

Von ikosaedrischen Bor- zu oktaedrischen metalloiden Aluminium- und Galliumsubhalogeniden: Quo vadis, Wade-Regel?*

Katharina Koch, Ralf Burgert und Hansgeorg Schnöckel*

Im Gedenken an Earl Leonard Muetterties

Polyedrische Borhydride^[1] und Borsubhalogenide,^[2] ursprünglich anorganische Kuriositäten, haben sich als Glücksfall für die Chemie erwiesen, da sie zu neuen Ideen zur chemischen Bindung, z. B. dem Wade-Mingos-Konzept, anregten.^[3–7] Als Meilensteine in der Al-organischen Chemie mit polyedrischem $\{Al_n\}$ -Gerüst seien hier $[Al_{12}R_{12}]^{2-}$ (1^{2-})^[8] und $[Al_4Cp^*_4]$ (**2**; $Cp^* = C_5Me_5$)^[9–11] genannt (Abbildung 1).

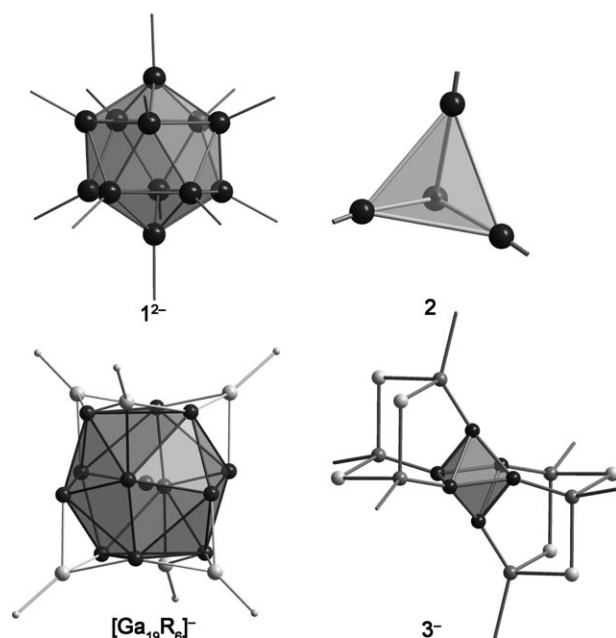
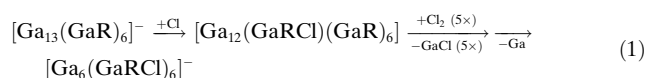


Abbildung 1. Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von $[Al_{12}R_{12}]^{2-}$ (1^{2-} ; ● Al), $[Al_4Cp^*_4]$ (**2**; ● Al) und $[Ga_{19}R_6]^-$ (●, ○ Ga, ○ C) im Kristall sowie berechnete Struktur von $[Ga_{12}R_6Cl_6]^-$ (3^- ; ●, ● Ga, ○ Cl) ($[Ga_6(GaRCl)_6]^-$, siehe Text).

1^{2-} ist als *closo*-Cluster offensichtlich ein Sonderfall, denn die Chemie niederwertiger Aluminium- und Galliumverbindungen hat sich überwiegend im Bereich der „metalloiden Cluster“ entwickelt.^[12] Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die Topologie der „nackten“ Metallatome im Zentrum der Cluster oft die Topologie der Atome in den Elementen widerspiegelt.^[13–15]

Bevor die Ergebnisse aus quantenchemischen Rechnungen für einige $[M_{12}X_{12}]^-$ und $[M_{13}X_{12}]^-$ -Modellverbindungen ($M = B, Al, Ga$; $X = \text{Halogen}$) vorgestellt werden, wollen wir unsere jüngsten experimentellen Befunde schildern, die Anlass für diese Untersuchungen waren.^[16] Bei massenspektrometrischen Untersuchungen des strukturell bekannten metalloiden Clusteranions $[Ga_{13}(GaR)_6]^-$ ($R = C(SiMe_3)_3$; Abbildung 1) erhält man bei der schrittweisen Reaktion mit Chlor in der Gasphase durch sechsfache Abspaltung von $GaCl$ das Molekülanion $[Ga_6(GaRX)_6]^-$ (3^-) [Gl. (1)].^[16–18]



Das aus Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen resultierende Isomer 3^- mit seinem oktaedrischen $\{Ga_6\}$ -Kern ist um ca. 30 kJ mol⁻¹ stabiler als das nach den Wade-Regeln erwartete ikosaedrische Molekül mit $\{Ga_{12}\}$ -Kern und zwölf terminalen Liganden. Diese unerwarteten Ergebnisse^[16,19] veranlassten uns, mithilfe von DFT-Rechnungen einige fundamentale Unterschiede zwischen typischen Wade-Clustern in der Borchemie und metalloiden Clustern im Bereich der Al- und Ga-Chemie herauszuarbeiten.

Hierfür haben wir neutrale und dianionische Cluster $[M_{12}Cl_{12}]^{0,2-}$ ($M = B, Al, Ga$) untersucht, um herauszufinden, welches der beiden Struktur motive (ikosaedrische $\{M_{12}\}$ -Einheiten oder Cluster mit $\{M_6\}$ -Zentrum) für das jeweilige Element energetisch begünstigt ist. Für jede Spezies wurde sowohl das Isomer mit ikosaedrischer Struktur und terminalen Liganden (ico) als auch das Isomer mit einem oktaedrischen Zentrum aus „nackten“ Metallatomen (daher die Bezeichnung „metalloid“ (m)) berechnet. Für die metalloiden Cluster (m) ergibt sich eine schützende Hülle aus zweifach oxidierten $\{MX_2\}$ -Einheiten, deren Verbrückung zu einer zusätzlichen Stabilisierung führt. Die energetischen Beziehungen zwischen allen Isomeren sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Ausgewählte Strukturparameter von $[B_{12}Cl_{12}]$ (**4**), $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ (4^{2-}), $[Al_{12}Cl_{12}]$ (**5**), $[Al_{12}Cl_{12}]^{2-}$ (5^{2-}), $[Ga_{12}Cl_{12}]$ (**6**) und $[Ga_{12}Cl_{12}]^{2-}$ (6^{2-}) finden sich in den Hintergrundinformationen).

[*] Dr. K. Koch, Dipl.-Chem. R. Burgert, 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.schnoekel@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Centrums für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) der Universität Karlsruhe und vom Fonds der Chemischen Industrie.

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

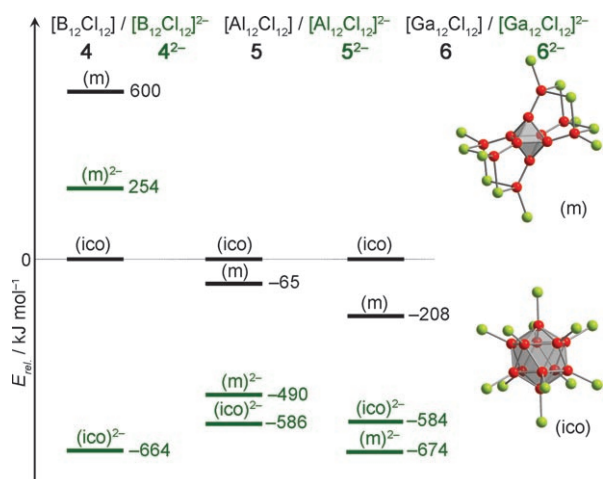


Abbildung 2. Das Energiediagramm zeigt, welches der beiden Struktur motive (ikosaedrisch oder metalloid) für die Subhalogenide (schwarz) 4–6 und deren Dianionen (grün) bevorzugt wird. Durch DFT-Rechnungen wurden die elektronischen Energien aller Spezies ermittelt, wobei jeweils das neutrale ikosaedrische Isomer als Nullpunkt gewählt wurde.

Das Energiediagramm in Abbildung 2 veranschaulicht die Unterschiede zwischen B-, Al- und Ga-Clustern: So sind die ikosaedrischen Spezies 4(ico) und 4²⁻(ico) um 600 bzw. 918 kJ mol⁻¹ gegenüber den metalloiden Isomeren 4(m) bzw. 4²⁻(m) begünstigt. Demgegenüber sind die neutralen metalloiden Al- und Ga-Cluster 5 bzw. 6 energetisch bereits 65 bzw. 208 kJ mol⁻¹ stabiler als die ikosaedrischen Isomere 5(ico) und 6(ico). Bei [Al₁₂Cl₁₂]²⁻ gibt es allerdings wieder eine leichte energetische Präferenz für das ikosaedrische Isomer 5²⁻(ico). Für [Ga₁₂Cl₁₂]²⁻ hingegen ist die metalloide Strukturvariante 6²⁻(m) wieder um 90 kJ mol⁻¹ gegenüber dem ikosaedrischen Isomer 6²⁻(ico) bevorzugt.

Diese Ergebnisse für 4–6 entsprechen folgenden experimentellen Befunden für [M₁₂]-Cluster:

1. {B₁₂}-Cluster haben als Dianionen ausschließlich ikosaedrische Strukturen ([B₁₂F₁₂]²⁻^[20] und [B₁₂H₁₂]²⁻; 7²⁻).^[21] Bei anderen polyedrischen Borverbindungen überwiegen oft die Dianionen (z. B. B₆Cl₆²⁻; 8²⁻).^[22] man kennt aber auch neutrale Subhalogenide wie [B₉Cl₉] (9; Abbildung 3).^[23] Uns sind für Borcluster in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für 4 und 4²⁻ keine metalloiden, also durch interne Disproportionierung entstandenen Spezies (z. B. [Bₙ(BX₂)ₘ]) bekannt.
2. {Al₁₂}-Cluster können sowohl mit ikosaedrischem {Al₁₂}-Gerüst und zwölf terminalen Liganden (z. B. 1²⁻; Abbildung 1)^[8] – d. h. als typische *closo*-Dianionen – wie auch als metalloide Cluster, z. B. als [Al₂₂Cl₂₀] (10; Abbildung 3),^[24–26] vorkommen. In 10 ist ein inneres Ikosaeder aus „nackten“ Al-Atomen von zehn {AlCl₂}-Gruppen umgeben, sodass die Schreibweise [Al₁₂(AlX₂)₁₀] (X = Cl, Br) die Topologie für 10 besser wiedergibt. Dieser Befund entspricht der energetischen Relation der Modellverbindungen 5 und 5²⁻ in Abbildung 2, da der Unterschied zwischen ikosaedrischen und metalloiden Clustern anders als bei den Borclustern 4 und 4²⁻ sehr gering ist.

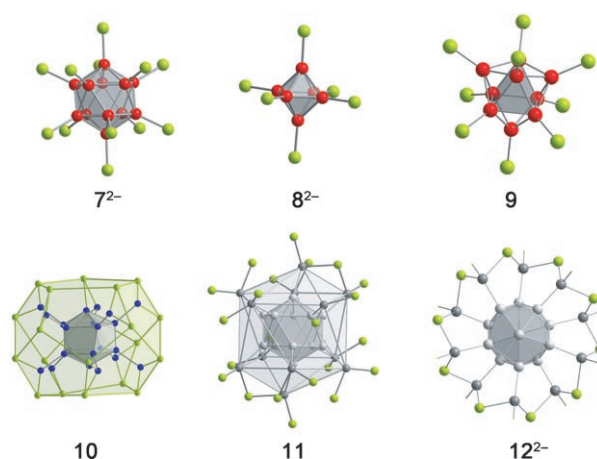


Abbildung 3. Experimentell bestimmte Molekülstrukturen (siehe Text); rot B; grün H, F, Cl, Br; blau Al; grau Ga.

3. Für Gallium sind sowohl bei anionischen wie auch bei neutralen Clustern (6, 6²⁻) die metalloiden Isomere bevorzugt, was die große Zahl an strukturell charakterisierten metalloiden Ga-Clustern erklärt, darunter das neutrale [Ga₂₄Br₂₂]-Subhalogenid ([Ga₁₂(GaBr₂)₁₀(GaBr)₂]; 11),^[27] also eine analoge Struktur zu 10, und das Dianion [Ga₁₂(GaRBr)₁₀]²⁻ (12²⁻; R = N(SiMe₃)₂),^[28] die beide im Zentrum einen ikosaedrischen {Ga₁₂}-Kern aufweisen (Abbildung 3). Ähnliche metalloide Ga-Cluster mit {Ga₁₂}- und {Ga₁₃}-Zentren haben wir kürzlich an anderer Stelle diskutiert.^[29,30] Die Befunde für 6 und 6²⁻ werden überzeugend durch die Annahme erklärt, dass diese Cluster in der Struktur analog zu 3⁻ vorliegen (Abbildung 1).^[16,31,32]

Lassen sich die bisher beschriebenen Ergebnisse auch auf ikosaedrische Cluster übertragen, die zusätzlich ein zentrales Metallatom enthalten? Derartige [Al₁₃I₁₂]⁻-Ionen sind seit einiger Zeit bekannt,^[33] weshalb wir nun auch [Al₁₃I₁₂]⁻ (13⁻) und [Al₁₃Cl₁₂]⁻-Cluster (14⁻) im Hinblick auf metalloide Strukturen untersuchten. Die überraschenden Ergebnisse dieser quantenchemischen Rechnungen sind in Abbildung 4 wiedergegeben (siehe auch Hintergrundinformationen). Die für metalloide zentrierte {M₁₃}-Cluster ebenfalls denkbare kuboktaedrische Anordnung ist für die hier diskutierten Beispiele energetisch etwas ungünstiger (Abbildung 4, Legende). Im Wesentlichen sind die Energieabfolgen der Isomere von 13/13⁻ und 14/14⁻ ähnlich; in allen Fällen ist eine neue Struktur bevorzugt, bei der ein exocyclisches Aluminiumatom das zentrierte ersetzt (ico-exo). Dieses exocyclische Aluminiumatom trägt ein terminales Halogenatom und ist über zwei Halogenbrücken direkt an das Ikosaeder gebunden. Dies ist das für 13/13⁻ und 14/14⁻ günstigste Isomer und erinnert an die Strukturen von 10, 11^[24,25,27] und [Al₂₀Cp*₈Cl₁₀].^[34]

Aluminium und Gallium zeigen nicht nur in den strukturell charakterisierten metalloiden Clustern^[13] ihre Präferenz für die Bildung zentraler Metallatomeinheiten, die ausschließlich an weitere Metallatome gebunden sind, sondern

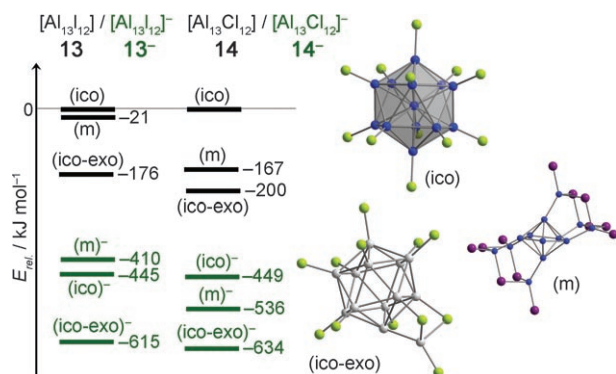


Abbildung 4. Durch DFT-Rechnungen wurden für die Subhalogenide **13** und **14** (schwarz) und ihre Monoanionen (grün) die Isomere mit folgenden Strukturmotiven bestimmt: ikosaedrisch-zentriert (ico), metallloid (m) und ikosaedrisch mit einem exocyclischen Al-Atom (ico-exo). Auf deren Grundlage wurde das Energiediagramm erstellt. Als Nullpunkt wurde jeweils die neutrale ikosaedrische Verbindung (ico) gewählt. Sämtliche Isomere mit ikosaedrischer Struktur sind energetisch günstiger als solche mit kuboktaedrischer Anordnung der 13 Al-Atome wie in festem Aluminium. Die Energiedifferenzen für die Strukturänderung von ikosaedrisch nach kuboktaedrisch sind nachfolgend aufgelistet (ΔE in kJ mol⁻¹): **13**: +158, **13**⁻: +234, **14**: +183, **14**⁻: +214.

auch in einfachen, hier vorgestellten Modellverbindungen. Die polyedrischen Borsubhalogenide bevorzugen hingegen klar ikosaedrische Borgerüste mit terminalen Liganden, d. h., sie erfüllen die Wade-Mingos-Regeln; die Anwendbarkeit dieser Regeln nimmt offensichtlich für B, Al und Ga mit der Zunahme des Metallcharakters ab. Im Wesentlichen gelten diese Befunde auch für das [Al₁₃I₁₂]-Anion,^[33] dessen vorgeschlagene ikosaedrische zentrierte Struktur jedoch nicht dem globalen Minimum entspricht – auch hier sind also metallloide Strukturen bevorzugt. In der gleichen Arbeit wurden auch Rechnungen zur ikosaedrischen Struktur und Energetik anderer [Al₁₃I_x]-Anion ($x = 1-11$) durchgeführt, um z. B. Stabilitätsinseln für [Al₁₃I_x]-Cluster mit ungerader Zahl an Iod-Atomen plausibel zu machen; die hier vorgelegten Ergebnisse, aus denen sich für alle [Al₁₃I_x]-Anionen drastische Struktur- und Energieänderungen ableiten lassen, dürften erhebliche Korrekturen z. B. bei der Interpretation der Spektren zur Folge haben. Auch die in der gleichen Arbeit diskutierten [Al₁₄I_x]-Spezies ($x = 1-5$) und ihre Interpretation im Sinne von Erdalkalimetall-analogen Superaetomen dürften somit neu zu bewerten sein.^[35] Die Modellrechnungen (für **4-6**, **13** und **14**) machen deutlich, dass die metallloiden Strukturen für Al- und Ga-Cluster Möglichkeiten für Reaktionspfade zu polymorphen Volumenphasen aufzeigen; für Aluminium bedeutet dies zum Beispiel, dass die bereits früher diskutierte, mögliche Bildung einer nichtmetallischen Modifikation (analog zur α -Borstruktur) nicht auszuschließen ist.^[24,25,36] Weiterhin zeigen die Modellrechnungen für Aluminium- und Galliumhalogenide – nicht jedoch für Halogenide des stärker nichtmetallischen Bors –, dass äußere Metallatome der Cluster bevorzugt höher oxidiert werden, was bei den Clustern **10**, **11** und **12**²⁻ seine Bestätigung findet.^[37] Somit ist auch die Existenz der außen oxidierten {Al_n}-Nanopartikel plausibel,^[38] und eine von uns kürzlich auf der Grundlage expe-

rimenteller Strukturen metalloider Cluster aufgestellte Hypothese für die Oberflächenreaktion von Metallen wird bestätigt [Gl. (2)].^[15]



Die hier aufgezeigten Grenzen der Wade-Regeln für die Subhalogenide von Aluminium und Gallium stehen offensichtlich im Zusammenhang mit der oxidierten, durch verbrückende Nichtmetallatome stabilisierten Hülle.^[39] Damit bleiben die Wade-Regeln gültig für einschalige „nackte“ Metallatomcluster in der Gasphase, für analoge, negativ geladene Zintl-Ionen, für intermetallische Phasen mit kovalent gebundenen Al- und Ga-Gerüsten^[40,41] sowie für alle Metallatomcluster, wie sie charakteristisch für Edelmetalle mit nur schwachen Wechselwirkungen mit einer umgebenden Hülle, z. B. aus CO-Liganden, sind. Somit kann die im Titel gestellte Frage nicht pauschal für alle homonuclearen Cluster beantwortet werden.^[42] Bereits für Bor, Aluminium und Gallium gelten für {M₁₂} und {M₁₃}-Cluster unterschiedliche Prinzipien, die offensichtlich mit dem unterschiedlichen Metall-Nichtmetall-Charakter verknüpft sind. Dieser exemplarische Befund verdeutlicht die Komplexität und Vielfalt der Probleme, die sich im Bereich der Elementarschritte auftun – selbst für einen „einfachen“, aber fundamentalen Prozess wie die Knüpfung homoatomarer Metall-Metall-Bindungen unter Bildung von Clustern und schließlich der metallischen Volumenphase.

Methoden

Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[43] unter Verwendung des Becke-Perdew-86-Funktionals (BP86)^[44,45] durchgeführt. Coulomb-Wechselwirkungen wurden innerhalb der Resolution-of-the-Identity(RI)-Näherung^[46,47] berücksichtigt. Das Raster für die numerische Integration der Austausch- und Korrelationsterme war von mittlerer Feinheit (GRID-SIZE, M3^[47]), die Basis war vom Split-Valence-plus-Polarization-(SVP)-Typ.^[48] Die Zuverlässigkeit der gewählten Rechenverfahren wurde mithilfe der folgenden Reaktion und dem anschließenden Vergleich der berechneten mit den gemessenen Reaktionsenthalpien überprüft [Gl. (3)].



$$\text{Exp.: } \Delta_R H^\circ = -543 \text{ kJ mol}^{-1},^{[49]} \text{ ber.: } \Delta_R H^\circ = -522 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Eingegangen am 7. März 2007

Online veröffentlicht am 26. Juni 2007

Stichwörter: Aluminium · Bor · Clusterverbindungen · Gallium · Wade-Regeln

- [1] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3539.
- [2] A. G. Massey, *Adv. Inorg. Chem.* **1983**, 26, 1.
- [3] H. C. Longuet-Higgins, *J. Chim. Phys. PCB* **1949**, 46, 268.
- [4] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 685; <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1976/lipscomb-lecture.pdf>.
- [5] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [6] D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, 236, 99.
- [7] R. E. Williams, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 177.

- [8] W. Hiller, K. W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 179.
- [9] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.
- [10] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129.
- [11] 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.
- [12] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9178.
- [13] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3532.
- [14] G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driß, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 126.
- [15] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131.
- [16] K. Koch, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 873.
- [17] Wegen der besonderen experimentellen Bedingungen wird zusätzlich ein Ga-Atom eliminiert.^[16]
- [18] Die Befunde der Chlorierung von $[\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_6]^-$ unterscheiden sich von denjenigen von Stoßexperimenten mit Argongas: Hier werden schrittweise sechs GaR-Gruppen eliminiert, sodass schließlich $[\text{Ga}_{13}]^-$ als stabiles 40-Elektronen-Anion übrig bleibt (K. Weiß, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1175).
- [19] Ein Gedankenexperiment im Sinne einer Retrosynthese – also von 3^- zu $[\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_6]^-$ – macht auch die Bildung metalloider Cluster in metastabilen GaX-Lösungen plausibel: Hierbei werden $[\text{Ga}_n\text{X}_n]$ -Cluster (analog zu 3^-) durch Hinzufügen von jeweils zwei GaX-Molekülen und Eliminierung von GaX_3 zu galliumreicheren Clustern, die jeweils ein Galliumatom mehr enthalten: $[\text{Ga}_n\text{X}_n] + 2\text{GaX} \rightarrow \text{GaX}_3 + [\text{Ga}_{n+1}\text{X}_{n+1}]$.
- [20] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4694.
- [21] K. Hofmann, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1055.
- [22] V. Lorenzen, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 565.
- [23] H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Honle, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiss, R. K. Kremer, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1059.
- [24] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stöber, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9099.
- [25] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1740.
- [26] Die stabilisierenden Ethermoleküle in **10** ($[\text{Al}_{22}\text{Cl}_{20}] \cdot 10\text{THF}$) und **11** werden der Übersichtlichkeit wegen nicht berücksichtigt.
- [27] T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3190.
- [28] A. Schnepf, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1977.
- [29] J. Hartig, A. Stöber, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1658.
- [30] J. Steiner, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6549.
- [31] A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1637.
- [32] Polyedrische $[\text{Ga}_n\text{R}_n]$ -Cluster, wie **1** im Fall des Aluminiums, werden nur dann gebildet, wenn sperrige Reste R eine Verbrückung der äußeren Ga-Atome nicht zulassen (siehe z.B. $[\text{Ga}_{12}\text{R}_{10}]^{2-}$, das einen ikosaedrischen Ga_{12} -Kern aufweist; A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1637).
- [33] D. E. Bergeron, P. J. Roach, A. W. Castleman, N. O. Jones, S. N. Khanna, *Science* **2005**, 307, 231.
- [34] J. Vollet, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6956.
- [35] Retrospektiv ist es kaum zu verstehen, dass trotz intensiver theoretischer Studien zu $[\text{M}_{13}]$ -Clustern diese metalloiden Isomere übersehen wurden. Es ist also immer problematisch, allein auf der Grundlage quantenchemischer Untersuchungen auf bestimmte Strukturen zu schließen. Diese kritischen Bemerkungen gelten auch für andere massenspektrometrische Untersuchungen, z.B. für die von uns untersuchten Primärschritte der Chlorierung von $[\text{Al}_{13}]$ -Clustern (R. Burgert, H. Schnöckel, M. Olzmann, K. H. Bowen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1476; R. Burgert, S. Stokes, K. Bowen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7904), die schließlich bei höheren Halogendrücken zu $[\text{Al}_{13}\text{X}_{12}]^-$ führen sollten. Diese Verbindung wurde als molekulare Modellverbindung für die Oberflächenchlorierung von Metallen vorgestellt; allerdings ist bei unseren Untersuchungen wegen der beobachteten großen Zahl an elementaren Clusterabbauschritten die experimentelle Basis breiter als bei den $[\text{Al}_{13}\text{I}_{12}]^-$ -Experimenten,^[33] was die Fehlermöglichkeiten unserer rechnergestützten Schlussfolgerungen deutlich verringert.^[16]
- [36] U. Häussermann, S. I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 065701.
- [37] Die für **5**, **6**, **13** und **14** begünstigte interne Disproportionierung Wade-analoger Moleküle zu metalloiden Spezies ist nicht auf die einfachsten Grundkörper übertragbar, denn z.B. ist $\text{Al-Cl}_2\text{-Al}$ (D_{2h}) um 100 kJ mol^{-1} stabiler als Al-AlCl_2 (C_{2v}).
- [38] M. Veith, K. Andres, S. Faber, J. Blin, M. Zimmer, Y. Wolf, H. Schnöckel, R. Köppe, R. de Masi, S. Huefner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4387.
- [39] Dass solche verbrückenden Stabilisierungen in Borclustern anders als bei Al-Clustern energetisch ungünstig sind, zeigt bereits der Unterschied zwischen monomeren BX_3 -Halogeniden (es gibt keine Tendenz zur Dimerbildung) und oligomeren oder hochvernetzten AlX_3 -Einheiten (z.B. Al_2Cl_6 -Molekülen und verknüpften AlF_6 -Oktaedern in festem AlF_3).
- [40] M. Bostrom, Y. Prots, Y. Grin, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2472.
- [41] K. W. Richter, Y. Prots, Y. Grin, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4576.
- [42] R. B. King, P. von R. Schleyer in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driß, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 1.
- [43] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346.
- [44] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [45] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [46] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283.
- [47] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [48] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [49] NIST-JANAF Thermochemical Tables, National Institute of Standards and Technology (U.S.), **1998**.