



Trimethylaluminium: Bindungsverhältnisse nach Ladungs- und Stromtopologie

Hans-Georg Stammmer, Sebastian Blomeyer, Raphael J. F. Berger* und Norbert W. Mitzel*

In memoriam Evelyn Algernon Valentine Ebsworth

Abstract: Die Ladungsdichteverteilung des dimeren Trimethylaluminums wurde mittels Hochwinkelröntgenbeugung am Einkristall und quantenchemischen Methoden bestimmt und im Rahmen der „Quantum Theory of Atoms in Molecules“ analysiert. Die Daten können dahingehend interpretiert werden, dass Al_2Me_6 vorherrschend ionisch gebunden ist und deutliche Anzeichen einer topologischen Asymmetrie aufgrund delokalizierter Mehrzentrenbindungen der verbrückenden Al-C-Bindungen zeigt. Diese Interpretation wird durch die Ergebnisse von Berechnungen magnetischer Ansprechströme gestützt. Die Befunde werfen ein neues Licht auf die für diese organometallische Grundchemikalie bisher widersprüchlich interpretierte Bindungssituation.

Das technologische Interesse an Trimethylaluminium ist breitgestreut. Es wird als Methylierungsreagens und als Lewis-Säure verwendet, findet Anwendung als Kokatalysator in der Olefinpolymerisation, ist Quelle für den Kokatalysator Methylalumoxan und ist in vielen anderen katalytischen und technologischen Prozessen von Bedeutung.^[1] Erstmals wurde 1866 über seine Existenz berichtet.^[2] Die Strukturaufklärung dieser frühen Tage erbrachte unschlüssige Ergebnisse. Die methylverbrückte Struktur des Al_2Me_6 , als eines der ersten Beispiele eines Metallalkyls, das sowohl terminale als auch verbrückende Methylgruppen enthält – eine Verbindungsklasse die heute fest etabliert ist^[3] –, sicherte eine Kristallstrukturbestimmung von 1953 ab.^[4]

Die Trimethylverbindungen der Aluminiumhomologen Bor^[5] und Gallium^[6] sind im Festkörper viel schwächer aggregiert und liegen in der Gasphase monomer vor. Im Gegensatz dazu ist das Dimer Al_2Me_6 die einzige Erscheinungsform in kondensierter Phase. Als Gas liegt Trimethylaluminium jedoch als Gleichgewicht aus Monomer und Dimer vor, deren Strukturen mittels Gasphasenelektronenbeugung bestimmt wurden.^[7]

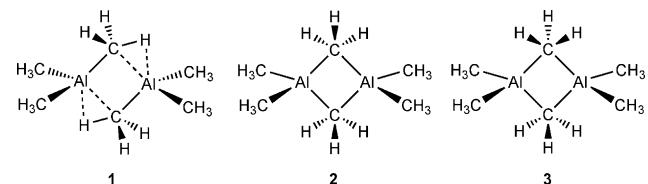
[*] Dr. H.-G. Stammmer, M. Sc. S. Blomeyer, Prof. Dr. N. W. Mitzel
Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie
Centrum für Molekulare Materialien CM², Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: mitzel@uni-bielefeld.de

Priv.-Doz. Dr. R. J. F. Berger^[8]
Materialchemie, Paris-Lodron Universität Salzburg
Hellbrunner Str. 34, 5020 Salzburg (Österreich)

[†] Derzeitige Adresse: Laboratory for Instructions in Swedish
University of Helsinki (Finnland)

✉ Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505665> zu finden.

Einkristallröntgenbeugungsuntersuchungen gaben Anlass zu einer Fülle von Bindungsmodellen zur Beschreibung der verbrückenden Methyleinheiten, $\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)\text{Al}$,^[8] während spätere Untersuchungen derselben Beugungsdaten eine Verbrückung durch Wasserstoffatome sowie eine substantielle Verzerrung der Methylgruppen aus der lokalen C_{3v} -Symmetrie (**1**, Schema 1) nahelegten.^[9] Vehemente Kritik^[10] erntete



Schema 1. Mögliche Strukturen und Bindungsschemata für das Trimethylaluminiumdimer Al_2Me_6 .

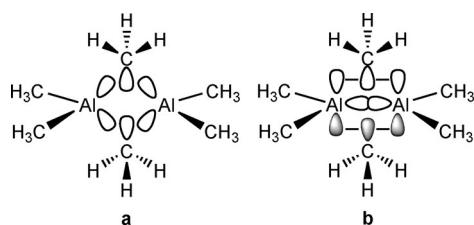
die wiederholt vorgebrachte Vorstellung einer Al···HC-Verbrückung;^[11,12] dies führte zu weiteren Experimenten,^[13] welche eine Struktur mit pentakoordinierten Kohlenstoffatomen (**2**, **3**) ohne Bindungsbeteiligung durch die C-H-Einheiten nahelegten. Eine ^{27}Al -NQR-Studie bestätigte dies.^[14]

Pulverneutronendiffraktometrie am deuterierten $\text{Al}_2(\text{CD}_3)_6$ bei 4.5 K bestätigte die Wasserstoff/Deuteriumpositionen im Sinne von Struktur **3**.^[15] Quantenchemische Berechnungen sagten Molekülstruktur **2** (gestaffelte verbrückende CH_3 -Gruppen, C_s -Symmetrie) als Konformer niedrigster Energie vorher.^[16] Die Alternative **3** (verbrückende CH_3 -Gruppen auf Lücke, C_{2h} -Symmetrie) liegt jedoch energetisch lediglich 0.3 kcal mol⁻¹ über **2**. Die Rotationsbarrieren sind so klein, dass bei nur geringfügig höheren Temperaturen als beim Neutronenbeugungsexperiment die Wasserstoffpositionen „dynamisch“ werden. Dies erfuhr Bestätigung durch NMR-Experimente^[17] und klärte einige der früheren Kontroversen.

Neben unterschiedlichen Versuchen, die Struktur dingfest zu machen, blieb die Interpretation der Bindungsverhältnisse kontrovers. Zusätzlich zu frühen Betrachtungen über die C-H-Beteiligung an der Bindung, die nun mit Sicherheit als unzutreffend gelten können, waren auch Mehrzentrenbindungen Diskussionsgegenstand. Haaland et al. berichteten über einen Al···Al-Abstand von 2.619(5) Å im Al_2Me_6 und 2.617(6) Å im $\text{Al}_2\text{Me}_4\text{H}_2$, jeweils für freie Moleküle im Gas.^[7] Diese Werte, die um etwa 0.24 Å kürzer als in metallischem Aluminium^[18] sind und nur marginal die Summe zweier Valenzradien des Aluminiums übersteigen (2.50 Å),^[19] schieben die Ansicht zu bestätigen, es bestehe eine direkte Bin-

dung zwischen den Aluminiumatomen in Al_2Me_6 und $\text{Al}_2\text{Me}_4\text{H}_2$.^[20] Im Gegensatz dazu ergab die Bestimmung der Al···Al-Abstände für gasförmige Halogeniddimere viel größere Werte (Al_2Cl_6 : 3.102(36) Å, Al_2Br_6 : 3.288(78) Å und Al_2I_6 : 3.335(180) Å), also mehr als 0.25 Å länger als der Al···Al-Abstand im Metall.^[18]

Auch in aktuellen Lehrbüchern der Organometallchemie wird auf der Grundlage der Strukturdaten über die Hybridisierung der Aluminiumatome spekuliert.^[21] Nach der gängigen Deutung bilden sp^3 -hybridisierte Al-Atome und verbrückende C-Atome 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen (2e3z, Schema 2a). Der große C-Al-C-Winkel von 123° zu den ter-



Schema 2. Zwei mögliche Orbitalwechselwirkungsmodelle, die Mehrzentrenbindungen im Trimethylaluminiumdimer Al_2Me_6 beschreiben.

minalen Methylgruppen hingegen scheint auch auf die Möglichkeit einer sp^2 -Hybridisierung des Aluminiumatoms hinzuweisen. Das würde wiederum eine 2-Elektronen-4-Zentren-Bindung (2e4z) erfordern, die sowohl die beiden p-Orbitale an den Aluminiumatomen und zwei verbrückende Methylgruppen auf einer Seite involvierte als auch eine Al···Al-Bindung durch Überlapp von sp^2 -Hybriden (Schema 2b). Dieses Bild, obwohl stark vereinfachend und extrem, ist im Denken von Chemikern seit Generationen gegenwärtig und wird weiterhin in der Lehre verwendet.

Es ist zu erwarten, dass eine Bestimmung der Ladungsdichteverteilung mehr Licht auf die Bindungssituation werfen wird. Die Ladungsdichte kleiner Ringsysteme kann jedoch bekanntermaßen kompliziert sein, wenn aufgrund zweier oder mehrerer konkurrierender Bindungskomponenten eine über die anderen dominiert.^[22] Die enge Nachbarschaft von mehr als zwei Atomen in kleinen Ringen erhöht die Wahrscheinlichkeit für den Überlapp solcher Bindungskomponenten.

Die Ladungsdichte ist eine messbare Größe und experimentell durch Hochwinkelröntgenbeugung zugänglich. Zu diesem Zweck wurde ein Al_2Me_6 -Kristall gezogen und das Beugungsexperiment bei 93 K bis zu einem Winkel von $2\theta = 101^\circ$ durchgeführt. Die Ladungsdichteverteilung wurde nach dem Hansen-Coppens-Multipolverfahren,^[23] in der Implementierung des XD2006-Programms^[24] ermittelt.

Bei 93 K wird die oben beschriebene Dynamik der Methylgruppen (Festkörper-NMR) im hochauflösenden Experiment beobachtet (Abbildung 1). Sie äußert sich in einer geteilten 1:1-Fehlordnung der Wasserstoffpositionen der verbrückenden und der Hälfte der terminalen Methylgruppen, die somit die Rotationsdynamik der so besetzten Methylgruppen belegen.^[25] Die erwähnten Pulverneutronenbeugungsdaten (PND) bei 4.5 K zeigen diese Dynamik nicht; dementsprechend scheint die Verbindung bei dieser Tempe-

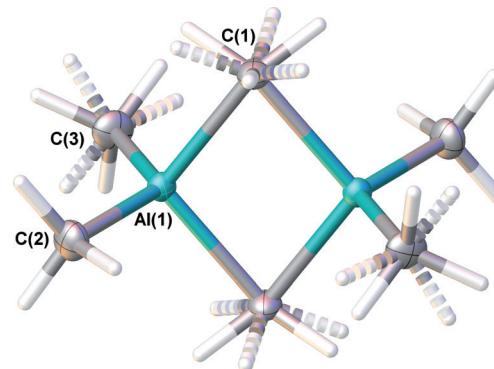


Abbildung 1. Struktur von Al_2Me_6 aus der Röntgenbeugung am Einkristall bei 93 K.

ratur die Minimumskonformation des Grundzustands anzunehmen.

In Tabelle 1 sind die Strukturparameter aus dem neuen hochauflösten Röntgenbeugungsexperiment den PND-Daten gegenübergestellt. Es liegen teils ausgeprägte Unter-

Tabelle 1: Strukturparameter von Al_2Me_6 nach Röntgenbeugung bei 93 K (XRD) nach Multipolverfeinerung und nach Pulverneutronenbeugung bei 4.5 K zum Vergleich.^{[a][15]}

Abstände [Å] Param.	Winkel [°]			
	XRD Param.	NPD Param.	XRD Param.	NPD
—verbrückend—				
Al–C(1)	2.1205(2)	2.145(7)	Al–C(1)–Al'	75.49(1)
Al–C(1)'	2.1252(2)	2.146(8)	C(1)–Al–C(1)'	104.52(1)
—terminal—				
Al–C(2)	1.9526(2)	1.945(6)	C(2)–Al–C(3)	123.55(1)
Al–C(3)	1.9586(2)	1.926(5)	C(1)–Al–C(3)	107.26(1)
Al···Al'	2.5988(1)	2.70(1)	C(1)–Al–C(2)	106.79(1)
			C(1)–Al–C(2)	107.26(1)
			C(1)'–Al–C(3)	106.00(1)
			C(1)'–Al–C(3)	105.3(3)

[a] Symmetrieelemente: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$.

schiede in Abständen und Winkeln vor, die über das von einer Temperaturdifferenz von 90 K erwartete Maß hinausgehen. Jedoch unterscheiden sich auch die physikalischen Grundprinzipien dieser Messungen, was gewisse Abweichungen erwarten lässt.^[26]

Der Vergleich mit der früheren Röntgenbeugungsstrukturbestimmung von 1970^[14] zeigt, dass die meisten Parameter innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Lediglich die Parameter, die Atom C(3) betreffen, weichen etwas ab: der Abstand Al–C(3) ist mit 1.9586(2) Å etwas länger (früher 1.949(2) Å) und der C(1)'–Al–C(3)-Winkel von 106.00(1)° ist kleiner (früher 107.3(1)°).

Die experimentell ermittelte Elektronendichteverteilung wurde nach den Verfahren der Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)^[27] mithilfe des Programms XD^[24] untersucht. Tabelle 2 enthält die QTAIM-Parameter an den bindungskritischen Punkten (BCP). Die bei 2e3z-Bindungen auftretende typisch gekrümmte Form der Atominteraktionslinien (AIL) wird in Abbildung 2 mit der Elektronendichte

Tabelle 2: QTAIM-Parameter für Al_2Me_6 für die asymmetrische Einheit, basierend auf XRD-Daten (Exp.) und quantenchemischen Berechnungen (Ber.).^[a]

AIL	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$		$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$		E	Exp.	Ber.
	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.			
Al(1)-C(1)	0.323(3)	0.362	5.119(3)	4.719	0.33	0.28	
Al(1)-C(1)'	0.276(3)	0.362	5.303(3)	4.719	0.38	0.28	
Al(1)-C(2)	0.541(2)	0.579	7.684(3)	7.500	0.06	0.00	
Al(1)-C(3)	0.531(2)	0.579	7.997(2)	7.500	0.05	0.00	
C(1)-C(1)'	0.177(2)	0.250	0.230(1)	0.373	6.87		3.12
AIL (Forts.)	$d(\text{A}-\text{B})$		$d(\text{A}-\text{BCP})$		$d(\text{B}-\text{BCP})$		
Al(1)-C(1)	2.1254	2.146	0.848	0.834	1.2769	1.312	
Al(1)-C(1)'	2.1351	2.146	0.854	0.834	1.2806	1.312	
Al(1)-C(2)	1.9528	1.952	0.795	0.778	1.1576	1.175	
Al(1)-C(3)	1.9589	1.952	0.794	0.778	1.1647	1.175	
C(1)-C(1)'	3.3614	3.366	1.6807	1.683	1.6807	1.683	
AIL (Forts.)	λ_1		λ_2		λ_3		
Al(1)-C(1)	-1.78	-1.59	-1.34	-1.25	8.24	7.57	
Al(1)-C(1)'	-1.60	-1.59	-1.16	-1.25	8.07	7.57	
Al(1)-C(2)	-3.25	-2.79	-3.07	-2.74	14.0	13.0	
Al(1)-C(3)	-3.25	-2.79	-1.34	-2.74	14.3	13.0	
C(1)-C(1)'	-0.64	-0.79	-0.08	-0.19	0.96	1.35	

[a] Elektronendichte am bindungskritischen Punkt (BCP) $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ in $e\text{\AA}^{-3}$, Laplace-Funktion am BCP $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ in $e\text{\AA}^{-5}$, Abstand zwischen Kernen A und B, $d(\text{A}-\text{B})$, entlang der Atominteraktionslinie (AIL), Abstände zwischen dem BCP und Kernen entlang der Atomwechselwirkungskurven $d(\text{A}-\text{BCP})$ und $d(\text{B}-\text{BCP})$ (alle Abstände in Å), Eigenwerte der Hesse-Matrix λ_1 , λ_2 und λ_3 in $e\text{\AA}^{-5}$ und Elliptizität am BCP ε

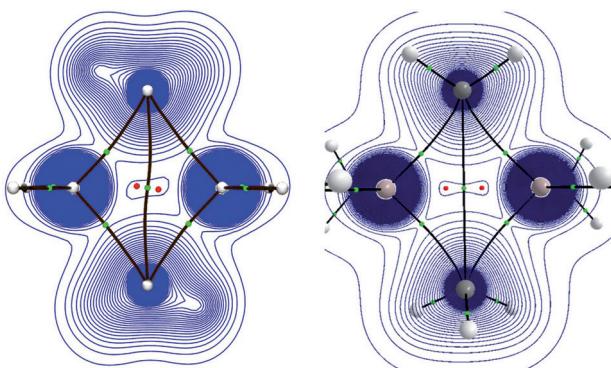


Abbildung 2. Experimentell ermittelte (links) und berechnete (rechts) Elektronendichteverteilung in der $\text{Al}-\text{Al}'-\text{C}(1)-\text{C}(1)'$ -Ebene mit überlagerten Atomwechselwirkungskurven und kritischen Punkten.

überlagert. In dieser Hinsicht lässt sich der Graph gut mit dem von Diboran und anderen Boranen vergleichen.^[27,28]

Es gibt jedoch einen Bindungspfad zwischen den beiden carbanionischen Ringgliedern, der den Al_2C_2 -Ring topologisch in zwei verbundene dreigliedrige AlCC -ringkritische Punkte (RCP) aufweisen. Diese topologische Charakteristik wird auch von quantenchemisch berechneten (MP2/aug-cc-pVTZ) Elektronendichteverteilungen reproduziert^[29] und findet eine Entsprechung in der Topologie der magnetisch induzierten Stromdichte (siehe Abbildung 4 und Erklärungen unten). Es

ist aber anzumerken, dass die Unterschiede zwischen den Elektronendichten am C-C-BCP (Exp. 0.177(2), Ber. 0.250 $e\text{\AA}^{-3}$) und den beiden RCPs (Exp. 0.1765, Ber. 0.245 $e\text{\AA}^{-3}$) sehr gering sind, d.h., die Elektronendichte ist im zentralen Bereich des Al_2C_2 -Rings sehr flach. Diese beinahe Fusion von ring- und bindungskritischen Punkten kommt dem, was als Bindungskatastrophe bezeichnet wird, sehr nahe und stellt eine topologisch instabile Situation dar.^[30] Die Tatsache, dass ein Bindungspfad zwischen den Kohlenstoffatomen auftritt, erinnert an die Situation in elektronenarmen Gerüstverbindungen wie etwa der intermetallischen Verbindung ZnSb .^[31] In dem hier untersuchten Al_2Me_6 ist diese Tatsache wahrscheinlich eine Folge des Überlapps der zwei Carbanionen-Bassins mit jeweils relativ hoher Elektronendichte, während die hoch elektronendefizitären Aluminiumatome nur einen sehr geringen Anteil an Elektronendichte zum zentralen Bereich des Ringes beitragen. Ihre hohe Ladung zieht jedoch die carbanionischen Gruppen an und positioniert sie nahe genug zueinander, um den beschriebenen C-C-Bindungspfad zu verursachen.

Im Vergleich zu den terminalen Al-C-Bindungen sind die verbrückenden Al-C-Bindungen im Al_2Me_6 etwa 0.17 Å länger. Letztere weisen auch signifikant weniger Elektronendichte auf den BCPs (0.28–0.36 $e\text{\AA}^{-3}$) auf als die der terminalen Bindungen (0.53–0.58 $e\text{\AA}^{-3}$). Eine ähnliche Situation tritt bei $\text{Y}(\text{AlEt}_4)_3$ in Bezug auf die Y-Al-Brücke und die terminalen Al-C-Bindungen auf.^[32] Solche niedrigen Werte zusammen mit schwach positiven Laplace-Funktionswerten auf BCPs $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ (Abbildung 3) weisen auf geschlossen-

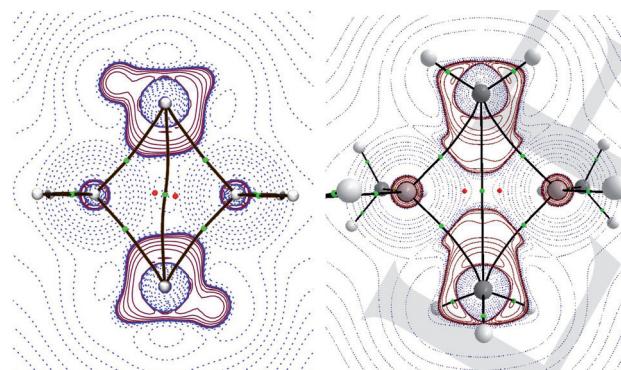


Abbildung 3. Darstellung der Laplace-Funktion der experimentell bestimmten (links) und berechneten (rechts) Elektronendichteverteilung in der $\text{Al}-\text{Al}'-\text{C}(1)-\text{C}(1)'$ -Ebene. Punktige Kurven markieren positive, durchgehogene Kurven negative Werte.

schalige Wechselwirkungen zwischen Al- und C-Atomen hin, d.h. auf deren stark ionische Natur. Aber auch sowohl die Dichte der kinetischen ($G(\mathbf{r}_{\text{BCP}})=0.407$ Hartree \AA^{-3}) als auch die der potentiellen Energie ($V(\mathbf{r}_{\text{BCP}})=-0.483$ Hartree \AA^{-3}) auf den BCPs und die resultierende leicht negative lokale Energiedichte $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})=0.076$ Hartree \AA^{-3} legen einen gewissen partiell kovalenten Charakter der Al-C_b-Bindungen nahe (MP2).^[33]

Ein interessantes Detail der Bindungsverhältnisse betrifft die sehr unterschiedliche Elliptizität der verbrückenden und der terminalen Bindungen. Während die terminalen Bin-

dungen sich wie erwartet verhalten und Elliptizitätswerte von 0.05 und 0.06 zeigen, d.h. annähernd null sind wie für eine σ -artige Bindung erwartet, weisen die verbrückenden Bindungspfade Elliptizitäten von 0.33 und 0.38 auf. Diese Asymmetrie entlang der Bindungspfade führt von der Beteiligung von mehr als zwei Kernatraktoren an der Bindung her und zeigt polare Mehrzentrenbindungen an.

Ring- und Käfigtopologien annihilieren oftmals Bindungspfade und erzeugen ring- oder käfigkritische Punkte. Darüber hinaus sind extrem verlängerte Bindungen nicht notwendigerweise mit einer Konzentration von Elektronendichte im Zentrum der Bindung verbunden.^[34] Daher waren wir an alternativen Eigenschaften zur Charakterisierung der Art der Bindungen in Al_2Me_6 interessiert, die nicht unter solchen Defiziten leiden. Eine homopolare kovalente Al-Al-Bindung im Zentrum des Moleküls würde erwartungsgemäß eine deutliche diamagnetische Antwort auf ein homogenes Magnetfeld senkrecht zu dieser Bindung hervorrufen. Dies ist eine Folge der magnetischen Mobilisierung einer virtuellen Anregung von besetztem σ - in das zugehörige entsprechende virtuelle σ^* -Orbital.^[35] Eine solche diamagnetische Antwort ist umso stärker, je kleiner die Energieunterschiede der beteiligten Orbitale sind. Ethan z.B. unterhält einen magnetisch induzierten Ringstrom von etwa 8 nAT^{-1} rund um sein Symmetriezentrum.

Eine verlängerte kovalente Al-Al-Bindung ließe eine kleinere Orbitalenergielücke erwarten als gewöhnliche C-C-Einfachbindungen. Daher würde man für Al_2Me_6 größer induzierte Ströme erwarten als im Ethan. Ähnliche Bindungssituationen wurden in niedervalenten Siliciumclustern mit verlängerten zentralen Si-Si-2e_{2z}-Bindungen untersucht.^[37] In diesen Fällen wurden diatrop molekulare Gesamtströme von $10\text{--}12 \text{ nAT}^{-1}$ gefunden. Für Al_2Me_6 haben wir einen molekularen Gesamtstrom von 1.5 nAT^{-1} (diatrop) berechnet.^[38] Auf der Grundlage dieses Wertes und des erläuterten magnetischen Kriteriums schließen wir erneut die Hypothese einer zentralen Al-Al-Bindung in Al_2Me_6 aus. Eine Inspektion des Stromlinienplots des induzierten Stromdichtefelds (Abbildung 4) zeigt zwei diatropen Wirbel nahe am verbrückenden C-Atom, die ihren Ursprung weder in der C-H-Bindung haben noch Atom-zentriert sind. Daher schließen wir, dass diese beiden Wirbel (Stagnationspunkte (SP)^[39] in Abbildung 4) Stromsignaturen von 2e_{3z}-Bindungen sind (Al-C-Al). Dies ist in Übereinstimmung mit der obigen AIM-Analyse und findet seine direkte Entsprechung in einer lokalen Ladungsdichtekonzentration, die in den Laplace-Funktionendarstellungen der experimentellen und berechneten Elektronendichte (Abbildung 3) in diesem Bereich des Moleküls zu sehen ist. Die beiden Stromwirbel auf der Al-Al-Verbindungslinie (Abbildung 4) finden ihre Entsprechung im QT-AIM-Bild in den beiden ringkritischen Punkten und einem Bindungspfad zwischen den beiden verbrückenden Kohlenstoffatomen in der berechneten Elektronendichte (Abbildung 3). Auch diese Betrachtungen weisen (wie früher bereits angeregt wurde)^[40] auf eine bisher unerforschte, aber sehr wahrscheinlich bestehende analytische Beziehung zwischen der Topologien der Elektronendichte und der magnetisch induzierten Ringströme hin.

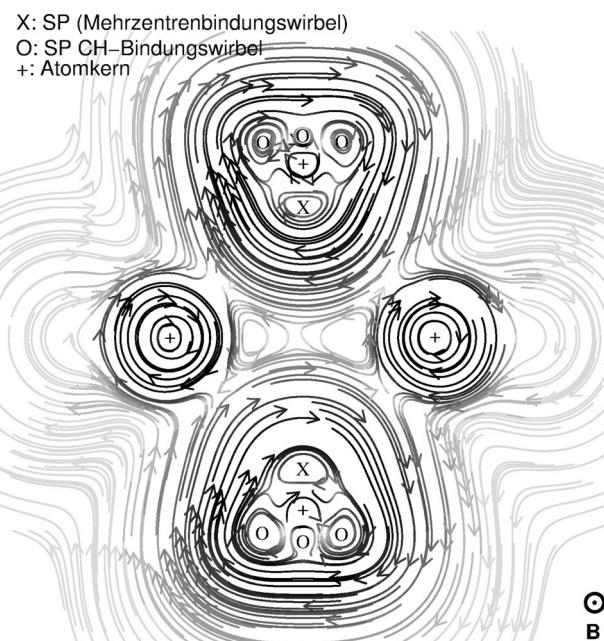


Abbildung 4. Stromliniengraph der magnetisch induzierten Stromdichte^[36] in Al_2Me_6 in der Al-Al'-C(1)-C(1)'-Ebene. Das externe homogene Magnetfeld zeigt aus der Ebene heraus, daher zeigen Bereiche mit lokaler para/diamagnetischer Antwort gegenuhzeigersinnige/uhzeigersinnige Rotation (para/diatrop).

Die Idee, Strukturparameter wie z.B. den großen $C_{\text{term}}\text{-Al-C}_{\text{term}}$ -Winkel als Grundlage zur Herleitung der Hybridisierung zu verwenden, könnte bereits aufgrund von VSEPR-Betrachtungen^[41] verworfen werden; diese finden nun eine verbesserte Grundlage im Bild der Elektronendichte und der Ströme. Die beiden verbrückenden Al-C-Bindungen mit ihren viel geringeren Elektronendichtewerten als die der terminalen benötigen weniger Raum der Koordinationsphäre des Aluminiumatoms (Abbildung 1). Daraus ergibt sich, dass sich im Vergleich zu einer idealen Koordinationsphäre ein kleinerer C-Al-C-Winkel einstellt, der die beiden verbrückenden Bindungen einschließt ($104.52(1)^\circ$), und einen größeren, der die terminalen Bindungen involviert ($123.55(1)^\circ$).

Die hier vorgestellte Elektronendichteuntersuchung gibt ein klares Bild von den Bindungsverhältnissen in Al_2Me_6 als einem Molekül mit stark ionischen Mehrzentrenbindungen. Dieses Bindungsmodell stimmt mit dem berechneten magnetisch induzierten Stromdichtefeld überein. Darin zeigen sich Stromwirbel in der Nähe der CH_3 -Gruppen, die zwei 2e_{3z}-Bindungen zugeordnet werden können, und zwei Stromwirbel entlang der Al-Al-Verbindungslinie, welche mit dem Auftreten eines Bindungspfades zwischen den beiden verbrückenden Kohlenstoffatomen im QTAIM-Bild in Bezug stehen. Vorsicht ist geboten, diesen C-C-Bindungspfad nicht überzuinterpretieren, etwa im Sinne eines Ethanmoleküls mit zwei Elektronenmangel-AlMe₂-Einheiten, die an einer schwachen C-C-Bindung teilhaben. Das Auftreten dieses Merkmals ist wohl durch die Dominanz des großen Elektronendichtebeitrags der Carbanion-Einheiten im Ring in Gegenwart der elektronenarmen Aluminiumatome bedingt. Das Integral der gesamten induzierten Molekülstroms (genauer

dessen Suszeptibilität) beträgt 1.5 nAT^{-1} und ist damit wesentlich geringer als für ein Molekül mit einer zentralen elektronendelokalisierten Al-Al-Bindung zu erwarten wäre, aber es stimmt gut mit dem überein, was man für ein ionisches Aggregat erwartet.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (core facility GED@BI, Mi477/21-1) und der Magnus Ehrnrooth Stiftung gefördert. Wir danken Dr. Yuriy V. Vishevskiy für die Hilfe bei der Datenanalyse mit AIMALL und Dr. Benedikt Waerder für die Präparation der Kapillaren mit Al_2Me_6 .

Stichwörter: Aluminiummethyl · Chemische Bindung · Elektronendichte · Ringströme · Röntgenbeugung · Topologie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13816–13820
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14021–14026

- [1] a) *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium* (Hrsg.: A. J. Downs), Chapman and Hall, London, **1993**; b) M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1; c) F. Ghiotto, C. Pateraki, J. Tanskanen, J. R. Severn, N. Luehmann, A. Kusmin, J. Stellbrink, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Organometallics* **2013**, *32*, 3354–3362.
- [2] G. B. Buckton, W. Odling, *Liebigs Ann. Suppl.* **1866**, *4*, 110.
- [3] a) A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, R. J. F. Berger, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 5755; b) D. Bojer, A. Venugopal, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2611; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2665; c) M. Zimmermann, R. Anwander, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194; d) D. Bojer, A. Venugopal, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6248; e) D. Bojer, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6239; f) G. Occhipinti, C. Meermann, H. M. Dietrich, R. Litlabø, F. Auras, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, V. R. Jensen, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6323; g) A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 51.
- [4] P. H. Lewis, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 986.
- [5] R. Boese, A. J. Downs, T. M. Greene, A. W. Hall, C. A. Morrison, S. Parsons, *Organometallics* **2003**, *22*, 2450–2457.
- [6] a) N. W. Mitzel, C. Lustig, R. J. F. Berger, N. Runeberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2519–2522; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2629–2632; b) N. W. Mitzel, C. Lustig, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 140–147.
- [7] A. Almenningen, S. Halvorsen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 1937.
- [8] R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121.
- [9] S. K. Byram, J. K. Fawcett, S. C. Nyburg, R. J. O'Brien, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 16.
- [10] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2804.
- [11] A. Burawoy, *Nature* **1945**, *155*, 269.
- [12] K. S. Pitzer, H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2204–2209.
- [13] J. C. Huffmann, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 911.
- [14] M. J. S. Dewar, D. B. Patterson, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 544.
- [15] G. S. McGrady, J. F. C. Turner, R. M. Ibberson, M. Prager, *Organometallics* **2000**, *19*, 4398–4401.
- [16] a) Y. S. Hiraoka, M. Mashita, *J. Cryst. Growth* **1994**, *145*, 473; b) G. Y. Hong, X. Y. Cao, D. X. Wang, L. M. Li, G. X. Xu, *Chin. J. Chem.* **1998**, *16*, 209; c) D. Berthomieu, Y. Bacquet, L. Pedocchi, A. Goursot, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7821.
- [17] S. Albert, J. A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 722–725.
- [18] *Tabelle of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (Hrsg.: L. E. Sutton), The Chemical Society, London, **1958**.
- [19] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [20] K. Aarset, Q. Shen, H. Thomassen, A. D. Richardson, K. Hedberg, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1644–1652.
- [21] a) C. Elschenbroich, *Organometallic Chemistry*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**; b) J. House, *Inorganic Chemistry*, Academic Press (Elsevier), Waltham, **2012**, S. 383; c) K.-Y. Akiba, *Organic Main Group Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2011**, S. 82 f.
- [22] a) N. W. Mitzel, U. Losehand, A. Wu, D. Cremer, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4471–4482; b) N. W. Mitzel, K. Vojinović, R. Fröhlich, T. Foerster, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13705–13713; c) W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G. S. McGrady, P. Sirsch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 309–312; d) W. Scherer, V. Herz, A. Brück, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2845–2849; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2897–2902; e) D. Winkelhaus, Y. V. Vishnevskiy, R. J. F. Berger, H.-G. Stammler, B. Neumann, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2086–2095.
- [23] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909–921.
- [24] XD2006 – A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors, A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, **2006**.
- [25] Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit *SHELX-97* (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122) mit einem Teil der Reflexe bis zu einer Auflösung von 0.81 \AA in Differenz-Fourier-Transformationen lokalisiert und mit freien Besetzungsfaktoren verfeinert. Die Besetzungen waren nicht signifikant verschieden von 0.5 und wurden deshalb auf diesem Wert fixiert. Diese Positionen wurden auch in XD2006 verfeinert, allerdings mit einem auf 1.083 \AA fixierten C-H-Abstand. Die *U(iso)*-Werte der Wasserstoffatome wurden auf das Andethalbfache der *U(eq)*-Werte der zugehörigen Kohlenstoffatome fixiert.
- [26] D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, C. A. Morrison, *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, **2013**.
- [27] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**; b) P. L. A. Popelier, *Atoms in Molecules—An Introduction*, Prentice Hall, Englewood, **2000**; c) C. F. Matta, R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [28] R. F. W. Bader, S. G. Anderson, A. J. Duke, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1389–1395.
- [29] Details der Berechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [30] a) L. J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1251–1268; b) L. J. Farrugia, H. M. Senn, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13418–13433; c) J. Henn, D. Leusser, D. Stalke, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2317–2324; d) H. Jacobsen, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1093–1102.
- [31] A. Fischer, E.-W. Scheidt, W. Scherer, D. E. Benson, Y. Wu, D. Eklöf, U. Häussermann, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 224309.
- [32] M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983–3992.
- [33] a) D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* **1984**, *56*, 1259–1281; b) D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627–628; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612–614.
- [34] D. Nied, R. Köppe, W. Klopper, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10264–10265.

- [35] a) E. Steiner, P. W. Fowler, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9553; b) E. Steiner, P. W. Fowler, *Chem. Commun.* **2001**, 2220; c) P. W. Fowler, E. Steiner, L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 719.
- [36] Aus praktischen Gründen benutzen wir die Begriffe „Ströme“ oder „induzierte Ströme“ im Folgenden für das was am exaktesten „magnetisch induziertes elektronisches Wahrscheinlichkeits-Strom-Suszeptibilitäts-Dichte-Vektor-Feld“ zu nennen wäre.
- [37] a) R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10006; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10203; b) K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7936; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8082; c) A. Jana, V. Huch, M. Repisky, R. J. F. Berger, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3514; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3583; d) D. Kratzert, D. Leusser, J. J. Holstein, B. Dittrich, K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4478–4482; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4574–4578.
- [38] DFT-basierte „Magnetic Response Calculations“ unter Benutzung von London-Orbitalen wie sie im Programm GIMIC implementiert sind: a) J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3952; b) H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20500; Details: Hintergrundinformationen.
- [39] Wegen des Stromerhalts lassen sich stromlose Punkte im Raum, genannt Stagnationspunkte (SP), für eine eindeutige topologische Beschreibung des Stromfelds benutzen.
- [40] J. E. Barquera-Lozada, A. Obenhuber, C. Hauf, W. Scherer, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4304–4315.
- [41] R. J. Gillespie, P. A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometries. From Lewis to Electron Densities*, Oxford University Press, New York, **2001**.

Eingegangen am 19. Juni 2015,
veränderte Fassung am 10. August 2015
Online veröffentlicht am 22. September 2015