

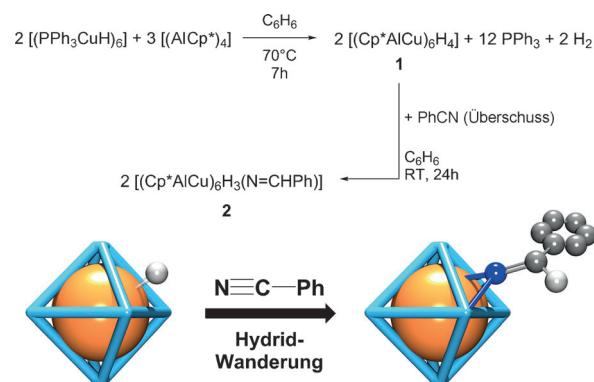
Der intermetalloide Cluster $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_4]$, Stabilisierung eines Cu_6 -Kerns in einer oktaedrischen Al_6 -Hülle: molekulare Modellverbindungen für Hume-Rothery-Nanophasen**

Chelladurai Ganesamoorthy, Jana Weßing, Clarissa Kroll, Rüdiger W. Seidel, Christian Gemel und Roland A. Fischer*

Abstract: Definierte molekulare Modelle für katalyserelevante Oberflächenreaktionen an Hume-Rothery-Nanophasen sind sehr selten. Der intermetalloide Al-Cu-Cluster $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_4]$ wird selektiv bei der Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ und $[(\text{PPh}_3\text{CuH})_6]$ gebildet. Die höhere Affinität von Cp^*Al zu Kupfer ermöglicht die Substitution der Phosphinliganden der Kupferhydridvorstufe und die Stabilisierung des Cu_6 -Kerns durch dessen Einbettung in einen Al_6 -Käfig. Der erhaltene Hydridocluster M_{12}H_4 reagiert mit Benzonitril in einer stöchiometrischen Hydrometallierung zu $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_3(\text{N}=\text{CHPh})]$.

Nanolegierungen und intermetallische Cluster A_aB_b von definierter Größe ($a+b$) und Zusammensetzung (a/b) stellen ein interessantes Forschungsgebiet der Materialwissenschaften dar, insbesondere da sie infolge der höheren Komplexität gemischtmetallischer Systeme in Relation zu ihren homometallischen Analoga überlegene Eigenschaften in fortgeschrittenen Anwendungen, z.B. der selektiven Katalyse, aufweisen können.^[1] Vor diesem Hintergrund ist die Identifizierung zuverlässiger Strategien zur Synthese intermetalloider Cluster der Übergangsmetalle (A) und Hauptgruppenmetalle (B) mithilfe sanfter, nasschemischer Methoden eine besondere Herausforderung. Faszinierende Einblicke in die Chemie der Zintl-Phasen wurden bereits mit der Synthese binärer und ternärer intermetalloider, molekularer Cluster der Elemente der 14. und 15. Hauptgruppe gewährt.^[2] Dieser Motivation folgend, und inspiriert durch die kompositionelle und strukturelle Vielfalt der Hume-Rothery- und Laves-Phasen, haben wir uns der Synthese intermetallischer Verbindungen links der Zintl-Grenze verschrieben, wobei B Elementen der Gruppen 12 und 13 (z.B. B = Zn, Cd; Al, Ga, In) entspricht. So berichteten wir bereits über den moleku-

laren Zugang zu „Nano-Messing“ (Cu/Zn)^[3] und verwandten A/B-Phasen (z.B. NiAl).^[4] Unsere Synthesestrategie begründet sich in der Koordinationschemie niedervalenter Organoelementespezies RB als Liganden an Übergangsmetallzentren A ($\text{R} = \text{CH}_3$, sterisch anspruchsvolle Alkyl-, Arylverbindungen; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) und ermöglichte uns über die Jahre die Herstellung einer Vielzahl an metallatomreichen Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{A}_a(\text{BR})_b]$.^[5] Repräsentative Beispiele sind $[\text{Pd}_3(\text{AlCp}^*)_6]$,^[6] $[\text{Mo}(\text{ZnMe})_6(\text{ZnCp}^*)_3]$,^[7] und $[\text{Pd}_2\text{Zn}_6\text{Ga}_2(\text{Cp}^*)_5(\text{Me})_3]$.^[8] Deren intermetallische Kerne $\text{M}_n = \text{A}_a\text{B}_b$ ($b > a$; $n = a + b$) werden durch die Einbettung in eine organische Hülle R_c stabilisiert ($c < n$), eine strukturelle Eigenheit, die auch in Schnöckels berühmten, Liganden-stabilisierten, metallociden Al_n - und Ga_n -Clustern beobachtet wird.^[9] Als wohl prominentestes Beispiel ist hier $[\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}]$ zu nennen, das interessante Parallelen zur Koordinationschemie von Cp^*Al und Cp^*Ga aufweist.^[10] So suggeriert die alternative Betrachtung des Al_{50} -Systems als $[\text{Al}_{38}(\text{AlCp}^*)_{12}]$ die Befähigung des carbenoiden Donorliganden Cp^*Al , ähnlich wie CO-Liganden in Metallcarbonylclustern, mehrkernige Übergangsmetallkerne A_a ($a > 3$) zu stabilisieren. Auf dieses Ziel haben wir viele Jahre hingearbeitet und präsentieren hier mit der Synthese des neuartigen, intermetalloiden Al-Cu-Clusters $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_4]$ (1; Schema 1) einen entscheidenden Durchbruch. Die Molekülstruktur von 1 besteht aus einem M_{12} -Kern, der sich aus einem „nackten“ Cu_6 -Kern in einer oktaedrischen Al_6 -Einheit zu-



Schema 1. Oben: Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_4]$ (1) und $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_3(\text{N}=\text{CHPh})]$ (2). Unten: konzeptionelles Schema der Bildung einer Cu/Al-gebundenen Aldiminatspezies durch die Hydrometallierung von Benzonitril an der Clusteroberfläche. 2 lässt sich als molekulares Modell der katalytischen Hydrierung an einer Hume-Rothery-Phase verstehen.

[*] Dr. C. Ganesamoorthy, M. Sc. J. Weßing, M. Sc. C. Kroll, Dr. R. W. Seidel, Dr. C. Gemel, Prof. Dr. R. A. Fischer
Anorganische Chemie II – Organometallics & Materials
Fakultät für Chemie und Biochemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: roland.fischer@rub.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander von Humboldt-Stiftung gefördert, und C.G. ist der AvH dankbar für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums. Wir danken Manuela Winter und Arik Puls für ihre Unterstützung bei der Messung der XRD-Daten. Diese Arbeit wurde des Weiteren durch den DFG-Grant Fi-502/23-2 gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402149> zu finden.

sammensetzt und in eine Kohlenwasserstoffhülle aus Cp^* - und Hydridliganden eingebettet ist.

Bei der Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ und $[(\text{PPh}_3\text{CuH})_6]$ im Verhältnis 3:2 entsteht $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_4]$ (**1**) in Form eines braunschwarzen, kristallinen Feststoffs mit reproduzierbaren Ausbeuten von ca. 80% (Schema 1). Entsprechend wird $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{D}_4]$ (**1D**) ausgehend von $[(\text{PPh}_3\text{CuD})_6]$ erhalten. Zwar ist die Substitution von Phosphinliganden durch ECp^* ($\text{E} = \text{Al, Ga}$)^[5b-d] literaturbekannt, jedoch resultiert diese in der Bildung einkerniger Komplexe $[\text{M}(\text{PR}_3)_n(\text{ECp}^*)_n]$ und eignet sich nicht zur Herstellung mehrkerniger Cluster. Bei der Synthese von **1** scheint daher die Eliminierung der idealen Abgangsgruppe H_2 unter Bildung von ungesättigtem Cu^0 eine entscheidende Rolle für die Clusterbildung zu spielen. Erste Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe zeigen, dass dieses Konzept auf andere Übergangsmetalle ausgeweitet werden kann: $[(\text{NHC})\text{AuH}]$ reagiert mit $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ zu dem intermetalloiden Al-Au -Cluster $[(\text{Au}_n\text{Al}_{(8-n)})\text{(AlCp}^*)_6(\text{H}_x)]$, bestehend aus einem zentralen M_8 -Würfel ($\text{M} = \text{Au/Al}$) in einer oktaedrischen Al_6 -Einheit ($\text{NHC} = \text{N-heterocyclisches Carben}$). Derzeit arbeiten wir an der umfassenden Charakterisierung dieser Verbindung, erste Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse und Elementaranalyse bestätigen jedoch bereits ihre chemische Zusammensetzung (siehe Hintergrundinformationen, SI).

Die Verbindungen **1** und **1D** sind feuchtigkeitsempfindlich und brennen an Luft. Sie sind bedingt löslich in herkömmlichen organischen Lösemitteln wie THF, *n*-Hexan, Benzol und Toluol. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 2.01$ ppm sowie ein breites Singulett um $\delta = -2.86$ ppm (rel. Int. 4H; siehe SI), entsprechend den Cp^* - und Hydridliganden. Temperaturabhängige Änderungen des Spektrums wurden nicht beobachtet, allerdings macht die schlechte Löslichkeit von **1** die Messung von NMR-Spektren unterhalb von 0°C unmöglich. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum besteht aus zwei Singulets bei $\delta = 115.92$ und 12.15 ppm, die den C-Atomen der Cp^* -Liganden zuzuordnen sind. Die Gegenwart von PPh_3 -Liganden konnte mithilfe von $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie ausgeschlossen werden. Vergleichbare ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten wurden für das deuterierte Derivat $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{D}_4]$ (**1D**) erhalten. Das $^2\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1D** zeigt ein Signal bei $\delta = -1.63$ ppm. „Liquid Injection Field Desorption“-Massenspektrometrie (LIFDI-MS) von **1** bestätigte die chemische Zusammensetzung $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_n]$ durch Detektion des Molekülionenpeaks (MI) bei $m/z = 1355.6$ ($n = 1$, MI-3H; ber. 1355.2) mit dem erwarteten Isotopenmuster (siehe SI). Für **1D** wurde der nichtfragmentierte Molekülionenpeak bei $m/z = 1362.9$ (ber. 1362.2) detektiert. Das IR-Spektrum von **1** zeigt für Cp^* -Gruppen charakteristische $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2941$, 2879 und 2831 cm^{-1} sowie eine intensive Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 426 \text{ cm}^{-1}$. Im UV/Vis-Spektrum von **1** in Toluol wird eine Absorptionsbande bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ beobachtet, die Interband-Elektronenübergängen zwischen diskreten Energieniveaus des Clusters zugeordnet wird.^[11]

Geeignete Kristalle von **1** für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur erhalten. Ungünstigerweise ist das Molekül im Kristall um eine spezielle $2/m$ -Position fehlgeordnet, was in

der Überlagerung vier unterschiedlich orientierter Fehlordnungen resultiert. Infolgedessen ist keine präzise Bestimmung von Strukturparametern aus den verfeinerten Strukturdaten von **1** möglich. Dennoch gestattet die Qualität der Daten die zweifelsfreie Identifizierung der Zusammensetzung des Metallkerns Cu_aAl_b ($a = b = 6$) sowie der gesamten Molekülstruktur (z. B. Koordination der Cp^* -Liganden an Al-Zentren).^[12] Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Verbindung **1** ermöglicht die gezielte Untersuchung der Stabilität und (Oberflächen-)Reaktivität des hydrierten M_{12}H_4 -Kerns gegenüber einer Reihe ungesättigter, funktionaler Gruppen. Die Isolierung definierter Produkte und/oder Intermediate aus ebensolchen Reaktionen könnte Hinweise auf relevante Oberflächenprozesse in Hydrierreaktionen an katalytisch aktiven bimetallischen Nanopartikeln/-legierungen geben und so zu deren konzeptionellem Verständnis beitragen.^[1,13] Tatsächlich reagiert **1** bereitwillig mit ungesättigten organischen Molekülen wie $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ ($\text{R} = \text{H, Ph}$) und PhCN , allerdings konnten nur vereinzelt definierte Produkte isoliert werden. Beispielsweise reagiert **1** mit einem Überschuss an Benzonitril bei Raumtemperatur über 24 h vollständig zu dem stöchiometrischen 1:1-Insertionsprodukt $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_3(\text{N}=\text{CHPh})]$ (**2**; Schema 1). Analog zur Hydrometallierung von Nitrilen, z. B. mit $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$,^[14] scheint die Reaktion über die Wechselwirkung von Benzonitril mit einem Hydrid an der M_{12}H_4 -Oberfläche mit nachfolgender Migration des Hydrids an das Nitrilkohlenstoffatom zu verlaufen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** bei Raumtemperatur in C_6D_6 zeigt vier scharfe Singulets bei $\delta = 1.83$, 1.93, 2.00 und 2.20 ppm in einem relativen Verhältnis von 2:2:1:1, entsprechend den vier chemisch nicht äquivalenten AlCp^* -Liganden. Der sehr breite Hydridpeak wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -2.50$ ppm beobachtet (rel. Int. 3H; siehe SI). Zusätzlich erzeugt die Phenylgruppe ein Multiplett und ein Dublett bei $\delta = 7.24$ und 8.06 ppm, wohingegen die Al-diminfunktionalität $\text{PhCH}=\text{N}_{\text{Oberfläche}}$ ein charakteristisches, scharfes Singulett bei $\delta = 7.70$ ppm ergibt. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2** enthält die erwarteten vier Singulets für die Methylgruppen der Cp^* -Ringe bei $\delta = 12.07$, 12.11, 12.62 und 13.47 ppm sowie die tieffeldverschobenen Signale der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome bei $\delta = 116.00$, 116.02, 117.24 und 118.26 ppm. Das ATR-IR-Spektrum von **2** zeigt neben den charakteristischen Vibrationsbanden für Cp^* -Gruppen ($\tilde{\nu} = 2885$, 2824, 1414 und 1364 cm^{-1}) auch die schwache symmetrische Strettschwingung der $-\text{C}=\text{N}$ -Funktionalität bei $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$. Weder für **1** noch für **2** konnten Absorptionsbanden entsprechend der $\nu(\text{Cu-H})$ - oder $\nu(\text{Al-H})$ -Schwingungsmoden beobachtet werden. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch für Verbindungen wie $[(\text{R}_3\text{PCuH})_6]$ ($\text{R} = \text{Ph, NMe}_2$) und polymeres CuH gemacht.^[15] Die analytischen Daten bestätigen die chemische Zusammensetzung und Struktur von **2**, und die Molekülstruktur wurde zweifelsfrei mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1). Kristallographische Daten, Details der Strukturverfeinerung und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen S1 und S2 (SI) gegeben.

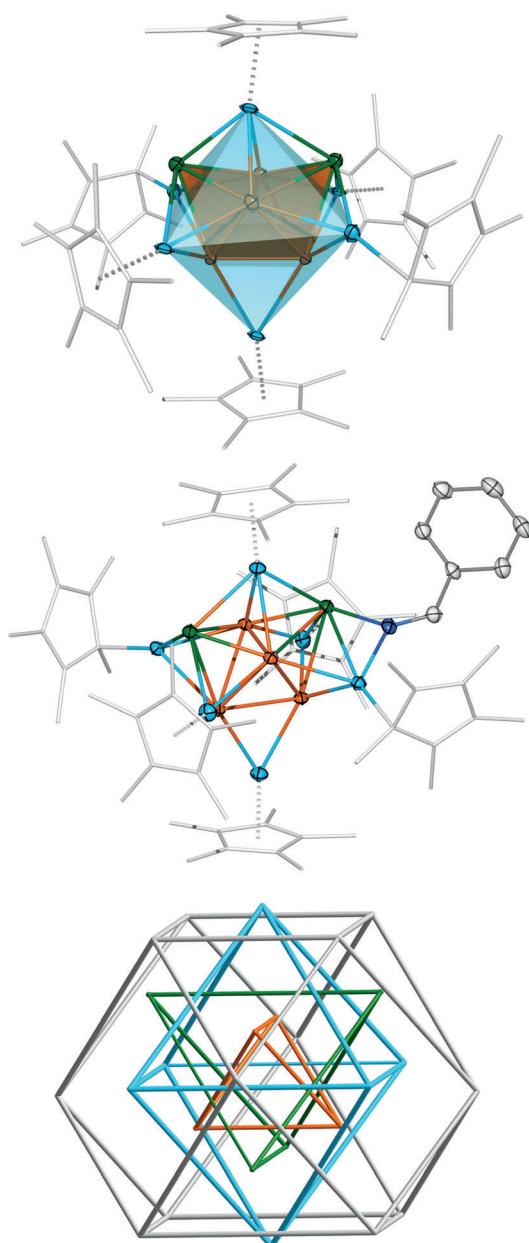


Abbildung 1. Molekülstrukturen von $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_4]$ (**1**; oben) und $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_3(\text{N}=\text{CHPh})]$ (**2**; Mitte); Cu orange, grün; Al blau; N dunkelblau; C grau. Bemerkenswert ist die übereinstimmende Struktur des Cu_6Al_6 -Kerns von **1** und **2**. Auf die Wiedergabe der H-Atome wurde verzichtet, thermische Ellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Nummerierung der Atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Hintergrundinformationen gegeben. Unten: Modell der 26-atomigen, eingebetteten Polyeder in γ -Messing, Cu_5Zn_8 , zum Vergleich mit den 12-atomigen, verschachtelten Polyedern von **1** und **2**.

Geeignete Kristalle von **2** zur Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Benzollösung erhalten. Da **2**, als nahe verwandtes Derivat von **1**, in der Festphase keinerlei Fehlordnung aufweist, ist hier eine detaillierte Strukturbesprechung möglich und übertragbar auf die Struktur von **1**.

Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ unter Einschluss von drei Molekülen Benzol pro asym-

metrische Einheit.^[12] **1** und **2** bestehen aus diskreten $\text{M}_{12} = \text{Cu}_6\text{Al}_6$ -Fragmenten, eingebettet in eine sphärische Hülle aus sechs Cp^* -Liganden mit einem inneren Durchmesser von 9.85 Å. Der zentrale Cu_6 -Kern bildet einen zweifach überdachten Tetraeder, umgeben von einer oktaedrisch angeordneten Al_6 -Hülle. Interessanterweise ist diese strukturelle Anordnung der M_{12} -Einheit auch in eingebetteten Polyedern bekannter intermetallischer Phasen wie Cu_9Al_4 , MgCu_2 (kubische Laves-Phase), Be_5Au oder $\alpha\text{-Mn}$ (γ -Phase) zu finden. Diese sind strukturell eng verwandt mit Cu_5Zn_8 (γ -Messing), dessen eingebettete, 26-atomige, polyedrische Cluster (Abbildung 1) aus den aufeinanderfolgenden Schichten eines inneren Tetraeders (*IT*, orange), äußeren Tetraeders (*OT*, grün), Oktaeders (*OH*, hellblau) und verzerrten Kubooktaeders (*CO*, grau) bestehen (Abbildung 1).^[16] Die Kombination aus innerem (*IT*) und äußerem Tetraeder (*OT*) ist auch bekannt als „*Stella Quadrangula*“. In Cu_5Zn_8 werden *OT* und *OH* durch Cu-Atome besetzt, wogegen *IT* und *CO* durch Zn-Atome besetzt sind. In Cu_9Al_4 hingegen werden zwei unterschiedliche Cluster beobachtet.^[17] Während in einem dieser Cluster nur *IT* durch Al-Atome besetzt ist und *OT*, *OH* und *CO* Cu-Atome enthalten, belegt im zweiten Cluster Kupfer die Positionen *IT*, *OT* und *OH*, und *CO* wird durch Al-Atome gebildet. Bemerkenswert ist, dass die Struktur der Metallkerne von **1** und **2** jener der oben beschriebenen, eingebetteten Polyeder in γ -Messing stark ähnelt (Abbildung 1). So bilden Cu(1), Cu(2), Cu(4) und Cu(5) (für **1**) sowie Cu(1), Cu(2), Cu(3) und Cu(5) (für **2**) einen inneren Tetraeder (orange), während die verbleibenden beiden Cu-Atome *OT* mit zwei unbesetzten Ecken (grün) formen. Die Positionen des *OH* werden in beiden Verbindungen durch Al-Atome besetzt (blau), eine äußere *CO*-Schale existiert nicht (für eine detaillierte Kennzeichnung der Atome siehe Hintergrundinformationen).

Die Cu-Cu-Abstände im *IT* von **2** variieren zwischen 2.4178(9) und 2.6022(8) Å mit einem Durchschnittswert von 2.531 Å. Der von Cu(4) und Cu(6) mit *IT* aufgespannte Diederwinkel beträgt 8.71° [Cu(4)-Cu(2)-Cu(5)-Cu(6)]. Die überdachenden Cu-Atome Cu(4) und Cu(6) bilden jeweils zwei lange [2.6062(9) und 2.6210(8) für Cu(4); 2.6408(9) und 2.7027(9) für Cu(6)] und eine kurze [2.3289(9) für Cu(4); 2.3419(9) für Cu(6)] Bindung zu den Ecken des *IT*. Alle Cu-Cu-Abstände sind signifikant kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (2.8 Å)^[18] und vergleichbar mit den Abständen in Dichalkogenphosph(in)at-stabilisierten $([\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2]^-$, $[\text{E}_2\text{PR}_2]^-$; E = S, Se) Kupferclustern.^[19] Der Cu_6 -Kern weist charakteristische spitze und stumpfe Winkel im Bereich von 52.73(2)° bis 66.70(3)° und 104.50(3)° bis 112.67(3)° auf. Al(1), Al(2), Al(3) und Al(6) bilden die nahezu planare *OH*-Grundfläche mit einem Al(1)-Al(2)-Al(3)-Al(6)-Diederwinkel von -9.38°. Die Abstände zwischen benachbarten Al···Al-Atomen im *OH* variieren zwischen 4.040 und 4.434 Å. Die Al-Cu-Bindungslängen in **2** liegen zwischen 2.4027(14) und 2.7189(14) Å, wovon die Kürzeren den kleinsten Cu-Al-Abstand in Cu_9Al_4 (2.473(5) Å) noch unterschreiten.

Die Cp^* -Liganden in **1** und **2** sind η^1 - und η^5 -gebunden. Die Koordinationsumgebung des Aldimin-Stickstoffzentrums, das verbrückend an Al(1) und Cu(6) gebunden ist, ist

trigonal-planar mit einer Winkelsumme von nahezu 360° um N(20). Auffällig sind die exponierte Lage von Cu(6) im Cu_6 -Kern von **1** (*OT*, grün; vgl. Abbildung 1) und die η^1 -Koordination des Cp^* -Rings an Al(1), die Raum für die Koordination des N-Atoms gewährt. Die N(20)-Al(1)- und N(20)-Cu(6)-Bindungslängen betragen 1.897(4) bzw. 1.958(4) Å; der Al(1)-N(20)-Cu(6)-Bindungswinkel liegt bei $89.70(16)^\circ$. Es ist darauf hinzuweisen, dass weder für **1** noch für **2** Hydride lokalisiert und verfeinert werden konnten. Deren Gegenwart geht jedoch zweifelsfrei aus den jeweiligen Signalen der ^1H -NMR-Spektren beider Verbindungen hervor.

Die vorgestellten Verbindungen **1** und **2** sind die ersten Beispiele für Hume-Rothery-artige, intermetallische, molekulare Cluster, die sich der Grenze zur Klassifizierung als „metalloide“ Cluster $[\text{M}_n\text{R}_c]$ ($n=12$; $c=10$; $c < n$) nähern. Hume-Rothery-Nanophasen wie $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$,^[20] PdGa ^[21] und NiGa ^[22] erregten Aufmerksamkeit als Katalysatoren in der selektiven Semihydrierung von Alkinen zu Alkenen (Active-Site Isolation Concept), was sie zu möglichen günstigen und reichlich vorhandenen Alternativen zu etablierten, aber seltenen und teuren Edelmetallkatalysatoren (z. B. Pt,^[23] Pd,^[24] Ru,^[25] Rh^[26] oder Au^[27]) macht. Die gezielte Reaktion von **1** zu **2** durch Insertion eines Nitrils in die M-H-Bindung von **1** ist ein erstes molekulares Modell für Oberflächenreaktionen an hydrierten, intermetallischen Hume-Rothery-Nanophasen mit kooperierenden Effekten von A- und B-Zentren. Sie eröffnet neue Perspektiven zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen und möglichen adsorbierten Übergangsspezies an der Oberfläche dieser neuartigen Kategorie von heterogenen, gemischtmetallischen Katalysatoren. Be merkenswert ist zudem, dass orientierende Experimente auf die Möglichkeit eines thermisch induzierten, kontrollierten Clusterwachstums von **1** schließen lassen: In-situ- ^1H -NMRspektroskopische Untersuchungen zeigen die schrittweise Eliminierung von Cp^*H bei 24-stündigem Erhitzen einer Lösung von **1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ auf 110°C (siehe SI). Die potenzielle Bildung größerer Cluster, möglicherweise mit legierten Al-Cu-Kernen, wird derzeit untersucht. Ferner beabsichtigen wir die Anwendung der vorgestellten Synthesestrategie auf intermetallische, Hume-Rothery-artige Verbindungen mit Elementkombinationen, die sich als wertvoll in der katalytischen Hydrierung erwiesen haben.^[20–22] Die Herausforderung bei der Synthese weiterer, mit **1** und **2** verwandter, metalloide Cluster (z. B. Al-Fe) liegt hierbei in der Wahl geeigneter Übergangsmetall(hydrid)vorstufen für die „A-Komponente“, ähnlich $[(\text{Ph}_3\text{PCuH})_6]$ oder $[(\text{NHC})\text{AuH}]$. Diese muss basierend auf den fundierten Kenntnissen der Koordinationschemie niedervalenter Gruppe-12/13-Metall-(B)-Spezies an Übergangsmetallzentren erfolgen.^[5] So ist die Al-Fe-Verbindung $[\text{Fe}(\text{AlCp}^*)_5]$ bereits bekannt.^[28] Auch die Entdeckung weiterer Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{A}_a\text{B}_b]\text{R}_c$ und sogar größerer Cluster ($a+b \gg c$) ist für die Zukunft denkbar.

Experimentelles

Synthese von **1**: Eine Mischung aus $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ (0.500 g; 0.77 mmol) und $[(\text{Ph}_3\text{PCuH})_6]$ (1.007 g; 0.51 mmol) in Benzol (7 mL) wurde 7 h bei 70°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und der erhaltene braunschwarze, kristalline

Rückstand mit einem minimalen Volumen Benzol (2 mL) gewaschen. Ausbeute: 0.547 g (0.40 mmol; 78%). Elementaranalyse [%] ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{Al}_6\text{Cu}_6$: C 53.04, H 6.97, Al 11.92, Cu 28.06; gef.: C 53.14, H 6.48, Al 11.69, Cu 28.22. IR (ATR): $\tilde{\nu}=2941$ (w), 2879 (m), 2831 (m), 2695 (w), 1466 (w), 1409 (m), 1361 (m), 1020 (w), 789 (w), 668 (m), 578 (w), 426 cm^{-1} (s). UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}=488$, 652 nm. ^1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz): $\delta=2.01$ (s, 90H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), -2.86 ppm (br. s, 4H, Hydrid). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 63 MHz): $\delta=12.15$ (C_5Me_5), 115.92 ppm (C_5Me_5). MS (LIFDI, Toluol): $m/z=1355.64$ (MI-3H).

Synthese von **1b**: Diese Verbindung wurde analog zu **1** aus $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ (0.148 g, 0.23 mmol) und $[(\text{Ph}_3\text{PCuD})_6]$ (0.300 g, 0.15 mmol) in Benzol (3 mL) synthetisiert. Ausbeute: 0.145 g (0.106 mmol, 70%). IR (ATR): $\tilde{\nu}=2941$ (w), 2885 (m), 2827 (m), 2698 (w), 1462 (w), 1415 (m), 1363 (m), 1063 (w), 1016 (m), 787 (m), 668 (m), 580 (m), 440 cm^{-1} (s). ^1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz): $\delta=2.01$ ppm (s, 90H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). ^2H -NMR (*n*-Hexan, 38 MHz): $\delta=-1.63$ ppm (s, 4D, Deuterid). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 63 MHz): $\delta=12.13$ (C_5Me_5), 115.97 ppm (C_5Me_5). MS (LIFDI, Toluol): $m/z=1362.9$ (MI $^+$).

Synthese von **2**: Eine Mischung aus **1** (0.200 g, 0.15 mmol) und Benzonitril (0.091 g, 0.88 mmol) in Benzol (4 mL) wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der erhaltene braune, kristalline Rückstand mit einem minimalen Volumen Benzol (1 mL) gewaschen. Eine zusätzliche Menge des analysenreinen Produkts wurde durch Kristallisation aus den gesammelten, eingeengten Filtraten erhalten. Ausbeute: 0.200 g (0.14 mmol, 93%). Elementaranalyse [%] ber. für $\text{C}_{61}\text{H}_{99}\text{Al}_6\text{Cu}_6$: C 55.05, H 6.83, N 0.96, Al 11.08, Cu 26.08; gef.: C 52.93, H 7.22, N 0.94, Al 10.89, Cu 25.73. IR (ATR): $\tilde{\nu}=2885$ (m), 2824 (m), 1600 (w), 1414 (m), 1364 (m), 1188 (w), 1024 (w), 788 (w), 743 (m), 672 (m), 639 (m), 579 (m), 425 cm^{-1} (s). ^1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz): $\delta=8.06$ (m, 2H, C_6H_5), 7.70 (s, 1H, N=CHPh), 7.29 (m, 3H, C_6H_5), 2.20 (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.00 (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.93 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.83 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), -2.50 ppm (br. s, 3H, Hydrid). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 63 MHz): $\delta=12.07$ (C_5Me_5), 12.11 (C_5Me_5), 12.62 (C_5Me_5), 13.47 (C_5Me_5), 116.00 (C_5Me_5), 116.02 (C_5Me_5), 117.24 (C_5Me_5), 118.26 (C_5Me_5), 128.92 (C_6H_5), 131.93 (C_6H_5), 137.68 (C_6H_5), 164.55 ppm (C_6H_5).

Eingegangen am 6. Februar 2014,
veränderte Fassung am 4. Mai 2014
Online veröffentlicht am 24. Juni 2014

Stichwörter: Aluminium · Hydrometallierungen · Intermetallische Cluster · Kupfer · Gruppe-13-Elemente

- [1] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.
- [2] a) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670; b) F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168–14171, zit. Lit.
- [3] M. Cokoja, H. Parala, M. K. Schröter, A. Birkner, M. W. E. van den Berg, K. V. Clementiev, W. Grünert, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2420–2428.
- [4] a) M. Cokoja, H. Parala, M.-K. Schröter, A. Birkner, M. W. E. van den Berg, W. Grünert, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1634–1642; b) M. Cokoja, B. R. Jagirdar, H. Parala, A. Birkner, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3330–3339.
- [5] a) S. González-Gallardo, T. Bollermann, R. A. Fischer, R. Murguia, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3136–3170; b) M. Molon, C. Gemel, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 573–578; c) M. Molon, T. Bollermann, C. Gemel, J. Schaumann, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10769–10774; d) T. Cadenbach, C. Gemel, T. Bollermann, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5021–5026.

- [6] T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1636–1646.
- [7] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernandez, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem. 2008*, *120*, 9290–9295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9150–9154.
- [8] T. Bollermann, M. Molon, C. Gemel, K. Freitag, R. W. Seidel, M. von Hopffgarten, P. Jerabek, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4909–4915.
- [9] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682–3704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532–3552.
- [10] J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3248–3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3186–3189.
- [11] W. Wei, Y. Lu, W. Chen, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2060–2063.
- [12] Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** wurden an einem Oxford-Supernova-Diffraktometer bei 113(2) K mit Cu $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) gemessen. **1**·C₆H₆: C₆₆H₁₀₀Al₆Cu₆; $M_r = 1436.58$; monoklin; Raumgruppe *I2/m*; $Z = 2$; $a = 12.7283(2)$, $b = 18.1126(3)$, $c = 15.2699(3) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.013(1)^\circ$; $V = 3519.81(11) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.355 \text{ mg mm}^{-3}$; $\mu = 2.963 \text{ mm}^{-1}$; $T = 100(2) \text{ K}$; $2\theta_{\text{max}} = 148.50^\circ$; 54154 gemessene Reflexe, davon 3686 unabhängige, $R_{\text{int}} = 0.0697$; die endgültigen Werte für *RI* und *wR2* betrugen 0.0635 bzw. 0.1613 [$I > 2\sigma(I)$]; größte Diff. max./min. 0.794/–0.682 e \AA^{-3} . **2**·3C₆H₆: C₈₈H₁₁₇NaAl₆Cu₆; $M_r = 1695.92$; triklin; Raumgruppe *P\bar{1}*; $Z = 2$; $a = 13.6197(4)$, $b = 13.7220(3)$, $c = 22.7748(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 92.374(2)$, $\beta = 94.753(2)$, $\gamma = 95.926(2)^\circ$; $V = 4213.70(18) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.337 \text{ mg m}^{-3}$; $\mu = 2.565 \text{ mm}^{-1}$; $T = 100(2) \text{ K}$; $2\theta_{\text{max}} = 148.74^\circ$; 28897 gemessene Reflexe, davon 28897 unabhängige, $R_{\text{int}} = 0.0730$; die endgültigen Werte für *RI* und *wR2* betrugen 0.0635 bzw. 0.1867 [$I > 2\sigma(I)$]; größte Diff. max./min. 1.225/–0.939 e \AA^{-3} . Die Molekülstrukturen von **1** und **2** wurden mit der Full-Matrix-Least-Squares-Methode gegen F^2 verfeinert. CCDC 985105 (**1**) und CCDC 985106 (**2**) 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.
- [13] Siehe z. B.: a) N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179–1201; b) B. F. G. Johnson, *Top. Catal.* **2003**, *24*, 147–159.
- [14] a) W. Uhl, M. Matar, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1214–1222; b) N. D. Reddy, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2374–2378.
- [15] a) V. I. Mikheeva, N. N. Maltseva, *J. Struct. Chem.* **1963**, *5*, 643–646; b) M. R. Churchill, S. A. Bezman, J. A. Osborn, J. Wormald, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1818–1825; c) T. H. Lemmen, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7774–7775.
- [16] R. F. Berger, S. Lee, J. Johnson, B. Nebgen, A. C.-Y. So, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6627–6639.
- [17] L. Arnberg, S. Westman, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 399–404.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [19] a) P.-K. Liao, B. Sarkar, H.-W. Chang, J.-C. Wang, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4089–4097; b) C. W. Liu, B. Sarkar, Y.-J. Huang, P.-K. Liao, J.-C. Wang, J.-Y. Saillard, S. Kahalal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11222–11233.
- [20] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, Y. Grin, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 690–693.
- [21] M. Armbrüster, G. Wowsnick, M. Friedrich, M. Heggen, R. Cardoso-Gil, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9112–9118.
- [22] a) K. Schütte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Wiktor, C. Gemel, G. van Tendeloo, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5532–5544; b) A. Doddi, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2013**.
- [23] G. A. Attard, J. A. Bennett, I. Mikheenko, P. Jenkins, S. Guan, L. E. Macaskie, J. Wood, A. J. Wain, *Faraday Discuss.* **2013**, *162*, 57–75.
- [24] P. T. Witte, S. Boland, F. Kirby, R. van Maanen, B. F. Bleeker, D. A. M. de Winter, J. A. Post, J. W. Geus, P. H. Berben, *Chem. Cat. Chem.* **2013**, *5*, 582–587.
- [25] M. Niu, Y. Wang, W. Li, J. Jiang, Z. Jin, *Catal. Commun.* **2013**, *38*, 77–81.
- [26] D. Köhler, M. Heise, A. I. Baranov, Y. Luo, D. Geiger, M. Ruck, M. Armbrüster, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1639–1644.
- [27] M. Yan, T. Jin, Y. Ishikawa, T. Minato, T. Fujita, L.-Y. Chen, M. Bao, N. Asao, M.-W. Chen, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17536–17542.
- [28] T. Steinke, M. Cokoja, C. Gemel, A. Kempter, A. Krapp, G. Frenking, U. Zenneck, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3003–3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2943–2946.