raumgruppe kristallisieren.
- [27] Aus theoretischer (a) und spektroskopischer Sicht (b) sind dabei folgende Untersuchungen geplant oder Gegenstand laufender Experimente: a) Nachdem orientierende Bandstrukturrechnungen keine Anhaltspunkte auf oben vermutete, stärkere Wechselwirkungen zwischen den Clustermolekülen in **2** ergeben haben, laufen zurzeit detailliertere Untersuchungen in Zusammenarbeit mit Prof. G. Seifert, TU Dresden, deren Ergebnisse Gegenstand einer weiteren Publikation sein sollen; b) weitere EPR-spektroskopische Untersuchungen (auch mit Pulsmethoden) und mit einem einzigen, möglichst gut orientierten Kristall sind Gegenstand laufender Versuche, die allerdings sehr anspruchsvoll sind, da die Kristalle von **2** wie fast alle metalloiden Aluminium- und Galliumcluster äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind und sich zum Teil sogar spontan an Luft entzünden; damit sind diese Kristalle nur schwer zu manipulieren, ohne sie zu kontaminiieren oder zu zerstören. Mit diesen Versuchen wollen wir die möglicherweise einzigartigen magnetischen Wechselwirkungen der Einzelcluster von **2** im Kollektiv aufklären.
- [28] J. Frenzel, S. Gemming, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 235404.
- [29] O. N. Bakharev, D. Bono, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 117002.
- [30] D. Bono, A. Schnepf, J. Hartig, A. Schnöckel, G. J. Nieuwenhuys, A. Amato, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 077601.
- [31] J. Hartig, A. Schnepf, L. J. de Jongh, D. Bono, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 63.