

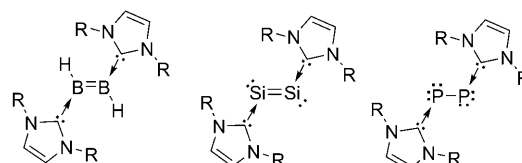
Hauptgruppenmetallcluster stabilisiert durch N-heterocyclische Carbene

Robert Wolf* und Werner Uhl*

Aromatizität · Carbenliganden · Clusterverbindungen · Gallium · Wade-Regeln

Die Chemie des Elements Bor wird bestimmt durch eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Clusterverbindungen, um den formal bestehenden Elektronenmangel an den Boratomen durch Delokalisierung von Elektronendichte zu beheben.^[1] Bevorzugt werden dabei einschalige homo- und heteronukleare Cluster gebildet, die nach den Wade-Regeln als *closo*-, *nido*- oder *arachno*-Verbindungen mit $n + 1$, $n + 2$ bzw. $n + 3$ Clusterelektronenpaaren klassifiziert werden, wobei n der Zahl der konstituierenden Boratome entspricht.^[2] Niedrigere Elektronenzahlen mit nur n Elektronenpaaren haben Subhalogenide des Typs B_nX_n sowie $B_4(CMe_3)_4$.^[3] Erst im letzten Jahrzehnt wurden Clusterverbindungen der schweren Elemente der dritten Hauptgruppe, Aluminium bis Thallium, beschrieben, wobei jedoch einschalige, deltaedrische Verbindungen in Analogie zu den genannten Wadeschen Borclustern eher selten sind.^[4] Als erste Verbindung dieses Typs wurde der Cluster $K_2[Al_{12}iBu_{12}]$ beschrieben, der eine *closo*-Konfiguration mit einer ikosaedrischen Anordnung von zwölf Aluminiumatomen aufweist.^[5] In größerer Zahl wurden vor allem die neutralen, tetraedrischen Verbindungen E_4R_4 ($E = Al, Ga, In, Tl$) isoliert, die über vier Clusterelektronenpaare und Metallatome in der formalen Oxidationsstufe +I verfügen.^[4,6]

In einer Reihe von bemerkenswerten Veröffentlichungen aus jüngster Zeit berichteten Robinson et al. über einen neuen Zugang zu niedervalenten Verbindungen von p-Block-Elementen. Durch die Reduktion geeigneter Elementhalogenide mit Alkalimetallen in Gegenwart N-heterocyclischer Carbene (NHCs) wurden ungewöhnliche zweikernige Verbindungen mit niedrig koordinierten $HB=BH$ -, $Si=Si$ - und $P=P$ -Einheiten synthetisiert (Schema 1),^[7–9] deren Stabilität auf der sterischen Abschirmung durch voluminöse Substituenten an den Carbengerüsten beruht. Durch Modifizierung der eingesetzten NHC-Liganden sollten auch höher aggregierte Cluster von p-Block-Elementen zugänglich werden.^[10] In der Tat erwies sich dieser Ansatz nun bei der Synthese



Schema 1. Carben-stabilisierte Dibor-, Disilicium- und Diphosphorverbindungen ($R = 1,3\text{-}iPr_2C_6H_3$).

eines neuen deltaedrischen Galliumclusters als erfolgreich.^[11] Die Reduktion des Ga^{III} -NHC-Komplexes $[GaCl_2(Mes)L]$ ($Mes = 2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2$, $L = 1,3\text{-}Diisopropyl\text{-}4,5\text{-}dimethylimidazolyiden$) mit Kalium in Toluol ergab den neutralen Hexagalliumcluster **1**, dessen sechs Galliumatome in einer leicht verzerrten oktaedrischen Anordnung vorliegen (Ga-Ga 251.1(1) bis 259.1(1) pm; Abbildung 1). **1** zeigt damit wie

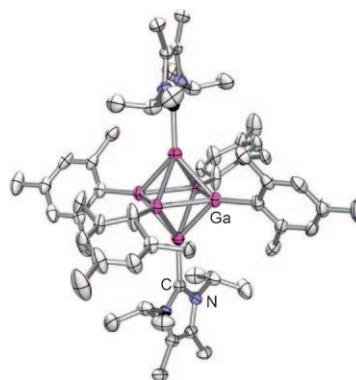
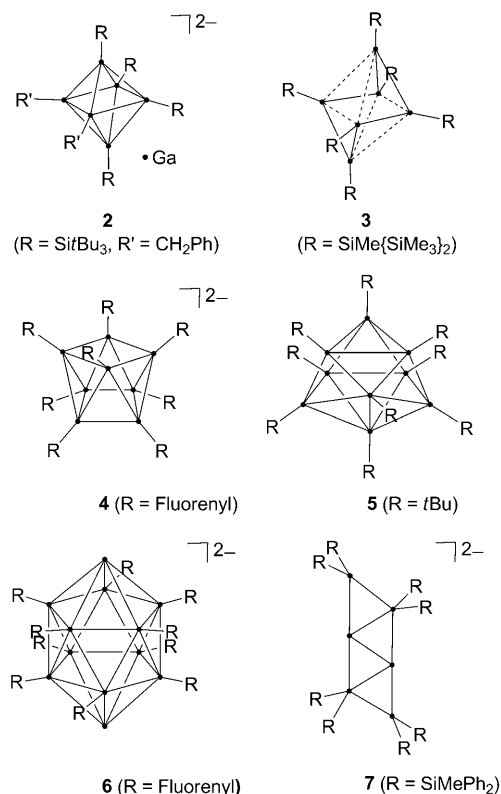


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall.

$B_6H_6^{2-}$ ^[12] die für einen *closo*-Cluster charakteristische deltaedrische Struktur. An die äquatorialen Metallatome sind Mesitylreste gebunden, während die axialen durch je einen als Zwei-Elektronen-Donor fungierenden neutralen NHC-Liganden koordiniert sind. Die unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen der Galliumatome (+I für die äquatorialen und ± 0 für die axialen Galliumatome) erklären die schwache tetragonale Kompression des Oktaeders. Mit den zweimal drei Elektronen der axialen und den viermal zwei Elektronen der äquatorialen Metallatome resultieren sieben Clusterelektronenpaare entsprechend einer *closo*-Konfiguration.

[*] Dr. R. Wolf, Prof. Dr. W. Uhl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-6610
E-Mail: r.wolf@uni-münster.de
uhl@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.ac/uhl/>

Formal ähnelt **1** damit dem von Linti et al. auf anderem Weg synthetisierten dianionischen Cluster **2** (Schema 2), in dem vier Silylsubstituenten und zwei *cis*-angeordnete Benzylreste an die Galliumatome binden.^[13] In der gleichen Ar-



Schema 2. Ausgewählte Cluster mit sechs bis zwölf Galliumatomen.

beitsgruppe wurde auch der neutrale Hexagalliumcluster **3** erhalten, der über nur zwölf Gerüstelektronen und eine verzerrte *precloso*-Struktur verfügt. Die starke Verzerrung des Oktaeders beim Übergang von $[\text{Ga}_6\text{R}_6]^{2-}$ zu $[\text{Ga}_6\text{R}_6]$ ist auf das Entfernen von zwei Elektronen aus den entarteten HOMO des Dianions zurückzuführen (Jahn-Teller-Effekt).^[13]

Die Wade-Regeln lassen sich zwar zwanglos zur Beschreibung der Verbindungen **1–3** heranziehen, besitzen aber keine prinzipielle Gültigkeit für die sichere Vorhersage von Strukturen mehrkerniger Galliumcluster. Beispielsweise wird für die dianionische *closo*-Octagallium-Verbindung **4** wegen ihrer neun Gerüstelektronenpaare ein Dreiecksdodekaeder erwartet, tatsächlich resultiert jedoch eine quadratisch-antiprismatische Struktur (Schema 2).^[14] Der Ga_9 -Cluster **5** enthält ebenfalls neun Gerüstelektronenpaare, eines weniger als für einen *closo*-Cluster erforderlich. Dennoch liegt **5** als geschlossenes, deltaedrisches, dreifach überdachtes trigonales Prisma vor.^[15] Beim $[\text{Ga}_{12}\text{R}_{10}]^{2-}$ -Cluster **6** findet man ein Ga_{12} -Ikosaeder, obwohl wegen der 14 Gerüstelektronenpaare eigentlich eine *nido*-Struktur zu erwarten ist.^[16] Verbindung **6** ähnelt dem Hexagalliumcluster **1**, da dieser ebenfalls über zwei singuläre axiale Galliumatome verfügt, die je drei Elektronen in den Cluster abgeben. Der rautenförmige Ga_6 -Cluster $[\text{Ga}_6\text{R}_8]^{2-}$ (**7**),^[17] der ebenfalls ligandenfreie Metall-

atome aufweist, passt noch weniger zum verallgemeinernden Konzept der Wade-Regeln. Er zeigt eine dem β -Gallium verwandte „metalloide“ Struktur.^[18]

Quantenchemische Methoden helfen beim Versuch, die Bindungsverhältnisse in solchen Clustern zu verstehen und systematische Zusammenhänge aufzudecken.^[11,13–20] Beispielsweise erklärt sich die Stabilität des $[\text{Ga}_8\text{R}_8]^{2-}$ -Clusters **4** durch eine Orbitalabfolge analog der im *closo*-Cluster $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$.^[14] Viele Galliumcluster haben jedoch eine von den Polyboranen abweichende elektronische Struktur.^[18–20] In diesen Fällen muss die Einordnung in das Wade-Mingos-Konzept scheitern, und eine intuitive Vorhersage von Strukturmotiven wird irreführend. Ein wesentlicher Faktor bei der Stabilisierung polyedrischer Cluster ist ihre sphärische Aromatizität, die sich durch die Berechnung von „Nucleus-Independent Chemical Shifts“ (NICS) quantifizieren lässt.^[19,21,22] Quantenchemische Untersuchungen zur Aromatizität elektronenarmer Cluster aus Gruppe-13-Elementen beschränken sich bisher hauptsächlich auf die polyedrischen Borane^[21] und ligandenfreie, planare Systeme wie Al_4^{2-} .^[23] DFT-Rechnungen belegen den aromatischen Charakter von **1** ($\text{NICS} = -10.2$).^[11] Die dianionischen Cluster $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ und $\text{Ga}_6\text{H}_6^{2-}$ weisen noch stärker negative Werte auf ($\text{NICS} = -27.5$ bzw. -27.3). Eine systematische Analyse der Aromatizität in verwandten Clustern könnte neue Ansatzpunkte zur Erklärung experimenteller Befunde liefern.^[24]

Die neutrale, oktaedrische Hexagalliumverbindung **1** wurde als erster Carben-stabilisierter *closo*-Cluster isoliert. Die Stabilisierung weiterer interessanter Galliumcluster sowie die Synthese homologer Aluminium- und Indiumverbindungen sind zu erwarten. Selbst der Zugang zu entsprechenden Borclustern ist denkbar und würde eine wichtige Ergänzung zu dieser lange etablierten Chemie liefern. In Anbetracht der einfachen Verfügbarkeit N-heterocyclischer Carbene und ihrer vorteilhaften, einfach zu modifizierenden sterischen und elektronischen Eigenschaften^[25] scheint eine breite Palette neuartiger Clusterverbindungen in Reichweite. Somit haben die Arbeiten von Robinson et al. zweifellos das Potenzial, eine weitere faszinierende Entwicklung der Clusterchemie von Gruppe-13-Elementen zu initiieren.

Eingegangen am 29. April 2009

Online veröffentlicht am 14. Juli 2009

- [1] a) *The Borane, Carborane, Carbocation Continuum* (Hrsg.: J. Casanova), Wiley, New York, **1998**; b) H. Nöth in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 34–94.
- [2] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1; b) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67; c) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446; d) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311.
- [3] a) J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35; b) H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Höhle, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiss, R. K. Kremer, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1059, zit. Lit.
- [4] 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. 126–168.

- [5] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 179.
- [6] W. Uhl, *Naturwissenschaften* **2004**, 91, 305.
- [7] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3298; c) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1995.
- [8] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069.
- [9] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14970.
- [10] Carben-stabilisierte Phosphorcluster: a) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7052; b) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14180.
- [11] B. Quillian, B. Wei, C. S. Wannere, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3168.
- [12] J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5036.
- [13] G. Linti, S. Çoban, D. Dutta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 319.
- [14] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1676.
- [15] W. Uhl, L. Cuyper, K. Harms, W. Kaim, M. Wanner, R. Winter, R. Koch, W. Saak, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 566.
- [16] A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1637.
- [17] A. Donchev, A. Schnepf, E. Baum, G. Stöber, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 157.
- [18] a) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131; b) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344.
- [19] R. B. King, P. von R. Schleyer in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 1–30.
- [20] K. Koch, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5897; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5795.
- [21] a) M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4781; b) R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1119; c) Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3613; d) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3842.
- [22] Kritik an der Verwendung von NICS als hinreichendem Kriterium für Aromatizität: a) A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 883; b) J. O. Jiménez-Halla, E. Matito, J. Robles, M. Solá, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4359; c) P. Seal, S. Chakrabarti, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 9988.
- [23] A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3716.
- [24] Y. Wang, G. H. Robinson, *Organometallics* **2007**, 26, 2.
- [25] a) *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (24–25) (Hrsg.: G. Bertrand); b) *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251 (5–6) (Hrsg.: R. H. Crabtree); c) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; d) F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 1; e) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122.