

Untersuchungen zum Bildungsmechanismus
metalloider Aluminiumcluster und
orientierende Versuche zur Synthese von
Mg(I)-Verbindungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Patrick Henke

aus Biberach an der Riss

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. H. Schnöckel

Korreferent: Prof. Dr. F. Breher

Tag der mündlichen Prüfung: 13.02.09

Meinen Eltern gewidmet.

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2004 bis Februar 2009 unter der Anleitung von Prof. Dr. Hansgeorg Schnöckel. Ihm danke ich herzlich für die interessante Aufgabenstellung, die sehr guten Arbeitsbedingungen, ein ausgezeichnetes Arbeitsklima, für die vielen anregenden und hilfreichen Diskussionen und die sich daraus weiter entwickelten Ideen und Visionen, außerdem für die mir gewährten Freiräume.

Bei Allen ohne die diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre und für die großartige Zeit innerhalb und außerhalb des Institutes möchte ich mich ebenfalls bedanken:

Bei den Sekretärinnen des Arbeitskreis Schnöckel Silvia Soldner und Monika Kayas dafür, dass sie den gesamten Verwaltungspapierkram von uns ferngehalten haben. Bei Frau Kayas bedanke ich mich außerdem für das Korrekturlesen dieser Arbeit und der Publikationen.

Bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wim Klopper für die aufwendigen quantenchemischen Untersuchungen der Al₂-Verbindungen. Insbesondere Tobias Pankewitz für die Durchführung der Rechnungen und die kritischen Diskussionen.

Bei meinen Labor-„Mitbewohnern“ Dr. Jean Vollet, Dr. Jochen Steiner, Dr. Michael Huber und Claudio Schrenk für eine schöne gemeinsame Zeit. Dr. Lukaz Ponikivski und Dr. Rafal Grubba für die Unterstützung auf dem Gebiet der Mg(I) Chemie.

Bei den Mitarbeiter des Arbeitskreis Schnöckel für die freundschaftliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre: u.a. bei Dr. Anna Stößer, Nadja Tröndle, Juliane Novack, Evelyn Wurster, Dr. Taiké Duan, Dr. Gunar Hardiprono, Dr. Marco Neumaier und Dr. Katharina Koch. Außerdem noch für ein super funktionierendes Computernetzwerk: Dr. Gregor Stößer, Dr. Ralf Burgart und Dr. Jens Hartig.

Für viele Hilfreiche Tipps und Anregungen: Dr. Ralf Köppe und PD Dr. Andreas Schnepf.

Bei den Mitarbeitern des Arbeitskreis von PD Dr. Andreas Schnepf für eine meist sehr gute Zusammenarbeit und hilfreiche Diskussionen: Andreas Krake, Andreas Pacher, Christian Schenk.

Bei den Arbeitskreisen von Prof. Himmel, Prof. Veith, Prof. Jutzi, Prof. Mitzel und Prof. Krossing für herrliche aber auch anstrengende Skiseminartage und die zahlreichen interessanten und hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen.

Bei den Kollegen der Arbeitskreise von Prof. F. Breher, Prof. D. Fenske, Prof. A. Powell und Prof. P. Roesky für eine gute Zusammenarbeit.

Bei Petra Smie (ehm. Hauser) und Sibylle Schneider für ihre Unterstützung und eine fantastische Arbeitsatmosphäre.

Vielen Dank auch den festangestellten Mitarbeitern der Anorganischen Chemie: Dieter Müller (Masse), Helga Berberich und Dr. Eberhard Matern (NMR), Sibylle Böcker und Gabi Leichle (Chemikalienausgabe), Kalam Munshi (Glasbläser), Sigrid Maurer und Dr. Ewald Sattler.

Den Mitarbeitern der Werkstatt: Bernd Schucker, Frank Rieß und Werner Kastner für schnelle und kompetente Lösungen technischer Probleme.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Kommilitonen und Assistenten für eine schöne Studienzeit bedanken.

Tom, Alix, Robert, den Ralfs, Kerstin, Simon, Ben, Ulf, Gregor, Nils, den Christophs, Kai, Melle, Susi, Betti, Jochen, Tanja, Claudio, Jens, Natalie, Nicole und den Michaels für eine schöne Zeit und die Freundschaft.

Meinem Bruder für seine Unterstützung, gute Nachbarschaft und ein offenes Ohr zu jeder Zeit.

Meinen Eltern danke ich für die stetige liebevolle Unterstützung, einfach für alles.

Inhaltsverzeichnis

A. Einführung und Grundlagen.....	1
I. Hintergrund und Motivation	1
II. Aufgabenstellung.....	11
III. Apparatives	13
1. Ausweitung der Hochtemperatursynthese auf andere Hauptgruppen- elemente.....	16
2. Synthesepotential der subvalenten Monohalogenidlösungen	17
3. Definition: Metalloide Clusterverbindungen.....	19
4. Stand der Forschung	21
B. Ergebnis und Diskussion	23
I. $K_2[Al(OtBu)]_6$ (12): Ein Hexaalanat vom Wade-Typ oder ein metalloider Cluster? .	23
1. Einleitung	23
2. Ergebnis und Diskussion	27
3. Fazit.....	34
II. $Al_8Br_8(PtBu_2)_6$ (13): Eine ungewöhnliche Clusterverbindung.....	35
1. Einleitung	35
2. Ergebnis und Diskussion (13)	40
3. Bildungsmechanismus für (13).....	42
3.1. <i>Bildung der Verbindung (13) durch mehrmalige Insertion von AlX- Molekülen in eine Al-X-Bindung</i>	<i>42</i>
3.2. <i>Bildung der Verbindung (13) aus intermediär auftretenden radikalischen Spezies</i>	<i>46</i>
4. Quantenchemische Untersuchungen zum Bildungsmechanismus	47

5.	Fazit	49
III.	$Al_4X_nR_{6-n}$ Cluster	50
1.	Einleitung zur Variationsvielfalt von Al_4 / Ga_4 Verbindungen	50
2.	Ergebnis und Diskussion	56
2.1.	<i>Die Verbindung $Al_4(PtBu_2)_6$ (14)</i>	<i>56</i>
2.2.	<i>Die Verbindung $Al_4Br(PtBu_2)_5$ (15)</i>	<i>59</i>
2.3.	<i>Die Verbindung $Al_4Cl(PtBu_2)_5$ (16)</i>	<i>62</i>
3.	Diskussion der Cluster $Al_4X_n(PtBu_2)_{6-n}$	64
3.1.	<i>Vorschläge zum Bildungsmechanismus für die Clusterverbindungen des Typs $Al_4X_n(PtBu_2)_{6-n}$</i>	<i>64</i>
3.2.	<i>Bindungssituation in den Verbindungen des Typs Al_4R_6</i>	<i>65</i>
4.	Fazit	70
IV.	Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden	72
1.	Einleitung	72
2.	Zwei Strukturisomere der Verbindung $Al_2(PtBu_2)_4$: Biradikal- vs. Butterfly-Struktur	81
2.1.	<i>Darstellung von $Al_2(PtBu_2)_4$ (17) mit Butterfly-Struktur</i>	<i>81</i>
2.2.	<i>Darstellung der biradikalischen Verbindung $Al_2(PtBu_2)_4$ (19)</i>	<i>84</i>
2.3.	<i>Überlegungen zur Bildung und Stabilität der isomeren Verbindungen $Al_2(PtBu_2)_4$ (17) und (19)</i>	<i>87</i>
2.4.	<i>Die Al-Al-Bindung in (17), (18) und (19)</i>	<i>94</i>
2.5.	<i>Quantenchemische Untersuchungen an der biradikalischen Spezies $Al_2(PtBu_2)_4$ (19)</i>	<i>96</i>
2.6.	<i>Die Verbindung $Al_4(OtBu)_8$</i>	<i>98</i>
3.	Darstellung und Struktur der Verbindung $(Al_2(OtBu)_4)_2$ (21)	99
4.	Reaktionsvorschläge zur Bildung von $Al_4(OtBu)_8$ (21)	101
5.	Fazit	103

V.	Gibt es metalloide Aluminiumcluster mit dem [PtBu₂]⁻-Liganden?.....	105
1.	Die Verbindung Al ₃ P(PtBu ₂) ₄ Cl ₂ (23)	105
1.1.	Einleitung.....	105
1.2.	Ergebnis und Diskussion	111
1.3.	Überlegungen zum Bildungsmechanismus der Verbindung Al ₃ P(PtBu ₂) ₄ Cl ₂	113
1.4.	Quantenmechanisch unterstützte thermodynamische Betrachtungen.....	115
2.	Fazit.....	125
VI.	Subvalente Magnesiumverbindungen	128
1.	Einleitung	128
2.	MgX Moleküle: Eine Herausforderung an die präparative Chemie.....	133
	<i>EXKURS: Matrixisolation von MgCl und Mg₂Cl₂</i>	135
3.	Erklärungsversuch: Warum sind die Mg-Verbindungen von <i>Green et al.</i> gegenüber der Disproportionierung stabil?.....	137
4.	Ergebnis und Diskussion	140
4.1.	Darstellung von Magnesiummonohalogenidlösungen	140
4.2.	Einfluss des eingesetzten Donorlösemittel und des Halogenids auf die Stabilität und Reaktivität einer metastabilen Magnesiummonohalogenidlösung	142
4.3.	ESR-spektroskopische Untersuchungen an Magnesiummonobromidlösungen	144
5.	Magnesiumhalogenidverbindungen aus MgX-Stammlösungen.....	147
5.1.	MgBr ₂ (THF) ₃ (25) und MgBr ₂ (THF) ₄ (26).....	147
5.2.	Die Verbindung Mg ₂ Br ₄ (NEt ₃) ₂ (27).....	148
6.	Reaktionsprodukte mit MgBr-Lösungen: Umsetzungen mit der Verbindung Li[N(SiMe ₃) ₂].....	150
6.1.	Die Verbindung Mg[N(SiMe ₃) ₂] ₃ Li(THF) (28)	150
6.2.	Li ₂ Mg ₂ O[N(SiMe ₃) ₂] ₄ (29).....	152

6.3. Die Verbindung $\{[Mg[N(SiMe_3)_2]_3]^- \}_2 [C_6H_4(NEt_3)_2]^{2+}$ (31)	156
7. Fazit	159
C. Zusammenfassung und Ausblick	161
D. Nebenprodukte	164
1. Die Verbindungen $[PtBu_2(AlBr_3)_2][C_4H_8PtBu_2]^+$ (32) und $[Li_2Br_3]^-$ $[C_4H_8PtBu_2]^+$ (33)	164
2. Umsetzungen der AlX-Lösungen mit $LiOSiMe_3$	166
3. Die Verbindung $Al(OSiMe_3)_4\{[Li(THF)]_2Br\}$ (36).....	166
3.1. Einleitung.....	166
3.2. Ergebnis und Diskussion	167
4. Fazit	169
E. Experimenteller Teil	171
I. Experimentelles.....	171
1. Allgemeine Arbeitstechnik.....	171
2. Verwendete Ausgangsverbindungen und Lösemittel.....	172
II. Darstellung der Verbindungen	173
1. $K_2[Al(OtBu)]_6$ (12)	173
2. $Al_8Br_8(PtBu_2)_4$ (13).....	173
3. $Al_4(PtBu_2)_6$ (14).....	174
4. $Al_4Br(PtBu_2)_5$ (15)	174
5. $Al_4Cl(PtBu_2)_5$ (16).....	175
6. $Al_2(PtBu_2)_4$ (17) (Butterfly-Struktur).....	175
7. $Al_2(PtBu_2)_4$ (19) (Diradikalische Verbindung)	176
8. $Al_4(OtBu)_8$ (21).....	176
9. $Al_3P(PtBu_2)_4Cl$ (23).....	177

10.	$\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4$ (29)	177
11.	$[\text{Ph}(\text{NEt}_3)_2]^{2+} 2[\text{Mg}(\text{NSiMe}_3)_2]_3^-$ (31)	178
III.	Isolierte Nebenprodukte	179
1.	$\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\text{Li}(\text{THF})$ (28)	179
2.	$[\text{C}_4\text{H}_8(\text{PtBu}_2)_2]^+ [(\text{AlBr}_3)_2\text{PtBu}_2]^-$ (32)	179
3.	$\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_4(\text{Li} \cdot \text{THF})_2\text{Br}$ (36)	180
IV.	Angewendete analytische Methoden	181
1.	Massenspektrometrie	181
2.	NMR-Spektroskopie in Lösung	181
3.	ESR-Spektroskopie	182
4.	Raman-Spektroskopie	182
5.	IR-Spektroskopie	182
V.	Quantenmechanische Methoden	183
1.	Allgemeines	183
2.	Hartree-Fock	183
3.	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	183
4.	Zeitabhängige Störungsrechnung MP2 (nach Møller und Plesset)	184
5.	Geometrieoptimierung und Schwingungsfrequenzen	184
6.	Verwendete Programmpakete	185
VI.	Röntgenstrukturanalyse	186
F.	Kristallstrukturdaten	188
G.	Literaturangaben	200
H.	Abkürzungsverzeichnis	208
I.	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen:	209

J. Anhang.....	210
K. Publikationen	224
L. Lebenslauf.....	225

A. Einführung und Grundlagen

I. Hintergrund und Motivation

In den vergangenen 10 bis 15 Jahren konnte eine Vielzahl an metalloiden¹ Clustern sowohl für Aluminium als auch für Gallium isoliert und charakterisiert werden.^[1-5] Vor allem im Fall des Aluminiums haben sich Amidliganden wie das Hexamethyldisilazid als besonders geeignet erwiesen. Für diesen einzähnigen Liganden $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ sind bislang nur solche metalloiden Clusterspezies von Aluminium und Gallium bekannt, an die das Stickstoffatom ausschließlich terminale, nie jedoch verbrückende Bindungen zu den Metallatomen ausbildet. Als Beispiele für disilazidstabilisierte metalloide Aluminiumcluster seien die Spezies Al_7R_6^- (a) ^[6], $\text{Al}_{12}\text{R}_8^-$ (b) ^[7], $\text{Al}_{14}\text{R}_6^{2-}$ (c) ^[8], $\text{Al}_{69}\text{R}_{18}^{3-}$ ^[9] und der größte bis heute mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Aluminiumcluster $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$ (d) ^[10] genannt (Abbildung 1). Durch Variation des Amidliganden in den Alkylgruppen bzw. Silylgruppen konnten noch eine weitere metalloide Aluminiumcluster Verbindung Al_7R_6 ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$) ^[11] und ein besonders bemerkenswerter $\text{Si}@\text{Al}_{56}\text{R}_{12}$ -Cluster ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}$) erhalten werden. In sämtlichen Fällen weist die Topologie der Aluminiumatome im Cluster auf starke Ähnlichkeit mit der Anordnung im Metall hin.

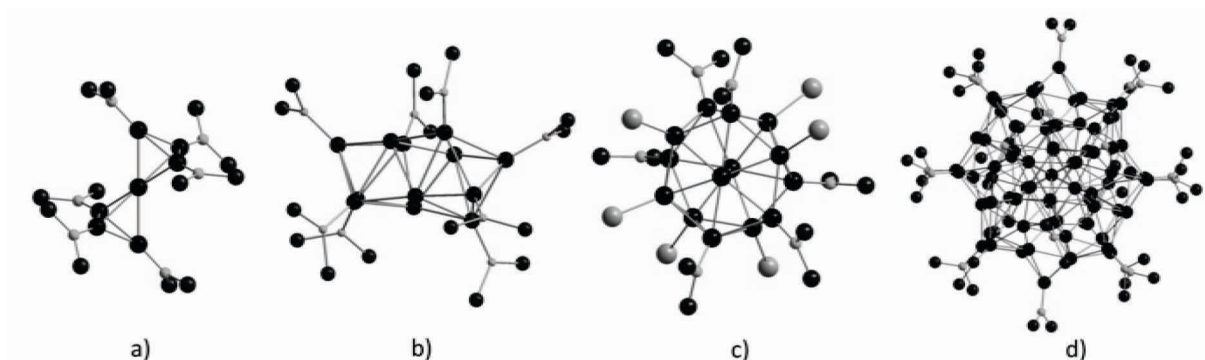


Abbildung 1: Die anionischen metalloiden Aluminiumcluster mit dem Hexamethyldisilazidliganden R: a) Al_7R_6^- ; b) $\text{Al}_{12}\text{R}_8^-$; c) $\text{Al}_{14}\text{R}_6^{2-}$ und d) $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$; $\text{R} = [\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$; Methylgruppen sind der Übersicht halber nicht dargestellt.

Für das Element Gallium gibt es mit dem Amidliganden $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ ebenfalls metalloide Cluster, wie beispielsweise die in Abbildung 2 dargestellten Clusterspezies $[\text{Ga}_{22}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{10}]^{2-}$ (e) ^[12], $[\text{Ga}_{12}(\text{GaBr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2))_{10}\text{Br}_2]^{2-}$ (f) ^[13] und $\text{Ga}_{84}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{20}^{4-}$ (g) ^[14]. Allerdings ist die Anzahl der metalloiden Galliumclusterverbindungen mit diesem Liganden deutlich geringer als im Fall des Aluminiums.

¹ s. „Definition: Metalloide Clusterverbindungen“

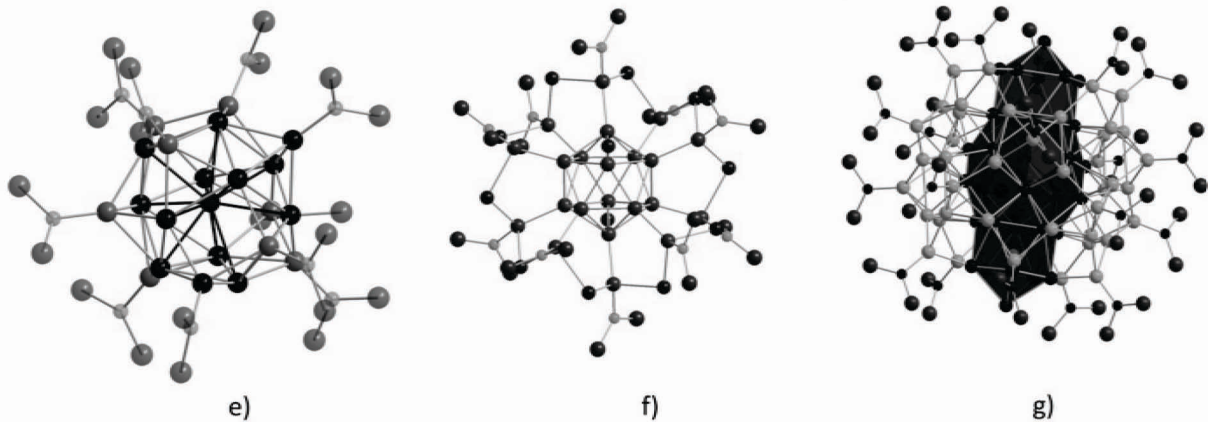


Abbildung 2: Metalloide Galliumcluster mit dem Hexamethyldisilazidliganden R: e) $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}$; f) $[\text{Ga}_{12}(\text{GaBrR})_{10}\text{Br}_2]^{2-}$; g) $\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}^{4-}$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); Methylgruppen sind der Übersicht halber nicht dargestellt.

Erst durch die Einführung eines bis dahin in der Clusterchemie mit Metallmonohalogenidlösungen nicht verwendeten Phosphanidliganden $[\text{PtBu}_2]^-$ gelang es, eine große Anzahl unterschiedlichster Galliumverbindungen zu erhalten. Dieser Phosphanidligand kann sowohl terminal an einen Clusterkern aus Metallatomen als auch an zwei Metallzentren verbrückend binden. Diese ambivalenten Eigenschaften fehlen allen bisher eingesetzten o. g. Ligandensystemen.

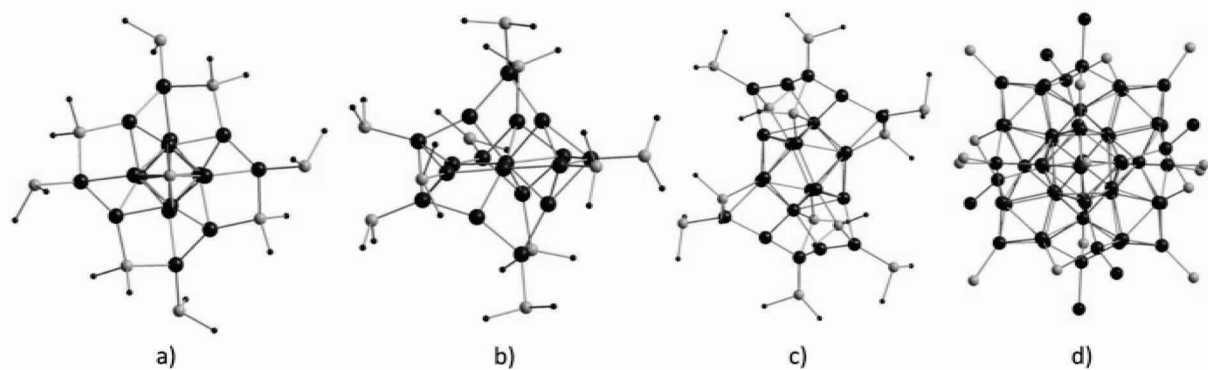


Abbildung 3: Metalloide Galliumcluster mit dem Di-*tert.*-Butylphosphanidliganden R: a) $\text{Ga}_{16}\text{R}_{10}$, b) $\text{Ga}_{18}\text{R}_{10}^{3-}$ und c) $\text{Ga}_{22}\text{R}_{12}$ ohne Methylgruppen, d) $[\text{Ga}_{51}\text{R}_{14}\text{Br}_6]^{4-}$ ($\text{R} = \text{PtBu}_2$). Die *tert.*-Butylgruppen sind der Übersicht halber nicht abgebildet.

Durch diese besonderen Eigenschaften des $[\text{PtBu}_2]^-$ Liganden ist es möglich, Cluster mit $\text{Ga}_n\text{-Topologie}$ der verschiedensten Festkörpermodifikationen des Galliums² in molekularen Verbindungen zu isolieren. Auch an dieser Stelle sollen nur wenige Beispiele genannt werden, wie die Clusterspezies $\text{Ga}_{16}(\text{PtBu}_2)_{10}$ (a) ^[15], $\text{Ga}_{18}(\text{PtBu}_2)_{10}^{3-}$ (b) ^[16], $\text{Ga}_{22}(\text{PtBu}_2)_{12}$ (c) ^[17] und $[\text{Ga}_{51}(\text{PtBu}_2)_{14}\text{Br}_6]^{4-}$ (d) ^[18] (Abbildung 3). Neben diesen metalloiden

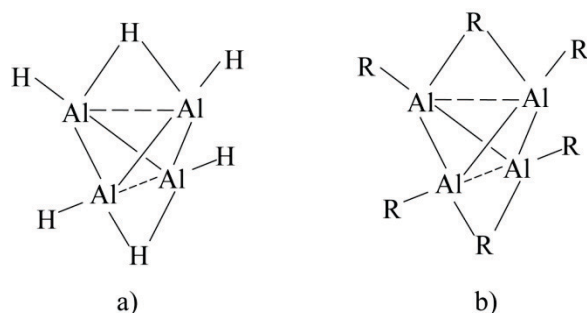
² s. Anhang

Clusterverbindungen mit einer formalen mittleren Oxidationsstufe von $\leq +I$ der Metallatome können sehr häufig auch Oxidationsprodukte³ mit einer mittleren Oxidationsstufe zwischen $+I$ und $+II$ isoliert werden, z. B. die Spezies $\text{Ga}_3(\text{PtBu}_2)_5$ und $\text{Ga}_6(\text{PiPr}_2)_{10}$, die aus den entsprechenden Reaktionen mit Galliummonohalogenidlösungen und dem LiPR_2 -Reagenz ($\text{R} = t\text{Bu}, i\text{Pr}$) isoliert werden konnten.^[19]

Trotz dieser Strukturvielfalt der metalloiden Galliumcluster waren Dialkylphosphanidliganden bisher in der Chemie mit Aluminiummonohalogenidlösungen nicht eingesetzt worden. Daher stellte sich die Frage, ob man ebenfalls metalloide Aluminiumcluster mit dem Di-*tert.*-Butylphosphanidliganden darstellen kann, und außerdem, ob ungewöhnliche subvalente Aluminiumverbindungen mit einer Oxidationsstufe zwischen $+I$ und $+II$ auf diese Weise stabilisiert werden können. Hierzu werden in dieser Arbeit experimentelle Ergebnisse vorgestellt, und außerdem wird mit quantenmechanisch unterstützten thermodynamischen Rechnungen gezeigt, warum die Bildung metalloider Aluminiumcluster mit Phosphanidsubstituenten im Gegensatz zu den Clustern mit einer mittleren Oxidationsstufe der Aluminiumatome zwischen $+I$ und $+II$ nicht bevorzugt ist. Solche subvalenten Aluminiumverbindungen bilden einen Schwerpunkt dieser Arbeit:

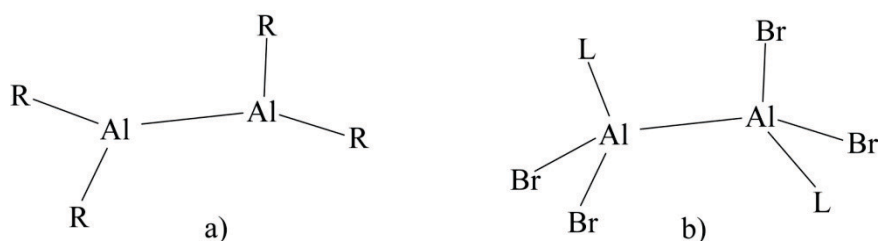
Die mittlere Oxidationsstufe der Aluminiumatome der präparativ nicht zugänglichen molekularen Verbindung Al_4H_6 (**1**) beträgt $+1,5$. Mit Hilfe der Massenspektrometrie und Photoelektronenspektroskopie konnten jedoch das Al_4H_6^- Anion und die neutrale Al_4H_6 -Spezies kürzlich nachgewiesen werden. Die neutrale Al_4H_6 -Spezies zeichnet sich durch einen überraschend großen HOMO-LUMO-Abstand und somit eine hohe Stabilität aus.^[20, 21] Die vier Aluminiumatome sind nach quantenchemischen Untersuchungen tetraedrisch angeordnet. Jedes der Aluminiumatome trägt demnach ein terminal gebundenes Wasserstoffatom. Außerdem binden zwei Wasserstoffatome verbrückend über zwei Kanten des Aluminiumtetraeders. Der Di-*tert.*-Butylphosphanidligand sollte sich aufgrund der oben genannten Eigenschaften ebenfalls dazu eignen, eine entsprechende Verbindung mit der ungewöhnlichen Oxidationsstufe $+1,5$ zu isolieren. (Schema 1)

³ Oxidationsprodukte sind in diesem Fall alle Verbindungen, die eine höhere formale mittlere Oxidationsstufe als die Ausgangsverbindung, also die Metallmonohalogenide haben.



Schema 1: a) Die mit Hilfe von DFT-Methoden berechnete Struktur der Al₄H₆-Spezies (1). b) Erwartete Struktur für die Verbindung Al₄(PtBu₂)₆ (14).

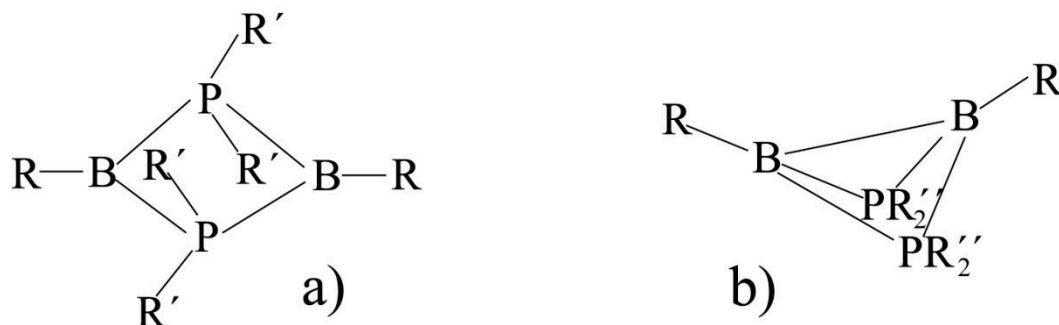
Aufgrund der Überlegungen zu den Al₄R₆-Spezies sind auch isomere Al₂R₄-Moleküle denkbar. Allerdings gab es bisher beispielsweise nur Verbindungen mit klassischen 2e2z-Bindungen wie z. B. die molekulare R₂Al-AlR₂-Spezies (R = CH(SiMe₃)₂)^[22] (Schema 2a), die von *Uhl* vor 20 Jahren vorgestellt wurde. Diese Verbindung sorgte als erstes Beispiel für eine molekulare Spezies mit Aluminium-Aluminium-Bindung für Aufsehen. Nicht weniger bemerkenswert waren die kurz darauf aus donorstabilisierten AlX-Lösungen isolierten lewisdonorstabilisierten Halogenidverbindungen X₂LAl-AlX₂ (X = Cl, Br; L = Anisol; Schema 2b).^[23] Diese Beispiele gelten heute als Meilensteine der subvalenten Chemie der 13. Gruppe.



Schema 2: a) Die erste molekulare Verbindung mit einer Aluminium-Aluminium-Bindung Al₂[CH(SiMe₃)₂]₄ (2) b) Lewisdonorstabilisiertes Aluminiumhalogenid mit Aluminium-Aluminium-Bindung (L = Anisol).

Da in der Borchemie neben den analogen R₂B-BR₂-Spezies in jüngster Zeit mit Phosphanidliganden ungewöhnliche Isomere der Verbindung R₂B₂(μ-PR'₂)₂, wie z. B. die biradikalische Spezies (tBuB)₂(μ-*Pi*Pr₂)₂ (3) (Schema 3b) oder die Butterflyverbindung (PhB)₂(μ-PR'₂)₂ (4) (R' = 2,3,4,5-Tetramethylbenzol) vorgestellt wurden, sollte man mit diesen verbrückend bindenden Liganden auch entsprechende Aluminiumverbindungen darstellen können.^[24, 25] In den B₂(μ-PR₂)₂R'₂-Verbindungen von *Bertrand* bestimmt der organische Rest, der an das Bor gebunden ist, und auch die organischen Substituenten an den Phosphoratomen die Struktur der jeweiligen Verbindung. Auf diese Weise kann man

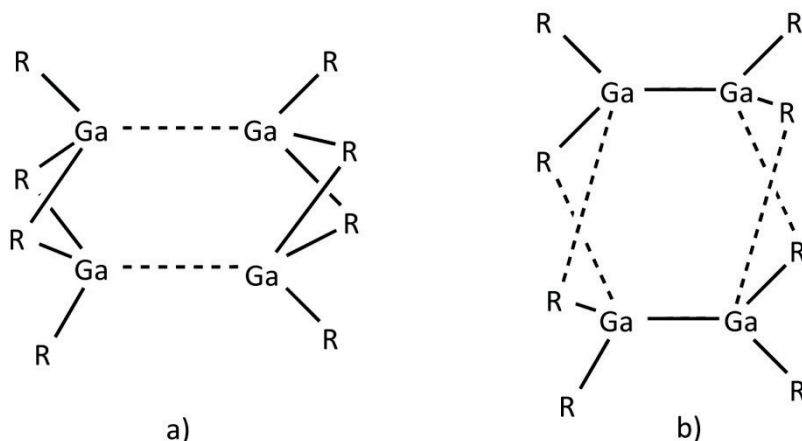
zum Einen eine Struktur mit einem biradikaloiden Grundzustand erhalten. Hier sind die Boratome und die verbrückenden Phosphoratome in einem planaren viergliedrigen Ring angeordnet (Schema 3a). Zum Anderen erhält man mit einem anderen organischen Rest Moleküle mit Butterflystruktur, in der die Boratome über eine Bor-Bor-Bindung verbunden sind (Schema 3b).



Schema 3: a) Biradikaloide Borverbindung $R_2B_2(PR'_2)_2$. (3) ($R = tBu$, $R' = iPr$). b) Butterflyverbindung $R_2B_2(PR''_2)_2$. (4) ($R = Ph$, tBu , $R'' = Ph$, 2,3,4,5-Tetramethylbezol) mit einer Bor-Bor-Bindung.

Nach diesen und vielfältigen neuen Untersuchungen im Bereich der subvalenten Verbindungen des Typs $B_2(PR'_2)R_2$ ^[26] erscheinen Butterflystrukturen und vor allem biradikaloide bzw. biradikalische Verbindungen des Aluminiums vor allem deshalb von Interesse, weil sie Zwischenstufen auf dem Weg zu einer Metall-Metall- σ -Bindung darstellen und damit wegweisend für das Verständnis der Bindungsmechanismen von metalloiden Clustern sind. Um einen solchen Mechanismus zu verstehen ist es notwendig, mehrere verschiedene Verbindungen zu isolieren, die auch andere verbrückende Liganden enthalten, wie z. B. Chalkogenidverbindungen des Typs ER (z. B. $[OtBu]^-$). Solche Ligandensysteme sollten also zu einer Stabilisierung von Verbindungen führen, bei denen eine σ -Bindung zwischen den Elementen der 13. Gruppe auf diese Weise überbrückt wird. Desweiteren sollten mit entsprechenden verbrückend bindenden Liganden auch Verbindungen zu stabilisieren sein, die in einem diradikalischen / diradikaloiden Grundzustand vorliegen, d. h. eine klassische Bindungssituation mit einer σ -Bindung zwischen den Elementen der 13. Gruppe stünde in Konkurrenz zu den starken Brückenbindungen, wodurch die M-M-Bindung u. U. geschwächt (biradikaloid) und dann möglicherweise sogar homolytisch (biradikalisch) gespalten wäre. Der Oxoligand $[OtBu]^-$ scheint diese Voraussetzungen zu erfüllen: Statt der klassischen R_2Ga - GaR_2 -Spezies ($R = OtBu$) wird eine dimere Verbindung $Ga_4(OtBu)_8$ beobachtet ^[27], in der zwei Struktur motive auftauchen (s. Schema 4):

1. Zwei normalvalente $R_2Ga-GaR_2$ -Einheiten und
2. zweimal das Butterflymotiv (hier allerdings ohne σ -Bindung zwischen den Galliumatomen).



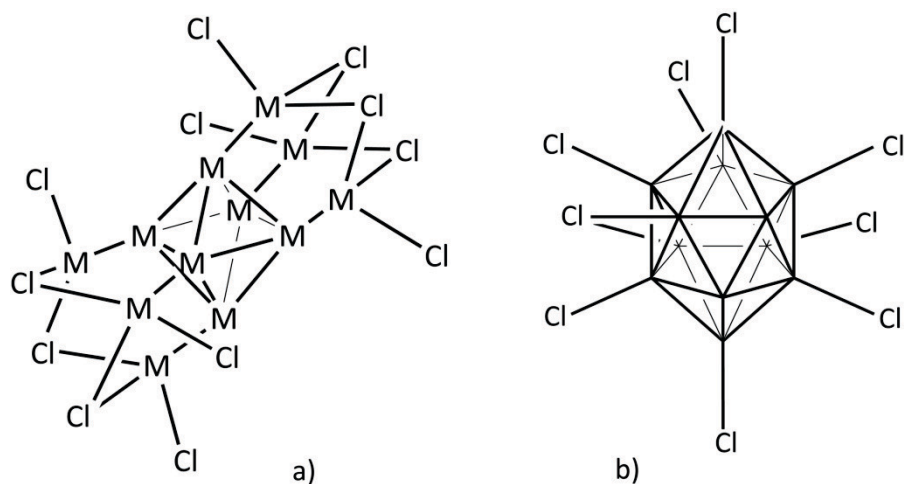
Schema 4: Das Butterfly- (a) und das normalvalente Ga_2R_4 (b) Strukturmotiv.

Da der $[OtBu]^-$ Ligand außer für die Verbindung Ga_4R_8 keine weitere Anwendung in der subvalenten Chemie mit Aluminium und Gallium gefunden hatte, sollte in dieser Arbeit untersucht werden, ob in der subvalenten Aluminiumchemie ebenfalls Verbindungen existieren, die o. g. „gemischte“ Struktur motive aufweisen. Außerdem sollte der Frage nachgegangen werden, ob es mit diesen Pseudohalogenidliganden möglich ist, Clustersysteme zu stabilisieren, wie sie auch bei den metalloiden Aluminiumhalogenidclustern gefunden werden. Als Beispiele seien an dieser Stelle auch die donorstabilisierten Monohalogenide $(AlXL)_4$ ($X = Br, I; L = NEt_3, PEt_3$)^[23, 28, 29] mit planaren Al_4 -Einheiten und die durch Substitution der Halogenidfunktion mit verschiedenen Ligandensystemen abgefangenen tetraedrischen Verbindungen des Typs $(AlR)_4$ ($R = NDipp(SiMe_3)$ ^[30], $Si(SiMe_3)_3$ ^[31], $Si(tBu)_3$ ^[32], Cp^* ^[33], Cp^{Me4} ^[34]) genannt.

Neben den zahlreichen o. g. tetraedrischen Verbindungen des Aluminiums und Galliums gibt es nur wenige kristalline neutrale tetraedrische Spezies des Bors vom Typ $(BR)_4$, wie z. B. die Verbindungen B_4tBu_4 ^[35] und $B_4(tmp)_4$ ($tmp = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidid).^[36] Offensichtlich sind für Verbindungen der 13. Gruppe mit nur vier Atomen im Gerüst die neutralen Verbindungen stabiler als die unbekanntes *closo*-Spezies $[B_4R_4]^{2-}$. Mit steigender Anzahl der Atome im Gerüst der Verbindungen $[M_nR_n]^{2-}$ ($n \geq 6$) kann man jedoch im Fall der niedervalenten Verbindungen des Bors die strukturelle Anordnung der Atome im Gerüst mit Hilfe der Wade-Regeln zuverlässig vorhersagen.^[37] Da sich die Wade-Regeln auch auf viele

Verbindungen der Übergangsmetalle erfolgreich anwenden lassen, ist es umso erstaunlicher, dass man unter den schwereren Homologen des Bors, den subvalenten Aluminium- und Galliumverbindungen, nach entsprechenden Verbindungen fast vergeblich sucht, d. h. es gibt sehr wenige Beispiele, deren Struktur mit Hilfe dieser Elektronenabzählregel vorhergesagt werden kann:

In der bislang einzigen „echten“ *closo*-Verbindung des Aluminiums, der $[\text{Al}_{12}(\text{iBu})_{12}]^{2-}$ -Spezies, liegt in der Kristallstruktur, wie mit Hilfe der Wade-Regeln vorhergesagt, ein Al_{12} -Metallatomgerüst in Form eines Ikosaeders vor.^[38] Ein weiteres Beispiel, das radikalische $[\text{Al}_6(\text{tBu})_6]^-$ -Anion, konnte mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[39] Die Aluminiumatome ordnen sich darin nach DFT-Rechnungen bedingt durch einen Jahn-Teller-Effekt zwar in einem verzerrten Al_6 -Oktaeder an, jedoch ist die Verbindung aufgrund der ungeraden Elektronenzahl auch kein echter Wade-Fall. Auch für das Element Gallium kann man zwei Beispiele für „wadeartige“ Verbindungen finden. Die erste Verbindung ist das Hexagallanat $[\text{Ga}_6(\text{SiMe}_3)_4(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2-}$ (**5**);^[40] die Anzahl der Gerüstelektronen und auch die Anordnung der Gerüstatome in einem Oktaeder sind eindeutig mit den Wade-Regeln vereinbar. Die zweite Spezies, eine $[\text{Ga}_8\text{R}_8]^{2-}$ -Verbindung (R = Fluorenyl), kann zwar formal als ein *closo*-Cluster des Galliums beschrieben werden, jedoch spricht die Anordnung der Galliumatome im Metallatomgerüst in Form eines tetragonalen Antiprismas anstelle eines erwarteten Dodecaeders mehr für einen metalloiden Fall.^[41] Es stellt sich somit die Frage, warum für die schweren Homologen der 13. Gruppe so selten Strukturen ausgebildet werden, die den subvalenten Verbindungen des Bors entsprechen. Inspiriert durch die Ergebnisse, die man beim Abbau der bekannten Clusterverbindung $[\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_6]^-$ ^[42] mit Chlor zu der oktaedrischen $[\text{Ga}_6(\text{GaXR})_6]^-$ -Spezies (R = $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) in der Gasphase beobachten kann^[43], wurden mit Hilfe von DFT-Rechnungen die Verbindungen $\text{M}_{12}\text{Cl}_{12}$ und $[\text{M}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ (M = B, Al, Ga) untersucht (Schema 5).^[44] Dabei wurden für alle Verbindungen die Energiewerte für die strukturelle Anordnung der Atome für einen Wade-Fall (ikosaedrisch) und für die metalloiden oktaedrischen Spezies berechnet und miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass für das Element Bor der Wade-Fall, also die ikosaedrische Geometrie, sowohl für die neutrale als auch für die zweifach negativ geladene Spezies deutlich gegenüber der metalloiden Form bevorzugt ist (neutral: 600 bzw. geladen: 918 kJ mol⁻¹).



Schema 5: a) Anordnung eines metalloiden Clusters $[M_{12}X_{12}]^{0/2-}$; b) Iksaederische Anordnung der Metallatome nach den Wade-Regeln in einem Cluster vom Typ $[M_{12}X_{12}]^{0/2-}$.

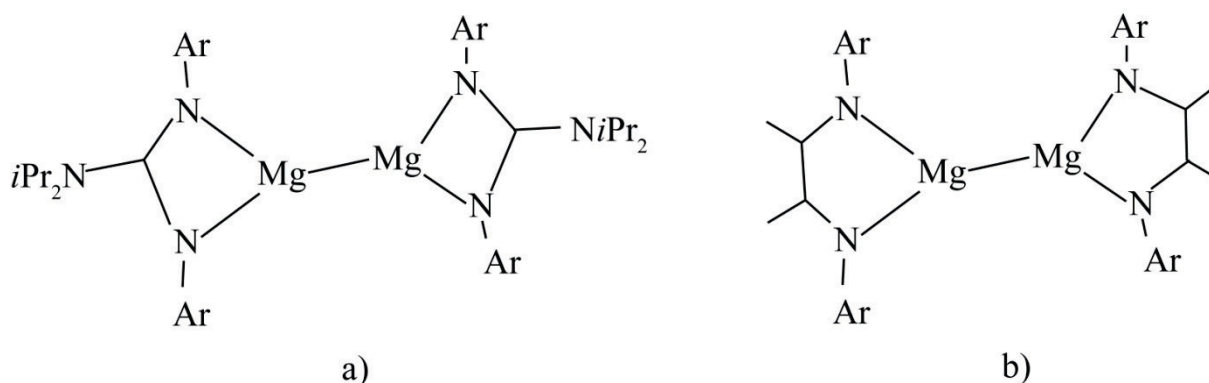
Für das Element Gallium ist hingegen immer der metalloide Zustand energetisch bevorzugt⁴ (neutral: 208 bzw. geladen: 90 kJ mol⁻¹). Im Fall des Aluminiums liegen beide Formen energetisch relativ nahe zusammen. So ist die metalloide Form für die neutrale Spezies um 65 kJ mol⁻¹ energetisch günstiger, während das Dianion mit der „Wade-Struktur“ um 76 kJ mol⁻¹ stabiler ist. Die quantenchemischen Rechnungen geben also die experimentell beobachteten Trends gut wieder: Beispielsweise bilden sich aus donorarmen THF-stabilisierten Aluminiummonohalogenidlösungen die metalloiden Clusterspezies $Al_{22}X_{20} \cdot 12 \text{ THF}$ (X = Cl, Br).^[45, 46] Da also die geladenen Aluminiumspezies des Typs $Al_nX_n^{2-}$ nach quantenchemischen Untersuchungen auch in einer „wadeartigen“ Struktur vorliegen können, stellte sich die Frage, ob man entsprechende Verbindungen, z. B. mit Pseudohalogenidliganden wie beispielsweise dem $[OtBu]^-$ Liganden darstellen kann. Diese Problematik wird im Abschnitt „ $K_2[Al(OtBu)]_6$ (**12**): Ein Hexaalanat vom Wade-Typ oder ein metalloider Cluster?“ (S. 23) behandelt.

Die im ersten Teil der Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur Bedeutung von AlR_2 -Radikalen, d. h. ihrer Bildung und ihres Einflusses auf die Knüpfung von Al-Al-Bindungen, soll im letzten Teil dieser Arbeit im Kapitel „Subvalente Magnesiumverbindungen“ (S. 128) den analogen Ergebnissen mit MgR-Radikalen gegenüber gestellt werden. Da Magnesium mit der Oxidationsstufe +I isoelektronisch zu Aluminium mit der Oxidationsstufe +II ist, kam außerdem die Frage auf, ob man o. g. Ligandensysteme, wie sie in den letzten zwei Dekaden

⁴ Die verbrückenden Chloratome in den metalloiden Aluminium- und Galliumspezies bedingen einen deutlichen Energiegewinn zugunsten dieser Spezies.

zur Stabilisierung von Al^{II} -Verbindungen zum Einsatz gekommen sind, auch zur Stabilisierung der subvalenten Magnesiumverbindungen einsetzen kann. Seit kurzer Zeit sind die ersten zwei Vertreter für molekulare Verbindungen mit einer Magnesium-Magnesium-Bindung bekannt:^[47]

Diese Mg_2R_2 -Verbindungen werden dargestellt, indem man die RMgI -Spezies (R = chelatisierender Diamidligand, wie z. B. $\text{Priso} = [(\text{NAr})_2\text{CNiPr}]$ (Schema 6a); $\text{Nacnac} = [(\text{NAr})_2(\text{CMe})_2]$ (Schema 6b); $\text{Ar} = 2,6\text{-Di-iso.}-\text{propylphenyl}$)^[48] mit Kalium reduziert. Beide in Schema 6 wiedergegebene Verbindungen sind gegenüber der Disproportionierung überraschenderweise sehr temperaturbeständig (bis ca. 200°C).



Schema 6: Die ersten beiden chelatstabilisierten Magnesiumverbindungen mit einer Magnesium-Magnesium-Bindung: a) $\text{Mg}_2[(\text{NAr})_2\text{CNiPr}]_2$ (8) und b) $\text{Mg}_2[(\text{NAr})_2(\text{CMe})_2]_2$ (7) ($\text{Ar} = 2,6\text{-Di-iso.}-\text{propylphenyl}$).

Da die chelatisierenden Liganden die Magnesium-Magnesium-Bindung auf Grund der zu beobachtenden fehlenden Labilität (d. h. auch des fehlenden Disproportionierungsverhaltens zu elementarem Magnesium und der MgR_2 -Spezies) offensichtlich stark abschirmen, sollte man hier von einer „versteckten“ Metall-Metall-Bindung sprechen.⁵

Um zu reaktiven subvalenten Magnesiumverbindungen zu gelangen, mit denen z. B. auch eine Folgechemie zu metalloiden Magnesiumclustern gelingt, müssen jedoch andere Liganden, wie z. B. die in den oben diskutierten Verbindungen (z. B. $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$, $[\text{Cp}^*]$ oder $[\text{PtBu}_2]^-$) eingesetzt werden, die sich schon bei der Darstellung der metalloiden Aluminium- und Galliumcluster bewährt haben. Voraussetzung für die Synthese solcher MgR - oder Mg_2R_2 -Verbindungen mit nichtchelatisierenden Liganden ist die Synthese von z. B. metastabilen Magnesiummonohalogenidlösungen in Analogie zu der in dieser Arbeit

⁵ Die überraschende Temperaturbeständigkeit ist ein Hinweis darauf, dass die Mg_2^{2+} -Einheit sehr stark an dieses „Versteck“ gebunden ist.

genutzten Darstellung von Lösungen aus donorstabilisierten metastabilen Aluminiummonohalogeniden. Da die Zersetzung von MgX_2 -Molekülen zu MgX -Spezies jedoch Temperaturen von über 2000 °C erfordert,^[49] wurde eine Methode entwickelt, bei der durch Reaktion mit gasförmigem Halogenwasserstoffgas und festem MgB_2 bei ca. 800 °C als überwiegende Gasphasenspezies MgX entsteht. Dieses Verfahren ist notwendig, da eine direkte Reaktion von flüssigem Magnesium mit HX -Gas thermodynamisch bedingt immer zu der gasförmigen Spezies MgX_2 führt, d. h. die stark endotherme Reaktion zu Magnesiummonohalogenid ist bei den benötigten hohen Reaktionstemperaturen nicht möglich, weil Magnesium dann gasförmig vorliegt und somit kein Entropiegewinn für eine günstige Gleichgewichtseinstellung erzielt werden kann ($\text{Mg}_{(g)} + \text{MgX}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{MgX}_{(s)}$).

Diese auf thermodynamischen Überlegungen basierende Darstellungsmethode von MgCl -Molekülen über die Verbindung MgB_2 wurde zunächst mit Hilfe der Matrixisolationmethode und der spektroskopischen Detektion von Mg_2Cl_2 -Molekülen experimentell verifiziert.^[50] In der vorliegenden Arbeit gelang es dann, das Verfahren in den 100 mg Maßstab zu übertragen und mit Hilfe der Kokondensationstechnik metastabile Magnesiummonohalogenidlösungen darzustellen und die MgR -Spezies nachzuweisen. Auf diese orientierenden Untersuchungen wird im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit eingegangen. Mit Hilfe dieser Lösungen sollte man nicht nur Mg_2R_2 -Verbindungen (R = einzählige Ligandensysteme) sondern auch größere Mg_nR_m -Verbindungen ($n \gg m$) als metastabile Cluster erhalten können. Theoretische Untersuchungen haben sogar gezeigt, dass zumindest die Oligomerisierung von Mg_2Cl_2 -Einheiten einen sehr großen Energiegewinn mit sich bringt. Somit scheint auf diese Weise die Darstellung eines Festkörpers bestehend aus Mg_2Cl_2 -Einheiten, also von festem MgCl , keine Utopie mehr zu sein.^[51]

II. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, mit den verbrückenden Liganden $[\text{PtBu}_2]^-$ und $[\text{OtBu}]^-$ neuartige Verbindungen des Aluminiums darzustellen. Quantenchemische Rechnungen an Modellverbindungen an Stelle der experimentell charakterisierten Verbindungen sollten unterstützend zum Verständnis der Bildung und der Eigenschaften dieser Verbindungen beitragen. Um einen Einblick in den Bildungsmechanismus der Element-Element- σ -Bindung zu erhalten, war es ein erstes Ziel, mit den o. g. verbrückenden Liganden biradikaloide bzw. biradikalische subvalente Aluminiumverbindungen darzustellen. Solche Verbindungen stellen Zwischenstufen dar, die bei der Ausbildung von σ -Bindungen auftreten. Sie sind somit Momentaufnahmen bei der Entstehung dieser Bindungen.

Ein weiteres Ziel war es, den Einfluss von Ligandensystemen auf die Bildung verschiedener metalloider Clusterspezies zu erkennen. Dazu sollten mit Hilfe von quantenmechanisch unterstützten thermodynamischen Rechnungen Erkenntnisse gewonnen werden, um den Grund dafür zu finden, warum man beispielsweise mit dem $[\text{PtBu}_2]^-$ -Liganden und Galliummonohalogenidlösungen metalloide Cluster erhalten und isolieren kann, jedoch bisher mit Aluminiummonohalogenidlösungen und diesem Liganden ausschließlich Verbindungen isoliert werden konnten, in denen die Aluminiumatome eine formale mittlere Oxidationsstufe von $\geq +I$ aufweisen.

Eine weitere Aufgabenstellung entwickelte sich aus den Ergebnissen im ersten Teil der Arbeit. So stellte sich die Frage, ob Magnesiummonohalogenide, die isoelektronisch zu den zweiwertigen Verbindungen des Aluminiums sind, als gasförmige Hochtemperaturspezies überhaupt darstellbar sind, und ob sich gegebenenfalls aus positiven Erkenntnissen ein Syntheszugang mit Hilfe der Kokondensationstechnik erschließen ließe. Durch erste Versuche mit diesen metastabilen Magnesiummonohalogenidlösungen sollten Erkenntnisse zu den Eigenschaften und der Reaktivität dieser Lösungen erhalten werden, um daraus das denkbare Synthesepotential als Schlüssel für eine neuartige Chemie magnesiumreicher Verbindungen (z. B. metalloider Magnesiumcluster) aufzuzeigen.

Anmerkung:

In dieser Arbeit werden häufig die Begriffe „nackte“ Metallatome oder auch z. B. der Begriff „nackte“ Phosphoratome benutzt. Dabei dient die Bezeichnung „nackt“ nur zur Verdeutlichung der besonderen Koordinations- und Bindungsverhältnisse, wobei einerseits die Metallatome ausschließlich Metall-Metall-Kontakte aufweisen z. B. in metalloiden Clustern, und wobei andererseits in Verbindungen mit z. B. „nackten“ Phosphoratomen ausschließlich Phosphor-Metall-Bindungen vorliegen. Es ist also nicht von isolierten Atomen die Rede, wie z. B. von Atomen in der Gasphase.

Außerdem werden die organischen Reste, von denen die (metalloiden) Cluster sterisch und teilweise elektronisch abgeschirmt werden, im Folgenden häufig als „Liganden“ oder „Substituenten“ bezeichnet. Die Definition aus der Komplexchemie, in der die Liganden stets an ein zentrales Metallatom koordinieren müssen, wird hier ausgeweitet, da in den beschriebenen Fällen die organischen Reste an einen Clusterkern, bestehend aus mehreren Metallatomen, gebunden sind und diesen umhüllen.

III. Apparatives

Der Aufbau der für die hier beschriebenen Synthesen verwendeten Apparatur entspricht im Wesentlichen demjenigen, mit dem zum ersten Mal die Darstellung von donorstabilisiertem Aluminiummonochlorid gelang.^[52] Seit diesen ersten erfolgreichen Kokondensationsversuchen von *M. Tacke* und *H. Schnöckel* im Jahre 1989 wurde die Anlage jedoch ständig weiterentwickelt. Der momentane Aufbau wird im Folgenden beschrieben: Ein Graphitreaktor ist das zentrale Element, in dem auf mehreren Böden geschmolzenes Metall (Al, Ga) vorliegt, das während der Darstellung der Metallmonohalogenide (MX) kontinuierlich von Halogenwasserstoffgas (HX) überströmt wird. Der Reaktor wird dabei mit Hilfe einer Widerstandsheizung aus einer Wolframdrahtspule erhitzt. Damit können Temperaturen von bis zu 1200 K erreicht werden. Alternativ steht noch eine zweite Anlage zur Verfügung, in der man den Reaktor mit Hilfe einer Induktionsspule auf Temperaturen bis zu 2000 K aufheizen kann. Der Reaktor ist von einem Strahlungsschutzschild aus Tantal und einer wassergekühlten Kupferabschirmung umgeben. Beide Schilde dienen dazu, die Abgabe von Hitze durch Wärmestrahlung an die übrige Apparatur zu minimieren, um eine möglichst hohe Reaktionstemperatur zu erzielen und möglichst wenig Wärme durch Kühlung (s. u.) „vernichten“ zu müssen. (s. Abbildung 4)

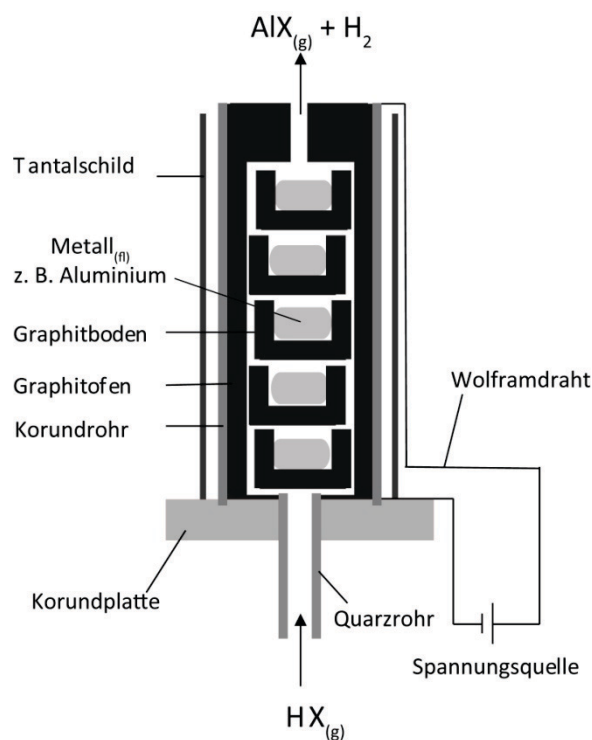


Abbildung 4: Schema des Reaktors zur Erzeugung von gasförmigen Metallmonohalogeniden, z. B. der molekularen AlCl-Spezies.

A. Einführung und Grundlagen

Der Reaktor befindet sich im Zentrum einer Glocke aus Edelstahl. Diese Glocke hat ungefähr ein Volumen von 30 L, in der mit Hilfe einer Öldrehschieberpumpe und einer Öldiffusionspumpe zunächst ein Druck von ca. 10^{-6} mbar eingestellt wird. (s. Abbildung 5)

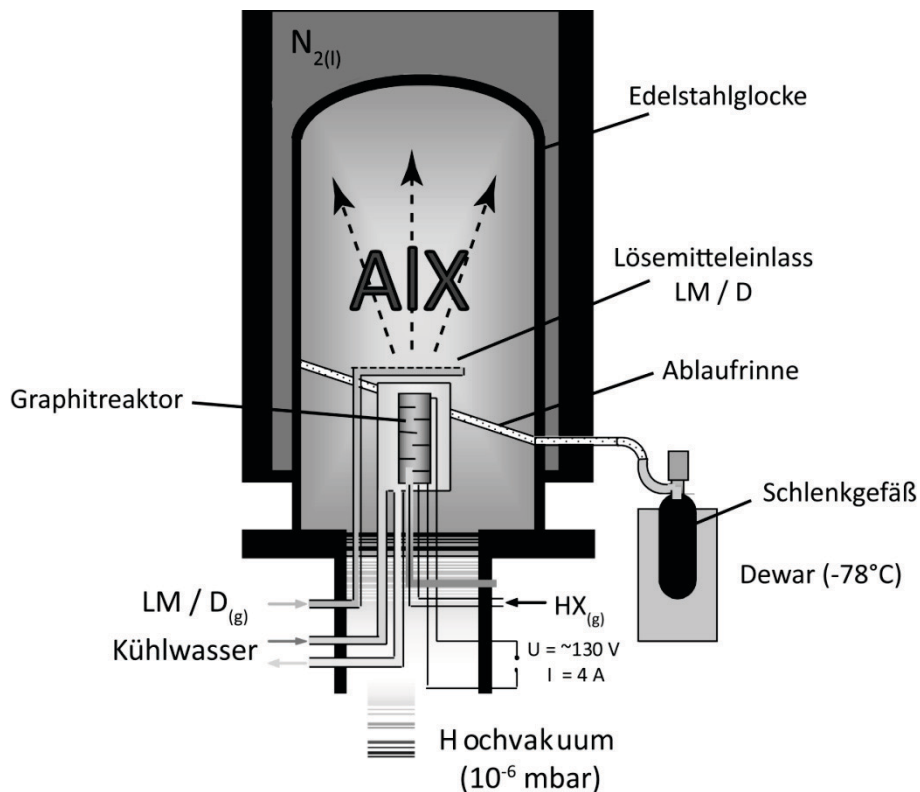


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Synthese von solvatisierten metastabilen Metallmonohalogeniden, z. B. Aluminiummonochlorid gelöst in einem Gemisch aus Toluol und Diethylether (Verhältnis: 3:1).

Nach Ausheizen des Reaktors und der Reaktionskammer wird die Glocke von außen mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt. In einem nächsten Schritt wird ein kleiner Teil des zuvor entgasteten Lösemittelgemisches langsam mit Hilfe eines Verdampferkolbens in die Gasphase gebracht, damit sich an der Glockeninnenwand eine schützende Lösemittelschicht bildet. Das gasförmige Lösemittelgemisch gelangt dabei über einen Ring in den Reaktionsraum, der oberhalb des Reaktors angebracht ist. In einem nächsten Schritt wird die eigentliche Reaktion gestartet. Mit Hilfe eines Feinventils wird aus einem 6 L-Vorratsgefäß das HX-Gas über Edelstahlkanülen in den Reaktor dosiert. Der Umsatz der Reaktion wird durch die Gaseinlassrate (ca. $0,3 \text{ mmol min}^{-1}$) gesteuert und kann während der Reaktion über den Druckabfall im Vorratsgefäß an einem Kapazitätsmanometer abgelesen werden. Die so erzeugten MX-Moleküle verdampfen unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen und verlassen den Reaktor am oberen Ende. Dabei vermischt sich das Lösemittelgas mit dem Gas aus MX-Molekülen und friert an der Glockeninnenwand aus. Das

gleichzeitig entstehende Wasserstoffgas wird mit Hilfe des leistungsstarken Pumpensystems (1300 L sec^{-1}) aus dem System entfernt. Nach der Reaktion wird der Reaktionsraum von dem Pumpensystem abgetrennt, die Kühlung, also der flüssige Stickstoff, entfernt und die Reaktionskammer mit Stickstoff auf einen Druck von 0,7 bar gebracht. Nach ca. 30 Minuten beginnt das Kondensat zu schmelzen ($T \leq -78 \text{ °C}$) und fließt in ein mit Trockeneis gekühltes Schlenkgefäß ab. Auf diese Art kann man im kontinuierlichen Betrieb ca. 40 mmol des metastabilen Metallmonohalogenides (Al, Ga) in etwa 100 ml Lösung erhalten. Diese Lösungen können für spätere Reaktionen bei -78 °C über mehrere Monate aufbewahrt werden.

1. Ausweitung der Hochtemperatursynthese auf andere Hauptgruppenelemente

Mit einem etwas abgewandelten Aufbau und einem veränderten Lösemittelgemisch kann man in sehr guten Ausbeuten metastabile Lösungen von Germanium- und neuerdings auch Zinnmonohalogeniden⁶ erhalten. Diese eignen sich, wie schon die subvalenten Metallmonohalogenidlösungen der 13. Gruppe, ebenfalls zur Darstellung subvalenter Verbindungen und metalloider Clusterverbindungen der 14. Gruppe.^[53] Da die Elemente der 13. Gruppe eine gewisse Verwandtschaft zu den Elementen der dritten Gruppe besitzen, wurden aufgrund der Stellung im PSE auch orientierende Versuche mit dem Element Scandium durchgeführt. Diese ersten Versuche ergaben rot gefärbte Lösungen und sollten nach Optimieren der Reaktionsbedingungen und des eingesetzten Lösemittelsystems zu vielversprechenden Resultaten führen.^[54]

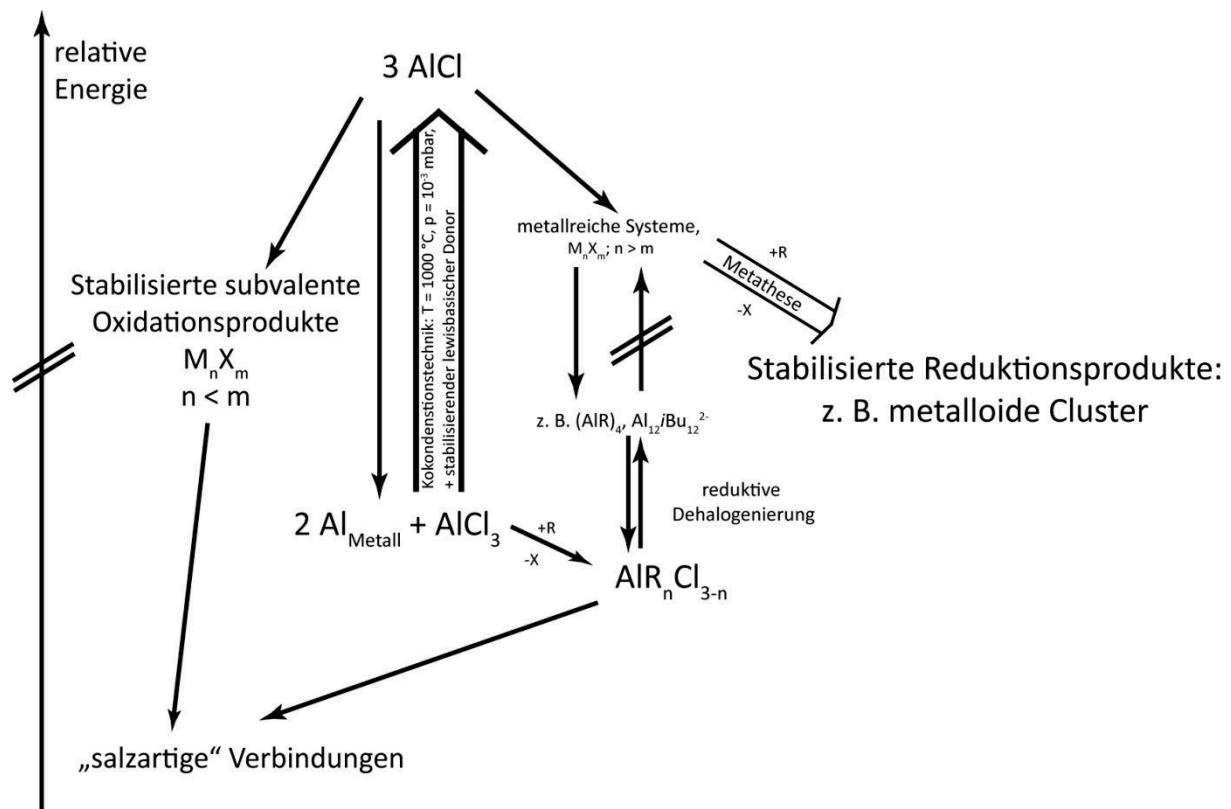
Die Herstellung von Monohalogenidlösungen der Erdalkalimetalle, insbesondere des Elements Magnesium, stellt demgegenüber eine besondere Herausforderung dar, denn es gibt aus thermodynamischen Gründen keine Möglichkeit (Variationen von p und T), direkt aus Magnesium und Halogenwasserstoffgas MgX -Moleküle zu erzeugen, d. h. es wird immer die Spezies MgX_2 gebildet. Damit eine Reaktion unter Kokondensationsbedingungen zu metastabilem donorstabilisiertem MgX ($X = Cl, Br$) überhaupt ablaufen kann, muss man eine feste Verbindung finden, in der das Magnesium unter den benötigten Reaktionsbedingungen einen ausreichend niedrigen Dampfdruck hat ($p < 10^{-2}$ mbar). Um den Dampfdruck des Magnesiums zu senken, sind verschiedene Legierungen bzw. binäre Systeme des Magnesiums und auch des Calciums zum Einsatz gekommen. Dabei erwies sich Magnesiumdiborid unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen als eine ausgezeichnete Magnesiumquelle. Nachdem Untersuchungen mit Hilfe der Matrixisolationstechnik mit dem Nachweis von MgX - und Mg_2X_2 -Spezies erfolgversprechende Ergebnisse geliefert hatten, wurde die Reaktion auf einen präparativen Maßstab (~ 100 mg) hochskaliert und schließlich mit Hilfe der Kokondensationstechnik metastabile MgX -Lösungen dargestellt. Erste orientierende Untersuchungen und Umsetzungen mit diesen so erzeugten Magnesiummonohalogenidlösungen sind Bestandteil dieser Arbeit und werden in einem späteren Kapitel ausführlich diskutiert.

⁶ Noch nicht veröffentlicht.

2. Synthesepotential der subvalenten Monohalogenidlösungen

Die Darstellung der Monohalogenidlösungen gelingt, wie oben beschrieben wurde, in einem zeit- und kostenintensiven Prozess. Auf der anderen Seite kann man, wie eingangs erwähnt, auch einfach und relativ kostengünstig durch Dehalogenierungsreaktionen subvalente Verbindungen erhalten.^[55] Warum ist dennoch die Darstellung metastabiler Metallmonohalogenide so wichtig?

Die Monohalogenide der Elemente Aluminium und Gallium reagieren schon unter sehr milden Bedingungen, d. h. schon bei leichtem Erwärmen in einer Disproportionierungsreaktion zu thermodynamisch günstigeren Verbindungen. Ohne weitere Manipulationen an der Lösung erhält man nach relativ kurzer Zeit (abhängig z. B. von der Donorkomponente) bei der Disproportionierung auf der Seite der Oxidation die salzartige Verbindung MX_3 und auf der Seite der Reduktion das entsprechende feste Metall. Die reine Lösung ist also nur mit Einschränkungen zur Darstellung von subvalenten Verbindungen zu gebrauchen.



Schema 7: Qualitatives Energieschema zur energetischen Lage der in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungsklassen.

Da die oben beschriebene Disproportionierung nicht in einem Schritt abläuft, kann man durch geschickte Wahl eines Liganden, der die Halogenidfunktion substituiert, Reduktionsprodukte stabilisieren, die in Bezug auf die „salzartigen“ Spezies thermodynamisch ungünstige Verbindungen darstellen. Für eine solche Stabilisierung eignen sich besonders Liganden wie z. B. die eingangs diskutierten Amid-, Phosphanid- und Silyliganden mit sperrigen Resten⁷, die auf Grund ihres sterischen Anspruchs, aber auch durch ihren elektronischen Einfluss, eine weitere Reaktion zu den thermodynamisch günstigeren Spezies unterbinden. Auf diese Weise konnten schon wie eingangs beschrieben unter sehr milden Bedingungen zahlreiche metalloide Metallclusterverbindungen isoliert und strukturell charakterisiert werden. Somit liegt der Vorteil der Systeme mit stabilisierten Metallmonohalogeniden auf der Hand: Durch die Synthese der donorstabilisierten metastabilen Hochtemperaturteilchen hat man ein System geschaffen, das thermodynamisch weit über dem z. B. des eingesetzten Metalls liegt. Daher kann ohne weitere Energiezufuhr bei milden Bedingungen die Reaktion in Richtung der Volumenphase des Metalls stattfinden und man kann durch die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen entsprechende metastabile Zwischenstufen abfangen, die temperaturlabile Verbindungen darstellen.

⁷ Im Allgemeinen werden die Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen dieser Liganden verwendet (treibende Kraft: Bildung von z. B. LiCl).

3. Definition: Metalloide Clusterverbindungen

Der Begriff Cluster (engl. für Haufen) wurde von *Cotton* im Jahre 1964 eingeführt, um solche Clusterverbindungen von den mehrkernigen Komplexverbindungen im *Werner'schen* Sinne, die nicht zwingend Metall-Metall-Bindungen aufweisen müssen, abzugrenzen.^[56] Nach einer moderneren Umschreibung von *D. M. P. Mingos* umfasst der Clusterbegriff alle Verbindungen, in denen „eine Gruppe von zwei oder mehr Metallatomen mit direkten und substantziellen Metall-Metall-Bindungen vorhanden ist“^[57]. Dieser Begriff der „metal atom clusters“ geht zunächst von den damals bekannten Komplexverbindungen der Nebengruppenelemente aus, die meistens durch Carbonyl- oder Cyclopentadienylliganden koordiniert wurden. Allerdings trifft diese Definition auf sehr unterschiedliche Systeme zu, darunter sind z. B.:

- Einige hochgeladene Zintl-Ionen, wie z. B. das Pb_9^{4-} Anion^[58]
- Haupt- und Nebengruppenmetallcluster des Typs M_mR_n , die mit Hilfe von organischen Liganden stabilisiert werden
- „Nackte“ Metallatomcluster in der Gasphase, die z. B. durch Verdampfen von Metallen zugänglich sind, wie z. B. Natriumcluster Na_n^+ .

Dabei wird schnell klar, dass es leicht zu Missverständnissen führen kann, wenn viele unterschiedliche Systeme, in denen man unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten für die ausgebildeten Strukturen und Bindungssituationen finden kann, mit demselben Begriff „Cluster“ beschrieben werden: z. B. das Zintl-Klemm-Busmann-Prinzip für Zintl-Anionen, die Wadeschen Regeln^[37] für den Aufbau von zahlreichen Metall-Ligand-Systemen und das Jellium-Modell^[59] sowie „magische“ Zahlen für den Aufbau der „nackten“ Cluster.

Daher war es sinnvoll, einen neuen Begriff einzuführen, um eine Gruppe von Verbindungen im Bereich der Clusterchemie zusammenzufassen, die sich im Aufbau und in ihren Bindungssituationen ähnlich sind. Der Begriff „metalloide Cluster“ wurde aus diesem Grund für strukturell charakterisierte Systeme eingeführt, in denen ligandenstabilisierte Zentren aus Metallatomen vorliegen, wobei die Anzahl der Metall-Metall-Bindungen die der Metall-Ligand-Kontakte überschreitet.^[5] Die Bezeichnung „metalloid“ („der Topologie von Metall ähnelnd“)⁸ für solche Systeme ist dadurch gerechtfertigt, da in ihnen häufig Metallatome

⁸ Aus dem griechischen εἶδος = „Urbild, Idee“.

vorliegen, die ausschließlich von anderen Metallatomen umgeben sind, so dass die Topologie der Metallatome in diesen Verbindungen recht ähnlich der Situation von Atomen in metallischen Festkörpern ist, auch wenn sich in solchen molekularen Einheiten kein ausgedehntes elektronisches System ausbilden kann. Strukturell kann man sogar häufig Motive aus den Elementmodifikationen für diese Metallatome finden.^{9 [60]}

Mit dem Begriff „metalloide Cluster“ können also eine ganze Gruppe von Neben- und Hauptgruppenverbindungen erfasst und klassifiziert werden, die Ähnlichkeiten in der Struktur und dem Oxidationszustand aufweisen und deren Clusterkern aus Metallatomen von einer Hülle aus organischen Liganden umgeben ist, der dadurch stabilisiert wird.

Im Bereich der metalloiden Übergangsmetallcluster handelt es sich dabei, wie schon erwähnt, meist um die phosphanstabilisierten Carbonylverbindungen, wie z. B. die reinen Palladiumcluster: $\text{Pd}_{59}(\text{CO})_{32}(\text{PMe}_3)_{21}$ ^[61], $\text{Pd}_{69}(\text{CO})_{36}(\text{PMe}_3)_{18}$ ^[62] und $\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PEt}_3)_{30}$ ^[63] mit 11, 33 und 55 „nackten“ Metallatomen.

Weitere bekannte metalloide Cluster sind die Verbindungen $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ^[64]¹⁰, $\text{Au}_{102}(\text{p-MBA})_{44}$ (p-MBA = *para* - Mercaptobenzoessäure)^[65], $\text{Sn}_{15}(\text{NRR}')_6$ (R = 2,6-*i*Pr₂Ph; R' = SiMe₃ oder SiMe₂Ph)^[66], $\text{In}_{12}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_8$ ^[67]. Daneben existieren außerdem noch gemischte Cluster, wie z. B. die Verbindung $[\text{Pt}_6\text{Ni}_{38}(\text{CO})_{48}\text{H}]^{5-}$ ^[68].

⁹ Daher wird manchmal auch der Begriff „elementoider Cluster“ gebraucht.

¹⁰ Der Au₅₅-Cluster konnte bis heute nicht strukturell charakterisiert werden.

4. Stand der Forschung

In den letzten 10 bis 15 Jahren gab es auf dem Gebiet der Clusterverbindungen der Hauptgruppenelemente beträchtliche Fortschritte. Vor allem durch die metastabilen Subhalogenidlösungen der Elemente Aluminium und Gallium gelang die Synthese und die strukturelle Aufklärung von z. T. sehr großen eingangs erwähnten metalloiden Clustersystemen, wie z. B. $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$ und $\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}^{4-}$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$). Daneben gelang es durch reduktive Dehalogenierung, Clusterspezies aus salzartigen Ausgangsverbindungen mit einer Oxidationsstufe von +III zu erhalten. Aus diesen Reaktionen kann man jedoch nur deutlich kleinere Clusterverbindungen erhalten.

Vor kurzen ist es erstmals gelungen, an einem metalloiden Cluster metallische Eigenschaften nachzuweisen. So konnte man in Kristallen mit dem $\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}^{3-/4-}$ -Cluster neben der elektrischen Leitfähigkeit auch erstmals supraleitende Eigenschaften für einen metalloiden Cluster nachweisen.^[4, 69-71]

Dadurch, dass man in den letzten Jahren ein breites Spektrum an unterschiedlichen Ligandensystemen im Bereich der metalloiden Cluster erfolgreich eingesetzt hat, konnten unterschiedliche Clusterverbindungen erhalten werden, deren Eigenschaften sowohl von den sterischen Ansprüchen als auch von der elektronischen Beschaffenheit der Ligandensysteme bestimmt werden. In dieser Hinsicht wenig untersucht waren die verbrückend bindenden Ligandensysteme, wie z. B. die Liganden $[\text{PtBu}_2]^-$ und $[\text{OtBu}]^-$. Mit diesen Liganden sollte es möglich sein, einen Einblick in Primärprozesse bei einer Disproportionierungsreaktion zu erhalten. Zu diesem Aspekt werden im Folgenden neue Erkenntnisse und Überlegungen vorgestellt.

Neuere Ergebnisse aus der Massenspektrometrie an dem bekannten $[\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_6]^-$ -Cluster wurden schon eingangs erwähnt. Unterstützende DFT-Rechnungen, mit denen die Beteiligung metalloider und „nackter“ Metallatome deutlich aufgezeigt werden, tragen außerdem zum Verständnis fundamentaler Prozesse bei, z. B. solchen, die ablaufen, wenn sich ein Metallatomgerüst bildet oder das Metall z. B. in einer Säure (z. B. HCl) aufgelöst wird.^[72]

Auch mit Elementen der 14. Gruppe konnte in den letzten 5 Jahren eine reichhaltige subvalente Clusterchemie mit dem Element Germanium etabliert werden, jedoch folgt die

Bildung dieser Verbindungen anderen Gesetzmäßigkeiten, da hier der Nichtmetallcharakter des Germaniums zu einer deutlich anderen, mehr lokalisierten Bindungssituation für diese Cluster führt.

Trotz vielfältiger Erfolge im Bereich der metalloiden Aluminium- und Galliumcluster, die jeweils Momentaufnahmen bei der Bildung des Metalls darstellen, können Einzelschritte innerhalb solcher komplexer Reaktionskaskaden nur in seltenen Fällen nachverfolgt werden. Somit ist auch die Bildung der meisten metalloiden Cluster im Detail weitgehend unverstanden. Sogar die Primärschritte der Disproportionierung von MX-Spezies, ihre nachfolgenden Einschub- und Eliminierungsschritte, die meist irreversibel erfolgen und zu M_nX_m -Spezies mit gemischtvalenten Bindungssituationen führen, sind im Einzelnen noch nicht verstanden.

Neben den Bildungsmechanismen der Cluster sind deren Eigenschaften als nanoskalige Einzelspezies und letztendlich auch die Wechselwirkungen solcher Cluster im Kollektiv, d. h. im Kristall von besonderem Interesse. Gerade auf dem letztgenannten Gebiet gibt es für metalloide Cluster fast keine Untersuchungen.^[4]

Aus diesem hier vorgestellten großen Fragenspektrum sollen in dieser Arbeit Beiträge zum Verständnis des Entstehens, des Aufbaus und der Eigenschaften neuartiger subvalenter Verbindungen geliefert werden.

B. Ergebnis und Diskussion

I. $K_2[Al(OtBu)]_6$ (12): Ein Hexaalanat vom Wade-Typ oder ein metalloider Cluster?

1. Einleitung

Im Gegensatz zu den schweren Homologen der 13. Gruppe sind polyedrische Borhydride^[73] und Borsubhalogenide^[74] $[BX]_n^{2-}$ ($n = 6, 8 - 12$; $X = Cl, Br, I$) seit längerer Zeit bekannt.^[75-79] Das Verständnis der Bindungssituation in solchen Boran- und Boratclusterspezies war eine große Herausforderung und letztendlich wegweisend für die Entwicklung der chemischen Bindung. Heute ist die Chemie der Polyborane gut verstanden und gilt als Lehrbuchwissen. Die Strukturen der Borane lassen sich mit Hilfe der Wade-Rudolph-Williams-Mingos-Regeln zuverlässig vorhersagen.^[37, 80-82] Eine entsprechende Chemie der schweren Homologen der 13. Gruppe wurde jedoch erst in den letzten 15 Jahren etabliert. Anders als im Fall des Bors ist die Clusterchemie des Aluminiums und des Galliums in erster Linie durch die metallreichen oder metalloiden Verbindungen Al_nR_m ($n > m$) bestimmt.^[1, 3-5, 60] Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die Topologie der „nackten“ Metallatome im Zentrum der Cluster oft die Topologie der Atome in den Elementen widerspiegelt. Die Anordnung der Metallatome ist daher anders als in den entsprechenden Polyboranen. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen unterstützten massenspektrometrischen Untersuchungen konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass eine $[Ga_{12}X_{12}]^{2-}$ -Spezies die metalloide Konformation $Ga_6[GaX_2]_6^{2-}$ bevorzugt (Abbildung 6,m), während die $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Spezies ($X = Cl$) ein zentrales B_{12} -Icosaeder aufweist (Abbildung 6,iko).^[44] Für polyborananaloge Verbindungen der schweren Homologen sind daher nur wenige Beispiele bekannt.

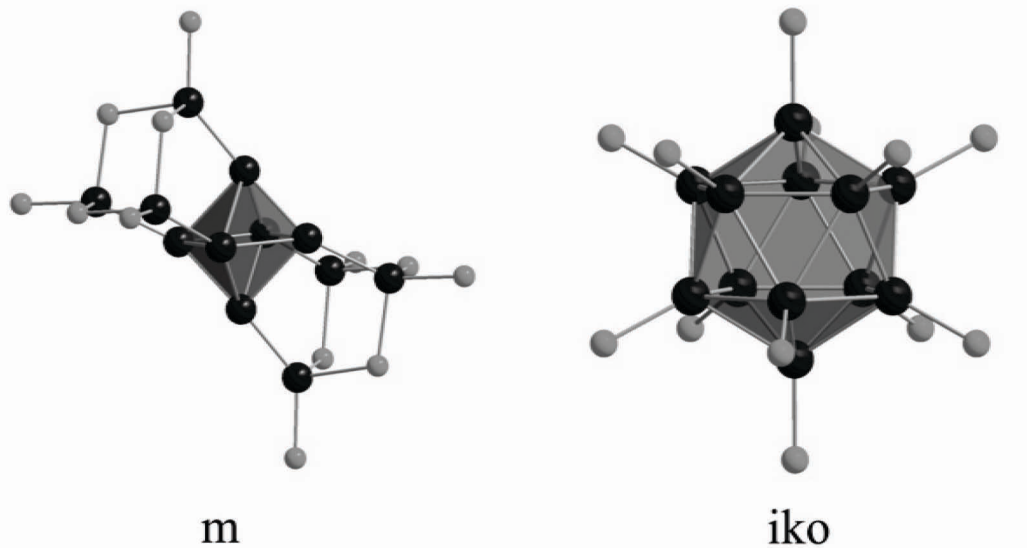


Abbildung 6: Metalloide (m) und ikosaedrische (iko) Anordnung der berechneten $[M_{12}Cl_{12}]$ - bzw. $[M_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Spezies.^[44]

Im Fall des Aluminiums gibt es bis heute nur ein Beispiel, welches streng genommen die Wade-Rudolph-Williams-Mingos-Regeln erfüllt: Es ist die von *Uhl et al.* 1991 vorgestellte $[Al_{12}/Bu_{12}]^{2-}$ -Clusterspezies, die man durch Reduktion der Verbindung $ClAl(iBu)_2$ mit Kalium erhält.^[38]

Für das Element Gallium ist streng genommen ebenfalls nur ein Fall dieser Verbindungsklasse bekannt: Neben dem von *Linti et al.* vorgestellten *closo*-Hexagallanat $[Ga_6(SitBu_3)_4(CH_2C_6H_5)]^{2-}$ (**5**) (Abbildung 7b) wird eine weitere ungewöhnliche *precloso*-Hexagallan $Ga_6(SiMe(SiMe_3)_2)_6$ -Spezies (**6**) (Abbildung 7a) diskutiert.^[40]

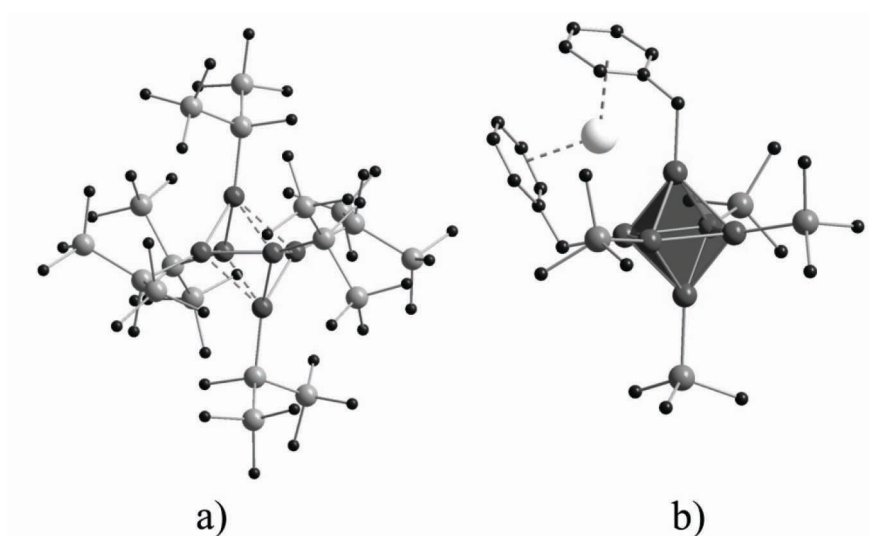


Abbildung 7: a) *Precloso*-Hexagallan (**5**) und b) die *closo*-Hexagallanat-Spezies (**6**).

Die Struktur von **(6)** leitet sich von dem oktaedrischen *closo*-Cluster ab, wird aber, weil dem Ga_6 -Clusterkern nur 12 Elektronen für die Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung stehen, durch eine Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders stabilisiert (s. w. u.).

Formal kann auch die $[\text{Ga}_8(\text{fluorenyl})_8]^{2-}$ -Clusterspezies als Wade-Cluster betrachtet werden, da das Dianion mit $2n+2$ Gerüstelektronen als *closo*-Typ beschreibbar ist.^[41] Allerdings ist die erwartete und berechnete Struktur für ein *closo*-Octagallanat kein quadratisches Antiprisma sondern ein Dodekaeder¹¹ mit D_{2d} -Symmetrie. Ein Vergleich der Molekülorbitale der Modellverbindung $[\text{Ga}_8\text{H}_8]^{2-}$ mit dem entsprechenden Boratdianion lässt jedoch die Schlussfolgerung zu, dass die antiprismatische Struktur von $[\text{Ga}_8\text{H}_8]^{2-}$ dennoch als *closo*-Verbindung beschrieben werden sollte (Abbildung 8a). Ebenfalls mit dem Fluorenylliganden ($\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_9$) kann man eine ikosaedrische Spezies $[\text{Ga}_{12}\text{R}_{10}]^{2-}$ isolieren, die jedoch aufgrund der beiden „nackten“ Galliumatome, von denen sich ein Ga-Atom an der Spitze und eins am Fuß des Ikosaeders befindet, als metalloider Cluster diskutiert wurde (Abbildung 8b).^[83]

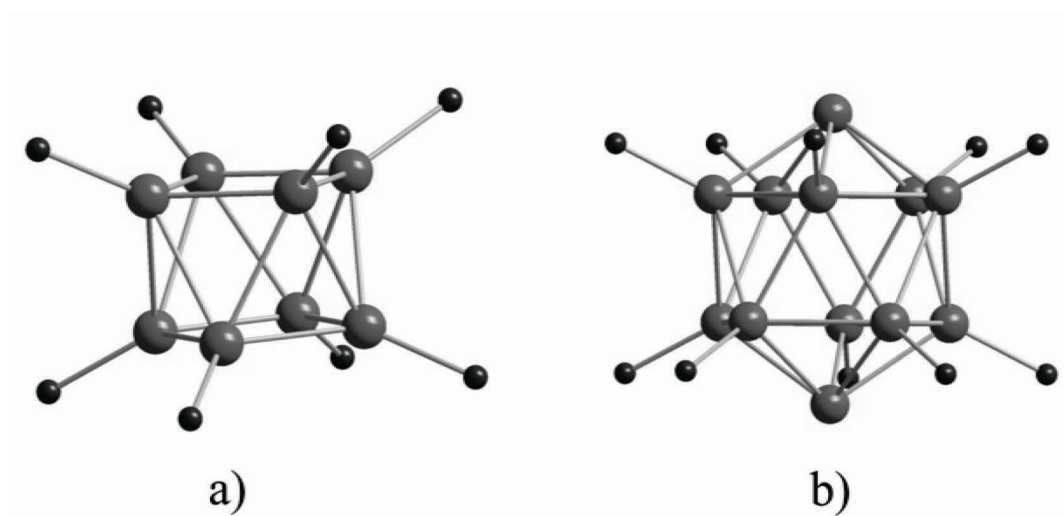


Abbildung 8: a) Die quadratisches antiprismatische $[\text{Ga}_8\text{R}_8]^{2-}$ -*closo*-Spezies und b) die ikosaedrische metalloide Clusterverbindung $[\text{Ga}_{12}\text{R}_{10}]^{2-}$ ($\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_9$). Vom Fluorenylliganden sind nur die Kohlenstoffatome dargestellt, die an den Galliumcluster gebunden sind.

Neben dem oben erwähnten *closo*-Dodecaalanat $\text{Al}_{12}i\text{Bu}_{12}^{2-}$ ^[38] (s. Hintergrund und Motivation) ist auch ein $\text{Al}_6t\text{Bu}_6^-$ -Radikalanion^[39] mit Hilfe der ESR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen nachgewiesen und strukturell aufgeklärt worden. Auch in diesem Fall wird die

¹¹ Ein quadratisches Antiprisma kann in einen Dodecaeder überführt werden, indem jeweils die vier Atome, die eine der beiden Vierecksflächen aufspannen, so angeordnet werden, dass sie formal eine [1,0,0]Bicyclostruktur annehmen. Somit werden aus den zwei quadratischen Flächen des Antiprismas vier Dreiecksflächen gebildet, und man erhält also insgesamt 12 Dreiecksflächen.

oktaedrische Struktur durch eine drastische Jahn-Teller-Verzerrung stabilisiert, d. h. streng genommen ist auch diese Clusterspezies kein Wade-Fall. Demgegenüber existiert neben einigen Dianionen für die Polyborate $[\text{BCl}]_n^{2-}$ ($n = 9$ ^[77], 10 ^[84]) auch die radikalische Verbindung B_6I_6^- mit einer oktaedrischen Struktur.^[78]

Der *tert.*-Butoxyligand kann als ein Pseudohalogenid bezeichnet werden. Daher werden mit diesem $[\text{OtBu}]^-$ -Liganden metalloide Aluminiumcluster erwartet, die den Metallhalogenidclustern des Aluminiums und Galliums entsprechen. Aus quantenchemischen Rechnungen ist bekannt, dass polyedrische anionische Aluminiumcluster mit Halogeniden eine leichte Präferenz zugunsten der Wade-Cluster gegenüber den metalloiden Spezies zeigen, wie z. B. die bisher nicht beobachtete Verbindung $[\text{Al}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$.^[44] Daher war es von grundsätzlicher Bedeutung, weitere echte Wade-Cluster im Bereich der Al-Chemie darzustellen. Der in dieser Arbeit isolierte Aluminiumcluster $[\text{Al}_6\text{R}_6]^{2-}$ erfüllt allerdings nur auf den ersten Blick das Wade-Mingos-Konzept, denn es wird nicht das nach den Wade-Regeln erwartete oktaedrische Al_6 -Gerüst gebildet, vielmehr kann man sowohl in der vorläufigen Kristallstruktur als auch in der berechneten Struktur ein verzerrtes Oktaeder erkennen, in dem sechs lange und sechs kurze Al-Al-Bindungen vorliegen. Damit ist Verbindung **(12)** im strengen Sinne kein „Wade-Fall“. Da **(12)** auch kein „nacktes“ Metallatom besitzt, liegt hier auch kein metalloider Cluster vor. Im Folgenden wird die Verbindung **(12)**, für die bisher keine gesicherte Kristallstruktur¹² vorliegt, deren Struktur aber mit unterstützend durchgeführten DFT-Rechnungen bestätigt wurde, diskutiert.

¹² Auf die Problematik, die bei der Strukturlösung auftrat, wird weiter unten eingegangen.

2. Ergebnis und Diskussion

Die Verbindung $K_2[Al(OtBu)]_6$ (**12**) erhält man aus Aluminiummonobromid in einem Lösemittelgemisch aus THF und Toluol (Verhältnis 1:3) nach der Reaktion mit der Verbindung KOtBu bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Unter Rühren wird die Reaktionslösung zunächst innerhalb von sechs Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird die Reaktionslösung innerhalb von fünf Stunden langsam unter Rühren auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von einem tiefen Dunkelbraun in ein intensives tiefdunkles Rot. Nach zwei Tagen wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der lösliche Rückstand mit Pentan aufgenommen. Der lösliche Anteil wird mit Hilfe einer Filterkanüle von dem in Pentan nicht löslichen Kaliumbromid abgetrennt. Nach drei bis vier Wochen können bei Raumtemperatur orange Kristalle von (**12**) erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse an den Kristallen der Verbindung (**12**) bereitet große Schwierigkeiten: Obwohl die Kristalle in Form, Größe und Auslöschverhalten optimal erscheinen, konnte bis heute keine abschließende Strukturlösung der Verbindung aufgrund einer Verzwilligung bei gleichzeitigem Auftreten einer Überstruktur erhalten werden. Dass bei Verbindungen diesen Typs Verzwilligung auftritt, ist nicht ungewöhnlich. Auch die o. g. genannte *precliso*-Hexagallan-Spezies zeigt ein entsprechendes Verhalten.^[40] Sogar nach einer Messung mit Synchrotronstrahlung am ANKA des Forschungszentrums Karlsruhe (ANKA = Angströmquelle Karlsruhe) mit hohen Intensitäten der Reflexe bis zu $52^\circ 2\Theta$ und Unterstützung eines Kristallographen¹³ konnte bislang keine Lösung für dieses Problem gefunden werden, obwohl alle bis heute getesteten Kristalle ein perfektes Auslöschverhalten zeigen und ein, auf den ersten Blick im Röntgenstrahl, sauberes Reflexbild liefern. Dadurch, dass die „echte“ Elementarzelle nicht identifiziert werden kann, ist es unmöglich, eine Lösung für das Zwillingsproblem zu finden. Auch die wahrscheinlich vorhandene Überstruktur wirkt sich erschwerend auf eine Lösung des Problems aus.¹⁴

Obwohl man die genaue Elementarzelle bisher nicht mit Sicherheit bestimmen konnte, können jedoch mit jeder aus den Lösungsversuchen resultierenden Elementarzellen und den entsprechenden Raumgruppen das Al_6O_6 -Gerüst und die zwei Kaliumatome, die über jeweils

¹³ Auf der Suche nach einer Lösung für das Problem hat Herr Dr. C. E. Anson bereits Hilfestellung gegeben und zusätzliche Messungen zur Verbesserung des Datensatzes am ANKA empfohlen. Ein weiterer Versuchstermin ist bereits für 2009 beantragt worden.

¹⁴ Mit Hilfe einer zusätzlichen Messung zur Verbesserung des Datensatzes am ANKA konnte die Struktur der Verbindung schließlich aufgeklärt werden. Es handelt sich nicht um die erwartete Verbindung $K_2[Al(OtBu)]_6$ (**12**), sondern um einen $Al_{12}K_8R_{18}$ Cluster (s. *Angew. Chem.* **2009** eingereicht).

drei Sauerstoffatomen an das Gerüst gebunden sind, bestätigt werden. Aufgrund der unvollständigen Strukturlösung, wurde versucht, einige Kristalle in THF zu lösen, um die Verbindung mit Hilfe der FT-ICR-Massenspektroskopie nachzuweisen. Allerdings löst sich die Verbindung (**12**) in THF unter Zersetzung, so dass kein aussagekräftiges Spektrum erhalten werden konnte.

Um trotz bisher fehlender eindeutiger experimenteller Daten bei der Strukturbestimmung dennoch zu einer Deutung der bisherigen Befunde zu kommen, wurde die erwartete Struktur der Verbindung $K_2[AlOtBu]_6$ mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen untersucht. Die aus den Rechnungen erhaltene Struktur ist in Abbildung 9 wiedergeben.

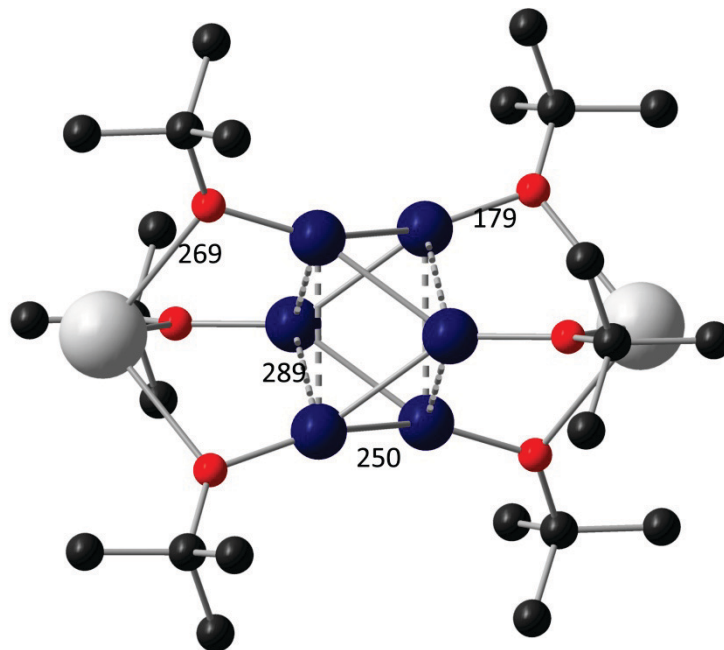


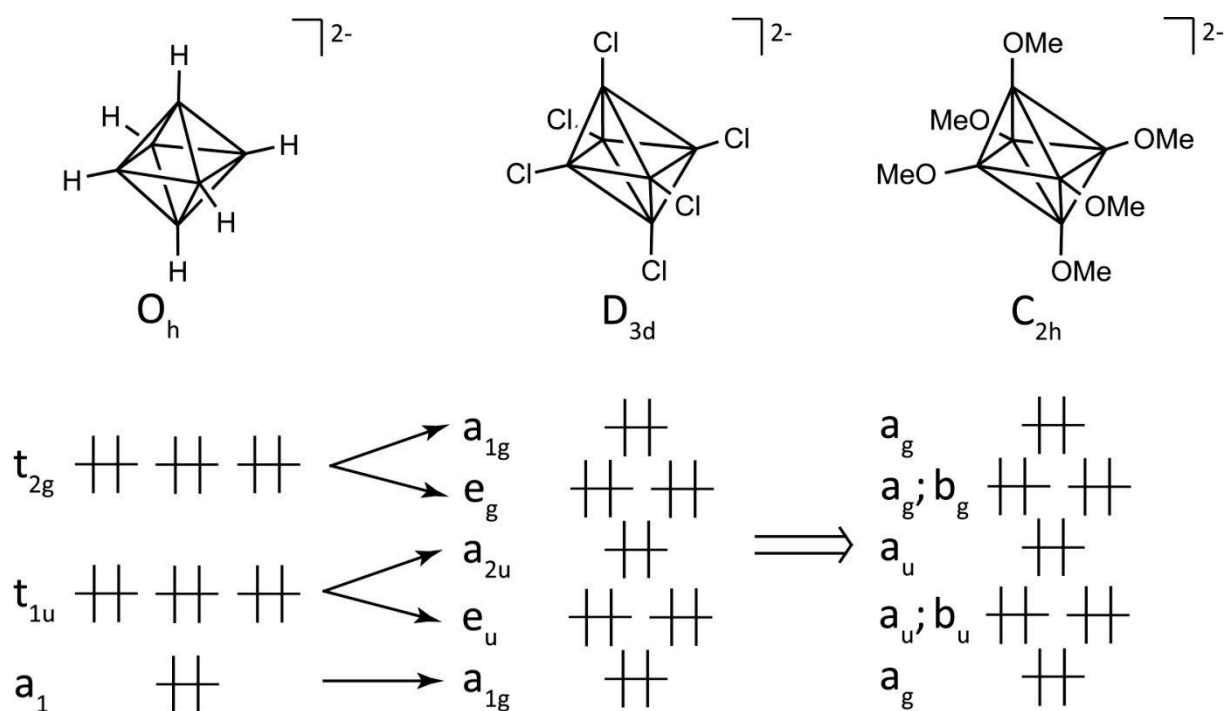
Abbildung 9: Die berechnete Struktur der Verbindung $K_2[AlOtBu]_6$ (BP86/def2-TZVPP für K, Al, O; def2-SV(P) für C, H). Al = blau, K = weiß, O = rot und C = schwarz. Die Abstände sind in [pm] angegeben. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Im Vergleich mit der *precloso*-Verbindung $Ga_6(SiMe(SiMe_3)_2)_6$ des Galliums^[40] fallen zwei Punkte auf:

Wie in dem *precloso*-Hexagallan werden auch in Verbindung (**12**) zwei unterschiedliche Metall-Metall-Abstände gefunden. Die sechs kurzen Abstände sind mit 250 pm sehr kurz ($[Al_2Br_4 \cdot 2 D (D = Anisol): d(Al-Al) = 252,7 \text{ pm}]^{[85]}$), während die sechs langen Aluminium-Aluminium-Abstände mit 289 pm (286 pm im Al-Metall) gerade noch im

Bindungslängenbereich für eine Aluminium-Aluminium-Bindung liegen.¹⁵ Um mehr über die Bindungssituation in einem solchen Cluster zu erfahren und um herauszufinden, ob es sich in diesem Fall um einen Wade- oder um einen metalloiden Cluster handelt, wurden an der Modellverbindung $[\text{Al}_6(\text{OMe})_6]^{2-}$ zeitabhängige Störungsrechnungen durchgeführt, um die Orbitalbesetzung zu bestimmen.

Ausgehend von dem Wade-Cluster des Typs $[\text{M}_6\text{R}_6]^{2-}$ mit Oktaedersymmetrie gelangt man wie in Schema 8 gezeigt über ein Isomer mit D_{3d} -Symmetrie zu der Spezies mit C_{2h} -Symmetrie, die die höchstmögliche Symmetrie für $\text{K}_2[\text{AlOMe}]_6$ aufgrund der Methoxygruppen darstellt.¹⁶ Die benötigten Orbitale mit t_{2g^-} , t_{1u^-} und a_{1^-} Symmetrie des Oktaeders (z. B. in der hypothetischen Verbindung $[\text{Al}_6\text{H}_6]^{2-}$) werden zunächst beim Übergang nach D_{3d} Symmetrie (z. B. $[\text{Al}_6\text{Cl}_6]^{2-}$) in Orbitale mit a_{1g^-} (2x), e_{g^-} (1x), e_{u^-} (1x) und a_{2u^-} -Symmetrie (1x) überführt. Anschließend wird zu sieben Orbitalen in der C_{2h} -symmetrischen Modellverbindung $\text{K}_2[\text{Al}_6\text{OMe}]_6$ transformiert (Schema 8).



Schema 8

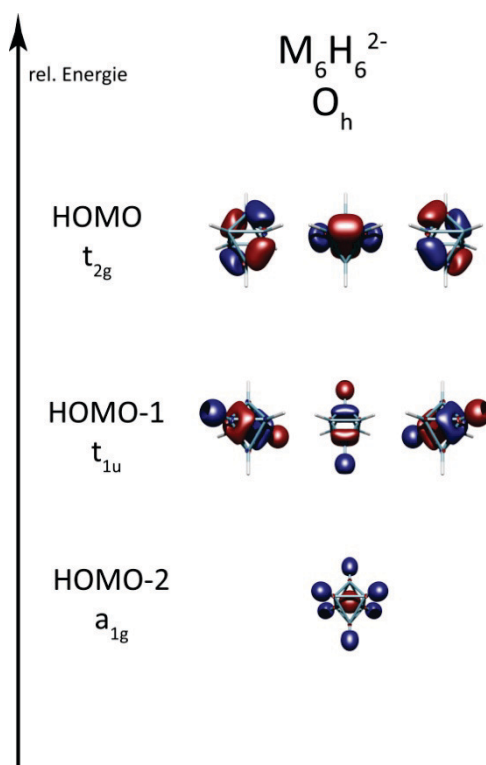
¹⁵ Ohne Bindungen zwischen diesen Atomen würde in der entsprechenden neutralen Verbindung ein sechsgliedriger Ring aus Aluminiumatomen, d. h. Normalvalenz, vorliegen.

¹⁶ Nachfolgende Untersuchungen haben gezeigt, dass auch mit Methoxygruppen die Verbindung $\text{K}_2[\text{AlOMe}]_6$ mit D_{3d} -Symmetrie berechnet werden kann.

Auf den ersten Blick gleicht die Orbitalabfolge in Verbindung **(12)** derjenigen in der *precloso*-Spezies des Galliums **(6)**. In dem *precloso*-Hexagallan mit D_{3d} -Symmetrie bleibt aber das oberste Orbital mit a_{1g} -Symmetrie unbesetzt (LUMO), da die Verbindung neutral ist und somit nur 12 Gerüstelektronen aufweist. Daher muss diese Ga_6R_6 -Verbindung in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden in einer verzerrt oktaedrischen Struktur vorliegen: Indem man zwei Elektronen aus der oktaedrischen Verbindung $[M_6X_6]^{2-}$ entfernt, kommt es zu einer Entartung des Grundzustands, der sich aufgrund des Jahn-Teller-Effekts durch eine Verzerrung der primären oktaedrischen Geometrie nach D_{3d} stabilisiert. In der Verbindung $K_2[AlOtBu]_6$ sollte jedoch eine Jahn-Teller-Verzerrung nicht auftreten, denn wie für das Borat $[B_6H_6]^{2-}$ kann mit Hilfe von DFT-Rechnungen auch für das entsprechende Alan $[Al_6H_6]^{2-}$ eine Struktur mit Oktaedersymmetrie als Grundzustand berechnet werden. Eine verzerrte Struktur eines $[Al_6H_6]^{2-}$ Dianions sollte also energetisch ungünstig sein. Die Ursache für das in **(12)** beobachtete verzerrte Al_6 -Atomgerüst muss also einen anderen Grund haben:

Es stellt sich also die Frage, warum sich die Al-Atome in einem verzerrten Oktaeder anordnen. Nach DFT-Rechnungen an der neutralen Verbindung $K_2[AlOtBu]_6$ haben die über die Sauerstoffatome gebundenen Kaliumkationen keinen nennenswerten Einfluss auf die Al-Al-Bindungen. Daher ist der Grund für die verzerrte Geometrie bei dem eingesetzten Oxoliganden zu suchen. Um die Bindungssituation in **(12)** zu verstehen, wurden deshalb die Molekülorbitale von verschiedenen Verbindungen betrachtet, wie z. B. bei den Clustern $[B_6H_6]^{2-}$, $[B_6Cl_6]^{2-}$ und der hypothetischen Verbindung $[Al_6H_6]^{2-}$, die allesamt mit Hilfe der Wade-Regeln beschrieben werden können. Außerdem wurde die hypothetische Verbindung $[Al_6Cl_6]^{2-}$ und die in kristalliner Form isolierten Galliumverbindungen **(6)** ^[40] zum Vergleich herangezogen.

Zunächst sollen die eindeutigen Wade-Fälle betrachtet werden, d. h. Verbindungen vom Typ $[M_6H_6]^{2-}$, die wie erwartet ein oktaedrisches M_6 -Gerüst bilden. Für die 14 Valenzelektronen werden sieben Molekülorbitale benötigt. Sowohl für $[B_6H_6]^{2-}$ als für die hypothetische $[Al_6H_6]^{2-}$ -Spezies kann man sieben energetisch hoch liegende Orbitale den bindenden Elektronen für das M_6 -Gerüst zuordnen, die aufgrund der O_h -Symmetrie alle bis auf ein tiefer liegendes a_{1g} -Orbital dreifach entartet (t_{1g} und t_{1u}) sind (Schema 9). Dieser Befund bestätigt die Vorstellung von delokalisierten Gerüstelektronen in Wade-Clustern für $[B_6H_6]^{2-}$, $[Al_6H_6]^{2-}$.



Schema 9: Qualitatives MO-Schema für die 14 Elektronen, die in den Verbindungen des Typs $[M_6H_6]^{2-}$ ($M = B, Al$) das M_6 -Gerüst bilden.

Betrachtet man nun die Halogenidverbindungen $[B_6Cl_6]^{2-}$ und $[Al_6Cl_6]^{2-}$, so kann man zwischen beiden Verbindungen deutliche Unterschiede feststellen: Zunächst bildet die Aluminiumverbindung im Gegensatz zur oktaedrischen Borverbindung ein Al_6 -Gerüst mit D_{3d} -Symmetrie, d. h. man erhält eine Spezies, die wie Verbindung (12) sechs lange und sechs kurze Al-Al-Bindungen aufweist. Die Borverbindung besitzt entsprechend der O_h -Symmetrie dreifach entartete MOs. Wie in der Wasserstoffverbindung $[B_6H_6]^{2-}$ kann man die zwei energetisch am höchsten liegenden, dreifach entarteten MOs den Elektronen des M_6 -Gerüsts zuordnen (Schema 9). Darunter folgen sechs dreifach entartete Molekülorbitale, die hauptsächlich den freien Elektronenpaaren der Chloratome (6×3) zuzuordnen sind, und erst darunter, also deutlich stabilisiert, befindet sich das siebte Molekülorbital des M_6 -Gerüsts.¹⁷ Abgesehen davon, dass die Entartung der Orbitale in der Aluminiumverbindung z. T. aufgehoben ist, kann man prinzipiell eine ähnliche MO-Abfolge in der Verbindung $[Al_6Cl_6]^{2-}$ beobachten (s. Schema 8). Die Verringerung der Symmetrie im Al_6 -Gerüst der Verbindung $[Al_6Cl_6]^{2-}$ führt zu einer Aufhebung der dreifachen Entartungen für die Molekülorbitale. Die Reihenfolge der MOs bleibt prinzipiell aber erhalten, d. h. die energetisch am höchsten

¹⁷ Energetisch darunter folgen die Orbitale der M-Cl-Bindungen.

liegenden sechs Orbitale (in der neutralen Verbindung fünf) sind den Gerüstelektronen zuzuordnen (e_g , a_{1g} , e_u und a_{2u}). Die t-Orbitale (O_h) sind also jeweils in a- und e-Orbitale aufgespalten. Darunter folgen die Orbitale der 18 freien Elektronenpaare der Chloratome. Erst dann folgt wie in der analogen Borhalogenidverbindung ein Orbital mit a_{1g} -Symmetrie, das ebenfalls dem M_6 -Gerüst zugeordnet werden muss (Abbildung 10).

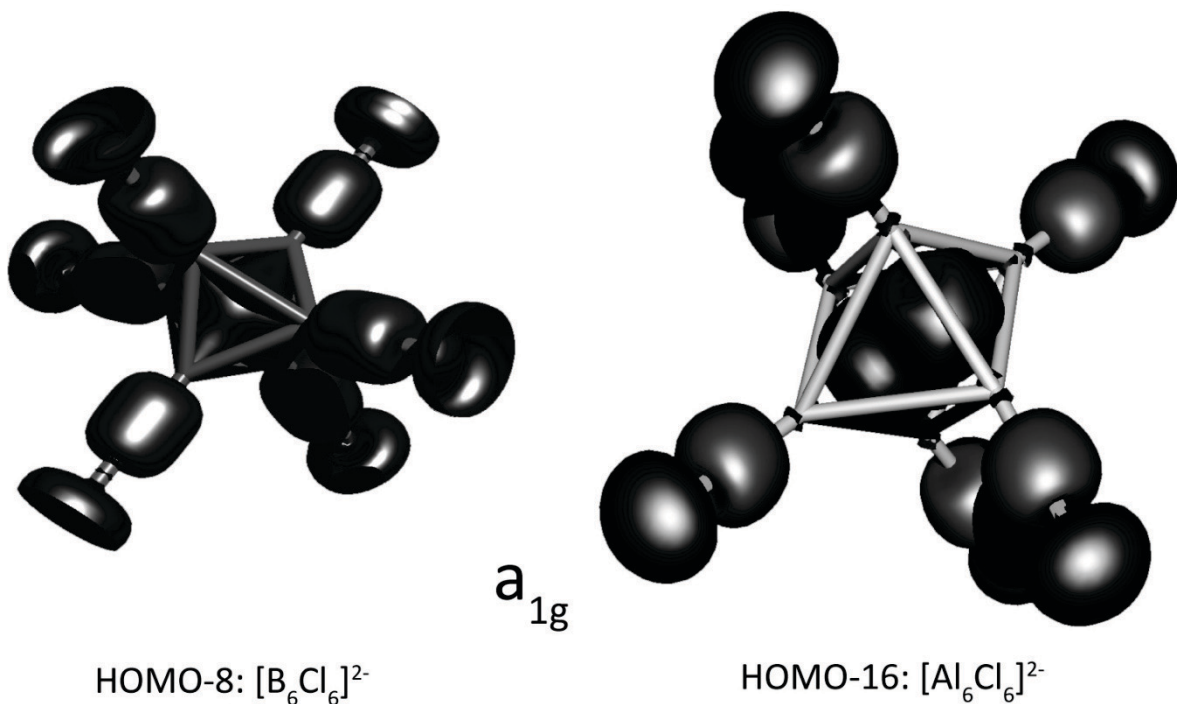


Abbildung 10

Auf dieser Basis kann man nun die Orbitale, die das Metallatomgerüst in der Modellverbindung $[Al_6(OMe)_6]^{2-}$ bilden, betrachten. Wie in der Halogenidverbindung sind sechs hochliegende Orbitale den 12 Gerüstelektronen zuzuordnen. Wie oben beschrieben kann man die 12 darunter liegenden MOs mit den 12 freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs besetzen. Unterhalb dieser MOs, also drastisch stabilisiert, folgt ein a_{1g} -Orbital, das wie in der Verbindung $[Al_6Cl_6]^{2-}$ zu den Bindungselektronen des Al_6 -Gerüsts zu zählen ist.

Damit beobachtet man in allen oben beschriebenen Verbindungen sieben Orbitale für die 14 Elektronen, die das M_6 -Gerüst bilden. Die MO-Abfolge ist in allen Verbindungen des Typs $M_6X_6^{2-}$ ($X = Cl, OR, H; M = B, Al, Ga$) prinzipiell gleich. Warum die Halogenide in den hypothetischen Verbindungen $Al_6X_6^{2-}$ und in der experimentell untersuchten Verbindung

$[\text{Al}_6(\text{OtBu})_6]^{2-}$ mit dem Pseudohalogenidliganden eine verzerrte Geometrie besitzen, kann mit Hilfe dieser Untersuchungen nicht eindeutig beantwortet werden. Da man aber auch in diesen Fällen MOs für das M_6 -Gerüst beobachten kann, die über den gesamten Al_6 -Bereich delokalisiert sind, sollte die Verbindung $[\text{Al}_6(\text{OtBu})_6]^{2-}$ nicht, wie man aufgrund der sechs langen und sechs kurzen Al-Al-Bindungen vermuten könnte, als ein elektronenpräziser Al_6 -Ring, sondern besser als modifizierter Wade-Cluster bezeichnet werden (Abbildung 11).

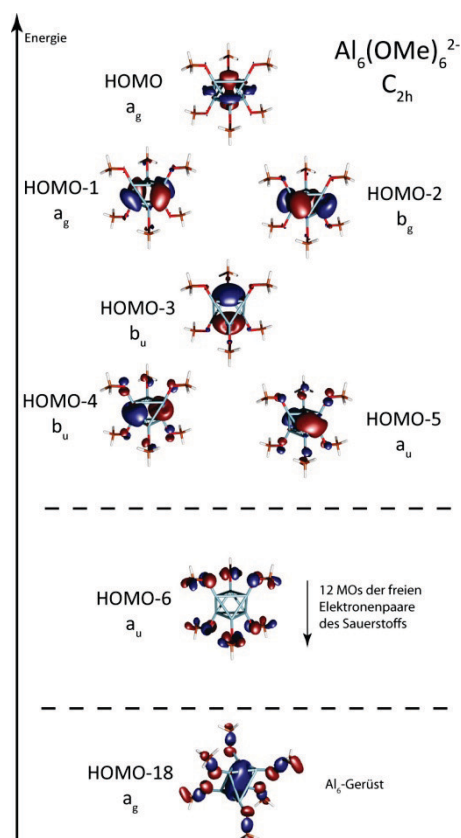


Abbildung 11: Orbitalbesetzung in der Modellverbindung $\text{Al}_6(\text{OMe})_6^{2-}$. MP2 / def2-TZVPP.

Interessanterweise besitzt der Al_6 -Clusterkern in der hypothetischen metalloiden Clusterverbindung $[\text{Al}_6(\text{AlCl}_2)_2]^{2-}$, die nach DFT-Rechnungen ebenfalls D_{3d} -Symmetrie aufweist, sogar ähnliche Bindungsabstände (sechs lange und sechs kurze Al-Al-Bindungen) wie in (**12**).¹⁸ Zur endgültigen Klärung des Bindungsverhältnisses in diesen verzerrten Al_6 -Clustern laufen z. Z. weitere DFT-Rechnungen, die nach Abschluss der Röntgenstrukturuntersuchung hoffentlich eine schlüssigere Deutung dieses fundamentalen Problems erlauben.

¹⁸ Nach DFT-Rechnungen wird z. B. für die Modellverbindung $[\text{Al}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ eine leichte energetische Präferenz für das ikosaedrische Isomer von 76 kJ mol^{-1} gegenüber einem metalloiden $[\text{Al}_6(\text{AlCl}_2)_6]^{2-}$ vorhergesagt.^[44]

3. Fazit

Das Anion $[\text{Al}_6(\text{OtBu})_6]^{2-}$ (**12**) besitzt 14 Valenzelektronen und sollte nach den Wade-Regeln einen hochsymmetrischen *closo*-Aluminiumcluster mit Oktaederstruktur bilden. Verbindung (**12**) bildet aber stattdessen eine Struktur mit stark verzerrtem Al_6 -Gerüst aus, das nicht mit den Wade-Regeln zu vereinbaren ist. Gegen eine Lokalisierung der Bindungselektronen sprechen jedoch die Molekülorbitale, d. h. man sollte Verbindung (**12**) auch nicht mit Hilfe von $2e2z$ -Bindungen als elektronenpräzise Spezies beschreiben. Allerdings kann man (**12**) auch nicht als metalloiden Cluster bezeichnen, da hier keine „nackten“ Metallatome vorliegen. Wenn man berücksichtigt, dass das Al_6 -Gerüst der hypothetischen metalloiden Verbindung $[\text{Al}_6(\text{AlCl}_2)_6]^{2-}$ ebenfalls aus einem analog verzerrten Oktaeder mit ähnlichen berechneten Bindungslängen besteht und wenn man daran denkt, dass die Verbindung $[\text{Ga}_8(\text{fluorenyl})_8]^{2-}$, obwohl sie eine antiprismatische Struktur besitzt, dennoch als Wade-Cluster eingestuft wurde, so kann man Verbindung (**12**) zwischen diesen beiden Verbindungstypen, den Wade-Clustern und den metalloiden Clusterverbindungen einordnen. Allerdings bleibt die Frage offen, warum das Al_6 -Gerüst der Verbindung (**12**) überhaupt auf diese Weise so stark verzerrt ist und warum man z. B. für die Verbindung $[\text{Al}_{12}i\text{Bu}_{12}]^{2-}$ einen *closo*-Cluster erhält. Um diesen Sachverhalt aufzuklären, bedarf es weiterer experimenteller und quantenchemischer Untersuchungen sowohl an (**12**) als auch an bislang unbekanntem Aluminiumclustern mit „wadeartigen“ Bindungsverhältnissen.

II. $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ (13): Eine ungewöhnliche Clusterverbindung¹⁹

1. Einleitung

Die eingangs beschriebenen metalloiden Clusterverbindungen des Aluminiums und des Galliums zeichnen sich unter anderem dadurch aus, dass die Metallatome in diesen Verbindungen Strukturen ausbilden, in denen die Topologie der Metallatome im Clusterkern starke Ähnlichkeit mit der Anordnung im Metall hat. Außerdem weist der Clusterkern aus Metallatomen einen Mangel an Elektronen auf, d. h. die Metall-Metall-Bindungen können nicht durch $2e2z$ -Bindungen beschrieben werden. Das Metallatomgerüst eines metalloiden Clusters wird also durch delokalisierte Gerüstelektronen zusammengehalten.²⁰ Neben den polyedrischen und metalloiden Spezies konnte man in den letzten 25 Jahren auch eine Reihe von anderen subvalenten Aluminium- und Galliumverbindungen isolieren, wie z. B. die Verbindungen $\text{Al}_2\text{X}_4 \cdot 2 \text{D}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ^[23]; $\text{D} = \text{Anisol}$)^[85], $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot 2 \text{D}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{D} = \text{Ether}$ und Amine) ^[86], $\text{Ga}_3\text{I}_5 \cdot 3 \text{PEt}_3$ ^[87], $\text{Al}_5\text{Br}_7 \cdot 5 \text{THF}$ ^[88], $\text{Ga}_5\text{Cl}_7 \cdot 5 \text{Et}_2\text{O}$ ^[89] und die cyclischen Verbindungen $\text{Al}_4\text{X}_4 \cdot 4 \text{D}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; $\text{D} = \text{NEt}_3, \text{PEt}_3$) ^[28, 29, 90], $\text{Ga}_{10}\text{Br}_{10} \cdot 10 \text{D}$ ($\text{D} = 4\text{-tert.}$ -Butylpyridin) ^[91] mit einem sechsgliedrigen Ring aus Galliumatomen und schließlich die Spezies $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6 \text{PEt}_3$.^[92] Diese Verbindungen sind normalvalent und stellen strukturell elektronenpräzise Verbindungen dar.

Wenn man berücksichtigt, dass zwischen den Molekülfragmenten der Elemente der 13. Gruppe und z. B. Kohlenstoff eine valenzisoelektronische Beziehung besteht, so erscheint es sinnvoll, nach gemeinsamen Strukturelementen zu suchen. Es bleibt die Frage zu beantworten, ob sich donorstabilisierte Molekülfragmente $\text{MX} \cdot \text{D}$ bzw. $\text{MX}_2 \cdot \text{D}$ bindungstheoretisch in eine Reihe mit Strukturelementen vom Typ CH_2 bzw. CH_3 einordnen lassen. Eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen Ethan und der Verbindungen $\text{M}_2\text{X}_4\text{D}_2$ kann man zumindest deutlich erkennen (Abbildung 12).

¹⁹ Siehe auch „Metastable Al(I) compounds: Experimental and quantum chemical investigations on Al(I) phosphanides. An alternative channel to the disproportionation reaction“

P. Henke, H. Schnöckel, *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 13391.

²⁰ Anders als im Fall des Bors (wie z. B. bei den polyedrischen Boranen) kann man im Fall der metalloiden Cluster des Aluminiums und Galliums Elektronenabzählregeln wie z. B. die Wade-Regeln, mit deren Hilfe polyedrische Strukturen vorhergesagt und beschrieben werden können, nur in wenigen Ausnahmefällen ^[41] anwenden.

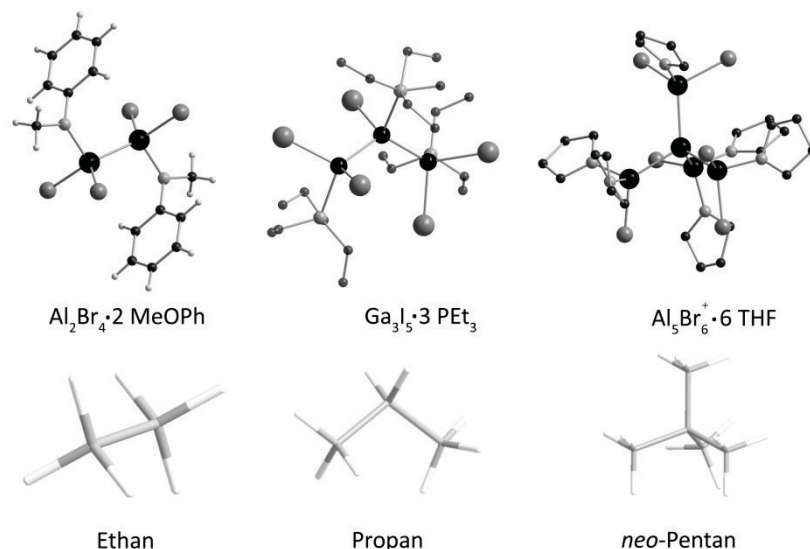
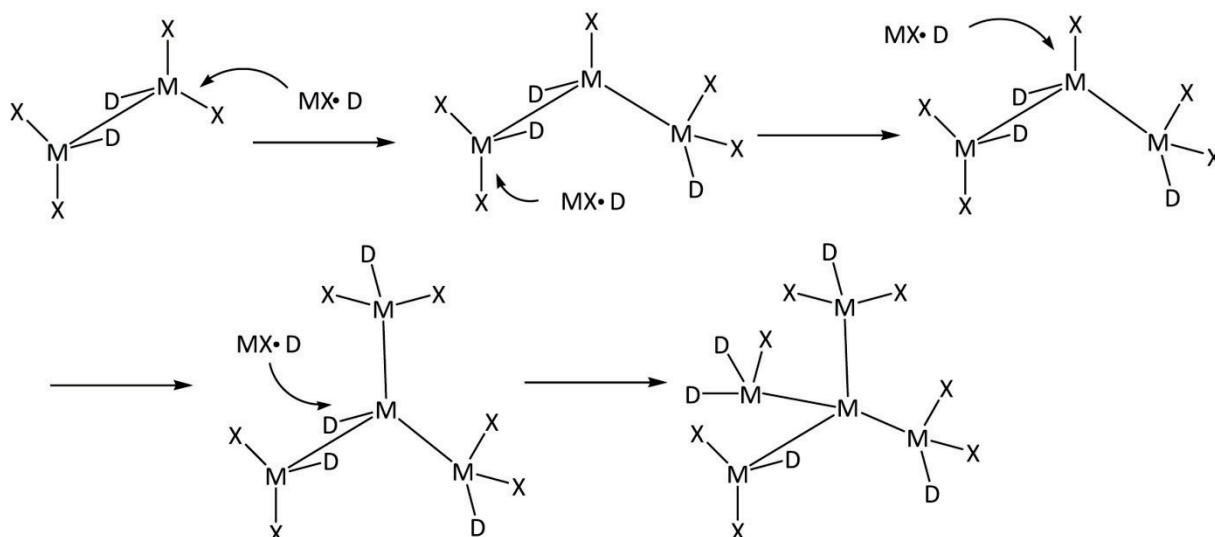


Abbildung 12: Valenzisoelektronische Beziehung (MX_2D bzw. MXD_2 zu CH_3 ; MXD zu CH_2) von donorstabilisierten subvalenten Metallhalogenidverbindungen zu verschiedenen Alkanen.

Wenn die Kohlenstoffkette um eine CH_2 -Gruppe erweitert wird, gelangt man zu der Verbindung Propan (C_3H_8). Als einziges Beispiel für eine valenzisoelektronische Verbindung des Typs M_3R_8 kann die subvalente Verbindung $Ga_3I_5 \cdot 3 PEt_3$ genannt werden. Es gibt außerdem weitere Verbindungen für die Elemente Aluminium und Gallium, die auf diese Art einzuordnen sind. Allerdings konnte man bislang keine Verbindung isolieren, die eine längere Kette enthielt, die also aus mehr als drei Metallatomen besteht. Stattdessen bilden sich bevorzugt verzweigte Systeme wie zum Beispiel die M_5X_7 -Spezies. Ausgehend von der Verbindung $M_2X_4 \cdot 2 D$ kann man formal durch dreimaliges Einschleiben von MXD -Einheiten in eine Metall-Halogenid-Bindung und einer anschließenden Koordination einer MXD -Gruppe an das zentrale „nackte“ Metallatom²¹ die in Abbildung 12 gezeigte Verbindung $M_5X_7 \cdot 5 D$ (z. B. $M = Al$; $X = Br$; $D = THF$) erhalten. (s. Schema 10)

²¹ In analoger Weise bilden sich die Donor-Akzeptor-Verbindungen aus den Spezies $AlCp^*$ und $GaCp^*$ mit dem perfluorierten Triphenylboran $B(C_6F_5)_3$.^[93, 94]

B. Ergebnis und Diskussion



Schema 10: Bildung der Verbindung $M_3X_7 \cdot 5D$ aus dem Molekül $M_2X_4 \cdot 2D$ und der donorstabilisierten Metallmonohalogenidspezies durch dreimalige Insertion in eine Metall-Halogenid-Bindung. In einem letzten Schritt bindet eine weitere MXD -Spezies an das „nackte“ zentrale Metallatom.

Demgegenüber werden mit mehr als drei Metallatomen häufig cyclische Spezies bevorzugt. Während für Aluminium ausschließlich die Verbindungen $Al_4X_4 \cdot 4D$ ($X = Br, I$; $D = NEt_3, PEt_3$), in denen die Aluminiumatome in einem viergliedrigen Ring vorliegen, in kristalliner Form bekannt sind, bevorzugt das Element Gallium die Ausbildung von größeren Ringsystemen, z. B. die Verbindung $Ga_{10}Br_{10} \cdot 10D$ mit einem sechsgliedrigen Ring aus Galliumatomen und die $Ga_8I_8 \cdot 6PEt_3$ -Spezies, in der die Galliumatome in einem achthgliedrigen Ring vorliegen. Zu diesen Verbindungen lässt sich ebenfalls eine valenzisoelektronische Beziehung zu den Alkanen herstellen, wie z. B. zu den Verbindungen *cyclo*-Butan, *cyclo*-Hexan und *cyclo*-Octan. (s. Abbildung 13)

Durch Reaktion eines Liganden mit sterischem Anspruch (z. B. $[N(SiMe_3)_2]^-$, Cp^{*-} oder $[PtBu_2]^-$) mit diesen subvalenten Metallhalogeniden wird die Struktur des Metallatomgerüsts gestört. Auch durch Manipulationen der Reaktionsbedingungen, wie z. B. eine Erhöhung der Temperatur, kann man weitere störende Eingriffe vornehmen und damit Prozesse in Gang setzen, die beispielsweise zu größeren ligandstabilisierten metalloiden Clusterverbindungen führen. Entscheidend ist das richtige „Zusammenspiel“ der Disproportionierungsreaktion ($3 AlX \rightarrow 2 Al + AlX_3$) und der Substitution der Halogenide durch einen geeigneten Liganden. Im Gegensatz zu den reaktiven subvalenten Halogenidverbindungen, die ausschließlich Halogenatome als „Reste“ am Clusterkern aus Metallatomen tragen, kann man durch solche Substitutionen eine deutlich größere Variationsbreite an stabilisierten Verbindungen in

Bezug auf die Topologie und die Anzahl der Metallatome im Clusterkern erhalten. Durch Liganden mit unterschiedlichem sterischen Anspruch kann in gewisser Weise sogar die Clustergröße gesteuert werden.^[95]

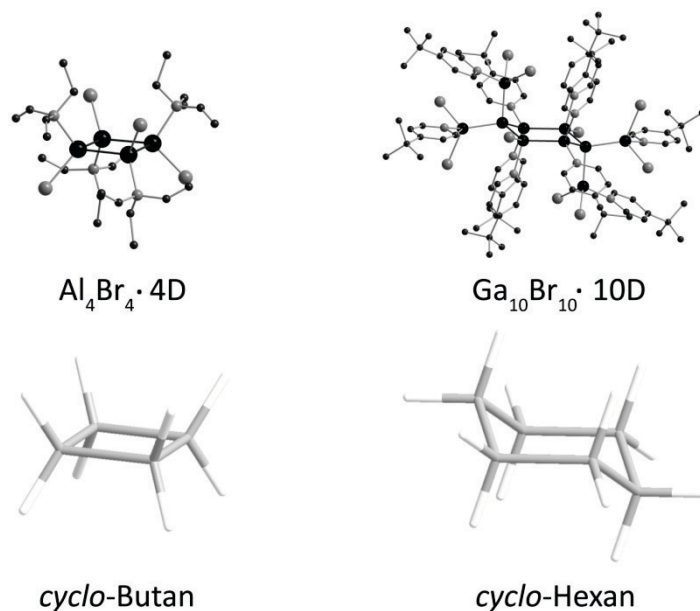


Abbildung 13: Valenzisoelektronische Beziehung (MXD zu CH_2) von donorstabilisierten subvalenten cyclischen Metallhalogenidverbindungen zu cyclischen Alkanen.

Aus der Betrachtung der Topologien der isolierten Halogenidverbindungen und der verschiedenen isolierten, eingangs erwähnten metalloiden Clusterverbindungen kann man schließlich einige Informationen zu den Reaktionsmechanismen erhalten. Die besten Informationen erhält man also, wenn die während der Reaktion auftretenden (reaktiven) Zwischenstufen durch geschickte Reaktionsführung abgefangen werden können, die als halogenhaltige Spezies in Form von Kristallen nicht isolierbar sind.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, hat das zur Substitution eingesetzte Ligandensystem von Anfang an d. h. bei jedem einzelnen Teilschritt, einen steuernden Effekt auf die Disproportionierungsreaktion und somit auf die Anordnung der Metallatome im Clusterkern. Dabei üben die verschiedenen Liganden bzw. die jeweiligen Reaktionsbedingungen z. T. einen stabilisierenden, z. T. aber auch einen destabilisierenden Effekt auf die Metallatome im Clusterkern aus. Deshalb ist es bis heute auch noch kaum gelungen, metalloide Cluster direkt durch Substitution der Halogenidfunktion ($-\text{X}$) aus den obengenannten M_nX_m -Halogenidverbindungen zu erhalten, ohne dass sich die Topologie der Metallatome ändert.

In der in diesem Abschnitt diskutierten Verbindung $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ (**13**) kann man ein komplexes Wechselspiel von stabilisierenden und destabilisierenden Effekten durch den $[\text{PtBu}_2]^-$ -Liganden erkennen, wobei letztendlich Verbindung (**13**) als eine Vorstufe eines metalloiden Clusters isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte.

2. Ergebnis und Diskussion (13)

Die Verbindung $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ (**13**) erhält man, wenn eine $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kalte Lösung aus Aluminiummonobromid (0,39 M) in einem Gemisch aus Toluol und THF (Verhältnis 3:1) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem stöchiometrischen Überschuss der Verbindung LiPtBu_2 umgesetzt wird. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird die Lösung zunächst auf Raumtemperatur und dann auf $55\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nachdem man das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt hat und der in Pentan lösliche Rückstand aufgenommen wurde, kann mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck die dunkelrote bis braune Lösung von dem in Pentan nicht löslichen farblosen Feststoff abgetrennt werden. Aus der Lösung kristallisierten nach kurzer Zeit bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ rote Stäbchen, die zur Einkristalluntersuchung geeignet sind. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 14 wiedergegeben.

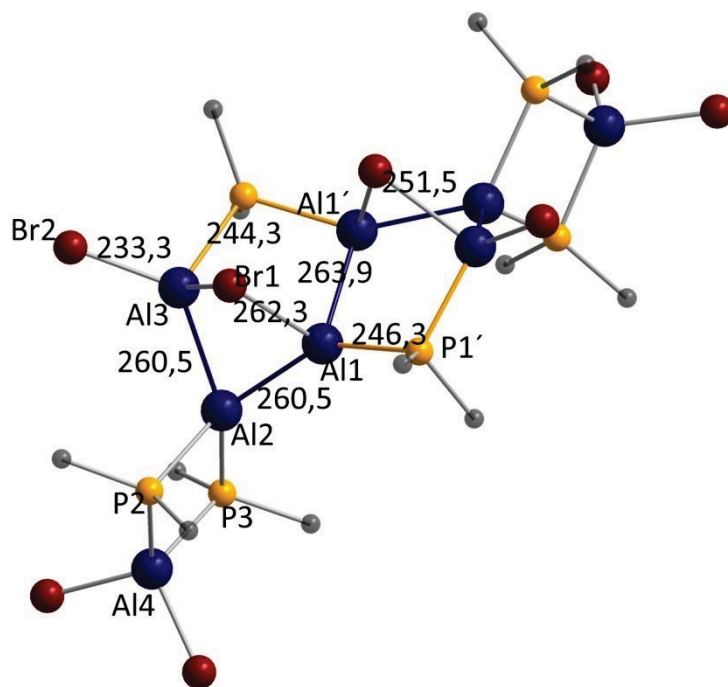


Abbildung 14: Struktur der Verbindung $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ (**13**) im Kristall. Al = blau, Br = rot, P = orange, C = schwarz. Methylgruppen sind der Übersicht halber nicht abgebildet. Abstände sind in [pm] angegeben.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung im Kristall besteht aus einem halben Molekül (**13**), also einer $\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{PtBu}_2)_3$ -Gruppe. Diese besteht formal gesehen aus einer $\text{AlBr}_2(\text{PtBu}_2)$ -Einheit, die über zwei Phosphanidbrücken²² über Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen an das Aluminiumatom Al2 der Al_3 -Einheit²³ gebunden ist, in der Al2 an zwei weitere

²² Eine Phosphanidgruppe stammt von dem Aluminiumatom Al2.

²³ Die Al_3 Einheit besteht aus den Aluminiumatomen Al1, Al2 und Al3.

Aluminiumatome im Abstand von 260,6 pm und mit einem Al3-Al2-Al1-Winkel von 75,7° gebunden ist. Aluminiumatom Al3 bindet an zwei Bromatome und einen Phosphanidsubstituenten, wobei eines der Bromatome eine Brücke zum Aluminiumatom Al1 und der Phosphanidrest eine Brücke zu dem Aluminiumatom Al1' ausbildet. Das zweite Bromatom Br2 bindet terminal an das Aluminiumatom Al3. Die Atome Al1 und Al1' haben mit 263,8 pm den längsten Metall-Metall-Abstand in der Verbindung (**13**). Alle Abstände (Al-Al, Al-P und Al-Br) liegen im zu erwartenden Bereich. So weisen die Aluminiumatome, die eine höhere Oxidationsstufe haben, einen deutlich kürzeren Metall-Nichtmetall-Abstand auf ($d(\text{Al-P}) = 240 \text{ pm}$; $d(\text{Al-Br}) = 230 \text{ pm}$) als die Aluminiumatome mit niedrigen Oxidationsstufen ($d(\text{Al-P}) = 244 \text{ bis } 250 \text{ pm}$; $d(\text{Al-Br}) = 233 \text{ bis } 260 \text{ pm}$). Die Verbindung ist elektronenpräzise, das heißt die Bindungsbeschreibung gelingt unter Beachtung der Oktettregel. Der Elektronenmangel bzw. der Lewissäure-Charakter an den Aluminiumatomen wird mit Hilfe von intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der verbrückend bindenden Phosphor- und Bromatome ausgeglichen. Herausstechendes Merkmal in (**13**) ist die Kette aus sechs Aluminiumatomen und somit eine dem *n*-Hexan analoge Struktur.²⁴ Offensichtlich wird die Al₆-Kette besser durch intramolekulare Wechselwirkungen und Ausbildung von Ringstrukturen aus Heteroatomen stabilisiert als durch zusätzliche Donorlösemittelmoleküle, wie z. B. in der Verbindung Ga₃I₅ · 3 PEt₃ (Abbildung 12). Auch in einer hieraus abgeleiteten kettenförmigen Al₆X₈ · 6 THF Verbindung hätten die Al-Atome wie in Verbindung (**13**) eine formale mittlere Oxidationsstufe von +1,3. Im Folgenden sollen zwei mögliche Bildungsmechanismen diskutiert werden, die beide zu der Verbindung (**13**) führen.

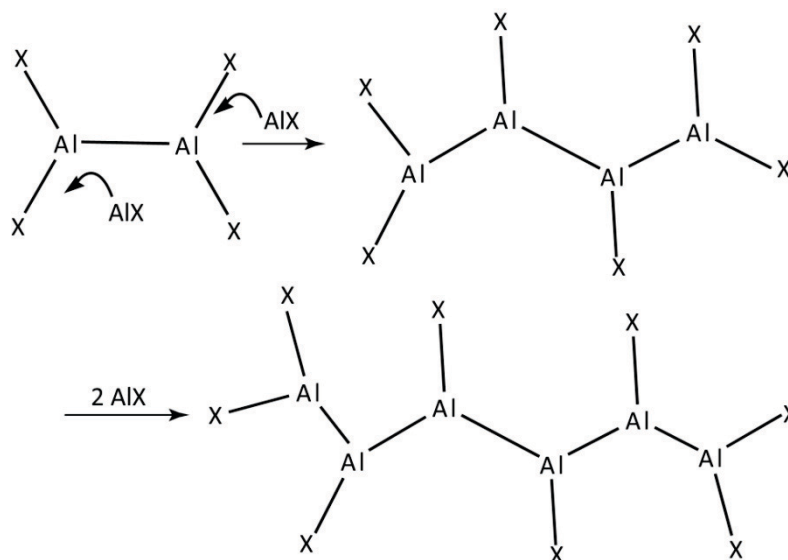
²⁴ Wenn man die Analogie zwischen den Fragmenten DAIX zu CH₂ und DAIX₂ zu CH₃ zulässt.

3. Bildungsmechanismus für (13)

Aus anderen Reaktionen und daraus isolierten Produkten erscheinen zwei Reaktionen plausibel, die für die Bildung von Verbindung $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ (**13**) in Frage kommen. Der erste Mechanismus geht von mehreren Einschubreaktionen in Aluminium-Halogenid-Bindungen aus. Unter interner Disproportionierung wird schließlich die Verbindung (**13**) erhalten. Ein zweiter Mechanismus berücksichtigt die Beteiligung von Radikalen, wie sie in einem späteren Abschnitt „Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden“ (S. 72) diskutiert werden.

3.1. Bildung der Verbindung (13) durch mehrmalige Insertion von AIX-Molekülen in eine Al-X-Bindung

Im ersten Schritt werden aus den wenigen AlX_3 -Molekülen, die darstellungsbedingt in jeder Primärlösung vorliegen, mit den im Überschuss vorhandenen AIX-Spezies durch Komproportionierung Al_2X_4 -Spezies gebildet. Wenn sämtliche AlX_3 -Moleküle „verbraucht“ sind, kann es in einem anschließenden Schritt zu den ersten Einschubreaktionen von AIX-Teilchen in eine Aluminium-Halogenid-Bindung der Al_2X_4 -Spezies kommen. Auf diese Weise könnte sich theoretisch eine unendlich lange Kette aus Aluminiumatomen des Typs $\text{Al}_n\text{X}_{n+2}$ bilden. (s. Schema 11)



Schema 11: Bildung einer sechsgliedrigen Kette aus Aluminiumatomen: Durch viermalige Insertion von AIX Molekülen in eine Aluminium-Halogenid-Bindung von terminalen AlX_2 -Gruppen entsteht Al_6X_8 .

In der Praxis hat man solche Verbindungen jedoch bisher nicht beobachtet. Stattdessen erhält man beispielsweise im Fall einer THF-stabilisierten Aluminiummonochloridlösung, die

arm an der Donorkomponente ist (Verhältnis Toluol:THF=10:1), neben der o. g. Verbindung $\text{Al}_5\text{Cl}_7 \cdot 5 \text{ THF}$ nur noch die bei Raumtemperatur stabile metalloide $\text{Al}_{22}\text{Cl}_{20} \cdot 12 \text{ THF}$ -Clusterspezies.^[46] Für die Bildung der metalloiden $\text{Al}_{22}\text{Cl}_{20}$ -Clusterspezies erscheint es zumindest formal plausibel, dass zunächst nach dem oben dargestellten Mechanismus durch Einschubreaktionen von AlX_3 -Molekülen eine $\text{Al}_{12}\text{X}_2(\text{AlX}_2)_{12}$ -Kettenstruktur gebildet wird (interne Disproportionierung). Diese bildet unter Abspaltung von AlX_3 -Molekülen (also der oxidierten Spezies) und Ausbildung des Ikosaeders mit den 12 „nackten“ Al-Atomen den metalloiden Cluster $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$, in dem an zehn der „nackten“ Aluminiumatomen terminal zehn AlX_2 -Gruppen gebunden sind.

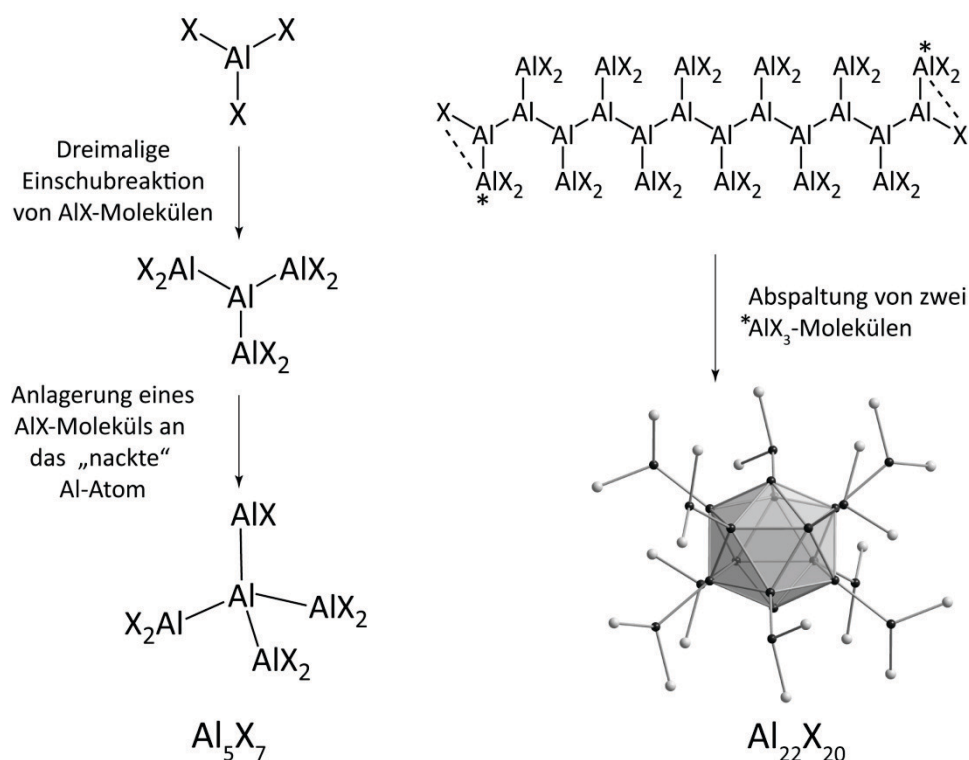


Abbildung 15: Vorgeschlagener Bildungsmechanismus für die metalloiden Aluminiumcluster Al_5Cl_7 und $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$ aus AlX_3 -Molekülen und mehrmalige Einschubreaktionen von AlX_3 -Molekülen in die Al-X -Bindung. Um das Schema einfach zu halten, ist die Donorkomponente (THF) für beide Verbindungen nicht berücksichtigt worden.

Auch die metalloide Clusterverbindung Al_5Cl_7 kann man durch dreimalige Einschubreaktion von AlX_3 -Molekülen in die Al-X -Bindungen der AlX_3 -Spezies erhalten. In einem letzten Schritt folgt dann die Bindung von AlX an das zentrale „nackte“ Aluminiumatom.

Durch die Substitution der Halogenidfunktionen mit sperrigen Resten kann aus solchen Primärlösungen ein Produktspektrum an subvalenten Verbindungen zugänglich gemacht werden.^[1, 3, 4] Verbindung **(13)** erhält man, indem die Verbindung LiPtBu_2 unter-

stöchiometrisch zugegeben wird. Unter solchen Reaktionsbedingungen können beide Reaktionen, also die interne Disproportionierung (d. h. es bilden sich „nackte“ Al-Atome in der Kette, die von AlX_2 -haltigen Gruppen abgeschirmt werden) und die teilweise Substitution der Halogenidfunktion stattfinden. Dass heißt, in diesem Fall ist die Kette aus Aluminiumatomen bis auf eine Länge von sechs Aluminiumatomen gewachsen, bevor die interne Disproportionierung gestoppt wurde, indem durch den Liganden und durch intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen die Aluminiumatome elektronisch abgesättigt wurden. Mit den acht an die Aluminiumatome gebundenen Liganden erhält man also formal eine Verbindung des Typs Al_6X_8 (s. Schema 11), wobei X in Verbindung (**13**) für die unterschiedlichen Reste $[\text{Br}]$, $[-\text{PtBu}_2]$ und $[\mu\text{-PtBu}_2\text{AlBr}_2]$ steht. Somit wird die Disproportionierungsreaktion in diesem Fall zusätzlich durch die starke Koordination der $\text{AlX}_2(\text{PR}_2)$ Moleküle an die Aluminiumatome Al2 und $\text{Al2}'$ gestoppt. Eine Kettenverlängerung durch weitere Insertionen von donorstabilisierten AlR -Spezies ist somit nicht mehr möglich.

Ohne die verbrückenden Stabilisierungen des Phosphanidsubstituenten wäre z. B. die Bildung metalloider Cluster vom Typ Al_7R_6 ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)^[6, 11, 96] oder Ga_8R_8 ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_4$)^[97] nach weiteren mehrmaligen Insertionen von AlX -Einheiten und anschließender Abspaltung von AlX_3 -Molekülen denkbar, d. h. die vorliegenden Ergebnisse sind ein deutlicher Hinweis auf die Vielzahl der Spezies, die im Gleichgewicht in den primären Subhalogenidlösungen vorliegen, bevor die irreversiblen Reaktionen zu größeren metalloiden Clustern ablaufen (z. B. $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$ ^[10]).

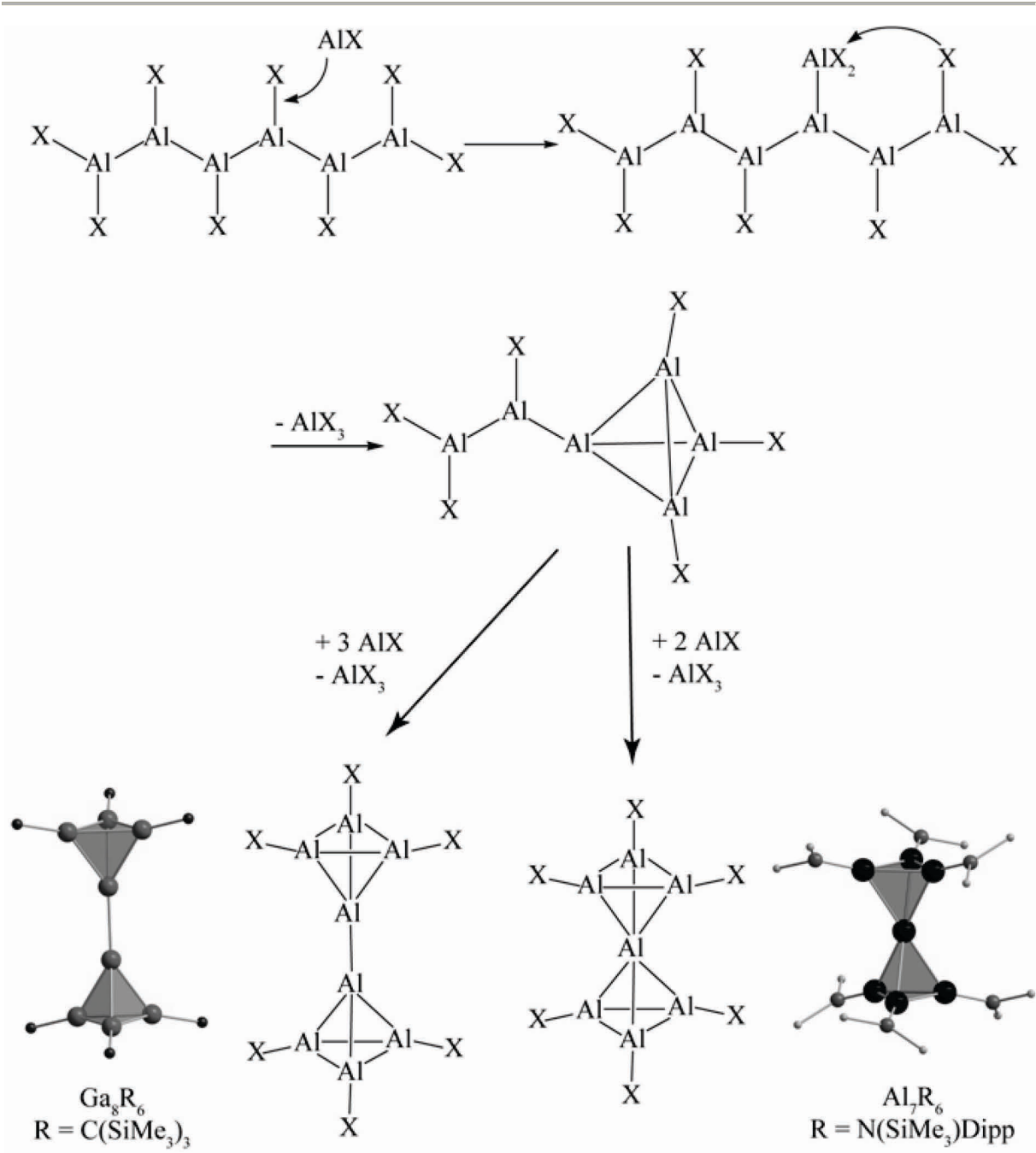
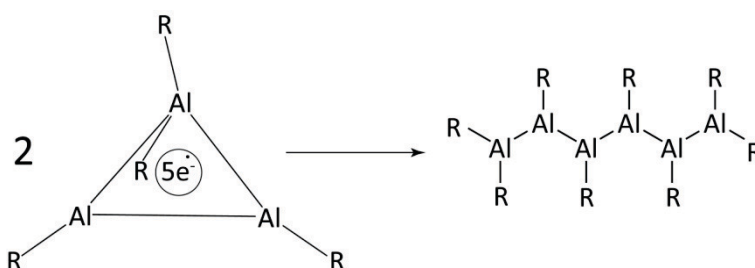


Abbildung 16: Bildung der hypothetischen metalloiden Aluminiumcluster $\text{Al}_7(\text{PtBu}_2)_6$ und $\text{Al}_8(\text{PtBu}_2)_6$ aus einer möglichen Reaktion von Al_6X_8 mit weiteren AlX_3 -Molekülen unter Eliminierung von AlX_3 und anschließender Insertion. Die strukturell untersuchten metalloiden Cluster Al_7R_6 ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)^[6, 11, 96] und Ga_8R_6 ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_4$), die als Kugel-Stab-Modell abgebildet sind, stützen die o. g. Interpretation. Die Methylgruppen sind der Übersicht halber nicht abgebildet.

3.2. *Bildung der Verbindung (13) aus intermediär auftretenden radikalischen Spezies*

Da häufig bei der Bildung und beim Aufbruch von kovalenten Bindungen radikalische Zwischenstufen auftreten, da man in den Systemen aus subvalenten Aluminium- und Galliumverbindungen einige stabile Radikalverbindungen kennt (z. B. die Verbindung M_3R_4 , $M = Al$ ^[98], Ga ^[99]; $R = Si^tBu_3$) und da man, wie in einem späteren Abschnitt „Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden“ (S. 72) beschrieben wird, eine radikalische bzw. biradikalische Verbindung in einer Reaktion von Aluminiummonochlorid und der Verbindung $LiPtBu_2$ beobachtet, ist es nicht auszuschließen, dass Radikale auch bei der Bildung von Verbindung (13) eine Rolle spielen. Wie solche Radikale aus den Monohalogenidlösungen des Aluminiums entstehen können, wird ausführlich im Abschnitt „Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden“ (S.72) diskutiert. Es ist außerdem bekannt, dass Al_3R_4 -Radikale ($R = Si^tBu_3$) Zwischenprodukte auf dem Weg zu stabilen tetraedrischen $(AlR)_4$ -Clustern sind.^[100]

Daher erscheint es plausibel, dass sich Verbindung (13), die man wie oben gezeigt wurde, als Al_6X_8 -Verbindung auffassen kann, durch Dimerisierung von zwei Al_3R_4 -Radikalen bildet. (Schema 12)

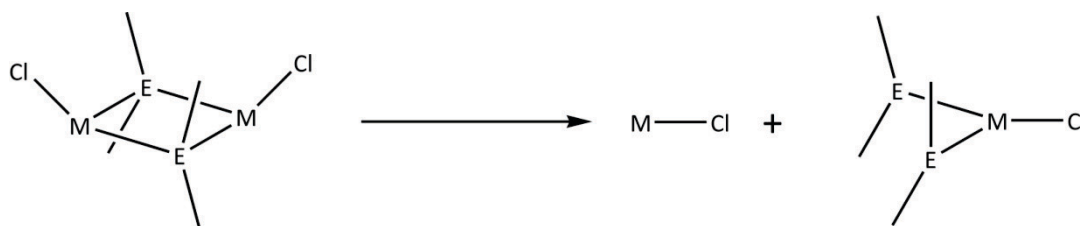


Schema 12: Bildung der Verbindung Al_6R_8 durch Dimerisierung von zwei Al_3R_4 Radikalen.

Obwohl beide Reaktionsmechanismen (Einschub- bzw. Radikalreaktion) plausibel erscheinen und beide im Prinzip zu derselben Verbindung führen können, ist die Bildung von Verbindung (13) über den ersten Reaktionsweg, also durch mehrmalige Einschubreaktionen von AlX -Molekülen in eine Aluminium-Halogenid-Bindung plausibler, da in Lösung die AlX -Spezies im Überschuss vorliegen. Außerdem müsste auf dem „radikalischen Reaktionsweg“ erst die Konzentration der Al_3R_4 -Radikale deutlich ansteigen, bevor jeweils zwei zu der Verbindung $Al_8Br_8(PtBu_2)_6$ (13) reagieren können.

4. Quantenchemische Untersuchungen zum Bildungsmechanismus

In Verbindung (**13**) (Abbildung 14) ist an das Aluminiumatom Al2 neben einem Phosphanidliganden außerdem noch eine $\text{AlBr}_2(\text{PtBu}_2)$ -Gruppe durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der Phosphoratome (P2, P3) zu den Aluminiumatomen (Al2, Al4) gebunden. Diese $\text{AlBr}_2(\text{PtBu}_2)$ - bzw. MX_3 -Spezies entstehen bei der internen Disproportionierungsreaktion der metastabilen Spezies MX unter gleichzeitiger Ausbildung eines Metallatomgerüsts. An einem einfachen System der Aluminium- bzw. der Galliumspezies M_2X_4 , MX_3 und MX soll mit Hilfe von DFT-Rechnungen gezeigt werden, welchen Einfluss diese Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der formal dreiwertigen Spezies $\text{AlBr}_2(\text{PtBu}_2)$ auf den Clusterkern bzw. auf die Ausbildung eines metalloiden Metallatomclusters haben kann: Damit ein Wachstum des Clusters stattfinden kann, muss die dabei gebildete MX_3 -Spezies von dem im Entstehen befindenden Clusterkern entfernt werden. Nur so kann das Wachstum des Metallatomgerüsts über weitere Einschubreaktionen von AlX fortschreiten (z. B. $n \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_n$). Die aus diesen Rechnungen erhaltenen Ergebnisse sollen eine plausible Begründung dafür liefern, warum es mit dem $[\text{PtBu}_2]^-$ -Liganden zwar zahlreiche metalloide Galliumcluster gibt ^[19], man aber bis heute keinen metalloiden Aluminiumcluster mit diesem Liganden isolieren und charakterisieren konnte. Dazu wird folgende Modellreaktion betrachtet, bei der die Abspaltung von $\text{AlBr}_2(\text{PtBu}_2)$ aus (**13**) durch die Abspaltung einer analogen AlX₃-Spezies von einem AlX-Molekül ersetzt wird, denn in (**13**) ist die AlBr_2R -Einheit ebenfalls an einem formal einwertigen Aluminiumatom (Al2) gebunden. (Schema 13)



Schema 13: Modellreaktion für eine Abspaltungs- d. h. Disproportionierungsreaktion der Spezies $\text{M}(\text{EMe}_2)_2\text{Cl}$ („ MX_3 “) von der subvalenten Verbindung MCl ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{E} = \text{N}, \text{P}$). Wie das Aluminiumatom Al2 in Verbindung (**13**) ist auch in der hier abgebildeten Modellverbindung auf der Eduktseite eine formal einwertige AlX-Spezies durch eine formal dreiwertige Al-Spezies koordiniert.

Die in Schema 13 abgebildete Modellreaktion ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) z. B. mit dem Liganden $[\text{PMe}_2]^-$ ist sowohl für Aluminium- als auch für die Galliumspezies endotherm. Für die Dissoziation im Fall des Aluminiums benötigt man jedoch mit 85 kJ mol^{-1} mehr als doppelt soviel Energie wie

für die entsprechende Abspaltung aus der Verbindung $(\text{GaCl})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2$ (39 kJ mol^{-1}). Der Komplex $(\text{AlCl})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2$ ist also deutlich stabiler als die entsprechende Galliumverbindung. Außerdem bringt eine nachfolgende für das Kettenwachstum notwendige Einschubreaktion von einem AlCl-Molekül in eine Al-Cl-Bindung nur etwa 80 kJ mol^{-1} , d. h. es muss insgesamt Energie für die Bildung eines (metalloiden) Clusters aufgebracht werden. Die entsprechende Einschubreaktion im Fall des Galliums bringt zwar nur 54 kJ mol^{-1} , allerdings müssen auch nur 39 kJ mol^{-1} aufgebracht werden, um die formal dreiwertige GaX_3 -Spezies abzuspalten, d. h. die energetische Präferenz liegt auf der Produktseite der in Schema 13 abgebildeten Modellreaktion. Somit werden metalloide Galliumcluster in einer insgesamt exothermen Reaktion gebildet. Anders ist der Sachverhalt im Fall des Amidliganden $[\text{NMe}_2]^-$. Wie eingangs beschrieben sind mit Amidliganden zahlreiche metalloide Cluster des Aluminiums und einige des Galliums strukturell charakterisiert worden, daher erwartet man eine eher schwache Koordination der formal dreiwertigen Spezies über die Stickstoffatome. Das Ergebnis der DFT-Rechnungen an dem Modellsystem $(\text{ClAl})_2(\mu\text{-NMe}_2)_2$ zeigt genau wie erwartet, dass die Dissoziationsreaktion (Schema 13) nur schwach endotherm ist: Es müssen für die Aluminiumverbindungen nur 20 kJ mol^{-1} aufgebracht werden, d. h. es wird deutlich weniger Energie benötigt als für die Modellreaktion mit dem Phosphanidliganden. Für die Verbindung $(\text{GaCl})_2(\mu\text{-NMe}_2)_2$ ist diese Reaktion (Schema 13) sogar mit -6 kJ mol^{-1} leicht exotherm. Aus diesen Modelluntersuchungen lässt sich also erkennen, dass, außer für das System aus subvalenten Aluminiumverbindungen mit Phosphanidliganden, die energetische Präferenz immer auf der Seite der metalloiden Cluster liegt. Diese Rechnungen bestätigen also die Beobachtungen, dass in den Systemen, aus denen metalloide Cluster isoliert und charakterisiert werden konnten, für die Abspaltung der formal dreiwertigen Spezies nur relativ wenig Energie aufgebracht werden muss bzw. im Fall $(\text{GaCl})_2(\mu\text{-NMe}_2)_2$ sogar Energie freigesetzt wird. Demgegenüber muss man für phosphanidkoordinierte subvalente Aluminiumverbindungen am meisten Energie aufbringen, um eine entsprechende Dissoziations- d. h. Disproportionierungsreaktion einzuleiten, die die Blockierung des Clusterwachstums aufhebt. Dieser Sachverhalt ist vermutlich einer der Gründe²⁵ dafür, warum mit dem $[\text{PtBu}_2]^-$ -Liganden bisher keine metalloiden Aluminiumcluster dargestellt werden konnten.

²⁵ In dem Abschnitt „Gibt es metalloide Aluminiumcluster mit dem $[\text{PtBu}_2]^-$ Liganden?“ werden weitere Gründe für diesen Sachverhalt genannt.

5. Fazit

Einerseits erscheint die Vermutung, dass Radikale (Al_3R_4) an der Bildung von **(13)** beteiligt sein könnten, zunächst plausibel, da z. B. die tetraedrische Verbindung $(\text{AlSi}t\text{Bu}_3)_4$ über die radikalische Spezies $\text{Al}_3(\text{Si}t\text{Bu}_3)_4$ ^[98] gebildet wird. Eine Dimerisierung von zwei Al_3R_4 -Radikalen und eine anschließende Koordination von zwei AlX_3 -Molekülen würde ebenfalls zu der Verbindung **(13)** führen. Hinweise dafür, dass Radikale in den Reaktionslösungen enthalten sind, geben die zur Reaktionskontrolle durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen.²⁶ Auf der anderen Seite ist die Bildung durch mehrere Einschubreaktionen von AlX -Spezies in terminale Al-X-Bindungen plausibler, da die Konzentration von AlX -Molekülen im Gegensatz zu o. g. Radikalen in der Primärlösung besonders groß ist.

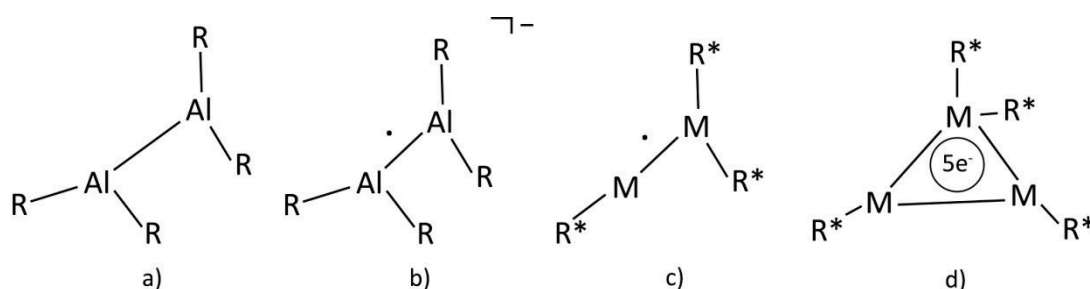
Durch den unterstöchiometrischen Einsatz der Verbindung LiPtBu_2 ist es gelungen, eine Zwischenstufe, also eine Vorläuferverbindung für einen metalloiden Aluminiumcluster, zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Wie in diesem Abschnitt beschrieben, würden ohne die verbrückende Stabilisierung des Phosphanidsubstituenten Folgereaktionen zu metalloiden Clustern, wie z. B. den hypothetischen Al_7R_6^- oder Al_8R_6^- -Spezies ($\text{R} = \text{PtBu}_2$) stattfinden. Für den Fortschritt dieser Disproportionierungsreaktion ist es wichtig, dass AlX_3 -Moleküle (also die oxidierten Spezies) leicht von dem metalloiden Clusterkern (der reduzierten Spezies) abgespalten werden können. Ist die Bindung dieser Spezies zum Clusterkern über die Heteroatome zu stark, kann dadurch eine weitere Insertion von AlX in diesen Molekülbereich verhindert werden. Die Disproportionierungsreaktion zu größeren metalloiden Clusterverbindungen kann also nicht mehr fortschreiten. In dieser Blockierung liegt vermutlich ein Grund dafür, warum man bisher nur Spezies mit einer Oxidationsstufe von $> +1$ aus Umsetzungen mit dem $[\text{PtBu}_2]^-$ -Liganden und Aluminiummonohalogenidlösungen erhalten konnte. Aus der Bildung und der Struktur der Verbindung $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ **(13)** können also wichtige Informationen über primäre Schritte, die bei einer Disproportionierungsreaktion ablaufen, erhalten werden.

²⁶ Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigten häufig ein auffälliges Hintergrundrauschen.

III. $\text{Al}_4\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ Cluster

1. Einleitung zur Variationsvielfalt von Al_4 / Ga_4 Verbindungen

Die ersten bei Raumtemperatur stabilen, isolierten und strukturell charakterisierten molekularen Aluminium- und Galliumverbindungen des Typs $\text{R}_2\text{M}-\text{MR}_2$ ($\text{M} = \text{Al}$ ^[22], Ga ^[101], $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; Schema 14a), die also eine Metall-Metall-Bindung enthalten ²⁷, waren der Beginn einer Renaissance in der Chemie des Aluminiums und Galliums. Durch den Einsatz von starken Reduktionsmitteln wie zum Beispiel Alkalimetallen (K und Na) in etherischen Lösemitteln (z. B. DME) kann die Bindungsordnung der Aluminium-Aluminium-Bindung von 1 auf 1,5 erhöht und die mittlere Oxidationsstufe des Aluminiums von +2 auf +1,5 verringert werden. Auf diese Weise wird aus der leicht gelben bis farblosen Ausgangsverbindung $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) eine bei Raumtemperatur und in Lösung einige Tage stabile radikalische $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2^{\cdot-}$ -Verbindung (Schema 14b) erhalten, die sich sowohl in Lösung als auch im Kristall durch ihre intensive dunkelblaue Farbe auszeichnet. ^[102, 103]

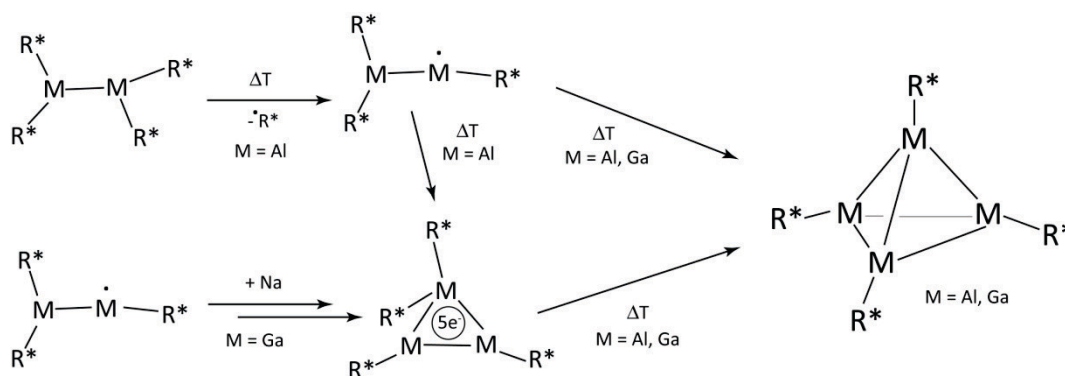


Schema 14: a) Die erste molekulare Aluminiumverbindung mit einer Aluminium-Aluminium-Bindung $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$; b) Das durch Reduktion mit Kalium erzeugte Radikalanion der Verbindung $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$; c) Neutrale molekulare Aluminium- und Galliumverbindungen mit Metall-Metall-Bindungen und einer Oxidationsstufe von +1,5; d) Neutrale radikalische M_3R_4^- -Verbindung

Neutrale radikalische Spezies des Typs $\text{R}^*_2\text{M}-\text{MR}^*$ mit einer mittleren Oxidationsstufe von +1,5 des Galliums und Aluminiums kann man z. B. durch Thermolyse der neutralen $\text{R}^*_2\text{M}-\text{MR}^*_2$ -Spezies ($\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}^* = t\text{Bu}_3\text{Si}$; Schema 14c) unter relativ milden Bedingungen bei 50 °C in Alkanen (z. B. Heptan) erhalten. ^[98] Im Fall des Galliums entsteht die Verbindung $\text{R}^*_2\text{Ga}-\text{GaR}^*$ direkt aus der formal dreiwertigen Galliumspezies R^*_2GaX ($\text{R}^* = \text{Si}t\text{Bu}_3$; $\text{X} = \text{Hal}$; Schema 14c) in Gegenwart eines Überschusses an $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$ bei Raumtemperatur. Diese beiden radikalischen M_2R^*_3 Verbindungen zeichnen sich wie die o.g. Radikale ebenfalls

²⁷ Überraschenderweise hat es, nachdem Uhl vor 20 Jahren die Verbindung (2) $[(\text{SiMe}_3)_2\text{HC}]_2\text{Al}-\text{Al}[(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]_2$ ^[22] vorgestellt hat, nicht mehr lange gedauert, bis weitere molekulare Aluminium- und Galliumcluster-Spezies, die mehrere Metall-Metall-Bindungen aufweisen, isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten.

durch ihre dunkelblaue Farbe und außerdem durch ihre überraschend hohe Stabilität im Vergleich zu den bisher nicht in kristalliner Form isolierten monomeren „MR₂“-Radikalspezies aus²⁸. Diese Stabilität ist offensichtlich auf die Möglichkeit des „radikalischen“ Elektrons zurückzuführen, einen energiearmen delokalisierten π-Zustand einzunehmen.^[99] Eine weitere Überraschung war es, dass die radikalische Galliumverbindung R^{*}₂Ga-GaR^{*} beim Erhitzen auf 100 °C in Heptan, wie in Schema 15 gezeigt, unter Bildung von HSi₃Bu₃ zu der stabilen tetraedrischen Galliumspezies (MR^{*})₄²⁹ reagiert.^[104] Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen reagiert die Verbindung R^{*}₂Al-AIR^{*} ebenfalls zu der tetraedrischen (AIR^{*})₄-Verbindung. Daneben lässt sich bei der Thermolyse der Verbindung R^{*}₂Al-AIR^{*} im Gegensatz zu der Galliumspezies³⁰ auch die intermediäre Bildung einer radikalischen Al₃R^{*}₄-Spezies beobachten, die beim Erhitzen zu der tetraedrischen (AIR^{*})₄-Verbindung weiterreagiert.



Schema 15: Beziehungen (nicht stöchiometrisch) zwischen den Verbindungen M₂R^{*}₄, M₂R^{*}₃ und (AIR^{*})₄.

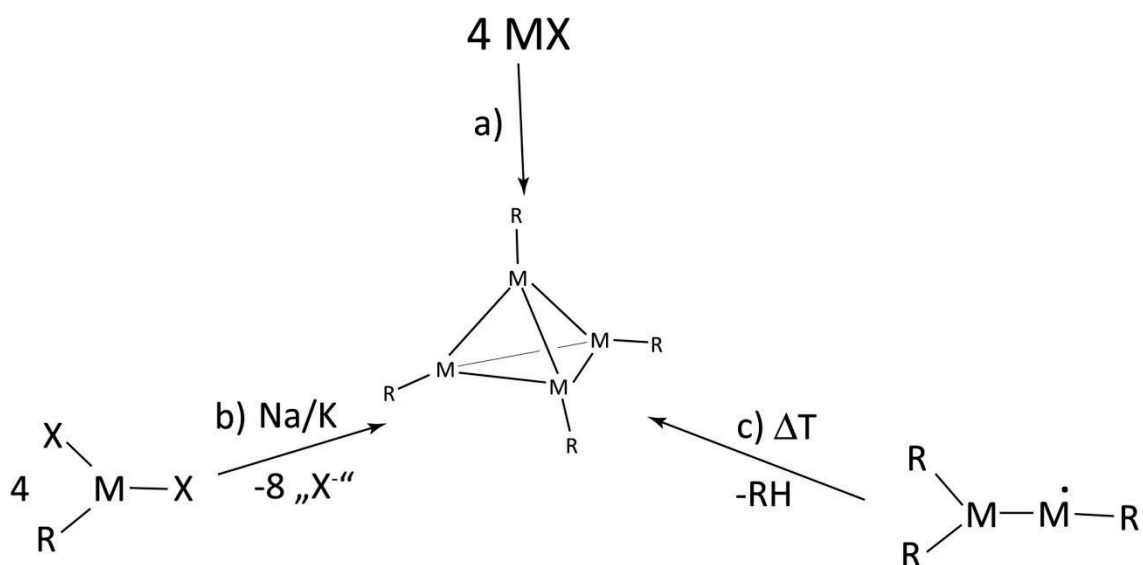
Es resultieren also mehrere Methoden, um zu den tetraedrischen M₄R₄ Verbindungen zu gelangen:

²⁸ Die bei der homolytischen Spaltung der Aluminium-Silicium-Bindung (z. B. Al-SitBu) auftretenden AIR^{*}₂-Radikale können mit Wasserstoff und Iod zu R^{*}₂AlX (X = H, I) reagieren und in kristalliner Form isoliert und charakterisiert werden, während die radikalische R^{*}₂AlAIR^{*}-Spezies so stabil ist, dass diese Verbindung wie auch die entsprechende Galliumverbindung in Form von dunkelblauen Kristallen isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte. Der radikalische Charakter dieser Spezies konnte mit Hilfe der ESR-Spektroskopie bestätigt werden.

²⁹ Die erste Verbindung des Typs (MR)₄, die molekulare (AlCp^{*})₄-Spezies, wurde 1991 von *Schnöckel et al.* vorgestellt. Die Verbindung entsteht bei der Reaktion von MgCp^{*}₂ (Cp^{*} = C₁₀H₁₅) mit einer mit Diethylether stabilisierten metastabilen Aluminiummonochloridlösung.^[33]

³⁰ Die radikalische Verbindung Ga₃R^{*}₄ ist nicht über eine Thermolysereaktion von R^{*}₂Ga-GaR^{*}-Radikalen zugänglich, kann aber durch Reduktion der Verbindung R^{*}₂Ga-GaR^{*} mit Natrium erhalten werden (Schema 15).

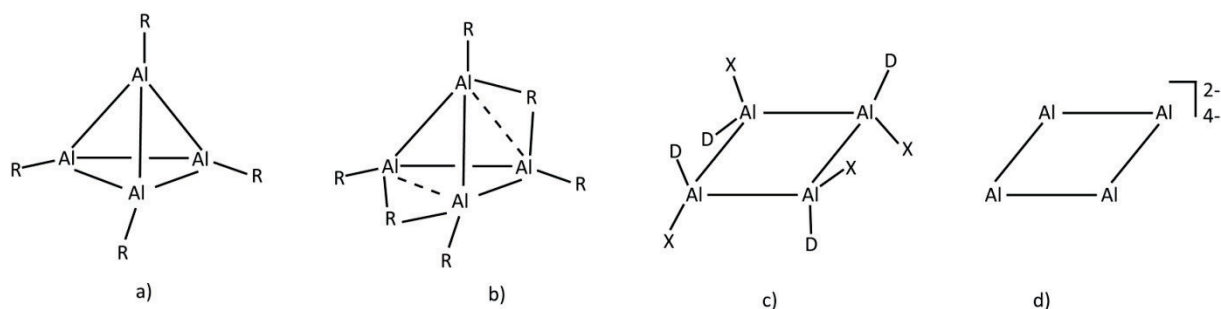
1. Substitution der Halogenidfunktion (Schema 16a) von bei tiefen Temperaturen (-80 °C) metastabilen Aluminium- und Galliummonohalogenidlösungen mit verschiedenen Liganden R (z. B. R = -Si(SiMe₃)₃^[31], -Si^tBu₃^[32], -Cp*^[33], Cp^{Me4}^[34]).
2. Reduktion der dreiwertigen Verbindungen (z. B. X₂AlN(SiMe₃)Dipp); X = Hal, Dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl; Schema 16b).^[30]
3. Wie oben beschrieben durch Thermolyse der zweiwertigen Gallan- bzw. Alanverbindungen (Schema 16c).



Schema 16: Verschiedene Reaktionspfade zu den tetraedrischen M₄-Verbindungen vom Typ (MR)₄

In den letzten Jahren konnte so eine große Anzahl an tetraedrischen (AlR)₄-Verbindungen mit o. g. Liganden dargestellt werden. Demgegenüber sind donorstabilisierte Aluminiummonohalogenidverbindungen des Typs Al₄X₄D₄ (X = Br^[90], I^[29]; D = NEt₃) bisher nur über die Kokondensationstechnik^[52] zugänglich. Man konnte sie sogar als raumtemperaturstabile Verbindungen kristallisieren und strukturell charakterisieren. Im Unterschied zu den o.g. polyedrischen (AlR)₄-Verbindungen (Schema 17a), in denen die Halogenidfunktion durch andere sperrige Liganden substituiert wurde, sind die elektronenpräzisen donorstabilisierten Al₄X₄D₄ Halogenidverbindungen planar (Schema 17c).

B. Ergebnis und Diskussion



Schema 17

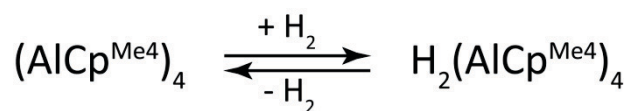
Daneben sind noch Al_4 -Verbindungen mit einer negativen mittleren Oxidationsstufe von -2 und -4 bekannt wie zum Beispiel die LiAl_4^- ^[105] und Li_3Al_4^- -Moleküle ^[106], die mit Hilfe der Massenspektrometrie und Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen wurden. In beiden Fällen, in denen eine antiaromatische Al_4^{2-} - bzw. eine aromatische Al_4^{4-} -Einheit postuliert wurde, sind die Aluminiumatome nach quantenchemischen Untersuchungen in einem planaren Al_4 -Ring angeordnet (Schema 17d).

Neben den zahlreichen o. g. Beispielen für M_4 -Spezies (M = Al, Ga) mit der Oxidationsstufe von +1 ist bislang keine M_4 -Verbindung mit einer Oxidationsstufe zwischen +1 und +2 ³¹ isoliert bzw. charakterisiert worden. ³² Daher war also auch bisher keine Al_4 -Verbindung mit einer mittleren Oxidationsstufe des Aluminiums von +1,5 und sechs Liganden bekannt ³³. Allerdings wurden vor kurzem mit Hilfe der Massenspektrometrie und Photoelektronenspektroskopie verschiedene alanalogue Verbindungen, unter anderen auch das neutrale Al_4H_6 -Molekül, nachgewiesen. Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen konnte die Struktur von Al_4H_6 aufgeklärt werden. Dabei handelt es sich um eine tetraedrische Al_4 -Spezies mit vier terminal gebundenen Wasserstoffatomen. Zwei weitere Wasserstoffatome binden verbrückend über zwei Kanten des Al_4 -Tetraeders. Um die berechnete Struktur zu bestätigen gibt es erste Hinweise darauf, dass sich zum Beispiel $(\text{AlR})_4$ (R = $\text{Cp}^{\text{Me}4}$) mit Wasserstoff zur Reaktion bringen lässt (Gleichung 1): So konnte die Verbindung $(\text{AlCp}^{\text{Me}4})_4\text{H}_2$ mittels NMR Spektroskopie nachgewiesen werden. ^[34]

³¹ Außer den formal einwertigen M_4R_4 -Verbindungen sind noch z. B. die formal zweiwertige Verbindung des Galliums $[\text{Ga}(\text{OtBu})_2]_4$ ^[27] und die gemischtsubstituierte Verbindung $(\text{GaXR})_4$ (X = Cl ^[107], Br ^[108]; R = Si(SiMe₃)₃) bekannt. Auf diese Verbindungen wird im Abschnitt „Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden“ näher eingegangen.

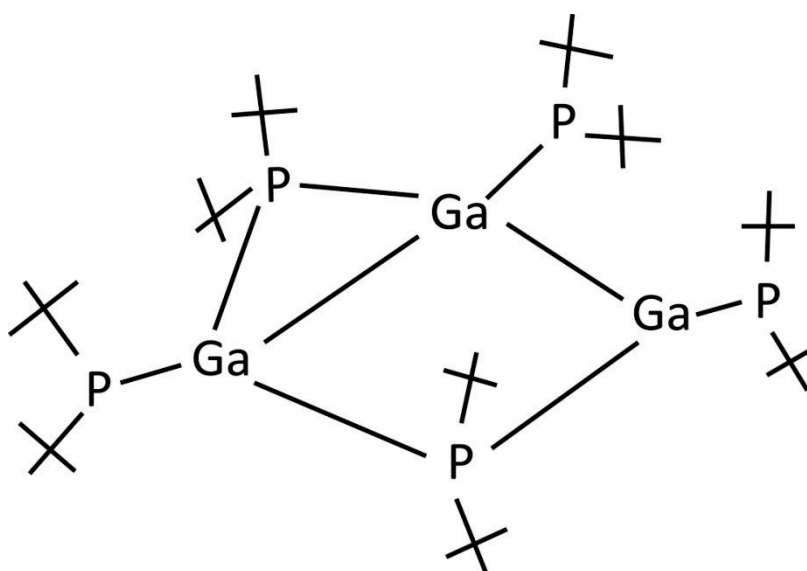
³² Die von Power *et al.* vorgestellte Ga_4R_6 -Spezies mit einer D_{3h} -symmetrischen Anordnung der Galliumatome wird auf Grund der andersartigen Topologie hier nicht diskutiert. ^[109]

³³ Also eine oxidierte Al_4R_4 -Spezies.



Gleichung 1

Dieser Befund verwundert nicht, da auch monomere AlCp^* -Moleküle unter Matrixbedingungen mit Wasserstoff zu AlCp^*H_2 reagieren.^[110] Leider ist es bisher nicht gelungen, die $(\text{AlCp}^{\text{Me4}})_4\text{H}_2$ -Spezies zu kristallisieren. Um dennoch eine Al_4R_6 -Verbindung in einkristalliner Form erhalten zu können, müssen die Wasserstoffatome im Al_4H_6 -Molekül durch einzähnige Liganden mit relativ großem sterischen Raumanpruch substituiert werden, welche wie die Wasserstoffatome in der Verbindung Al_4H_6 dazu befähigt sind, verbrückend an zwei Aluminiumatome zu binden. Diese Eigenschaften besitzt z. B. der Di-*tert.*-Butylphosphanidligand in der Verbindung $\text{Ga}_3(\text{PtBu}_2)_5$ (Schema 18).^[19]



Schema 18

Um zu einer analogen Al_4H_6 -Spezies zu gelangen, fehlt dieser Verbindung nur noch eine GaPtBu_2 -Einheit. In der vorliegenden Arbeit konnte in einer Reaktion der Verbindung LiPtBu_2 mit Aluminiummonohalogenidlösungen die $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$ -Clusterspezies dargestellt, isoliert und strukturell charakterisiert werden. Im Folgenden sollen die Strukturmerkmale und die Bindungssituation von den in dieser Arbeit vorgestellten unterschiedlich substituierten $\text{Al}_4\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ Clustern ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{PtBu}_2$; $n = 0, 1$) genauer betrachtet werden und mit den Bindungsverhältnissen weiterer Clusterspezies verglichen werden, z. B. mit den:

1. o. g. polyedrischen Aluminiumverbindungen mit einer Oxidationsstufe von +I^[30-34] und +1,5^[20, 34],
2. Aluminiumspezies mit Oxidationsstufen von -1 bis +1, z. B. LiAl_4^- (eine antiaromatische Al_4^{2-} -Spezies)^[105], Li_3Al_4^- (eine aromatische Al_4^{4-} -Spezies)^[106] und
3. Ga_4 -Verbindungen wie z. B. der $\text{Ga}_4(\text{Si}(\text{CMe}_3)_3)_4 \cdot 2\text{Na}(\text{THF})$ -Spezies, also einem $\text{Ga}_4(\text{Si}(\text{CMe}_3)_3)_4^{2-}$ -Cluster.

Der Vergleich der verschiedenen o. g. Al_4 -Spezies, also relativ kleiner Clustermoleküle, zeigt bereits die Komplexität der Bindungssituation in solchen Verbindungen, denn nur für die $\text{Al}_4\text{X}_4\text{D}_4$ -Spezies kann die Bindungssituation klassisch mit Hilfe von $2e2z$ -Bindungen erklärt werden. Trotzdem soll in diesem Kapitel versucht werden, durch eine vergleichende Betrachtung, basierend auf experimentell ermittelten strukturellen Ergebnissen und mit Hilfe von unterstützenden quantenmechanischen Rechnungen an Modellsystemen, Querverbindungen herzustellen, um die besondere Stabilität der Al_4H_6 -Spezies und der kristallisierten $\text{Al}_4\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ -Verbindungen zu verstehen.

2. Ergebnis und Diskussion

2.1. Die Verbindung $Al_4(PtBu_2)_6$ (**14**)

Verbindung (**14**) kann man sowohl aus AlBr- als auch aus AlCl-Lösungen darstellen. Es spielt dabei keine Rolle, in welchem Temperaturbereichen man die Aluminiummonohalogenidlösungen mit Diethylether als Donorlösemittel vorbehandelt hat, es bildet sich immer in mehr oder weniger guten Ausbeuten die Verbindung (**14**). Letztendlich konnten sogar Reaktionsbedingungen gefunden werden, bei denen man in Bezug auf das Halogenid die Verbindung $Al_4(PtBu_2)_6$ in quantitativer Ausbeute erhält. In dieser Hinsicht besteht ein deutlicher Unterschied zu den Galliummonohalogenidlösungen, bei denen es einen direkten Zusammenhang zwischen der Clustergröße und der Temperatur gibt, bei der die Lösung vorbehandelt (andisproportioniert) wurde, so dass für Gallium viele unterschiedliche metalloide Cluster mit dem Phosphanidliganden hergestellt werden konnten.^[19]

Um Verbindung (**14**) zu erhalten, gibt man zu einer Aluminiummonobromidlösung (0,4 M) aus Toluol und Diethylether im Verhältnis (3:1) bei -20 °C in einem geringen Überschuss langsam die in Toluol suspendierte Verbindung $LiPtBu_2$. Die Reaktionslösung wird nun bei -20 °C über drei Stunden gerührt und dann langsam auf -10 °C erwärmt. Unter Rühren entfernt man dabei das Lösemittel unter vermindertem Druck. Nach einer weiteren Stunde erwärmt man die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur und entfernt das Lösemittel vollständig. Der dunkelbraune fast schwarze Rückstand wird in Pentan vollständig aufgenommen und von dem in Pentan nicht löslichen weißen Feststoff mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Nach ca. einer Woche erhält man bei -28 °C dunkelbraune Kristalle der Verbindung (**14**) aus Pentan, die zur Einkristalluntersuchung geeignet sind. Das Ergebnis der Röntgenstrukturbestimmung ist in Abbildung 17 wiedergegeben. Verbindung (**14**) kristallisiert in dem monoklinen Kristallsystem $P2(1)/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die vier Aluminiumatome bilden einen stark verzerrten Tetraeder. Dabei ist die Aluminium-Aluminium-Bindung, die von den Liganden überbrückt wird, auf 310 pm ausgeweitet. Auf Grund des großen sterischen Raumanspruchs der *tert.*-Butylgruppen sind alle Aluminium-Aluminium-Bindungen sehr lang und liegen in einem Bereich um 281 pm. Überraschend ist jedoch, dass man für die verbrückend gebundenen Phosphorsubstituenten die kürzeren Aluminium-

Phosphor-Abstände vorfindet (241 pm). Dagegen sind die Al-P-Abstände der terminal gebundenen Phosphanidsubstituenten um 4-5 pm länger. Alle Al-Al-Al-Bindungswinkel liegen bei etwa 67° (s. Tabelle 1).

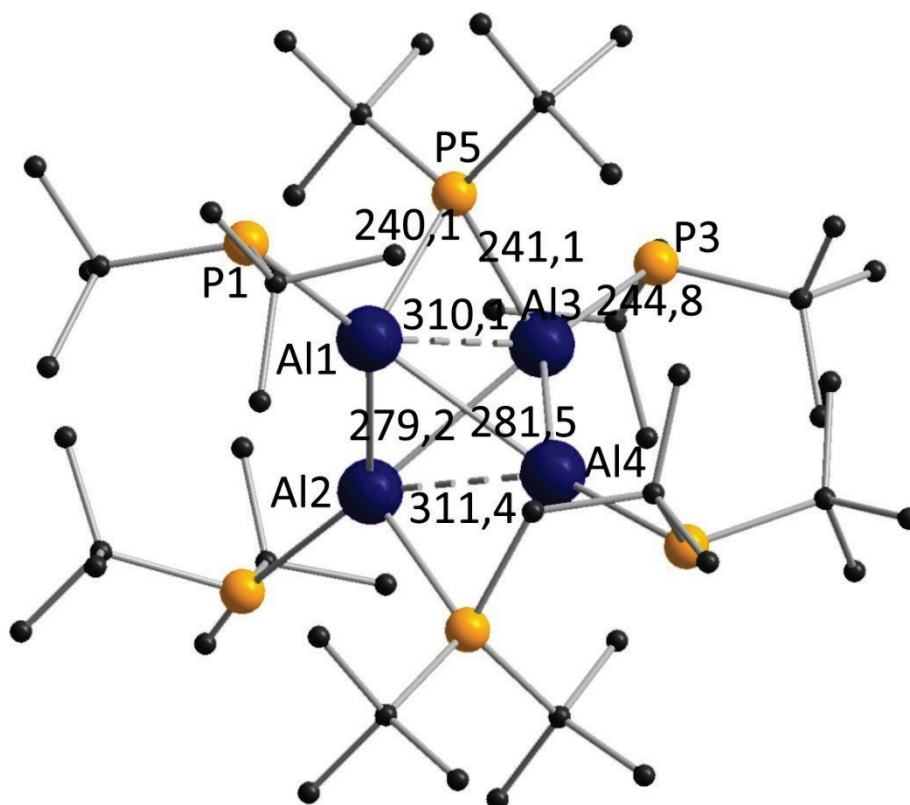


Abbildung 17: Struktur von $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$ im Kristall. Al = blau, P = orange, C = schwarz. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht abgebildet. Abstände sind in [pm] angegeben.

Die zu der Verbindung (**14**) durchgeführten unterstützenden DFT-Rechnungen zeigen eine deutliche Abweichung (bis zu 10 pm)³⁴ von der in der Kristallstruktur vorgefundenen Bindungssituation. Da aber diese großen Abweichungen für alle drei Verbindungen des Typs $\text{Al}_4\text{X}_n(\text{PtBu}_2)_{6-n}$ einheitlich auftreten, kann man die berechneten Ergebnisse zum Vergleich der Verbindungen untereinander heranziehen. Alle kristallisierten Clusterverbindungen des Typs $\text{Al}_4\text{X}_n(\text{PtBu}_2)_{n-1}$ besitzen eine ähnliche Topologie. Im Vergleich zu der berechneten Verbindung Al_4H_6 ($d(\text{Al}-\text{Al}) = 264$) sind sämtliche Aluminium-Aluminium-Abstände in den

³⁴ Die Abweichungen zwischen den berechneten Abständen (DFT) und den experimentell ermittelten Werten, sind normalerweise wesentlich kleiner. Der Fehlertoleranzbereich für die berechneten Bindungslängen liegt hier bei ± 3 pm.

B. Ergebnis und Diskussion

kristallinen Verbindungen Al_4R_6 deutlich länger. Auch die berechneten Bindungswinkel an den Aluminiumatomen (z. B. Al1-Al2-Al3) sind in der Hydridverbindung mit $59,6^\circ$ deutlich kleiner als die experimentell ermittelten Werte aus der Kristallstrukturanalyse in den Verbindungen $\text{Al}_4\text{X}_n(\text{PtBu}_2)_{6-n}$ (zwischen 64 und 73°). Dennoch sind, wie später gezeigt werden soll, die Verbindungen vom Typ $\text{Al}_4\text{X}_n(\text{PtBu}_2)_{6-n}$ im Hinblick auf die Struktur und die Bindungssituation der Verbindung Al_4H_6 ähnlich.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Verbindung $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$ (14**) aus der Kristallstrukturanalyse und den DFT-Rechnungen.**

Abstände [pm]	exp. (14)	ber. (14)	ber. (1) Al_4H_6 ^[21]
d(Al1-Al2)	279,12(2)	287	264,2
d(Al1-Al2)	311,35(2)	317	262,8
d(Al1-Al2)	283,32(1)	287	264,2
d(Al2-Al3)	281,48(2)	287	264,2
d(Al2-Al4)	310,05(2)	317	262,8
d(Al3-Al4)	280,75(2)	288	264,2
d(Al1-P1) bzw. (Al1-H1)	244,77(1)	251	160,5
Winkel [°]			
(Al1-Al4-Al3)	67,002(2)	67,1	59,6
(Al1-P5-Al3)	80,536(2)	81,1	59,6

2.2. Die Verbindung $\text{Al}_4\text{Br}(\text{PtBu}_2)_5$ (**15**)

Eine $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalte Aluminiummonobromidlösung (0,29 M) aus Toluol und Diethylether (Verhältnis 3:1) wird direkt zu der festen, bei Raumtemperatur vorgelegten Verbindung LiPtBu_2 gegeben. Unter Rühren erwärmt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und entfernt dabei das Lösemittel. Der feste dunkle Rückstand kann in Pentan aufgenommen werden. Mit Hilfe einer Filterkanüle trennt man nun die dunkelblaue z. T. leicht grün schimmernde Lösung von dem farblosen in Pentan nicht löslichen Feststoff ab. Bei Raumtemperatur kristallisieren nach ein bis zwei Stunden dunkelblaue Kristalle der Verbindung (**15**) aus. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 18 wiedergegeben. Verbindung (**15**) kristallisiert in dem orthorhombischen Kristallsystem $Pbca$ mit acht Moleküleinheiten in der Elementarzelle.

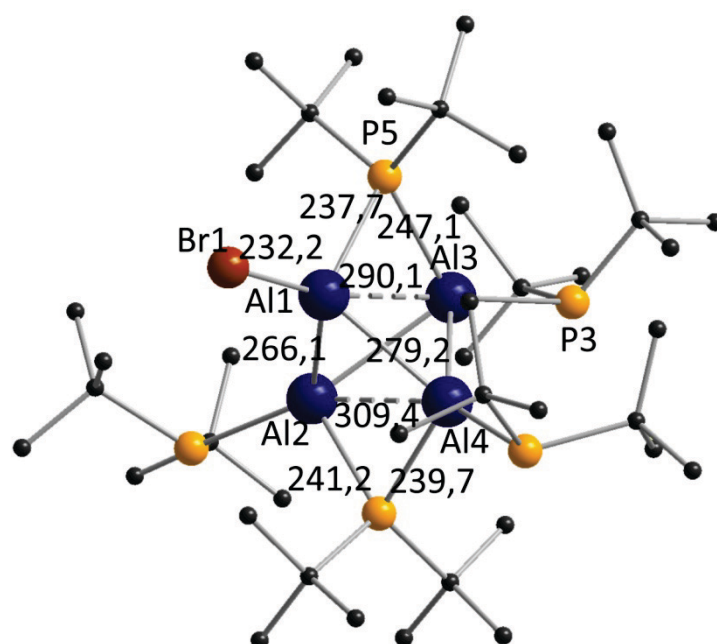


Abbildung 18: Die Verbindung $\text{Al}_4\text{Br}(\text{PtBu}_2)_5$ (**15**) im Kristall. Al = blau, P = orange, Br = rot, C = schwarz. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Abstände sind in [pm] angegeben.

Der Aufbau von Verbindung (**15**) ist ähnlich zu der vollständig substituierten Spezies (**14**). Auch hier haben die verbrückenden Liganden einen bedeutenden Einfluss auf die Geometrie des Clusters. Da in dieser Verbindung jedoch nicht alle Halogenidfunktionen substituiert wurden, ist die Verbindung (**15**) gegenüber Verbindung (**14**) deutlich stärker verzerrt. Das Bromatom Br1 hat wegen seines elektronegativen Charakters und des sehr viel geringeren

B. Ergebnis und Diskussion

Raumanspruchs einen starken Einfluss auf die Bindungen der Aluminiumatome untereinander und auf die Aluminium-Phosphor-Bindungen in der benachbarten Al-P-Al-Brücke. Somit ist der Bindungsabstand von Aluminiumatom Al1 zu den benachbarten Aluminiumatomen Al2 und Al4 deutlich verkürzt (266 pm gegenüber 280 pm in Verbindung **14**). Auch die Bindungen des verbrückenden Phosphoratoms P5 sind durch die Halogenidfunktion beeinflusst, d. h. sie sind mit 237 und 247 pm unterschiedlich lang, im Gegensatz zur Verbindung (**14**), in der beide Al-P-Bindungen mit 241 pm gleich lang sind. Demgegenüber findet man für das Phosphoratom P6 sowohl in Verbindung (**14**) als auch in (**15**) ungefähr gleichlange Aluminium-Phosphor-Bindungsabstände um 240 pm. Der Einfluss des Bromatoms auf die Bindungswinkel im Al₄-Gerüst wird durch ausgewählte Bindungsabstände und –winkel in Tabelle 2 belegt. Zum Vergleich sind die mit Hilfe von DFT-Rechnungen erhaltenen Werte angegeben. Die Bindungsabstände sind auch hier z. T. stark abweichend von den experimentell ermittelten Werten. Auch hier wurde auf genauere DFT-Untersuchungen mit größeren Basissätzen oder anderen Funktionalen verzichtet, da die Verbindungen (**14**), (**15**) und (**16**) im Prinzip und im Trend durch die hier präsentierten DFT-Rechnungen wiedergegeben werden.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel der Verbindung Al₄Br(PtBu₂)₅ (**15**) aus der Kristallstrukturanalyse und den DFT-Rechnungen.

Abstände [pm]	(15) exp.	(15) ber.
d(Al1-Al2)	266,07(1)	269
d(Al1-Al2)	290,07(0)	296
d(Al1-Al2)	265,49(1)	270
d(Al2-Al3)	279,18(1)	285
d(Al2-Al4)	309,47(1)	317
d(Al3-Al4)	274,69(0)	281
d(Al1-Br1)	232,19(0)	236
Winkel [°]		
(Al1-Al4-Al3)	64,931(1)	64,8
(Al1-Al2-Al3)	64,299(1)	64,3
(Al2-Al1-Al4)	71,208(1)	72,1
(Al4-Al3-Al2)	67,930(1)	67,8
(Al1-P5-Al3)	73,479(1)	74,9
(Al2-P6-Al4)	80,113(1)	80,3

B. Ergebnis und Diskussion

Einige Kristalle der Verbindung (**15**) konnte man in Toluol- d_8 lösen und damit ein NMR-Spektrum erhalten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt fünf Signalgruppen: Drei Dubletts bei 35,3; 33,2 und 32,2 ppm, die den terminalen Phosphanidsubstituenten zugeordnet werden können, und zwei Tripletts bei 43,2 und 41,8 ppm für die verbrückenden Phosphoratome. Die Signale kommen durch Kopplung der Phosphoratome untereinander zustande (J^2 -Kopplung). Die Kopplungskonstante ($J^2_{\text{P-P}}$) beträgt 57 Hz.

Sämtliche Proben aus frisch umgesetzten Lösungen zeigten bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen folgendes Verhalten:

1. Fast immer waren Signale für die Verbindung (**15**) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu sehen,
2. ein starkes Hintergrundrauschen – ein Hinweis auf radikalische Spezies – erschwerte häufig die Aufnahme der NMR-Spektren, und
3. in keinem Protonenspektrum konnten Signale im Bereich zwischen 3 und 4 ppm für an Aluminium gebundene Wasserstoffatome beobachtet werden.

Sämtliche ^1H -NMR Spektren waren auf Grund der Produktgemische, d. h. der Überlagerung von ähnlichen Verschiebungen der Protonensignale in den entstandenen Verbindungen kaum zu interpretieren. Außerdem wurden keine Signale im ^{27}Al -NMR-Spektrum beobachtet.

2.3. Die Verbindung $\text{Al}_4\text{Cl}(\text{PtBu}_2)_5$ (**16**)

Eine Aluminiummonochloridlösung (0,39 M) aus Toluol und Diethylether (Verhältnis 3:1) wird für 20 Minuten auf 60 °C erhitzt und dann langsam zu der in Toluol suspendierten Verbindung LiPtBu_2 gegeben. Man erhält auf diese Weise eine tief dunkelbraune, fast schwarze Lösung. Nach Entfernen des Lösemittels nimmt man den Rückstand mit Pentan auf und trennt mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck die Lösung von dem in Pentan nicht löslichen weißen Feststoff ab. Bei Raumtemperatur erhält man nach ein bis zwei Tagen dunkelbraune Kristalle von (**16**), die mit Einschränkungen (z. B. $2\Theta_{\text{max}} \leq 20^\circ$) zur Einkristalluntersuchung geeignet sind. Leider war es bislang nicht möglich, Kristalle von guter Qualität zu erhalten. Daher ist an dieser Stelle nur ein vorläufiges Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wiedergegeben.

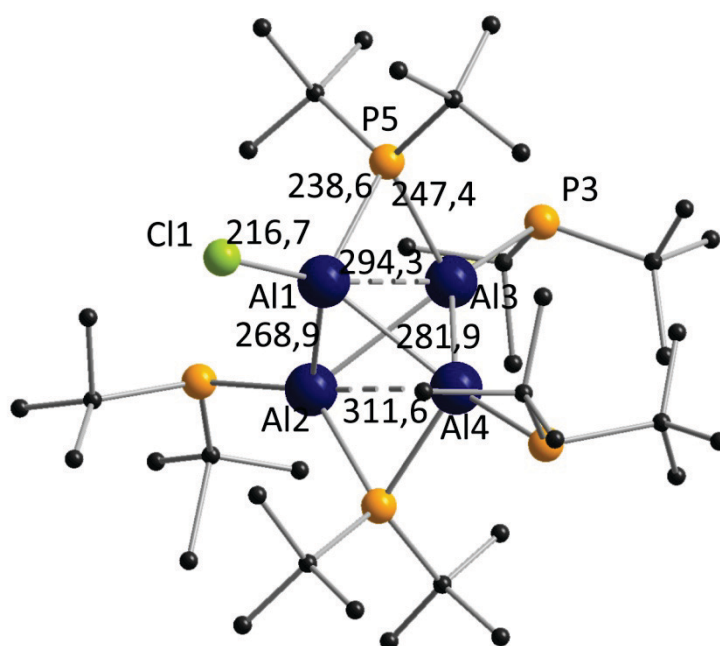


Abbildung 19: Vorläufige Struktur der Verbindung $\text{Al}_4\text{Cl}(\text{PtBu}_2)_5$ (**16**) im Kristall. Al = blau, P = orange, Cl = grün, C = schwarz. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Abstände sind in [pm] angegeben.

Auch im Fall der Verbindung $\text{Al}_4\text{Cl}(\text{PtBu}_2)_5$ (**16**) kann man deutlich den Einfluss des Halogenidatoms auf das Al_4 -Gerüst erkennen. Der Effekt auf die entsprechenden Bindungsabstände ist ähnlich wie in Verbindung (**15**). Da bislang eine Kristallstrukturlösung von guter Qualität fehlt, sollten DFT-Rechnungen die Struktur der Verbindung (**15**) bestätigen. Daher wurden alle Cluster des Typs $\text{Al}_4\text{X}_n(\text{PtBu}_2)_{6-n}$ mit Hilfe von DFT-Rechnungen

B. Ergebnis und Diskussion

auf dem einfachen „Niveau“ BP86/def-SV(P) untersucht. Obwohl die Werte zwischen den berechneten und den in der Kristallstruktur vorgefundenen Abständen bis zu 10 pm voneinander abweichen, wird die Struktur der Verbindung $\text{Al}_4\text{Cl}(\text{PtBu}_2)_5$ dennoch durch diese Rechnungen bestätigt, da die Relationen zwischen den Strukturparametern zu denen in Verbindung (15) sehr ähnlich sind. Die Abweichungen können dabei sowohl auf Packungseffekte in den Kristallen, aber auch auf intrinsische Fehler der DFT-Rechnung zurückzuführen sein. Eine weitere Untersuchung mit größeren Basissätzen wurde nicht durchgeführt. Die dafür benötigte Rechnerzeit erschien nicht vertretbar, da im Prinzip keine soweit abweichenden Ergebnisse erwartet werden, die eine andere Interpretation notwendig machen würden.

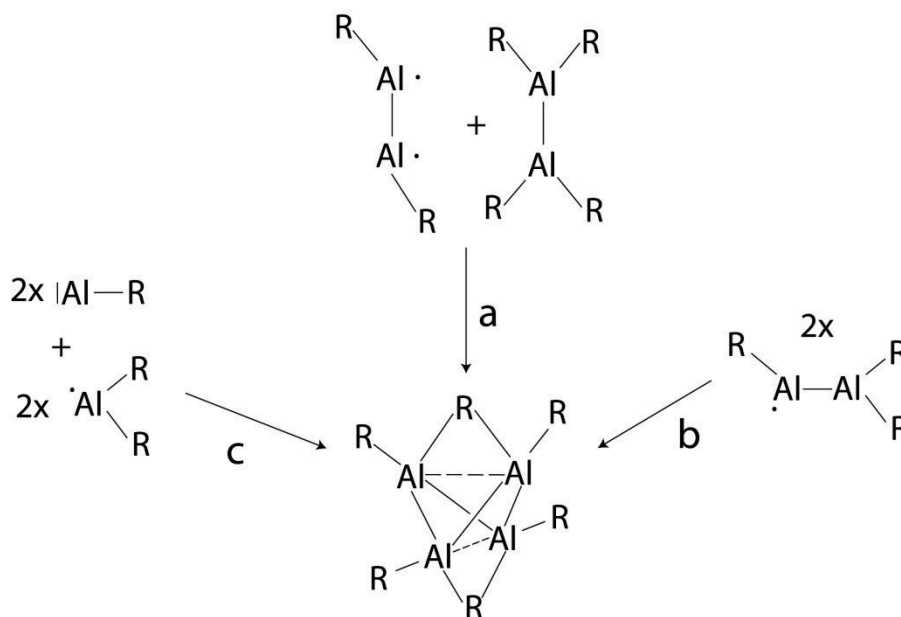
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Verbindung $\text{Al}_4\text{Cl}(\text{PtBu}_2)_5$ (16) aus der Kristallstrukturanalyse und den DFT-Rechnungen.

Abstände [pm]	exp. (16)	ber. (16)
d(Al1-Al2)	268,9	269
d(Al1-Al2)	294,3	295
d(Al1-Al2)	265,7	269
d(Al2-Al3)	280,0	285
d(Al2-Al4)	311,6	317
d(Al3-Al4)	279,2	282
d(Al1-Cl1)	216,7	219
Winkel [°]		
(Al1-Al4-Al3)	65,32	64,7
(Al1-Al2-Al3)	64,88	64,3
(Al2-Al1-Al4)	71,19	72,3
(Al4-Al3-Al2)	67,80	68,1
(Al1-P5-Al3)	74,66	74,8
(Al2-P6-Al4)	80,14	80,3

3. Diskussion der Cluster $\text{Al}_4\text{X}_n(\text{PtBu}_2)_{6-n}$

3.1. Vorschläge zum Bildungsmechanismus für die Clusterverbindungen des Typs $\text{Al}_4\text{X}_n(\text{PtBu}_2)_{6-n}$

Wenn man die große Anzahl an verschiedenen Verbindungen betrachtet, die in den letzten 15 Jahren mit den metastabilen AIX-Lösungen darstellt werden konnten, kann man sich auf Grundlage dieser gut charakterisierten Verbindungen mehrere Bildungsmechanismen für die Verbindungen des Typs Al_4R_6 vorstellen. Alle drei im Folgenden diskutierten Reaktionsmechanismen, die zu den Verbindungen mit einem Al_4R_6 -Gerüst führen können und in Schema 19 abgebildet sind, erscheinen daher plausibel. So kann beispielsweise eine Verbindung vom Typ Al_2R_4 , die man häufig bei Umsetzungen von AIX-Lösungen beobachtet hat, formal mit einem Al_2R_2 -Molekül zu der Verbindung Al_4R_6 unter Komproportionierung reagieren. Für beide Spezies sind Beispiele aus der Chemie der 13. Gruppe in der Literatur beschrieben, wie z. B. die Verbindungen Al_2R_4 ^[22], Ga_2R_4 ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) ^[101] und $\text{In}_2\text{R}'_2$ ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dipp}_2$) ^[111]. Rein hypothetisch könnten auch in Lösung vorliegende monomere AlR -Spezies ^[112] mit „ AlR_2 “-Radikalen ^[51, 113] (Schema 19c) zu den Verbindungen vom Typ Al_4R_6 reagieren. Plausibler erscheint jedoch der Reaktionsmechanismus nach Schema 19 b): Dabei reagiert zunächst monomeres AlR mit einem „ AlR_2 “-Radikal zu einer radikalischen Al_2R_3 -Spezies; zwei dieser Moleküle können anschließend zu der Verbindung Al_4R_6 dimerisieren (Schema 19b).



Schema 19: Mögliche Reaktionspfade zu der Verbindung Al_4R_6

Eine entsprechende Galliumverbindung, ein Ga_2R_3 -Radikal ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$), ist schon seit Jahren im Kristall und auch in Lösung bekannt. ^[99, 100] Sie kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen zu der tetraedrischen Verbindung $(\text{GaR})_4$ weiterreagieren. ^[104] In analoger Weise ist es vorstellbar, dass sich eine entsprechende Aluminiumverbindung durch Abspaltung eines Restes R^- , z. B. aus einem Al_2R_4^- -Radikalanion, bilden kann. ^[102, 103, 114] Auch diese Verbindung konnte im Kristall und auch in Lösung mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht werden. Einen weiteren Hinweis für eine Beteiligung von Radikalen an der Bildung der Spezies Al_4R_6 gibt die Verbindung $\text{Ga}_3(\text{PtBu}_2)_5$. ^[19] Für ihre Bildung wurde eine Reaktion des oben erwähnten Ga_2R_3 -Radikals mit einer radikalischen „ GaR_2 “-Spezies zu der Verbindung $\text{Ga}_3(\text{PtBu}_2)_5$ postuliert. Anschließend könnten in Folgereaktionen mit GaR - oder GaX -Molekülen mit der $\text{Ga}_3(\text{PtBu}_2)_5$ -Spezies Verbindungen des Typs Ga_4R_6 entstehen. Die mögliche Beteiligung von radikalischen Zwischenstufen bei diesen Reaktionen erscheinen plausibel, da sie auch bei Disproportionierungsreaktionen eine Rolle spielen dürften, wie ausführlich im Abschnitt „Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden“ (S. 72) beschrieben wird.

3.2. Bindungssituation in den Verbindungen des Typs Al_4R_6

Die Metall-Metall-Bindungen in den Al_4R_6 -Clusterverbindungen können, genauso wie die Al-Al-Bindungen in der Verbindung Al_4H_6 , nicht mit Hilfe von $2e2z$ -Bindungen beschrieben werden. Wenn man die überbrückten Al-H-Al-Bindungen nicht berücksichtigt, stehen für die vier direkten Aluminium-Aluminium-Bindungen nur sechs Elektronen zur Verfügung. Die Al-Al-Abstände dieser Bindungen sind in der vollständig substituierten Verbindung (**14**) nahezu gleich lang. Das gilt auch für die berechneten Al-Al-Bindungsabstände von Al_4H_6 (**1**). Um die Bindungssituation in diesen ungewöhnlichen Verbindungen zu verstehen, sollen die Molekülorbitale, die für die entsprechenden Bindungen verantwortlich sind, genauer betrachtet werden. Dazu wird zunächst die von Boldyrev *et al.* mit Hilfe der Massenspektrometrie und Photoelektronenspektroskopie charakterisierte Verbindung LiAl_4^- und die darin enthaltene planare Al_4^{2-} -Einheit mit D_{4h} -Symmetrie betrachtet. Es lassen sich vier Orbitale finden, die man den vier Aluminium-Aluminium- σ -Bindungen zuordnen kann (b_{1g} , e_u , a_{1g}). Diese Orbitale sowie die für die π -Bindung verantwortlichen a_{2u} / a_1 MOs lassen sich auch in der hypothetischen Verbindung $\text{Al}_4\text{H}_4^{2-}$ wiederfinden. Allerdings ist diese

Verbindung nicht mehr planar, die Symmetrie ist auf C_{2v} erniedrigt, und das Al_4 -Gerüst ist zu einer Butterfly-Struktur deformiert (Abbildung 20). Diese Struktur ist jedoch immer noch um ca. 292 kJ mol^{-1} energetisch günstiger als die entsprechende hypothetische Tetraederverbindung.

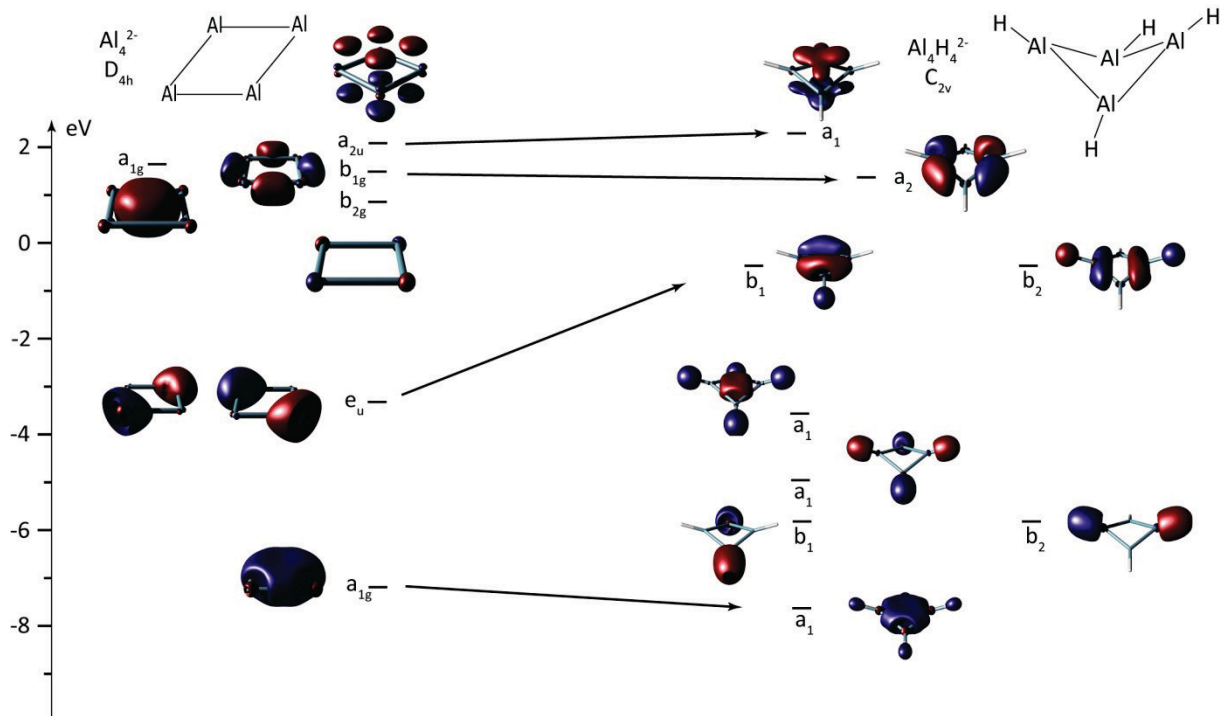
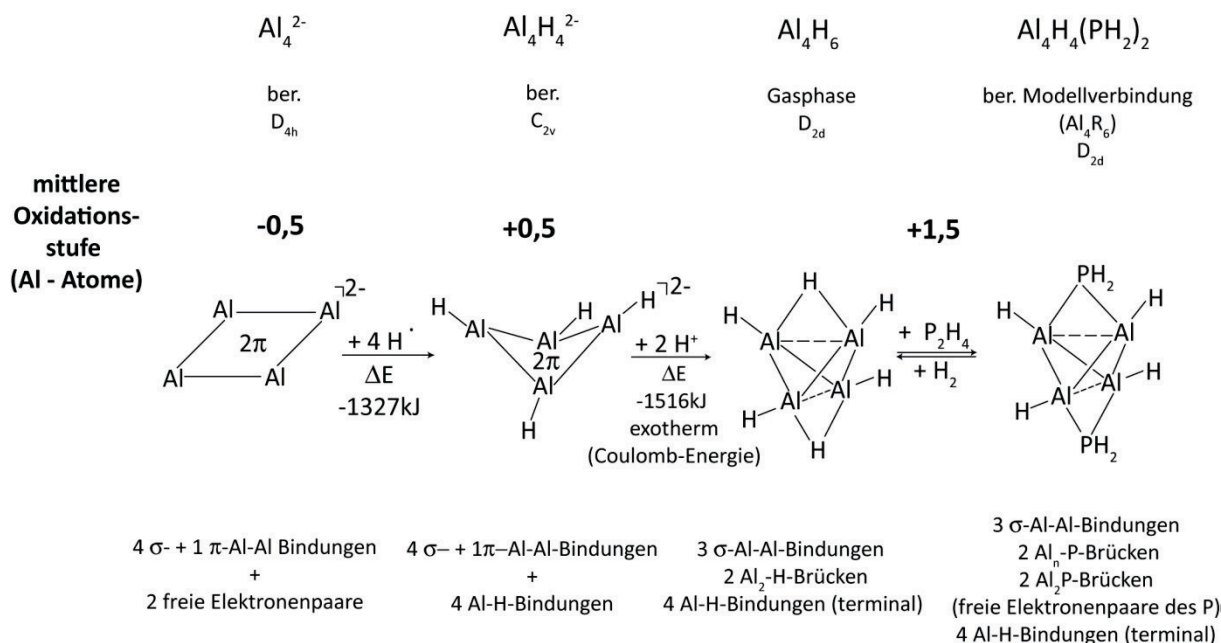


Abbildung 20: Molekülorbitale der hypothetischen Verbindungen Al_4^{2-} und $Al_4H_4^{2-}$ (ber. Orbitalenergie MP2/def2-QZVPP)

Durch Annäherung von zwei Li^+ -Kationen kann der nackte Al_4Li_2 -Cluster gebildet werden. Für die hypothetische Verbindung $Al_4H_4^{2-}$ existiert eine analoge kristalline Galliumspezies $[Ga_4(Si(CMe_3)_3)_4]^{2-} \cdot 2 Na(THF)^+$.^[115] Bei einer Annäherung der viel kleineren Protonen an das hypothetische $Al_4H_4^{2-}$ -Molekül kommt es dagegen zu einer anderen Bindungssituation. Die Protonen werden vollständig in den Cluster mit eingebunden, was zu einer besonders starken Stabilisierung der gesamten Verbindung führt. Das zeigt sich auch bei der Betrachtung der Energiebilanz. Die Reaktion zu Al_4H_6 sollte sogar nach Abzug der Coulomb-Energie mit ca. 1500 kJ mol^{-1} sehr stark exotherm sein.

B. Ergebnis und Diskussion



Schema 20

Obwohl also nur zehn Elektronen an den Bindungen des Clusters beteiligt sind, führt dies zu einer besonders stabilen Verbindung. Dazu tragen zwei relativ tief liegende Molekülorbitale bei (Abbildung 21), die zum einen von den verbrückenden Wasserstoffatomen (Al-H-Al) und zum anderen durch das gesamte H_2Al_4 -Gerüst gebildet werden (b_2 und a_1 mit der Energie -12,229 und -12,288 eV). Darüber liegt ein Orbital mit der a_1 -Symmetrie, welches den Al_4 -Kern stabilisiert. Deutlich höher (-8,238 eV) liegt ein weiteres Orbital (e) das zweifach entartet ist. Diese Orbitale mit e-Symmetrie repräsentieren die nicht durch Wasserstoffatome überbrückten vier Aluminium-Aluminium-Bindungen des verzerrt tetraedrischen Aluminiumgerüsts. Diese Bindungssituation sollte auch für die Al_4R_6 -Verbindungen (14), (15) und (16) zutreffend sein. Hier sind jedoch zwei Phosphanidliganden verbrückend in das Al_4 -Gerüst eingebunden, was im Unterschied zur Verbindung Al_4H_6 zu einer deutlichen Vergrößerung aller Aluminium-Aluminium-Abstände führt.

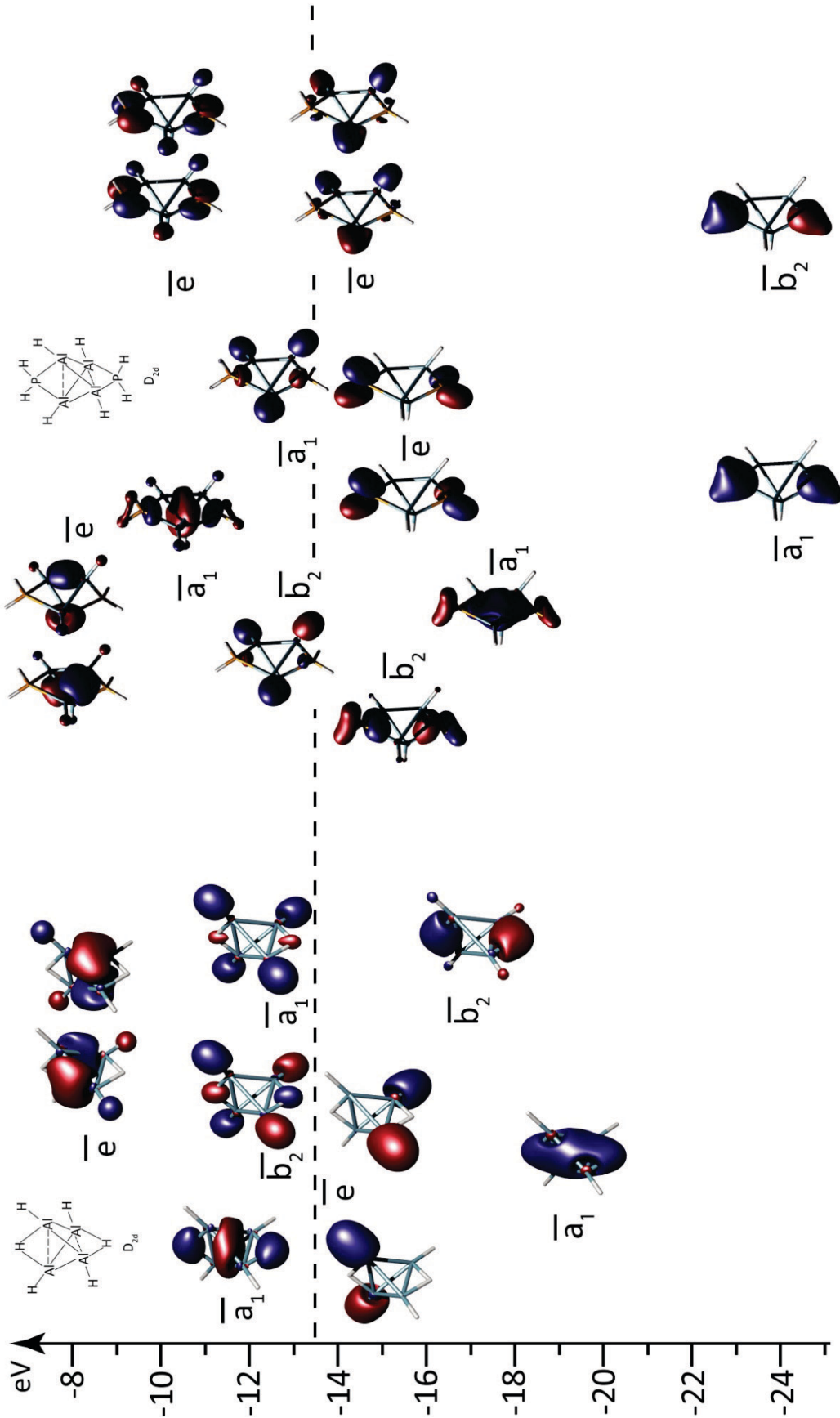
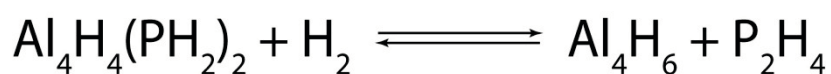


Abbildung 21: Molekülorbitale der berechneten Verbindungen Al_4H_6 und $\text{Al}_4\text{H}_4(\text{PH}_2)_2$ (ber. Energie MP2/def2-QZVPP). Die gestrichelte Linie trennt die gerüstbildenden Orbitale von den tieferliegenden z. B. Al-H-Bindungen repräsentierenden Orbitalen ab.

Außerdem hat die Verbindung $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$ durch den Phosphanidliganden in der Brücke je zwei zusätzliche Elektronen. Daher sollte die Bindungssituation auf den ersten Blick gesehen also völlig anders als für die Verbindung Al_4H_6 sein. Zur Veranschaulichung und zur Vereinfachung des Sachverhaltes wird folgende Modellreaktion betrachtet: Ein PH_2^+ -Kation bringt formal mit seinem Lonepair zwei weitere Orbitale und vier Elektronen zusätzlich in das System. Diese Orbitale mit e-Symmetrie führen hauptsächlich zur Bildung der Al-P-Al-Brückenbindungen (-10.050 eV). Dadurch werden die zwei höchsten Molekülorbitale (e) (-7,803 eV) von dem a_1 -Orbital (-10,202 eV) separiert, welches sich über das gesamte Gerüst der vier Aluminiumatome erstreckt. Die tieferliegenden Orbitale in der Modellverbindung $\text{Al}_4\text{H}_4(\text{PH}_2)_2$ entsprechen denen des Al_4H_2 -Kerns im Al_4H_6 (a_1 -12,444 und b_2 -12,450 eV). Auch hier sind also zehn Elektronen für die Bildung des Al_4P_2 -Clustergerüsts verantwortlich. Dazu kommen noch die vier zusätzlichen Elektronen des Lonepairs für je eine PR_2^+ -Einheit (s. o. -10,050 eV). Ein weiteres überzeugendes Argument dafür, wie ähnlich die Bindungssituation in den Verbindungen Al_4H_6 und $\text{Al}_4\text{H}_4(\text{PH}_2)_2$ ist, liefert die Berechnung für folgende Reaktion (Gleichung 2):



Gleichung 2

Die Reaktion ist mit 248 kJ mol^{-1} exotherm, obwohl aufgrund der großen Bindungsenergie der Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung des H_2 -Moleküls im Vergleich zu der relativ schwachen Phosphor-Phosphor-Bindung in dem P_2H_4 -Molekül eine andere Gleichgewichtslage erwartet wird.

Bisher wurde im Gedankenexperiment, ausgehend von den hypothetischen negativen geladenen Al_4^{2-} - und $\text{Al}_4\text{H}_4^{2-}$ -Verbindungen durch Addition zweier Protonen bzw. zweier PR_2^+ -Kationen, die Bildung der entsprechenden Verbindungen des Typs Al_4R_6 diskutiert. Allerdings ist in Lösung unter Synthesebedingungen eine Reaktion des Anions PR_2^- plausibler, da als Ausgangsverbindung LiPtBu_2 eingesetzt wird. In dieser Modellreaktion hätte der Ligand aufgrund der negativen Ladung vier Elektronen bzw. jeweils zwei Lonepairs zur Verfügung. In einer Modellreaktion mit der hypothetischen Verbindung $\text{Al}_4\text{H}_4^{2+}$, welche sechs Valenzelektronen aufweist, könnte ebenfalls die Verbindung $\text{Al}_4\text{H}_4(\text{PH}_2)_2$ in D_{2h} -Symmetrie erhalten werden.

4. Fazit

Obwohl vor 20 Jahren niedervalente Al- / Ga-Verbindungen völlig unbekannt waren, hat man inzwischen, also in einer kurzen Zeitspanne, eine enorm große Anzahl solcher Verbindungen isolieren und charakterisieren können.^[4, 116-118] Die Komplexität und die Vielfalt der Bindungen innerhalb dieser neuen Klasse von subvalenten, organometallischen und metalloiden Clusterverbindungen wird schon deutlich bei der Betrachtung der kleinsten Systeme, wie z. B. den hier diskutierten Spezies mit nur vier Metallatomen:

- 1.) In den tetraedrischen Verbindungen $(AlR)_4$ wird das Aluminiumgerüst durch die delokalisierten Elektronen in den vier Al-Al-MOs (a_1 und t_2) zusammengehalten.^[100, 116] Das erste Beispiel für eine solche Verbindung, in der das Aluminium die Oxidationsstufe +I aufweist, war $(AlCp^*)_4$. Dieses Molekül hat den Eingang in viele Lehrbücher gefunden. Neuerdings hat sich gezeigt, dass über das akademische Interesse hinaus mit dieser Verbindung sogar eine reichhaltige Folgechemie möglich ist.
- 2.) Die erste kristallisierte Aluminiummonohalogenidverbindung $Al_4Br_4D_4$ ($D = NEt_3$) enthält einen planaren Al_4 -Ring. Diese Verbindung kann mit Hilfe von $2e2z$ -Bindungen beschrieben werden, d. h. sie ist ein Beispiel für eine elektronenpräzise niedervalente Al^{+I} -Verbindung.^[29, 90, 116]
- 3.) Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie lassen sich Verbindungen wie $LiAl_4^-$ und $Li_3Al_4^-$ nachweisen. Charakteristisch für diese Verbindungen ist ein planarer Al_4 -Ring.^[105, 106] Die isolierten Anionen Al_4^{2-} und Al_4^{4-} sind ursprünglich als aromatische und antiaromatische Ringverbindungen diskutiert worden. Auch wenn Al_4^{2-} bisher eine hypothetische Verbindung ist, eignet sie sich bemerkenswert gut als Modell, um die Bindungssituation in den Verbindungen Al_4R_6 zu verstehen.

Für Gallium gibt es ebenfalls M_4 -Verbindungen. Neben verschiedenen tetraedrischen Verbindungen $(GaR)_4$ ^[100, 104] ist sogar das Anion $Ga_4R_4^{2-}$ in der Verbindung $Ga_4(Si(CMe_3)_3)_4Na_2$ bekannt.^[115] An dieser Stelle sollen auch die Verbindungen des Galliums mit der Oxidationsstufe +II, z. B. $(GaXR)_4$ ($X = Cl, Br; R = Si(SiMe_3)_3$)^[107, 108] und $(Ga(OtBu)_2)_4$ genannt werden.^[27]

Die Diskussion der Bindungsverhältnisse in den Verbindungen Al_4H_6 und $Al_4X_n(PtBu_2)_{6-n}$ ($X = Cl, Br; n = 0, 1$) führt auch zu einer Antwort auf eine viel allgemeinere grundsätzliche

Frage: Worin besteht der Unterschied zwischen negativ geladenen „nackten“ Metallatomclustern, sogenannten Zintl-Ionen^[119, 120] und ligandenstabilisierten metalloiden Clusterverbindungen $\text{Al}_n\text{R}_m/\text{Ga}_n\text{R}_m$ ($n > m$)?^[4, 5] Als Beispiel soll der $\text{Ga}_4\text{R}_4^{2-}$ -Cluster (Oxidationsstufe des Galliums: +0,5) mit der hypothetischen „zintlartigen“ Spezies Al_4^{2-} (Oxidationsstufe des Aluminiums: -0,5) verglichen werden. Als erstes fällt der Unterschied in der Oxidationsstufe auf. In allen metalloiden Clustern liegt die Oxidationsstufe zwischen 0 und +I und ist niemals negativ. Dagegen besitzen Metalle in Zintl-Ionen immer eine negative mittlere Oxidationsstufe. Werden nun vier Wasserstoffatome an die Verbindung Al_4^{2-} addiert, so erhält man mit der Spezies $\text{Al}_4\text{H}_4^{2-}$ eine weitere hypothetische Verbindung. Ausgehend von der Zintl-Verbindung wird also eine metalloide Verbindung erzeugt. Dieser Vorgang ist mit einem deutlichen Energiegewinn verbunden. Dabei werden die hochliegenden Orbitale (Abbildung 20 a_{1g} und b_{2g}), die bis dahin keine bindende Funktion hatten, für die Al-H-Bindungen benötigt. Ein weiterer Unterschied ist das starke Reduktionspotential der Zintl-Ionen, das mit der ungeschützten negativen Ladung auf der Oberfläche des Ions begründet werden kann. Im Gegensatz dazu lassen sich negativ geladene metalloide Cluster sogar in unpolaren Lösemitteln handhaben. Obwohl also die metalloiden Cluster einige Ähnlichkeiten im Hinblick auf die Topologie und der Art der Metall-Metall-Bindungen mit den Zintl-Ionen aufweisen, sind beide Verbindungstypen doch sehr unterschiedlich. So ist es fraglich, ob eine salzartige Verbindung mit Al_4^{2-} -Ionen in Lösung überhaupt existieren kann, d. h. es gibt einen sichtbaren Gegensatz zu den hier diskutierten kristallisierbaren Verbindungen vom Typ Al_4R_6 (**14**), (**15**), und (**16**).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Interpretation der Bindungen selbst in so „einfachen“ Systemen wie den Al_4 -Verbindungen alles andere als trivial ist. Es lässt sich jedoch, basierend auf den Synthesearbeiten für die Al_4R_6 -Spezies zeigen, dass solche molekularen Spezies und sogar die Stammverbindung Al_4H_6 in einer a priori nicht erwarteten Weise sehr stabile Moleküle darstellen. Somit erscheint auch eine chemische Synthese von Al_4H_6 keine Utopie zu sein.

IV. Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden³⁵

1. Einleitung

An der Knüpfung und Spaltung von Element-Element-Bindungen sind häufig Radikale beteiligt.^[121] Dabei handelt es sich im Fall der organischen Chemie meistens um intermediär auftretende Zwischenstufen, die innerhalb von Bruchteilen von Sekunden zu stabileren Produkten weiterreagieren; z. B. konnte man bei der Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit Hilfe der Femtosekunden-Laserspektroskopie das Auftreten von Biradikalen nachweisen.^[122] Auf Grund dieser Kurzlebigkeit vieler organischer Radikale können diese im Allgemeinen nicht stabilisiert und isoliert werden. Demgegenüber konnten in den letzten Jahren im Bereich der anorganischen Chemie zahlreiche Verbindungen der Hauptgruppenelemente (ohne Kohlenstoff) mit radikalischem Charakter in Lösung und sogar in kristalliner Form isoliert und charakterisiert werden (s. Übersichtsartikel^[123, 124]).

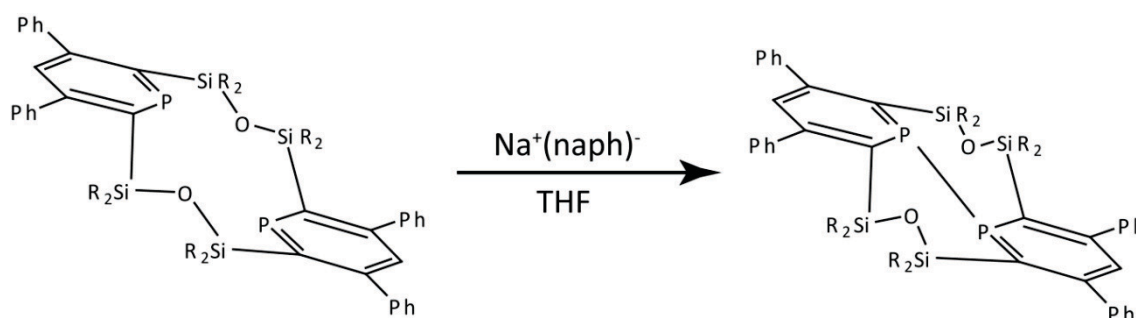
Wie schon oben beschrieben (s. „ $\text{Al}_4\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ Cluster“) kann aus der Verbindung $\text{Al}_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_4$ ^[22] mit Hilfe eines starken Reduktionsmittels (z. B. Kalium) das Radikalanion $\text{Al}_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_4^-$ dargestellt werden.^[102, 103] Kristalle dieser Verbindung gelöst in THF ergeben eine dunkelblaue Lösung, die über eine Woche ihre Farbe behält und im ESR-Spektrum ein charakteristisches Signal mit Hyperfeinaufspaltung zeigt. Diese radikalische Verbindung ist in Form von dunkel gefärbten Kristallen sogar über einen Zeitraum von mehreren Wochen haltbar. Die Verbindungen des Galliums verhalten sich ein wenig anders, d. h. es existiert kein entsprechendes radikalisches $[\text{Ga}_2\text{R}_4]^-$ -Anion. Wird allerdings die Spezies Ga_2R_4 ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$) mit einem starken Reduktionmittel behandelt, so erhält man die neutrale radikalische Verbindung Ga_2R_3 .^[99] Genau wie die oben genannte radikalische Aluminiumverbindung behält auch diese neutrale Ga_2R_3 Verbindung über einen Zeitraum von mehreren Wochen im Kristall ihren radikalischen Charakter.

Neben diesen strukturell relativ einfach aufgebauten radikalischen Verbindungen mit nur einer Metall-Metall-Bindung konnte man auch radikalische metalloide Aluminiumcluster isolieren und strukturell charakterisieren: Beispielsweise gelang es in den letzten fünf Jahren,

³⁵ Siehe auch „Momentaufnahmen bei der Bildung einer AlAl- σ -Bindung aus "AlR₂"-Einheiten. Experimentelle und quantenchemische Befunde“ P. Henke, T. Pankewitz, F. Breher, W. Klopper, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2009**,121, 8285; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 8141.

sowohl eine neutrale radikalische Al_7R_6 Spezies ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$)^[11, 96] als auch eine anionische Verbindung ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)^[6] ohne ungepaartes Elektron, d. h. ohne radikalischen Charakter zu isolieren. Obwohl sich beide Verbindungen durch ihre Stabilität im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur auszeichnen – die neutrale radikalische Spezies kann nach der Kristallisation nicht mehr in Lösung gebracht werden – ist die berechnete anionische Modellverbindung Al_7R_6^- nach DFT-Rechnungen im Kristall um 454 kJ mol^{-1} energetisch günstiger als die entsprechende neutrale radikalische Spezies.^[11] Ein weiterer metalloider Aluminiumcluster mit ungepaartem Elektron wurde mit Hilfe der ESR-Spektroskopie auf Grund der beobachteten Hyperfeinaufspaltung des ESR-Signals charakterisiert. Dabei handelt es sich um die radikalische $[\text{Al}_6\text{tBu}_6]^-$ -Spezies, die bislang allerdings nur in Lösung nachgewiesen werden konnte.^[39]

Um Einblicke in die Bindungsbildung bzw. –spaltung zu bekommen, eignen sich besonders gut radikalische Systeme, in denen man eine so genannte „through space interaction“ beobachten kann. Hiermit sind Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen gemeint, die sich über den Raum erstrecken. Ein interessantes Beispiel ist eine Phosphor-Phosphor- σ -Bindung, die nur aus einem Elektron besteht, also eine $2c1e$ -Bindung. Diese kann durch Reduktion mit Natriumnaphthalenid aus einer Verbindung erhalten werden, in der zwei PC_5R_5 -Einheiten über eine flexible Siloxanbrücke eines zwölfgliedrigen Heterocyclus miteinander verbunden sind (Schema 21).^[125]



Schema 21: Beispiel für eine $1e2c$ P-P Bindung.

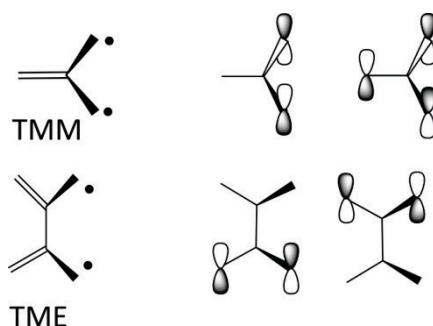
Der Abstand der beiden Phosphoratome wird dabei signifikant verkürzt und das SOMO (single occupied molecular orbital) ist hauptsächlich entlang der Phosphor-Phosphor- σ -Bindung lokalisiert. Bei Polyschwefelverbindungen gibt es eine Verbindung mit ähnlichen

Bindungsverhältnissen.³⁶ Dabei werden zwei Schwefelatome formal über eine 3e2c Bindung gebunden. In beiden Verbindungstypen (P-P und S-S) ist die Bindungsordnung (B.O.) 0,5. Allerdings unterscheiden sich beide Verbindungsarten dadurch, dass das einzelne Elektron in der Phosphorverbindung ein bindendes und in der Schwefelverbindung ein nichtbindendes Orbital (SOMO) besetzt.

Noch besser kann man den Prozess der Bindungsbildung und –spaltung an biradikalischen Verbindungen erkennen. Biradikale sind Verbindungen, in denen zwei ungepaarte Elektronen jeweils eines von zwei (fast) entarteten, nichtbindenden Molekülorbitalen (NBMO) besetzen (z. B. in TMM s. u.). Es können also theoretisch zwei elektronische Zustände realisiert werden: Wenn Elektronen in den beiden Orbitalen mit antiparallelem Spin (Gesamtspinquantenzahl $S = 0$) vorliegen, ist die Multiplizität ($2S + 1$) gleich eins, d. h. die Spinmomente sind anti-ferromagnetisch gekoppelt. Solche biradikalischen Verbindungen mit einem Singulettzustand werden als biradikaloide Spezies bezeichnet. Wenn dagegen beide Elektronen den gleichen (parallelen) Spin (Gesamtspinquantenzahl $S = 1$) besitzen, ist die Multiplizität gleich 3 und das System besitzt einen Triplettgrundzustand, d. h. die Spinmomente sind ferromagnetisch gekoppelt. Fast alle in der Literatur beschriebenen Verbindungen sind jedoch nach unserer Kenntnis keine solchen Biradikale, vielmehr handelt es sich in der Regel um biradikaloide Spezies.

Biradikale oder Biradikaloide können grob in drei Klassen unterteilt werden:

1. Delokalisierte Biradikale oder „Nicht-Kekulé“³⁷-Moleküle, wie z. B. Trimethylenmethan TMM und Tetramethylenmethan TME (s. Schema 22),

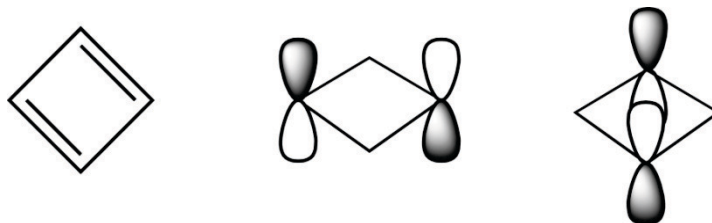


Schema 22

³⁶ Eine Übersicht über Schwefelradikalverbindungen ist in der Literatur zu finden.^[126]

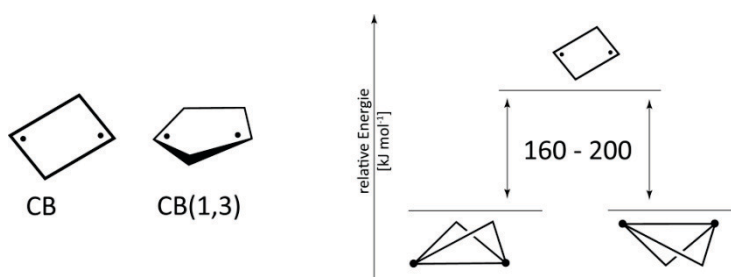
³⁷ In einem „Nicht-Kekulé“ Molekül fehlt nach Definition mindestens eine nach Standardvalenzbindungsregeln erwartete Bindung.^[127]

2. antiaromatische Systeme wie z. B. Cyclobutandienyl (Schema 23) mit D_{4h} -Symmetrie haben einen biradikalischen Anteil, wenn zwei π -Elektronen jeweils eines der beiden entarteten Molekülorbitale besetzen,



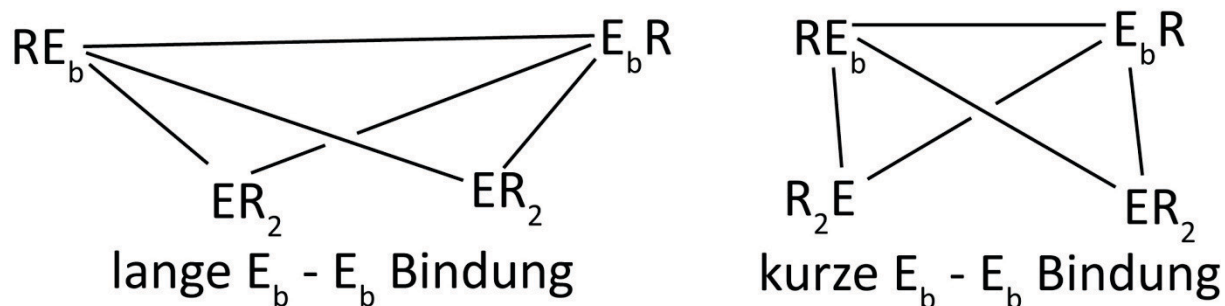
Schema 23

3. lokalisierte Biradikale mit gut definierten radikalischen Zentren, die nicht durch ein klassisches π -System stabilisiert werden, wie z. B. die in Schema 24 abgebildeten Verbindungen Cyclopenta-1,3-dienyl (CB1,3) und Cyclobutandienyl (CB).



Schema 24

Wechselwirkungen über den Raum („through-space interaction“) der beiden ungepaarten Elektronen führen dabei zu einer Vergrößerung des HOMO-LUMO Abstandes, womit man die überraschend hohe Stabilität dieser biradikaloiden Verbindungen erklären kann. In diesen Verbindungen wird eine sog. Bindungslängenisomerisierung beobachtet. Dieses Phänomen wurde anhand der Bicyclo[1,1,0]Butanen analogen Verbindungen der schwereren Homologen der 14. Gruppen mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen eingehend untersucht. Dabei wurden verschiedene Isomere der Modellverbindungen E_4H_6 ($E = Si, Ge, Sn, Pb$) berechnet.^[128-131] Es zeigte sich, dass wegen der hohen Spannung in den cyclischen Systemen und der intrinsisch geringen Energie der Element-Element- σ -Bindung zwei Minima auf der Potentialhyperfläche auftreten, die sich in ihrer Struktur im wesentlichen nur in der Länge einer E_b-E_b Bindung unterscheiden (Schema 25).



Schema 25: Bindungslängenisomerie in den hypothetischen Verbindungen E_4R_6 ($R = H$) der 14. Gruppe. E_b = Brückenkopfatom.

Der Energieunterschied zwischen den beiden Minimumstrukturen beträgt für die Si-Verbindung nur ca. 35 kJ mol^{-1} und für die der Ge-Spezies ca. 65 kJ mol^{-1} , d. h. die normalvalente Verbindung mit Butterfly-Struktur und einer kurzen Element-Element-Bindung ist in jedem Fall begünstigt. Für die schweren Homologen der Gruppe (Sn, Pb) wird nur eine Minimumstruktur mit einem verlängerten E_b - E_b -Bindungsabstand gefunden.

Strukturell charakterisierte Bicyclo[1,1,0]tetrasilane sind selten. An den wenigen bisher experimentell zugänglichen Beispielen kann man jedoch interessante Beobachtungen zur Bindungslängenisomerie machen. Auf den ersten Blick liegt der Abstand zwischen den Siliciumatomen der Brückenkopfatom (E_b) in der Verbindung $Si_4tBu_2R_4$ ($R = 2,6$ -Diethylphenyl; Abbildung 22) mit 237 pm im Bereich einer normalen Silicium-Silicium-Bindung.

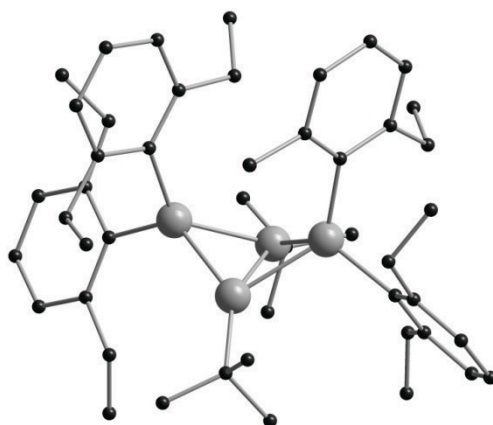


Abbildung 22: Die Verbindung $Si_4tBu_2(DEP)_5$ im Kristall. Si = grau, C = schwarz. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Hinweise auf Bindungslängenisomerie geben das thermochrome Verhalten der Verbindung $\text{Si}_4\text{tBu}_2\text{R}_4$ (gelb bei 170 °C, farblos bei -196 °C) und die geringe berechnete Ringinversionsbarriere von ca. 60 kJ mol⁻¹.^[132, 133] Daher sollten analoge Verbindungen der schwereren Elemente der 14. Gruppen besonders gut zur Untersuchung ihres biradikaloiden Charakters geeignet sein. Den aus Berechnungen erwarteten Trend für Bindungslängenisomerie von cyclischen M_4 -Verbindungen der 14. Gruppe kann man auch in Verbindungen aus der Festkörperchemie wiederfinden, wie z. B. in der Zintl-Verbindung Ba_3Ga_4 . Diese Spezies besitzt zwei Festkörpermodifikationen: In der bei hohen Temperaturen (1300K) stabilen β -Modifikation gibt es isolierte $(\text{Ge}_4)^{6-}$ -Einheiten, in denen der Abstand zwischen den Brückenkopfatomem (E_b) mit 271 pm relativ lang ist.³⁸ Dagegen sind die E_b - E_b Abstände in der bei Raumtemperatur stabilen α -Modifikation³⁹ mit 258 pm wesentlich kürzer und entsprechen einer normalen 2e2z-Ge-Ge-Bindung.

An dieser Stelle sollen auch die [1,1,1]Propellan-Verbindungen des Zinns kurz erwähnt werden, in denen man ebenfalls eine biradikaloiden Wechselwirkung beobachtet, wie z. B. in der Verbindung $\text{Sn}_5(\text{DEP})_6$ (DEP = 2,6-Diethylphenyl; Abbildung 23). Die große Reaktionsfähigkeit dieser biradikaloiden Verbindung wird z. B. durch die Reaktion mit Methyljodid bestätigt: es bildet sich die Verbindung $\text{MeSn}_5\text{I}(\text{DEP})_6$.^[135-137]

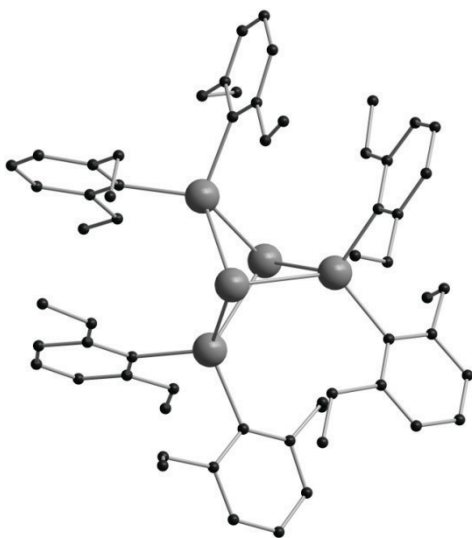


Abbildung 23: Die Verbindung $\text{Sn}_5(\text{DEP})_6$ im Kristall. Sn = grau, C = schwarz. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

³⁸ Quantenchemische Rechnungen sagen bei einem Abstand von 271 pm in Verbindungen dieses Typs schon einen relativ großen biradikaloiden Anteil voraus.^[134]

³⁹ In der α -Modifikation liegen die Anionen zu 50 % isoliert und zu 50 % in Form einer polymeren Kette aus aneinander gebundenen $(\text{Ge}_4)^{3-}$ -Einheiten vor. Der Abstand der Brückenkopfatomem in den Ketten ist 327 pm.

Die oben genannten Verbindungen enthalten E_4 -Ringstrukturen der Elemente der 14. Gruppe. Substituiert man eine ER_2 -Gruppe des Rings durch eine $E'R$ -Einheit (z. B. $E' = \text{Pentel}$), so kann man isoelektronische Verbindungen erhalten, die ebenfalls einen biradikalischen bzw. biradikaloiden Charakter besitzen können. Als Beispiel sei die Verbindung $(\text{SnCl})_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2$ mit einem viergliedrigen Sn_2N_2 -Ring von *Lappert et al.* genannt.^[138]

Viergliedrige Ringe bilden auch das zentrale Strukturelement der ersten, bereits seit längerer Zeit bekannten biradikaloiden Verbindungen: Diese sogenannten Niecke-Radikale, wie z. B. die Verbindungen $(\text{ClC})_2(\text{PR})_2$ ($R = \text{temp, Mes}^*$)^[139] und $\text{HC}(\text{PR})_2\text{CSiMe}_3$ ($R = \text{Mes}^*$; Abbildung 24), kann man in guten Ausbeuten ($> 60\%$) erhalten. Sie besitzen einen hohen biradikaloiden Charakter. Das Grundgerüst dieser Verbindungen besteht aus einem planaren viergliedrigen C_2P_2 -Heterocyclus. Jedes Phosphor- und Kohlenstoffatom in diesem Ring ist pyramidal koordiniert. Die große Inversionsbarriere an den Phosphoratomen verhindert dabei die Ausbildung eines delokalisierten π -Systems, das z. B. in der isoelektronischen Verbindung N_2S_2 ^[140] vorliegt, in der der biradikalische Zustand auf diese Weise stabilisiert ist.

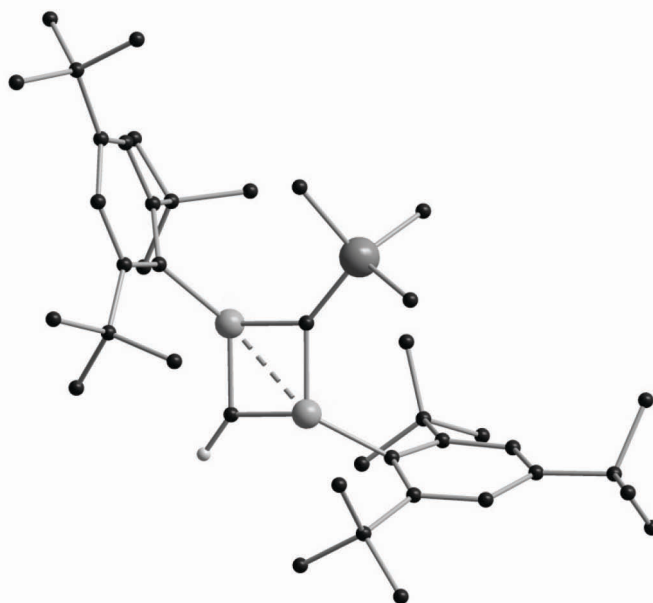


Abbildung 24: Die biradikalische Verbindung $\text{HC}(\text{PR})_2\text{CSiMe}_3$. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht abgebildet.

Dabei scheint das Element Phosphor bzw. PR - oder PR_2 -Gruppen besonders gut geeignet zu sein, um biradikalische Spezies zu stabilisieren. Die in Abbildung 25 wiedergegebene

biradikalische Verbindung $P_4(CNiPr_2)_2$ ^[141] erhält man in der Reaktion von 1*H*-Diphosphiren mit $NEt_3 \cdot BF_3$ (Abbildung 25). Diese Verbindung, die ein $6e4c-\pi$ -System aufweist, entspricht dem Übergangszustand einer *Cope*-Umlagerung von z. B. Bicycloprop-2-enyl⁴⁰.

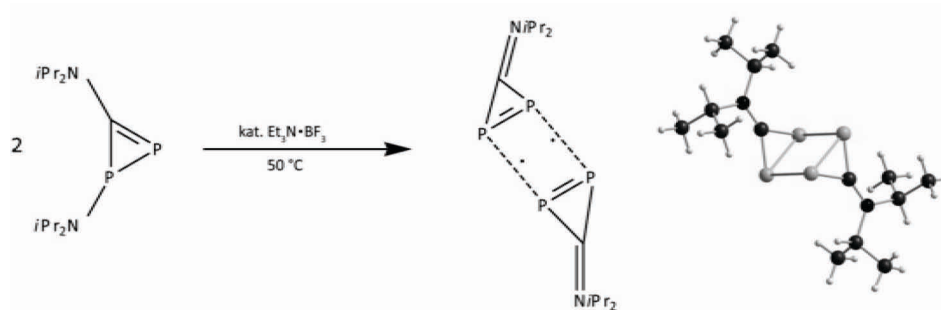
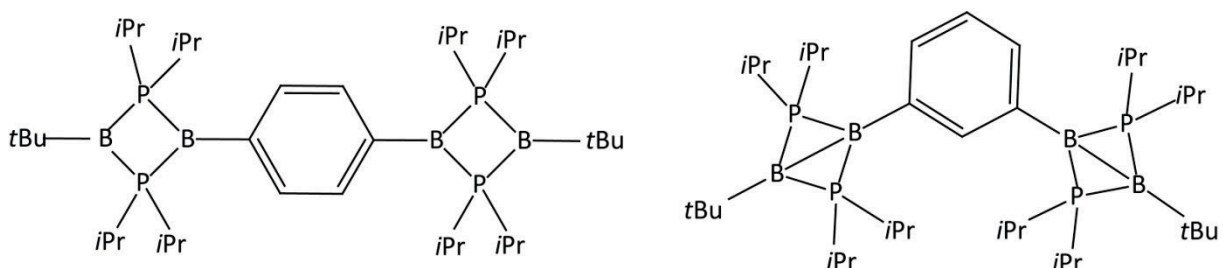


Abbildung 25: Die Verbindung $P_4(CNiPr_2)_2$ im Kristall.

Durch Substitution aller Elemente der 14. Gruppe, z. B. in der Verbindung $Si_4tBu_2(DEP)_5$, durch Elemente der 13. und 15. Gruppe kann man ebenfalls isoelektronische, biradikalische Spezies zu den Niecke-Radikalen erhalten.⁴¹ Als Beispiele hierfür sorgten schließlich in den letzten Jahren die biradikaloiden Spezies von *Bertrand et al.* für großes Aufsehen. An dieser Stelle seien z. B. die biradikaloiden Verbindungen $(R'B)_2(R_2P)_2$ ($R' = tBu$; $R = iPr$) genannt, die einen weiteren Meilenstein in der Entwicklung der Chemie der Biradikaloide darstellen.

Weitere Untersuchungen an diesen Systemen haben gezeigt, dass durch Variation der organischen Reste an den Boratomen gesteuert werden kann, ob die Verbindung als ein biradikaloider vielgliedriger Ring vorliegt, oder ob sich eine Butterfly-Struktur⁴² ausbildet, wie z. B. in der Verbindung $(R'B)_2(PR^x)_2$ ($R' = tBu$; $R^x = TMP = \text{Tetramethylphenyl}$).^[24] Auch eine Kommunikation zweier biradikalische Moleküle, die über ein aromatisches System verbunden sind, wurde in den letzten Jahren nachgewiesen (Schema 26).^[142]



Schema 26: Kommunikation von zwei $B_2R(PR_2)_4$ -Einheiten über einen Benzolring.

⁴⁰ Bicycloprop-2-enyl ist eines der zahlreichen möglichen isomeren Verbindungen des Benzols C_6H_6 .

⁴¹ Die Modellverbindungen $(HP)_2(CH)_2$ und $(H_2P)_2(BH)_2$ besitzen jeweils 22 Valenzelektronen.

⁴² Bzw. eine Bicyclo[1,1,0]Butanen analoge Struktur

Warum sich in einigen Fällen biradikaloide System ausbilden und mit anderen Liganden normalvalente Verbindungen gebildet werden, ist bisher noch nicht verstanden und deshalb Gegenstand laufender Untersuchungen. Die reversible Strukturänderung in $B_2(PR_2)_4$ -Molekülen ($R = Ph$), die bei tiefen Temperaturen (z. B. $-78\text{ }^\circ\text{C}$) in der biradikaloiden und bei höherer Temperatur ($T \geq RT$) in der normalvalenten Bicyclo[1,1,0]Butanenstruktur vorliegen, ist hierfür ein treffendes Beispiel.

Um analoge $Al_2(PR_2)_4$ -Verbindungen untersuchen zu können, wurde mit Hilfe von metastabilen AIX-Lösungen in der vorliegenden Arbeit erstmals eine solche biradikalische Verbindung dargestellt. Im Folgenden soll diese $Al_2(PtBu_2)_4$ -Verbindung mit biradikalischem Charakter, die einen Triplett Grundzustand aufweist, zusammen mit der isomeren $Al_2(PtBu_2)_4$ -Butterflyverbindung mit einer Bicyclo[1,1,0]Butanen analogen Struktur diskutiert werden. Auf der Suche nach weiteren Ligandensystemen zur Stabilisierung biradikalischer oder biradikaloider Spezies wurde in der vorliegenden Arbeit auch der [OtBu]-Ligand eingesetzt. Dieser Ligand fand bislang in der Chemie der niedervalenten Aluminiumverbindungen keine Anwendung. Auch im Fall der subvalenten Chemie des Galliums sind bisher Oxoliganden kaum eingesetzt worden und daher ist bisher auch nur eine Verbindung bekannt (Abbildung 26) ^[27]:

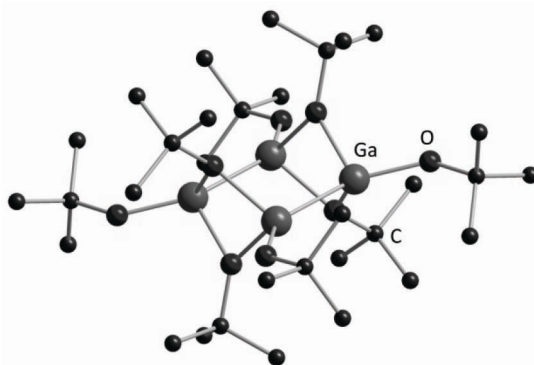


Abbildung 26: Die Struktur der Verbindung $Ga_4(OtBu)_8$ im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

$[Ga_2(OtBu)_4]_2$ -Moleküle enthalten Ga-O-Ga-Brückenbindungen, d. h. der Oxoligand erfüllt grundsätzlich Anforderungen, die zur Stabilisierung von biradikaloiden Spezies benötigt werden. Durch die Bildung von dimeren $Ga_2(OtBu)_4$ -Einheiten ergibt sich eine normalvalente Käfigverbindung mit Ga-Atomen in der Oxidationsstufe +II. ^[27] Die entsprechende normalvalente Verbindung des Aluminiums konnte in dieser Arbeit aus Aluminiummonohalogenidlösungen erstmals isoliert und strukturell charakterisiert werden.

Die erhoffte Stabilisierung weiterer subvalenter biradikaloider bzw. biradikalischer Verbindungen des Aluminiums mit Oxoliganden gelang jedoch bisher nicht.

2. Zwei Strukturisomere der Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$:

Biradikal- vs. Butterfly-Struktur

2.1. Darstellung von $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (17) mit Butterfly-Struktur

Die Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (17) mit Butterfly-Struktur erhält man, indem zu einer -45 °C kalten Lösung aus Aluminiummonochlorid in einem Gemisch aus Toluol und THF (Verhältnis 10:1) eine Suspension der Verbindung LiPtBu_2 in Toluol langsam zugegeben wird. Nach langsamem Erwärmen auf -20 °C wurde über mehrere Tage das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand bei -20 °C in Pentan aufgenommen. Die dunkelgelbe Lösung wurde mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck vom ausgefallenen Lithiumchlorid abgetrennt. Bei -28 °C konnten nach zwei bis drei Wochen aus Pentan gelbe Kristalle von Verbindung (17) isoliert werden. Die aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Strukturdaten sind in Abbildung 27 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aus der Kristallstruktur und den DFT-Rechnungen sind in Tabelle 4 angegeben. Verbindung (17) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

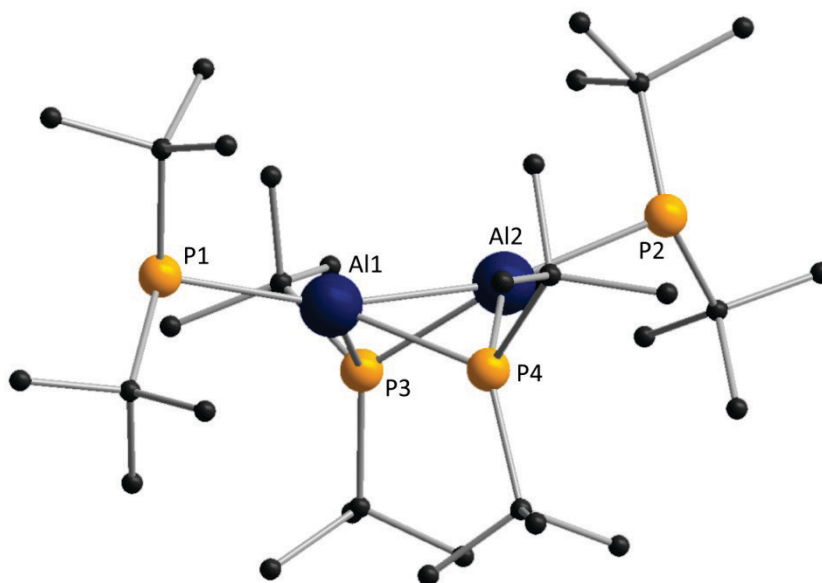


Abbildung 27: Struktur der Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (17) im Kristall. Al = blau, P = gelb und C = schwarz, die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht abgebildet.

B. Ergebnis und Diskussion

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] der Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**17**) mit Butterfly-Struktur im Kristall und das Ergebnis der DFT-Rechnungen⁴³.

Abstände [pm]	(17) exp.	(17) ber. ^[51]
Al1-Al2	258,71(7)	261,8
Al1-P1	236,92(6)	240,6
Al1-P3	242,24(6)	245,2
Al2-P3	236,27(6)	236,2
Winkel [°]		
P1-Al1-Al2	160,97(3)	160,2
P3-Al1-P4	94,51(2)	95,1
Al1-P3-Al2	65,446(2)	65,3

Wenn beide terminal gebundene Di-*tert.*-Butylphosphanidgruppen jeweils um etwa 180° um die Achse der Phosphor-Aluminium-Bindung gedreht werden, kann man ein Stereoisomer der Verbindung (**17**) erhalten. Beide Stereoisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (Enantiomere), sind in einem Verhältnis von 1:1 im Kristall enthalten. Die Struktur von Verbindung (**17**) leitet sich direkt von der hypothetischen Struktur der normalvalenten Verbindung Al_2Cl_4 ab.⁴⁴ Nach Substitution des Halogenids durch den Phosphanidliganden bildet sich direkt bei tiefen Temperaturen nach Schema 27 zunächst eine Spezies mit der Struktur von Verbindung (**2**) mit D_{2d} -symmetrischer Anordnung des Al_2R_4 Gerüsts.⁴⁵ In der an Donorlösemittel stark verarmten Pentanlösung werden durch die Ausbildung der Al-P-Al-Brückenbindungen restliche Ethermoleküle, die z. B. noch an ein Aluminiumatom als Donor gebunden waren, verdrängt. Auf diese Weise wird der Elektronenmangel am Aluminium ohne weitere lewisbasierte Donormoleküle durch die Bildung von Verbindung (**17**) ausgeglichen.

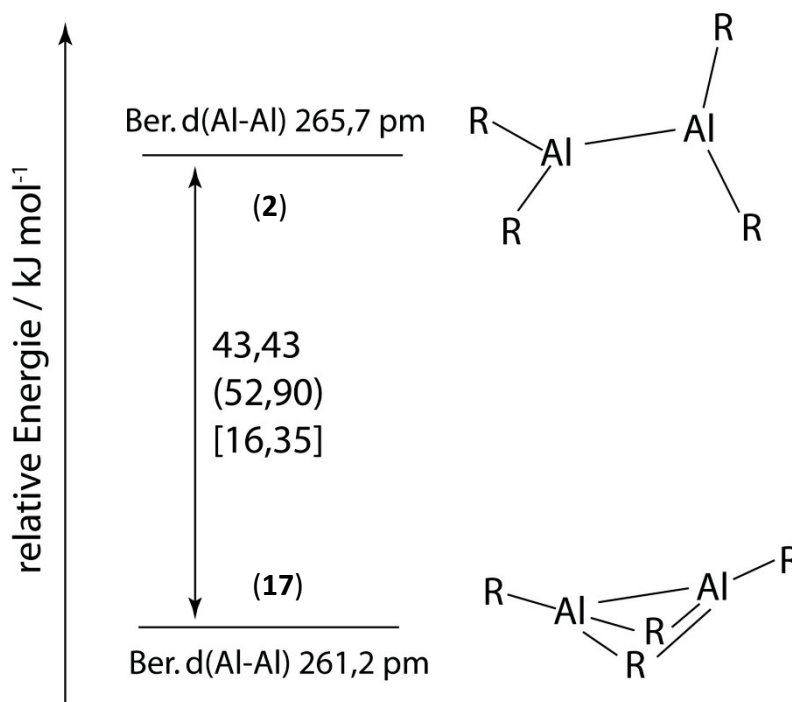
Verbindung (**17**) ist die erste Al^{II} -Verbindung mit einer Butterfly-Struktur. Wie in der Einleitung dieses Abschnitts beschrieben, sollte an einer solchen zu (**17**) analogen Verbindung das Phänomen der Bindungslängenisomerie beobachtet werden können. Wie weiter unten gezeigt wird, kann jedoch keine weitere Minimumstruktur für einen Singulettzustand mit Al-P-Al-Brückenbindungen gefunden werden.

⁴³ BP86/def2-TZVPP für Al, P; def2-SV(P) für C, H.^[51]

⁴⁴ Die Halogenidverbindungen des Typs $\text{Al}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{D}$ (X = Br; D = Anisol)^[2, 23] sind als kristalline Verbindungen bekannt.

⁴⁵ Verbindung (**17**) ist also analog zum ersten Beispiel für eine molekulare Verbindung mit einer Al-Al-Bindung ($d(\text{Al-Al}) = 266 \text{ pm}$).^[22]

Eine große Überraschung war es außerdem, dass nicht die normalvalente Verbindung $(\text{PtBu}_2)_2\text{Al}-\text{Al}(\text{PtBu}_2)_2$ mit einer Metall-Metall-Bindung⁴⁵ und terminal gebundenen Liganden das globale Minimum für die $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ -Isomeren darstellt. Dieses Isomer liegt je nach Funktional und Basissatz zwischen 16 und 52 kJ mol^{-1} energetisch ungünstiger als das in kristalliner Form isolierte und experimentell charakterisierte Isomer **(17)** mit Butterfly-Struktur. Als hervorstechendes Strukturmerkmal ist außerdem der kurze Aluminium-Aluminium-Abstand von 259 pm zu nennen: Bei diesem kurzen Bindungsabstand erwartet man in Verbindung **(17)** allerdings keinerlei biradikaloiden Charakter. Plausibel erscheint es, dass nach DFT-Rechnungen der Metall-Metall-Abstand in der hypothetischen normalvalenten Verbindung **(2)** sogar ca. 5 pm länger ist als in dem Isomer **(17)** mit Butterfly-Struktur (Schema 27; s. a.⁴⁵).



Schema 27: Energetische Lage der Strukturisomere **(17)** und **(2)** zueinander. Berechnet mit den Funktionalen BP86, (TPSS) und [B3-LYP] und den Basissätzen def2-TZVPP (Al, P) und def2-SVP (C, H).

Wie sich die beiden Strukturisomeren **(17)** und **(2)** im Vergleich zu den weiteren Isomeren **(18)** und **(19)** und zur energetischen Lage der hypothetischen radikalischen monomeren „ AlR_2 “-Einheiten einordnen lassen, wird in einem späteren Abschnitt diskutiert.

2.2. Darstellung der biradikalischen Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**)

Um die biradikalische Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**) zu erhalten, wurde eine Suspension der Verbindung LiPtBu_2 in wenig Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung aus Aluminiummonochlorid in einem Gemisch aus Toluol und Diethylether (Verhältnis 3:1) überschichtet. Nach ca. 30 Minuten wurden die beiden Phasen vereinigt und die Reaktionslösung innerhalb von fünf Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin unter vermindertem Druck für 5 Minuten auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Den dunkelgrünen Rückstand konnte man mit Pentan aufnehmen und die auf diese Weise erhaltene dunkelgrüne Lösung mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck von dem farblosen, in Pentan unlöslichen Rückstand abtrennen. Nach kurzer Zeit fiel eine große Menge an amorphem weißem Feststoff an, in dem einige wenige grüne Kristalle der Verbindung (**19**) enthalten waren. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse der grünen Kristalle ist in Abbildung 28 wiedergegeben.

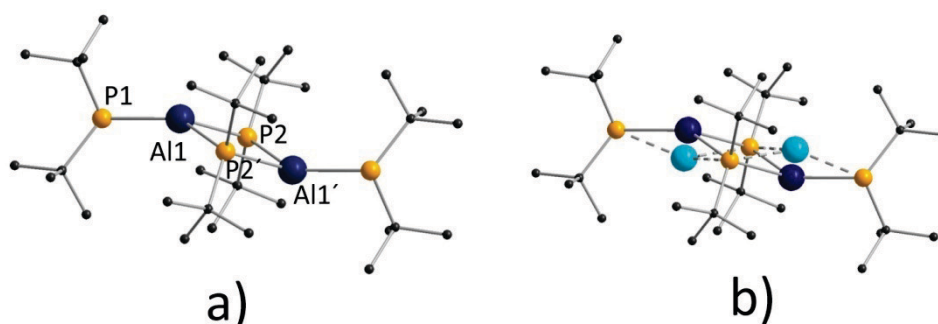


Abbildung 28: a) Die biradikalische Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**) im Kristall. b) Fehlordnung der Aluminiumatome in der Verbindung (**19**). Al = blau, P = gelb und C = schwarz. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Das biradikalische Strukturisomer der Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekülfragment $\text{Al}(\text{PtBu}_2)_2$, wobei das Aluminiumatom in der Kristallstruktur fehlgeordnet ist (s. Abbildung 28b). Um den biradikalischen Charakter der Verbindung (**19**) zu bestätigen, wurden DFT-Rechnungen an $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**) und der hypothetischen Verbindung $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**20**) durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tabelle 5 dargestellt. Der Vergleich der experimentell ermittelten Strukturdaten von Verbindung (**19**) mit den berechneten Werten zeigt, dass beide Verbindungen, d. h. sowohl die biradikalische Verbindung als auch die Wasserstoffverbindung, als Reaktionsprodukte nicht auszuschließen sind. Allerdings passen

die berechneten Strukturdaten besser zu einer biradikalischen Spezies (**19**) als zu der Wasserstoffverbindung (**20**).

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel der biradikalischen Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**) und die Ergebnisse der DFT-Rechnungen für $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**) und die hypothetische Verbindung $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**20**).⁴⁶

Abstände [pm]	exp. (19)	ber. (19) ^[51]	ber. (20)
Al1-Al1'	350,99(15)	346,2	357,7
Al1-P1	239,82(8)	239,1	242,3
Al1-P2	245,82(10)	243,9	250,1
Al1'-P2	247,89(6)	245,0	251,5
Winkel [°]			
P1-Al1-Al2	151,573(9)	151,1	152,8
P2-Al1-P2'	89,381(10)	89,4	89,1
Al1-P2-Al2	90,619(10)	90,5	90,9

Einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen einer Verbindung mit biradikalischem Charakter liefert die Anordnung der Moleküle im Kristall: Wie erwartet ordnen sich die einzelnen Moleküle in Schichten (hier: entlang der a-Achse) übereinander an (s. Abbildung 29).⁴⁷

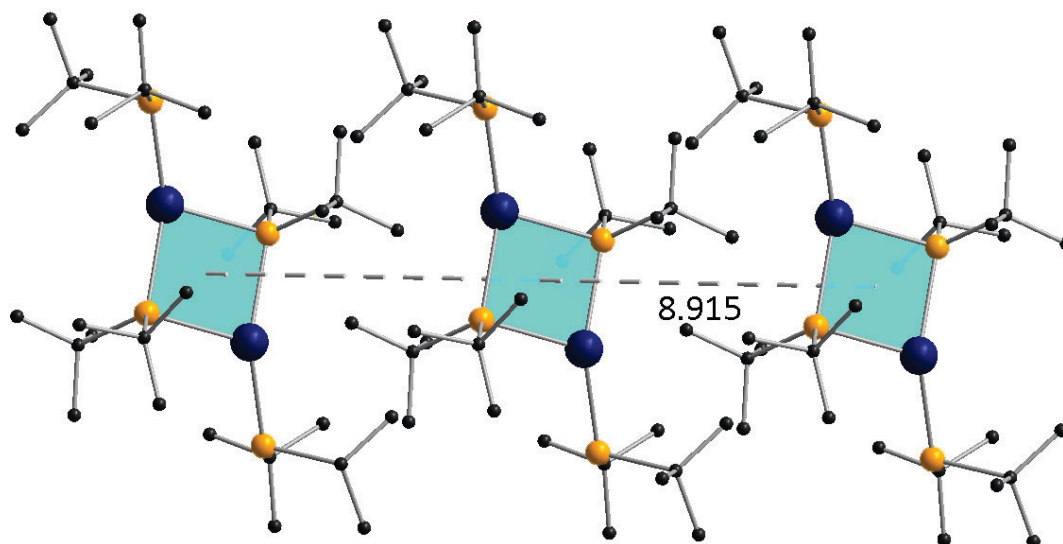


Abbildung 29: Schichtweise Anordnung der biradikalen Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**) im Kristall. Der Abstand zwischen den einzelnen Molekülen entspricht der a-Achse (8,915 Å) in der Elementarzelle.

⁴⁶ BP86/def2-TZVPP für Al, P; def2-SV(P) für C, H

⁴⁷ Auch die Moleküle des radikalischen metalloiden Clusters $\text{Al}_7(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2)_6$ ^[11, 96] ordnen sich im Kristall in analoger Weise entlang der dreizähligen Achse an, so dass bisher nicht verstandene Wechselwirkungen zu einer unerwartet starken Stabilisierung im Kristall führen (siehe auch: Anordnung der Moleküle in der Verbindung $\text{Ga}_2(\text{Si}t\text{Bu}_3)_3$ ^[99])

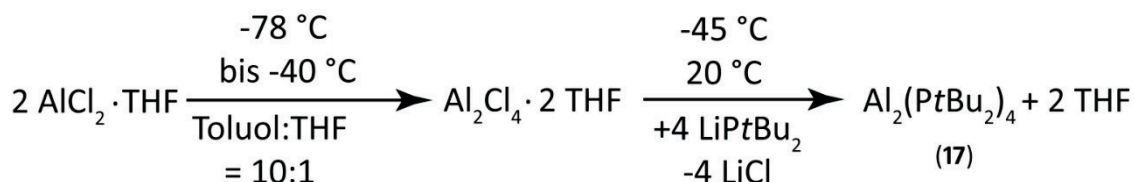
Da aufgrund der grünen Farbe der Kristalle die hypothetische Wasserstoffverbindung $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**20**) ausgeschlossen werden kann, liegen in der Struktur von Verbindung (**19**) zwei voneinander getrennte Al^{II} -Zentren in einem viergliedrigen Al_2P_2 -Ring vor. Besonders hervorstechend ist der große Aluminium-Aluminium-Abstand von 351 pm, d. h. die Aluminium-Aluminium-Wechselwirkungen sind allenfalls sehr schwach. Die ungewöhnliche Struktur von (**19**) mit pyramidaler Koordination an den Aluminiumatomen ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich hier um das erste Beispiel für eine echte cyclische, biradikalische Verbindung eines Elements der 13. Gruppe handelt.⁴⁸

⁴⁸ Weitere Hinweise darauf, dass es sich bei (**19**) nicht um die nach DFT-Rechnungen ebenfalls denkbare Verbindung (**20**) handelt, geben sowohl die NMR-Spektroskopie an Proben anderer Reaktionslösungen (es konnten keine ^1H -Signale im erwarteten Bereich zwischen 2 und 4 ppm beobachtet werden), als auch die im weiteren Reaktionsverlauf isolierten Spezies $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$, die keine AlH-Einheiten aufweisen. (s. „ $\text{Al}_4\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ Cluster“)

2.3. Überlegungen zur Bildung und Stabilität der isomeren Verbindungen $Al_2(PtBu_2)_4$ (17) und (19)

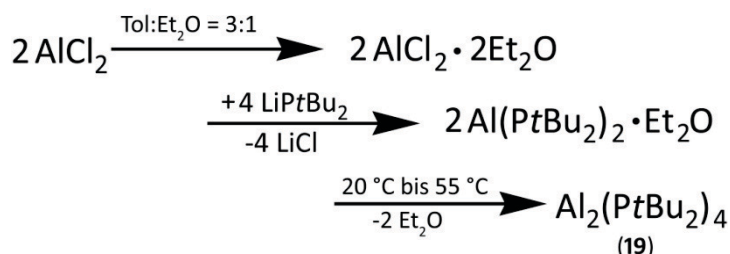
Durch die unterschiedlichen Darstellungswege für (17) und (19) erscheinen die dabei resultierenden Strukturvariationen aus folgenden Gründen plausibel:

Die Bildung der Verbindung (17) mit Butterfly-Struktur kann relativ einfach beschrieben werden. In Gegenwart von wenig Donor bildet sich in der Reaktionslösung bereits im Temperaturbereich zwischen -78 bis -45 °C durch interne Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen aus $AlCl$ und $AlCl_3$ z. B. die Al_2Cl_4 -Spezies aus.⁴⁹ Bei Zugabe von $LiPtBu_2$ ab -45 °C wird aus der donorstabilisierten Al_2Cl_4 -Spezies unter Verdrängung der an die Aluminiumatome koordinierten Ethermoleküle das stabile „Butterflymolekül“ $Al_2(PtBu_2)_4$ (1) gebildet (s. Schema 28).



Schema 28: Reaktionsgleichung für die Bildung der Spezies $Al_2(PtBu_2)_4$ (17) mit Butterfly-Struktur.

Dagegen ist die Bildung der biradikalischen Verbindung (19) nicht so einfach zu beschreiben. Wie weiter unten mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen gezeigt wird, kann man eine postulierte $Al(PtBu_2)_2$ -Radikalverbindung (22) durch ein Ethermolekül um ca. 21 kJ mol^{-1} stabilisieren (s. Abbildung 31). Solche „gezähmten“ Radikale könnten dann spin-erlaubt nach Abspaltung von Ether zu Verbindung (19) abreagieren (Schema 29).



Schema 29

⁴⁹ Aus früheren Untersuchungen unter diesen Bedingungen ist bekannt, dass sich durch weitere Einschleppreaktionen bei Temperaturanstieg auf Raumtemperatur zunächst Al_5X_7 ^[88] und schließlich $Al_{22}X_{20}$ -Spezies bilden.^[45, 46] $Al_2X_4 + 22 AlX \rightarrow Al_2X_6 + Al_{22}X_{20}$

Obwohl ein hypothetisches AlR_2 -Radikal, welches man in kondensierter Phase bisher nicht beobachten konnte, durch einen lewisbasischen Donor (z. B. Ether) nach DFT-Rechnungen eine Stabilisierung zwischen 21 und 45 kJ mol^{-1} erfährt (je nach Funktional), liegt ein auf diese Weise „gezähmtes“ Radikal $\text{AlR}_2 \cdot \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$) energetisch immer noch sehr ungünstig (Abbildung 31, S. 94), d. h. fast 200 kJ mol^{-1} ungünstiger als z. B. die Butterflyverbindung (**17**).^[51] Daher würde man sowohl für ein frei vorliegendes als auch für ein durch Ethermoleküle stabilisiertes AlR_2 -Radikal verschiedene Nebenreaktionen erwarten, wie z. B. eine Reaktion mit dem Lösemittel Toluol zu der hypothetischen Wasserstoffverbindung $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**20**). Eine analoge Galliumverbindung $\text{H}_2\text{Ga}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ wurde vor kurzem von *Uhl et al.* vorgestellt.^[143] Da im Fall der biradikalischen $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ -Spezies (**19**) die Reaktionsbedingungen milder sind als die, unter denen sich die Verbindung $\text{H}_2\text{Ga}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ bildet, erscheint es plausibel, einen anderen Bildungsmechanismus ohne monomere AlR_2 -Radikale zu postulieren:

Dafür muss man zunächst die eingangs beschriebene Verbindung $\text{Al}_5\text{X}_7 \cdot 5 \text{ THF}$ betrachten⁵⁰, die sich bevorzugt aus donorarmen Aluminiummonobromidlösungen isolieren lässt (Abbildung 30).⁵¹

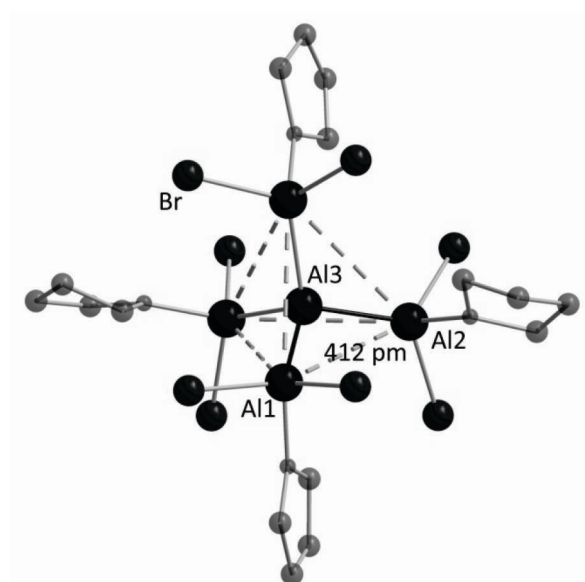


Abbildung 30: Das Anion $\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 4 \text{ THF}$ im Kristall. Der kürzeste Abstand zwischen den Aluminiumatomen Al1 und Al2 beträgt 412 pm. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

⁵⁰ Im Kristall liegt die Verbindung $\text{Al}_5\text{Br}_7 \cdot 5 \text{ THF}$ als Ionenpaar bestehend aus dem Kation $[\text{Al}_5\text{Br}_6 \cdot 6 \text{ THF}]^+$ und dem Anion $[\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 4 \text{ THF}]^-$ vor.

⁵¹ Aus Aluminiummonohalogenidlösungen, die einen hohen Anteil der Donorkomponente besitzen, beobachtet man in den meisten Fällen eine bevorzugte Disproportionierungsreaktion zum Metall und AlX_3 .

Diese Spezies besitzt ein zentrales Aluminiumatom (Al₃) mit der formalen Oxidationsstufe ± 0 , welches tetraedrisch von vier weiteren Aluminiumatomen umgeben ist. Diese vier Al-Atome haben z. B. in der anionischen Spezies $[\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 4 \text{ THF}]^-$ eine formale Oxidationsstufe von +II und Aluminium-Aluminium-Abstände von 412 (z. B. Al1-Al2) bis 422 pm.⁵² Obwohl die Verbindung $\text{Al}_5\text{Br}_7 \cdot 5 \text{ THF}$ im Kristall als Ionenpaar aus dem Kation $[\text{Al}_5\text{Br}_6 \cdot 6 \text{ THF}]^+$ und dem Anion $[\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 4 \text{ THF}]^-$ vorliegt und man diese Verbindung überwiegend aus donorarmen Monobromidlösungen isolieren kann, erscheint es dennoch plausibel, dass bei tiefen Temperaturen auch in donorreichen Lösungen neutrale Spezies $\text{Al}_5\text{X}_7 \cdot 5 \text{ D}$ vorliegen, die isostrukturell und isoelektronisch zu der neutralen Galliumverbindung $\text{Ga}_5\text{Br}_7 \cdot 5 \text{ THF}$ ⁵³ sind, die man ebenfalls in kristalliner Form isolieren und charakterisieren konnte.^[89]

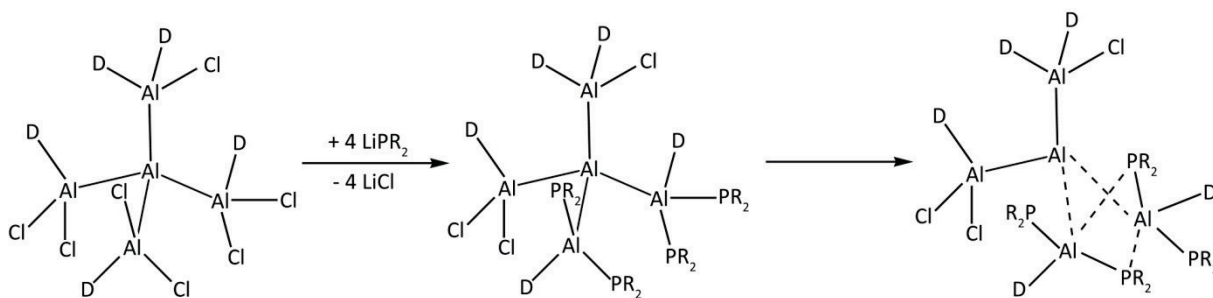
Geht man also davon aus, dass bei -78 °C auch die Verbindung Al_5X_7 in Lösung vorliegt, erscheint es plausibel, dass diese Verbindung unter den geeigneten Reaktionsbedingungen als Ausgangsverbindung für zahlreiche (metalloide) Clusterverbindungen dienen kann. Daher wurde mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen untersucht, ob es energetisch möglich ist, mit Hilfe der Al_5X_7 -Spezies und dem Phosphanidliganden $[\text{PtBu}_2]^-$ eine biradikalische Verbindung vom Typ Al_2R_4 zu erhalten. Die Verbindung Al_5X_7 scheint aus den folgenden Gründen besonders für die Erzeugung von Biradikalen geeignet zu sein:

Die berechneten Al-Al-Abstände in der neutralen Modellverbindungen $\text{Al}_5\text{Cl}_7 \cdot 5 \text{ OMe}_2$ zwischen den Atomen Al1 und Al2 sind im Vergleich zu den entsprechenden Abständen von $\text{Al}_5\text{Br}_7 \cdot 5 \text{ THF}$ mit ca. 400 pm verkleinert. Substituiert man nun die Bromatome der Atome Al1 und Al2 durch den Phosphanidliganden $[\text{PtBu}_2]^-$, so können die Liganden, wie man es in vielen anderen Aluminium- und Galliumverbindungen beobachtet hat (vgl. z. B. „ $\text{Al}_4\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ Cluster“ und „ $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ (13): Eine ungewöhnliche Clusterverbindung“), zu den benachbarten Al-Atomen Al-P-Al-Brückenbindungen ausbilden. Dadurch wird zum Einen der Abstand zwischen den Aluminiumatomen Al1 und Al2 weiter verkürzt und zum Anderen werden die Aluminium-Aluminium-Bindungen zu dem „nackten“ Atom Al3 geschwächt (Schema 30). Der Bindungsbruch der Aluminium-Aluminium-Bindungen zu dem „nackten“ Aluminiumatom sollte bei tiefen Temperaturen ($T = -78 \text{ °C}$ bis Raumtemperatur) jedoch erschwert sein.

⁵² Es ist daher denkbar, dass auf diese Weise zwei solche AlX_2 Gruppen für die Knüpfung einer Al-Al-Bindung in einem Al_2X_4 bzw. Al_2R_4 Molekül vorbereitet sind.

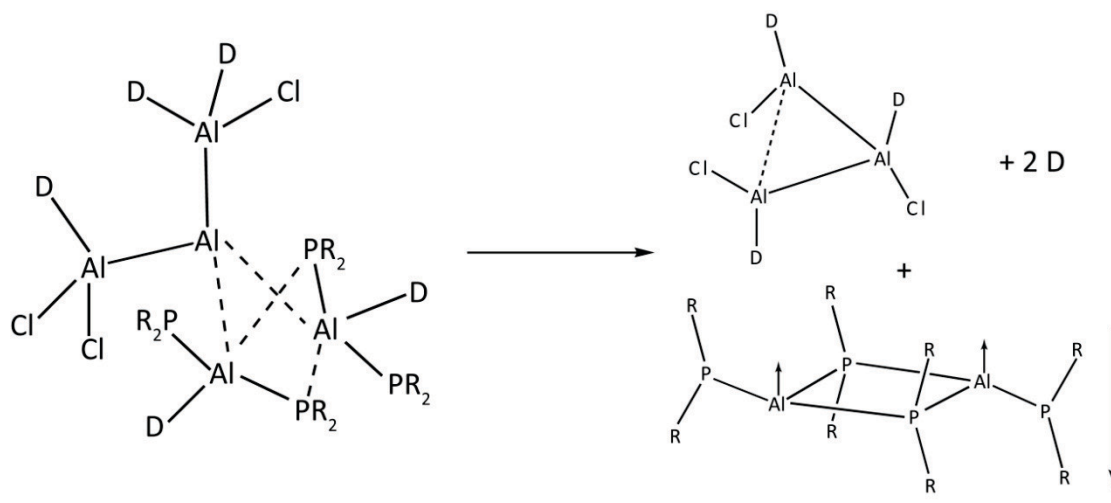
⁵³ Donorstabilisierten Verbindungen vom Typ M_5X_7 sind bei Raumtemperatur stabil.

B. Ergebnis und Diskussion



Schema 30: Teilweise Substitution der Chloratome der in donorreicher Aluminiummonochloridlösung hypothetisch vorliegenden Verbindung $\text{Al}_5\text{Cl}_7 \cdot 5 \text{D}$ durch einen Phosphanidliganden $[\text{PR}_2]$.

Durch kurzes Erwärmen auf 50°C und Verringerung der Konzentration der Donorkomponente, die bei vermindertem Druck aus dem System entfernt wird, werden die Al-P-Al-Brückenbindungen weiter gestärkt und die Aluminiumatome Al1 und Al2 können sich fast bis auf 350 pm annähern. Anschließend kann in Pentan durch homolytische Spaltung der Al-Al-Bindungen (Al2-Al3 und Al1-Al3) die biradikalische Verbindung $\text{Al}_2(\text{PR}_2)_4$ gebildet werden, die gleich darauf auskristallisiert und im Kristall für wenige Wochen stabilisiert wird, d. h. ihren biradikalischen Charakter (grüne Farbe der Kristalle) behält.



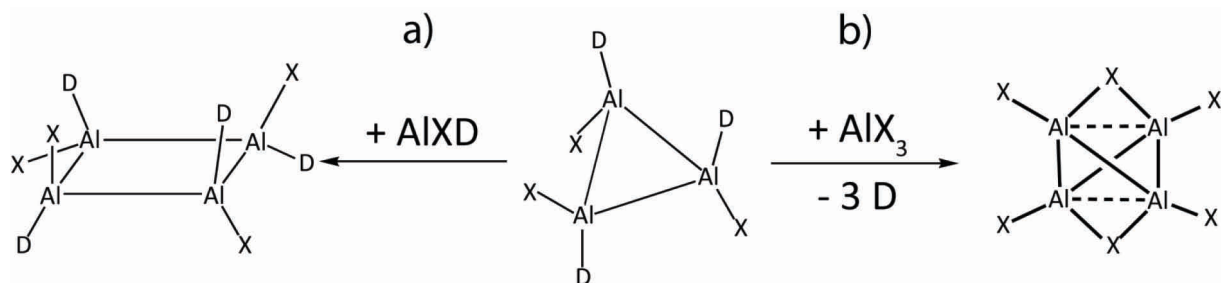
Schema 31: Reaktion der hypothetischen Zwischenstufe $\text{Al}_5\text{Cl}_3(\text{PR}_2)_4 \cdot 5 \text{D}$ zu der biradikalischen Verbindung $\text{Al}_2(\text{PR}_2)_4$ und einer hypothetischen Verbindung $\text{Al}_3\text{Cl}_3\text{D}_3$ unter Freisetzung von zwei Donormolekülen.

Die gleichzeitig gebildete $\text{Al}_3\text{Cl}_3\text{D}_3^-$ bzw. $\text{Al}_3\text{R}_3\text{D}_3^-$ -Spezies (z. B. $\text{R} = \text{PtBu}_2$) kann auf verschiedene Weise weiterreagieren (Schema 32), z. B.:

1. Mit AlR_3 zu der im Kristall und in Lösung bekannten Verbindung Al_4R_6 ($\text{R} = \text{PtBu}_2$) (s. „ $\text{Al}_4\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ Cluster“ S. 50), oder
2. mit bei tiefen Temperaturen im Überschuss vorliegenden donorstabilisierten AlCl-Molekülen, die dann eine seit längerem in kristalliner Form bekannten

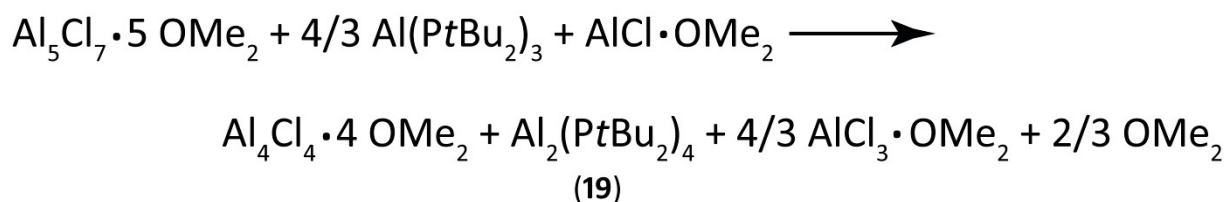
B. Ergebnis und Diskussion

Halogenidverbindung vom Typ $\text{Al}_4\text{Cl}_4\text{D}_4$ bilden ^[2, 90], in der die Aluminiumatome in einem viergliedrigen Al_4 -Ring angeordnet sind und die formale Oxidationsstufe +I besitzen (s. o.).⁵⁴



Schema 32: Mögliche Reaktionsprodukte, die aus der hypothetischen Verbindung $\text{Al}_3\text{X}_3\text{D}_3$ mit AlXD bzw. AlX_3 resultieren können. Beide Verbindungstypen konnten in kristalliner Form als $(\text{AlBr} \cdot \text{NEt}_3)_4$ ^[90] bzw. $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$ (s. o.), in früheren Arbeiten isoliert und charakterisiert werden.

Um diesen Bildungsmechanismus zumindest für die in Schema 32a) beschriebene Reaktion zu bestätigen, wurden an der in Gleichung 3 dargestellten Modellreaktion quantenchemische Untersuchungen durchgeführt:



Gleichung 3

Mit Hilfe der berechneten Schwingungsfrequenzen wurden die Energiewerte der Nullpunktschwingung der berechneten Verbindungen ermittelt und die Energiewerte auf def2-TZVP-„Niveau“ und den Funktionalen BP86, TPSS und B3-LYP thermisch korrigiert. Aus der so erhaltenen Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_R H_{298}^0$) und der berechneten Entropieänderung ($\Delta_R S_{298}$) kann man die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie für die in Gleichung 3 dargestellten Modellreaktion zu der biradikalischen Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ erhalten. Alle berechneten Energie- bzw. Enthalpiewerte sind neben den berechneten Werten für die Entropie in Tabelle 6 angegeben.

⁵⁴ Theoretisch könnte sich aus der Verbindung $\text{Al}_3(\text{PtBu}_2)_3\text{D}_3$ mit $\text{Al}(\text{PtBu}_2)$ auch die bisher noch nicht beobachtete tetraedrische Verbindung $(\text{AlPtBu}_2)_4$ bilden.

B. Ergebnis und Diskussion

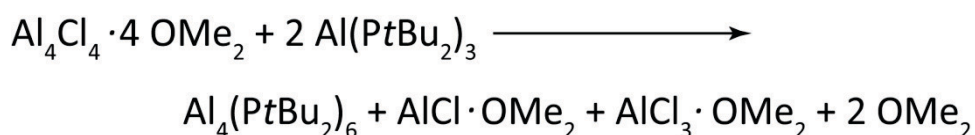
Tabelle 6: Berechnete Energie-, Enthalpie- und Entropiewerte für die in Gleichung 3 dargestellte Modellreaktion.

	$\Delta_R E$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R H_{298}^0$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S_{298}^0$ [kJ (mol K) ⁻¹]	$\Delta_R G_{298}^0$ [kJ mol ⁻¹]
BP86/def2-TZVP	+82,3	+77,6	+0,089	51
TPSS/def2-TZVP	+68,6	+64,4	+0,108	32
B3-LYP/def2-TZVP	+121,9	+118,0	+0,087	92

Danach ist die Bildung der biradikalischen Verbindung Al₂(PtBu₂) (**19**) bei 298 K mit 51 (BP86), 32 (TPSS) und 92 kJ mol⁻¹ (B3-LYP) endergonisch.

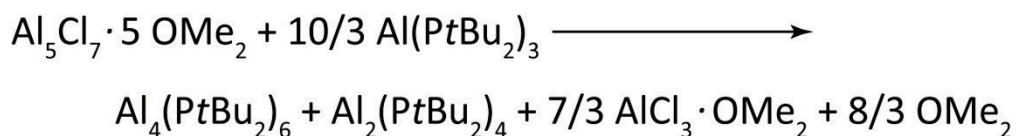
Diese Ergebnisse für das Gasphasengleichgewicht⁵⁵ zeigen, dass Verbindung (**19**) durchaus in geringer Konzentration vorliegen könnte. Durch die oben erwähnte besondere Stabilität von (**19**) im Kristall wäre der Zugang von (**19**) durch Kristallisation, also dadurch, dass die biradikalische Verbindung immer wieder aus dem Gleichgewicht entfernt wird, denkbar.

Noch günstiger kann das Gleichgewicht zugunsten von (**19**) verschoben werden, wenn der Ligand (als LiPtBu₂ oder als Al(PtBu₂)₃) im Überschuss eingesetzt wird. Dann sollte die nach Gleichung 4 gebildete tetramere Monohalogenidspezies Al₄Cl₄ · 4 OMe₂ nach Gleichung 5 und Schema 32b zur Verbindung Al₄R₆⁵⁶ reagieren.



Gleichung 4

Insgesamt würde dieser Reaktionsablauf durch Gleichung 5 wiedergegeben:



Gleichung 5

⁵⁵ Für das Gleichgewicht in Lösung können sich die Verhältnisse etwas ändern. Der hierfür notwendige Rechenaufwand übersteigt jedoch die z. Z. verfügbaren Möglichkeiten.

⁵⁶ Die Bildung von Al₄(PtBu₂)₆ aus Al(PtBu₂)₃ und Al₅Cl₇ · 5 OMe₂ ist entropisch noch stärker begünstigt.

Da die Berechnung dieser Gleichgewichte aufgrund der Molekülgröße der $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$ -Spezies z. Z. nicht mit der bei der Berechnung des o. g. Gleichgewichts (Gleichung 3) erreichten Genauigkeit möglich ist, wurden in einem ersten Schritt die Geometrie der o. g. Verbindung auf dem „Niveau“ BP86/def2-SV(P) optimiert und die freie Enthalpie und die Entropie berechnet. Um mit diesen DFT-Rechnungen zuverlässige Energiewerte zu erhalten, wurden daraufhin die auf diese Weise berechneten Minimumstrukturen mit Hilfe von singlepoint-Rechnungen mit den Funktionalen BP86, TPSS und B3-LYP und dem Basissatz def2-TZVP berechnet. Diese berechneten Werte wurden mit den Korrekturwerten, die man aus der Geometrieoptimierung (BP86/def2-SV(P)) erhalten hatte, thermisch korrigiert. Diese Vorgehensweise wurde an der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OMe}_2$ überprüft: Dazu wurde die Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OMe}_2$ sowohl mit der großen Basis optimiert und anschließend thermisch korrigiert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit denen aus der oben beschriebenen Näherung verglichen. Es zeigte sich, dass man für beide Vorgehensweisen ungefähr die gleichen Ergebnisse mit einer Abweichung von unter einem kJ mol^{-1} erhält. Daher sollte die Näherungsmethode zumindest für eine Abschätzung der in Gleichung 5 dargestellten Reaktion zulässig sein. Auf diese Weise konnten folgende Energiewerte ermittelt werden (Tabelle 7):

Tabelle 7: Berechnete Energie-, Enthalpie- und Entropiewerte für die in Gleichung 5 dargestellte Modellreaktion.

	$\Delta_R E$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R H^0_{298}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S^0_{298}$ [kJ (mol K) ⁻¹]	$\Delta_R G^0_{298}$ [kJ mol ⁻¹]
BP86/def2-TZVP	69,2	53,7	0,2734	-27,8
TPSS/def2-TZVP	58,6	43,1	0,2734	-38,4
B3-LYP/def2-TZVP	145,4	129,8	0,2734	+48,3

Durch die hierbei (Gleichung 5) erzielte deutlich größere Entropieänderung als für die in Gleichung 3 dargestellte Modellreaktion wurden sogar negative Werte für die freie Reaktionsenthalpie berechnet: -27,8 (BP86) und -38,4 (TPSS).⁵⁷ Somit erscheint die Bildung von **(19)** unter den vorherrschenden Bedingungen plausibel.

⁵⁷ Die mit dem B3-LYP-Funktional berechneten Energiewerte weichen relativ stark von den Ergebnissen der beiden anderen Funktionalen ab. Daher ist die Reaktion mit 48 kJ mol^{-1} leicht endergonisch.

2.4. Die Al-Al-Bindung in (17), (18) und (19)

Nach den wegweisenden Untersuchungen der B_2P_2 - und der C_2P_2 -Systeme von Bertrand^[24] und Niecke^[139] und dem dabei eingeleiteten Bruch der Element-Element- σ -Bindung wird hier die Dehnung einer Aluminium-Aluminium- σ -Bindung durch strukturell gesicherte Momentaufnahmen noch weiter vergrößert (Abbildung 31), d. h. es werden sowohl die σ -Bindung (17) als auch der biradikaloide Singulettzustand (18) (s. u.) und schließlich sogar die biradikalische Triplettstruktur (19) erfasst. So zeigt der erste Schritt (17-18-17), wie durch eine Normalschwingung (Butterflybewegung) die Aluminium-Aluminium-Bindung zwischen σ - in (17) und π -Bindung in (18) wechselt. Eine weitere Aufweitung der Aluminium-Aluminium-Bindung führt zum Triplettzustand in (19), in dem zwei separierte SOMOs vorliegen, d.h. die Aluminium-Aluminium-Bindung ist fast gebrochen, und letztendlich sollte man mit einem Energieaufwand von weniger als 100 kJ mol^{-1} zwei donorstabilisierte Radikale erhalten (Abbildung 31).

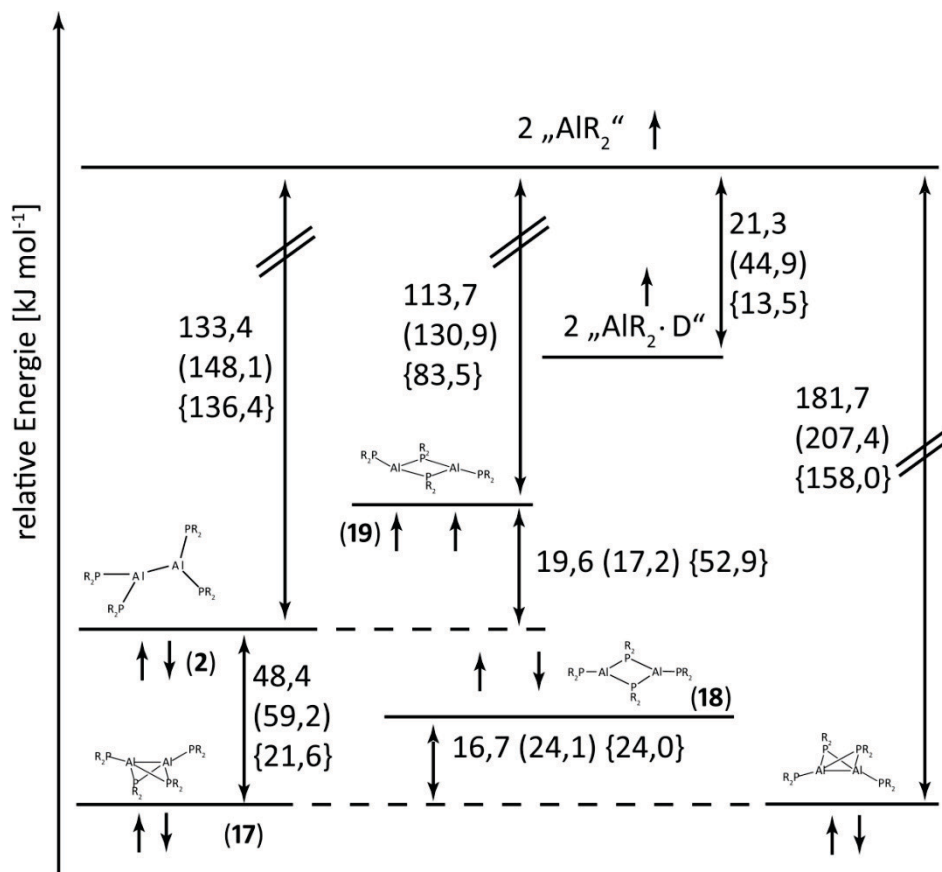


Abbildung 31: Relative energetische Lage der $Al_2(PtBu_2)_4$ -Isomere zueinander und zu den radikalischen monomeren Einheiten $Al(PtBu_2)_2$ und $Al(PtBu_2)_2 \cdot Et_2O$. Berechnete Energie auf dem „Niveau“ def2-TZVPP (Al, P) und def2-SV(P) (C, H) mit den Funktionalen BP86, (TPSS) und {B3-LYP}.

Auf diese Weise werden also erstmals die strukturellen Konsequenzen der unterschiedlichen Spin-Spin-Wechselwirkungen bei einer Bindungsaufweitung in einem weiten Bereich von 258 bis 351 pm experimentell aufgezeigt. Offensichtlich ist das hier vorgestellte Al_2P_2 -System besonders für derartige Untersuchungen geeignet, da die Aluminium-Aluminium-Bindungen schwach aber nicht zu schwach sind, um mit den verbrückten Al-P-Bindungen zu konkurrieren. Der vollständige Aluminium-Aluminium-Bindungsbruch bis hin zu den monomeren Radikalen $\text{Al}(\text{PtBu}_2)_2$ ist unter den hier vorliegenden sehr milden Reaktionsbedingungen allerdings nicht möglich, d. h. bisher wurden solche Spezies nicht beobachtet.

2.5. Quantenchemische Untersuchungen an der biradikalischen Spezies $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**)⁵⁸

Da die Bildung der biradikalischen Spezies $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**) bisher schlecht zu reproduzieren war und somit kein aussagekräftiges ESR-Spektrum erhalten werden konnte, wurden quantenchemische Rechnungen sowohl im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie als auch mit wellenfunktionbasierten Elektronenkorrelationsmethoden durchgeführt, um die Existenz der biradikalischen Verbindung (**19**) zu bestätigen. Diese Rechnungen geben den Trend für die experimentell beobachteten Strukturdaten sehr gut wieder. Auch die Farben der beiden Verbindungen (**17**) (gelb) und (**19**) (grün) sind mit den berechneten optischen Anregungsspektren vereinbar (s. Anhang). Sämtliche Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen für die C_2 -symmetrische Butterflyverbindung (**17**) im 1A -Zustand, das C_i -symmetrische Biradikal (**19**) im 3A_u -Zustand und dem Übergangszustand (**18**) (eine C_i -symmetrische biradikaloide $[\text{Al}(\text{PtBu}_2)_2]_2$ -Spezies mit 1A_g -Grundzustand) sind im Anhang aufgelistet. Dies gilt ebenfalls für das C_2 -symmetrische Isomer (**2**) mit 1A -Grundzustand, also das $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ -Isomer mit der klassischen, eigentlich erwarteten D_{2d} -ähnlichen Struktur im Al_2P_4 -Grundgerüst.⁴⁵

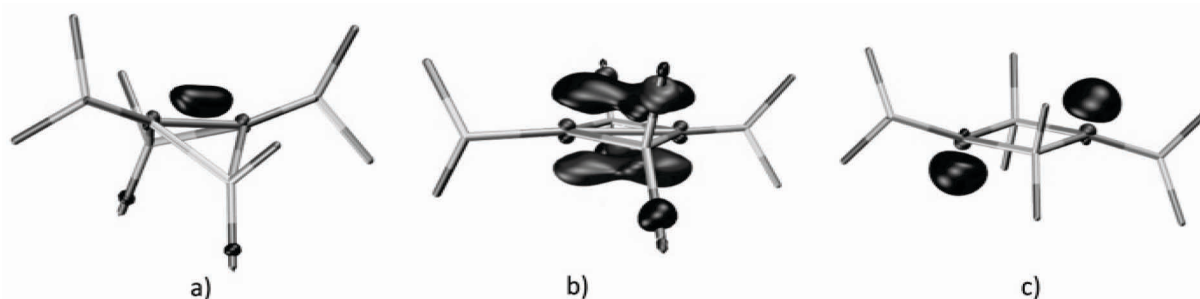


Abbildung 32: HOMOs der Strukturisomeren der Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ a) Butterfly-Struktur (**17**), b) 1A_g -Diradikaloid (**18**) (Singulett) und c) Biradikal (**19**) (3A_u -Triplett). Die Methylgruppen sind nicht abgebildet.

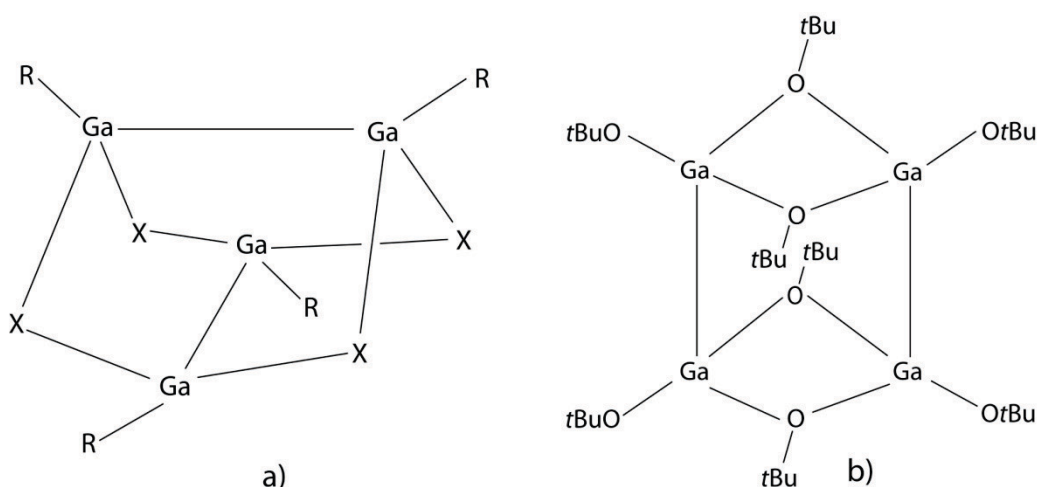
Die HOMOs (bzw. SOMOs) der Verbindungen (**17**), (**18**) und (**19**) sind in Abbildung 32 wiedergegeben. In Verbindung (**19**) war es möglich, die beiden SOMOs zu lokalisieren, wobei die beiden ungepaarten Elektronen des 3A_u -Zustands sich in zwei separierten $3p$ -Orbitalen an den beiden Aluminiumatomen befinden. Demgegenüber bilden die zwei Elektronen in Verbindung (**17**) eine bananenförmige σ -Bindung und in (**18**) erfolgt die Wechselwirkung ausschließlich über ein π -Orbital. Obwohl die berechneten Strukturparameter für den 3A_u -

⁵⁸ Die Untersuchungen mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen für dieses komplexe System der Isomeren mit biradikaloider, biradikalischer und der Verbindung mit Butterfly-Struktur wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. W. Klopper durchgeführt.^[51]

Zustand der biradikalischen Spezies (**19**) hervorragend mit den experimentellen Daten übereinstimmen, wäre auch eine Verbindung mit Singulettzustand und ähnlicher Struktur denkbar. Ausgehend von einem Complete Active Space (CAS) mit zwei Elektronen in zwei Orbitalen, deutet eine Multireference Configuration Interaction Rechnung (MRCI) an, dass der 1A_g -Zustand der Verbindung (**19**) um ca. 6 kJ mol^{-1} unter dem 3A_u -Zustand liegen könnte. Diese Rechnungen wurden in einer cc-pVTZ-Basis an einem $\text{Al}_2(\text{PMe}_2)_4$ -Modellsystem mit der optimierten 3A_u -Geometrie von (**19**) und mit festen C-H-Abständen von 110 pm durchgeführt. Wenn im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie der Spin eines der beiden Elektronen in den zwei lokalisierten SOMOs umgekehrt wird, lässt sich ein so genannter symmetriegebrochener „Singulettzustand“ berechnen. Auch dieser symmetriegebrochene Zustand liegt 11 kJ mol^{-1} unter dem Triplettzustand (**19**), d. h. die Geometrieoptimierung führt über eben genannte Moleküle mit Singulettzustand zur Struktur des Übergangszustandes (**18**) und dann zum globalen Minimum, also der Verbindung (**17**) mit Butterfly-Struktur.

2.6. Die Verbindung $Al_4(OtBu)_8$

Vor 6 Jahren wurde von *Linti et al.* die Verbindung $Ga_4(OtBu)_8$ (Schema 33b) vorgestellt.^[107] Zur Darstellung wurde $Ga_2Cl_4 \cdot$ Anisol mit $KOtBu$ umgesetzt. In dieser Verbindung ist nicht nur die Halogenidfunktion substituiert worden, denn durch Dimerisierung zweier $Ga_2(OtBu)_4$ -Einheiten wird auch der lewisbasiische Donor Anisol verdrängt.⁵⁹ Außerdem zeigt sich, dass in dieser Galliumverbindung der Ligand $[OtBu]^-$ gut geeignet ist, um zwei Metallatome über Ga-O-Ga Brückenbindungen zu verbinden. Diese Eigenschaft ist eine wichtige Voraussetzung für die Darstellung biradikaloider Verbindungen (s. u.).



Schema 33: Zwei Strukturisomere für Verbindungen vom Typ $(Ga_2R_4)_2$: a) Struktur der Verbindungen $(GaXR)_4$ und b) der Verbindung $(Ga_2(OtBu)_2)_2$.

Eine analoge Aluminiumverbindung war bisher unbekannt. Auf ihre Darstellung aus einer metastabilen Aluminiummonobromidlösung und auf die strukturellen Besonderheiten der Verbindung $Al_4(OtBu)_8$ (**21**) sollen im Folgenden eingegangen werden.

⁵⁹ Für die Verbindung $Ga_4(OtBu)_8$ gäbe es eine weitere Möglichkeit zur Anordnung der Atome, wie sie z. B. in der gemischtsubstituierten Verbindung $(GaXR)_4$ ($X = Cl$; $R = Si(SiMe_3)_3$)^[107] beobachtet wird (Schema 33a). Die vollständig substituierte Verbindung in Schema 33b) mit einem planaren viergliedrigen Ring ist um 25 kJ mol^{-1} günstiger als die Anordnung in Schema 33a).^[107]

3. Darstellung und Struktur der Verbindung $\text{Al}_2(\text{OtBu})_4$ (**21**)

Aluminiummonochlorid in einer Lösung aus Toluol und THF (Verhältnis 3:1) wird zunächst für 20 Minuten auf 60°C erwärmt. Danach wird die Lösung auf -78 °C abgekühlt und mit einem leichten Überschuss von in wenig Toluol suspendiertem KOtBu versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird eine Stunde gerührt und anschließend über Nacht auf 60 °C erhitzt. Am nächsten Tag wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Die Lösung wird von in Pentan nicht löslichem Rückstand unter Stickstoffüberdruck abgetrennt, und nach wenigen Tagen erhält man bei Raumtemperatur Kristalle von Verbindung (**21**). Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 33 wiedergegeben. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Al-AlR_3 -Molekülfragment mit einem Metall-Metall-Abstand von 261,7 pm. Dieser Abstand entspricht einer normalen kovalenten Aluminium-Aluminium-Bindung. Zwar liegt auch der Abstand der Aluminiumatome Al1 und Al2' mit 273,8 pm noch deutlich im Bereich einer solchen kovalenten Metall-Metall-Bindung, allerdings erwartet man keine Elektronendichte zwischen diesen beiden Atomen.^[51] Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte man das HOMO zwischen den Aluminiumatomen Al1 und Al2 lokalisieren. Ausgewählte Abstände und Winkel der durch Röntgenstrukturanalyse und DFT-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8 angegeben.

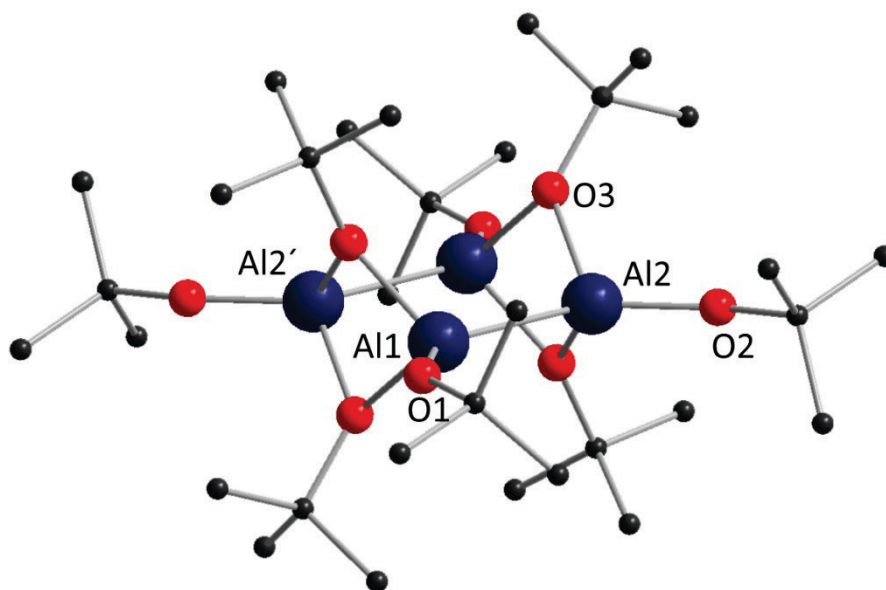


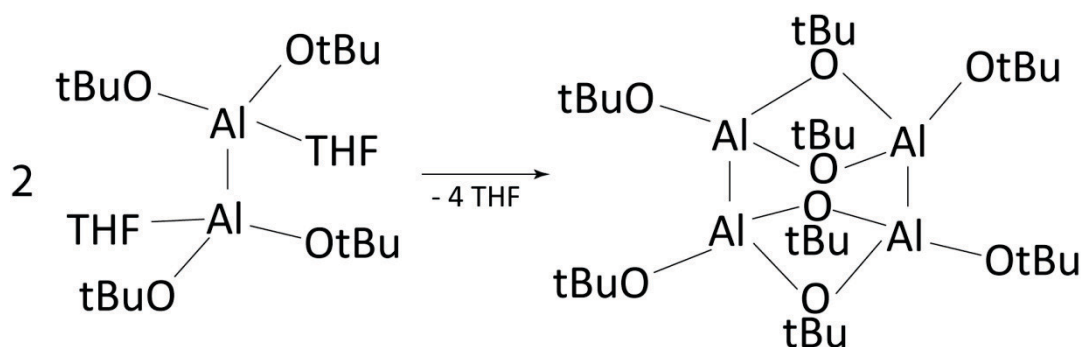
Abbildung 33: Struktur von $\text{Al}_4(\text{OtBu})_8$ (**21**) im Kristall. Al = blau, O = rot und C = schwarz. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

B. Ergebnis und Diskussion

Tabelle 8: Ausgewählte Abstände und Winkel der Verbindung $M_4(OtBu)_8$ ($M = Al, Ga$) im Kristall und die Ergebnisse der DFT-Rechnungen⁶⁰. Zum Vergleich sind außerdem die Abstände der Galliumverbindung $Ga_4(OtBu)_8$ angegeben.

Abstand [pm]	$Al_4(OtBu)_8$ (21) exp. ⁶⁰	$Al_4(OtBu)_8$ (21) ber. ⁶⁰	$Ga_4(OtBu)_8$ exp. ^[27]	$Ga_4(OtBu)_8$ ber. ⁶⁰
M1-M2	261,68(4)	261,6	248,3	245,0
M1-M1'	273,85(5)	281,5	288,8	294,4
M1-O1	170,41(3)	175,1	179,5	181,2
M2-O3 _{Brücke}	188,50(3)	191,9	194,3	200,8
Winkel [°]				
M1-M2-M1'	90,04(2)	90,0	90,2	90,1
M1'-O _{Brücke} -M2	94,49(5)	94,3	96,3 / 94,3	94,4

Analog zur Galliumverbindung gibt es zwei Strukturisomere für die Verbindung $Al_4(OtBu)_8$ (**21**) (s. Schema 33 a, b). Wie für die Galliumverbindung ist nach DFT-Rechnungen auch für die Aluminiumverbindung das Strukturisomer, das den planaren viergliedrigen Ring aus Metallatomen aufweist, um 45 kJ mol⁻¹ stabiler.



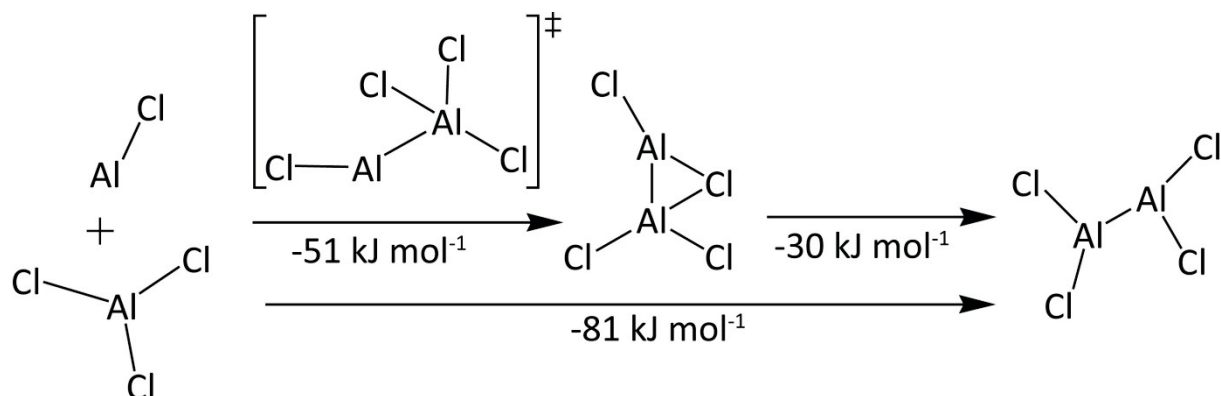
Schema 34 Dimerisierungsreaktion zweier $Al_2(OtBu)_4 \cdot 2$ THF Monomere zu $Al_4(OtBu)_8 + 4$ THF

Durch die relativ geringe Größe bzw. den relativ geringen sterischen Anspruch jedes einzelnen *tert.*-Butylrestes des Substituenten kann sich das Dimer mit einem planaren viergliedrigen Al_4 -Ring ausbilden. Im Gegensatz dazu ist die Bildung dieses Isomers z. B. mit Amidsubstituenten ($-NR_2$; $R = SiMe_3, C(SiMe_3)_3$) oder mit dem Phosphanidligand ($-PtBu_2$) auf Grund der zwei an das Stickstoff- bzw. Phosphoratom gebundenen Reste nicht möglich, d. h. es können unter diesen Bedingungen mit Liganden vom Typ ER_2 ($E = N, P$) nur die Monomere vom Typ M_2R_4 isoliert werden (s. o.).

⁶⁰ BP86/def2-SV(P)

4. Reaktionsvorschläge zur Bildung von $\text{Al}_4(\text{OtBu})_8$ (21)

Die Primärschritte bei der Bildung von Verbindung (21) sollten wie folgt ablaufen: Aus Aluminiummonochlorid und einem darstellungsbedingt geringen Anteil an AlCl_3 in Lösung wird in einem ersten Schritt ein Addukt aus AlCl_3 und AlCl gebildet⁶¹ und über die Zwischenstufe $\text{AlCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{AlCl}$ kommt es zur Bildung der Spezies $\text{Al}_2\text{X}_4 \cdot 2 \text{D}$ (Schema 35).



Schema 35: Bildung der Aluminiumverbindung Al_2X_4 (ohne lewisbasischen Donor)

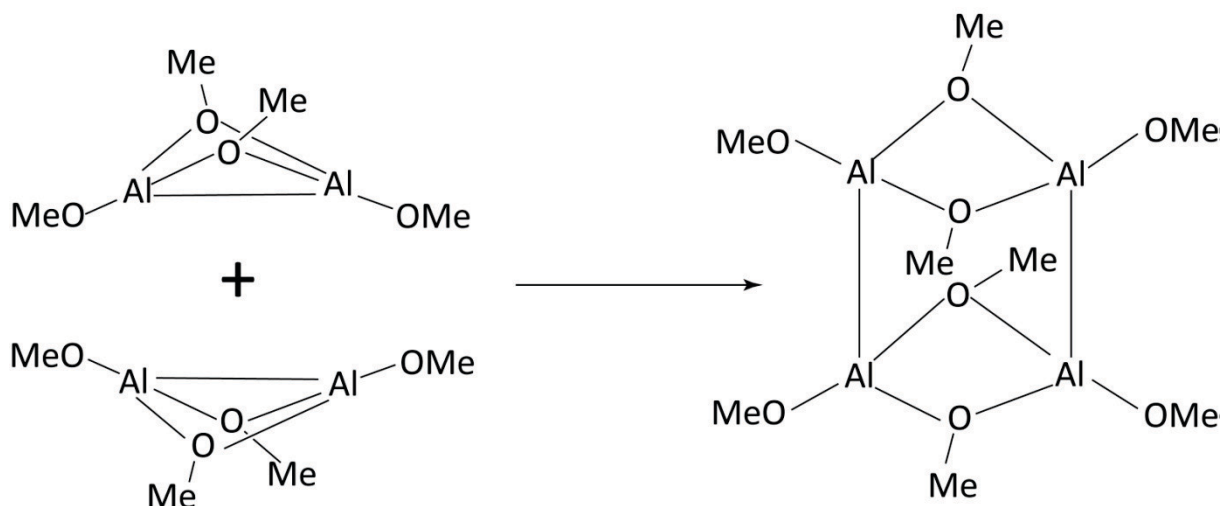
Die im Schema 35 wiedergegebene Reaktion, in der die Verbindung Al_2Cl_4 gebildet wird, ist also mit insgesamt 81 kJ mol^{-1} exotherm. Durch anschließende Substitution der Halogenidfunktion können auf diese Weise verschiedene Verbindungen vom Typ Al_2R_4 (s. o.) isoliert werden. Der lewisbasische Donor, in diesem Fall THF, ist zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion noch jeweils an ein Aluminiumatom koordiniert. Abhängig von den sterischen und elektronischen Eigenschaften des Substituenten kann nun noch ein weiterer Reaktionsschritt folgen, z. B. die im Fall des $[\text{OtBu}]^-$ -Liganden beobachtete Dimerisierungsreaktion von zwei $\text{Al}_2\text{R}_4 \cdot 2 \text{D}$ -Molekülen unter Abspaltung des lewisbasischen Donorlösemittels. Eine treibende Kraft hierfür ist zum einen die Zunahme der Entropie; zum anderen ist die Dimerisierungsreaktion der Modellverbindung $\text{Al}_2(\text{OMe})_4$ mit 34 kJ mol^{-1} leicht exotherm (Schema 35)⁶². Nach Reduzierung der Konzentration der Donorkomponente, die unter vermindertem Druck aus dem System entfernt wurde, und nach anschließendem Ersatz des Lösemittelgemisches durch Pentan kann sich die Verbindung $\text{Al}_4(\text{OtBu})_8$ bevorzugt bilden.

⁶¹ Analoge Addukte kann man z. B. in den Verbindungen $(\text{C}_5\text{F}_5)_3\text{B}-\text{AlCp}^*$ ^[94] bzw. $(\text{C}_5\text{F}_5)_3\text{Al}-\text{AlCp}^*$ ^[144] beobachten.

⁶² Dieser Wert beruht auf DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) für die Modellreaktion:
 $\text{Al}_4(\text{OMe})_8 + 4 \text{ THF} \rightleftharpoons 2 \text{ Al}_2(\text{OMe})_4 \cdot 2 \text{ THF}$

Auch wenn der genannte Reaktionsmechanismus plausibel erscheint, so ist ein weiterer Mechanismus durchaus denkbar:

Verbindung **(21)** bildet sich aus zwei Molekülen einer bisher nicht beobachteten biradikaloiden Spezies $\text{Al}_2(\text{OtBu})_4$, da biradikaloiden Verbindungen, wie z. B. die eingangs beschriebene Spezies mit Al-P-Al-Brückenbindungen deutlich reaktiver ist als die normalvalenten Verbindungen mit einer Al-Al-Bindung.



Schema 36: Bildungsvorschlag für die Verbindung $(\text{Al}_2(\text{OtBu})_4)_2$ (**21**) aus zwei hypothetischen $\text{Al}_2(\text{OtBu})_4$ -Molekülen mit biradikaloidem Charakter.

Auch im Fall der biradikaloiden Verbindungen von *Bertrand et al.* wurde nachgewiesen, dass Verbindungen mit einem hohen biradikaloiden Charakter eine deutlich höhere Reaktivität besitzen als die entsprechenden normalvalenten Verbindungen. (s. Schema 36).

Biradikaloiden und biradikalische Moleküle könnten somit eine wichtige Rolle bei der Gerüstbildung eines metalloiden Clusters spielen. In der vorliegenden Arbeit konnten jedoch bisher keine weiteren biradikaloiden Aluminiumverbindungen, z. B. biradikaloiden Spezies mit dem Oxoliganden, isoliert werden, obwohl der $[\text{OtBu}]^-$ -Ligand als geeignet erscheint.

5. Fazit

Erstmals konnte mit der Butterfly-Struktur der Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**17**) eine Aluminiumverbindung dieses Strukturtyps isoliert und strukturell charakterisiert werden. In Analogie zu den biradikalischen und normalvalenten Borverbindungen von *Bertrand et al.* ($(t\text{BuB})_2(\text{PiPr}_2)_2$ s. o.) konnte man für die entsprechenden Verbindungen des Aluminiums ebenfalls Bindungslängenisomerie erwarten. Mit Hilfe von quantenmechanischen Untersuchungen wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass es sich bei der planaren Verbindung (**18**) mit verlängertem Al-Al-Abstand jedoch nur um einen Übergangszustand handelt, d. h. man findet kein lokales Minimum für diese Verbindung. Somit sollte nach diesen Rechnungen neben der hypothetischen normalvalenten Verbindung $(t\text{Bu}_2\text{P})_2\text{Al}-\text{Al}(\text{PtBu}_2)_2$ (**2**) mit D_{2d} -symmetrischem AIP-Gerüst keine weitere Verbindung mit einer verlängerten Al-Al-Bindung und somit auch keine biradikalische $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ -Spezies existieren. In dieser Arbeit ist es jedoch gelungen, ein weiteres Strukturisomer der Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ zu isolieren, das einen sehr großen Al-Al-Abstand von 351 pm aufweist. Genauso wie in den Isomeren (**17**), (**18**) und (**2**) weisen die Aluminiumatome in der Spezies (**19**) eine Oxidationsstufe von +II auf. Allerdings ist der große Al-Al-Abstand mit 351 pm viel zu lang für eine Aluminium-Aluminium-Bindung, d. h. die ungepaarten Elektronen an diesen beiden Aluminiumatomen „kommunizieren“ nicht, d. h. es handelt sich bei (**19**) um ein erstmals isoliertes und strukturell charakterisiertes echtes Biradikal einer Verbindung unter Beteiligung von Gruppe XIII Elementen. Die schlechte Reproduzierbarkeit bei der Darstellung von (**19**) und die offensichtlich geringe Haltbarkeit sogar im Kristall machten es bislang unmöglich, zuverlässige ESR- bzw. SQUID-Signale zu erhalten. Daher wurden umfangreiche quantenmechanische Rechnungen durchgeführt, die die biradikalische Verbindung (**19**) bestätigen sollten. Mit den Ergebnissen aus den DFT-Rechnungen kann man die Bildung der biradikalischen Verbindung (**19**) zwar nicht eindeutig bestätigen, aber auch nicht ausschließen. Die berechneten Anregungsspektren für (**19**) und die grüne Farbe der Kristalle sprechen allerdings eindeutig für Verbindung (**19**). Außerdem konnte für die Bildung der biradikalischen Verbindung (**19**) ein Reaktionsmechanismus mit der Ausgangsverbindung $\text{Al}_5\text{Cl}_7 \cdot 5 \text{OMe}_2$ postuliert werden, der nach quantenchemischen Rechnungen aufgrund des berechneten $\Delta_R G$ -Wertes plausibel erscheint.

Um weitere biradikaloide Al-Verbindungen mit Oxoliganden zu erhalten, wurden Umsetzungen mit der Verbindung KOtBu durchgeführt. Allerdings konnte bisher nur die Verbindung $\text{Al}_4(\text{OtBu})_8$ aus Aluminiummonohalogenidlösungen erhalten werden. In dieser Verbindung **(21)** liegen zwar Al-O-Al-Brücken vor. Diese Eigenschaft, verbrückende Bindungen zu bilden, genügt allein aber offensichtlich nicht, um biradikalische oder biradikaloide Verbindungen isolieren zu können. Die unterschiedlichen Bindungslängen in Verbindung **(21)** geben einen ersten Hinweis darauf, dass auch mit Oxoliganden das Phänomen der Bindungslängenisomerie beobachtet werden könnte, auch wenn in Verbindung **(21)** nur für die kurzen Al-Al-Abständen 2e2z-Bindungen formuliert werden können.

V. Gibt es metalloide Aluminiumcluster mit dem [PtBu₂]-Liganden?⁶³

1. Die Verbindung Al₃P(PtBu₂)₄Cl₂ (23)

1.1. Einleitung

Subvalente Aluminium- und Galliumverbindungen können mit verschiedenen Elementen und Verbindungen, wie zum Beispiel weißem Phosphor, Arsenalkylen, Halogeniden oder Wasserstoff reagieren. Einige dieser Reaktionsprodukte konnten in kristalliner Form isoliert und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die tetraedrische Verbindung (GaSiMe₃)₄ (Oxidationsstufe des Galliums +I) reagiert beispielsweise mit weißem Phosphor zu der in Abbildung 34c dargestellten Galliumverbindung (GaSiMe₃)₃P₄.^[145] Es wird also in diesem Fall eine Insertion von drei GaR-Einheiten in drei Phosphor-Phosphor-Bindungen des P₄-Tetraeders beobachtet. Die Galliumatome werden dabei oxidiert (Oxidationsstufe: +III).

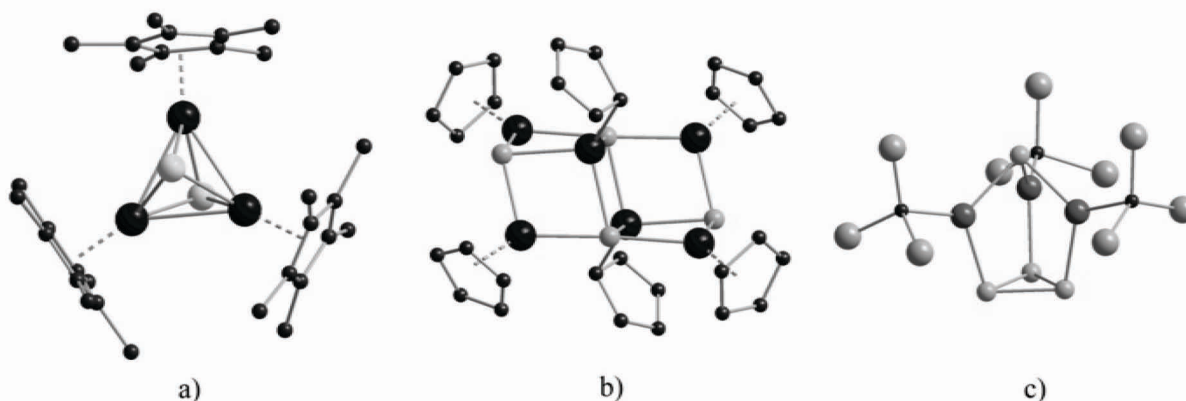


Abbildung 34: Die normalvalenten Verbindungen a) (AlCp*)₃As₂; b) (AlCp*)₆P₄ und c) (GaSiMe₃)₃P₄. Wasserstoffatome im Fall von a) und Methylgruppen im Fall von b) und c) sind nicht abgebildet.

Ein anderes Produkt kann aus der Umsetzung von weißem Phosphor mit der tetraedrischen Aluminiumverbindung (AlCp*)₄ erhalten werden: Hier wirkt der Phosphor ebenfalls oxidierend und es bildet sich die in Abbildung 34b wiedergegebene (AlCp*)₆P₄-Spezies.^[146] Anders als im Fall der Galliumverbindung werden hierbei alle Phosphor-Phosphor-Bindungen im P₄-Molekül aufgebrochen. Mit Arsenalkylen wie z. B. Et₃As reagiert (AlCp*)₄ unter Oxidation der Aluminiumatome zu der in Abbildung 34a abgebildeten As₂(AlCp*)₃ Verbindung.^[147] Dieses polyedrische Molekül kann mit 12 Gerüstelektronen auch mit Hilfe

⁶³ Siehe auch „Metastable Al(I) compounds: Experimental and quantum chemical investigations on Al(I) phosphanides. An alternative channel to the disproportionation reaction“
P. Henke, H. Schnöckel, *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 13391.

der Wade-Regeln als eine zu den *closo*-Boranen analoge Verbindung beschrieben werden. Für diese Interpretation sprechen neben der Geometrie die relativ großen Abstände zu den Cp*-Ringen⁶⁴. Die kleinen SENs (shared electron numbers) von ca. 0,2 zwischen den Aluminiumatomen und der relativ große Aluminium-Aluminium-Abstand von 283 pm sind jedoch zumindest Anzeichen für sehr schwache Wechselwirkungen der Aluminiumatome zueinander. Auch die hellgelbe Farbe der Kristalle ist ein Indiz, dass die Verbindung vielleicht besser als eine oxidierte Al₃-Spezies mit einer Oxidationsstufe von +III für die Aluminiumatome, also als normalvalente Aluminiumverbindung beschrieben werden sollte.⁶⁵ Im Gegensatz zu der Reaktion mit weißem Phosphor werden bei solchen Umsetzungen von AlCp* und Arsenalkylen die Kohlenstoff-Arsen-Bindungen zugunsten der Arsen-Aluminium-Bindungen gespalten. In allen drei Beispielen (Abbildung 34a-c) bilden ein Phosphor- bzw. Arsenatom und drei Metallatome eine trigonale Pyramide. Mit dem verbleibenden freien Elektronenpaar des Phosphor- bzw. des Arsenatoms sind diese „nackten“⁶⁶ Atome (P, As und weiter unten auch Se) somit pseudotetraedrisch koordiniert. Die gleiche tetraedrische Koordination der Metall- und Heteroatome wird in den Festkörperstrukturen von Aluminiumphosphid, Galliumphosphid und Aluminiumarsenid⁶⁷ realisiert. Während die oxidierende Reaktion von Chalkogeniden (s. u.) und Pentelen mit subvalenten Aluminium- und Galliumverbindungen nicht verwunderlich ist, wird die Reaktion von Aluminiumverbindungen mit der Oxidationsstufe von +I mit Wasserstoff unter Oxidation der Aluminiumverbindung nicht unbedingt erwartet. Auf solche Reaktionen des Wasserstoffs mit monomeren AlCl- und AlCp*-Molekülen unter Matrixbedingungen zu der Spezies H₂AlR (R = Cl, Cp*)^[110, 149] und auch zu der als kristalliner Feststoff isolierbaren tetraedrischen (AlCp^{Me4})₄ Verbindung und der mit Hilfe der ²⁷Al-NMR-Spektroskopie nach H₂-Reaktion nachgewiesenen (AlCp^{Me4})₄H₂-Spezies^[34] ist schon im Abschnitt „Al₄X_nR_{6-n} Cluster“ (S. 50) eingegangen worden. Diese Reaktionen mit Wasserstoff stellen weitere Beispiele für

⁶⁴ Ähnlich vergrößerte Abstände der Al-Atome zu den Cp*-Ringen sind auch in der subvalenten tetraedrischen Verbindung (AlCp*)₄ mit einer nichtklassischen Bindungssituation zu beobachten.

⁶⁵ Die Verbindung As₂(AlCp*)₃ kann sowohl mit Hilfe des klassischen Modells (2e2z-Bindung) als auch mit Hilfe der Wade-Regeln (delokalisierte Gerüstelektronen) beschrieben werden. Die reale Bindungssituation ist wohl zwischen den beiden Modellen zu finden. Eine Betrachtung mit Hilfe des klassischen Modells liegt in diesem Fall nahe, da auf diese Weise, wie später in diesem Kapitel gezeigt wird, eine Gesetzmäßigkeit für Redoxreaktionen der als Ligand eingesetzten Verbindung mit den subvalenten Aluminium- und Galliumverbindungen aufgezeigt werden kann.

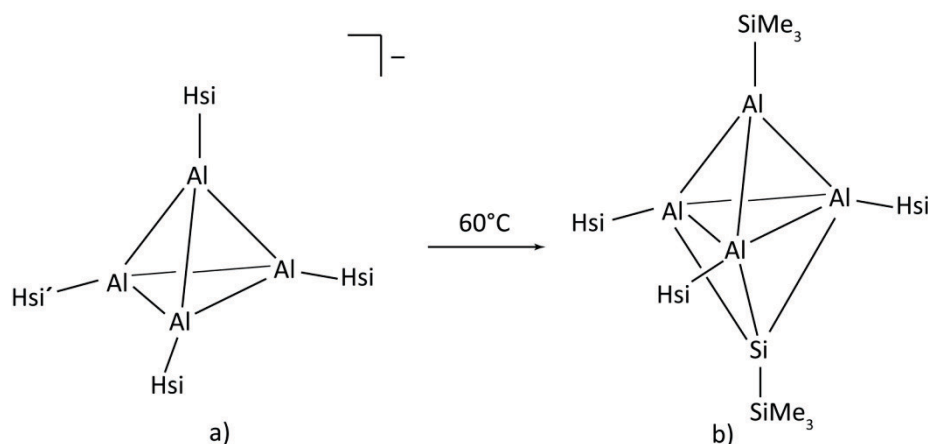
⁶⁶ s. Anmerkung im Abschnitt: „Hintergrund und Motivation“

⁶⁷ Aluminiumphosphid, Galliumphosphid und Aluminiumarsenid liegen im Festkörper in der Zinkblendestruktur vor. Sowohl die Aluminium- und Galliumatome als auch die Phosphoratome bzw. Arsenatome sind hier jeweils von vier Heteroatomen tetraedrisch koordiniert.^[148]

eine Redoxchemie der subvalenten Aluminium- und Galliumverbindungen mit einer Oxidationsstufe von +I dar. Allen oben genannten Reaktionen ist gemeinsam, dass die niedervalenten Aluminium- und Galliumverbindungen zu den normalvalenten Verbindungen oxidiert werden, in denen die Aluminium- und Galliumatome nun eine Oxidationszahl von +III aufweisen. Daher stellt sich die Frage, ob auch andere Elemente oder Verbindungen mit den subvalenten Aluminium- und Galliumverbindungen reagieren können und welche Verbindungen dadurch stabilisiert werden. Zwischen den Elementen Aluminium und Phosphor steht in der 14. Gruppe des periodischen Systems der Elemente das Element Silicium. Verbindungen, die Silicium enthalten (z. B. $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$, $[\text{N}(\text{Dipp})(\text{SiMe}_3)]^-$, $[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]^-$), waren von Anfang an wichtige Liganden zur Stabilisierung von niedervalenten Aluminiumverbindungen (s. Abschnitt „Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden“ S.72): z. B. die Verbindung $(\text{SiMe}_3)_2\text{CHAl-Al}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$. So konnten auf diese Weise viele metalloide Cluster isoliert und strukturell charakterisiert werden, z. B. die schon eingangs genannten metalloiden Cluster $\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}^{2-}$ und $\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}^{4-}$. Daneben konnten schon vor einiger Zeit metalloide Aluminiumcluster erhalten werden, an denen Fragmente des eingesetzten Liganden gebunden waren (s. u.). Außerdem konnten sogar metalloide Aluminiumcluster erhalten werden, die einzelne „nackte“ Siliciumatome enthielten, die aus der Fragmentierung des Liganden stammen. In wenigen Fällen werden dabei metallähnliche molekulare Verbindungen gebildet, die als Strukturausschnitt aus den entsprechenden Silicium-Aluminium-Legierungen diskutiert wurden.^[150]

Wenn also Verbindungen kristallisiert werden können, die Fragmente des eingesetzten Liganden enthalten, dann lassen sich mit Hilfe der so strukturell charakterisierten Spezies Erkenntnisse zu deren Bildungsmechanismus gewinnen. Als Beispiel soll die Reaktion von Aluminiummonobromid mit der Verbindung LiHsi (Hsi = $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ Hypersilyl) genannt werden. Bei dieser Umsetzung mit einer THF-stabilisierten Aluminiummonobromidlösung bildet sich die anionische tetraedrische Verbindung $[\text{Al}_4\text{Hsi}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ (Schema 37a). Dieser Verbindung fehlt eine SiMe_3 -Gruppe zu der tetrameren neutralen Verbindung $(\text{AlHsi})_4$, der Ligand hat also unter Fragmentierung reagiert. Beim Erhitzen auf 60 °C findet eine zweite Fragmentierungsreaktion statt. Dabei wird das $[\text{Al}_4\text{Hsi}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ -Molekül in die $(\text{SiMe}_3)\text{SiAl}_4\text{Hsi}_3(\text{SiMe}_3)$ -Spezies mit einem „nackten“ Siliciumatom überführt. Dieses „nackte“ Siliciumatom bildet zusammen mit vier Aluminiumatomen eine trigonale

Bipyramide und somit ist es insgesamt tetraedrisch von einem weiteren Siliciumatom und drei Aluminiumatomen umgeben (Schema 37b).^[151]



Schema 37: Reaktion der Verbindung (AlHsi)₃AlHsi' (a) zu der (SiMe₃)SiAl₄Hsi₃(SiMe₃)-Spezies (b)

Außerdem konnte man noch weitere metalloide Aluminiumcluster erhalten, in denen das Siliciumatom ausschließlich an Aluminiumatome gebunden ist. Bei einer solchen Reaktion z. B. mit der Verbindung Li[N(SiMe₃)Dipp] kommt es zu einer vollständigen Fragmentierung des Liganden. Als Beispiele seien die metalloiden Aluminiumcluster Si@Al₅₆[N(SiMe₃)Dipp]₁₂^{68 [150]} und Si@Al₁₄[N(SiMe₃)Dipp]₆^{69 [153]} genannt. Bei allen Reaktionen mit Verbindungen, die das Halbmetall Silicium enthalten, kann man einen Trend zur Stabilisierung der metalloiden Verbindungen beobachten.

Im Gegensatz dazu zeigen Reaktionen mit den oben genannten Elementen oder Verbindungen wie weißem Phosphor, Arsenalkylen und Wasserstoff einen anderen Trend: Diese Verbindungen reagieren mit den eingesetzten niedervalenten Verbindungen zu den vollständig oxidierten Verbindungen des Aluminiums und Galliums (Oxidationsstufe: +III). Als Ausnahme hierzu konnte kürzlich die erste metalloide Galliumhalogenidverbindung mit „nackten“ Selenatomen, die Ga₂₄Br₁₈Se₂ · 12THF-Spezies, isoliert und strukturell charakterisiert werden.^[154] Auch in dieser Struktur ist das Heteroatom jeweils an drei

⁶⁸ Dieser Cluster enthält einen Ausschnitt der Festkörperstruktur einer siliciumarmen Al/Si Legierung. Das zentrale Siliciumatom ist dabei tetraedrisch von vier Aluminiumatomen umgeben.

⁶⁹ Wie im SiAl₁₄Cp*₆ befindet sich das zentrale Siliciumatom in einem Würfel aus acht Aluminiumatomen.^[152] Da als Edukt das thermolabile SiCp*₂ eingesetzt wurde, ist die Bildung der Verbindung mit einem nackten Siliciumatom nicht verwunderlich: Im Gegensatz dazu wird der stabilere [N(SiMe₃)Dipp]⁻-Ligand, in dem neben der Stickstoff-Silicium-Bindung auch noch drei relativ starke Silicium-Kohlenstoff-Bindungen zugunsten der Aluminium-Silicium-Bindungen geöffnet werden müssen, erst bei höheren Temperaturen (ca. 100 °C) gespalten.

Galliumatome trigonal pyramidal gebunden⁷⁰. Die Selen-Silicium-Bindungen des eingesetzten $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. die Selen-Kohlenstoff-Bindung im Edukt $\text{PhSe}(\text{SiMe}_3)$ sind zugunsten der wesentlich stärkeren Gallium-Selen-Bindungen gelöst worden. Auch im Fall des metalloiden $\text{Ga}_{24}\text{Br}_{18}\text{Se}_2 \cdot 12\text{THF}$ -Clusters ist deutlich der Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des Galliumselenid Ga_2Se_3 ⁷¹ bzw. von GaSe zu erkennen (Abbildung 35).

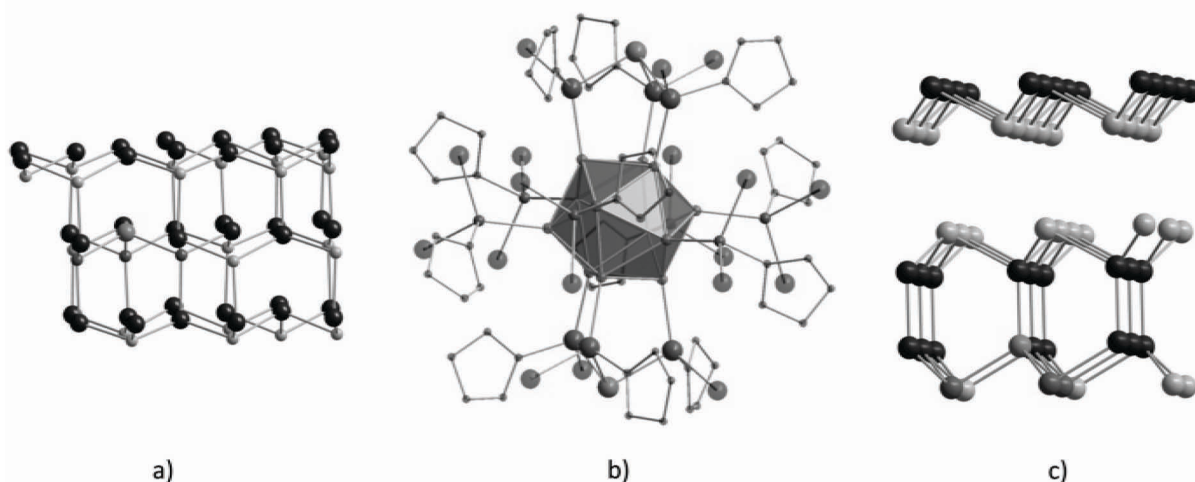


Abbildung 35: a) Ausschnitt aus der Zinkblendestruktur des Ga_2Se_3 Festkörpers; b) Die mit Selenatomen funktionalisierte metalloide $\text{Ga}_{24}\text{Br}_{18}\text{Se}_2 \cdot 12\text{THF}$ -Clusterverbindung; c) Ausschnitt aus der Doppelschichtstruktur der Verbindung GaSe.

Bis heute ist ein auf diese Weise funktionalisierter metalloider Galliumcluster einzigartig, bestätigt aber den Trend, dass die thermodynamisch günstigste Verbindung (hier Ga_2Se_3) nur durch eine kinetische Hemmung nicht ausbilden kann.

Die Bedeutung dieser kinetischen Hemmung für die Bildung der metalloiden Cluster des Aluminiums und des Galliums, die gegenüber den Salzen (wie z. B. den Phosphiden oder Seleniden) thermodynamisch destabilisiert sind, ist bislang niemals diskutiert worden. Aus diesem Grund wird auf diesen wichtigen Aspekt weiter unten besonders eingegangen. Erste Hinweise auf o. g. Nebenreaktionen lieferten schon Reaktionen von Galliummonohalogenidlösungen mit der Verbindung LiPtBu_2 , bei denen man nicht nur die Substitution der Halogenidfunktion beobachten konnte. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie

⁷⁰ Die selentragenden Galliumatome in dem metalloiden $\text{Ga}_{24}\text{Br}_{18}\text{Se}_2 \cdot 12\text{THF}$ -Cluster können dabei als die am stärksten oxidierten Galliumatome angesehen werden.

⁷¹ Ga_2Se_3 kristallisiert in der Zinkblende Struktur ($\frac{1}{3}$ der Zn^{2+} Positionen sind nicht besetzt). Außerdem erinnert die Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur des $\text{Ga}_{24}\text{Br}_{18}\text{Se}_2 \cdot 12\text{THF}$ -Clusters an die Schichtstruktur des GaSe-Festkörpers. Die Beschreibung der Struktur auf diese Weise ist naheliegend, da die ligandentragenden Galliumatome wie auch die Galliumatome in festem GaSe eine Oxidationsstufe von +2 aufweisen.

konnten häufig Signale der Verbindungen HPtBu_2 und $t\text{Bu}_2\text{P-PtBu}_2$ im ^1H - und ^{31}P -NMR Spektrum beobachtet werden.^[19] Diese Nebenreaktionen scheinen allerdings im Fall der Chemie mit Galliummonohalogenidlösungen keine allzu großen störenden Auswirkungen auf die Bildung der metalloiden Galliumcluster zu haben.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Verbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ ist somit das erste Beispiel für eine Reaktion der Aluminiummonochloridlösung mit der Verbindung LiPtBu_2 , bei der eine Spaltung beider Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen zugunsten der sehr viel stärkeren Aluminium-Phosphor-Bindungen beobachtet wird. Anhand dieser Verbindung sollen mit Hilfe von quantenmechanisch unterstützten thermodynamischen Berechnungen Gründe dafür ermittelt werden, weshalb es in diesem Fall nicht möglich ist, metalloide Cluster des Aluminiums mit Phosphanidsubstituenten zu erhalten.

1.2. Ergebnis und Diskussion

Die Verbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ (**23**) erhält man, indem zu 355 mg (2 mmol) festem LiPtBu_2 bei Raumtemperatur 5,5 ml einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung (0,3 M) aus Aluminiummonochlorid in einem Gemisch aus Diethylether und Toluol (Verhältnis 1:3) gegeben wird. Unter Rühren wird schnell auf Raumtemperatur erwärmt. Gleichzeitig entfernt man das Lösemittel unter vermindertem Druck. Der lösliche Rückstand wird mit Pentan aufgenommen. Die dunkelgrüne bis braune Lösung wird von dem in Pentan nicht löslichen Rückstand mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Nach wenigen Tagen können aus Pentan bei Raumtemperatur farblose Kristalle von $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ (**23**) erhalten werden. Die Verbindung (**23**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 36a) und das Ergebnis für die Modellverbindung (**24**) aus den DFT-Rechnungen sind in Abbildung 36b dargestellt.

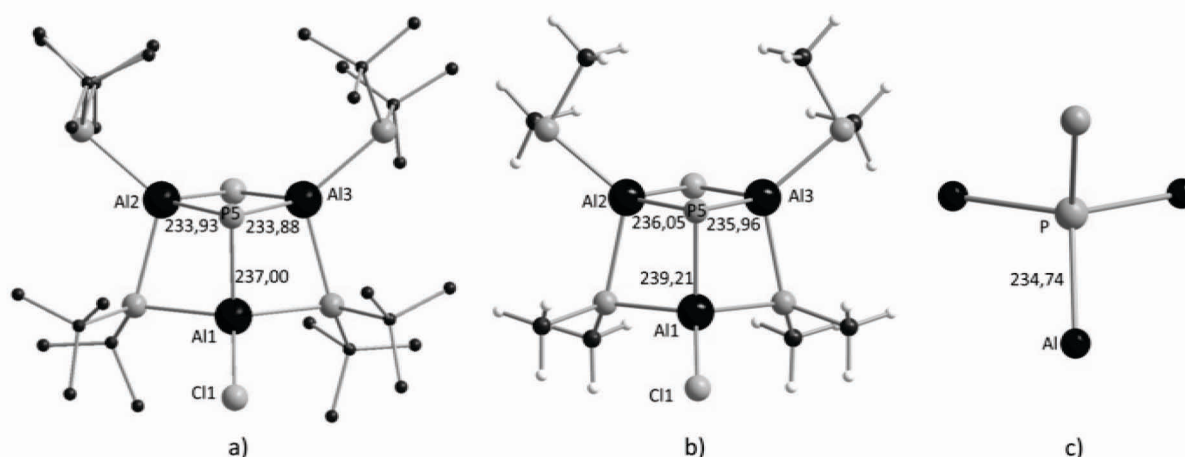


Abbildung 36: a) Struktur von $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ (**23**) im Kristall (ohne Wasserstoffatome); b) Berechnete Modellverbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PMe}_2)_4\text{Cl}_2$ (**24**); c) Von vier Aluminiumatomen tetraedrisch koordiniertes Phosphoratom in einem Ausschnitt aus der Zinkblendestruktur von Aluminiumphosphid. Abstände sind in [pm] angegeben.

Da es sich bei dem Atom P5 in der Kristallstruktur sowohl um ein Chloratom als auch um ein Phosphoratom handeln könnte, wurden, um dieses „nackte“ Phosphoratom zu bestätigen, quantenchemische Untersuchungen an der Modellverbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PMe}_2)_4\text{Cl}_2$ (**24**) durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen bestätigt eindeutig die in Abbildung 36a) abgebildete Verbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ (**23**), während für eine hypothetische subvalente Verbindung $\text{Al}_3(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_3$ kein globales Minimum mit dieser Struktur gefunden werden kann. Prinzipiell könnte auch ein „nacktes“ Aluminiumatom die P5-Position in dieser Struktur besetzen. Gegen eine solche hypothetische Struktur sprechen die Abstände zu den anderen Aluminiumatomen, die mit 233 und 237 pm deutlich kürzer sind als alle bisher beobachteten

Al-Al-Abstände. Demgegenüber entsprechen die beobachteten Bindungslängen aber recht gut den berechneten Werten von 236 und 239 pm für die Aluminium-Phosphor-Bindungen in der Modellverbindung (**24**) und auch den gemessenen Werten im festen Aluminiumphosphid (s. Abbildung 36c: 234,74 pm). Dabei misst man den längsten Al-P-Abstand zwischen dem Aluminiumatom Al1, an dem Cl1 gebunden ist, und dem „nackten“ Atom P5. Im Vergleich dazu sind die kürzeren Abstände zwischen den Atomen P5 und Al2/Al3 sowohl in der experimentell ermittelten Struktur der Verbindung (**23**) als auch in der berechneten Modellverbindung (**24**) zu finden. Die Winkelsumme der Al-P-Al-Winkel am Atom P5 beträgt 250,3° in Verbindung (**23**) und 248,0° in der Modellverbindung (**24**). Damit ist die Winkelsumme der molekularen Verbindungen (**23**) und der Modellverbindung (**24**) erwartungsgemäß deutlich kleiner als die Winkelsumme eines sp^3 -hybridisierten Phosphoratoms zu drei Aluminiumatomen im Ausschnitt der Aluminiumphosphidstruktur (328,4°), d. h. in (**23**) und (**24**) sind die Al-P-Bindungen durch das separierte Lonepair des Phosphors überwiegend auf die Beteiligung der p-Orbitale zurückzuführen. Demgegenüber sind im Aluminiumphosphid alle Aluminium- und Phosphoratomene sp^3 -hybridisiert (Tetraederwinkel).

Die Bindungsabstände der terminal gebundenen Phosphorliganden liegen mit 235 pm in der berechneten Modellverbindung (**24**) und mit 235 und 237 pm in der Verbindung (**23**) im normalen Bereich einer Aluminium-Phosphor-Einfachbindung. Deutlich länger sind die Bindungen der verbrückenden Phosphoratomene zu den Aluminiumatomen von 243 bis 245 pm bzw. 242 und 243 pm in den Verbindungen (**23**) und (**24**). Auch für das terminal gebundene Chloratom Cl1 liegt der Abstand zum Aluminiumatom Al1 sowohl für die experimentell gefundene als auch für die berechnete Struktur mit 216 pm im erwarteten Bereich. Das verbrückend gebundene Chloratom weist erwartungsgemäß gegenüber dem terminal gebundenen Atom Cl1 deutlich längere Bindungsabstände zu den Aluminiumatomen auf (exp.: 236 pm; ber.: 242 pm).

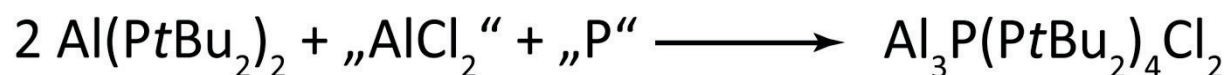
1.3. Überlegungen zum Bildungsmechanismus der Verbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$

Die Bildung von Verbindung (**23**) aus Aluminiumtrichlorid und LiPtBu_2 erscheint unwahrscheinlich, da eine Reaktion von AlCl_3 -Molekülen unter Eliminierung von *tert.*-Butylchlorid und gleichzeitiger Ausbildung der Käfigstruktur nach DFT-Rechnungen eine endotherme Reaktion darstellt (ca. 350 kJ mol^{-1} ; Gleichung 6).



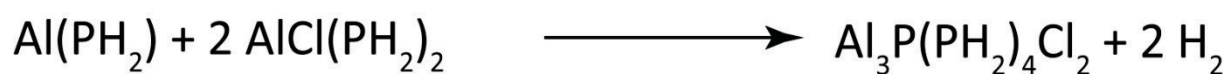
Gleichung 6

Demgegenüber erscheint es plausibel, dass unter den relativ drastischen Bedingungen (schnelles Erhitzen auf Raumtemperatur), Radikale des Typs AlR_2 ($\text{R} = \text{Cl}, \text{PtBu}_2$) oder Diradikale wie die Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (s. „Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden“ S.72) an der Bildung von $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ beteiligt sind. Zum Beispiel können bei einer solchen Reaktion *tert.*-Butylradikale eliminiert werden, die z. B. zu 2,2,3,3-Tetramethylpropan weiter reagieren können. Formal reagiert somit in einer Redoxreaktion ein Phosphoratom mit einem „ AlCl_2 “- und zwei $\text{Al}(\text{PtBu}_2)_2$ -Radikalen nach Gleichung 7 zu der Verbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ (**23**).



Gleichung 7

Um zu verstehen, warum LiPtBu_2 nicht wie gewöhnlich ausschließlich durch Substitution der Halogenidfunktion reagiert, wurde eine quantenchemisch gestützte thermodynamische Untersuchung eingeleitet. Letztendlich konnte so gezeigt werden, dass gerade im Fall der Umsetzung von AlX-Lösungen und LiPtBu_2 die Redoxreaktion zum salzartigen Phosphid eine geeignete Konkurrenzreaktion darstellt. Dieser Sachverhalt, bei dem Verbindung (**23**) eine Zwischenstufe auf dem Weg zu festem AlP darstellt, wird an Stelle von Gleichung 7 besser durch folgende Modellreaktion wiedergegeben (Gleichung 8):



Gleichung 8

B. Ergebnis und Diskussion

Im Prinzip reagiert hierbei die hypothetische Verbindung $\text{Al}(\text{PH}_2)$ zu festem AIP und elementarem Wasserstoff, d. h. Al^{+I} wird zu Al^{+III} oxidiert und bei der Spaltung der Phosphor-Wasserstoff-Bindung entsteht durch Reduktion H_2 . Hierüber und über die thermodynamischen Grundlagen für Reaktionen von Al- und Ga-Subhalogeniden mit Phosphaniden und Amiden wird im folgenden Abschnitt berichtet.

1.4. Quantenmechanisch unterstützte thermodynamische Betrachtungen

Damit überhaupt metalloide Clusterverbindungen abgefangen werden können, bedarf es eines geeigneten Liganden.⁷² Dieser muss verschiedene Kriterien hinsichtlich der Reaktivität bei der Substitution, seiner Stabilität bezüglich der Fragmentierung und seiner sterischen und elektronischen Eigenschaften erfüllen. So darf der Ligand nicht zu schnell bei sehr tiefen Temperaturen mit dem Aluminiummonohalogenid reagieren, da sonst nur kleine, relativ stabile Clusterverbindungen wie die tetraedrischen $(\text{AlR})_4$ -Spezies (s. o. $\text{R} = \text{Cp}^*$) entstehen, in denen die Disproportionierung noch nicht eingesetzt hat. Sobald sich diese Verbindungen gebildet haben, ist keine „kontrollierbare“ Disproportionierungsreaktion mehr möglich, und es können aus solchen stabilisierten Al^{I} -Verbindungen kaum metalloide Cluster erhalten werden. Andererseits muss die Substitution des Halogenids durch die Ligandverbindung schnell genug ablaufen, da sonst die Disproportionierungsreaktion der Metallmonohalogenide komplett abläuft, bevor überhaupt eine Substitution der Halogenidfunktion stattfindet, d. h. in solchen Fällen erhält man nur das Metall und die Verbindungen mit einer Oxidationsstufe von +III. Ein weiterer störender Einfluss auf das Clusterwachstum ist gegeben, wenn die Ligandverbindung zu viele Konkurrenzreaktionen neben der Substitutionsreaktion eingeht, z. B. mit dem Lösemittel reagiert (z. B. Etherspaltung; s. Nebenprodukte), oder wie oben gezeigt fragmentiert (Si-Atome aus der Verbindung $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}$ führen zu der Verbindung $\text{Si}@_{\text{Al}_{56}\text{R}_{12}}$). Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Haupt- und Nebenreaktionen werden dabei entscheidend durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften der organischen Reste bestimmt.

Einen weiteren Einfluss auf die Anordnung der Metallatome haben z. B. Liganden, die an zwei oder mehr Metallatomzentren verbrückend binden können. Diese Liganden, wie zum Beispiel die in dieser Arbeit eingesetzte Verbindung LiPtBu_2 , können auf diese Weise nicht nur besonders stabile Verbindungen mit interessanten und neuen Strukturmotiven stabilisieren (s. o.) sondern auch die Clustergeometrie stark verzerren, wie z. B. in der Verbindung $\text{Ga}_{13}(\text{PtBu}_2)_9$.^[19] Durch die Ausbildung von Al-P-Al-Brückenbindungen sind diese Verbindungen auch in der Lage Redoxreaktionen einzugehen, z. B. AlP zu bilden und

⁷² Allerdings konnten in der Vergangenheit auch metalloide Aluminiumhalogenid- und Galliumhalogenidcluster isoliert und strukturell charakterisiert werden. Die Anzahl dieser Verbindungen ist jedoch sehr gering, da derartige Spezies kinetisch sehr labil sind und bereits bei sehr milden Bedingungen vollständig zum Metall und dem Salz MX_3 disproportionierten.

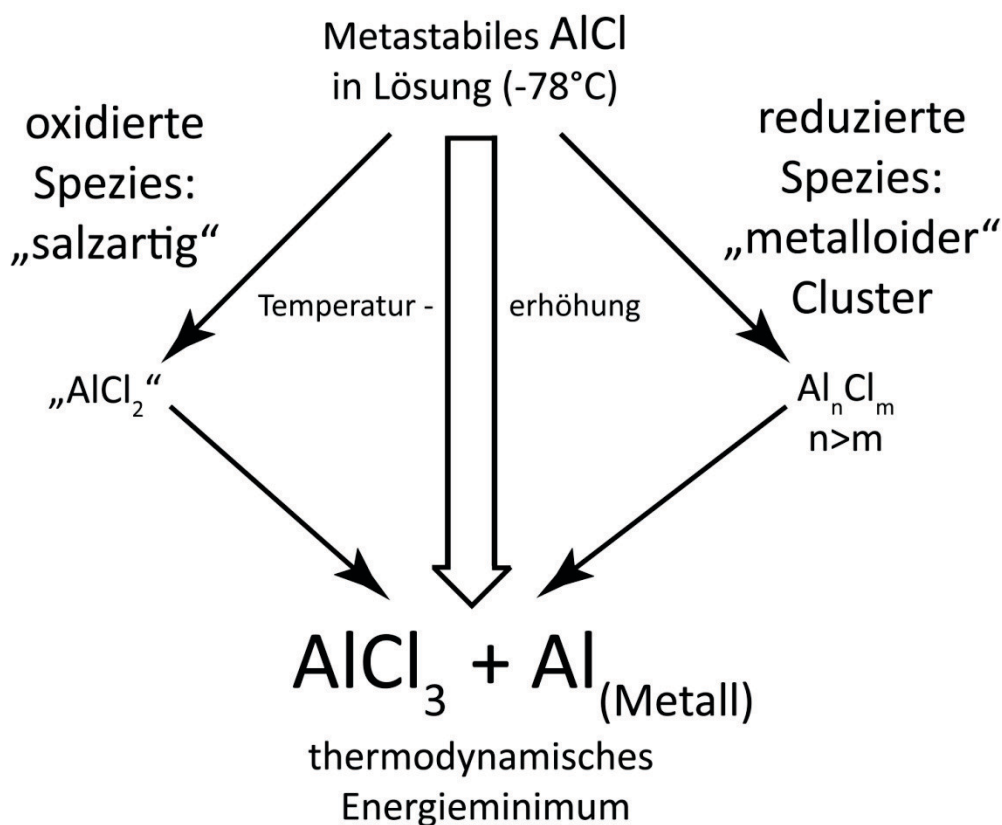
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen, wobei gleichzeitig Fragmentierungsreaktionen des Liganden, wie z. B. die Spaltung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung, ablaufen.

Viele dieser Einflüsse der Liganden, z. B. auf die Anordnung der Metallatome in den metalloiden Clustern, sind unverstanden. So konnten z. B. mit dem Amidliganden $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ zahlreiche metalloide Aluminium- aber deutlich weniger metalloide Galliumcluster gebildet werden. Im Gegensatz dazu ist die Phosphanidverbindung ausgezeichnet als $[\text{PtBu}_2]^-$ -Ligand geeignet, um eine große Anzahl an verschiedenen metalloiden Galliumclusterspezies zu stabilisieren. Dagegen sind metalloide Aluminiumcluster mit diesem Liganden bis heute unbekannt. Ein Grund hierfür ist sicherlich die besondere Stabilität der in den Abschnitten „ $\text{Al}_4\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ Cluster“ (S. 50) und „Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden“ (S. 72) vorgestellten Aluminiumverbindungen mit einer formalen mittleren Oxidationsstufe des Aluminiums zwischen +I und +II, die unter sehr milden Bedingungen z. T. sogar quantitativ anfallen. Anders als in der Chemie der Galliummonohalogenide bilden sich unter etwas drastischeren Bedingungen⁷³ in dem Reaktionssystem aus Aluminiummonohalogenid und der Verbindung LiPtBu_2 Produkte, die nur noch Fragmente des Liganden enthalten. Um das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Metallmonohalogenide des Aluminiums und des Galliums mit der Phosphanidverbindung LiPtBu_2 zu verstehen, wurden quantenchemisch unterstützte thermodynamische Rechnungen der Reaktionssysteme $\text{Al}(\text{EH})_2$ und $\text{Ga}(\text{EH})_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) durchgeführt.

Im Folgenden wird gezeigt, inwieweit für solche AlR- und GaR-Verbindungen neben der gewünschten Disproportionierung zu den metalloiden Clusterverbindungen auch Redoxreaktionen durch Fragmentierung des Liganden (hier z. B. $\text{PH}_2 \rightarrow \text{P} + \text{H}_2$) und letztendlich die Bildung von salzartigen Verbindungen eine Rolle spielen. Außerdem wird versucht, auf diese Weise Unterschiede zwischen dem Verhalten von AlR- und GaR-Verbindungen zu verstehen.

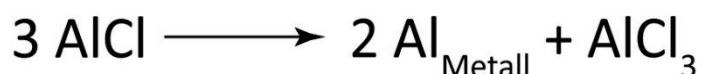
In dem binären metastabilen System z. B. Aluminiummonochlorid gibt es nur einen möglichen Reaktionspfad: Die Disproportionierung zu Aluminiummetall und der salzartigen Verbindung AlCl_3 (s. Schema 38).

⁷³ Reaktionstemperaturen zwischen 25 und 60 °C.



Schema 38: Disproportionierung der metastabilen Verbindung AlCl über metalloide Cluster und gleichzeitig auftretende salzartige Zwischenstufen zum Aluminiummetall und AlCl₃ als thermodynamisches Minimum.

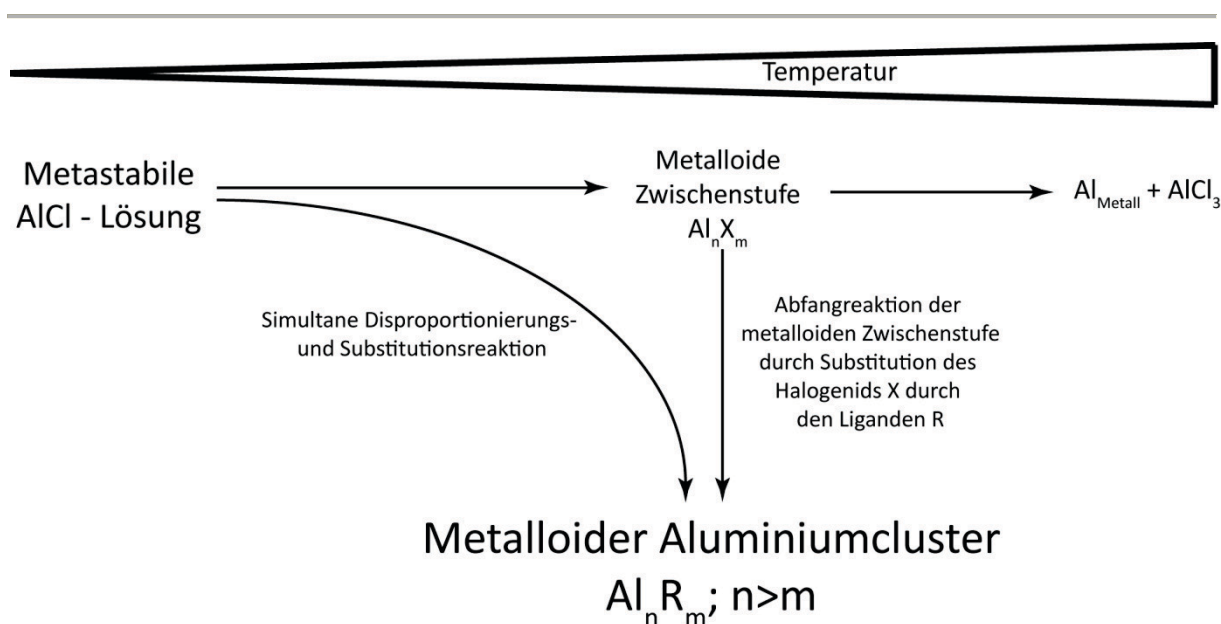
Für diese Reaktion existieren experimentell bestimmte thermodynamische Daten. Demnach ist die Reaktion nach Gleichung 9 mit 915 kJ mol⁻¹ exotherm.^[155] Um die Güte der quantenmechanisch unterstützten thermodynamischen Rechnungen zu überprüfen, wurde diese Reaktion in der Gasphase mit Hilfe von DFT-Rechnungen mit 894 kJ mol⁻¹ berechnet.



Gleichung 9

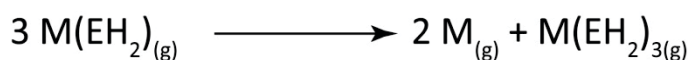
Die Abweichung von dem thermodynamisch bestimmten Wert liegt innerhalb der Fehlertoleranz für DFT-Rechnungen.

Mit dem Einsatz einer ligandsubstituierten Verbindung, die metalloide Verbindungen stabilisieren kann, wird jedoch das Reaktionssystem wesentlich komplexer, da nun weitere Reaktionskanäle zur Verfügung stehen. Der Reaktionspfad, der zu den metalloiden Aluminium- oder Galliumclusterverbindungen führt, ist in Schema 39 dargestellt.

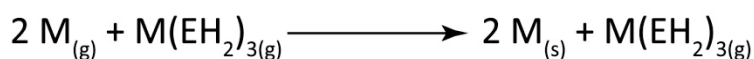


Schema 39: Reaktionsschema zur Bildung von metalloiden Clustern durch Substitution, als Abfangprodukte einer Disproportionierungsreaktion von Aluminiummonochlorid auf dem Weg zum Metall und der Salzverbindung AlCl₃.

Vereinfacht wird dieser Reaktionsweg in Gleichung 10 für den einfachen Modellliganden [EH₂]⁻ (E = P, N) wiedergegeben. Die formale Beschreibung über Metallatome dient hier als Bezug zu dem thermodynamischen Nullpunkt, d. h. zum festen Metall.



Gleichung 10

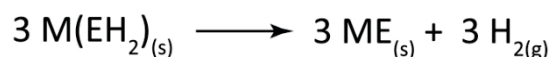


Gleichung 11

Die Reaktionsenthalpie für Gleichung 10 gewinnt man also aus DFT-Rechnungen (Schema 40a). Um zur letztendlich entscheidenden Disproportionierungsenthalpie zum festen Metall und gasförmigen M^{+III}-Phosphanid zu gelangen (Schema 40c), wird die für Gleichung 10 ermittelte Reaktionsenthalpie um die experimentell ermittelte Verdampfungsenthalpie der Metalle ($\Delta H_{\text{Al-Dampf}} = 330 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{Ga-Dampf}} = 271 \text{ kJ mol}^{-1}$) verringert (b).

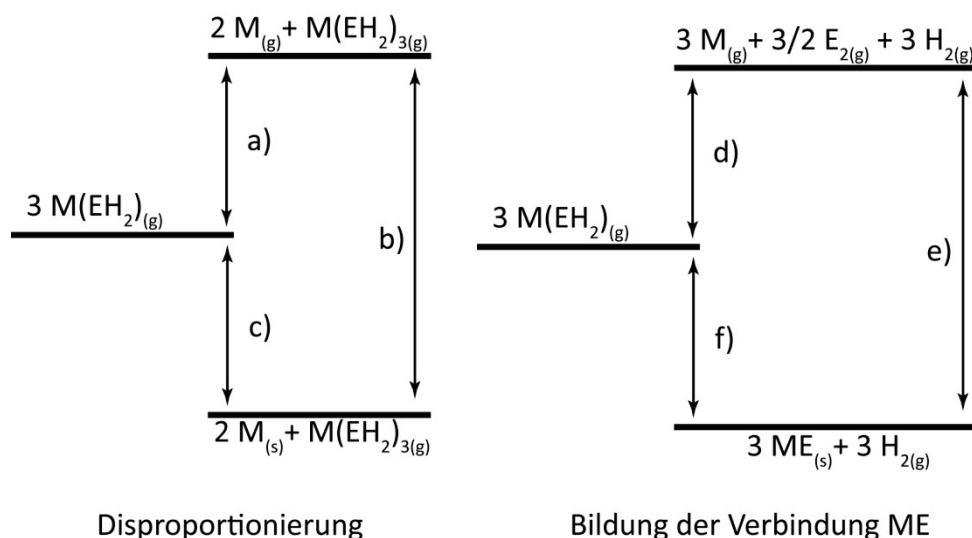
Eine Konkurrenzreaktion zur Disproportionierungsreaktion (Gleichung 10) ist in Gleichung 12 wiedergegeben. Dabei reagiert die Verbindung M(EH₂) zu dem Metallphosphid⁷⁴ bzw. Metallamid der Elemente Aluminium bzw. Gallium.

⁷⁴ Ein Zwischenprodukt auf dem Weg zu AlP stellt folgende Reaktion dar: Die Verbindungen H₂PSiMe₃ und AlMe₃ reagieren unter Wasserstoffabspaltung unter anderem zu der (MeAlPSiMe₃)₆ Spezies.^[156] In der



Gleichung 12

Diese Amide und Phosphide des Aluminiums und Galliums sind besonders stabile Verbindungen und stellen die thermodynamisch günstigsten Verbindungen in diesem System dar. Es war deshalb zu erwarten, dass die in Gleichung 12 beschriebene Bildung z. B. von AlP noch günstiger als die Disproportionierung, d. h. auch günstiger als die Bildung von metalloiden Clustern als Zwischenstufen der Disproportionierungsreaktion sein sollte. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde auch die für Gleichung 12 resultierende Reaktionsenthalpie über einen Kreisprozess mit Hilfe von DFT-Rechnungen unter Einbezug von experimentellen thermodynamischen Daten ermittelt.

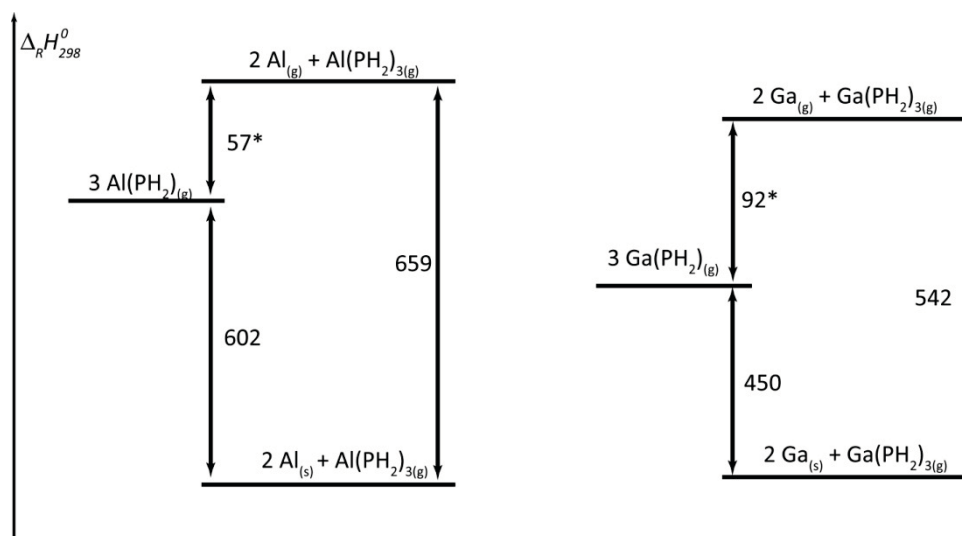


Schema 40: Energiediagramm zur thermodynamischen Berechnungen der Disproportionierungsreaktion von $\text{M}(\text{EH}_2)$ zum Metall M (links) und für die Bildung der salzartigen Verbindung ME (rechts). a) Mit Hilfe von DFT-Rechnungen ermittelte Energiewerte für die Disproportionierungsreaktion in der Gasphase, b) Experimentell ermittelte thermodynamische Daten: hier Verdampfungswärme der Metalle (Al, Ga), c) Resultierende Bildungsenthalpie der Disproportionierungsreaktion aus den hypothetischen Verbindungen $\text{M}(\text{EH}_2)$, d) Energie, die notwendig ist, um die hypothetische Verbindung $\text{M}(\text{EH}_2)$ in der Gasphase in die gasförmigen elementaren Bestandteile zu zerlegen, e) Experimentelle thermodynamische Daten: Verdampfungswärme der Metalle und Dissoziations- und Verdampfungswärme von P_4 (Bildungsenthalpie von ME aus der Gasphase) f) Resultierende Bildungsenthalpie für ME aus den hypothetischen Verbindungen $\text{M}(\text{EH}_2)$

Übergangsmetallchemie können auf verschiedene Weisen Verbindungen mit „nackten“ Phosphoratomen als Zwischenstufen auf dem Weg zu den hier besonders stabilen Phosphiden erhalten werden (s. Übersichtsartikel^[157])

B. Ergebnis und Diskussion

Im Einzelnen erhält man folgende Ergebnisse: Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wird die Enthalpie für die Disproportionierungsreaktion der Aluminiumspezies $\text{Al}(\text{PH}_2)$ in der Gasphase mit 57 kJ mol^{-1} berechnet (Schema 41). Nun wird unter Berücksichtigung der Stöchiometrie die Verdampfungswärme von Aluminium abgezogen. Damit stellt die Disproportionierungsreaktion der hypothetischen Verbindung $\text{Al}(\text{PH}_2)$ eine mit 602 kJ mol^{-1} exotherme Reaktion dar. Für die entsprechende Disproportionierung der Galliumverbindung berechnet man auf diese Weise einen Energiewert von 450 kJ mol^{-1} (Schema 41).

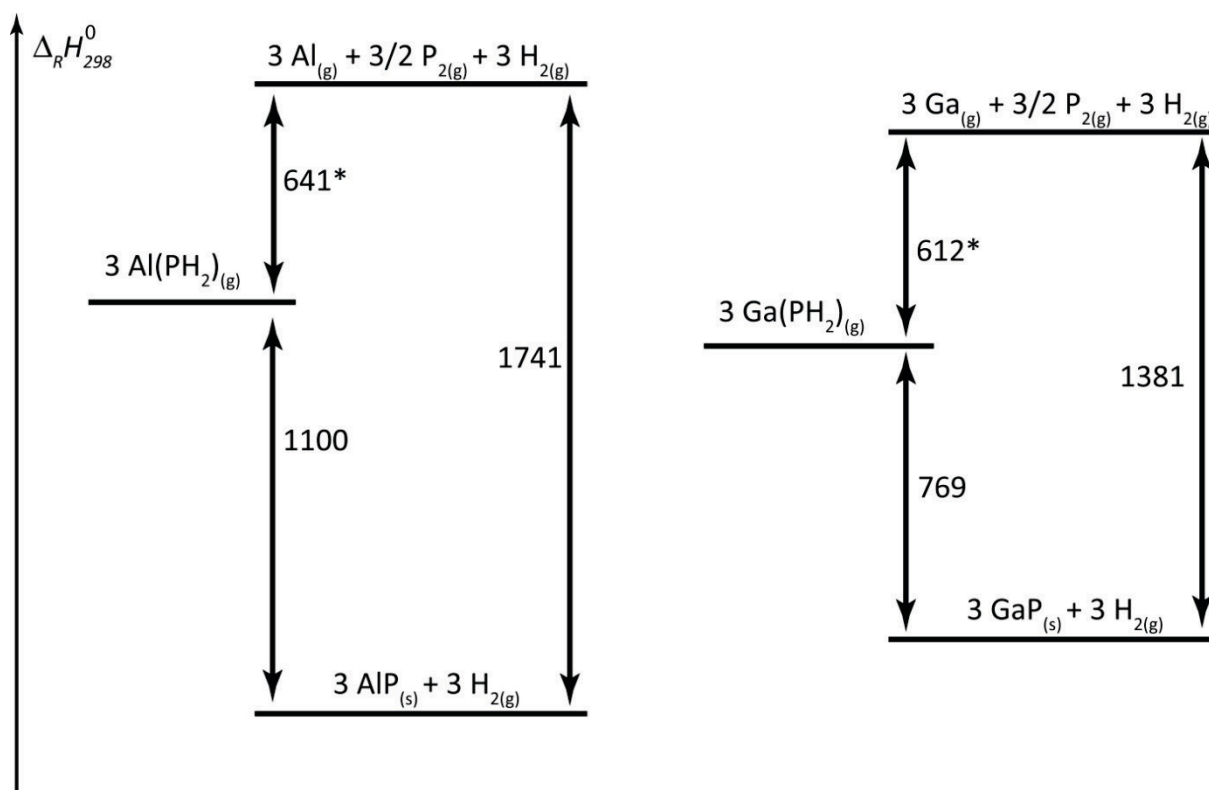
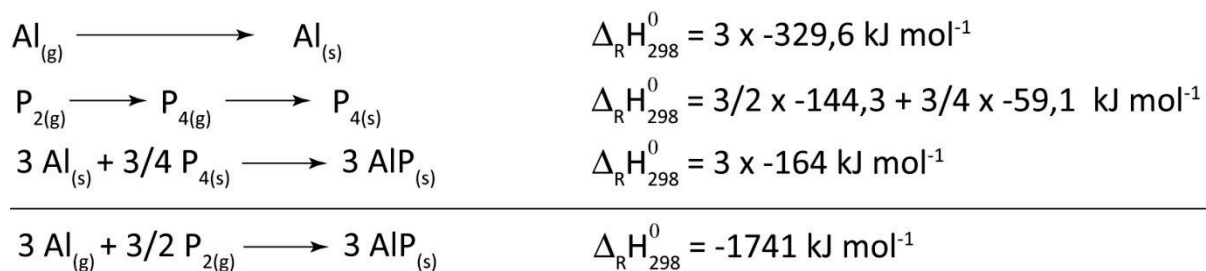


Schema 41: Enthalpiediagramm für die Disproportionierungsreaktionen der Verbindung $\text{M}(\text{PH}_2)$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) zu den Spezies M und $\text{M}(\text{PH}_2)_3$. Energiewerte sind in kJ mol^{-1} angegeben.

Die Rechnungen zeigen, dass die Disproportionierungsreaktion der Aluminiumverbindung gegenüber der entsprechenden Galliumverbindung eine um etwa 150 kJ mol^{-1} stärkere exotherme Reaktion darstellt. Somit sollten die Aluminiummonohalogenidlösungen nach einer Umsetzung mit einem Phosphanidliganden wesentlich leichter disproportionieren als die Galliumverbindungen. Da man jedoch nach Umsetzungen von AlX-Lösungen mit der Verbindung LiPtBu_2 bisher keinen Metallspiegel an der Innenwand des Reaktionsgefäßes beobachtet hat und da andererseits für analoge Reaktionen mit GaX-Lösungen sowohl metalloide Cluster als auch bei leicht erhöhten Temperaturen (ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$) die Bildung eines Metallspiegels beobachtet wurde, lag es daher nahe, dass für AlX-Lösungen eine andere Reaktion begünstigt sein sollte. Aus diesem Grund wurden sowohl für die Modellverbindungen $\text{Al}(\text{PH}_2)$ als auch $\text{Ga}(\text{PH}_2)$ die Enthalpiewerte für die Zersetzung zu der kristallinen Verbindungen AlP bzw. GaP und zu Wasserstoff berechnet. (Gleichung 12)

B. Ergebnis und Diskussion

Zunächst wird mit DFT-Methoden die Energie berechnet, die benötigt wird, um die molekularen Ausgangsverbindungen $M(\text{PH}_2)$ in der Gasphase in die elementaren Bestandteile zu zerlegen. (Al-Spezies: 641 kJ mol^{-1} ; Ga-Spezies: 612 kJ mol^{-1}) Dabei wurden die Reaktion zu den Metallatomen, P_2 -Molekülen und H_2 -Molekülen zugrunde gelegt. Da die thermodynamischen Daten für die Metallatome und $\text{P}_{2(\text{g})}$ bekannt sind (Literatur^[155]), lässt sich die Enthalpiedifferenz zu festem AIP und GaP wie folgt ermitteln:



Schema 42: Energiediagramm für die Bildung von $\text{AIP}_{(\text{s})}$ und $\text{GaP}_{(\text{s})}$ ⁷⁵ aus den subvalenten Metallphosphaniden $M(\text{PH}_2)$. Energiewerte sind in kJ mol^{-1} angegeben (*: s. Anmerkung).

⁷⁵ GaP und AIP liegen im Festkörper in der Zinkblendstruktur mit gleichen Gitterkonstanten vor.

B. Ergebnis und Diskussion

Tabelle 9: Verwendete thermodynamische Daten zur Berechnung der Enthalpiewerte für die jeweiligen Disproportionierungs- bzw. Konkurrenzreaktionen.^[155]

	Al _(g)	AlP _(s)	P _{4(g)}	P _{2(g)}	Ga _(g)	GaP _(s)	AlN _(g)	GaN _(g)
ΔH^0_{298}	329,6	-164,4	59,1	144,3	271	-102,5	-318	-109,6

Anmerkung: Obwohl die Enthalpiewerte aus den DFT-Rechnungen für 0 K berechnet wurden, haben wir im Rahmen dieser Näherung die experimentellen thermodynamischen Daten bei 298 K für die in Schema 41 und Schema 42 wiedergegebenen Abschätzungen verwendet, da der Fehler bei den berechneten Energiewerten die Energiedifferenzen für die thermische Korrektur übersteigt.

Aus den vier Energiediagrammen ist zu entnehmen, dass die Reaktionen für beide Reaktionskanäle (Gleichung 11 und Gleichung 12) exotherm sind. Außerdem ist für beide Elemente (Al, Ga) die Bildung des Metallphosphids gegenüber der Disproportionierung energetisch deutlich begünstigt. Im Fall des Galliums beträgt diese Bevorzugung für die Bildung von GaP gegenüber der Bildung des Metalls nur 331 kJ mol⁻¹. Demgegenüber beträgt die entsprechende Energiedifferenz für die beiden möglichen Reaktionen von Al(PH₂) 498 kJ mol⁻¹. Somit sollten sich für beide Elemente nicht die metalloiden Cluster, die Zwischenstufen der Disproportionierungsreaktion darstellen, sondern die festen Phosphide bzw. deren molekularen Zwischenstufen bilden. Der Nachweis von Verbindung (**23**) bestätigt diese Schlussfolgerungen. Trotzdem wurden in der Vergangenheit zahlreiche metallreiche Galliumcluster nach Umsetzung von GaX-Lösungen mit der Verbindung LiPtBu₂ erhalten. Offensichtlich reicht die kinetische Hemmung durch die sperrigen Liganden aus, um die für die Bildung von GaP notwendige Spaltung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung und die Knüpfung der C-C-Bindung (z. B. 2,2,3,3-Tetramethylpropan) zu verhindern. Andererseits ist offensichtlich die Bildung von elementarem Gallium wegen seiner sieben Festkörpermodifikationen und der dokumentierten Variationsvielfalt zu unterschiedlichen Ga-Ga-Verknüpfungsmustern kinetisch weniger gehindert. Die experimentellen Befunde, d. h. Bildung von metalloiden Galliumclustern und das Fehlen von Verbindungen, die Zwischenstufen auf dem Weg zu GaP darstellen, erscheinen daher plausibel.

Für die entsprechende Reaktion von AlX-Lösungen mit der Verbindung LiPtBu_2 wird ein vollkommen anderes Verhalten beobachtet. So konnte man bisher keine metalloiden Al-Cluster mit dem schützenden $[\text{PtBu}_2]^-$ -Liganden isolieren. Außerdem zeigen alle in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionen, dass der Weg von $\text{Al}(\text{PR}_2)$ zu Zwischenstufen auf dem Weg zu AlP begünstigt ist. Verantwortlich für die offensichtlich ungünstige Bildung der metalloiden Cluster könnte die fehlende „Flexibilität“ bei der Ausbildung eines Al_n -Gerüsts (im Gegensatz zu der Bildung des Ga_n -Gerüsts s. o.) sein, so dass der Weg der Disproportionierung kinetisch gehemmt ist und somit die deutlich exotherme Reaktion zum Phosphid bevorzugt abläuft.

Nach diesen Überlegungen ist es nicht verwunderlich, dass bei den Reaktionen einer Aluminiummonohalogenidlösung mit der Verbindung LiPtBu_2 die Verbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ (**23**) entsteht. Neben den quantenchemisch basierten thermodynamischen Daten (Schema 41, 42) lässt sich also auch durch die Isolierung dieser Verbindung zeigen, dass neben der Substitutionsreaktion durch die Ligandverbindung LiPtBu_2 und der ursprünglich erwarteten Disproportionierungsreaktion in dieser Reaktionsmischung, auch die oben diskutierte Konkurrenzreaktion abläuft: Die Verbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ (**23**) stellt mit einem von Alkylresten befreiten „nackten“ Phosphoratom eine Zwischenstufe auf dem Weg zum Aluminiumphosphid dar. Diese Schlussfolgerung wird auch topologisch aus Abbildung 37 deutlich: In Verbindung (**23**) ist die Al_3P -Einheit einem Ausschnitt aus der Festkörpermodifikation von AlP sehr ähnlich, d. h. die Al-P-Bindungsabstände und die Al-P-Al-Bindungswinkel in AlP und (**23**) unterscheiden sich nur wenig.

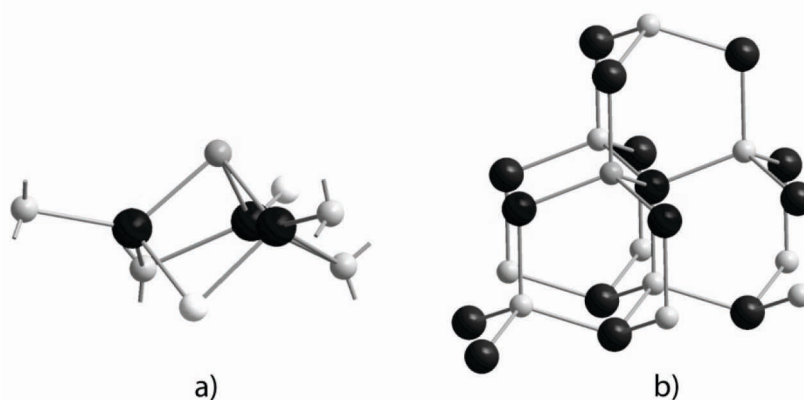
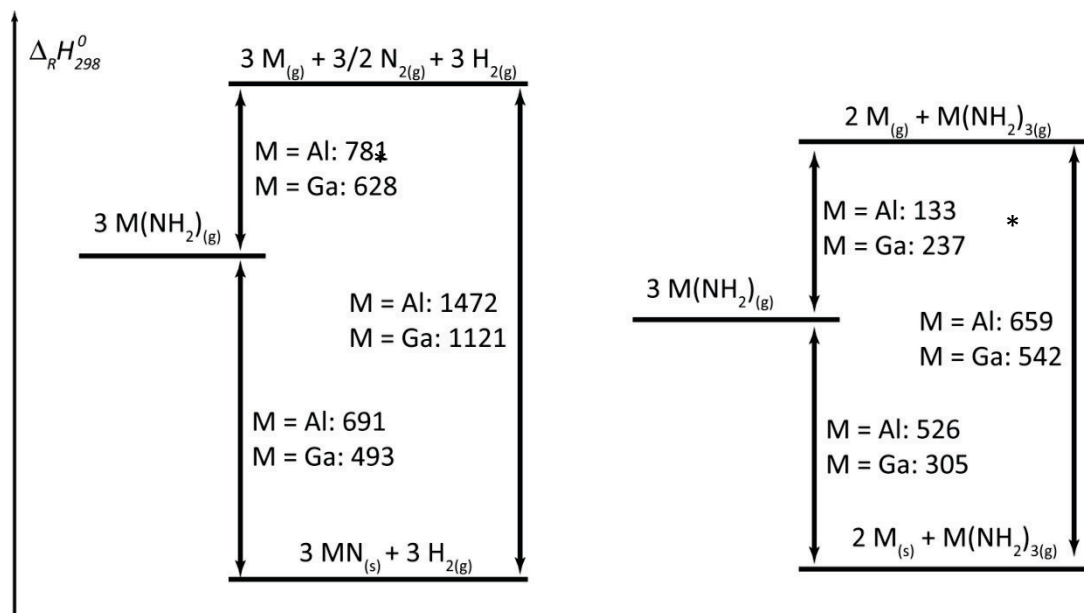


Abbildung 37: Atomanordnung im Kristall: a) $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ (**23**), Al = blau, P = orange / grau, Cl = weiß; tert.-Butylgruppen sind nicht abgebildet. b) Ausschnitt aus dem AlP-Festkörper (Zinkblendestruktur) Al = blau / schwarz, P = orange / grau (vgl. Abbildung 36).

B. Ergebnis und Diskussion

Für die Amide ($\text{Al}(\text{NH}_2)$ und $\text{Ga}(\text{NH}_2)$) wurden die analogen DFT-gestützten thermodynamischen Überlegungen sowohl für die Disproportionierung als auch für die Bildung der festen Nitride AlN und GaN angestellt (Schema 43):



Schema 43

Trotz der thermodynamischen Bevorzugung der Nitridbildung sowohl für Aluminium als auch für Gallium, konnte man bisher für beide Elemente ausschließlich die Disproportionierungsreaktion zu den metalloiden Clustern als Zwischenstufen auf dem Weg zum Metall beobachten. Offensichtlich ist die Amidbildung kinetisch gehindert, da der Amidligand bisher fast ausschließlich terminal und nicht verbrückend an die Metallatome gebunden war. Somit ist die verbrückende Bindungsvariante der Liganden eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von Vorstufen und letztendlich für die Bildung der salzartigen Festkörper, wie z. B. AlP , AlN , GaP und GaN .

2. Fazit

Obwohl sich aus Sicht der Thermodynamik bei Reaktionen von Aluminium- und Galliumsubhalogeniden mit Amiden und Phosphaniden ausschließlich die binären salzartigen Verbindungen des Typs AlE ($E = N, P$) bilden sollten, konnten in der Vergangenheit zahlreiche metalloide Cluster des Aluminiums und Galliums mit unterschiedlichen Liganden (R^- ; s.o.) dargestellt und charakterisiert werden. Diese metalloiden Cluster liegen jedoch energetisch oberhalb der stabilen salzartigen Verbindungen, wie z. B. AlP , AlN , GaP und GaN . Für die kinetische Stabilisierung der metalloiden Cluster ist daher eine kinetische Hinderung bei der Ausbildung eines dreidimensionalen ME-Gitters verantwortlich. Dabei werden an die Liganden R^- besondere Anforderungen gestellt, damit es zu einer Stabilisierung der metalloiden Cluster und nicht zur Ausbildung von z. B. AlN kommen kann. So ist vor allem die Stärke der Bindung zwischen dem Heteroatom, das an die Metallatome des Clusters bindet, und dem organischen Reste entscheidend, d. h. z. B. die Stärke der N-C- bzw. P-C-Bindungen. Da die Bindungsstärke ^[148] von P-C-Bindungen deutlich schwächer ist als die von N-C-Bindungen (ca. 20 %), sollten Phosphanide für die Stabilisierung von metalloiden Clustern ungünstiger sein als die Amide. Außerdem neigen Phosphanide im Gegensatz zu den Amiden dazu, M-E-M-Brückenbindungen auszubilden. Durch diese Ausbildung von verbrückenden Metall-Phosphor-Bindungen werden die P-C-Bindungen zusätzlich geschwächt. Nur bei der Bildung der metalloiden Galliumcluster führt das Zusammenspiel des verbrückenden Phosphanidliganden mit dem Clusterkern aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten bei der Ausbildung von Ga_n -Einheiten (7 Modifikationen) zu einer großen Strukturvielfalt, da hier offensichtlich die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung trotz der verbrückend gebundenen Phosphoratome gerade noch stark genug ist, dass es zu keiner Abspaltungsreaktion der organischen Reste kommt. Eine Bestätigung für diese Hypothese und für die Komplexität bei der Konkurrenz zwischen den Reaktionskanälen, die zur Ausbildung metalloider Cluster oder den salzartigen Verbindungen führen, ist ein $Ga_{16}R_{10}$ Cluster ($R = PtBu_2$).^[15]

In diesem Cluster sind sowohl metalloide als auch bereits salzartige Merkmale zu erkennen: Z. B. gibt es im Zentrum vier „nackte“ Galliumatome, die diesen Cluster als metalloide Spezies ausweisen. Aber es gibt außerdem sowohl Galliumatome, die nur einmal an verbrückende Phosphoratome gebunden sind und solche, die terminale und verbrückende Phosphanidliganden tragen (Abbildung 38).

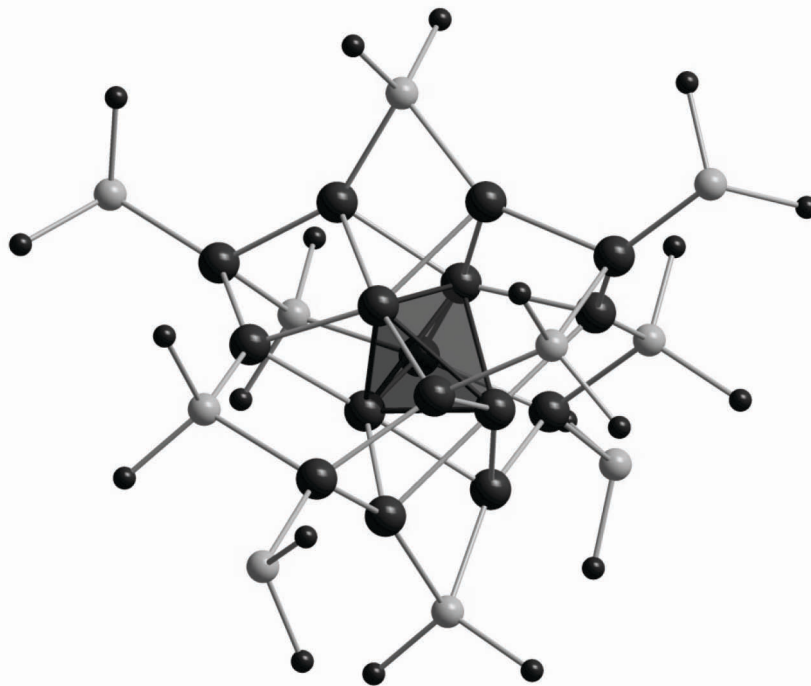


Abbildung 38: Struktur des metalloiden $\text{Ga}_{16}(\text{PtBu}_2)_{10}$ -Clusters im Kristall. Der zentrale Ga_4 -Tetraeder ist blau hervorgehoben. Ga = blau, P = orange, C = schwarz. Methylgruppen sind nicht abgebildet.

In einem Gedankenexperiment können nun die *tert.*-Butylgruppen von den verbrückend gebundenen Phosphoratomen abgespalten werden. Dabei würde sich die Verbindung $\text{Ga}_{16}\text{P}_6(\text{PR}_2)_4$ bilden. Letztendlich würde man nach Abspaltung aller organischen Reste einen $\text{Ga}_6(\text{GaP})_{10}$ -Cluster erhalten, also einen metalloiden von GaP ummantelten Galliumcluster, d. h. hier wäre in idealer Weise der Traum vieler „Nanochemiker“ erfüllt: Ein Metallpartikel bestehend aus einem Ga_4 -Cluster, der in definierter Weise von einem GaP-Halbleitermaterial umgeben bzw. umhüllt ist. Bei der Darstellung des $\text{Ga}_{16}\text{R}_{10}$ -Clusters wurden drastische Bedingungen, die für die Spaltung der P-C-Bindung erforderlich wären, vermieden. So konnte in diesem Fall ein metalloider Cluster isoliert werden, bei dem die zentrale Ga_4 -Einheit durch die verbrückenden Ga-P-Ga-Einheiten besonders stark eingeschnürt ist. ^[15]

Obwohl die Reaktionen von Amidverbindungen des Typs $\text{M}(\text{NR}_2)$ zu den kristallinen Nitriden deutlich stärker exothermer sind als die entsprechenden Reaktionen der Phosphanidverbindungen, konnten bisher keine Verbindungen mit „nackten“ ligandenfreien Stickstoffatomen als Zwischenstufen auf dem Weg zu den Salzen MN aus den entsprechenden Umsetzungen erhalten werden. Ebenso konnten bisher aus Umsetzungen

mit den verschiedenen Amidliganden und den Monohalogenidlösungen des Aluminiums und des Galliums keine Verbindungen erhalten werden, in denen ein Stickstoffatom an zwei Metallatome gebunden ist, d. h. es gibt auch keine Primärprodukte für die Bildung der thermodynamisch begünstigten Nitride.

Durch experimentelle, quantenchemische und thermodynamische Untersuchungen ist es somit in dieser Arbeit erstmals gelungen, einen neuen Sachverhalt zu erkennen, der entscheidend für zukünftige Untersuchungen und das Verständnis bei der Ausbildung metalloider Cluster ist. So können in Zukunft maßgeschneiderte Liganden eingesetzt werden, um u. U. einen gezielten Zugang zu unterschiedlich funktionalisierten metalloiden Clusterverbindungen wie z. B. die oben genannte $\text{Ga}_{24}\text{Br}_{18}\text{Se}_2$ -Spezies mit „nackten“, nicht durch Liganden geschützten E-Atomen zu erhalten. Auf diese Weise sollte es also möglich sein, nanoskalige Clusterspezies maßgeschneidert mit bestimmten Eigenschaften zu erhalten. Die Untersuchungen zum metalloiden Cluster $\text{Ga}_{24}\text{Br}_{18}\text{Se}_2$ sind eine Ermutigung, diesen langwierigen experimentellen Weg als notwendige Voraussetzung für zukünftige Anwendungen einzuschlagen.

VI. Subvalente Magnesiumverbindungen

1. Einleitung

Seit Jahrzehnten bestand großes Interesse zahlreicher Arbeitsgruppen an den bis vor kurzem unbekanntem subvalenten Magnesiumverbindungen des Typs RMg-MgR , die eine Magnesium-Magnesium-Bindung aufweisen.⁷⁶ Da sich die Elemente Zink und Magnesium in ihrem chemischen Verhalten recht ähnlich sind, erweckte die Synthese und strukturelle Charakterisierung der ersten molekularen Zinkverbindung $\text{Cp}^*\text{Zn-ZnCp}^*$ ^{77 [160]} mit einer Zink-Zink-Bindung (Abbildung 39a)⁷⁸ verstärkte Hoffnungen darauf, dass die Darstellung einer entsprechenden molekularen Magnesiumverbindung $(\text{MgCp}^*)_2$ ebenfalls gelingen könnte.

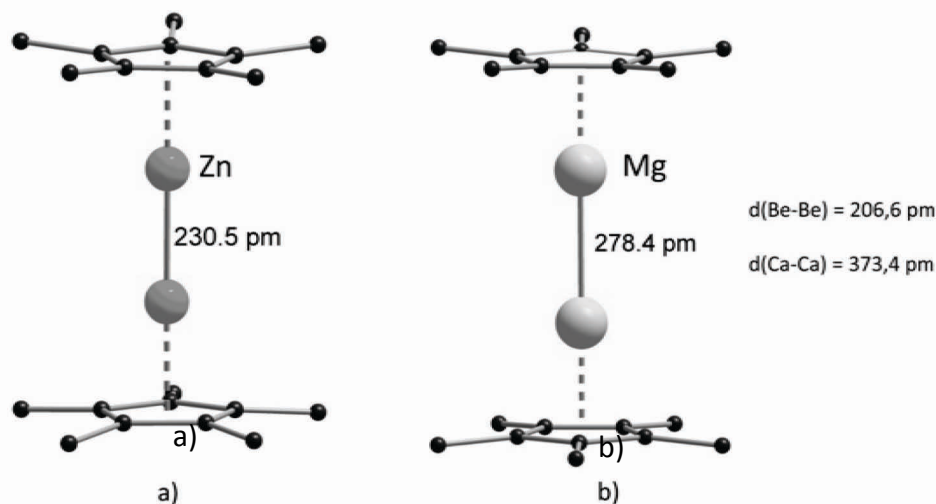


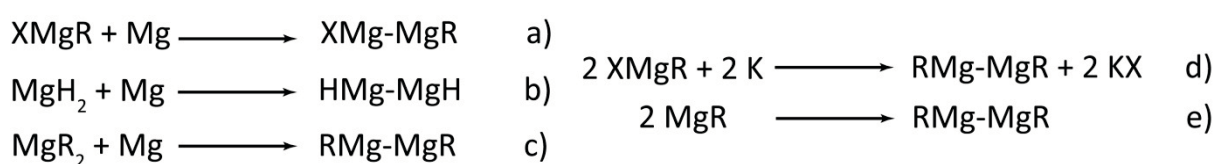
Abbildung 39 a) Die erste molekulare Zinkverbindung mit einer Zink-Zink-Bindung; b) Berechnete Struktur der Modellverbindungen $\text{Cp}^*\text{M-MgCp}^*$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$). Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind der Übersicht halber nicht abgebildet.

⁷⁶ Im Gegensatz zu den ersten Beispielen der molekularen niedervalenten Aluminiumverbindungen^[23, 101, 114, 116] des Typs $\text{R}_2\text{M-MR}_2$, die eine Metall-Metall-Bindung aufweisen und im Abschnitt „Aluminiumcluster vom Typ Al_2R_4 mit Phosphanid- und Oxoliganden“ ausführlich diskutiert werden, wurden die ersten Beispiele für molekulare Verbindungen mit Zink-Zink- und Magnesium-Magnesium-Bindungen an besonders herausragenden Stellen publiziert und mit Highlight-Artikeln z. B. in der Angewandten Chemie gewürdigt.^[47, 158, 159]

⁷⁷ Die Verbindung Zn_2Cp^*_2 kann in sehr guten Ausbeuten aus der Umsetzung der Verbindungen ZnCl_2 mit KCp^* und KH erhalten werden.

⁷⁸ Die Struktur des Hg_2^{2+} in Kalomel („schönes Schwarz“ von altgriechisch kalos = „schön“ und melas = „schwarz“, früher auch süßes Quecksilber oder Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2)) ist schon seit Jahrzehnten bekannt. Im Gegensatz zu den Verbindungen, in denen Zn_2^{2+} und Cd_2^{2+} Einheiten vorliegen, ist Kalomel in wässriger salzsaurer Lösung stabil. Die entsprechende Zinkverbindung Zn_2Cl_2 kann aus einer Schmelze bestehend aus ZnCl_2 und Zn bei 500-700 °C verdampft, durch Ausfrieren isoliert und mit Hilfe von schwingungsspektroskopischen Methoden charakterisiert werden.^[161] Genau wie die Verbindung mit einer Cd_2^{2+} -Einheit, die $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$ -Spezies, die sogar in kristalliner Form isoliert und charakterisiert werden konnte^[162], disproportionieren beide Verbindungen zum Metall und der salzartigen Verbindung MCl_2 beim Abkühlen auf Raumtemperatur oder in wässriger Lösung.

Daher hatte man kurz nach der Veröffentlichung der $(\text{ZnCp}^*)_2$ -Spezies damit begonnen, mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen die Verbindungen $(\text{MCp}^*)_2$ ($M = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$) der Erdalkalimetalle genau zu untersuchen (Abbildung 39b).^[163] Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte man für die Verbindung $\text{Cp}^*\text{Mg-MgCp}^*$ das in Abbildung 39b) dargestellte Strukturmotiv mit einem überraschend kurzen Metall-Metall-Abstand von 278 pm ⁷⁹ vorhersagen, d. h. es konnte gezeigt werden, dass dieses Strukturmotiv nicht nur für Verbindungen des Typs RZn-ZnR sondern auch für zweikernige Erdalkalimetallverbindungen des Typs $\text{Cp}^*\text{M-MCp}^*$ charakteristisch ist. Überraschenderweise können diese Verbindungen nach quantenchemischen Rechnungen sogar in einer exothermen Komproportionierungsreaktion von gasförmigem Magnesiummetall und der Verbindung MgX_2 (Gleichung 13c) gebildet werden. Dagegen ist es nicht überraschend, dass man für die Dimerisierung von zwei hypothetischen MgR -Molekülen einen Energiewert zwischen -180 und -200 kJ mol^{-1} für die Bildung der Magnesium-Magnesium-Bindung berechnen konnte (s. u.). Dabei variieren die Werte für die Dimerisierung je nach verwendetem Funktional und Basissatz und sind abhängig von den organischen Resten, die an das Metallatom gebunden sind (Gleichung 13e). Zu einem ähnlichen Ergebnis kam man schon vor einiger Zeit, als man mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen die Halogenidverbindungen Mg_2X_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) untersucht hat.^[164] Die Insertionsreaktion von Magnesiumatomen in eine Mg-R -Bindung ist nach DFT-Rechnungen für alle Reste R (leicht) exotherm: (z. B. Grignardverbindung MeMgCl ca. -23 kJ mol^{-1} ^[165], Gleichung 13a; MgH_2 : -12 kJ mol^{-1} ^[166] Gleichung 13b).



Gleichung 13

Für die präparative Chemie muss dabei die Verdampfungswärme des Magnesiums (148 kJ mol^{-1}) aufgebracht werden, damit eine entsprechende Reaktion ablaufen kann. Dieses Problem kann mit Hilfe der Matrixisolationstechnik gelöst werden, indem man Magnesiumatome zusammen mit H_2 kondensiert, um so z. B. die Spezies Mg_2H_2 erzeugen und nachzuweisen.^[167]

⁷⁹ Der van der Waals Radius beträgt für Mg 173 pm

Für die präparative Chemie in Lösung ist diese Vorgehensweise nicht praktikabel. Hier ist der Einsatz von starken Reduktionsmitteln, wie z. B. Kalium (Gleichung 13d) der einfachste Weg, um Verbindungen mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu erhalten. Um die so erhaltenen subvalenten Verbindungen in Lösung und im Festkörper stabilisieren zu können, benötigt man jedoch ein geeignetes Ligandensystem, wie z. B. einen chelatisierenden Liganden (z. B. Nacnac = Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,3-Diketiminat). Mit diesem chelatisierenden Liganden gelang z. B. die Darstellung einer weiteren zweikernigen Verbindung mit einer Zink-Zink-Bindung (Abbildung 40a). Es bestand daher große Hoffnung, dass es mit diesem Liganden gelingen würde, eine entsprechende Magnesiumverbindung mit einer Oxidationsstufe von +I zu stabilisieren.

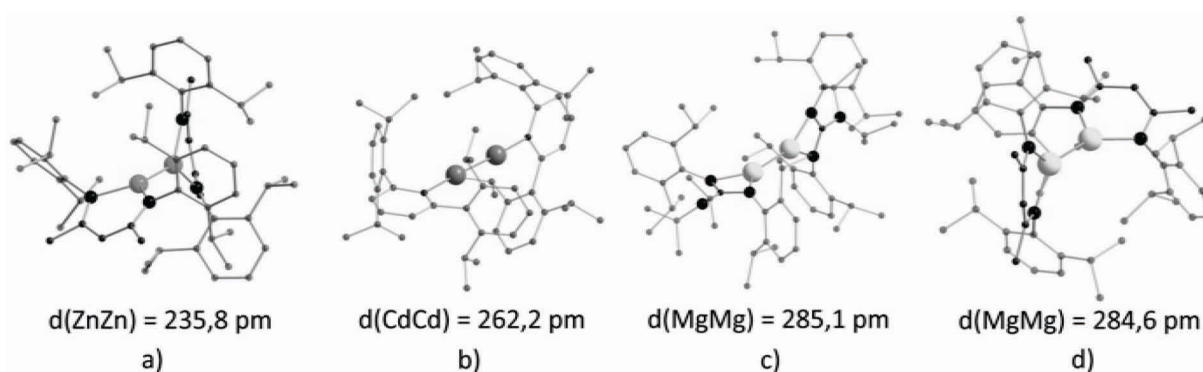


Abbildung 40: Zweikernige Verbindungen des Zinks und des Cadmiums mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden (a, b). Die beiden ersten molekularen Magnesiumverbindungen mit einer Metall-Metall-Bindung (c) $\text{Mg}_2(\text{Priso})_2$ (8), d) $\text{Mg}_2(\text{Nacnac})_2$ (7).

Allerdings gelang es erst Ende des Jahres 2007, die beiden ersten molekularen Verbindungen des Typs RMg-MgR mit einer Metall-Metall-Bindung mit Hilfe der chelatisierenden Liganden (R = Nacnac Verbindung (7); Priso Verbindung (8)) durch Reduktion der in Abbildung 41 dargestellten Ausgangsverbindungen mit Kalium darzustellen.

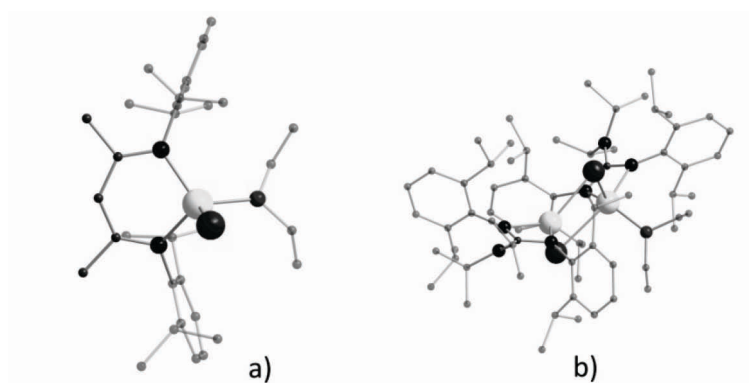


Abbildung 41: Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Verbindungen (7) und (8).

Eine Disproportionierungsreaktion der Verbindungen **(7)** und **(8)** zu Magnesiummetall und den entsprechenden Mg^{II} -Verbindungen unter relativ milden Bedingungen (z. B. Raumtemperatur) kann man überraschender Weise nicht beobachten, d. h. die beiden Verbindungen zeichnen sich sogar durch eine überraschende und ausgesprochen hohe Temperaturbeständigkeit aus: Verbindung **(7)** zersetzt sich unter Bildung von metallischem Magnesium erst oberhalb 300°C und lässt sich bei 230°C und einem Druck von 10^{-6} mbar unzersetzt sublimieren. Verbindung **(8)** ist nicht ganz so temperaturstabil, d. h. sie disproportioniert schon ab einer (immer noch relativ hohen) Temperatur von 170°C . Die Ursache für diese besonders hohe Stabilität liegt zu einem Großteil an dem eingesetzten chelatisierenden Liganden (s. u.). Durch den Klammereffekt dieser Liganden wird die Magnesium-Magnesium-Bindung sehr gut von der Umgebung abgeschirmt und somit besonders gut geschützt. Es ist daher zweifelhaft, ob man mit diesen Verbindungen als Edukte überhaupt eine Folgechemie hin zu interessanten Produkten⁸⁰ betreiben kann. Eine Ligandenaustauschreaktion oder eine kontrollierte Disproportionierungsreaktion ist jedenfalls mit beiden Spezies bisher nicht beschrieben worden. Um dennoch eine Folgechemie betreiben zu können, ist es wichtig, dass man Verbindungen des Typs $(\text{MR})_2$ erhält, in denen der Ligand einzähnig und nicht verbrückend an die Metallatome gebunden ist. Da man mit solchen Liganden, wie z. B. mit Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-Phenyl, schon entsprechende Verbindungen der Elemente Zink und Cadmium isolieren und charakterisieren konnte (Abbildung 40b), kann man auch für Magnesium entsprechende zweikernige Verbindungen erwarten. Diese Liganden besitzen allerdings einen extrem hohen sterischen Anspruch, d. h. die Metall-Metall-Bindung wird genauso gut abgeschirmt wie in den Verbindungen mit den o. g. Chelatliganden.

Es ist denkbar, dass man durch gesteuerte Disproportionierung subvalenter Mg-Verbindungen Folgeprodukte, wie z. B. metalloide Magnesiumcluster erhalten kann, so wie es z. B. mit Aluminium-, Gallium- und Germaniumverbindungen schon gelungen ist. Allerdings waren für eine entsprechende Folgechemie des Aluminiums und Galliums in den vergangenen 15 Jahren nur reaktive Spezies geeignet, die schon unter relativ milden Bedingungen disproportionieren, wie z. B. die tetraedrischen Verbindungen $(\text{AlCp}^*)_4$ oder

⁸⁰ Hier sind z. B. Produkte gemeint, die sich durch ihre ungewöhnliche Oxidationsstufe auszeichnen oder metallreiche Verbindungen, die mehr als nur eine Metall-Metall-Bindung aufweisen, wie z. B. metalloide Magnesiumcluster als Intermediat auf dem Weg zum Metall.

(GaCp*)₄ (s. „Hintergrund und Motivation“). Daher ist die Darstellung der bislang nicht beobachteten Verbindung Cp*Mg-MgCp* (**10**) weiterhin von besonderem Interesse. Die erwartete Temperaturbeständigkeit für Cp*Mg-MgCp* sollte aber wesentlich geringer als die der Verbindungen (**7**) und (**8**) sein. Obwohl die Bindungsenergie der Magnesium-Magnesium-Bindung auch in der zweikernigen Decamethyldicyclopentdienylverbindung wie in den Verbindungen (**7**) und (**8**) von *Green et al.* ^[47] mit ungefähr 180 kJ mol⁻¹ berechnet wurde, konnte man sie durch Reduktion einer MgRX Ausgangsverbindung, wie z. B. aus der Grignardverbindung XMgCp* (X = Cl ^[168], Br, I) bisher nicht erhalten.⁸¹ Es ist denkbar, dass die Temperatur, die für die Reduktion notwendig ist, sofort zur Disproportionierung von Cp*Mg-MgCp* (**10**) führt.⁸² Es ist daher notwendig, ein Edukt zu wählen, in dem die Magnesiumatome schon in der Oxidationsstufe +I vorliegen bzw. in dem schon eine Magnesium-Magnesium-Bindung vorliegt. Außerdem darf der sterische Anspruch der an die Magnesiumatome gebundenen funktionellen Gruppen nicht zu groß sein, um eine Substitutionsreaktion bei tiefen Temperaturen gewährleisten zu können. Ausgezeichnete Edukte wären z. B. die mit Hilfe der Matrixisolationstechnik isolierten und mit Hilfe von schwingungsspektroskopischen Methoden charakterisierten Moleküle MgCl und Mg₂Cl₂. Auf die Ergebnisse dieser Arbeit⁸³ und auf die thermodynamische Problematik bei der Erzeugung dieser Hochtemperaturteilchen wird im Folgenden kurz eingegangen, da die Ergebnisse die Grundlage für die späteren Kokondensationsversuche darstellen. Im Anschluss dazu werden die Erzeugung der Hochtemperaturteilchen MgX und Mg₂X₂ (neben MgX₂⁸⁴) im präparativen Maßstab (~100 mg) mit Hilfe der Kokondensationstechnik und die Optimierung der Reaktionsführung beschrieben. Am Ende dieses Abschnitts wird schließlich von vorläufigen Ergebnissen aus orientierenden Disproportionierungsversuchen und Umsetzungen der MgX-Primärlösungen (X = Cl, Br) mit der Verbindung LiN(SiMe₃)₃ berichtet.

⁸¹ N. Pushkarevskiy, S. Konchenko, H. Schnöckel: nicht veröffentlicht.

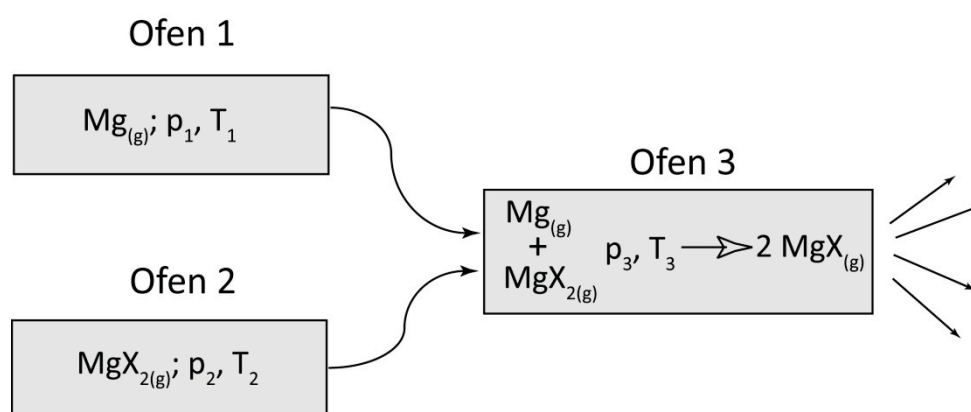
⁸² Auch aus orientierenden Umsetzungen der Magnesiummonohalogenidlösungen mit den Verbindungen MgCp*₂ und LiCp* konnten bislang keine subvalenten Produkte isoliert werden. Dagegen bildete sich schon bei Temperaturen um -30 °C Magnesiummetall, das in Form eines schwarzen Feststoffes aus der Reaktionslösung ausfiel, d. h. subvalente MgCp*-Verbindungen reagieren scheinbar auch unter sehr milden Bedingungen zu Magnesium und MgR₂.

⁸³ Die theoretischen und praktischen Arbeiten der Matrixisolation und die Aufnahme der Raman- und IR-Spektren der MgX-Spezies wurden von Dr. Ralf Köppe durchgeführt.

⁸⁴ Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte die Bildung von MgX₂ komplett verhindert werden.

2. MgX Moleküle: Eine Herausforderung an die präparative Chemie

Die Darstellung der Monohalogenide des Magnesiums stellt eine schwierige Herausforderung für den präparativ arbeitenden Chemiker dar. Schon vor 50 Jahren wurde das erste Mal von der erfolgreichen Darstellung einer Halogenidverbindung des Magnesiums mit einer Oxidationsstufe von +I berichtet. Allerdings stellte sich kurz darauf heraus, dass es sich dabei um eine Wasserstoffverbindung des Typs HMgX handelte.^[169-171] Ungefähr 10 Jahre später konnte man mit Hilfe der Matrixisolationstechnik MgF Radikale in festen Edelgasen isolieren und mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachweisen.^[49] Für die Darstellung der Erdalkalimetallfluoride wurde eine Doppelofentechnik verwendet. Dabei wird zunächst in einem Ofen bei ca. 1300 °C die Verbindung MgF_2 verdampft. Dieser Dampf aus MgF_2 -Molekülen wird in einen zweiten Ofen geleitet, der auf eine Temperatur von 2350 °C geheizt ist. Unter diesen Bedingungen dissoziieren die MgF_2 -Moleküle zu einem Molekül MgF und einem Fluoratom. Nach Abscheiden der MX -Radikale in festen Edelgasen konnten die Monofluoride des Magnesiums, Calciums und des Strontiums mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht werden.



Schema 44: Schematischer Aufbau einer Variante der „Doppelofentechnik“ zur Erzeugung des Hochtemperaturteilchens MgX .

Diese Vorgehensweise zur Erzeugung der MX -Moleküle ist jedoch für einen präparativen Zugang zu den donorstabilisierten Magnesiummonohalogenidlösungen allein wegen der hohen Temperaturen von über 2000 °C nicht praktikabel. Außerdem würden die bei der Dissoziation gebildeten Halogenatome z. B. als X_2 -Moleküle mit dem Lösemittel ausfrieren und dann mit den Monohalogeniden in Lösung zu den Dihalogeniden reagieren. Wenn man also von der salzartigen Verbindung MgX_2 ausgehen möchte, muss man das gasförmige Dihalogenid z. B. mit gasförmigem Magnesium umsetzen. Dazu wäre beispielsweise der im

Schema 44 abgebildete Versuchsaufbau geeignet: In getrennten Öfen werden jeweils Magnesium und Magnesiumdihalogenid verdampft. Die beiden Gasphasenspezies werden zusammen in einen dritten Ofen geleitet, in dem bei einer Temperatur von ca. 2300 °C die beiden Spezies zu der Verbindung MgX komproportionieren. Dieses Verfahren ist jedoch viel zu schwer zu realisieren, da z. B. die Dampfdrücke der einzelnen Komponente getrennt eingestellt werden müssen. Wie in dem Abschnitt „Apparatives“ (S. 13) beschrieben wurde, ist es am günstigsten, wenn man die Reaktion mit Hilfe einer gasförmigen Spezies steuern kann, wie z. B. durch Einleiten von Halogenwasserstoffgas. Die Reaktion von HX-Gas mit elementarem Magnesium führt jedoch nicht zu der Bildung der gewünschten Monohalogenidverbindung, da bei tiefen Temperaturen ausschließlich MgX_2 gebildet wird. Bei einer höheren Temperatur, also bei Temperaturen über 800 °C, ist der Dampfdruck des Magnesiums schon größer als 1,5 mbar, d. h. die entropiebegünstigte endotherme Bildung der MX-Spezies ($\text{Mg}_{(\text{fl})} + \text{HX}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{MgCl}_{(\text{s})} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})}$) läuft nicht ab, da Magnesium verdampft bzw. sich MgX_2 in einer exothermen Reaktion bildet.

Um dennoch zu einer praktikablen Darstellungsmethode analog zur Darstellung von Aluminiummonohalogeniden zu gelangen, dürfen neben den gasförmigen Produktspezies MX keine weiteren Verbindungen (z.B. Magnesium) in der Gasphase vorhanden sein. Das bedeutet, dass man eine Verbindung benötigt, die bei den vorherrschenden Bedingungen einen genügend geringen Mg-Dampfdruck besitzt. Die Wahl fiel schließlich auf die binäre Verbindung MgB_2 , die durch ihre besonderen supraleitenden Eigenschaften für großes Aufsehen gesorgt hatte.⁸⁵ Da der Dampfdruck von Magnesium über Magnesiumdiborid gut untersucht ist und bei 800 °C nur ca. 10^{-3} mbar beträgt, stellt MgB_2 eine gute Ausgangsverbindung für die Präparation des Hochtemperaturteilchens MgX mit Halogenwasserstoffgasen dar. Durch Einstellen der geeigneten Reaktionstemperatur können auf diese Weise Magnesiummonohalogenide im präparativen Maßstab und somit metastabile subvalente Magnesiumhalogenidlösungen erzeugt werden, die ein großes Synthesepotential in Hinsicht auf subvalente Magnesiumverbindungen haben, z. B. als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von metalloiden Magnesiumclustern dienen können.

⁸⁵ Im Gegensatz zu den Al-Legierungen, bei denen es hauptsächlich zur Bildung von AlX Molekülen kam, wird für das Borid aufgrund der thermodynamischen Präferenz zugunsten der Spezies MgX keine Bildung der Verbindung BCl_3 erwartet. Daher konnten auch mit Hilfe von verschiedenen analytischen Methoden keine Verbindungen des Bors in den Magnesiummonohalogenidlösungen nachgewiesen werden (s. u.).

EXKURS: Matrixisolation von MgCl und Mg₂Cl₂ ⁸⁶Technik:

Mit Hilfe der Matrixisolationstechnik können Verbindungen in der Gasphase zusammen mit inerten Gasen z. B. auf einem 10 K kalten Kupferblock ausgefroren werden. Da das Inertgas, das die Matrix bildet, im Allgemeinen in einem sehr großen Überschuss im Vergleich zu der zu untersuchenden Spezies zugesetzt wird, liegen diese Moleküle in der Inertgasmatrix isoliert voneinander vor. Mit dieser Technik kann man somit besonders reaktive Moleküle isolieren und untersuchen, wie z. B. die monomeren Hochtemperaturteilchen SiO ^[172, 173], AlCl ^[174, 175] und MgCl. ^[50]

Experimentelles:

Durch Überleiten von Chlorwasserstoffgas über die Verbindung MgB₂, die man auf ca. 700 °C erhitzt, erhält man die gasförmigen Moleküle MgCl, Mg₂Cl₂ und MgCl₂. Diese werden wie oben beschrieben bei 10 K mit einem Überschuss des inerten Gases (z. B. N₂, Ar) auf einem Kupferblock abgeschieden. An den auf diese Weise isolierten und stabilisierten Molekülen konnte man mit Hilfe von IR- und Raman-Spektroskopie die Spezies MgCl, Mg₂Cl₂ neben MgCl₂ anhand ihrer charakteristischen Eigenschwingungen nachweisen, die zuvor mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen ermittelt wurden bzw. aus der Literatur bekannt waren. ^[176]

IR-spektroskopische Untersuchung:

Mit Hilfe der quantenchemisch berechneten IR-Intensitäten konnte ein Verhältnis der Verbindungen MgCl₂, MgCl und (MgCl)₂ von 7 : 1 : 0,14 ermittelt werden, das gut mit den aus den thermodynamischen Daten berechneten Partialdruckverhältnissen dieser Spezies bei 830°C übereinstimmt. ^[177] Die unerwartet hohe Konzentration der Verbindung Mg₂Cl₂ ist auf die thermodynamisch begünstigende Dimerisierung von MgCl in der Matrix zurückzuführen. Eine solche Dimerisierungsreaktion ist auch z. B. bei Matrixuntersuchungen von SiO beobachtet worden. ^[172, 173]

⁸⁶ Die IR- und Raman-Spektren wurden von Dr. R. Köppe aufgenommen

Raman-spektroskopische Untersuchung:

Durch eine Resonanzverstärkung konnte man im Raman-Spektrum (Anregung: 488 nm, 514,5 nm) eine unerwartet große Bandenintensität für die Verbindung ClMg-MgCl beobachten. Aus diesem Spektrum ließ sich daher mit Hilfe der Magnesium-Magnesium-Schwingung und deren Oberschwingungen die Anharmonizitätskonstante und daraus die Dissoziationsenergie der Magnesium-Magnesium Bindung mit 197 kJ mol^{-1} ermitteln. Der aus dem Experiment erhaltene Wert für die Bindungsenergie und die Kraftkonstante der Magnesium-Magnesium-Bindung ordnen sich somit schlüssig in das Bild der Element-Element-Bindungen in dieser Reihe des PSE ein, d. h. ausgehend von einer starken σ -Bindung in Cl_2 wird diese Bindung bis zum Na_2 -Molekül deutlich geschwächt (Tabelle 10).^[178]

Tabelle 10: Kraftkonstanten und Schwingungsfrequenzen von Einfachbindungen innerhalb der 3. Periode des PSE.^[176]

	Na-Na [Na ₂]	Mg-Mg [Mg ₂ Cl ₂]	Al-Al	Si-Si	P-P	S-S	Cl-Cl [Cl ₂]
f [mdyn Å ⁻¹]	0.17	0.65	1.1	1.6	2.0	2.6	3.2
v [cm ⁻¹]	159	176	373	440	460	520	557

3. Erklärungsversuch: Warum sind die Mg-Verbindungen von Green et al. gegenüber der Disproportionierung stabil?

Wie in der Einleitung dieses Abschnitts beschrieben zeichnen sich die ersten molekularen Magnesiumverbindungen $\text{Mg}_2(\text{Nacnac})_2$ (**7**) und $\text{Mg}_2(\text{Priso})_2$ (**8**)^[47] mit einer Magnesium-Magnesium-Bindung unter anderen durch ihre besondere Thermostabilität aus. Beide Verbindungen kann man auf über 150 °C erhitzen, ohne dass eine Bildung von metallischem Magnesium und der salzartigen Verbindung MgR_2 beobachtet wird. Demgegenüber beobachtet man beim Erwärmen und Auftauen von MgCl_2 in einer Edelgasmatix die Bildung von Metall und der MX_2 -Spezies. Den gleichen Sachverhalt kann man bei den Magnesiummonohalogenidlösungen beobachten (s. u.), aus denen bei thermischer Behandlung bereits unterhalb Raumtemperatur spontan metallisches Magnesium ausfällt. Um diese Disproportionierungsinstabilität im Gegensatz zum fehlenden Disproportionierungsverhalten der Verbindungen (**7**) und (**8**) zu verstehen, wurden quantenchemisch unterstützte thermodynamische Rechnungen an den Modellverbindungen Mg_2Cl_2 (**9**), Mg_2Cp_2 (**10**) und der hypothetischen chelatstabilisierten Modellverbindung Mg_2R^*_2 (**11**) ($\text{R}^* = \text{NH}_2\text{C}(\text{NMe})$) durchgeführt. Die berechneten Strukturdaten der Verbindungen (**9**), (**10**) und (**11**) stimmen mit den aus der Literatur bekannten experimentell ermittelten und berechneten Werten gut überein (Tabelle 11).^[47, 163]

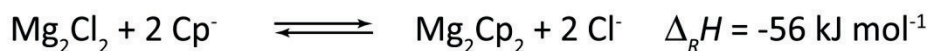
Tabelle 11: Magnesium-Magnesium-Abstände in den berechneten Verbindungen Mg_2Cl_2 (**9**), Mg_2Cp_2 (**10**) und Mg_2R^*_2 (**11**) und die experimentell ermittelten Magnesium-Magnesium-Abstände in den Verbindungen $\text{Mg}_2(\text{Nacnac})_2$ (**7**) und $\text{Mg}_2(\text{Priso})_2$ (**8**).

	Mg_2Cl_2 (9) (ber.) ^[50]	Mg_2Cp_2 (10) (ber.) [163]	Mg_2R^*_2 (11) (ber.) ^[50]	$\text{Mg}_2(\text{Nacnac})_2$ (7) (exp.) ^[47]	$\text{Mg}_2(\text{Priso})_2$ (8) (exp.) ^[47]
d(MgMg)	276,6	276,3	284,7	284,6	285,1

Die relativen Stabilitäten von (**7**), (**8**) und (**11**) lassen sich besonders durch die folgenden berechneten Reaktionen verdeutlichen, d.h. die Modellverbindung (**11**) ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zu $\text{Mg}_2(\text{Nacnac})_2$ und $\text{Mg}_2(\text{Priso})_2$ besonders stabil:

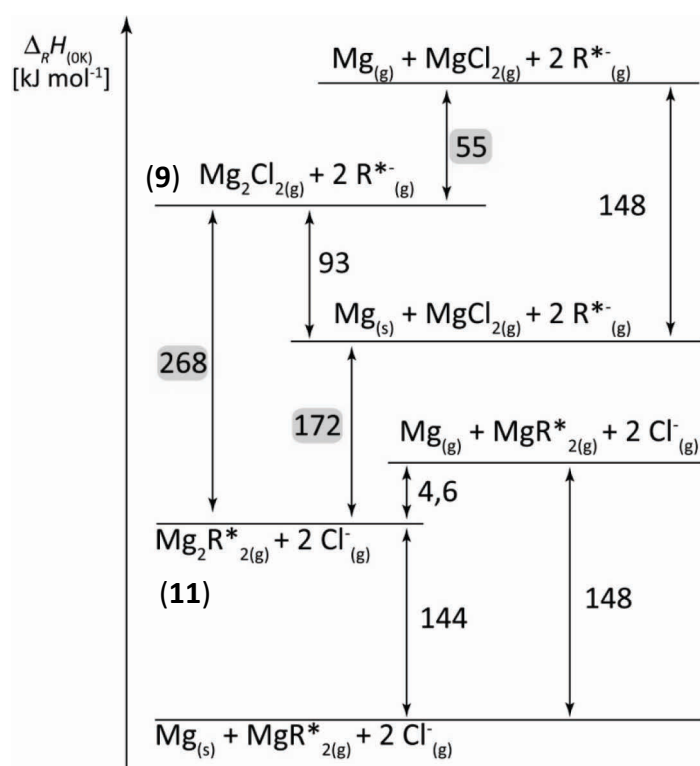


Gleichung 14



Gleichung 15

Für die Disproportionierung von **(9)**, **(10)** und **(11)** zu gasförmigem Magnesium und der MgCl_2 - bzw. MgCp_2 - / MgR^*_{2} -Verbindung kann man folgende Energiebeträge berechnen: +55, 52 und 4.6 kJ mol^{-1} .⁸⁷ Da die Verdampfungsenthalpie für festes Magnesium nur 148 kJ mol^{-1} beträgt^[155], sollten nach den o. g. Befunden alle Magnesiumverbindungen des Typs $(\text{MgR})_2$ in einer exothermen Disproportionierungsreaktion zu festem Magnesium und den jeweiligen MgX_2 -Verbindungen reagieren (siehe z. B. Schema 45: -93, -96, und -144 kJ mol^{-1}).



Schema 45: Diagramm mit ausgewählten Enthalpiewerten $\Delta_R H_{(0K)}$ für die Substitution des Chlorids durch den Modellliganden R^* ($= (\text{H}_2\text{N})\text{C}(\text{NMe})_2$) und die energetischen Beziehungen der Modellverbindungen zueinander.

Demgegenüber ist für Mg_2R^*_2 **(11)** (in Analogie zu den Befunden für z.B. $\text{Mg}_2(\text{Nacnac})_2$ **(3)**) eine durch den Chelateffekt bedingte kinetische Hemmung für die Disproportionierung zu erwarten. Offensichtlich ist diese kinetische Stabilisierung durch den Klammereffekt deutlich größer als die nach den Rechnungen zu erwartende thermodynamische Bevorzugung der

⁸⁷ Zu den Energiewerten aus den DFT-Rechnungen wird die Nullpunktsschwingungsenergie addiert. Somit erhält man die Enthalpiewerte der entsprechenden Verbindung bei 0 K. Im Fall der Disproportionierungsreaktion muss, um in die kondensierte Phase zu gelangen, nur die Verdampfungswärme des Magnesiums von den Enthalpiewerten aus den DFT-Rechnungen abgezogen werden.

Disproportionierung und als der große Magnesium-Magnesium-Abstand für die Modellverbindung Mg_2R_2^* (**11**) (im Vergleich zu Mg_2Cl_2 und Mg_2Cp_2) erwarten lassen. Da die Stabilisierung von Mg_2Cl_2 -Molekülen durch lewisbasiische Donoren wie z. B. Ammoniak in der hypothetischen Verbindung $\text{Mg}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ nach Rechnungen den Verhältnissen von Mg_2R_2 ($\text{R} = \text{Nacnac}$, Priso und R^*) sehr ähnlich ist, sollte auch eine donorstabilisierte Mg_2X_2 Verbindung in Lösung disproportionierungsinert sein. Diese Erwartungen werden jedoch, wie später in diesem Kapitel gezeigt wird, nach orientierenden Disproportionierungsversuchen der Magnesiummonohalogenidlösungen nicht erfüllt. Die große Inertheit der Verbindungen $\text{Mg}_2(\text{Nacnac})_2$ und $\text{Mg}_2(\text{Priso})_2$ gegenüber der Disproportionierung ist also überwiegend auf die feste Klammerbindung zurückzuführen, die nur bei sehr hoher thermischer Belastung zum Bruch der Magnesium-Ligand-Bindung führt. Diese Überlegung zur besonderen Stabilität z. B. der $\text{Mg}_2(\text{Nacnac})_2$ -Spezies, die sich sogar aus festem Magnesium und gelösten MgCl_2 -Molekülen in Anwesenheit eines chelatisierenden Liganden R^* mit -172 kJ mol^{-1} exotherm bilden sollte (Schema 45)⁸⁸, wird auch durch die Disproportionierungsstabilität chelatstabilisierter AlX- und ähnlicher GaX-Verbindungen^[55, 179-183] bestätigt, bei denen ein Zugang zu metallreichen Verbindungen, das heißt z. B. zu metalloiden M_nR_m -Clusterverbindungen ($n > m$), bisher nicht beobachtet wurde. Um also in den Bereich metalloider Magnesiumcluster vorzustoßen und damit einen potentiellen Zugang zu magnesiumreichen Verbindungen zu erschließen, erscheint die Synthese von nicht chelatstabilisierten, labilen Spezies wie z. B. Mg_2Cp^*_2 unabdingbar.

⁸⁸ Sogar die Bildung von Verbindung $\text{BrMg-MgBr} \cdot 2 \text{NR}_3$, die eine Metall-Metall-Bindung aufweist, aus Magnesium und der Verbindung $\text{Mg}_2\text{Br}_4(\text{NEt}_3)_2$ (**27**) ist nach DFT-Rechnungen für die Modellreaktion: $\text{Mg}_2\text{Br}_4(\text{NMe}_3)_2(\text{g}) + \text{Mg}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Br}(\text{NMe}_3)\text{Mg-Mg}(\text{NMe}_3)\text{Br}(\text{g}) + \text{MgBr}_2(\text{s})$ nur leicht endotherm. ($\Delta_r H_{298} = 4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; BP86/def2-TZVPP)

4. Ergebnis und Diskussion

4.1. Darstellung von Magnesiummonohalogenidlösungen

Um für die Synthese von Magnesiummonohalogenidlösungen nicht auf die oben beschriebene Doppelfofentechnik zurückgreifen zu müssen, wurde der Reaktor (s. „Apparatives“ S. 13) mit Magnesiumdiborid gefüllt und in die Kokondensationsapparatur analog zu den beschriebenen Versuchen für die Monohalogenidlösungen des Aluminiums und Galliums eingebaut. Die Reinheit des eingesetzten Magnesiumdiborids wurde vor der Reaktion mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Nach dem Kokondensationsversuch wurde von dem im Reaktor verbliebenen dunkelbraunen bis schwarzen Pulver ein weiteres Pulverdiffraktogramm aufgenommen und mit dem der reinen Verbindung MgB_2 verglichen. Neben einem hohen amorphen Anteil der Probe waren jetzt die Reflexe für zwei andere kristalline binäre Verbindungen zu erkennen. Das Reflexbild konnte eindeutig den beiden Verbindungen MgB_4 und MgO zugewiesen werden. Die Verbindung MgB_4 kann auch aus der MgB_2 -Spezies durch Erhitzen oberhalb der Zersetzungstemperatur ($800^\circ C$) im Vakuum erhalten werden. Unter diesen Bedingungen kann man solange durch Überleiten von HCl -Gas die $MgCl$ -Spezies erhalten, bis in dem Reaktor nur noch die Verbindung MgB_7 vorliegt, die unter den vorherrschenden Bedingungen nicht mehr mit HCl -Gas reagiert.

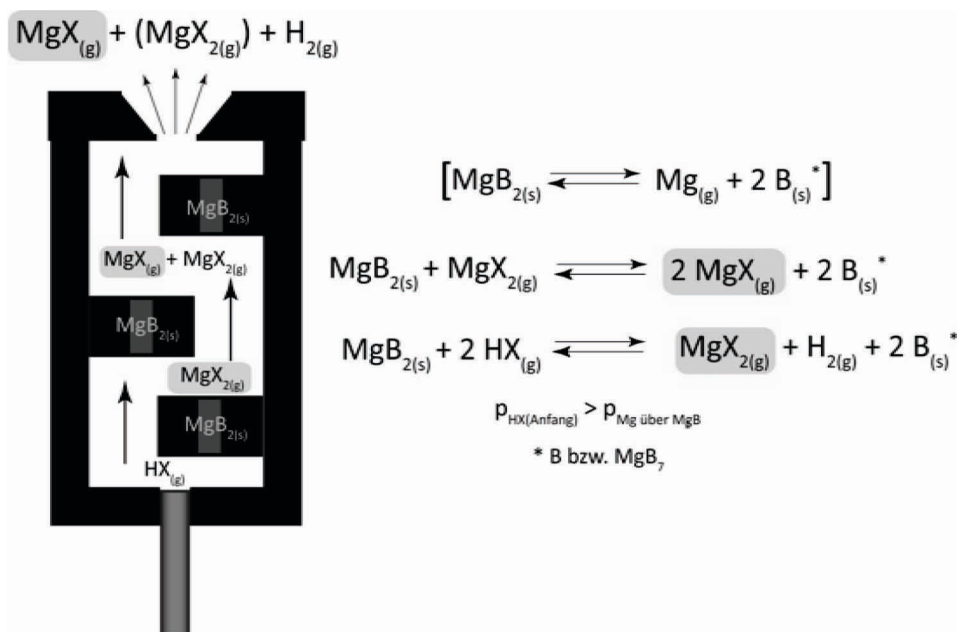


Abbildung 42: Schematischer Aufbau des Reaktors für die MgX -Herstellung und die bei ca. $750^\circ C$ relevanten Reaktionsgleichgewichte bei Überleiten von Halogenwasserstoffgas über MgB_2 .

Während der Reaktion mit Halogenwasserstoffgas unterhalb der Zersetzungstemperatur verarmt also Magnesiumdiborid an Magnesium, da sich Magnesiumhalogenide leicht verdampfen lassen. Die andere binäre Verbindung (MgO) entsteht während der Ausheizphase des Reaktors. Dabei wird der mit dem MgB₂-Pulver gefüllte Graphitreaktor über eine Stunde lang langsam auf ca. 500 °C erhitzt. Das im Graphit eingelagerte Wasser wird dabei aus dem Reaktor entfernt und reagiert auf dem Weg aus dem System mit einem Teil des Magnesiumborids zu Magnesiumoxid, dabei entsteht Wasserstoff und der Druck in der Anlage steigt kurzzeitig an. Das Oxid verbleibt wegen seiner geringen Flüchtigkeit während der gesamten Reaktion im Reaktor und steht für keine weitere Reaktion mehr zur Verfügung. Der weitere Ablauf der Reaktion ist schon eingangs beschrieben worden (s. „Apparatives“). Die Vorgehensweise unterscheidet sich nicht wesentlich von der für die Darstellung von Aluminiummonohalogenidlösungen. Allerdings muss man auf verschiedene Besonderheiten des Systems Rücksicht nehmen:

1. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von nur ca. 750 °C durchgeführt, da sich oberhalb 800 °C die Verbindung MgB₂ unter Magnesiumabgabe in die Spezies MgB₄ umwandelt.
2. Die Einlassrate für das HX-Gas muss wesentlich niedriger eingestellt werden (0,1 mmol min⁻¹) als z. B. bei der Darstellung der Aluminiummonohalogenide (0,3 mmol min⁻¹). Eine größere Rate würde das Gleichgewicht auf die Seite der MgX₂-Spezies verschieben.

Wie sich nach zahlreichen Versuchen zeigte, ist ein Lösemittelgemisch aus Toluol und Tri-*n*-Propylamin als Kokondensat am besten dazu geeignet, die metastabilen Lösungen der Magnesiummonohalogenide zu stabilisieren. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen und des Lösemittelgemischs konnten so Magnesiummonohalogenidlösungen erhalten werden, in denen man ein Verhältnis für Magnesium zu Halogenid von 1:1 mit Hilfe von einer volumetrischen Titration ermitteln konnte (Mg: EDTA-Lösung (0,1 M), Indikator: INDRANAL Puffertablette; Cl/Br: AgNO₃ Lösung (0,1 M), potentiometrische Fällungstitration).

In Analogie zu den ausführlich diskutierten Stabilitäten der Gallium- und Aluminiummonohalogenidlösungen ^[184] gibt es eine Korrelation zwischen der Disproportionierungstabilität von MgX-Lösungen, der als Donorkomponente eingesetzten Lewisbase und dem verwendeten Halogenid. Dieser Aspekt wird im Folgenden beschrieben.

4.2. Einfluss des eingesetzten Donorlösemittel und des Halogenids auf die Stabilität und Reaktivität einer metastabilen Magnesiummonohalogenidlösung

Wie im Fall der Monohalogenidlösungen des Aluminiums und des Galliums hat das eingesetzte Donorlösemittel einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität der metastabilen Magnesiummonohalogenidlösung. Im Fall der Elemente Aluminium und Gallium ist die Stabilität der Monohalogenidlösung im lewisbasischen Donorlösemittel Triethylamin am größten. Diese Lösungen kann man ohne Bildung von festem Metall bis auf 100 °C erhitzen. Außerdem lassen sich kristalline Monohalogenidverbindungen $Al_4X_4(NEt_3)_4$ ($X = Br, I$) aus diesen Primärlösungen isolieren.^[29, 90] Die Stabilität der Lösung nimmt merklich ab, wenn THF oder Diethylether als lewisbasische Donorkomponente verwendet wird. Während eine Lösung aus Aluminiummonohalogenid in einem Lösemittelgemisch aus Toluol und THF bei -60 °C noch ohne Bildung von festem Aluminium gelagert werden kann, setzt bei einer Lösung mit Diethylether als Donorkomponente bei dieser Temperatur schon langsam die Disproportionierungsreaktion zum Al-Metall und der Verbindung $AlCl_3$ ein.

Die Magnesiumhalogenidlösungen zeigen ein ähnliches Verhalten. Während die Lösungen mit THF als Donorkomponente nur ein bis zwei Tage ihre dunkelbraune bis schwarze Farbe behalten und es schon innerhalb der ersten Stunde bei -80 °C zur Bildung von metallischem Magnesium und der Verbindung MgX_2 kommt (s. u.), sind die Lösungen aus Magnesiummonobromid in einem Lösemittelgemisch aus Toluol und einem Amin als lewisbasischer Donorkomponente z. B. Triethylamin fast eine Woche bei -80 °C haltbar. Noch besser geeignet ist Tri-*n*-Propylamin, da man mit dieser Donorkomponente innerhalb einer Woche bei -80 °C keine Bildung von Metall beobachtet. Zudem ist die Löslichkeit der Magnesiummonohalogenide in Toluol/Amin-Gemischen (3:1) deutlich besser als in analogen Toluol/Ether-Mischungen. Deshalb beobachtet man im Fall von THF als Donorkomponente nach der Reaktion immer einen schwarzen Rückstand an der Glockeninnenwand. Sogar bei relativ großem Ethergehalt (1:3) ist die Löslichkeit nur mäßig. Demgegenüber lassen sich mit homogenen Lösungsmittelgemischen aus Triethylamin und Toluol sowohl bei einem 1:2 Verhältnis als auch aus einer Tri-*n*-Propylamin- und Toluol-Mischung (Verhältnis 1:20) Magnesiummonohalogenidlösungen ohne Bildung eines festen Rückstands in der Glocke erhalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Stabilität der Magnesiummonohalogenidlösungen wie auch die Monohalogenidlösungen der Elemente Aluminium und Gallium insgesamt mit Aminen als Donorkomponente am stabilsten sind. Allerdings sind ausnahmslos alle Magnesiummonohalogenidlösungen wesentlich temperaturlabiler als die Monohalogenidlösungen des Aluminiums und des Galliums, d. h. z. T. reagieren sie sogar schon bei sehr niedrigen Temperaturen ($< -60\text{ °C}$) unter Disproportionierung.

Überraschenderweise wird für die unterschiedlichen Magnesiumhalogenide ein anderer Trend als für Aluminium und Gallium beobachtet. So nimmt die Temperaturempfindlichkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion der entsprechenden Monohalogenidlösungen ($M = \text{Al, Ga}$) von Iod nach Chlor zu. Im Fall der subvalenten Magnesiumhalogenide zeigten die frisch hergestellten Magnesiummonohalogenidlösungen, dass die Monochloridlösungen wesentlich stabiler sind als die Monobromidlösungen. So wird beim Auftauen der Lösung (ca. -80 °C) nach einer Kokondensationsreaktion für die Monobromide immer ein leichter Spiegel aus Magnesiummetall an der Innenwand des Auffanggefäßes beobachtet. Dagegen sind Magnesiummonochloridlösungen bei -80 °C sogar noch nach ein bis zwei Tagen gegenüber der Disproportionierung stabil.

4.3.ESR-spektroskopische Untersuchungen an Magnesiummonobromidlösungen

Da Mg^{+1} -Spezies ein ungepaartes Elektron besitzen, sollten die entsprechenden Verbindungen des Typs MgR ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) paramagnetisch sein, also ein permanentes magnetisches Moment aufweisen. Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR; englisch: EPR = **E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance) können solche elektronischen Zustände nachgewiesen werden. Die Methode ist sowohl für den qualitativen als auch für den quantitativen Nachweis von ungepaarten Elektronen geeignet. Für die Messung wird die Probe in ein homogenes Magnetfeld gebracht, und anschließend wird die resonante Mikrowellenabsorption gemessen.

Durch das Einbringen einer Probe mit einem permanenten magnetischen Moment in ein Magnetfeld wird die Entartung des Energiezustandes aufgehoben. Es kommt zu einer sogenannten Zeemann-Aufspaltung (auch Zeemann-Effekt). Im Fall des ungepaarten Elektrons entspricht die Aufspaltung des Energieniveaus bei einem Magnetfeld von 0,34 T etwa 9,5 GHz, also einer Wellenlänge von 3 cm (Mikrowellenbereich).⁸⁹ Da es normalerweise einfacher ist, das Magnetfeld eines Elektromagneten zu variieren als die Frequenz eines Mikrowellengenerators (z. B. Klystron), wird die Messung im Allgemeinen in einem variablen Magnetfeld mit Mikrowellen konstanter Frequenz durchgeführt. Wie in der NMR-Spektroskopie hat auch hier die chemische Umgebung einen Einfluss auf die Resonanzabsorption des ungepaarten Elektrons. Da sich z. B. ein ungepaartes Elektron in einem s-Orbital viel näher am Kern befindet, kann dieses wesentlich besser mit dem entsprechenden Atomkern koppeln als ein ungepaartes Elektron in einem p- oder d-Orbital. Daher kann man mit Hilfe der ESR-Spektroskopie die Orbitalbesetzung in den zu untersuchenden Verbindungen aufklären und so Rückschlüsse auf die chemische Umgebung des ungepaarten Elektrons ziehen.

Für das Element Magnesium existieren drei Isotope mit der natürlichen Häufigkeit von 78,99% (^{24}Mg), 10% (^{25}Mg) und 11,01% (^{26}Mg). Das Isotop ^{25}Mg ist als einziges mit einem Kernspin von 5/2 kernresonanzaktiv. Für einen Quadrupolkern und ein ungepaartes Elektron im 3s-Orbital in einer MgX -Verbindung ($[\text{Ne}]3s^1$) wird eine Hyperfeinkopplung mit sechs äquidistanten Linien im Spektrum erwartet (Linienzahl = $2I+1$).

⁸⁹ ESR-Spektrometer arbeiten im Allgemeinen mit Magnetfeldern zwischen 0,3 und selten größer als 1 T. Dagegen arbeiten NMR-Spektrometer normalerweise erst ab einer Feldstärke von 1,41 T bis z.B. 11,75 T (Protonenresonanz 500 MHz) und sogar bei noch höheren Feldstärken.^[185]

B. Ergebnis und Diskussion

Es wurden daher mit frisch hergestellten MgX-Lösungen folgende Versuche durchgeführt: Nach einem Kokondensationsversuch wurden zwei Proben für die ESR-spektroskopische Untersuchung vorbereitet. Die erste Probe wurde direkt aus der frisch erzeugten Magnesiummonobromidlösung entnommen und in ein ESR-Röhrchen gefüllt, das sofort auf -196 °C gekühlt wurde. Unter Ölpumpenvakuum wurde das Proberöhrchen abgeschmolzen und bei -196 °C bis zur Durchführung der Messung gelagert. Für die zweite Probe wurden 20 ml der frisch hergestellten Magnesiummonobromidlösung (0,09 M) bei -78 °C zu einer Suspension aus 350 mg (2,1 mmol) der Verbindung $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in 10 ml Toluol gegeben. Nach einer Nacht bei -78 °C wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die dunkelbraune Lösung von dem ausgefallenen dunkelgrauen Rückstand abgetrennt. Ein kleiner Teil (ca. 0,5 ml) der Lösung wurde ebenfalls in ein ESR-Röhrchen überführt, und genauso wie die erste Probe unter Ölpumpenvakuum abgeschmolzen und bei -196 °C gelagert.

Ergebnis der ESR-spektroskopischen Untersuchung:

Beide Proben wurden einmal bei 150 K im festen Lösemittel (Gemisch: Toluol mit Triethylamin) und einmal bei 200 K (flüssiges Lösemittel) gemessen. Die Spektren zeigen sowohl bei 150 K als auch bei 200 K die gleichen Signale auch wenn die Signale bei einer Temperatur von 200 K etwas schärfer erscheinen. Aus allen vier Messungen erhielt man ein eindeutiges Signal bei einem Feld von 3330 G mit einem g-Faktor im Bereich des freien Elektrons ($g_e = 2,002319$). Die Probe mit der Stammlösung zeigt ein deutlich breiteres Signal als die MgBr-Probe, die mit der Verbindung $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ umgesetzt wurde. Der Grund für das breite Signal in der MgBr-Probe dürfte auf die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Bromatom ($I = \frac{1}{2}$), das an das Magnesium gebunden ist, zurückzuführen sein. In der zweiten Probe ist das Bromatom durch $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ substituiert. Da das Stickstoffisotop ^{15}N mit dem Kernspin $\frac{1}{2}$ nur eine geringe Häufigkeit von 0,366% aufweist, ist für eine vorliegende $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Spezies eine Kopplung des Elektrons mit einem direkt an das Mg-Atom gebundenen Atom in Übereinstimmung mit dem Experiment nicht beobachtbar.

In Analogie zu den ESR-spektroskopischen Untersuchungen an den in festen Edelgasmatrizen isolierten monomeren MgF-Molekülen wird in beiden Proben (MgBr und $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) keine Hyperfeinaufspaltung durch Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Magnesiumkern beobachtet. Auch in diesem Fall ist der Grund die zu geringe Häufigkeit des

NMR-aktiven ^{25}Mg -Kerns. Wie zu erwarten war, liegen die g -Faktoren der beiden untersuchten Proben genau wie im Fall der Erdalkalifluoridradikale (Mg, Ca, Sr) nahe dem Wert eines freien Elektrons, d. h. der Wert entspricht dem eines Elektrons in einem Orbital mit s -Charakter.

Durch die ESR-Spektroskopie konnte also eindeutig gezeigt werden, dass mit Hilfe der Kokondensationstechnik $\text{Mg}^{\text{+I}}$ -Spezies in Lösung erhalten werden können. Für andere Metallatome wie z. B. Eisen (z. B. aus der Edeltstahlglocke der Kokondensationsapparatur oder den verwendeten Edeltstahlkanülen) würde man Signale mit einer charakteristischen Hyperfeinaufspaltung und einem charakteristischen g -Faktor beobachten.⁹⁰ Es kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich in den Lösungen um monomere donorstabilisierte MgBr -Moleküle handelt oder ob sich schon bei Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ oligomere Verbindungen mit ungerader Metallatomzahl des Typs $(\text{MgX})_n$ ($n = 3, 5, \dots$) gebildet haben. Im Fall der Probe aus der Umsetzung der Magnesiummonohalogenidlösung mit der Verbindung $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ erscheint das Vorliegen von oligomeren $(\text{MgR})_n$ Clustern ($n = 3, 5, \dots$) plausibel, da die Lösung zwischenzeitlich auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Dass bei diesem Vorgang bereits eine Disproportionierungsreaktion stattgefunden hat, zeigt die Bildung von wenig metallischem Magnesium. Es ist also denkbar, dass in der dunkelbraunen Lösung neben den oxidierten Spezies MgR_2 , die nicht im ESR-Spektrum zu sehen sind, auch Zwischenprodukte mit ungepaarten Elektronen und einer Oxidationsstufe von $< +\text{II}$ enthalten sind, d. h. Verbindungen, die Intermediate auf dem Weg zum Metall darstellen (z. B. metalloide Cluster).

⁹⁰ Für Übergangsmetalle können g -Faktoren zwischen 0 und 4 beobachtet werden.

5. Magnesiumhalogenidverbindungen aus MgX-Stammlösungen

5.1. $MgBr_2(THF)_3$ (25) und $MgBr_2(THF)_4$ (26)

Aus den Lösungen der ersten orientierenden Kokondensationsversuche ließen sich in dem Auffanggefäß bei -78 °C – kurz nachdem die Lösung aus der Kokondensationsapparatur ausgeflossen war – farblose Kristalle und ein schwarzer amorpher Feststoff isolieren.⁹¹ Bei den Kristallen, die keine sonderliche Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff zeigten, handelte es sich um die beiden in der Literatur beschriebenen molekularen Verbindungen $MgBr_2(THF)_3$ (25)^[186] (Abbildung 43a) und $MgBr_2(THF)_4$ (26) (Abbildung 43b).^[187, 188]

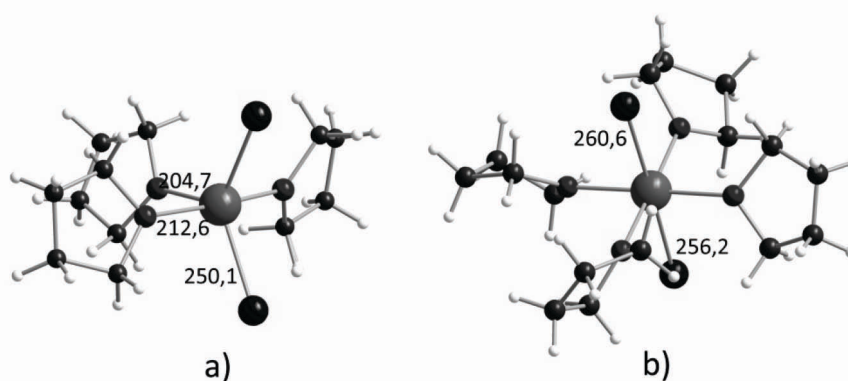


Abbildung 43 Strukturen der molekularen Verbindungen im Kristall a) $MgBr_2(THF)_3$ (25) und $MgBr_2(THF)_4$ (26). Abstände sind in [pm] angegeben.

Der Magnesium-Halogen-Abstand vergrößert sich mit steigender Koordinationszahl durch die THF-Moleküle am Magnesiumatom von 250,1 pm in Verbindung (25) auf 256,2 bzw. 260,6 pm in der Verbindung (26). Das gleiche Verhalten wird auch bei den Aluminiumhalogeniden beobachtet. Dabei vergrößert sich auch der Br-Mg-Br-Bindungswinkel von $126,18^\circ$ auf $178,37^\circ$. Neben den Halogenidverbindungen und dem feinverteilten Magnesiumpulver ließen sich keine weiteren Verbindungen isolieren. Außerdem fielen alle Nachweise für Bor bzw. Borverbindungen negativ aus.⁹²

⁹¹ Die Lösung war nach Absetzen der schwarzen Schwebstoffe leicht braun gefärbt und entfärbte sich innerhalb weniger Tage. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte die Zusammensetzung des schwarzen Rückstandes ermittelt werden. Es handelte sich hierbei um feinverteiltes Magnesium mit Verunreinigungen von Magnesiumdibromid.

⁹² Es konnten keine Signale im $^{10/11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von der in D_2O hydrolysierten Magnesiummonobromidlösung erhalten werden. Auch der qualitative Nachweis für Bor als Borsäuremethylester fiel negativ aus. Mit Hilfe der FT-ICR-Massenspektroskopie konnten ebenfalls keine Verbindungen nachgewiesen werden, die das Element Bor enthalten.

5.2. Die Verbindung $Mg_2Br_4(NEt_3)_2$ (**27**)

Um eine Lösung mit höherer Stabilität gegenüber der Disproportionierungsreaktion zu Magnesiummetall und der Mg^{+II} -Verbindung zu erhalten, wurden Kokondensationsversuche mit verschiedenen Lösemittelgemischen durchgeführt. Unter anderem wurde auch ein Lösemittelgemisch aus Toluol und Triethylamin (Verhältnis 3:1) eingesetzt, das sich schon in der Chemie der Aluminiummonohalogenidlösungen bewährt hatte. Man erhält auf diese Weise eine deutlich stabilere Magnesiummonobromidlösung als z. B. die Lösungen mit THF als lewisbasischer Donorkomponente.⁹³ Außerdem findet man mit Triethylamin als Donorkomponente nach der Reaktion eine deutlich geringere Menge des schwarzen Rückstands an der Innenwand der Glocke, was auf eine deutlich bessere Löslichkeit des Magnesiummonobromids in diesem Lösemittelgemisch schließen lässt. Ähnlich wie im Fall der oben beschriebenen Versuche mit THF als Donorlösemittel konnte man auch aus diesem System nach wenigen Stunden neben einem schwarzen Feststoff farblose Kristalle aus der $MgBr$ -Stammlösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Bei dem schwarzen Feststoff handelt es sich um fein verteiltes Magnesium (s. o.). Dagegen sind die farblosen Kristalle der in der Literatur bisher nicht beschriebenen Verbindung $Mg_2Br_4(NEt_3)_2$ (**27**) (Abbildung 44a) zuzuordnen. Nach unserer Kenntnis gibt es bislang kein Beispiel für derartige dimere $Mg_2Br_4 \cdot 2$ D-Einheiten, die durch eine Röntgenstrukturanalyse dokumentiert worden sind. Verbindung (**27**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekülfragment, also einer $MgBr_2(NEt_3)$ -Einheit.

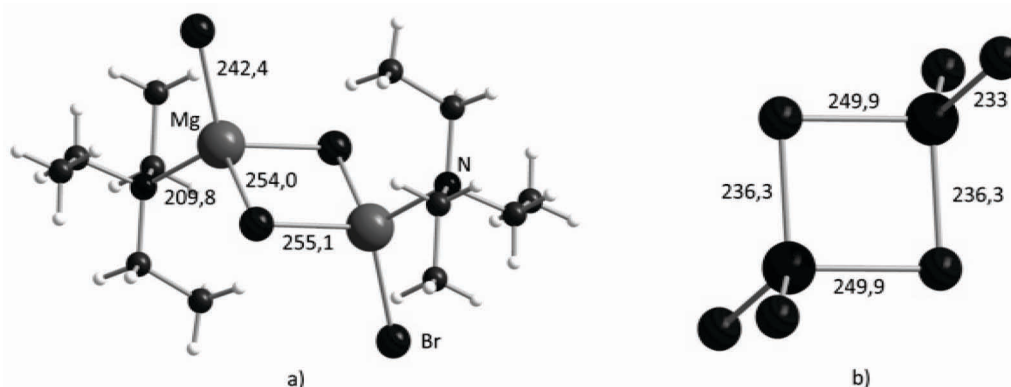


Abbildung 44: a) Struktur der Verbindung $Mg_2Br_4(NEt_3)_2$ (**27**) im Kristall. b) Struktur der Verbindung Al_2Br_6 im Kristall.^[189] Abstände sind in [pm] angegeben.

⁹³ Dieser Befund trifft für alle bisher untersuchten Mischungsverhältnisse von Toluol und THF zu.

Verbindung **(27)** ist isostrukturell und isoelektronisch zu molekularem Al_2Br_6 und vergleichbar mit den teilweise substituierten Aluminiumalkylverbindungen $\text{Br}_2\text{Al}_2(\mu\text{-R}')_2\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{R}' = \text{C}\equiv\text{CtBu}$).^[190] Die Aluminium-Halogenid-Abstände sind jedoch etwas kürzer als die Mg-Br-Abstände und liegen in einem Bereich zwischen 228 und 235 pm für die terminal gebundenen und im Bereich von 235 und 249 pm für die verbrückend gebundenen Bromatome. Auf Grund des größeren Ionenradius der Mg^{2+} -Ionen im Vergleich zu Al^{3+} -Ionen sind die Abstandsvariationen plausibel. Der Abstand für das terminal gebundene Bromatom liegt mit 254,0 pm zwischen den experimentell ermittelten Magnesium-Brom-Abständen in den oben genannten Magnesiumbromidverbindungen **(25)** und **(26)** mit THF als Donorkomponente. Die längeren Magnesium-Brom-Abstände (255,1 pm) in der Brücke sind vergleichbar mit den in der Literatur beschriebenen Abständen (256,7 pm) in der Grignard-Verbindung $\text{Et}_2\text{Mg}_2\text{Br}_2(\text{NEt}_3)_2$.^[191] Die Magnesium-Brom-Bindung in Verbindung **(27)** stellt mit 242,4 pm den kürzesten Mg-Br-Abstand in den vier beschriebenen Magnesiumverbindungen dar. Die beiden längeren Abstände weisen also auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und die kurzen auf kovalentere Magnesium-Brom-Bindungen hin. Die Br-Mg-Br Winkel sind mit $110,4^\circ$ bzw. $112,5^\circ$ nahe am Tetraederwinkel. Der Stickstoff-Magnesium-Abstand liegt mit 209,8 pm im erwarteten Bereich für einen Amindonor ist aber durch den Einfluss der Halogenidatome um 5 pm kürzer als der Stickstoff-Magnesium-Abstand in der Grignard-Verbindung $\text{Mg}_2\text{Br}_2\text{Et}_2(\text{NEt}_3)_2$. Die Winkel in dem planaren vielgliedrigen Mg_2Br_2 -Ring betragen an den Bromatomen $84,5^\circ$ und an den Magnesiumatomen entsprechend $95,5^\circ$. Sämtliche Bindungsparameter von **(27)** lassen sich im Vergleich zu denen in **(25)** und **(26)** durch die unterschiedliche Koordination an den Mg-Atomen deuten: **(27)** (Kdz 4) \rightarrow **(25)** (Kdz 5) \rightarrow **(26)** (Kdz 6).

6. Reaktionsprodukte mit MgBr-Lösungen:

Umsetzungen mit der Verbindung $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

Nach den ersten Disproportionierungsversuchen mit der metastabilen Magnesiummonohalogenidlösung wurde nach einer Möglichkeit gesucht, subvalente Verbindungen des Magnesiums abzufangen und bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Da sich im Fall der metalloiden Aluminium- und Galliumcluster der Hexamethyldisilazidligand bewährt hatte (s. „Hintergrund und Motivation“) und sogar stabile Radikale in Lösung nachgewiesen werden konnten (s. o.), wurden erste orientierende Reaktionsversuche mit diesem Ligand und Magnesiummonobromid bzw. -chloridlösungen durchgeführt. Ein Ziel war es, die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln, unter denen man kristalline subvalente Magnesiumverbindungen erhalten kann. Aus den Umsetzungen konnten bislang die folgenden Reaktionsprodukte isoliert und strukturell charakterisiert werden.

6.1. Die Verbindung $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Li}(\text{THF})$ (**28**)

Zunächst konnte die in der Literatur beschriebene Verbindung $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Li}(\text{THF})$ (**28**) nach einer Umsetzung von Magnesiummonobromid mit $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ erhalten werden: 20 ml einer frisch dargestellten Magnesiummonobromidlösung (0,09 M) wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension aus 350 mg (2,1 mmol) der Verbindung $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in 10 ml Toluol gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde ein kleiner Teil der Lösung für die oben beschriebene ESR-spektroskopische Untersuchung entnommen. Das Lösemittel wurde anschließend durch Pentan ausgetauscht und nach wenigen Tagen konnte man neben der Bildung eines Magnesiumspiegels an der Innenwand des Schlenkgefäßes einige farblose Kristalle der Verbindung $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Li}(\text{THF})$ ^[192] isolieren (Abbildung 45a). Analog zu Verbindungen $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Li}$ ^[193] und $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Li}(\text{Py})$ ^[192] in Abbildung 45b, c) hat sich in (**28**) eine MgR_3^- -Einheit gebildet.

Alle drei in Abbildung 45 gezeigten Verbindungen bilden Kontaktionenpaare. In diesen Verbindungen zeigt sich der Amidligand als ein besonders guter Elektronendonator für das Lithiumkation. Anders als im Fall der metalloiden und auch normalvalenten Aluminium- und Galliumcluster ⁹⁴ werden in diesen Magnesiumverbindungen die Lithiumkationen in die Verbindung mit eingebaut, bzw. an die Liganden koordiniert.

⁹⁴ Lithiumkationen werden hier normalerweise ausschließlich z. B. von vier THF Molekülen koordiniert und bilden separierte $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ -Einheiten.

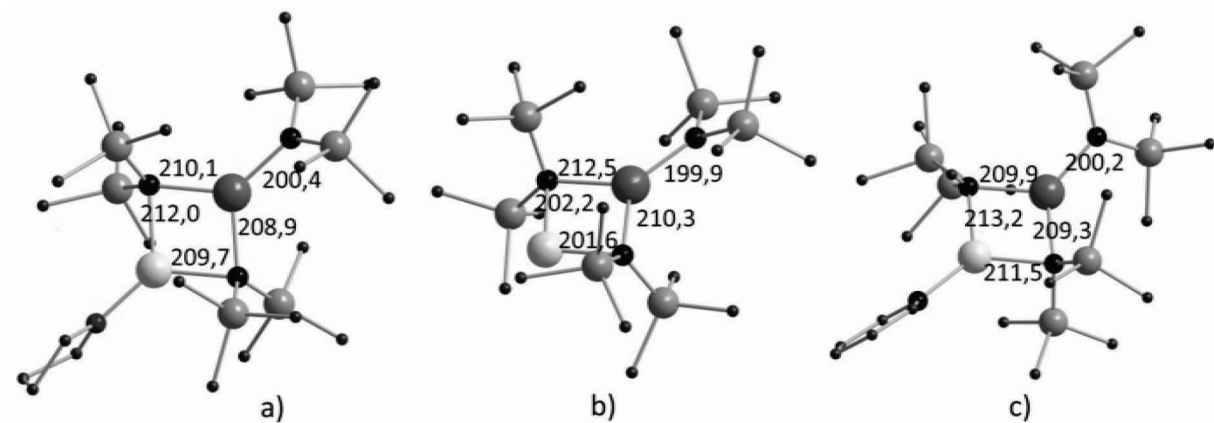


Abbildung 45: Das $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3^-$ Anion mit Li^+ als Kontaktionenpaar. Das Lithiumatom ist dabei unterschiedlich koordiniert: a) THF (**28**), b) kein zusätzlicher Donor, c) Pyridin.

Wie man in den oben gezeigten Beispielen erkennen kann, hat auch hier das Donorlösemittel einen Einfluss auf die Struktur der in Abbildung 45 dargestellten Verbindungen. Die Lithium-Stickstoff-Abstände werden deutlich kürzer (202 pm), wenn kein zusätzliches Donorlösemittelmolekül an das Lithiumatom koordiniert ist, wie z. B. THF (209 / 212 pm) oder Pyridin (211 / 213 pm). In einem späteren Abschnitt wird in der Verbindung (**31**) ein nicht koordiniertes $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3^-$ Anion beschrieben, das mit Hilfe eines weichen (sehr großen) Kations isoliert werden konnte.

6.2. $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ (29)

Die in der Literatur beschriebene Verbindung $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}_x(\text{O}_2)_y[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ ^[193] (30) kristallisiert in der gleichen Raumgruppe und mit den gleichen Strukturparametern wie die Verbindung $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ (29), die man aus einer Umsetzung der Verbindung $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit einer Magnesiummonobromidlösung und einer katalytischen Menge der Verbindung $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhält. Bereits bei tiefen Temperaturen entwickelt sich CO. Nachdem das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, erhält man eine dunkelbraune Pentanlösung. Die Lösung wurde von dem dunkelgrauen, in Pentan nicht löslichen Feststoff mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Bei Raumtemperatur kristallisieren aus dieser Lösung nach vier bis fünf Wochen farblose Kristalle.⁹⁵ Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 46a) wiedergegeben.

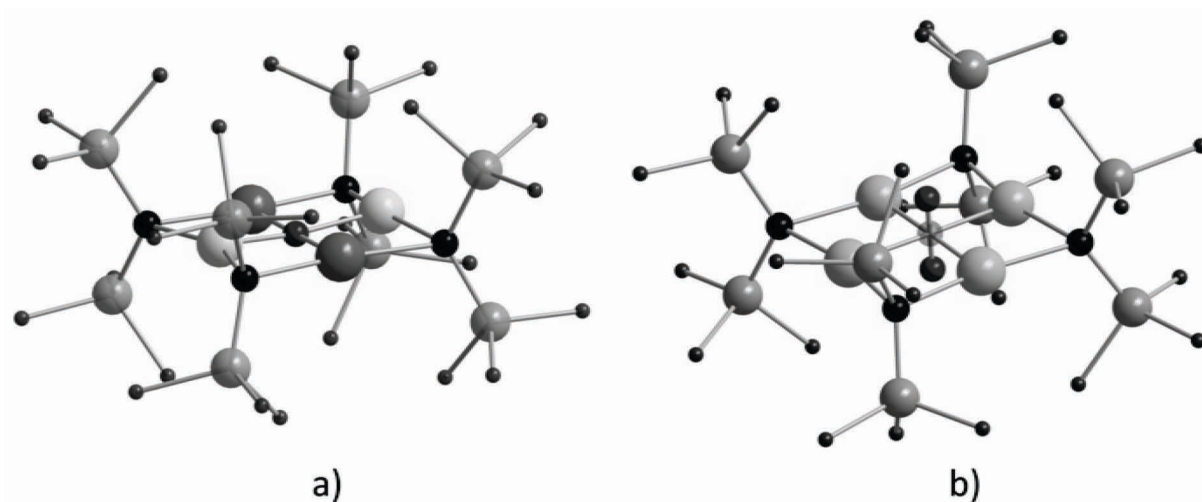


Abbildung 46 a) Verbindung $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ (29) im Kristall mit einer der möglichen Anordnungen der Lithium- und Magnesiumatome; b) Die Verbindung $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}_x(\text{O}_2)_y[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ ($x = 0,28$; $y = 0,72$) (30) im Kristall. Die Lithium- und Magnesiumatome besetzten in dieser Verbindung wie auch in (29) die gleichen Positionen und wurden mit jeweils 50% verfeinert. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] in den Verbindungen (29) und (30) im Kristall.

	(29) (exp.)	(30) (exp.) ^[193]
d(Mg-O) / d(Li-O)	188,55(3) / 185,23(3)	187,24 / 185,35
d(Mg-N) / d(Li-N)	210,79(3) / 214,13(4)	211,33 / 213,46
d(Li-Mg)	261,99(5)	263,20
d(O-O)	-	155,16

⁹⁵ Die verbleibende Lösung ist immer noch dunkelbraun. Gleichzeitig bilden sich geringe Mengen von metallischem Magnesium.

B. Ergebnis und Diskussion

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in den Verbindungen (29) und (30) im Kristall. Das mit * markierte Sauerstoffatom, ist eines der beiden Atome aus der $\mu\text{-O}_2^{2-}$ -Einheit.

	(29) (exp.)	(30) (exp.)
Mg-O-Mg	179,491(9)	178,980
Mg-N-Li	76,951(7)	76,571
Mg-O*-Li	-	134,015

Verbindung (29) kristallisiert in der Raumgruppe P2/n mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $\text{LiMgO}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ Molekülfragment.

Anders als in der von *Kennedy et al.* vorgestellten Verbindung $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}_x(\text{O}_2)_y[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ (30) ($x = 0,28$; $y = 0,72$; Abbildung 46b) kann man in der Struktur der Verbindung (29) keine Peroxogruppe finden, d. h. in Verbindung (29) ist also $x = 1$ und $y = 0$. Beiden Verbindungen gemein ist, dass die Magnesium- und Lithiumatome auf den gleichen Positionen lokalisiert sind und daher zur Strukturlösung jeweils mit 50 % verfeinert wurden.

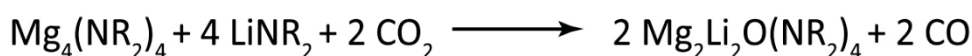
Als Quelle für den Sauerstoff in der Verbindung (30) werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Allerdings scheidet Lithiumoxid im Fall der Verbindung (29) aus. Eine Kontamination durch Luftsauerstoff (oder Feuchtigkeit) bei der Bildung von (29) kann auch ausgeschlossen werden, da in (29) keine Peroxogruppe O_2^{2-} vorhanden ist. Es erscheint daher plausibel, dass nur das mit 1% zugesetzte Mangancarbonyl als Quelle für den Sauerstoff in Verbindung (29) in Frage kommt. Daher postulieren wir folgenden Reaktionsmechanismus für die Bildung von (29):

Während die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt wird, werden CO-Moleküle durch Zersetzung von Verbindung $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ freigesetzt. Diese Annahme erscheint plausibel, da die Gasentwicklung schon bei tiefen Temperaturen einsetzt. Ein Teil des gebildeten Kohlenmonooxids reagiert nach dem Boudouard-Gleichgewicht (Gleichung 16) zu CO_2 und Kohlenstoff.⁹⁶ Die auf diese Weise gebildeten Kohlendioxid-Moleküle können nun mit MgR ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) Radikalen unter erneuter Bildung von Kohlenmonoxid und zu Verbindung (29) reagieren (s. Gleichung 17).

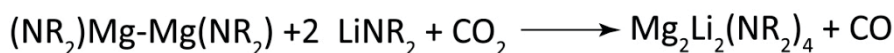
⁹⁶ Dabei dürfte die in Lösung vorhandene Spezies (z. B. nanoskalige MnMg-Cluster; vgl. 95) katalytisch wirken.



Gleichung 16

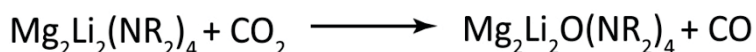


Gleichung 17



Gleichung 18

Nach DFT-Rechnungen kann sich die Modellverbindung $\text{Mg}_2\text{Li}_2\text{O}(\text{NR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{SiH}_3$) in einer mit -490 kJ mol^{-1} exothermen Reaktion bilden, indem die hypothetische Verbindung $(\text{MgNR}_2)_4$ oder $(\text{NR}_2)\text{Mg-Mg}(\text{NR}_2)$ mit den Verbindungen $\text{LiN}(\text{SiH}_3)_2$ und CO_2 nach Gleichung 17 bzw. Gleichung 18 reagiert. Sogar bei einer Reaktion von CO_2 Molekülen mit der hypothetischen Verbindung $\text{Mg}^{+1}_2\text{Li}_2(\text{N}(\text{SiH}_3)_2)_4$ (Gleichung 19) kann man die Verbindung $\text{Mg}_2\text{Li}_2\text{O}(\text{N}(\text{SiH}_3)_2)_4$ in einer exothermen Reaktion erhalten (-200 kJ mol^{-1}).



Gleichung 19

Es ist deshalb denkbar, dass sich sowohl die Modellverbindung $\text{Mg}_2\text{Li}_2(\text{NR}_2)_4$ als auch eine bislang nicht beobachtete Verbindung des Typs $(\text{MgR})_4$ primär gebildet haben. Versuche zur Klärung des Sachverhalts sind Gegenstand laufender und zukünftiger Untersuchungen. Diese Hypothese wird auch durch die Existenz der entsprechenden reinen $\text{Li}_4(\text{NR}_2)_4$ -Verbindung erhärtet, d. h. in der erwarteten Mg-substituierten Verbindung sind jeweils Li^+ - durch Mg^+ -Ionen ausgetauscht. Ein ähnliches $(\text{MR})_4$ -Strukturmotiv findet man auch bei einigen Verbindungen verschiedener Übergangsmetalle, die eine formale Oxidationsstufe von +I aufweisen: Hier seien nur folgende Verbindungen der späten Übergangsmetalle $(\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4)^{[194]}$, $(\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4)^{[194]}$ und $(\text{Au}_4[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4)^{[195]}$ genannt. Allerdings zeigen DFT-Rechnungen, dass die Bindungsverhältnisse einer entsprechenden Mg^{+1} -Verbindung auch deutliche Unterschiede zu den Übergangsmetallverbindungen aufweisen: Im Gegensatz zu den Übergangsmetallverbindungen liegen die Magnesiumatome des Mg_4 -Rings nicht in einer Ebene mit den vier Stickstoffatomen (Abbildung 47), d. h. aufgrund der

elektronischen Situation wird also eher eine verzerrte Struktur erwartet, wie sie z. B. in der donorstabilisierten Verbindung $\text{Li}_4\text{N}_4\text{Si}_4\text{C}_{22}\text{H}_{46} \cdot 2\text{THF}$ realisiert ist (Abbildung 47c).

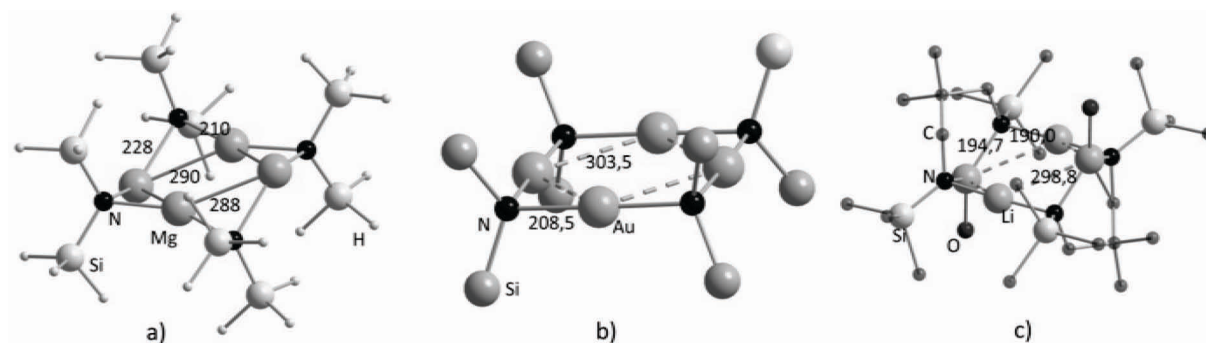


Abbildung 47: a) Die hypothetische Modellverbindung $(\text{MgN}(\text{SiH}_3)_2)_4$, b) Struktur der Verbindung $(\text{Au}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2])_4$ und c) die Struktur der Verbindung $\text{Li}_4\text{N}_4\text{Si}_4\text{C}_{22}\text{H}_{46} \cdot 2\text{THF}$ im Kristall. Abstände sind in [pm] angegeben.

Bildung und Struktur von **(29)** und der postulierte Reaktionsmechanismus für die Oxidation durch CO_2 sind eine Ermutigung, dass der eingeschlagene Weg für die Darstellung von subvalenten Mg-Verbindungen erfolgreich sein könnte.

6.3. Die Verbindung $\{(Mg[N(SiMe_3)_2]_3)\}_2 [C_6H_4(NEt_3)_2]^{2+}$ (**31**)

Aus Pentan fiel bei der o. g. Umsetzung (Bildung von **29**) einer Magnesiummonohalogenidlösung mit der Verbindung $Li[N(SiMe_3)_2]$ nach wenigen Tagen ein schwarzer amorpher Feststoff an. Dieser Rückstand konnte nicht wieder in Pentan, Toluol oder Diethylether in Lösung gebracht werden. Nur mit 1,3-Difluorbenzol konnte eine dunkelfarbene Lösung erhalten werden, deren Farbe jedoch schon nach fünf bis zehn Minuten deutlich an Intensität verlor. Das Lösemittelvolumen wurde unter vermindertem Druck reduziert, und nach zwei bis drei Tagen konnten aus der nun hellgelben Lösung Kristalle der Verbindung $\{(Mg[N(SiMe_3)_2]_3)\}_2 [C_6H_4(NEt_3)_2]^{2+}$ (**31**) erhalten werden. Verbindung (**31**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 48 wiedergegeben.

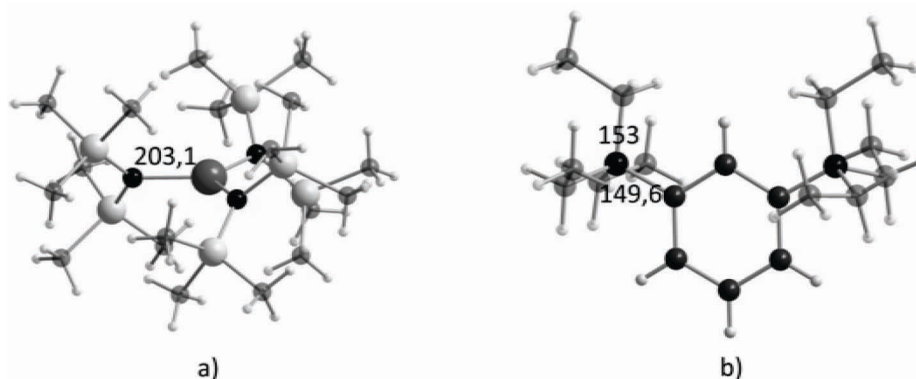


Abbildung 48: Struktur der Verbindung $\{(Mg[N(SiMe_3)_2]_3)\}_2 [C_6H_4(NEt_3)_2]^{2+}$ (**31**) im Kristall. a) Anion, b) Bis-1,3-(Triethylammonium)benzol Dikation. Abstände sind in [pm] angegeben.

Aus der Literatur sind bisher nur wenige Beispiele bekannt, in denen das Anion $[Mg(N(SiMe_3)_2)_3]^-$ „nackt“ vorliegt. Ein Beispiel ist die Verbindung mit einem $[KFe_2Cp_2(C_7H_8)_2]^+$ -Kation.^[196]

In den o. g. Verbindungen (s. „Die Verbindung $Mg[N(SiMe_3)_2]_3Li(THF)$ (**28**)“ S. 150), in denen die MgR_3^- -Einheit z. B. mit Li^+ als Kontaktionenpaar vorliegt, hat das Lithiumkation auf diejenigen Mg-N-Bindungen, an die das Lithiumion koordiniert ist, einen deutlichen Einfluss (s.o.). Demgegenüber sind in dem freien Anion alle $[N(SiMe_3)_2]^-$ -Liganden im gleichen Abstand von 203 pm an das Magnesiumatom gebunden. Folglich sind auch die N-Mg-N-Bindungswinkel in Verbindung (**31**) bei ca. 120° . Dagegen sind in den Kontaktionenpaaren, wie z. B. in Verbindung (**28**), die Bindungswinkel zwischen dem zentralen Magnesiumatom

und den zwei Amidliganden, an denen das Lithiumatom gebunden ist, deutlich kleiner als 120° : Dabei hat die Donorkomponente, die zusätzlich an das Lithiumatom gebunden ist, ebenfalls einen Einfluss auf diesen Bindungswinkel. So beobachtet man einen N-Mg-N-Bindungswinkel von 100° für die Verbindungen mit $\text{Li}^+ \cdot \text{THF}$ - und $\text{Li}^+ \cdot \text{Py}$ -Kontakten und sogar einen auf 96° gestauchten Bindungswinkel für die Verbindung $\text{LiMg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (s. „Die Verbindung $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Li}(\text{THF})$ (**28**)“ S. 150).

Alkylammoniumkationen sind im Allgemeinen sehr weiche Kationen. Daher ist es plausibel, dass es mit diesem relativ großen Dikation gelungen ist, ein weiteres freies $\{\text{Mg}[(\text{NSiMe}_3)_2]_3\}^-$ Anion zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Diammoniumbenzolkationen werden an verschiedenen Stellen in der Literatur beschrieben und sind sogar in wässrigen Lösungen bekannt. Ein Di(triethylammonium)benzoldikation war unseres Wissens bislang nicht bekannt. Das Dikation ist aus dem als Lösungsmittel eingesetzten 1,3-Difluorbenzol entstanden. Das als Lewisbase eingesetzte Donorlösemittel Triethylamin substituiert die Fluoratome am Aromaten, die mit Mg-Verbindungen stabile MgF-Verbindungen bilden. Die Reaktion wird vermutlich durch mehrere Faktoren begünstigt. Zum einen liegen im Reaktionsgemisch starke Basen wie z. B. die Verbindung $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ vor, zum anderen weisen die Wasserstoffatome in 1,3-Difluorbenzol eine deutlich größere Acidität auf als die in unsubstituiertem Benzol. Durch dirigierende Effekte wird die Substitution in 1,3-Position beobachtet. Der kürzeste Stickstoff-Kohlenstoff-Abstand ($149,6 \text{ pm}$) in dem Dikation ist der Abstand zu den aromatischen Kohlenstoffatomen. Er ist deutlich kürzer als der Abstand zu den alkylierten Kohlenstoffatomen (153 pm). Man kann in der Struktur erkennen, dass mit dem Lonepair des Stickstoffs eine kovalente Bindung zum Aromaten ausgebildet wird, und dass die positive Ladung jeweils an einem Stickstoffatom in Form eines Ammoniumkations lokalisiert ist. Die Abstände der Kohlenstoffatome im Aromaten zueinander weisen keine Besonderheiten auf. Jede Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist 138 pm lang und im erwarteten Bereich für eine aromatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Dass bei der Bildung der Kationen keine Radikale an der Reaktion beteiligt sind, konnte mit einem Kontrollexperiment nachgewiesen werden. Dabei wurde eine Mischung aus 1,3-Difluorbenzol mit einem Magnesiumorganyl (MgEt_2) und wenig Triethylamin vermischt. Anschließend wurde die Reaktionslösung direkt mit Hilfe der FT-ICR-Massenspektroskopie untersucht. In der Probe konnte man die kationischen Spezies $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NEt}_3)_2]^{2+}$ und $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NEt}_3)]^+$ nachweisen. Außerdem konnte man Signale für die Spezies

B. Ergebnis und Diskussion

$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\text{NiPr}_3]^+$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NiPr}_3]^+$ und $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NiPr}_3)_2]^{2+}$ in Spektren aus anderen Umsetzungen der Monohalogenidlösung mit $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ erhalten.

7. Fazit

In diesem Abschnitt konnte mit Hilfe von quantenchemisch unterstützten thermodynamischen Rechnungen gezeigt werden, dass die besondere Stabilität der ersten molekularen Verbindungen (**7**) und (**8**) des Typs RMg-MgR ($\text{R} = \text{Nacnac}, \text{Priso}$) hauptsächlich auf den Klammereffekt der chelatisierenden Amidliganden zurückzuführen ist. Durch die besondere Stabilität dieser Verbindungen konnten bislang keine Folgeprodukte isoliert werden. Daher war es ein Ziel dieser Arbeit, Verbindungen des Typs Mg_2Cl_2 bzw. MgCl , die bereits mit Hilfe der Matrixisolationstechnik isoliert und charakterisiert werden konnten, im präparativen Maßstab und in Form von donorstabilisierten Magnesiummonohalogenidlösung zu erzeugen. Mit Hilfe von kristallinem MgB_2 , dessen Hochtemperaturreaktion mit HX und anschließender Kokondensation der gebildeten MgX -Moleküle, konnte auf diese Weise zum ersten Mal eine metastabile Lösung aus donorstabilisierten Magnesiummonohalogeniden isoliert und MgBr -Radikale mit Hilfe der ESR-Spektroskopie in Lösung nachgewiesen werden. Außerdem ist es gelungen, die Synthese der Magnesiummonohalogenidlösungen soweit zu optimieren, dass nun kein Magnesiumdihalogenid in Lösung vorliegt und die MgX -Konzentration ausreichend groß ist, um mit diesen Lösungen eine Folgechemie zu betreiben. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass in den mit Hilfe der Kokondensationstechnik erzeugten Lösungen ausschließlich Magnesiumhalogenide in Lösung vorliegen, d. h. es konnten keine Borhalogenide nachgewiesen werden.

In orientierenden Disproportionierungsversuchen zeigte sich zusätzlich eine sehr große Disproportionierungsinstabilität zugunsten von metallischem Magnesium und der Verbindung MgX_2 . Um diese gegenüber der Disproportionierungsreaktion zu festen Mg und der Spezies MgX_2 sehr labilen Lösungen zu stabilisieren, wurde das Halogenid durch z. B. $[\text{N}(\text{SiMe}_2)_3]^-$ substituiert. Mit Hilfe von $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ konnten dunkelbraune Lösungen erhalten werden, in denen erst bei Raumtemperatur eine deutliche Disproportionierungsreaktion einsetzt (Bildung von metallischem Magnesium). Auch in diesen Reaktionslösungen ließen sich mit Hilfe von ESR-spektroskopischen Untersuchungen radikalische, also subvalente Magnesiumverbindungen nachweisen. Daneben gelang es, neben metallischem Magnesium verschiedene $\text{Mg}^{+\text{II}}$ -Verbindungen aus den bei Raumtemperatur immer noch dunkel gefärbten Lösungen zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Außerdem konnte mit Verbindung (**30**) ein Reaktionsprodukt erhalten werden, das direkt aus einer hypothetischen

Mg⁺¹-Verbindung vom Typ (MgR)₄ hervorgegangen sein könnte, d. h. die z. B. durch Umsetzen mit Mn(CO)₅Br zu der Verbindung **(30)** oxidiert wurde.

Aufgrund der Erfolge mit metastabilen Monohalogenidlösungen des Aluminiums und Galliums kann man auch an diese Magnesiummonohalogenidlösungen große Erwartungen knüpfen, da auf diese Weise die Herstellung metalloider Magnesiumcluster in greifbare Nähe gerückt ist. In zukünftigen Untersuchungen muss also ein geeignetes Ligandensystem gefunden werden, welches die subvalenten Mg-Verbindungen zwar stabilisieren kann, aber dennoch eine kontrollierte Disproportionierungsreaktion zulässt, um letztendlich bei Raumtemperatur stabile metalloide Mg-Cluster zu erhalten, die mehr Metall-Metall- als Metall-Ligand-Kontakte und zusätzlich auch „nackte“, d. h. ligandenfreie Metallatome aufweisen.

C. Zusammenfassung und Ausblick

Bisher konnten die bei der Disproportionierung von metastabilen AlX-Lösungen auftretenden Zwischenstufen auf dem Weg zum Metall mit geeigneten, meist einzähnigen Liganden als metalloide Cluster stabilisiert und isoliert werden. Durch den Einsatz der verbrückend bindenden Phosphanid- und Oxoliganden $[\text{PtBu}_2]^-$ / $[\text{OtBu}]^-$ wurden in dieser Arbeit erstmals neuartige subvalente Clusterverbindungen folgender Oxidationsstufen des Aluminiums dargestellt: Die Verbindungen mit der formalen mittleren Oxidationsstufe von +1 ($\text{K}_2[\text{AlOtBu}]_6$ (**12**); keine Disproportionierung), +1,3 (Al_8R_{14}) (**13**), +1,5 (Al_4R_6) (**14**, **15**, **16**) und +2 (Al_2R_4 (**17**, **19**, **21**); Oxidationsprodukte der Al^{+1} -Spezies) werden hinsichtlich ihrer Bedeutung während der Disproportionierungsreaktion diskutiert. Außerdem konnte anhand der molekularen Spezies $(\text{AlR}_2)_3\text{P}$ (**23**) mit dreiwertigem Aluminium gezeigt werden, dass man durch Zugabe eines Phosphanidliganden zu Aluminiummonohalogeniden einen zusätzlichen Reaktionskanal eröffnet, in dem neben der Disproportionierungsreaktion zur Volumenphase des Metalls und der formal dreiwertigen Verbindung AlX_3 auch Zwischenstufen zu den thermodynamisch begünstigten salzartigen Produkten gebildet werden, wie z. B. Aluminiumphosphid. Der Abschnitt der Aluminiumclusterverbindungen wurde folglich in der Reihenfolge steigender Oxidationsstufen des Aluminiums gegliedert:

- Mit dem $[\text{OtBu}]^-$ -Liganden wurde in dieser Arbeit erstmals eine aluminiummonohalogenidanalogue Clusterverbindung vom Typ $(\text{AlX})_n^{2-}$ ($n = 6$), wie sie bislang nur mit Hilfe der Massenspektroskopie ($n = 12$) beobachtet werden konnte, in kristalliner Form isoliert und mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen untersucht. In der Geometrie aus der vorläufigen Röntgenstrukturanalyse und in der berechneten Struktur der Verbindung $\text{K}_2[\text{AlOtBu}]_6$ kann man allerdings nicht das nach den Wade-Regeln erwartete oktaedrische Al_6 -Gerüst erkennen. Stattdessen bilden die Aluminiumatome ein verzerrtes Gerüst mit D_{3d} -Symmetrie. Obwohl bereits umfangreiche quantenchemische Rechnungen zu dieser Verbindung durchgeführt wurden, ist damit die unerwartete Bindungssituation in diesem Cluster bislang noch nicht geklärt. Für die nahe Zukunft sind daher zum Einen weitere Röntgenuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung terminiert, um einen besseren Datensatz für die Verbindung zu erhalten, und zum Anderen sind zusätzliche quantenchemische Untersuchungen an dieser Verbindung geplant.

- Anhand der Verbindung $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ (**13**) konnte gezeigt werden, wie wichtig es ist, dass sich die bei der internen Disproportionierungsreaktion entstehende formal dreiwertige Al-Spezies von dem sich gleichzeitig gebildeten Clusterkern aus Metallatomen leicht abspalten lässt, damit es zu weiteren Einschubreaktionen von AlX-Molekülen in eine Al-X-Bindung kommen kann. Unterstützt von quantenchemischen Rechnungen konnte somit in dieser Arbeit erstmals ein „Zusammenspiel“ zwischen der Substitutionsreaktion mit dem eingesetzten Liganden und der Redoxreaktion bei der Bildung von metalloiden Aluminiumclustern anhand der Verbindung $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ (**13**) untersucht und diskutiert werden.
- Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen an verschiedenen Al_4 -Modellverbindungen wurde die besondere Stabilität des Al_4H_6 -Moleküls untersucht, das bisher nur mit Hilfe der Massenspektrometrie und der Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen worden war. Die besonderen Bindungsverhältnisse von Al_4H_6 wurden auch durch die in dieser Arbeit dargestellten kristallinen Verbindungen (**14**, **15**, **16**) vom Typ $\text{Al}_4\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ ($\text{R} = \text{PtBu}_2$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 0, 1$) bestätigt, die in nahezu quantitativer Ausbeute entstehen.
- Anhand von zwei $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ -Isomeren (**17**, **19**) – einer normalvalenten Verbindung mit Butterfly-Struktur und einer biradikalischen Spezies – werden erstmals die strukturellen Konsequenzen von unterschiedlichen Spin-Spin-Wechselwirkungen bei Bindungsaufweitungen einer Al-Al- σ -Bindung in einem weiten Bereich von 258 pm bis 351 pm experimentell aufgezeigt. Weitere Verbindungen dieses Typs, z. B. mit dem Oxoliganden konnten bisher nicht beobachtet werden, obwohl sich dieser Ligand zur Stabilisierung von biradikalischen bzw. biradikaloiden Spezies eignen sollte.
- Anhand der Verbindung $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$ (**23**), die eine Zwischenstufe auf dem Weg zu Aluminiumphosphid darstellt, konnte gezeigt werden, dass diese Nebenreaktion, also eine Redoxreaktion unter Fragmentierung des Liganden, die Bildung von metalloiden Aluminiumclusterverbindungen verhindern kann. Dieser Befund und die o. g. Ergebnisse zur Spezies $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$ (**13**) waren Ausgangspunkte für quantenchemische Rechnungen zu thermodynamischen Untersuchungen, mit denen erstmals plausibel gemacht werden konnte, weshalb man mit dem $[\text{PtBu}_2]^-$ -Liganden und Galliummonohalogenidlösungen zahlreiche metalloide Cluster isolieren und strukturell charakterisieren konnte, wohingegen mit AlX-Lösungen bislang keine metalloiden Aluminiumclusterverbindungen erhältlich waren.

Inspiziert durch die Aluminiumverbindungen mit einer formalen Oxidationsstufe von +2 wurde versucht, isoelektronische Verbindungen des Magnesiums darzustellen. Nachdem vor kurzem die ersten molekularen Verbindungen des Magnesiums mit einer Mg-Mg-Bindung vorgestellt worden waren und nachdem man mit Hilfe der Matrixisolationstechnik die MgCl- und Mg₂Cl₂-Spezies mit Hilfe von schwingungsspektroskopischen Methoden nachgewiesen hatte, wurde in dieser Arbeit die Hochtemperatursynthese von MgCl-Radikalen bei ca. 800 °C auf einen präparativen Maßstab (100 mg) übertragen. Auf diese Weise wurde erstmals donorstabilisiertes metastabiles Magnesiummonohalogenid in Lösung erhalten und mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen. Nachdem die Reaktionsbedingungen soweit optimiert waren, dass homogene MgX-Lösungen mit einem Verhältnis von Magnesium zu Halogenid von 1:1 zur Verfügung standen, wurde in dieser Arbeit das Disproportionierungsverhalten der frisch hergestellten MgX-Lösungen untersucht. Aus orientierenden Umsetzungen z. B. mit dem Hexamethylsilazidliganden erhielt man dunkelbraune Lösungen, die gegenüber den MgX-Stammlösungen in Bezug auf eine Disproportionierungsreaktion zum Metall und die MgX₂-Spezies deutlich stabilisiert waren. Bislang konnten aus diesen Lösungen jedoch noch keine subvalenten Mg-Verbindungen in kristalliner Form erhalten werden. Allerdings zeigte sich bereits anhand der orientierenden Versuche und durch DFT-Rechnungen das große Synthesepotential der metastabilen MgX-Lösungen, so dass in zukünftigen Untersuchungen, z. B. mit einem geeigneten Ligandensystemen, der Zugang zu metallreichen Magnesiumverbindungen, also zu metalloiden Clustern des Magnesiums mit Hilfe von MgX-Lösungen möglich sein sollte. Diese Erwartung wird nicht zuletzt durch die vielfältigen positiven Erfahrungen mit metastabilen AlX- und GaX-Lösungen im letzten Jahrzehnt gestützt.

D. Nebenprodukte

Folgende Nebenprodukte konnten aus Umsetzungen der Aluminiummonohalogenidlösungen mit den Verbindungen LiPtBu_2 und LiOSiMe_3 isoliert werden. An dieser Stelle sollen die isolierten Verbindungen beschrieben und kurz diskutiert werden.

1. Die Verbindungen $[\text{PtBu}_2(\text{AlBr}_3)_2]^-[\text{C}_4\text{H}_8\text{PtBu}_2]^+$ (32) und $[\text{Li}_2\text{Br}_3]^-[\text{C}_4\text{H}_8\text{PtBu}_2]^+$ (33)

Als Kation dient in beiden Verbindungen (32) und (33) das Phosphoniumion $[\text{C}_4\text{H}_8\text{PtBu}_2]^+$ (Abbildung 49b). In Verbindung (33) ist das Anion eine in der Literatur beschriebene Li_3Br_4^- -Einheit. Dagegen besteht das Anion in Verbindung (32) aus einem in der Literatur bisher nicht beschriebenen Molekül: Formal verbrückt eine $[\text{PtBu}_2]^-$ -Formeleinheit zwei neutrale AlBr_3 -Moleküle in Form eines Lewis-Säure-Base-Addukts (Abbildung 49a).

Beide Verbindungen erhält man aus der Reaktion einer THF-stabilisierten Aluminiummonobromidlösung mit der Verbindung LiPtBu_2 , wenn man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur und danach im Fall von Verbindung (33) langsam auf 30 °C bzw. für Verbindung (32) auf 60 °C erwärmt, ohne zuvor das donorhaltige Lösemittel zu entfernen. Während des Erhitzens ändert sich die Farbe von dunkelbraun in ein intensives rot. Nach zwei bis drei Stunden ist die Lösung nur noch hellrot gefärbt, und man erhält nach ein bis zwei Wochen aus diesen Lösungen farblose Kristalle von Verbindung (32) bzw. (33).

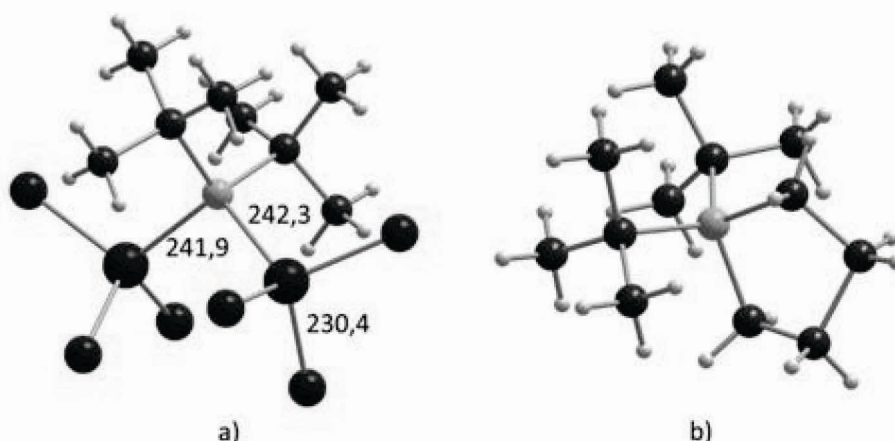


Abbildung 49: Die Verbindung (32) im Kristall. a) $[\text{Al}_2\text{Br}_6\text{PtBu}_2]^-$ Anion; b) $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{P}]^+$ Kation. Die Abstände sind in [pm] angegeben.

D. Nebenprodukte

Die Al-P-Abstände im Anion von **(32)** sind mit 242 pm beide gleich lang. Ungewöhnlich ist die zweifache Koordination des Phosphanids durch die lewissauren AlBr_3 -Moleküle. Bisher wurden in der Literatur nur neutrale Phosphorverbindungen beschrieben, die an nur ein AlX_3 Molekül dativ gebunden sind, wie z. B. die Verbindungen $\text{X}_3\text{AlP}(\text{SiMe}_3)_2$ **(34)** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[197] und $[\text{tmpB-PtBu}_2]\text{AlBr}_3$ **(35)** ($\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidin}$).^[198] In diesen Verbindungen sind die Al-P-Abstände mit 239,1 in **(34)** und mit 236,7 pm in **(35)** signifikant kürzer als in der hier vorgestellten Verbindung **(32)**.

Wenn man sich die Reaktionsbedingungen und das Verhalten der THF-stabilisierten Lösungen betrachtet, erscheinen die THF-stabilisierten AlX -Lösungen wenig geeignet, um mit LiPtBu_2 metalloide Cluster des Aluminiums zu erhalten. Dieser Befund wird unter anderem durch die beiden normalvalenten Verbindungen **(32)** und **(33)** bestätigt. Obwohl z. B. die Etherspaltungsreaktion⁹⁷ in Aluminiummonohalogenidlösungen schon seit längerem bekannt ist^[28], konnte man bislang wenige Reaktionsprodukte isolieren, in denen das Lösemittel THF mit dem eingesetzten Liganden reagiert hatte. Auf diese Weise war es durch die Anwesenheit von LiPtBu_2 möglich, ein Produkt der Etherspaltung, d. h. in diesem Fall ein Phosphoniumkation abzufangen (Abbildung 49b).

⁹⁷ $\text{Al-X} + 2 \text{MeOR} \rightarrow \text{Me-Al(OR)}_2 + \text{Me-X}$ ($\text{R} = \text{Alkan, Aryl}; \text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

2. Umsetzungen der AIX-Lösungen mit LiOSiMe_3

Wie oben gezeigt werden konnte, sollten Oxoliganden, wie z. B. $[\text{OtBu}]^-$ dazu geeignet sein, subvalente Aluminiumverbindungen mit biradikalischem bzw. biradikaloidem Charakter zu stabilisieren. Daher sollte unter den verschiedenen Oxoliganden neben KOtBu auch die Verbindung LiOSiMe_3 geeignet sein. Bislang konnten mit diesem Liganden nach Reaktionen mit AIX-Lösungen jedoch noch keine subvalenten Spezies aus den dunkelbraunen fast schwarz gefärbten Lösungen in kristalliner Form isoliert werden. Allerdings gelang es, ein Oxidationsprodukt aus der Umsetzung einer THF-stabilisierten Aluminiummono-halogenidlösung mit diesem Liganden zu kristallisieren.

3. Die Verbindung $\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_4\{\text{[Li(THF)]}_2\text{Br}\}$ (36)

3.1. Einleitung

Aluminiumalkoxide und ihre Metallate spielen eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der Chemie.^[199, 200] Aufbauend auf den Pionierarbeiten von Meerwein und Bersin^[201] wurden diese Verbindungen z. B. von Mehrotra^[202] und Veith *et al.*^[203] weitergehend untersucht. Dadurch war es möglich, dass inzwischen für diese Verbindungen ein vielfältiges Anwendungsspektrum in verschiedenen Bereichen der Synthesechemie entwickelt wurde. Dieses Anwendungsspektrum reicht von Vorstufen zur Al_2O_3 Bildung^[204] über die Verwendung in der organischen Synthese (enantioselektive Reaktionen von z. B. Enolaten^[205] und enantioselektive Reduktion^[206] von Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Alkoholen) bis zum Einsatz als schwach koordinierende Anionen (WCA engl. **w**ea**k** **c**o**o**r**d**i**n**a**t**e**d** **a**n**i**o**n**s).^[207, 208] Diese schwach koordinierenden Anionen zeigen ihrerseits ein breites Anwendungsspektrum, z. B. um ungewöhnliche Kationen im Kristall zu stabilisieren (Et_2OH^+ ^[209], $\text{Ag}(\eta\text{-C}_2\text{H}_2)_3^+$ ^[210], Cl_3^+ ^[211], PX_4^+ mit $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ^[212]), als Bestandteile von ionischen Flüssigkeiten^[213] und z. B. als Anionen in Lithiumionen-Batterien.^[214]

3.2. Ergebnis und Diskussion

Verbindung **(36)** erhält man aus einer Umsetzung einer Aluminiummonobromidlösung mit der Verbindung LiOSiMe_3 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Durch langsames Erwärmen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendes Tempern bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert schließlich aus der dunkelbraunen Lösung bei Raumtemperatur die Verbindung $\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_4\{[\text{Li}(\text{THF})]_2\text{Br}\}$ (**36**) in Form von farblosen Stäbchen aus. Verbindung **(36)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier molekularen Einheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Molekülfragment $\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_2\{[\text{Li}(\text{THF})]\text{Br}\}$. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 50 wiedergeben.

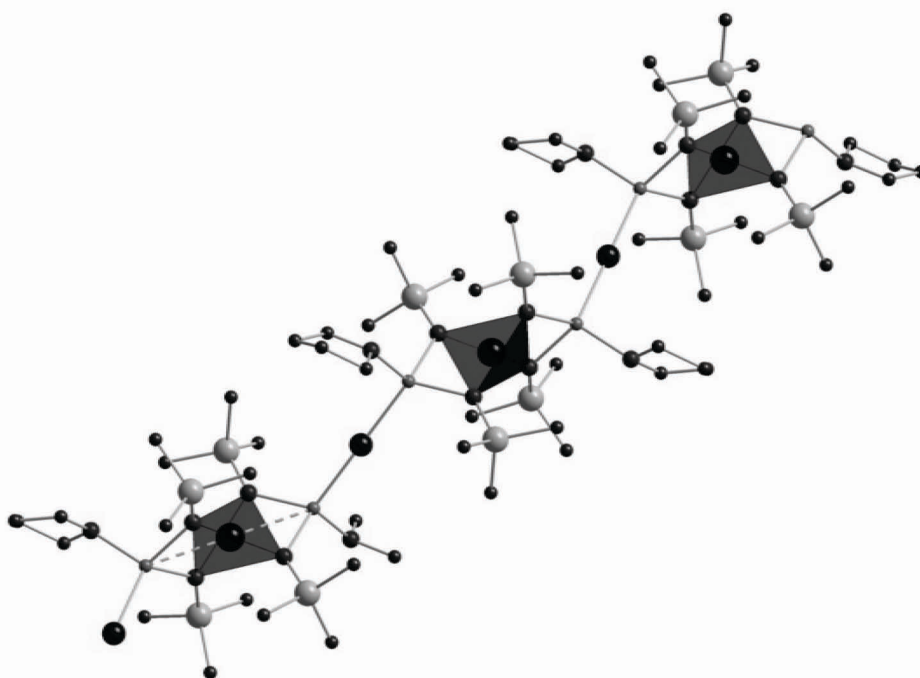


Abbildung 50: Die Verbindung **(36)** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Die (verzerrte) tetraedrische Umgebung der Aluminiumatome ist als Polyeder hervorgehoben.

Verbindung **(36)** kann man als Kontaktionenpaar aus dem Anion $[\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_4]^-$ (a) und dem Kation $\{[\text{Li}(\text{THF})]_2\text{Br}\}$ (b) beschreiben (s. Abbildung 51). Anionen dieses Typs sind in der Literatur nur wenig beschrieben. „Nackte“ Anionen kann man nur mit weichen Kationen erhalten, wie z. B. mit $[\text{SbMe}_4]^+$ ^[215] und $[\text{H}_2\text{NMe}_2]^+$ ^[216].

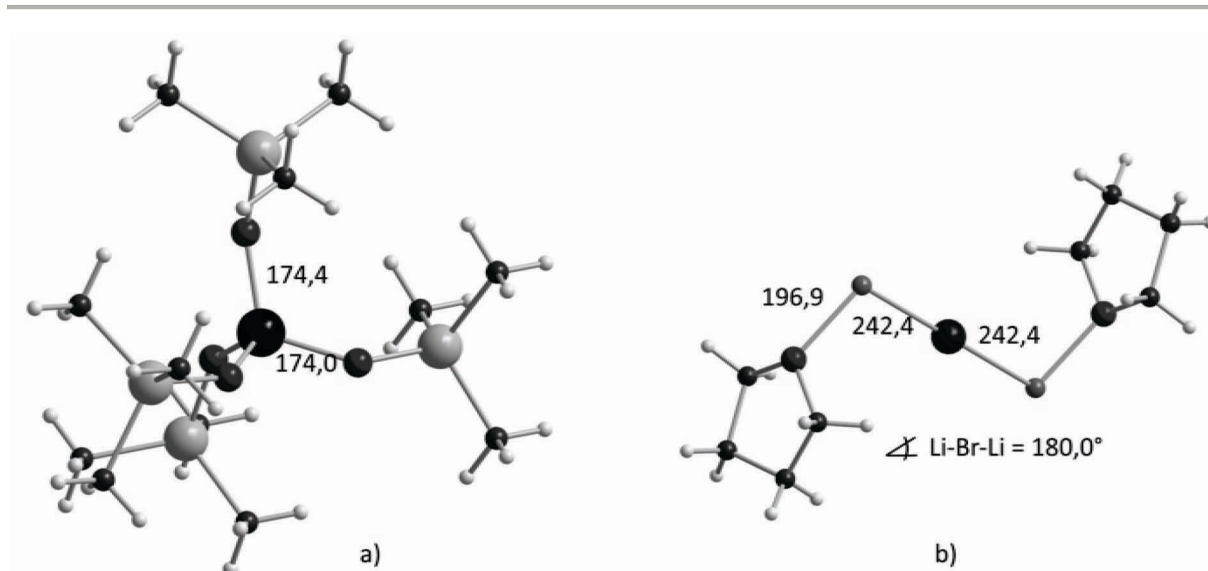


Abbildung 51: a) $[\text{Al}(\text{O}t\text{Bu})_4]^-$ Anion und b) $\{[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{Br}\}^+$ Kation aus Verbindung (36)

Die Aluminium-Sauerstoff-Abstände liegen mit 174 pm im erwarteten Bindungslängenbereich für Al-O-Bindungen und sind nur 4 pm länger als beispielsweise in den perfluorierten Verbindungen mit $[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ Anionen (z. B. $\text{R} = \text{C}_4\text{F}_9$).

Der Einfluss des Kations auf das Anion kommt in den O-Al-O Bindungswinkeln zum Ausdruck: Die O-Al-O-Winkel sind $116,2^\circ$ für die Sauerstoffatome, die nicht zusätzlich an ein Lithiumatom koordinieren und $97,6^\circ$ für die Sauerstoffatome, die mit Lithium und Aluminium einen viergliedrigen Ring bilden. Das Aluminiumatom ist in fast allen Verbindungen des Typs $\text{Al}(\text{OR})_4^-$ verzerrt tetraedrisch von den Sauerstoffatomen umgeben. Diese verzerrte Geometrie beobachtet man sogar in Verbindungen, in denen aufgrund der geringen Basizität, die beispielsweise durch die perfluorierten organischen Reste erreicht werden kann, das Anion im Kristall quasi „nackt“ vorliegt, d. h. keinen direkten Kontakt mit dem Kation besitzt.^[210]

Eine zu Verbindung (36) analoge Spezies mit dem $[\text{O}t\text{Bu}]^-$ Liganden konnte mit dem Element Eisen isoliert und strukturell charakterisiert werden.^[217] Die Fe-O-Abstände sind ein wenig länger als die Al-O-Bindungslängen und auch die Bindungswinkel in der Eisenverbindung sind denen in Verbindung (36) sehr ähnlich. Im Gegensatz zu den meisten anderen $[\text{Li}_2\text{Br}]^+$ Kationen wie z. B. in der Eisenverbindung⁹⁸ ist der Bindungswinkel am Bromatom in Verbindung (36) durch die Symmetrie bedingt genau 180° .

⁹⁸ O-Fe-O-Winkel= $118,2$ und $89,8^\circ$, Li-Br-Li-Winkel= $161,9^\circ$; $d(\text{Fe-O})=186,2$, $d(\text{Li-Br})=247,1$ pm.^[217]

4. Fazit

Die Verbindungen $[\text{PtBu}_2(\text{AlBr}_3)_2][\text{C}_4\text{H}_8\text{PtBu}_2]^+$ (**32**) und $[\text{Li}_2\text{Br}_3][\text{C}_4\text{H}_8\text{PtBu}_2]^+$ (**33**) sind Produkte einer Etherspaltungsreaktion von THF durch die Aluminiummonobromidlösung. Durch den nukleophilen Charakter des Phosphanids konnte auf diese Weise ein Produkt der Etherspaltung als Phosponiumkation abgefangen werden. In Verbindung (**32**) konnte daneben sogar das bislang nicht beobachtete Anion $[\text{PtBu}_2(\text{AlBr}_3)_2]^-$ charakterisiert werden. Es erscheint daher plausibel, dass die hier beobachteten Nebenreaktionen eine Bildung von metalloiden Clusterverbindungen „stören“ können. Zusätzlich zu den weiter oben diskutierten Einflüssen, die sich ebenfalls störend auf die Bildung von metalloiden Clusterverbindungen auswirken (s. „Gibt es metalloide Aluminiumcluster mit dem $[\text{PtBu}_2]^-$ -Liganden?“ S. 105), ist die Etherspaltungsreaktion und die Bildung eines stabilen Phosponiumkations sogar unter relativ milden Reaktionsbedingungen ein weiteres Argument für die unter „Gibt es metalloide Aluminiumcluster mit dem $[\text{PtBu}_2]^-$ -Liganden?“ diskutierte Hypothese, dass metalloide Aluminiumcluster mit diesem Liganden kaum isoliert werden können.

Der $[\text{OSiMe}_3]^-$ -Ligand scheint dagegen für die Synthese von metalloiden Clusterverbindungen des Aluminiums geeignet zu sein. Dafür spricht die dunkelbraune Farbe der Reaktionslösung. Die Reaktionslösung kann man sogar auf 120 °C erhitzen, ohne dass sich elementares Aluminium bildet. Hinweise auf metalloide Cluster in diesen Lösungen geben z. B. Untersuchungen mit Hilfe der FT-ICR-Massenspektrometrie. Bisher konnten allerdings keine derartigen Verbindungen kristallisiert werden. Allerdings konnte eine offensichtlich sehr stabile anionische Spezies vom Typ $[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ erhalten werden. Wie bei der Diskussion der Verbindung $\text{Al}_8(\text{PtBu}_2)_6\text{Br}_8$ (**13**) gezeigt werden konnte, ist es wichtig, dass sich eine bei der internen Disproportionierung entstandene Aluminiumspezies mit der Oxidationsstufe +III von Vorstufen eines metalloiden Clusters abspalten kann. Eine entsprechende formal dreiwertige Spezies konnte hier frei⁹⁹, d. h. nicht an ein Al_n -Gerüst bzw. eine Al_n -Kette gebunden, isoliert und strukturell charakterisiert werden. Es gelang im Rahmen dieser Arbeit allerdings bisher nicht, entsprechende metalloide Aluminiumcluster mit diesem Oxoliganden als Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, zu

⁹⁹ D. h. die formal dreiwertige Aluminiumspezies ist nicht an Vorstufen z. B. eines metalloiden Aluminiumclusters gebunden.

D. Nebenprodukte

erhalten. Auch die Bildung von biradikalischen bzw. biradikaloiden Verbindungen des Typs Al_2R_4 ($\text{R} = \text{OSiMe}_3$) konnte bislang bei diesen Reaktionen nicht beobachtet werden.

E. Experimenteller Teil

I. Experimentelles

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Die Ausgangsverbindungen und die entstandenen Produkte sind in der Regel empfindlich gegen Hydrolyse und Oxidation. Daher war es notwendig, alle Umsetzungen und Manipulationen an den eingesetzten Reagenzien unter Schutzgasatmosphäre durchzuführen. Als Inertgas stand Stickstoff zur Verfügung, der über einen auf 140 °C erhitzten Cu-Katalysator geleitet wurde, um Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Im Anschluss wurde der Stickstoff durch konz. Schwefelsäure, über Kieselgel, Phosphorpentoxid (auf Bimsstein) und Kaliumhydroxid geleitet, um Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen.

Alle verwendeten Glasgeräte und Apparaturen wurden vor Gebrauch im Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) ausgeheizt und mit Stickstoff gespült.

Das Einwiegen der verwendeten Feststoffe wurde in Handschuhboxen der Firma Braun (MBraun MB 120 G/B und MB 150 B/G, Inertgas: Argon 4.8) durchgeführt.

Lösemittel und flüssige Reagenzien wurden mit Hilfe von zuvor ausgeheizten Edelstahlkanülen oder Teflonschläuchen unter Stickstoffüberdruck umgepresst. Zur Filtration wurde an den Enden der Edelstahlkanülen ein getrocknetes Stück Filterpapier mit Teflonband befestigt.

2. Verwendete Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Die Lösemittel Diethylether, THF, Toluol und die Amine (NEt_3 und NnPr_3) wurden mit Natriumdraht und Benzophenon unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis die Lösungen violett gefärbt waren (Ketotrocknung). Die Lösemittel *n*-Pentan und *n*-Hexan wurden mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid getrocknet. Die von Wasser und Sauerstoff befreiten Lösemittel wurden destilliert, entgast und über Molsieb unter Stickstoffschutzatmosphäre aufbewahrt.

Die Ligandenverbindungen LiPtBu_2 , $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, und LiOSiMe_3 wurden nach den in der Literatur beschriebenen Vorschriften dargestellt. Die gekauften Verbindungen KOtBu und LiAlH_4 wurden durch Umkristallisieren in Diethylether gereinigt. Die Reinheit der Verbindungen wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie überprüft.

Deuterierte Lösemittel (C_6D_6 , THF-d_8 , Toluol-d_8) für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden destilliert und über Molsieb unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Die gekauften Edukte PCl_3 , CltBu und $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden vor der Benutzung mit Hilfe der fraktionierten Destillation gereinigt. Gekaufte Lösungen von Li^tBu (1,7 M in *n*-Pentan) und LiMe (1,6 M in Diethylether) wurden zunächst in ein Schlenkgefäß mit Young-Hahn überführt und direkt ohne weitere Reinigung verwendet.

Die verwendeten wasserfreien Halogenwasserstoffgase HCl und HBr wurden in 5 l-Vorratsgefäße umgefüllt (ca. 1 bar) und ohne weitere Reinigung direkt zur Darstellung der Monohalogenidlösungen verwendet.

Das Aluminiummetall und das Magnesiumdiborid wurden ebenfalls direkt zur Hochtemperatursynthese der Monohalogenidlösungen verwendet. Die Reinheit des Magnesiumdiborid wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie überprüft.

II. Darstellung der Verbindungen

1. $K_2[Al(OtBu)]_6$ (**12**)

20 ml einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung (0,39 M) aus Aluminiummonobromid (7,8 mmol) in einem Lösemittelgemisch aus Toluol und THF (Verhältnis 3:1) werden langsam zu 900 mg (8 mmol) $KOtBu$ in 30 ml Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Innerhalb von drei Stunden erwärmt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur. Danach wird die Lösung in 10° Schritten innerhalb von vier Stunden unter Rühren bis auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Schließlich wird das Ganze noch für drei Stunden auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, und nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur entfernt man das Lösemittel unter vermindertem Druck. Der dunkelrote Feststoff wird mit Pentan aufgenommen und von dem farblosen, in Pentan unlöslichen Rückstand mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Nach drei bis vier Wochen und starker Volumenreduktion fallen orange Kristalle der Verbindung (**12**) an.

Ausbeute: 200 mg (0,32 mmol)

2. $Al_8Br_8(PtBu_2)_4$ (**13**)

25 ml einer Lösung (0,26 M) aus Aluminiummonobromid (6,4 mmol) in Toluol und Diethylether (Verhältnis 4:1) werden für 20 Minuten auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach wieder auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalte Lösung wird zu 560 mg (3,6 mmol) festem $LiPtBu_2$ bei Raumtemperatur gegeben. Unter Rühren bringt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und erwärmt danach für 30 Minuten auf 55°C . Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Die rotbraune Lösung wird von dem in Pentan nicht löslichen Feststoff mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Bei Raumtemperatur fallen nach drei bis vier Tagen rote Kristalle der Verbindung (**13**) an.

Ausbeute: ca. 250 mg (0,33 mmol)

3. $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$ (**14**)

3,8 ml einer Lösung (0,39 M) aus Aluminiummonobromid (10 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und Diethylether (Verhältnis 4:1) erwärmt man für zehn Minuten auf Raumtemperatur. Unter Rühren wird die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, anschließend gibt man langsam eine Suspension aus 1,45 g (10,3 mmol) LiPtBu_2 in 20 ml Toluol zu. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur entfernt man das Lösemittel unter vermindertem Druck. Der dunkelbraune, fast schwarze Rückstand kann in Pentan aufgenommen werden. Die auf diese Weise erhaltene braune Lösung wird von dem in Pentan unlöslichen farblosen Rückstand mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Nach einer Woche erhält man braune Kristalle der Verbindung (**14**).

Ausbeute: Nahezu quantitativ in Bezug auf das eingesetzte AlBr.

4. $\text{Al}_4\text{Br}(\text{PtBu}_2)_5$ (**15**)

Zu einer Suspension aus 770 mg (5,1 mmol) LiPtBu_2 in 10 ml Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gibt man 8 ml Aluminiummonobromidlösung (0,35 M) (Toluol:Diethylether=4:1), die zuvor für 20 Minuten auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wurde. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, und anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der in Pentan lösliche Rückstand wird von dem unlöslichen farblosen Feststoff (LiBr) mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Nach einer Woche erhält man bei Raumtemperatur blaue Kristalle der Verbindung (**15**).

Ausbeute: Nahezu quantitativ in Bezug auf das eingesetzte AlBr.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- d_8) [ppm]: 43,2 (t); 41,8 (t); 35,3 (d); 33,4 (d); 32,3 (d); $J_{\text{P,P}}^2 = 57\text{ Hz}$.

5. $\text{Al}_4\text{Cl}(\text{PtBu}_2)_5$ (**16**)

10 ml einer Lösung (0,39 M) aus Aluminiummonochlorid (3,9 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und Diethylether (Verhältnis 3:1) werden 30 Minuten auf 60 °C erwärmt. Die auf diese Weise vorbehandelte Lösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur zu einer Suspension aus 620 mg (4,1 mmol) der Verbindung LiPtBu_2 in 10 ml Toluol bei -78 °C zugetropft. Anschließend erwärmt man die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur und entfernt das Lösemittel unter vermindertem Druck. Danach wird der in Pentan lösliche Rückstand von den in Pentan unlöslichen Anteilen mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Nach einem Tag kristallisiert Verbindung (**16**) in Form von dunkelbraunen Kristallen, die eingeschränkt zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 120 mg (0,13 mmol)

6. $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**17**) (Butterfly-Struktur)

Zu einer Suspension aus 710 mg (4,7 mmol) der Verbindung LiPtBu_2 in 20 ml Toluol gibt man bei -45°C 5 ml eine Lösung (0,39 M) aus Aluminiummonobromid in einem Gemisch aus Toluol und THF (Verhältnis 10:1). Innerhalb einer Woche wird die Lösung langsam auf -15 °C erwärmt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand ist bis auf das gebildete Metathesesalz (LiBr) im kalten Pentan löslich und wird mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck von dem unlöslichen Rückstand abgetrennt. Bei -28 °C erhält man über Nacht gelbe Kristalle von (**17**).

Ausbeute: 330 mg (0,25 mmol)

7. $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (**19**) (Diradikalische Verbindung)

Eine Suspension aus 320 mg (2,1 mmol) der Verbindung LiPtBu_2 in 10 ml Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ überschichtet man mit 6,5 ml einer Aluminiummonochloridlösung (0,28 M) (Toluol:Diethylether = 3:1). Nach einer halben Stunde vereint man beide Phasen und erwärmt schnell auf Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und die intensiv grün gefärbte Lösung von dem farblosen, in Pentan nicht löslichen Rückstand abgetrennt. Nach ca. 15 Minuten fällt eine große Menge eines amorphen farblosen Feststoffs an. Außerdem lassen sich aus diesem amorphen Feststoff wenige grüne Kristalle von (**19**) isolieren.

Ausbeute: wenige grüne Kristalle.

Nach mehrmaligem Abtrennen des immer wieder anfallenden amorphen Feststoffes können schließlich aus der nun braunen Lösung auch wenige Kristalle der Verbindung $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$ (**14**) erhalten werden.

8. $\text{Al}_4(\text{OtBu})_8$ (**21**)

Zu 1 g (8,9 mmol) festem KOtBu gibt man bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 25 ml einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung (0,34 M) aus Aluminiummonochlorid in Toluol und Diethylether (Verhältnis 3:1). Die Reaktionslösung wird über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und nach einem Tag auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend erwärmt man täglich die Reaktionslösung in 5° Schritten auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ und in einem Schritt langsam auf Raumtemperatur. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wird von dem in Pentan unlöslichen Feststoff mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Nach wenigen Tagen erhält man leicht gelbe bis farblose Kristalle von (**21**).

Ausbeute: 560 mg (0,81 mmol)

9. $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}$ (23)

Zu 540 mg (3,4 mmol) festem LiPtBu_2 bei Raumtemperatur werden 8 ml einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung (0,39 M) aus Aluminiummonochlorid in einem Gemisch aus Toluol und Diethylether (Verhältnis 3:1) gegeben. Nach schnellem Erwärmen auf Raumtemperatur entfernt man das Lösemittel unter vermindertem Druck. Der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und von dem in Pentan unlöslichen Feststoff mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Die gelbe bis grüne Lösung wird bei Raumtemperatur mehrere Wochen gelagert, und die Lösung wird mehrmals vom ausgefallenen amorphen Feststoff abgetrennt. Nach drei bis vier weiteren Tagen erhält man farblose Kristalle von (23).

Ausbeute: 150 mg (0,19 mmol)

10. $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4$ (29)

40 ml einer Lösung (0,09 M) aus Magnesiummonobromid (3,6 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und Triethylamin (Verhältnis 3:1) werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ direkt auf 675 mg (4 mmol) festes $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ und 15 mg (0,05 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ gegeben. Nach einem halben Tag bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Nach Abtrennen der in Pentan unlöslichen Rückstände (u. a. Magnesium) mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck kann man nach mehren Wochen und mehrmaligem Reduzieren des Lösemittelvolumens farblose Kristalle von (29) aus der immer noch dunkelbraunen Lösung erhalten.

Ausbeute: ca. 100 mg (0,14 mmol)

11. $[\text{Ph}(\text{NEt}_3)_2]^{2+} 2[\text{Mg}(\text{NSiMe}_3)_2]_3^-$ (31)

40 ml einer Lösung (0,12 M) aus Magnesiummonobromid (4,8 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und Triethylamin (Verhältnis 3:1) werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ direkt auf 860 mg (5,1 mmol) festes $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ gegeben. Innerhalb einer Woche erwärmt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Mit Hilfe einer Filterkanüle trennt man die Lösung von dem schwarzen, in Pentan, Toluol und Ether nicht löslichen Rückstand ab. Schließlich wird der Rückstand mit 1,3-Difluorbenzol aufgenommen. Die schwarze Lösung entfärbt sich innerhalb weniger Stunden und aus der gelben Lösung kristallisiert Verbindung (31) in Form von farblosen Stäbchen innerhalb weniger Tage.

Ausbeute: 250 mg (0,19 mmol)

III. Isolierte Nebenprodukte

1. $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\text{Li}(\text{THF})$ (**28**)

Zu 30 ml einer Lösung (0,09 M) aus Magnesiummonobromid (2,7 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und Triethylamin (Verhältnis 3:1) gibt man bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren 510 mg (3 mmol) $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in 30 ml Toluol. Die Reaktionslösung wird zwei Tage bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend entfernt man das Lösemittel unter vermindertem Druck und nimmt den Rückstand mit Pentan auf. Die dunkelbraune Lösung wird mit Hilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck von dem in Pentan nicht löslichen dunklen Feststoff abgetrennt. Nach Zugabe von zwei bis drei Tropfen THF kristallisiert Verbindung (**28**) innerhalb weniger Tage bei $7\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Stäbchen aus. Die Lösung behält dabei ihre dunkelbraune Farbe.

Ausbeute: wenige Kristalle

2. $[\text{C}_4\text{H}_8(\text{PtBu}_2)_2]^+ [(\text{AlBr}_3)_2\text{PtBu}_2]^-$ (**32**)

Zu 160 mg (1,1 mmol) festem LiPtBu_2 gibt man 10 ml einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung (0,31 M) aus Aluminiummonobromid (3,1 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und THF (Verhältnis 3:1). Die Lösung wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, und anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol aufgenommen und die hellbraune Lösung von dem in Toluol nicht löslichen Rückstand mit Hilfe einer Filterkanüle abgetrennt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein schwarzer Niederschlag aus metallischem Aluminium, und man erhält farblose Kristalle der Verbindung (**32**).

Ausbeute: ca. 350 mg (0,36 mmol)

3. $\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_4(\text{Li} \cdot \text{THF})_2\text{Br}$ (**36**)

Zu einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung (0,39 M) aus Aluminiummonobromid in einem Gemisch aus Toluol und Diethylether (Verhältnis 3:1) gibt man langsam unter Rühren 30 ml aus 620 mg (6,4 mmol) LiOSiMe_3 in Toluol. Anschließend wird die Reaktionslösung eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann langsam auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Lösung rührt man eine weitere Stunde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$, bevor man sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittelvolumen wird unter vermindertem Druck etwa auf die Hälfte reduziert. Danach erhitzt man die Reaktionslösung langsam bis auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ und entfernt das Lösemittel vollständig unter vermindertem Druck. Der schwarze Rückstand wird mit Pentan aufgenommen, und mit Hilfe einer Filterkanüle wird die schwarze Lösung von dem in Pentan nicht löslichen Rückstand abgetrennt. Nach mehrmaligem Tempern der Lösung auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert Verbindung (**36**) in Form von großen, farblosen Stäbchen. Die Lösung behält dabei ihre schwarze Farbe.

Ausbeute: 200 mg (0,32 mmol)

IV. Angewendete analytische Methoden

1. Massenspektrometrie

Methode a) Elektronenstoßionisation (EI)

Gerät: FINNIGAN MS 8230 bzw. VARIAN MAT 711

Methode b) Elektronensprayionisation (ESI)

Gerät: IONSPEC ULTIMA FT/ICR MS mit CRYOMAGNETICS 7 Tesla-Magnet und ANALYTICA Elektrospray – Quelle

2. NMR-Spektroskopie in Lösung

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten an Lösungen, die unter Ölpumpenvakuum in NMR-Röhrchen (\varnothing 5 mm) abgeschmolzen wurden.

NMR – Spektrometer: BRUKER AMX 300

BRUKER AV 400

^1H -und ^{13}C -Verschiebungen werden an internen Lösemittelsignalen kalibriert:

^1H : $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ($\delta = 7,16$ ppm)

^{13}C : C_6D_6 ($\delta = 128,8$ ppm)

Für die Kerne ^{31}P (85%ige H_3PO_4 : $\delta = 0$ ppm), ^{29}Si (SiMe_4 : $\delta = 0$ ppm), ^{27}Al (0,5 M wässrige $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Lösung: $\delta = 0$ ppm) und ^{11}B (ges. wässrige NaBH_4 Lsg.: $\delta = 0$ ppm) wurden externe in () angegebene Standards verwendet. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm (parts per million) angegeben und besitzen ein positives Vorzeichen, wenn die Resonanz bei tieferer Feldstärke als die Referenz gemessen wird. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz angegeben.

3. ESR-Spektroskopie

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgen an Lösungen, die unter Ölpumpenvakuum in Quarz-ESR-Röhrchen (SQS, \varnothing 3 mm) abgeschmolzen wurden.

ESR-Spektrometer: BRUKER Elexsys E500

Die Messungen wurden am Standort der Firma Bruker BioSpin GmbH in Rheinstetten von Dr. P. Carl durchgeführt.

4. Raman-Spektroskopie

Raman-Spektrometer: Dilor XY800-Spektrometer
(CCD-Kamera, Wright Instruments, Auflösung 1.5 cm^{-1}).

Die Anregung erfolgte mit der 488 nm- bzw. 514.5 nm-Laserlinie eines Ar^+ -Ionenlasers (Coherent, Innova 90-5).

5. IR-Spektroskopie

IR-Spektrometer: BRUKER IFS 113v FTIR-Spektrometer mit
DTGS-Detektor, Auflösung 1 cm^{-1}

V. Quantenmechanische Methoden

1. Allgemeines

Einige der im Rahmen dieser Arbeit isolierten und charakterisierten Spezies wurden mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen modelliert, um einerseits die Strukturen zu bestätigen und um andererseits auf diese Weise weitere Eigenschaften der Verbindungen vor allem in Hinsicht auf die Topologie und die elektronische Struktur der Moleküle zu verstehen. Außerdem können auf diese Weise oft Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Bildung der Verbindung und die Reaktivität der Edukte bzw. Produkte gezogen werden. Im Folgenden sollen die Grundzüge der jeweils verwendeten quantenchemischen Methoden kurz beschrieben werden.

2. Hartree-Fock

Das Hartree-Fock Verfahren ist das einfachste Verfahren, um ein Vielelektronenproblem zu „lösen“. Die elektronische Wellenfunktion wird hierbei bei festgehaltenen Kernkoordinaten unter der Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung optimiert.^[218] Nach dem Variationsprinzip wird die Gesamtwellenfunktion eines Systems mit einer Determinante angesetzt und optimiert. Diese Methode wird auch SCF-Methode genannt. SCF steht für „self consistent field“ oder „selbstkonsistentes Feld“. Dabei wird die Wechselwirkung der Elektronen im mittleren Feld betrachtet. Das bedeutet, dass Elektronenkorrelationen nicht berücksichtigt werden. Vom Roothaan-Hall-Verfahren („LCAO-Ansatz“) wird gesprochen, wenn zur Darstellung der Wellenfunktion atomzentrierte Basisfunktionen benutzt werden. Die Gesamtheit der Basisfunktionen wird als Basissatz bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen der Lösung mit der Hartree-Fock-Wellenfunktion und der Lösung mit der exakten Wellenfunktion wird als Korrelationsenergie bezeichnet.

3. Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Hierbei werden die Moleküleigenschaften als Funktion der Elektronendichte beschrieben. Meistens wird heutzutage das Kohn-Sham-Verfahren^[219, 220] angewandt. Hierbei handelt es sich im Prinzip um ein modifiziertes Hartree-Fock Verfahren, d. h. im Fock-Operator wird ein Austausch-Operator ganz oder auch nur teilweise durch ein effektives, dichteabhängiges Ein-

Elektronen-Potential ersetzt. Diese Methode berücksichtigt näherungsweise auch Korrelationseffekte. Es haben sich verschiedene Funktionale, die ein solches Austausch-Korrelations-Potential nutzen, bewährt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten DFT Rechnungen wurden die Funktionale BP86^[221-225], TPSS^[223, 224, 226] und B3-LYP^[222-225, 227, 228] genutzt.

4. Zeitabhängige Störungsrechnung MP2 (nach Møller und Plesset)

Beim störungstheoretischen Ansatz nach Møller und Plesset^[229] wird von der ungestörten Lösung der Schrödingergleichung ausgegangen und ein Störoperator definiert. Nun lassen sich sowohl die Energie als auch die Wellenfunktion in einer Tylor-Reihe entwickeln. Alle Korrekturen sind nun aus der ungestörten Lösung und den jeweiligen Störungsoperatoren ermittelbar. Eine Störungsenergie erster Ordnung ist bereits im Hartree-Fock Ansatz berücksichtigt. Ein Nachteil des störungstheoretischen Ansatzes ist, dass es erst bei Berücksichtigung sehr vieler Terme zur Konvergenz kommt. Zu beachten ist außerdem, dass das Variationsprinzip hier nicht mehr gilt, d. h. die Lösung mit der geringsten Energie ist nicht immer die beste, d. h. die günstigste, die die wahre Minimumstruktur darstellt.

5. Geometrieoptimierung und Schwingungsfrequenzen

Die Minima der durch die Kernkoordinaten definierten Energiehyperfläche werden entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung als Gleichgewichtstrukturen interpretiert. Die zweiten Ableitungen an diesen Punkten definieren das harmonische Kraftfeld des Moleküls, aus denen die harmonischen Normalschwingungen berechnet werden. Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen wurde das Modul AOFORCE^[230] verwendet, die Geometrie der Modellverbindung wurde zuvor auf BP86/SV(P) Niveau optimiert.

Für die thermodynamischen Untersuchungen wurde die Geometrie der Modellverbindungen zunächst optimiert. Nachdem man mit Hilfe des Moduls AOFORCE die Frequenzen berechnet hatte, konnte man mit dem Modul FREEH, das im TURBOMOLE-Programmpaket enthalten ist, die Nullpunktsenergie und einen Wert für die thermische Korrektur ermitteln.

6. Verwendete Programmpakete

Die in dieser Arbeit durchgeführten theoretischen Untersuchungen an z. B. metalloiden Clustern oder entsprechenden Modellsystemen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[231-235] durchgeführt. Dichtefunktionalrechnungen wurden meist mit dem RI-DFT Modul durchgeführt. Dabei kamen die Basissätze SV(P), TZVPP und für die Magnesiumverbindungen QZVPP zum Einsatz. Alternativ sind die Mg-Verbindungen auch mit einer variierten DZP-Basis nach McLean Chandler (12s9p/6s5p) mit einer d-Polarisation von 0,175 behandelt worden.^[163, 236] Die berechneten NMR-Verschiebungen wurden mit dem Modul MPSHIFT ermittelt.

VI. Röntgenstrukturanalyse

Die röntgenographische Strukturbestimmung wurde an ausgewählten Einkristallen vorgenommen. Zur Präparation der Kristalle wurden diese unter Schutzgas (Argon) in eine mit Mineralöl gefüllte Petrischale überführt. Die Auswahl der Einkristalle für die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe eines Durchlichtmikroskops. (Olympus Binokular mit Polarisationsfilter)

Jeweils ein auf diese Weise ausgesuchter Einkristall wurde an der Spitze eines Glasfadens, der sich am Ende eines Goniometerkopfes befindet, fixiert und in den Stickstoffstrom der Gerätekühlung montiert. Das Mineralöl erstarrt bei den in dem kalten Stickstoffstrom vorliegenden Temperaturen glasartig, schließt den Kristall ein und schützt ihn auf diese Weise vor Einflüssen von zum Beispiel Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit.

Für die Messungen standen zwei Geräte der Firma STOE zur Verfügung, die durch Kühlvorrichtungen der Firma OXFORD CRYOSYSTEMS Messtemperaturen bis zu 100 K ermöglichten. Beide Geräte, das Einkreis- (STOE-IPDS I) und das Zweikreisdiffraktometer (STOE-IPDS II) arbeiten mit monochromatisierter Mo- k_{α} -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Im Anschluss konnten die Abmessungen der Kristalle mit Hilfe einer CCD-Kamera vermessen und diese direkt für die numerische Absorptionskorrektur verwendet werden.

Verwendete Gerätesoftware:

Datensammlung/

Absorptionskorrektur: STOE IPDS, X-Area, Vers. 1.19beta

Strukturlösung: SHELXS 97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) ^[237]

Strukturverfeinerung: SHELXL 97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) ^[238]

Graphische Darstellung: DIAMOND, Vers. 3.1d

Datenbanken: CSD Cambridge Structural Database

ICSD Inorganic Crystal Structural Database

Vorgehensweise:

Die Strukturlösung und –verfeinerung erfolgt mit den Programmsystemen SHELXS-97 und SHELXL-97 sowie SHELXP.^[239] Die Lösung der Kristallstruktur erfolgt mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix. Die angegebenen Gütewerte R1 (für die berechneten Daten) und wR2 (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum [\omega (F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega (F_0^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [\omega (F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}}$$

Debye und Waller führten zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors f_0 einen temperaturabhängigen Faktor B ein, der zu folgender Gleichung führt:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{mit: } B = 8 \pi^2 u^2 = 8 \pi^2 U$$

u ist die mittlere quadratische Auslenkung der Atome senkrecht zur Netzebene. Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben. Dessen räumliche Lage wird durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} bzw. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit a_{ij} = Gitterkonstanten; a_{ij}^* = reziproke Gitterkonstanten.

Die im Folgenden angegebenen R1-Werte beziehen sich jeweils auf die beobachteten Reflexe (F_0 $4\sigma(F_0)$), die ωR_2 -Werte auf alle Daten.

F. Kristallstrukturdaten

$\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$	(13)	
Summenformel		$\text{C}_{63}\text{H}_{116}\text{Al}_8\text{Br}_8\text{P}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]		1914.50
Kristallsystem		Orthorhombisch
Raumgruppe		Pccn
Kristallgröße		0,08 x 0,12 x 0,22 mm
Zellkonstanten [\AA]	a	14.8522(5)
	b	16.6733(7)
	c	34.9884(15)
	α	90°
	β	90°
	γ	90°
Volumen [\AA^3]		8664.4(6)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g cm^{-3}]		1,468
Diffraktometer		STOE-IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]		0,71073
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		3,928
Messtemperatur [K]		100
Messbereich θ_{\min} bis θ_{\max} [°]		1,69; 25,02
Gemessene Reflexe		40012
Unabhängige Reflexe		7419
Anzahl der verfeinerten Parameter		365
Min./max Restelektronendichte		-1,102/1,237
Gütwerte ($I > 2\sigma(I)$)		$R1 = 0,0711$; $wR2 = 0,1527$
Goof		1,030

Al₄(PtBu₂)₆

(14)

Summenformel	C ₄₈ H ₁₀₈ Al ₄ P ₆
Molare Masse [g mol ⁻¹]	979,08
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Kristallgröße	0,31 x 0,19 x 0,32 mm
Zellkonstanten [Å]	
a	21,1040(14)
b	12,4808(8)
c	23,3842(15)
α	90°
β	96,406(5)°
γ	90°
Volumen [Å ³]	10404,9(5)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g cm ⁻³]	1,062
Diffraktometer	STOE-IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0,71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,261
Messtemperatur [K]	150
Messbereich θ _{min} bis θ _{max} [°]	1,75; 25,05
Gemessene Reflexe	38587
Unabhängige Reflexe	10760
Anzahl der verfeinerten Parameter	554
Min./max Restelektronendichte	-0,371/0,457
Gütwerte (I>2sigma(I))	R1 = 0,0386; wR2= 0,0746
Goof	0,827

Al ₄ Br(PtBu ₂) ₅ (15)	
Summenformel	C ₄₀ H ₉₀ Al ₄ BrP ₅
Molare Masse [g mol ⁻¹]	913,80
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Kristallgröße	0,18 x 0,28 x 0,20 mm
Zellkonstanten [Å]	
a	11,8724(3)
b	22,1908(5)
c	39,4936(13)
α	90°
β	90°
γ	90°
Volumen [Å ³]	10404,9(5)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g cm ⁻³]	1,167
Diffraktometer	STOE-IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0,71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,167
Messtemperatur [K]	150
Messbereich θ _{min} bis θ _{max} [°]	1,91; 25,00
Gemessene Reflexe	42929
Unabhängige Reflexe	8840
Anzahl der verfeinerten Parameter	464
Min./max Restelektronendichte	-0,720/0,676
Gütwerte (I>2sigma(I))	R1 = 0,0446; wR2= 0,1096
Goof	1,013

Al₂(PtBu₂)₄

(17) (Butterfly-Struktur)

Summenformel	C ₆₄ H ₁₄₄ Al ₄ P ₈
Molare Masse [g mol ⁻¹]	1269,47
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Kristallgröße	0,22 x 0,20 x 0,21 mm
Zellkonstanten [Å]	
a	11,7439(6)
b	20,6423(15)
c	17,1151(9)
α	90°
β	108,459(4)°
γ	90°
Volumen [Å ³]	3935,6(4)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g cm ⁻³]	1,071
Diffraktometer	STOE- IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0,71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,255
Messtemperatur [K]	150
Messbereich θ _{min} bis θ _{max} [°]	1,95; 25,93
Gemessene Reflexe	27523
Unabhängige Reflexe	7612
Anzahl der verfeinerten Parameter	7612
Min./max Restelektronendichte	-0,146/0,297
Gütwerte (I>2sigma(I))	R1 = 0,0286; wR2= 0,0650
Goof	1,109

$\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$		(19) (Biradikal)
Summenformel		$\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Al}_2\text{P}_4$
Molare Masse [g mol^{-1}]		634,74
Kristallsystem		triclin
Raumgruppe		P-1
Kristallgröße [mm^3]		0,42 x 0,20 x 0,18
Zellkonstanten [\AA]	a	8,9735(18)
	b	10,430(2)
	c	11,796(2)
	α	78,97(3) $^\circ$
	β	68,36(3) $^\circ$
	γ	77,97(3) $^\circ$
	Volumen [\AA^3]	995,7(3)
Z	1	
Röntgenographische Dichte [g cm^{-3}]		1,059
Diffraktometer		STOE- IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]		0,71073
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0,252
Messtemperatur		200
Messbereich θ_{\min} bis θ_{\max} [$^\circ$]		1,87; 25,91
Gemessene Reflexe		7033
Unabhängige Reflexe		3595
Anzahl der verfeinerten Parameter		3595
Min./max Restelektronendichte		-0,289/ 0,527
Gütwerte ($I > 2\sigma(I)$)		R1 = 0,0511, wR2 = 0,1364
GooF		1,044

$\text{Al}_4(\text{OtBu})_8$		(21)
Summenformel		$\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Al}_4\text{O}_8$
Molare Masse [g mol^{-1}]		692,82
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		P2 (1)/n
Kristallgröße		0,30 x 0,20 x 0,15 mm
Zellkonstanten [\AA]	a	9,807(2)
	b	17,775(4)
	c	12,632(3)
	α	90°
	β	101,36(3)°
	γ	90°
	Volumen [\AA^3]	2158,8(8)
Z	2	
Röntgenographische Dichte [g cm^{-3}]		1,066
Diffraktometer		STOE- IPDS I
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]		0,71073
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0,147
Messtemperatur [K]		200
Messbereich θ_{\min} bis θ_{\max} [°]		2,41; 25,93
Gemessene Reflexe		16755
Unabhängige Reflexe		4174
Anzahl der verfeinerten Parameter		343
Min./max Restelektronendichte		-0,206/0,632
Gütwerte ($I > 2\sigma(I)$)		R1 = 0,0326; wR2= 0,0911
GooF		1,013

$\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$	(23)	
Summenformel		$\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Al}_3\text{Cl}_2\text{P}_5$
Molare Masse [g mol^{-1}]		763.59
Kristallsystem		Triklin
Raumgruppe		$\text{P}\bar{1}$
Zellkonstanten [\AA]	a	9.0686(18)
	b	11.729(2)
	c	22.236(4)
	α	81.06(3) $^\circ$
	β	86,36(3) $^\circ$
	γ	69,39(3) $^\circ$
Volumen [\AA^3]		2186,8(7)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g cm^{-3}]		1,160
Diffraktometer		STOE- IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]		0.71073 \AA
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0,412
Messtemperatur		150(2)
Messbereich θ_{min} bis θ_{max} [$^\circ$]		1,85; 24,86
Gemessene Reflexe		13843
Unabhängige Reflexe		7075 (R(int) = 0.0492)
Anzahl der verfeinerten Parameter		374
Min./max Restelektronendichte		-0,325/0,542
Gütwerte ($I > 2\sigma(I)$)		$R_1 = 0,0450$; $\omega R_2 = 0,1018$
Goof		0,973

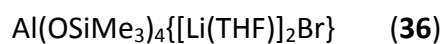
$\text{Mg}_2\text{Br}_4(\text{NEt}_3)_2$	(27)	
Summenformel		$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{Mg}_2\text{N}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]		570,64
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2 (1)/n
Zellkonstanten [\AA]	a	7,2280(14)
	b	10,914(2)
	c	13,858(3)
	α	90°
	β	103,42(3)
	γ	90°
Volumen [\AA^3]		1063,4(4)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g cm^{-3}]		1,782
Diffraktometer		STOE- IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]		0,71073
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		7,622
Messtemperatur		150(2)
Messbereich θ_{\min} bis θ_{\max} [°]		2,40; 24,96
Gemessene Reflexe		3471
Unabhängige Reflexe		1790 (R(int) = 0,1038)
Anzahl der verfeinerten Parameter		100
Min./max Restelektronendichte		-1,968/0,910
Gütwerte ($I > 2\sigma(I)$)		$R_1 = 0,0755$; $\omega R_2 = 0,1772$
Goof		0,904

Mg ₂ Li ₂ O[N(SiMe ₃) ₂] ₄ (29)		C ₂₄ H ₇₂ Li ₂ Mg ₂ N ₄ OSi ₈
Summenformel		C ₂₄ H ₇₂ Li ₂ Mg ₂ N ₄ OSi ₈
Molare Masse [g mol ⁻¹]		718,51
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		P2/n
Zellkonstanten [Å]	a	9,2131(18)
	b	13,773(3)
	c	18,215(4)
	α	90°
	β	90,95(3)°
	γ	90°
	Volumen [Å ³]	2311,1(8)
Z	2	
Röntgenographische Dichte [g cm ⁻³]		1,032
Diffraktometer		RIKAGU-AXIS Spider
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]		0,71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		0,280
Messtemperatur		110(2)
Messbereich θ _{min} bis θ _{max} [°]		3,16; 27,7
Gemessene Reflexe		787
Unabhängige Reflexe		5206 (R(int) = 0,1116)
Anzahl der verfeinerten Parameter		194
Min./max Restelektronendichte		-0,593/0,526
Gütwerte (I>2sigma(I))		R ₁ = 0,0925; ωR ₂ = 0,2437
Goof		1,040

$\{\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}_2^- \{\text{C}_6\text{H}_4[\text{NEt}_3]_2\}^{2+}$		(31)
Summenformel		$\text{C}_{54}\text{H}_{142}\text{Mg}_2\text{N}_8\text{Si}_{12}$
Molare Masse [g mol^{-1}]		1289,46
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe		P2(1)/c
Zellkonstanten [\AA]	a	22,774(5)
	b	21,767(4)
	c	17,480(4)
	α	90°
	β	107,17(3)°
	γ	90°
Volumen [\AA^3]		8279(3)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g cm^{-3}]		1,035
Diffraktometer		STOE-IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]		0,71073
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0,238
Messtemperatur		150(2)
Messbereich θ_{\min} bis θ_{\max} [°]		1,32; 25,04
Gemessene Reflexe		39695
Unabhängige Reflexe		14465 (R(int) = 0,0868)
Anzahl der verfeinerten Parameter		680
Min./max Restelektronendichte		-0,328/0,392
Gütwerte ($I > 2\sigma(I)$)		$R_1 = 0,0544$; $\omega R_2 = 0,1233$
Goof		0,834

$[\text{Al}_2\text{P}(\text{PtBu}_2)\text{Br}_6]^- [\text{C}_4\text{H}_8\text{PtBu}_2]^+$ (32)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{Al}_2\text{Br}_6\text{P}_2$
Molare Masse $[\text{g mol}^{-1}]$	979,91
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 (1)/n
Zellkonstanten $[\text{Å}]$	
a	16,546(3)
b	13,276(3)
c	16,926(3)
α	90°
β	115,71(3)°
γ	90°
Volumen $[\text{Å}^3]$	3349,8(12)
Z	4
Röntgenographische Dichte $[\text{g cm}^{-3}]$	1,745
Diffraktometer	STOE- IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung $[\text{Å}]$	0,71073
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	7,348
Messtemperatur	150(2)
Messbereich θ_{min} bis θ_{max} $[\text{°}]$	2,03; 2,90
Gemessene Reflexe	20466
Unabhängige Reflexe	6471 (R(int) = 0,0827)
Anzahl der verfeinerten Parameter	298
Min./max Restelektronendichte	-0,746/1,021
Gütwerte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,051$; $\omega R_2 = 0,1129$
Goof	1,046



Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{AlBrLi}_2\text{O}_6\text{Si}_4$
Molare Masse [g mol^{-1}]	621,75
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Kristallgröße	0,2 x 0,4 x 0,1 mm
Zellkonstanten [\AA]	
a	21,1040(14)
b	9,763(2)
c	18,461(4)
α	90°
β	130,38(3)°
γ	90°
Volumen [\AA^3]	3534,7(12)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g cm^{-3}]	1,168
Diffraktometer	STOE- IPDS II
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0,71073
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1,350
Messtemperatur [K]	150
Messbereich θ_{min} bis θ_{max} [°]	2,22; 24,95
Gemessene Reflexe	8309
Unabhängige Reflexe	3070
Anzahl der verfeinerten Parameter	554
Min./max Restelektronendichte	-0,440/0,473
Gütwerte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,0500$; $wR2 = 0,1253$
Goof	0,953

G. Literaturangaben

- [1] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 235.
- [2] H. Schnöckel, C. Klemp, *Inorganic Chemistry Highlights* **2002**, 245.
- [3] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131.
- [4] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344.
- [5] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532.
- [6] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [7] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Comm.* **1999**, 1933.
- [8] H. Köhnlein, G. Stößer, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 799.
- [9] H. Köhnlein, A. Purath, C. Klemp, E. Baum, I. Krossing, G. Stößer, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4830.
- [10] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [11] P. Yang, R. Köppe, T. Duan, J. Hartig, G. Hadiprono, B. Pilawa, I. Keilhauer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3650 *Angew. Chem.*.
- [12] A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1882.
- [13] A. Schnepf, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 1977.
- [14] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 712.
- [15] J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1971.
- [16] J. Steiner, H. Schnöckel, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 5429.
- [17] J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6549.
- [18] J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 302.
- [19] J. Steiner, *Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2004**.
- [20] A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, P. Jena, R. Burgert, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5969.
- [21] X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert, H. Schnöckel, *Science* **2007**, *315*, 356.
- [22] W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1113.
- [23] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 946; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 862.
- [24] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schölller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880.
- [25] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schölller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 585.
- [26] V. Gandon, J.-B. Bourg, F. S. Tham, W. W. Schölller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *120*, 161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *47*, 155.
- [27] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1319.
- [28] A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 813.
- [29] A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 149.

-
- [30] M. Schiefer, N. D. Reddy, H. W. Roesky, D. Vidovic, *Organometallics* **2003**, *22*, 3637.
- [31] A. Purath, H. Schnöckel, *J. Organomet Chem.* **1999**, *579*, 373.
- [32] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics* **1998**, *17*, 1894.
- [33] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564.
- [34] M. Huber, H. Schnöckel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 457.
- [35] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Böse, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 173.
- [36] C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666.
- [37] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [38] K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, W. Hiller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 179.
- [39] C. Dohmeier, M. Mocker, H. Schnöckel, A. Lötze, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1428.
- [40] G. Linti, S. Coban, D. Dutta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 319.
- [41] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1676.
- [42] K. Weiss, R. Köppe, H. Schnöckel, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 383.
- [43] K. Koch, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 873.
- [44] K. Koch, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5897; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5795.
- [45] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740.
- [46] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Haeussermann, G. Stöber, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9099.
- [47] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754.
- [48] J. Prust, K. Most, I. Müller, E. Alexopoulos, A. Stasch, I. Usón, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2032.
- [49] L. B. Knight Jr., W. C. Easley, W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 322.
- [50] R. Köppe, P. Henke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8868; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8740.
- [51] T. Pankewitz, P. Henke, H. Schnöckel, W. Klopffer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4879.
- [52] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [53] R. Köppe, A. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2914.
- [54] J. R. Hartig, *Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2008**.
- [55] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274.
- [56] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1217.
- [57] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to cluster chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs N. J., **1990**.
- [58] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3339.
- [59] W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Solid State Physics* **1987**, *40*, 93.
- [60] H. Schnöckel, A. Schnepf, *ACS Symp. Ser.* **2002**, *822*, 154.
- [61] N. T. Tran, M. Kawano, D. R. Powell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10986.
- [62] N. T. Tran, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3533.

-
- [63] N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121.
- [64] G. Schmid, *Inorg. Synth.* **1990**, *7*, 214.
- [65] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
- [66] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Ružicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333.
- [67] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 836.
- [68] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1697.
- [69] O. N. Bakharev, D. Bono, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 117002.
- [70] D. Bono, A. Schnepf, J. Hartig, H. Schnöckel, G. J. Nieuwenhuys, A. Amato, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 077601.
- [71] J. Hartig, A. Schnepf, J. d. Jongh, D. Bono, H. Schnöckel, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2007**, *633*, 63.
- [72] R. Burgert, H. Schnöckel, *Chem. Comm.* **2008**, 2075.
- [73] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539.
- [74] A. G. Massey, *Adv. Inorg. Chem.* **1983**, *26*, 1.
- [75] R. M. Kabbani, E. H. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 462.
- [76] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159.
- [77] E. H. Wong, R. M. Kabbani, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 451.
- [78] A. Heinrich, H.-L. Keller, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 185.
- [79] V. Lorenzen, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 565.
- [80] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446.
- [81] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67.
- [82] D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, *336*, 99.
- [83] A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1637.
- [84] E. H. Wong, M. G. Gatter, R. M. Kabbani, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *57*, 25.
- [85] A. Ecker, E. Baum, M. A. Friesen, M. A. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 513.
- [86] T. Duan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2622.
- [87] A. Schnepf, C. U. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Comm.* **1997**, 2111.
- [88] C. Klemp, G. Stöber, I. Krossing, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3691.
- [89] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1059.
- [90] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1754.
- [91] T. Duan, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2973.
- [92] C. U. Doriat, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1969.

-
- [93] N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Comm.* **2001**, 1866.
- [94] J. D. Gorden, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950.
- [95] J. Hartig, A. Stößer, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1658.
- [96] S. D. Köhler, B. Pilawa, D. S. d. Jauregui, G. Fischer, R. Köppe, A. Schnepf, H. Schnöckel, E. Dormann, *EPL* **2008**, *82*, 37022.
- [97] A. Schnepf, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1241.
- [98] N. Wiberg, T. Blank, W. Kaim, B. Schwederski, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1475.
- [99] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1213.
- [100] G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Ed.: M. Drieß, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 126.
- [101] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [102] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9.
- [103] C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 388.
- [104] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 246.
- [105] X. Li, A. E. Kuznetsov, H. Zhang, A. I. Boldyrev, L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 859.
- [106] A. E. Kuznetsov, K. A. Birch, A. I. Boldyrev, X. Li, H. Zhai, L. Wang, *Science* **2003**, *300*, 622.
- [107] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 550.
- [108] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381.
- [109] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3152.
- [110] H.-J. Himmel, J. Vollet, *Organometallics* **2002**, *21*, 5972.
- [111] R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538.
- [112] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, *14*, 3116.
- [113] P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopfer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **in Vorbereitung**.
- [114] R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983.
- [115] N. Wiberg, T. Blank, M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Schnöckel, I. Krossing, A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 351.
- [116] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 129.
- [117] T. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters - A Bridge to Solid - State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [118] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1386.
- [119] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 692.
- [120] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.

-
- [121] D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions: Concepts, Guidelines, and Synthetic Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [122] E. W.-G. Diau, J. L. Herek, Z. H. Kim, A. H. Zewail, *Science* **1998**, *279*, 847.
- [123] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006.
- [124] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007.
- [125] L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654.
- [126] R. S. Glass, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *205*, 1.
- [127] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- [128] S. Nagase, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1299.
- [129] W. W. Schöllner, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4383.
- [130] S. Collins, R. Dutler, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2564.
- [131] P. Von Ragué Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 364.
- [132] S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5552.
- [133] Y. Kabe, S. Masamune, R. Jones, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 173.
- [134] F. Zürcher, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3314.
- [135] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8839.
- [136] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5070.
- [137] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7024.
- [138] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500.
- [139] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 555.
- [140] R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyneć, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1850.
- [141] Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, *297*, 2080.
- [142] A. Rodriguez, G. Fuks, J.-B. Bourg, D. Bourissou, F. S. Tham, G. Bertrand, *Dalton Trans.* **2008**, 4482.
- [143] W. Uhl, A. H. El-Hamdan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 793.
- [144] J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 75.
- [145] W. Uhl, M. Benter, *Chem. Comm.* **1999**, *9*, 771.
- [146] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 199.
- [147] C. K. F. von Hänisch, C. Üffing, M. A. Junker, A. Ecker, B. O. Kneisel, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3003; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2875.
- [148] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Gruyter, Berlin · New York, **2007**.
- [149] H.-J. Himmel, C. Klaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1477.
- [150] M. Huber, A. Schnepf, C. E. Anson, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8134.
- [151] J. Vollet, G. Stößer, H. Schnöckel, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1298.

-
- [152] 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.
- [153] M. Huber, J. Hartig, K. Koch, H. Schnöckel, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **angenommen**, .
- [154] J. Hartig, F. Klöwer, J. Rinck, A.-N. Unterreiner, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6669; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6549.
- [155] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds (Gebundene Ausgabe)*, Wiley-VCH, **2002**.
- [156] M. Drieß, S. Kuntz, C. Monsé, K. Merz, *Chem. - A Eur. J.* **2000**, *6*, 4343.
- [157] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 1104.
- [158] M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2185.
- [159] A. Schnepf, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3006.
- [160] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136.
- [161] D. H. Kerridge, S. A. Tariq, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1122.
- [162] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1987**, *548*, 45.
- [163] Y. Xie, H. F. Schaefer III, E. D. Jemmis, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 414.
- [164] P. G. Jasien, C. E. Dykstra, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 276.
- [165] A. V. Nemukhin, I. A. Topol, F. Weinhold, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2980.
- [166] P. G. Jasien, C. E. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1891.
- [167] T. J. Tague, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8611.
- [168] J. Vollet, K. Baranowska, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Organometallics* **2006**, *25*, 2101.
- [169] P. Ehrlich, *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 539.
- [170] P. Ehrlich, B. Alt, L. Gentsch, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1956**, *283*, 58.
- [171] H. P. Beck, A. Limmer, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1983**, *502*, 185.
- [172] H. Schnöckel, T. Mehner, H. S. Plitt, S. Schunck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4578.
- [173] M. Friesen, M. Junker, A. Zumbusch, H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7881.
- [174] H. Schnöckel, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1976**, *424*, 203.
- [175] H. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1291.
- [176] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Reinhold, New York, **1979**.
- [177] M. L. Lesiecki, J. W. Nibler, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 871.
- [178] H. Schnöckel, H. Willner in *"Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications"* (Ed.: B. Schrader), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, 230.
- [179] E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758.
- [180] E. S. Schmidt, A. Schier, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2001**, 505.
- [181] H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7284.
- [182] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3844.
- [183] S. Aldridge, R. J. Baker, N. D. Coombs, C. Jones, R. P. Rose, A. Rossin, D. J. Willock, *Dalton Trans.* **2006**, 3313.
- [184] T. Duan, *Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2005**.
- [185] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [186] P. C. Andrews, M. Brym, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 355.
- [187] A. Lorbach, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2007**, *63*, m174.
- [188] F. Schroder, H. Spandau, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 360.
- [189] D. D. Eley, J. H. Taylor, S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3867.

-
- [190] W. Uhl, E. Er, M. Matar, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2006**, 632, 1011.
- [191] J. Toney, G. D. Stucky, *Chem. Comm.* **1967**, 1168.
- [192] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, P. J. A. Rodger, R. B. Rowlings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1477.
- [193] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7816.
- [194] M. Veith, K. L. Woll, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2383.
- [195] S. D. Bunge, O. Just, W. S. Rees Jr., *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3082.
- [196] G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. C. Sherrington, *Organometallics* **2004**, 23, 1197.
- [197] R. L. Wells, A. T. McPhail, J. A. Laske, P. S. White, *Polyhedron* **1994**, 13, 2737.
- [198] K. Knabel, T. M. Klapötke, H. Nöth, R. T. Paine, I. Schwab, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1099.
- [199] J. P. Oliver *Coordination Chemistry of Aluminium* (Ed.: G. H. Robinson), VCH Publishers, New York, **1993**, .
- [200] A. J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Chapman and Hall, London, **1993**.
- [201] H. Meerwein, T. Bersin, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 476, 113.
- [202] R. C. Mehrotra, J. V. Singh, *J. Coord. Chem.* **1984**, 13, 273.
- [203] M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, *Polyhedron* **1998**, 17, 1005.
- [204] D. A. Atwood, J. A. Jegier, S. Liu, D. Rutherford, P. Wei, R. C. Tucker, *Organometallics* **1999**, 18, 976.
- [205] K. Takemura, K. Kobayashi, M. Arai, *Phys. Rev. B* **1998**, 55, 2482.
- [206] T. Ooi, T. Miura, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2347.
- [207] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2006.
- [208] I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 250, 2721.
- [209] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979.
- [210] I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6099; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5725.
- [211] I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1531.
- [212] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. v. Wüllen, *Chem. - A Eur. J.* **2002**, 8, 4475.
- [213] A. Bösmann, G. Francio, E. Janssen, W. Leitner, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2697.
- [214] F. Kita, H. Sakata, S. Sinomoto, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, J. Nie, N. V. Pavlenko, Y. Yagupolskii, *J. Power Sources* **2000**, 90, 27.
- [215] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3200.
- [216] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. L. Wesemann, *Polyhedron* **1991**, 10, 1367.
- [217] H. R. L. Barley, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2005**, 61, m346.
- [218] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.
- [219] P. Hohenberg, W. Kohm, *Phys. Rev. B.* **1964**, 136, 864.
- [220] W. Kohm, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [221] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1996**, 54, 16533.
- [222] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.

-
- [223] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.
- [224] P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. (London) A* **1929**, *123*, 714.
- [225] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [226] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [227] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [228] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [229] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [230] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511.
- [231] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165.
- [232] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
- [233] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [234] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [235] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *162*, 165.
- [236] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [237] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program of Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [238] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program of Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [239] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112.
- [240] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1932**, *20*, 472.
- [241] L. Bisio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973**, *29*, 367.
- [242] O. Schule, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 8122.
- [243] L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **1987**, *68*, 1221.
- [244] L. Bosio, A. Defrain, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, *25*, 995.
- [245] L. Bisio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1972**, *28*, 1974.
- [246] T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3190.

H. Abkürzungsverzeichnis

<i>i</i> Bu, <i>n</i> Bu, <i>t</i> Bu	<i>iso.</i> -Butyl, <i>n</i> -Butyl, <i>tert.</i> -Butyl C ₄ H ₉
Cp, Cp*	Cyclopentadienyl: -C ₅ H ₅ , Pentamethylcyclopentadienyl: -C ₅ Me ₅
d	Dublett
δ, J _{XY}	chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstante in Hz
D	Donor (z. B. THF, NEt ₃ , OEt ₂)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
OEt ₂	Diethylether
HOMO	Highest Occupied MO
HV	Hochvakuum (ca. 10 ⁻⁶ mbar)
HX	Halogenwasserstoffgas
KOZ	Koordinationszahl
LUMO	Lowest Unoccupied MO
M	molar [mol l ⁻¹]
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
Ph	Phenyl: -C ₆ H ₅
<i>n</i> Pr, <i>i</i> Pr	<i>n</i> -Propyl, <i>iso.</i> -Propyl: C ₃ H ₇
R	Rest, z. B. Alkyl-, Aryl-
THF	Tetrahydrofuran
t	Triplett
X	Halogen

I. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen:

1. Al_4H_6
2. Al_2R_4 (R = CH(SiMe₃)₂)
3. $(t\text{BuB})_2(\text{m-PiPr}_2)_2$
4. $(\text{PhB})_2(\text{m-PR}_2)_2$ (R = 2,3,4,5-Tetramethylbenzol)
5. $[\text{Ga}_6(\text{Si}t\text{Bu}_3)_4(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^{2-}$
6. $\text{Ga}_6(\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2)_6$
7. $\text{Mg}_2(\text{NacNac})_2$
8. $\text{Mg}_2(\text{Priso})_2$
9. Mg_2X_2 (X = Cl, Br)
10. Mg_2Cp^*_2
11. $\text{Mg}_2(\text{R}^*)_2$
12. $\text{K}_2\text{Al}_6(\text{OtBu}_2)_6$
13. $\text{Al}_8\text{Br}_8(\text{PtBu}_2)_6$
14. $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$
15. $\text{Al}_4\text{Br}(\text{PtBu}_2)_5$
16. $\text{Al}_4\text{Cl}(\text{PtBu}_2)_5$
17. $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (Butterfly)
18. $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (biradikaloider ÜZ)
19. $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (Biradikal)
20. $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$
21. $\text{Al}_4(\text{OtBu})_8$
22. $\text{Al}(\text{PtBu}_2)_2$ (Et₂O = Al(PtBu₂)₂ · Et₂O)
23. $\text{Al}_3\text{P}(\text{PtBu}_2)_4\text{Cl}_2$
24. $\text{Al}_3\text{P}(\text{PMe}_2)_4\text{Cl}_2$
25. $\text{MgBr}_2(\text{THF})_3$
26. $\text{MgBr}_2(\text{THF})_4$
27. $\text{Mg}_2\text{Br}_4(\text{NEt}_3)_2$
28. $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\text{Li}$
29. $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4$
30. $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{O}_x(\text{O}_2)_y(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4$
31. $\{[\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]^{-}\}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NEt}_3)_2]^2$
32. $[\text{PtBu}_2(\text{AlBr}_3)_2]^{-}[\text{C}_4\text{H}_8\text{PtBu}_2]^+$
33. $[\text{Li}_2\text{Br}_3]^{-}[\text{C}_4\text{H}_8\text{PtBu}_2]^+$
34. $\text{X}_3\text{AlP}(\text{SiMe}_3)_2$
35. $[\text{tmpB-PtBu}_2]\text{AlBr}_3$
36. $\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_4\{[\text{Li}(\text{THF})]_2\text{Br}\}$

J. Anhang

Elementmodifikationen des Galliums

Phasendiagramm von Gallium

Innerhalb der Metalle der 3. Hauptgruppe nimmt Gallium aufgrund seiner hohen Zahl an Modifikationen eine Sonderstellung ein. Während das leichtere Homologe Aluminium mit der α -Modifikation nur eine kubisch-dichteste Packung (fcc) realisiert und die schwereren Homologe klassische Metallstrukturen ausbilden, findet man beim Gallium eine Vielzahl von Normal- und Hochdruckmodifikationen. Die Bandbreite dieser Elementstrukturen reicht vom „molekularen“ Metall [α -Ga]^[240] über vernetzte, interpenetrierende Ikosaeder [δ -Ga]^[241] bis hin zur kubisch-dichtesten Packung des metallischen Galliums bei hohen Drücken [GaIV].
[205, 242]

Wie dem Phasendiagramm (Abbildung A 1)^[243] zu entnehmen ist, stellt α -Gallium [auch Ga(I) genannt] die bei Normalbedingungen stabile Modifikation dar, während die weiteren Normaldruckmodifikationen β -Ga^[244], γ -Ga^[245] und δ -Ga^[241] aus unterkühlten Schmelzen kristallisiert werden können.

Die kubische Hochdruckmodifikation, bcc-Ga(II)^[243], kristallisiert bei Raumtemperatur und einem Druck von 2.5 GPa und wandelt sich ab 14 GPa in die tetragonale bct-Ga(III)^[243] Modifikation um. Bei weiterer Druckerhöhung erfolgt ab 80 GPa eine kontinuierliche Umwandlung in die kubische Modifikation des fcc-Ga(IV).^[205, 242]

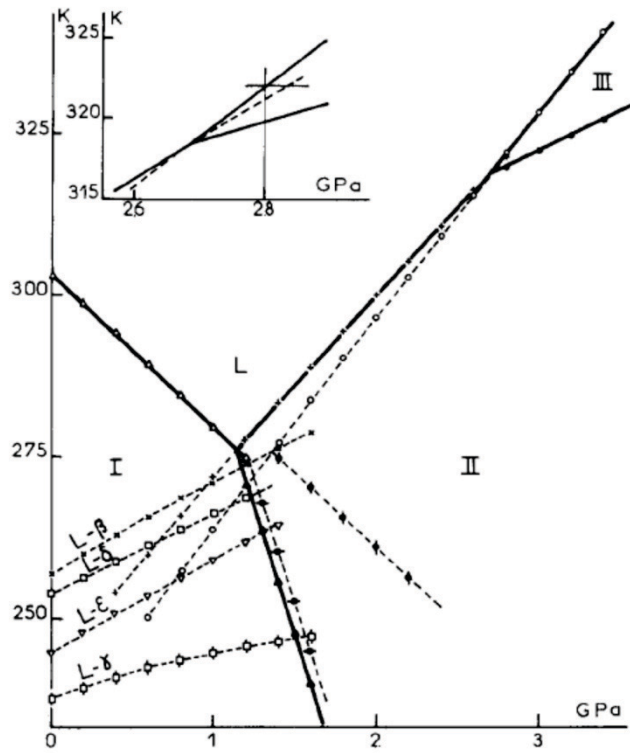


Abbildung A 1: Phasendiagramm von Gallium nach *L. Bosio* mit vergrößertem Ausschnitt aus dem Bereich des Ga(II) / Ga(III) –Phasenübergangs.

Normaldruckmodifikationen

α -Gallium

Bei α -Gallium handelt es sich um die bei Normalbedingungen thermodynamisch stabile Modifikation, in der jedem Galliumatom eine [1+2+2+2] Koordination zukommt. Der kürzeste Abstand beträgt 244 pm, während die anderen sechs Galliumatome in Form von Ga_2 -Hanteln einen Abstand von 270, 273 und 279 pm besitzen. Aufgrund dieser ungewöhnlichen Koordination wird die -Modifikation auch als „molekulares“ Metall bezeichnet, da die Ga_2 -Hanteln als kovalent gebundene Dimere betrachtet werden können (Abbildung A 2), deren Packung isotyp zu den Molekulkristallen von Cl_2 , Br_2 und I_2 ist¹⁰⁰.

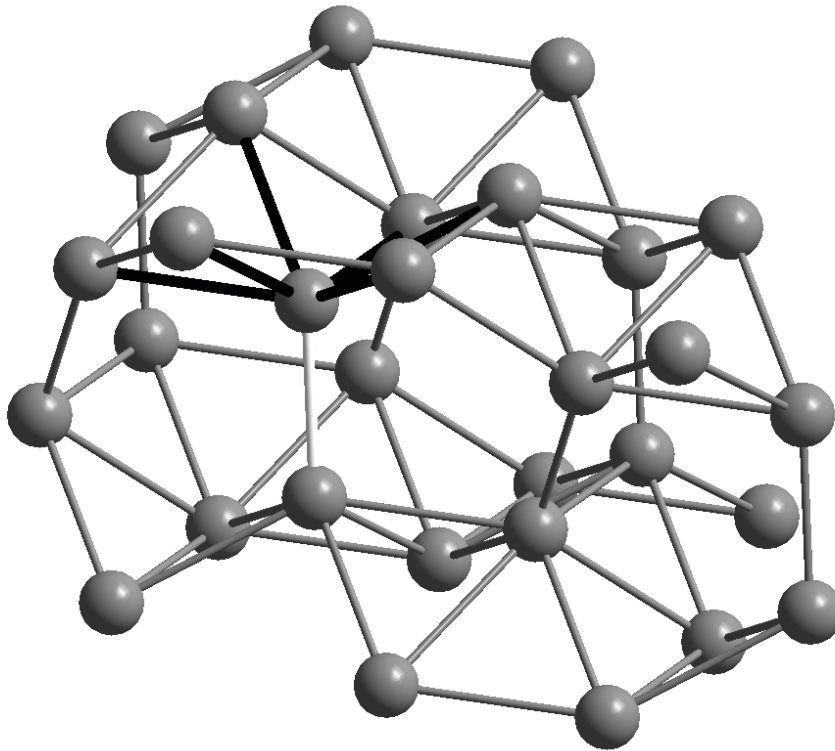


Abbildung A 2: Darstellung der [1+2+2+2] Koordination im α -Gallium (der kürzeste und die weiten sechs Ga-Ga-Abstände sind durch unterschiedliche Farben hervorgehoben).

¹⁰⁰ R. D. Edders, *Simple Molecular System at very high Pressures, Series B: Physics*, **1989**, 168, 108, NATO Advanced Study Institute.

β -Gallium

Die metastabile β -Phase kristallisiert aus flüssigem Gallium bei -16.3 °C und zeigt als einzige Tieftemperaturmodifikation noch strukturelle Ähnlichkeit mit der α -Phase. Jedes Galliumatom besitzt acht nächste Nachbaratome, die sich paarweise im Abstand von 269, 277, 286 und 292 pm anordnen. Es resultiert somit eine $[2+2+2+2]$ Koordination um jedes Galliumatom.

In Analogie zur α -Phase sind hier deformierte Sechsringe zu erkennen (Abbildung A 3), die in versetzten Schichten zueinander angeordnet sind. Die Vernetzung der einzelnen gewellten Schichten führt zu einer Leiterstruktur, deren „Sprossen“ jeweils paarweise um eine halbe Elementarzelle entlang der a-Achse versetzt angeordnet sind.

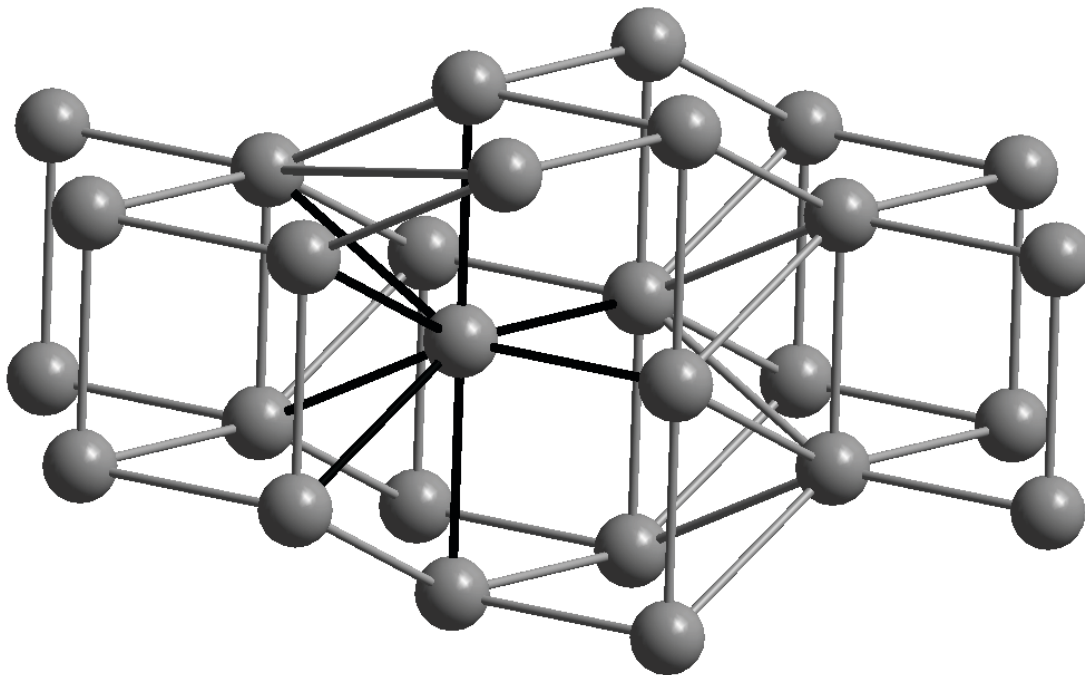


Abbildung A 3: Schichten aus der β -Gallium Modifikation, eine $[2+2+2+2]$ Koordination ist farblich hervorgehoben.

γ -Gallium

Die Kristallisation von flüssigem Gallium bei $-35.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert eine weitere Tieftemperaturmodifikation, die sich durch ihre hochsymmetrischen Leitmotive deutlich von den bisher vorgestellten α - und β -Phasen unterscheidet. Betrachtet man die einzelnen Struktur motive (Abb. A.4), so erkennt man eine Stapelung von Ga_7 -Ringen entlang der kristallographischen c -Achse, die 3-dimensional vernetzt sind. Die Ga_7 -Ringe sind ihrerseits um $26,5^{\circ}$ gegeneinander verdreht und bilden ein Röhrenmotiv mit Dreiecksmuster (Abbildung A 4). Innerhalb dieser Ga_7 -Ringe variieren die Ga-Ga-Abstände von 261 bis 266 pm, während die Röhren über Ga-Ga-Bindungen zwischen 291 und 296 pm miteinander verknüpft sind.

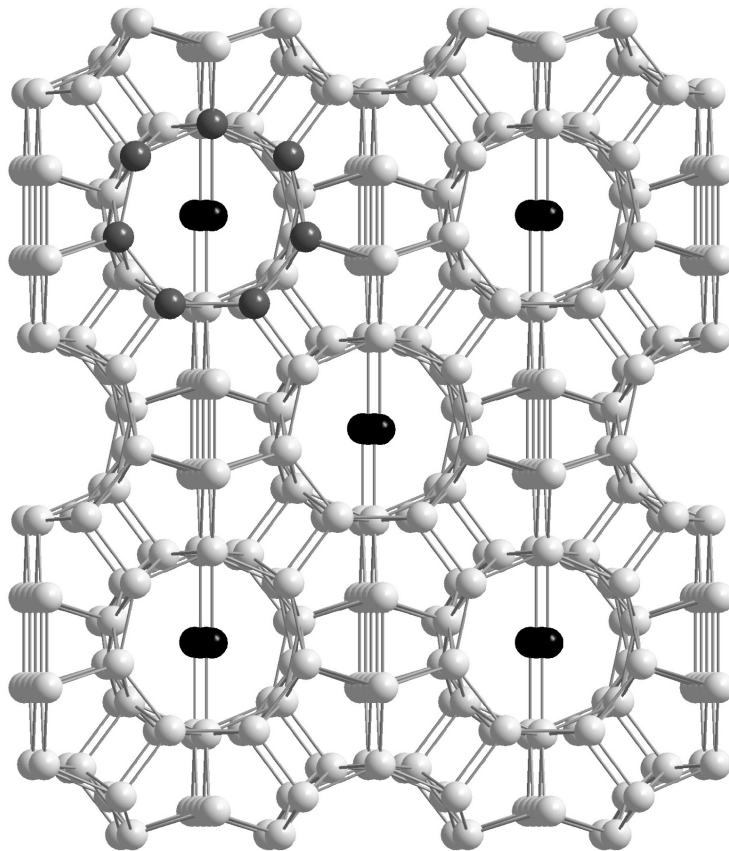


Abbildung A 4: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des γ -Galliums mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse. Die unterschiedlichen Leitmotive sind dunkel hervorgehoben.

Innerhalb dieser Röhren findet man eine lineare Anordnung von Galliumatomen mit einem Abstand von 260 pm, die aufgrund ihrer Topologie als „1-dimensionaler Ga_n -Draht“ bezeichnet werden kann. Die Atome des „ Ga_n -Drahtes“ befinden sich nicht exakt im Zentrum der Röhren, sondern haben zu den umgebenden Röhren-Atomen einen kurzen Abstand mit 291 pm und einen mittleren Abstand von 305 pm zu den sechs anderen Galliumatomen der jeweiligen Ga_7 -Ringe. Betrachtet man die Gesamtheit dieser Struktur motive mit ihren unterschiedlichen Koordinationssphären, so lassen sich die Galliumatome der γ -Phase in drei Klassen einteilen: die Galliumatome des Ga_n -Drahtes mit einer Koordinationszahl von [2+1+6], die Galliumatome der Röhre mit einer KOZ von [7 bis 9] sowie die Galliumatome, die die Röhren untereinander verknüpfen, mit einer KOZ von sechs.

δ -Gallium

Die δ -Modifikation des Galliums bildet sich bei Abkühlung auf -19.4°C und besitzt gegenüber den anderen Tieftemperaturphasen einen nur geringen Ordnungsgrad. Als dominierendes Strukturmerkmal dieser Modifikation findet man einen Ga_{12} -Ikosaeder, der als Strukturmotiv auch bei dem leichteren Homologen Bor in dessen α -Modifikation auftritt.^[246] Allerdings unterscheidet sich der Ikosaeder des δ -Galliums deutlich von dem hochsymmetrischen Elementpolyeder des Bors, da die Ga-Ga-Abstände zwischen 275 und 289 pm liegen und somit eine hohe Varianz besitzen, was zur Folge hat, dass der Ikosaeder deutlich deformiert ist. (Abbildung A 5)

Innerhalb des grau hervorgehobenen 5-Rings variieren die Abstände von 275 bis 285 pm, zwischen den Ringen betragen die Abstände zwischen 275 und 289 pm. Die Galliumatome über den 5-Ringen sind zwischen 285 und 289 pm von ihren Nachbaratomen entfernt. Im Gegensatz zu der Struktur des α -Bors, in der B_{12} -Ikosaeder mit äquivalenten Boratomen vorliegen und die Vernetzung über sechs- bzw. siebenfach koordinierte Boratome erfolgt, findet man im δ -Gallium teilweise kondensierte interpenetrierende Ikosaeder, die über gemeinsame Galliumatome verfügen. Daher kommen in dieser Modifikation Koordinationszahlen zwischen sechs und zehn zustande.

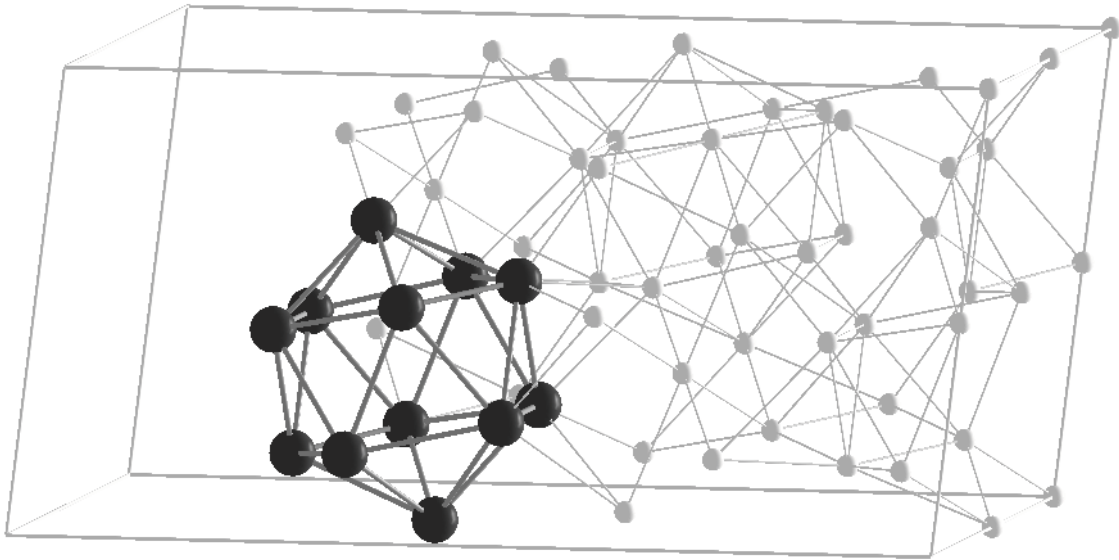


Abbildung A 5: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des δ -Galliums mit hervorgehobener Ga_{12} -Einheit.

Hochdruckmodifikationen

Gegenüber den bereits diskutierten Normaldruckmodifikationen ($[\alpha, \beta, \gamma, \delta]$ -Gallium) zeichnen sich die Hochdruckmodifikationen durch einen hohen Ordnungsgrad und hohe Koordinationszahlen aus, die typischerweise bei „klassischen“ Metallen unter Standardbedingungen auftreten. Neben den bereits länger bekannten Ga(II)- und Ga(III)-Phasen wurde vor kurzer Zeit auch die Struktur der Ga(IV)-Phase aufgeklärt. Die Umwandlung von Ga(III) in Ga(IV) erfolgt dabei kontinuierlich ab Drücken von etwa 80 GPa und führt bei 120 ± 10 GPa zur vollständigen Umwandlung in die fcc-Phase.^[243]

Gallium(II)

Die Ga(II)-Phase stellt eine bcc-Phase des Galliums dar, in der alle Galliumatome äquivalent sind und eine Koordinationszahl von acht besitzen. Die Ga-Ga-Abstände sind mit 278 pm für alle Galliumatome gleich. Die Umwandlung von Ga(I) in Ga(II) erfolgt bei Raumtemperatur und einem Druck von etwa 2.5 GPa (Abbildung A 6).

Die erste Koordinationssphäre der Galliumatome lässt sich als eine side-on Koordination von Ga_2 -Hanteln an das Zentralatom beschreiben, deren Schwerpunkt näherungsweise mit den Ecken eines umschreibenden Tetraeders zusammenfällt.

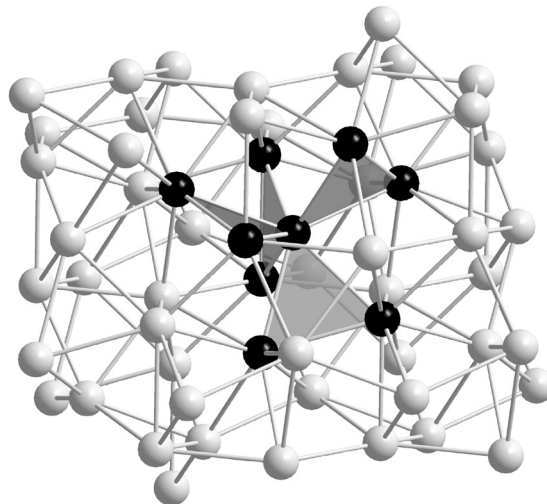


Abbildung A 6: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur der Ga(II)-Modifikation mit hervorgehobener 1. Koordinationssphäre aus Ga_2 -Hanteln.

Gallium(III)

Die zweite Hochdruckmodifikation Ga(III) wird bei 45 °C und einem Druck von 3 GPa, bzw. bei Raumtemperatur und einem Druck von 14 GPa gebildet und stellt die erste Hochdruckmodifikation dar, in der eine typische Metallstruktur vorliegt. Die Galliumatome besitzen vier nächste Nachbarn in einem Abstand von 281 pm und acht zweitnächste im Abstand von 299 pm, was in einer tetragonal innenzentrierten (bct) Packung realisiert ist. Somit ergibt sich für jedes Galliumatom eine [4+8] Koordination (Abbildung A 7).

Die Einordnung der Ga(III)-Phase in den Bereich der typischen Metallstrukturen ist leicht nachzuvollziehen, wenn man die Koordinationssphäre der Ga-Atome betrachtet. Erweitert man die [4+8] Koordination auf eine [6+8] Koordination, so geht die Packung in einen kubisch innenzentrierten Strukturtyp über, der auch als Wolframtyp bezeichnet wird. Da der Wolframtyp keine dichteste Packung darstellt (Raumerfüllung 68%), liegt es nahe, dass bei noch höheren Drücken eine kubisch dichteste Packung realisiert wird, was mit der Ga(IV)-Modifikation ab etwa 80 GPa auch der Fall ist.

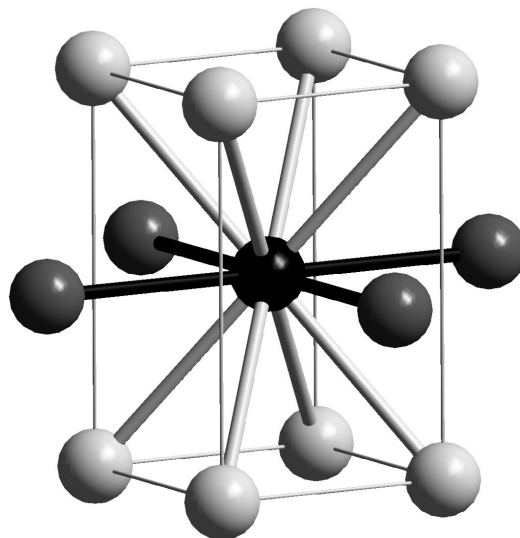


Abbildung A 7: Darstellung der [4+8] Koordination in der Ga(III)-Phase.

Gallium(IV)

Die Phasenumwandlung von der bct-Phase Ga(III) in die fcc-Phase Ga(IV) findet bei Drücken oberhalb von 80 GPa bei Raumtemperatur statt. Dabei verläuft der Phasenübergang nicht sprunghaft, sondern man beobachtet eine Mischphasenbildung zwischen 80 und 120 GPa, was durch Bestimmung des c/a -Achsenverhältnisses mittels Pulverdiffraktometrie belegt wurde. Im phasenreinen fcc-Ga(IV) oberhalb 120 GPa beträgt die Koordinationszahl der Galliumatome zwölf, was einer dichtesten Packung der Metallatome entspricht, die z. B. auch von dem leichteren Homologen Aluminium unter Normalbedingungen eingenommen wird. Als Koordinationspolyeder ergibt sich somit ein Kuboktaeder, der in Abbildung A 8 hervorgehoben ist.

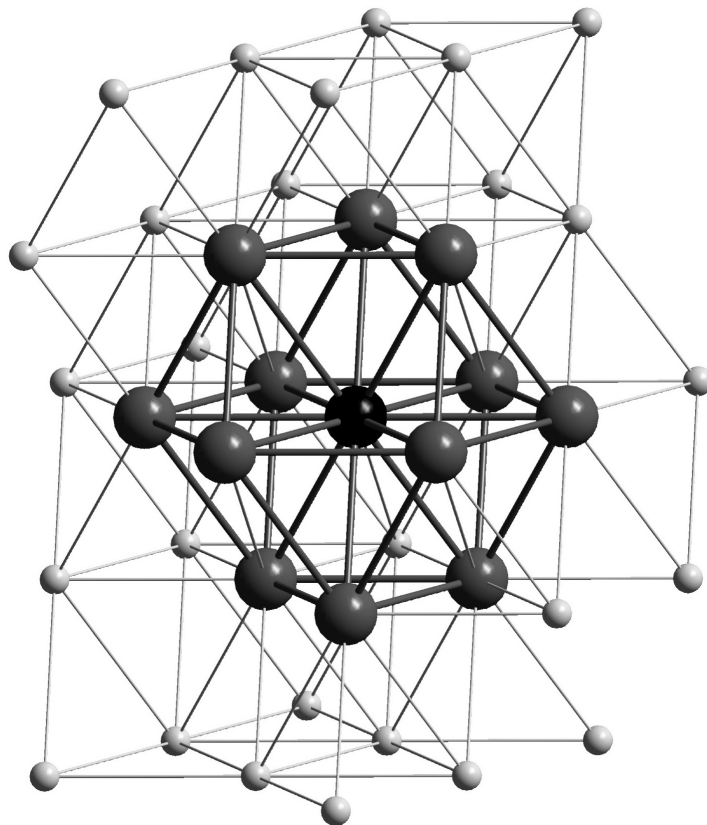


Abbildung A 8: Darstellung der fcc-Packung im Ga(IV) mit hervorgehobener kuboktaedrischer Ga_{13} -Einheit.

Quantenchemische Untersuchungen der Al_2R_4 -Isomere^[51]

Abstände	(17) Butterfly-Struktur				(19) Triplett				$H_2Al_2(PtBu_2)_4$ (20)		
	exp.	BP86	TPSS	B3LYP	exp.	BP86	TPSS	B3LYP	BP86	TPSS	B3LYP
Al1-Al2	258,7	261,8	259,6	258,6	350,8	346,2	244,9	348,7	357,7	357,6	358,8
Al1-P1	237,0	240,6	239,7	240,2	239,9	239,1	238,3	239,5	243,2	242,3	242,8
Al1-P2	236,2	239,8	239,5	240,2	247,8	245,0	244,6	246,2	251,9	251,5	252,6
Al2-P2	242,2	245,2	245,0	246,1	245,8	243,9	243,6	245,0	250,1	249,8	250,7
Winkel											
Al1-P2-Al2	65,4	65,3	64,7	64,2	90,5	90,2	89,9	90,4	90,9	91,0	90,9
P2-Al1-P3	94,5	95,1	94,8	95,5	89,4	89,9	90,1	89,5	89,1	89,0	89,1
P1-AL1-AL2	160,9	160,2	159,6	160,7	151,7	154,1	154,4	152,5	152,9	152,8	152,1

Tabelle A 1: Berechnete Strukturdaten der isomeren Verbindungen (17), (19), und der hypothetischen Wasserstoffverbindung (20).

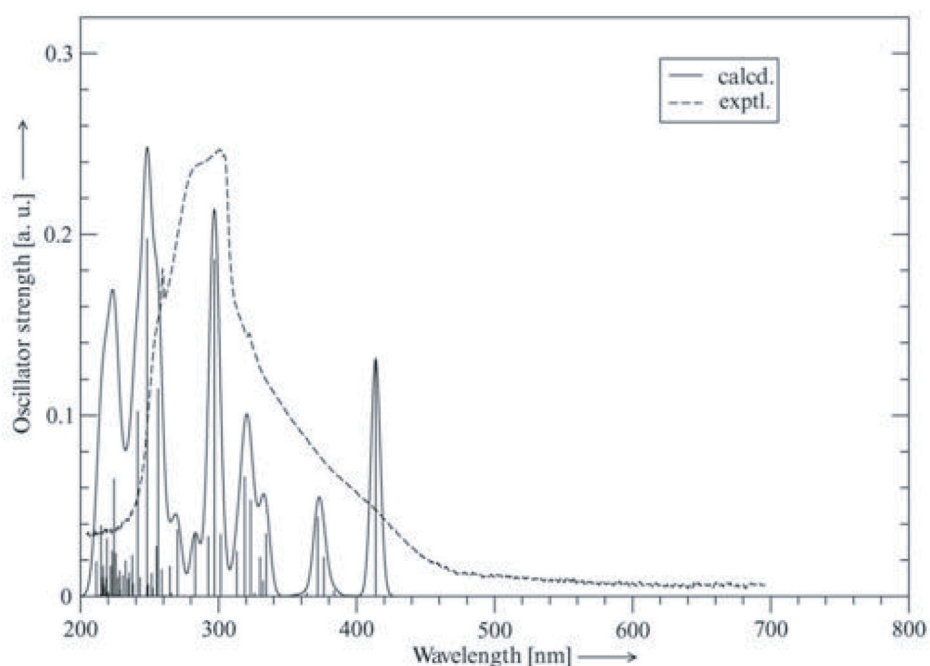


Abbildung A 9: Berechnetes UV-VIS-Anregungsspektrum der Verbindung $Al_2(PtBu_2)_4$ mit einer Butterfly-Struktur als Bestätigung für die gelbe Farbe der Verbindung (17) im Kristall.

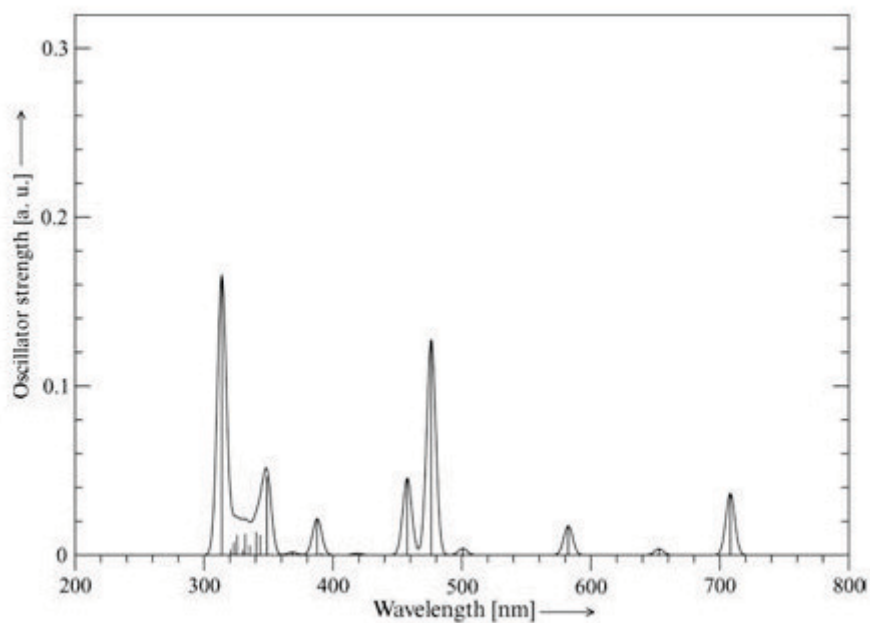


Abbildung A 10: Berechnetes UV-VIS-Anregungsspektrum der Verbindung $\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ mit einem viergliedrigen Al_2P_2 -Ring und Triplett-Grundzustand als Bestätigung für die grüne Farbe der Verbindung (19) im Kristall.

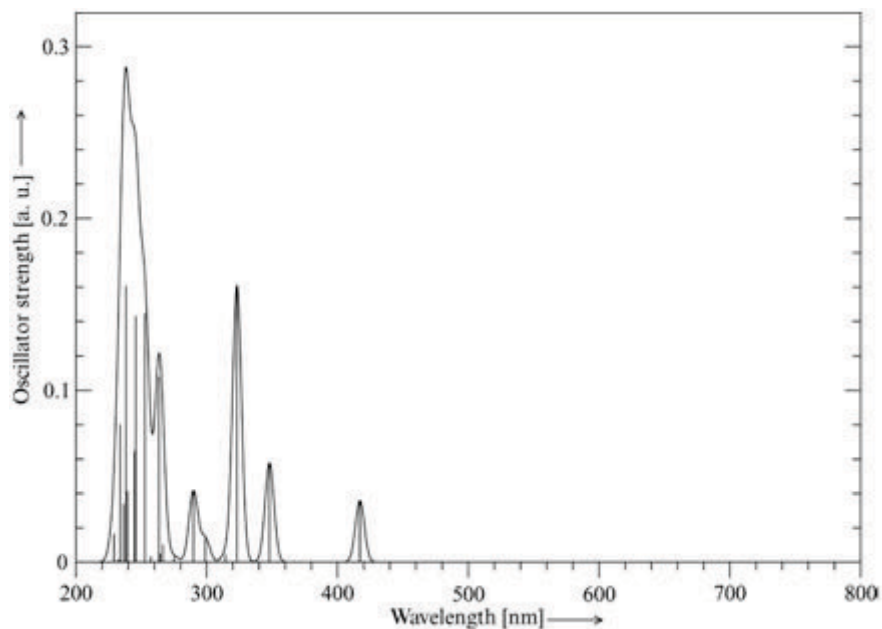


Abbildung A 11: Berechnetes UV-VIS-Anregungsspektrum der hypothetischen Verbindung $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4$ (20). Wie man aus diesem Spektrum erkennen kann, besitzt die hypothetische Spezies (20) keine Absorption im sichtbaren Bereich. Daher erwartet man für (20) farblose Kristalle.

ESR-spektroskopische Untersuchung der Magnesiummonohalogenidlösung

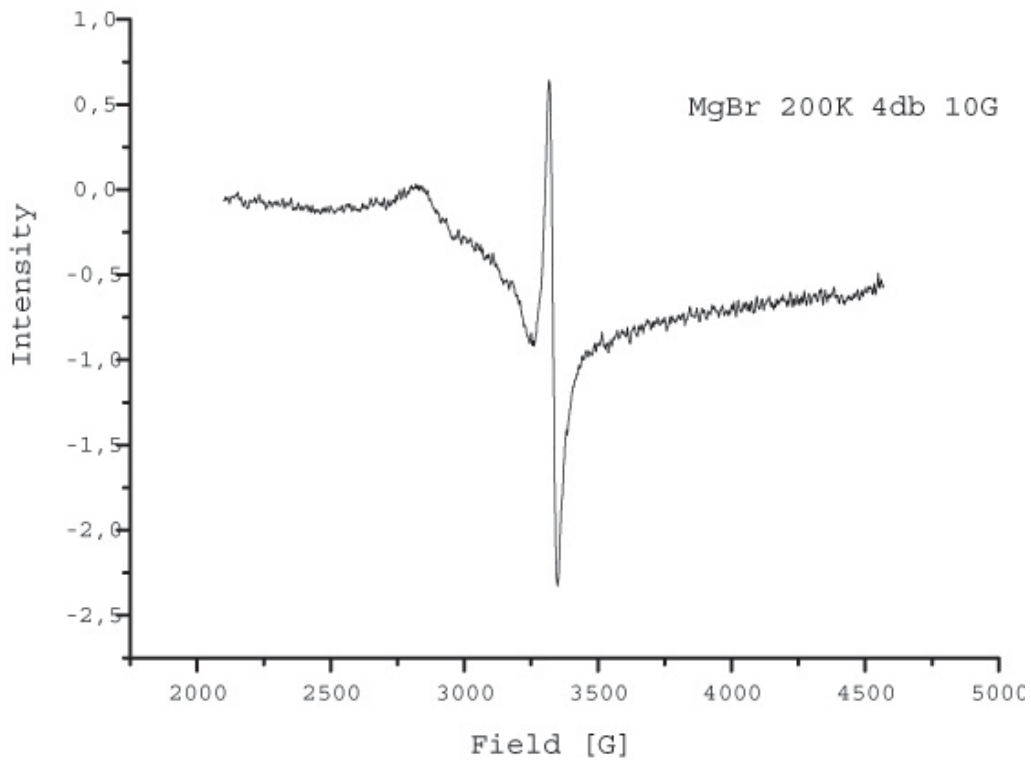


Abbildung A 12: ESR-Spektrum einer frisch hergestellten MgBr-Lösung (Toluol : $\text{NEt}_3 = 3 : 1$).

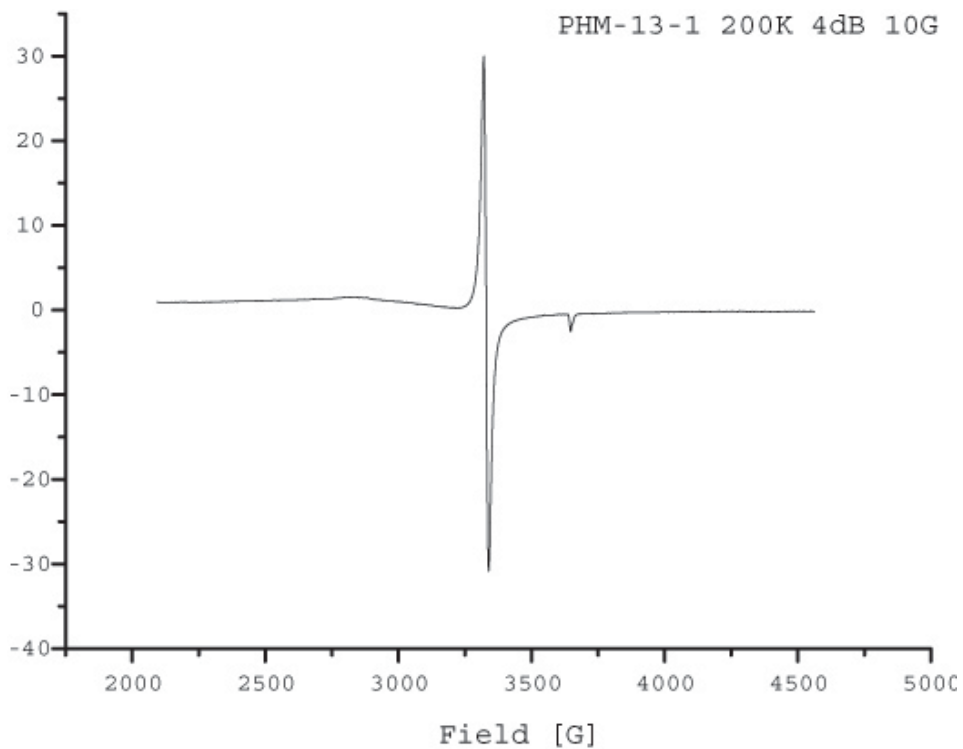


Abbildung A 13: ESR-Spektrum einer frisch hergestellten MgBr-Lösung (Toluol : $\text{NEt}_3 = 3 : 1$) nach der Reaktion mit der Verbindung $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$.

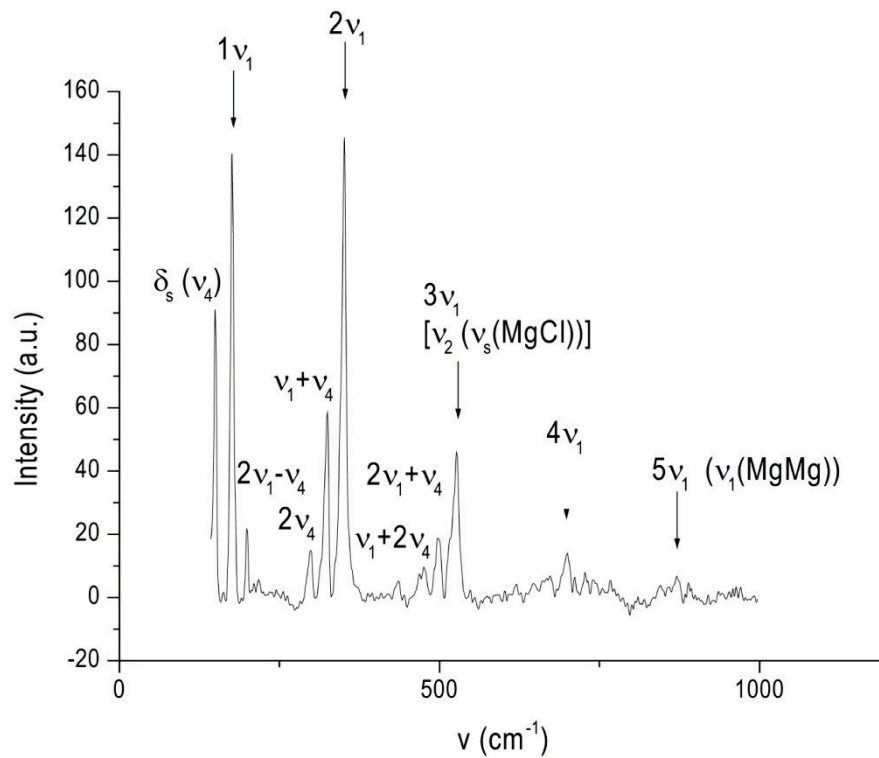
Raman-Spektrum von Mg_2Cl_2 und $MgCl$ in einer N_2 -Matrix


Abbildung A 14: Raman-Spektrum von Mg_2Cl_2 ($D_{\infty h}$) in festem N_2 (Anregungswellenlänge 488 nm). Die Mg-Mg-Schwingungen (ν_1 , $2\nu_1$, $3\nu_1$, $4\nu_1$, $5\nu_1$) sind mit Pfeilen markiert.^[50]

K. Publikationen

„Metastable Al(I) compounds: Experimental and quantum chemical investigations on Al(I) phosphanides. An alternative channel to the disproportionation reaction“

P. Henke, H. Schnöckel, *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 13391.

„Ga₈Br₈·6NEt₃: Darstellung und Struktur von donorstabilisiertem GaBr.
Ein Primärschritt auf dem Weg zu β-Gallium?“

T. Duan, P. Henke, G. Stößer, Q. Zhang, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, accepted.

„Experimentally based DFT calculations about the hindered disproportionation of Al₄Cp*₄:
Formation of metalloid clusters as intermediates on the way to solid Al prevents the
decomposition of a textbook molecule.“

M. Huber, P. Henke, H. Schnöckel *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 12180

„Momentaufnahmen bei der Bildung einer AlAl-σ-Bindung aus "AlR₂"-Einheiten.
Experimentelle und quantenchemische Befunde“

P. Henke, T. Pankewitz, F. Breher, W. Klopfer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*,
8285; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8141.

„Isomeric Al₂R₄, Mg₂R₂ Species and Oligomerisation Products: Investigation of Al-Al and
Mg-Mg σ-Bonding“

T. Pankewitz, W. Klopfer, P. Henke, H. Schnöckel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4879.

„MgCl und Mg₂Cl₂: von theoretischen und thermodynamischen Überlegungen zur
Spektroskopie und Chemie von Mg-Mg-Spezies“

R. Köppe, P. Henke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8868; *Angew. Chem. Int. Ed.*
2008, *47*, 8740.

„Al₄(P^tBu₂)₆ – a Derivative of Al₄H₆ – and Other Al₄ Species: A Challenge for Bonding
Interpretation between Zintl Ions and Metalloid Clusters“

P. Henke, M. Huber, J. Steiner, K. Bowen, B. Eichhorn, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.*
2009, *131*, 5698.

Tagungsbeiträge:

“AlAl bonding in Al₂R₄ and Al₄R₆ clusters” P. Henke, W. Klopfer, H. Schnöckel,
GdCh Wissenschaftsforum 30. Sept. – 2. Okt. 2009 in Frankfurt am Main.

“AlAl bonding in Al₂R₄ and Al₄R₆ clusters” P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopfer, R. Köppe,
H. Schnöckel, „Dalton Discussions 11: Renaissance in Main Group Chemistry“, Berkeley,
CA (Vereinigte Staaten von Amerika), 23.-25. Juni 2008.

“AlAl bonding in Al₂R₄ and Al₄R₆ clusters” P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopfer, H.
Schnöckel, “International Karlsruhe Nanoscience Workshop: Metal-rich Compounds”,
Karlsruhe (Deutschland), 8.-10. Oktober, 2007.

L. Lebenslauf

Name: Patrick Henke

Geburtsdatum: 28.07.1977

Geburtsort: Biberach an der Riß

Bildungsweg: 1984 bis 1988 Grundschule (Bischof-Sproll-Bildungszentrum Biberach)
1988 bis 1997 Wieland-Gymnasium Biberach
18.06.1997 Abitur

Fremdsprachen: 9 Jahre Englisch
5 Jahre Französisch
kleines Latinum

Wehrdienst: Grundausbildung: September / Oktober 1997
Heeresfliegerausbildungsstaffel 8/I (Celle)
November 1997 bis Juni 1998 Luftfahrzeugtechnische Abteilung 1./252
(Laupheim)

Studium: Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) vom
Wintersemester 1998/99 bis Sommersemester 2004

Diplomarbeit: „Phosphanidstabilisierte subvalente Aluminiumverbindungen“

Diplomprüfung: 1. Juni 2004 mit der Gesamtnote „gut“

Promotion: Seit Oktober 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität
Karlsruhe (TH)

Tätigkeit: Betreuung des quantitativen Praktikums für Studierende der Chemie,
der Lebensmittelchemie und des Lehramts Chemie von WS 2004/05
bis WS 2008/09.