

Si@Al₅₆[N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)SiMe₃]₁₂ – der größte neutrale metalloide Aluminiumcluster: ein molekulares Modell für eine Si-arme Al-Si-Legierung?*

Michael Huber, Andreas Schnepf, Christopher E. Anson und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Heinrich Nöth zum 80. Geburtstag gewidmet

Vor wenigen Jahren haben wir mit Al₃₈(AlCp*)₁₂ (**1**, Cp* = C₅Me₅) den damals in Bezug auf seine „nackten“ Metallatome größten neutralen, strukturell charakterisierten metalloiden Cluster vorgestellt.^[2,3,6] Anders als in vielen metalloiden Aluminiumclustern,^[7] deren Al-Atome bereits Bindungsmotive der fcc-Packung des Metalls zeigen, findet sich in **1** das Al₈Al₃₀(AlCp*)₁₂-Strukturmotiv (siehe Hintergrundinformationen). Um diese noch nicht verstandene Strukturbeeinflussung durch die Liganden zu untersuchen, wandten wir uns einem modifizierten Amid-Liganden zu, bei dem eine der SiMe₃-Gruppen des von uns früher verwendeten N(SiMe₃)₂-Restes durch den sperrigen Dipp-Rest (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) ersetzt ist. In Analogie zum Sn₁₅R'₆-Cluster **2** mit R' = N(Dipp)SiMe₃^[8] und dem Si-zentrierten metalloiden Al-Cluster Si@Al₁₄Cp*₆ (**3**)^[9] (Abbildung 1) konnten wir den Cluster Si@Al₁₄R'₆ synthetisieren^[10] und in orientierenden Untersuchungen wenige Kristalle eines Al₄₈R'₁₂-Clusters erhalten.^[11,12] Zur Optimierung der Synthese dieses Clusters und zur Herstellung weiterer Si-haltiger Cluster^[13] variierten wir die Reaktionsbedingungen drastisch und erhielten dabei den Si@Al₅₆R'₁₂-Cluster **5**, in dem ein SiAl₄₄-Kern von zwölf kuboktaedrisch angeordneten Al[N(Dipp)SiMe₃]-Resten abgeschirmt ist. Struktur und Bindungsverhältnisse von **5** werden hier stark durch ein einziges Fremdatom (Silicium) im Zentrum verändert.^[16] Im Folgenden wird gezeigt, dass dieser Cluster nicht nur eine unerwartete Struktur aufweist, sondern auch im Bezug auf seine „nackten“ Metallatome der größte bisher strukturell charakterisierte, neutrale metalloide Cluster ist.

Eine metastabile AlCl-Lösung,^[17] erhalten durch gemeinsame Kondensation von AlCl-Hochtemperaturmolekülen und einem Toluol/Et₂O-Lösungsmittelgemisch (3:1), wird nach Erhitzen auf 60 °C bei 120 °C mit einer Suspension von LiN(Dipp)SiMe₃ in Toluol umgesetzt. Nach der Aufarbeitung

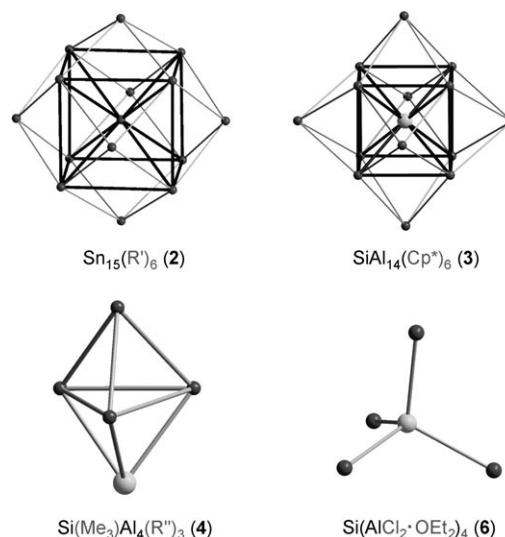


Abbildung 1. Zentrale Einheiten von **2–4** und **6** (R' = Si(SiMe₃)₃).

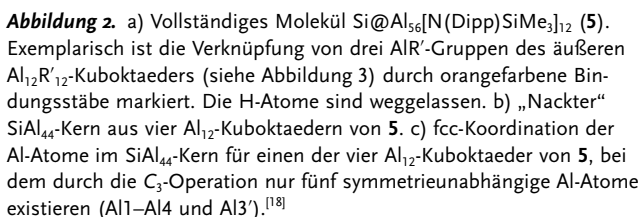
erhält man schwarze würfelförmige Kristalle von **5** (siehe Experimentelles). Energiedispersive Röntgenspektroskopie der Kristalle ergibt ein Al/Si-Verhältnis von ungefähr 4.16:1 (ber. 4.30:1).

Nach den Kristallstrukturuntersuchungen^[19,20] erhält man die in Abbildung 2 wiedergegebene Molekülstruktur von Si@Al₅₆R'₁₂ (**5**). In Tabelle 1 sind die beobachteten und berechneten Abstände gemäß der Nummerierung in Abbildung 2c aufgelistet. Die Si-Al- und Al-Al-Abstände liegen im Bereich derjenigen anderer metalloider Si/Al-haltiger Cluster. Auch die Übereinstimmung mit den berechneten Abständen in der Modellverbindung Si@Al₅₆(NH₂)₁₂ (**5'**) bestätigt die bei anderen metalloiden Clustern gefundene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Sämtliche Abstandswerte sind allerdings nicht auf das Kuboktaeder in Abbildung 2c beschränkt, sondern beziehen sich auf alle vier Al₁₂-Kuboktaeder im SiAl₄₄-Kern von **5**. Ein zentrales Si-Atom wird im Abstand von 243 pm von einem Tetraeder aus vier Al-Atomen umgeben, dessen Dreiecksflächen die basalen Dreiecksflächen von vier Al₁₂-Kuboktaedern bilden, sodass der Clusterkern aus einem SiAl₄₄-Gerüst „nackter“ Atome besteht. Weitere zwölf Liganden tragende Al-Atome, die insgesamt ebenfalls ein Kuboktaeder beschreiben, befinden sich jeweils auf den drei Vierecksflächen jedes der vier zentralen Al₁₂-Kuboktaeder im SiAl₄₄-Zentrum. In einer alternativen, schalenförmigen Beschreibung des SiAl₅₆-Gerüsts

[*] Dipl.-Chem. M. Huber, Priv.-Doz. Dr. A. Schnepf, Dr. C. E. Anson, 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 von der DFG über das Centrum für Funktionelle Nanostrukturen der Universität Karlsruhe (CFN), vom KIT und vom FCI gefördert. Wir danken Dr. G. Fischer und Prof. Dr. F. Breher für die SQUID- bzw. EPR-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801585> zu finden.



	Mittel (min/max)	ber.
Si1–Al4(Al5)	243.3 (243.3/243.3)	245.4
Al1–Al2	281.2 (280.5/282.7)	282.3
Al1–Al3(Al3')	301.4 (299.3/308.8)	300.1
Al1–Al4	308.5 (306.8/309.9)	312.9
Al2–Al2	278.7 (272.8/285.7)	274.7/285.2
Al3–Al3'	279.7 (279.3/280.2)	281.4
Al4–Al4(Al5)	397.4 (397.2/397.5)	400.7
Al2 _{kub} –Al2 _{kub} ^[a]	254.2 (254.0/254.5)	256.8
Al _L –Al ^[b]	262.2 (259.10/265.5)	266.9/263.2
Al _L –N	179.9 (179.6/180.3)	–

(Abbildung 3) werden die Verknüpfung der vier zentralen Al_{12} -Kuboktaeder untereinander und die daraus resultierende, verzerrt kuboktaedrische Anordnung der äußeren zwölf AlR' -Einheiten deutlich. Im Kristallgitter von **5** sind die $\text{SiAl}_{56}\text{R}'_{12}$ -Clustermoleküle kubisch-primitiv angeordnet. In einigen Versuchen bildet sich durch ein eingelagertes, tetraedrisches $\text{Al}_4(\text{SiMe}_3)_4$ -Clustermolekül die Verbindung **5a** mit einer sich dem CsCl-Typ annähernden Struktur.^[21]

Kristalle von **5** und **5a** sind in den üblichen Lösungsmitteln nicht löslich, sodass kein NMR-Spektrum in Lösung aufgenommen werden konnte.^[25] Da weder im Festkörper-EPR-Spektrum noch bei SQUID-Messungen ein Signal beobachtet wurde, ist das Vorliegen eines radikalischen Al₅₇-Clusters mit einem zentralen Al- statt Si-Atom auszuschließen. DFT-Rechnungen an der Modellverbindung **5'** zeigen außerdem, dass die experimentell beobachtete Struktur auch für **5'** ein lokales Minimum darstellt und dass **5'** energetisch 239 kJ mol⁻¹ günstiger ist als der Modellcluster Al@Al₅₆-(NH₂)₁₂.^[27] Die Energiebilanzen von **5'** und **1** als Intermediate auf dem Weg zum Metall sind in Abbildung 5 aufgeführt (siehe unten).

8324

[SiCp*₂] als Si-Quelle für einen Si-zentrierten Aluminiumcluster fungieren kann;^[9] ähnlich erfolgte bei der Bildung des polyedrischen SiAl₄-Clusters **4** der Einbau von Silicium in das Clustersystem durch eine partielle Fragmentierung des Si-(SiMe₃)₃-Liganden.^[14] Des Weiteren wurde für N(Dipp)SiMe₃ bereits früher und im Verlauf der Synthese von **5** eine Fragmentierung beobachtet,^[28] d.h., außer **5** isolierten wir auch das literaturbekannte Li[Al{NH(Dipp)}₄].^[29] Offensichtlich sind die sehr langsame Zersetzung des Liganden und die langsame Freisetzung von reaktiven Si-haltigen Zwischenstufen Voraussetzung für die Bildung des Si-armen Clusters **5** und dessen Wachstum um das strukturbestimmende Si-Zentrum. Die hohen Temperaturen von über 100 °C bei der Synthese von **5** sind damit essenziell für dessen Bildungsmechanismus. Eine Modellverbindung für die primäre Bildung eines tetraedrischen SiAl₄-Zentrums beim Aufbau von **5** dürfte (wie bei dem von **3**) eine tetraedrische Spezies analog zum Halogenid Si(AlCl₂·Et₂O)₄ (**6**) sein, einem kristallgraphisch charakterisierten Zwischenprodukt der Synthese von **3**.^[9,30]

Bemerkenswert an **5** ist, dass sich Si in einer Tetraederlücke befindet, d.h., dass keine Substitution von Al durch Si stattfindet wie z.B. in SiGa-Clustern in massenspektrometrischen Versuchen (SiGa₁₂, SiGa₂₂)^[15] oder bei Zeolithen, d.h. bei SiOAl-Verbindungen. Dieser Befund deckt sich mit dem Si-Al-Phasendiagramm (Abbildung 4), in dem nur bei Werten < 2 % Si-Mischkristalle auftreten,^[31] deren Strukturen unseres Wissens bisher nicht bekannt sind.^[32] Da der Si-Gehalt von **5** sehr ähnlich dem der Mischkristallphase ist, dürfte die hier ermittelte Struktur von **5** auf die Topologie im mikrokristallinen Bereich der Mischkristallphase zu übertragen sein.^[34]

Abbildung 5 verdeutlicht die Stabilisierung des metalloiden Al-Gerüsts von **5** durch den Si-Atomeinbau: **5'** ist nur um etwa 772 kJ mol⁻¹ weniger stabil als die festen Elemente Aluminium und Silicium und die Al(NH₂)-Moleküle, wogegen bei **1** die Destabilisierung ca. 1600 kJ mol⁻¹ beträgt. Diese Stabilisierung eines Si-zentrierten SiAl₄₄-Gerüsts in **5** gegen-

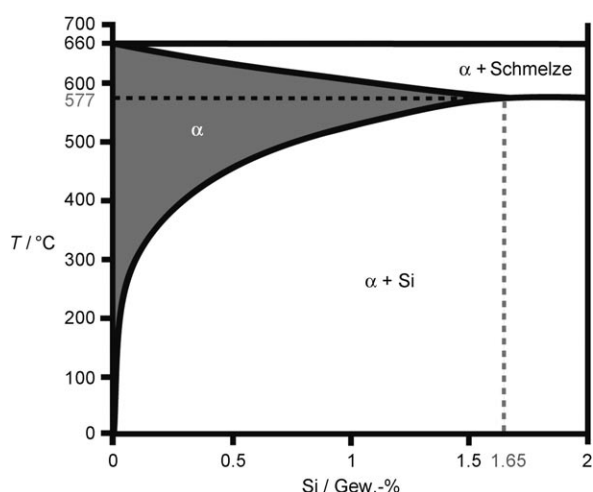


Abbildung 4. Ausschnitt aus dem Phasendiagramm für das Zweikomponentensystem Si-Al bis zu einem Si-Gehalt von 2%. Die maximale Löslichkeit von Si in Al beträgt 1.65% bei 577 °C.

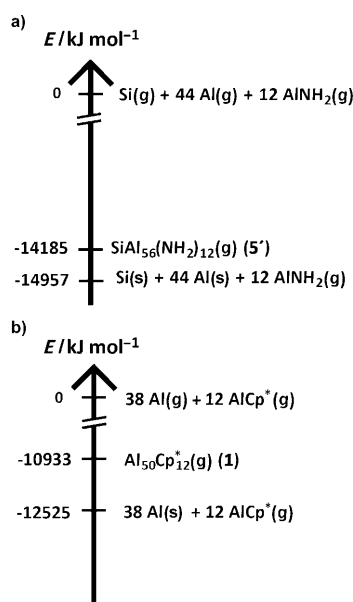


Abbildung 5. Berechnete Energiewerte für eine Modellreaktion, die von gasförmigen Metallatomen (Si, Al) und AlNH₂/AlCp*-Molekülen über die Zwischenstufen a) **5'** und b) **1** zum Metall führt.

über einem Al₃₈-Gerüst in **1** wird auch bei Betrachtung der auf Basis experimenteller Strukturdaten berechneten Atomvolumina deutlich. So ist das mittlere Atomvolumen für jedes der 45 Atome im SiAl₄₄-Gerüst von **5** (28.71 Å³) um ca. 2 % gegenüber den Atomvolumina in **1** (29.25 Å³) geschrumpft.

Da die Aufnahme von ²⁹Si- und ²⁷Al-NMR-Spektren bisher nicht möglich war, stützen wir uns bei der Bindungsdiskussion allein auf die berechneten Verschiebungswerte: Für das zentrale Si-Atom in **5'** und **3** wurden δ-Werte von 0 bzw. -455 ppm ermittelt. Da aus den Populationsanalysen beide Male positive Partialladungen von +0.8 bzw. +0.3 folgten, sollte dieser große Unterschied nicht auf Ladungseffekte, sondern auf unterschiedliche paramagnetische Abschirmungseffekte zurückzuführen sein.^[35] Die paramagnetische Abschirmung ist umgekehrt proportional zur Energie der elektronischen Anregung und damit zum HOMO-LUMO-Abstand. Somit ergibt sich folgende Interpretation der Si-Verschiebungen: **3** ist mit seiner Jellium-artigen Elektronenstruktur (40 Elektronen) besonders stabil,^[36–39] mit einem großen HOMO-LUMO-Abstand von ca. 1.7 eV, der zu einer starken Hochfeldverschiebung des Si-Signals führt. Dagegen ist für **5'** mit einem berechneten HOMO-LUMO-Abstand von nur 0.5 eV das ²⁹Si-Signal auf 0 ppm tieffeldverschoben. Diese Interpretation wird auch durch die tieffrote Farbe von **3** und das metallisch-schwarze Aussehen von **5** gestützt; **5** befindet sich damit bereits auf dem Weg zu einem metallischen Zustand. In den α-Mischkristallen aus Si und Al sollte man somit ein durch die Knight-Verschiebung^[40] noch weiter tieffeldverschobenes ²⁹Si-Signal erwarten.^[41] Diese besondere metalloide Bindungssituation in **5** widerspricht nicht dem Jellium-Modell, für das bereits mit 156 Elektronen ein stabiler Zustand erreicht ist, denn bei **5** resultieren in Übereinstimmung mit dem kleineren HOMO-LUMO-Abstand 160 Valenzelektronen (44 × 3 + 12 × 2 + 4).^[42] Wie bei

anderen metalloiden Clustern bevorzugen wir deshalb auch bei **5** (und auch bei **3**) eine schalenförmige Beschreibung der Elektronenhülle gegenüber anderen Abzählregeln.^[43,44] Bei **5** ist damit eine Charakterisierung als Superatom (allerdings modifiziert oder funktionalisiert durch ein zentrales Si-Atom) besonders gerechtfertigt.^[45]

Betrachtet man nur die „nackten“, nicht durch Liganden gestörten Metallatome, ist **5** größer als der Pt@Pd_{164-x}-Cluster **7** (43 „nackte“ Atome für den inneren Pt@Pd₄₂-Cluster)^[46] und der Au₁₀₂-Cluster **8** (39 „nackte“ Au-Atome)^[47] – damit ist **5** die größte strukturell charakterisierte, neutrale, nanoskalige „Metallkugel“. Bei den metalloiden Clustern **7** und **8** bilden die Liganden nicht nur eine schützende Außenhülle, sondern halten auch die inneren und äußeren Pd- bzw. Au-Schalen zusammen (siehe Hintergrundinformationen).^[48,49]

Unsere Ergebnisse zeigen, dass kleinste „Verunreinigungen“ besonders bei metalloiden Systemen drastische Auswirkungen auf die Struktur nanoskaliger Partikel haben können. Sie sind nur über eine Einkristallstrukturanalyse nachzuweisen; mit z. B. rastertunnel- oder rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen dürfte man solche Feinheiten kaum erkennen und könnte **5** als Al₅₅-Cluster ansehen. Somit sind unsere Ergebnisse eine Ernüchterung, was sowohl die Synthese als auch die Interpretation nanoskaliger Spezies anbetrifft. Allerdings bietet die Tatsache, dass bereits ein einziges zentrales Atom, mit nur einem Elektron und Proton mehr als die große Zahl der umgebenden Clusteratome, struktur- und damit eigenschaftsbestimmend für nanoskalige Spezies sein kann, auch eine Chance für die Synthese maßgeschneiderter Cluster. Bei der Funktionalisierung solcher Cluster wäre auch an die Möglichkeit einer Substitution von Silicium durch Übergangsmetalle mit besonderem magnetischem Verhalten zu denken. Wie im kristallinen **5** käme man auf diese Weise statt zu einer Struktur aus nanoseparierten, kubisch-primitiv angeordneten Si-Atomen zu einer Anordnung entsprechender magnetischer Zentren in einer metallischen Matrix; dieser Aspekt wird derzeit untersucht.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die metastabile AlCl-Lösung^[17] und Li[N(Dipp)SiMe₃]^[50] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

5 wurde durch Umsetzung einer Suspension von Li[N(Dipp)SiMe₃] (5 mmol, 1.28 g) in Toluol (10 mL) mit AlCl (4.5 mmol) in einer Lösung von Toluol/Et₂O (3:1, 14 mL) synthetisiert. Nach 30-minütiger Vorbehandlung der AlCl-Lösung bei 60 °C wurden dazu beide Reaktionspartner bei Raumtemperatur miteinander vereinigt, wobei sich die Lösung tiefbraun färbte. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in mehreren Schritten auf 80 °C erwärmt. Dabei fiel LiCl aus, das nach Abkühlen auf Raumtemperatur und wiederholtem Einengen abgetrennt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Aufnahme des Rückstands mit *n*-Heptan wurde die Lösung auf 120 °C erwärmt und 7 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Dabei bildeten sich schwarze, würfelförmige Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Zum gleichen Ziel führte ein direktes Erhitzen der Primärlösung auf 120 °C. Kristalle konnten außer durch *n*-Heptan-Extraktion auch durch Toluol-, *n*-Pentan- und [D₆]Benzol-Extraktion erhalten werden. Die Ausbeute betrug ca. 12 mg; eine Angabe in Prozent ist nicht sinnvoll, da während der Reaktion auch elementares

Aluminium entstand. Da **5** in den üblichen Solventien unlöslich ist, konnten keine NMR-Spektren von Lösungen aufgenommen werden. Massenspektrometrische Untersuchungen (IONSPEC ULTRA FT/ICR MS mit einem CRYOMAGNETICS-7-Tesla-Magnet) mit der LDI-Methode führten zu einer Fragmentierung von **5**.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt.^[51] Für alle chemischen Elemente wurde das RI-DFT-Modul (BP86-Funktional, Basissatz auf SV(P)-Niveau) verwendet. Die NMR-Verschiebungen wurden mit dem MPSHIFT-Modul berechnet.

Die molekularen Volumina wurden mit Gaussian03 auf SCF-Niveau mit 3-21G*-Basissätzen berechnet.^[52] Dazu wurden Einzelpunktrechnungen basierend auf experimentellen Strukturdaten der Cluster unter Anwendung des „ICPM solvation model“ durchgeführt.

Eingegangen am 4. April 2008

Online veröffentlicht am 22. September 2008

Stichwörter: Aluminium · Clusterverbindungen · Legierungen · Nanomaterialien · Silicium

- [1] J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3186.
- [2] a) H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 235; b) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532; c) H. Schnöckel, A. Schnepf, *ACS Symp. Ser.* **2002**, *822*, 154; d) H. Schnöckel, H. Köhnlein, *Polyhedron* **2002**, *21*, 489; e) G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 126.
- [3] Als „metalloid“ haben wir solche Cluster bezeichnet, die neben Liganden tragenden auch ausschließlich an andere Metallatome gebundene, „nackte“ Metallatome enthalten, um entsprechend dem Begriff εἶδος auszudrücken, dass in der Struktur dieser Cluster das „Urbild“ der Festkörperstruktur zu erkennen ist. Die Zahl der Metall-Metall-Kontakte übersteigt im Regelfall die der Metall-Ligand-Bindungen.^[4] Die metallreichen Cluster [Al₇₇R₂₀]²⁻ und [Al₆₉R₁₈]³⁻ (R = N(SiMe₃)₂) liegen im Festkörper als Anionen vor.^[5,6]
- [4] A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178.
- [5] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [6] H. Köhnlein, A. Purath, C. Klemp, E. Baum, I. Krossing, G. Stößer, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4830.
- [7] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131.
- [8] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. R. Power, A. V. Protchenko, A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333.
- [9] 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.
- [10] H. Schnöckel, M. Huber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] An diesem Al₄₈R'₁₂-Cluster wurden folgende Zellkonstanten ermittelt [Li(OEt₂)₃]₂[Al₄₈(NSiMe₃Dipp)₁₂·3C₇H₈]: triklin, *P* $\bar{1}$, *a* = 20.2286(15), *b* = 20.5317(15), *c* = 20.7166(16) Å, *α* = 80.823(6), *β* = 68.234(6), *γ* = 78.389(6)°, *V* = 7793.1(10) Å³.^[12]
- [12] G. Hadiprono, Dissertation, Karlsruhe, **2005**.
- [13] Die Bildung Si-zentrierter oder Si-substituierter Aluminiumcluster unter drastischen Synthesebedingungen ist allerdings nicht unerwartet, da wir vor einiger Zeit solche Strukturvarianten bei der Synthese des SiAl₄-Clusters^[14] **4** und bei der Bildung von Ga₄Si_n-Clustern in massenspektrometrischen Untersuchungen beobachtet hatten.^[15]
- [14] J. Vollet, G. Stößer, H. Schnöckel, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1298.

- [15] K. Koch, Dissertation, Karlsruhe, 2005.
- [16] Diese Änderung bezieht sich z. B. auf den $\text{Al}_{48}\text{R}'_{12}$ -Cluster,^[11,12] aber in abgewandelter Form auch auf andere Al_nR_m -Cluster wie 1.
- [17] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129.
- [18] Aus einem der restlichen drei Kuboktaeder werden die zwei anderen ebenfalls durch die C_3 -Operation erzeugt.
- [19] Kristallstrukturdaten von **5** ($\text{Si}_{13}\text{Al}_{56}\text{C}_{180}\text{N}_{12}\text{H}_{312}$): $Z=8$, $f_w=4520.46\text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.26 \times 0.14 \times 0.12\text{ mm}^3$, kubisch, Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$, $a=39.1908(8)\text{ Å}$, $V=60194\text{ Å}^3(2)$, $\rho_{\text{ber}}=0.998\text{ g cm}^{-3}$, $F(000)=23688$, $\lambda=0.71073$, $T=100(2)\text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.257\text{ mm}^{-1}$, Bruker-SMART-Apex-CCD-Flächendetektor, 77844 Reflexe, 7903 unabhängig ($R_{\text{int}}=0.1159$), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung auf F^2 ($2\theta_{\text{max}}=37.74^\circ$), 5282 unabhängig (2σ), H-Atome berechnet, 784 Parameter, 0 Restriktionen, $R_1(I>2\sigma(I))=0.0617$, $wR_2(\text{alle Daten})=0.1622$, $\text{GooF}(F^2)=1.044$, eingeschränkter $\text{GooF}=1.044$, $\rho(\text{e})$ (min/max) = $-0.380/0.628\text{ e Å}^{-3}$; Computerprogramme: ShelXL 6.14, SMART-NT 5.6, SAINT+ 6.45, SADABS; Elementarzellenbestimmung: 19151 Reflexe, Multi-Scan-Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}=0.9330/0.9683$. Wegen des großen für Lösungsmittelmoleküle zugänglichen Restvolumens in der Elementarzelle konnten trotz Verwendung einer Drehanode als Strahlungsquelle und einer Bestrahlungsdauer von 5 min (CCD-Detektor) keine Reflexe mit nennbarer Intensität für $2\theta > 37.74^\circ$ beobachtet werden. Unter der Annahme einer großen Zahl stark fehlgeordneter Toluolmoleküle in der Elementarzelle wurden die Daten mithilfe des Squeeze-Moduls der Platon-Software korrigiert und die Gegenwart von ca. 12 Toluolmolekülen pro Cluster berechnet.
- [20] Kristallstrukturdaten von **5a**: ($\text{Si}_{17}\text{Al}_{60}\text{C}_{192}\text{N}_{12}\text{H}_{348}$): $Z=8$, $f_w=4921.16\text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.26 \times 0.12 \times 0.08\text{ mm}^3$, kubisch, Raumgruppe $F\bar{4}3c$, $a=40.929(5)\text{ Å}$, $V=68564\text{ Å}^3(15)$, $\rho_{\text{ber}}=0.954\text{ g cm}^{-3}$, $F(000)=20816$, $\lambda=0.71073$, $T=150(2)\text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.253\text{ mm}^{-1}$, STOE-IPDS2-Flächendetektor, 8475 Reflexe, 1404 unabhängig ($R_{\text{int}}=0.1046$), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung auf F^2 ($2\theta_{\text{max}}=40.00^\circ$), 544 unabhängig (2σ), H-Atome berechnet, 131 Parameter, 0 Restriktionen, $R_1(I>2\sigma(I))=0.1459$, $wR_2(\text{alle Daten})=0.2381$, $\text{GooF}(F^2)=0.826$, eingeschränkter $\text{GooF}=0.826$, $\rho(\text{e})$ (min/max) = $-0.307/0.492\text{ e Å}^{-3}$; Computerprogramme: ShelXS 97, ShelXL 97, STOE-IPDS-Software; Elementarzellenbestimmung: 6125 Reflexe, Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur; $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}=0.9622/0.9698$. CCDC 683229 (**5**) und 683230 (**5a**) enthalten 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] In **5a** gibt es zwei (durch eine leicht geänderte räumliche Anordnung der 12 äußeren AlR' -Einheiten) unterschiedliche $\text{Si@Al}_{56}\text{R}'_{12}$ -Cluster A und A'. Da also nur jeder zweite $\text{Si@Al}_{56}\text{R}'_{12}$ -Cluster durch die Symmetrieeoperationen auf sich selbst abgebildet werden kann, ergibt sich damit eine Struktur, bei der die fcc-Gitter A und A' mit dem Translationsvektor (0.5, 0.5, 0.5) ineinander gestellt werden. Formal erhält man eine aus den für A und A' gleichen Clusterzentren aufgebaute „Kochsalzstruktur“. Wird nun jede der acht Würfellücken (die ehemaligen Tetraederlücken der Primärstrukturen von A und A') mit $\text{Al}_4(\text{SiMe}_3)_4$ -Einheiten gefüllt, resultiert für **5a** eine sich dem CsCl-Typ annähernde Struktur. Denkbar ist auch die Einlagerung anderer Spezies, z. B. kleiner C_{60} -Moleküle, in die Lücken zwischen den großen „Supermetallatomen“ von **5**. Man hätte hier eine inverse Situation zu supraleitenden Fullerenen (z. B. K_3C_{60})^[22,23] bei denen die kleinen Metallionen (z. B. K^+) in den Lücken des fcc-Gitters der großen, strukturbestimmenden C_{60}^{3-} -Anionen angeordnet sind. Versuche zum Einbau von C_{60} in **5** ergaben bisher noch keine kristallinen Substanzen.^[24]
- [22] K. Holczer, O. Klein, S. M. Huang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich, *Science* **1991**, 252, 1154.
- [23] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich, K. Holczer, *Nature* **1991**, 351, 632.
- [24] M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2256.
- [25] Die Aufnahme von ^{27}Al - und ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren ist wegen der Empfindlichkeit der Probe und der erforderlichen Probemengen zeitaufwändig. Zusätzlich sollen die Cluster auch auf ihre Leitfähigkeit geprüft werden. Orientierende SQUID-Messungen zeigen, dass beim Abkühlen auf 4 K keine Supraleitung erfolgt, wie sie im Falle eines Ga_{84} -Clusters beobachtet wurde.^[26]
- [26] a) O. N. Bakharev, N. Zelders, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Eur. Phys. J. D* **2003**, 24, 101; b) J. Hagel, M. T. Kelemen, G. Fischer, B. Pilawa, J. Wosnitza, E. Dormann, H. von Loehneysen, A. Schnepf, H. Schnöckel, U. Neisel, J. Beck, *J. Low Temp. Phys.* **2002**, 129, 133; c) N. Bakharev, N. Zelders, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Eur. Phys. J. D* **2003**, 24, 101; d) O. N. Bakharev, D. Bono, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 117002; e) D. Bono, A. Schnepf, J. Hartig, H. Schnöckel, G. J. Nieuwenhuys, A. Amato, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 97; f) D. Bono, J. Hartig, M. Huber, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *J. Cluster Sci.* **2007**, 18, 319; g) J. Hartig, A. Schnepf, L. J. de Jongh, D. Bono, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 63; h) D. Bono, O. N. Bakharev, A. Schnepf, J. Hartig, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2173; i) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344.
- [27] Diese Angabe resultiert aus Einzelpunkt-DFT-Rechnungen für die Reaktion $\text{Si@Al}_{56}(\text{NH}_2)_{12}(\text{g}) + \text{Al}(\text{g}) \rightarrow \text{Al@Al}_{56}(\text{NH}_2)_{12}(\text{g}) + \text{Si}(\text{g})$.
- [28] J. Hartig, J. Steiner, A. Stöber, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4475.
- [29] T. Bauer, S. Schulz, H. Hupfer, M. Nieger, *Organometallics* **2002**, 21, 2931.
- [30] A. Purath, C. Dohmeier, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2144.
- [31] K. A. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Publ. Co., New York, **1958**.
- [32] Obwohl Al auf der Si-reichen Seite des Phasendiagramms kaum löslich ist, ist eine Al-Dotierung von Si für dessen p-leitendes Verhalten von großer technischer Bedeutung und wurde daher auch quantenchemisch untersucht.^[33]
- [33] S. C. Zhan, B. X. Li, J. S. Yang, *Phys. B* **2007**, 387, 421.
- [34] Diese Interpretation bedeutet, dass das Al-Gitter bei 577°C maximal so viele Si-Atome toleriert, wie sie im SiAl_{44} -Kern von **5** vorliegen. Bei anderen Temperaturen ist der Si-Gehalt kleiner, da sich dann die SiAl_{44} -Einheiten mit ihren vier Al_{12} -Kuboktaedern an ihre Umgebung aus kubisch dicht angeordneten Al-Atomen anpassen. Dies entspräche einer „festen“ Lösung von statistisch verteilten SiAl_{44} -Clustern in Aluminium.
- [35] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2402.
- [36] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Gohlich, T. Lange, *Z. Phys. D* **1991**, 19, 25.
- [37] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Gohlich, T. Lange, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6421.
- [38] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 677.
- [39] R. Burgert, H. Schnöckel, A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, K. H. Bowen, G. F. Ganteför, B. Kiran, P. Jena, *Science* **2008**, 319, 438.
- [40] J. Hartig, A. Schnepf, L. J. de Jongh, D. Bono, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 63.

- [41] Mit derartigen Messungen könnte auch unsere Hypothese zur Struktur der Mischphase überprüft werden.^[34]
- [42] X. Li, H. B. Wu, X. B. Wang, L. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1909.
- [43] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4313.
- [44] T. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters—A Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [45] J. Hartig, A. Stöber, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1687–1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1658–1662.
- [46] E. G. Mednikov, M. C. Jewell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11 619.
- [47] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
- [48] R. L. Whetten, R. C. Price, *Science* **2007**, *318*, 407.
- [49] D. E. Jiang, M. L. Tiago, W. D. Luo, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2777.
- [50] B. Luo, V. G. Young, W. L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 268.
- [51] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; b) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; c) M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 639; d) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; e) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331; f) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
- [52] Gaussian03 (Revision B.03): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.