

Struktur und Reaktivität von $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ in der Gasphase.

Ein experimenteller Beitrag zur Problematik der Aluminium-Aluminium-Doppelbindung

Structure and Reactivity of $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ in the Gas Phase.

Experiments on the Problematic Nature of the Aluminum-Aluminum-Multiple Bond

K. Koch, R. Burgert und H. Schnöckel

Institut für Anorganische Chemie, Engesserstr. 15, Universität Karlsruhe (TH), D-76131 Karlsruhe

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. Schnöckel. Tel. +49 (0)721 608 2980.

Fax +49 (0)721 608 4854. E-mail: Schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

Z. Naturforsch. **59b**, 1512 – 1518 (2004); eingegangen am 30. August 2004

Professor Hubert Schmidbaur zum 70. Geburtstag gewidmet

The cation $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ descending from the tetrahedral $\text{Al}_4\text{Cp}^{*4}$ Cluster after using LDI as ionisation method in an FT-ICR mass spectrometer reacts with Cl_2 in the gas phase. The investigation of this reaction together with quantum chemical calculations gives a new approach to the question of existence and stability of an aluminum-aluminum double bond.

Key words: Aluminum, Multiple Bonding, FT-ICR Mass Spectrometry, Ion-Molecule Reaction

Einleitung

Die Frage der Mehrfachbindung zwischen schweren Elementen der dritten Hauptgruppe ist in der Literatur vielfach diskutiert worden (eine aktuelle Übersicht gibt Power in [1], siehe auch [2–4] und dort zitierte Literatur). Vor etwa 15 Jahren gelang es erstmals, organometallische Verbindungen E_2R_4 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) herzustellen, die überhaupt eine kovalente Bindung zwischen zwei Aluminiumatomen oder zwei Galliumatomen aufweisen [5–7]. Seitdem wurde eine beeindruckende Zahl von Verbindungen synthetisiert, in denen eine solche Bindung auftritt. Die Dialane und Digallane des Typs E_2R_4 weisen dabei typische 2e2c-Bindungen auf. Andere Verbindungen, wie die polymeren und meist auch polyedrischen organometallischen Verbindungen $(\text{ER})_x$ ($x = 4, 6, 8, 9, 12$) und die metalloiden Cluster $\text{E}_n\text{R}_{m < n}$, besitzen Metall-Metall-Bindungen, die nichtklassisch diskutiert werden müssen (eine Übersicht geben z. B. Linti *et al.* in [8]). Von großem Interesse ist dabei die Frage, ob es sich bei einigen dieser Verbindungen um solche mit einer Metall-Metall-Mehrfachbindung handelt. Lange Zeit galten Verbindungen mit echten Doppelbindungen, an denen Elemente aus der dritten oder einer höheren Periode beteiligt sind, als nicht existenzfähig. Dies geht auf theoretische

Arbeiten von Pitzer und Mulliken in den 60iger Jahren zurück, aus denen sich die sog. Doppelbindungsregel ableitet [9, 10]. Während es im Falle von z. B. Silizium und Phosphor aber bereits in den 70er und 80er Jahren gelang, Verbindungen mit Element-Element-Doppelbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren, ist die Frage, ob es eine Doppelbindung zwischen zwei Aluminium- oder zwei Galliumatomen geben kann, immer noch nicht befriedigend geklärt¹.

Eine organometallische Verbindung, die eine Doppelbindung zwischen zwei Galliumatomen aufweisen könnte, eine zu Ethen isolobale Verbindung des Typs Ga_2R_2 , wurde inzwischen isoliert und kristallographisch charakterisiert. Es handelt sich um die Verbindung $\text{Ar}'_2\text{Ga}_2$ ($\text{R} = \text{Ar}' = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Dipp} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) [12].

In der Verbindung $\text{Ar}'_2\text{Ga}_2$ beträgt der Abstand zwischen den beiden Galliumatomen 263 pm. Das ist ungefähr 10 pm länger als die obere Grenze der Gallium-Gallium-Einfachbindung in Digallanen und ähnlichen Verbindungen (233...254 pm) [13, 14]. Wie Ga_2H_2

¹Eine Übersicht über die ersten Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen zwei Silicium- oder Phosphoratomen gibt z. B. Kutzelnigg in einer grundsätzlichen Betrachtung zur chemischen Bindung bei den höheren Hauptgruppenelementen [11].

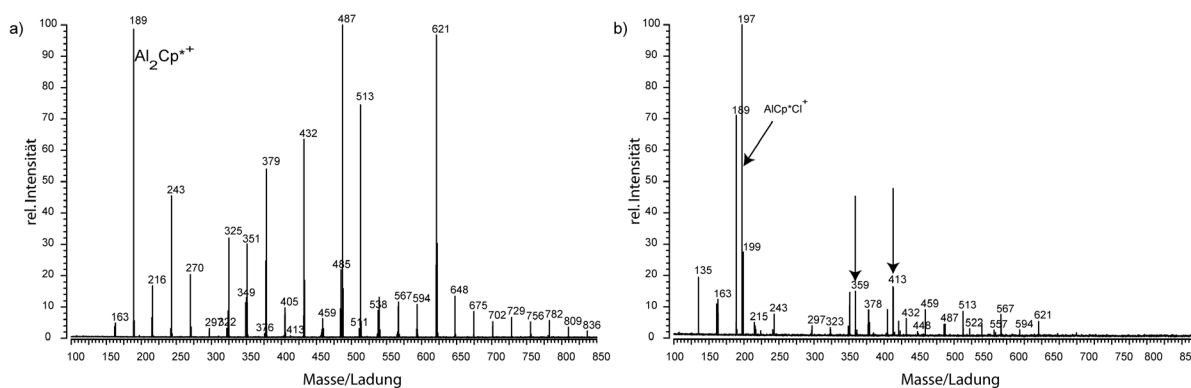


Abb. 1. Typisches FT/ICR-Massenspektrum von $(\text{AlCp}^*)_4$ nach Laserdesorption-Ionisation, bei Abwesenheit von Chlor (a) und bei Anwesenheit von Chlor (Hintergrunddruck 10^{-9} mbar, b).

[15, 16] besitzt das Molekül eine transgefaltete Struktur. Insgesamt deuten die strukturellen und auch physikalischen Eigenschaften von $\text{Ar}'_2\text{Ga}_2$ darauf hin, dass es sich bei der Bindung zwischen den beiden Galliumatomen höchstens um eine Einfachbindung, auf keinen Fall aber um eine Doppelbindung handelt.

Neben vielen anderen Argumentenⁱⁱ stellt besonders dieses Ergebnis die von Robinson *et al.* postulierte Dreifachbindung in dem bemerkenswerten Molekül $\text{Na}_2\text{Ar}^*_2\text{Ga}_2$ ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) [24] in Frage, welche ursprünglich auf Grund des kurzen Gallium-Gallium-Abstandes von nur 232 pm als gerechtfertigt erschien.

Eine Synthese einer analogen Aluminiumverbindung steht noch aus. Hinweise auf die Existenz einer solchen Verbindung resultieren bislang nur aus dem Verhalten eines Reaktionsproduktes des 1,2-Diodoalans $\text{I}_2\text{Al}_2\text{Ar}'_2$ mit KC_8 [25]. Auch die zu Ethen isoelektronischen Dianionen $\text{R}_4\text{E}_2^{2-}$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) sind noch nicht bekannt.

Bei der Untersuchung der tetrameren Verbindung $(\text{AlCp}^*)_4$ mit Hilfe der FT/ICR-Massenspektrometrie und Laserdesorption als Ionisationsmethode konnten in der Gasphase verschiedene Verbindungen des Typs

ⁱⁱNeben den Argumenten, die durchaus für eine Dreifachbindung in dem Molekül $\text{Na}_2\text{Ar}^*_2\text{Ga}_2$ ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) sprechen (siehe [17]) sind die Gründe, aus denen ihre Existenz inzwischen stark bezweifelt wird, 1.) die transgefaltete Struktur des Moleküls, die die Existenz des freien Elektronenpaares am Gallium betont, 2.) der Natrium-Aryl-Ring und die polarisierten Natrium-Gallium-Wechselwirkungen, die die Gallium-Gallium-Bindung verkürzen, 3.) die Rolle der *para*-ⁱPr-Gruppen, welche zu einer Verzerrung des Ga-Ga-C-Winkels führen, was die Gallium-Gallium-Bindung stärkt und 4.) Kraftkonstantenrechnungen, die ebenfalls auf eine schwache Gallium-Gallium-Wechselwirkung hindeuten [18–23].

$\text{Al}_x\text{Cp}^*_y{}^+$ ($x \geq y$) nachgewiesen werden [26]. Die kleinste dieser Verbindungen $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ stellte dabei gleichzeitig diejenige mit der größten Häufigkeit dar. Die Spezies $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) ist nun das Kation zur hypothetischen, neutralen Verbindung Al_2Cp^*_2 . Diese Verbindung gehört zu der Klasse von E_2R_2 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) Verbindungen, die eine Doppelbindung zwischen den beiden Aluminiumatomen aufweisen könnten. Eine sorgfältige Untersuchung des Reaktionsverhaltens und der Bindungsverhältnisse des zugehörigen Kations sollte daher Aufschlüsse über die mögliche Existenz und die Stärke einer Doppelbindung zwischen Aluminiumatomen geben.

Da bei der Synthese von Verbindungen, die Mehrfachbindungen zwischen schwereren Hauptgruppenelementen aufweisen könnten, die anorganische Chemie wesentlich durch die Konzepte der organischen Chemie inspiriert wurde, liegt es nahe, auch bei der Klärung der Frage, ob in dem Kation $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) eine Doppelbindung vorliegen könnte, analog z. B. zur Charakterisierung von ungesättigten Verbindungen mit Hilfe der Iodzahl, das Reaktionsverhalten dieser Spezies gegenüber Halogenen zu untersuchen.

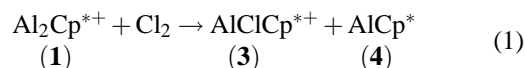
In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Reaktion des Kations $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) mit Chlor in der Gasphase mit Hilfe der Möglichkeiten eines FT/ICR-Massenspektrometers untersucht und die Ergebnisse mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen in Hinblick auf die Frage nach einer Doppelbindung zwischen zwei Aluminiumatomen interpretiert.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt das FT/ICR-Massenspektrum von $(\text{AlCp}^*)_4$ nach Laserdesorption, sowie das gleiche

Spektrum, wenn es in Anwesenheit von Chlor bei einem Druck von 10^{-9} mbar aufgenommen wird. Es sind deutlich mehrere neue Signale zu erkennen. Diese können Verbindungen zugeordnet werden, die jeweils ein Chloratom enthalten. Anhand der gefundenen Massen und dem Vergleich zwischen dem gemessenen und berechneten Isotopenmuster können sie den Verbindungen AlClCp^{*+} , $\text{Al}_2\text{ClCp}^{*2+}$ und $\text{Al}_4\text{ClCp}^{*2+}$ zugeordnet werden. Die Abweichung der gemessenen Massen von den theoretischen beträgt weniger als 0,001 au.

In einem FT/ICR-Massenspektrometer ist es möglich, einzelne Ionen in der Gasphase zu isolieren um dann die Ionen-Molekül-Reaktion mit einem neutralen Gas zu untersuchen. Hier wurde das Kation $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) bezüglich seiner Reaktivität gegen Chlor untersucht. Dabei zeigt sich, dass das leichteste Ion, das bei der Reaktion mit Chlor überhaupt neu entsteht, nämlich AlClCp^{*+} (**3**) tatsächlich aus der Reaktion mit $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) stammt.



Die neutrale Abgangsgruppe kann zwar massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden, es ist aber plausibel, dass sie unter den vorliegenden Bedingungen auftritt, da ihre Stabilität als monomere Spezies bei niedrigen Drücken bekannt ist [27, 28].

Abb. 2 zeigt die Abnahme der Intensität des Messsignals von $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ im Massenspektrum in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einem Chlor-Druck von $1.5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Reaktionszeit ist die vom Zeitpunkt der Isolierung der Ausgangsionen $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ gemessene Zeit. Die Intensität des Signals im Massenspektrum ist direkt proportional zur reduzierten Konzentration der gemessenen Verbindungen:

$$c_{\text{red}}(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}) = \frac{c(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})}{c_0(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})}, \quad (2)$$

Damit liefert der Ansatz

$$-\frac{dc(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})}{dt} = k_p c(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})^n p(\text{Cl}_2)^m \quad (3)$$

das Zeitgesetz

$$\frac{1}{n-1} [c_{\text{red}}(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})^{1-n} - 1] = c_0(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})^{n-1} p(\text{Cl}_2)^m k_p t. \quad (4)$$

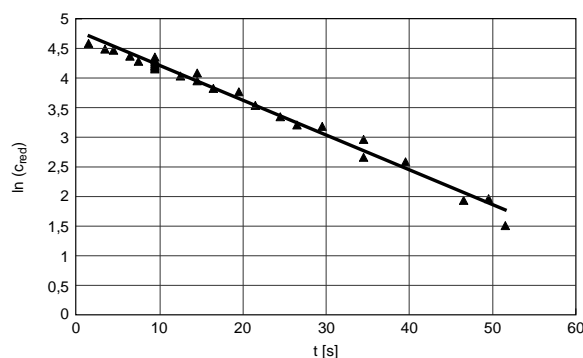


Abb. 2. Abnahme der Konzentration von $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) bei der Reaktion mit Chlor in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Dabei stellen n und m die Ordnung der Reaktion dar. Da die Konzentration der reagierenden Ionen sehr viel kleiner ist als diejenige der Chlormoleküle, kann durch graphische Auswertung der Messdaten eine Pseudoordnung bestimmt werdenⁱⁱⁱ.

Demnach ist die Reaktion (1) eine Reaktion zweiter Ordnung.

Für die Geschwindigkeitskonstante k_p konnte ein Wert von $(363 \pm 34) \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ermittelt werden. Umgerechnet in die üblichen Einheiten resultiert daraus für k_c ein Wert von $(1,49 \pm 0,14) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Langevin-Geschwindigkeitskonstante [30, 31] für die gleiche Reaktion beträgt $5,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Zum besseren Verständnis der Reaktion wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Hierbei wurden ausgehend von **1** verschiedene Ionen-Molekül-Komplexe **2** und deren Zerfall in AlClCp^{*+} (**3**) und Al-Cl berechnet^{iv}.

Abb. 3 zeigt die Potentialenergiehyperfläche für die Reaktion von $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) mit Chlor. Bei der Bildung des primären Ionen-Molekül-Komplexes

ⁱⁱⁱDie Anzahl der Chlormoleküle bei einem Druck von 10^{-9} mbar ist um mehrere Größenordnungen größer als diejenige der Ionen in der Zelle. Zur Anzahl der Ionen in der Zelle vergleiche [29].

^{iv}Die Struktur des reagierenden Kations $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) mit der geringsten Energie ist, wie in [26] ausführlich diskutiert, diejenige, bei der die Cp^* -Gruppe mit einer Haptizität von fünf an jedes der beiden Aluminiumatome gebunden ist, $\text{Al-Cp}^*-\text{Al}$ (**1a**). Das Molekül besitzt dann C_{5v} -Symmetrie. Das alternative Isomer, bei dem nur eines der Aluminiumatome an die Cp^* -Gruppe gebunden ist, Al-Al-Cp^* (**1**), ist allerdings nur 30 kJ mol^{-1} energiereicher. Auf Grund der Struktur der Ausgangsverbindung $(\text{AlCp}^*)_4$ mit direkten Aluminium-Aluminium-Bindungen und terminalen Cp^* -Gruppen und dem wahrscheinlichen Entstehungsmechanismus von **1**, wobei die innere Energie des Moleküls ganz unterschiedlich sein kann, kann nicht entschieden werden, zu welchen Anteilen **1**, **1a** und u. U. weitere Isomere in der Zelle vorliegen. Für die nachfolgenden Überlegungen spielt dieser Gesichtspunkt aber keine Rolle.

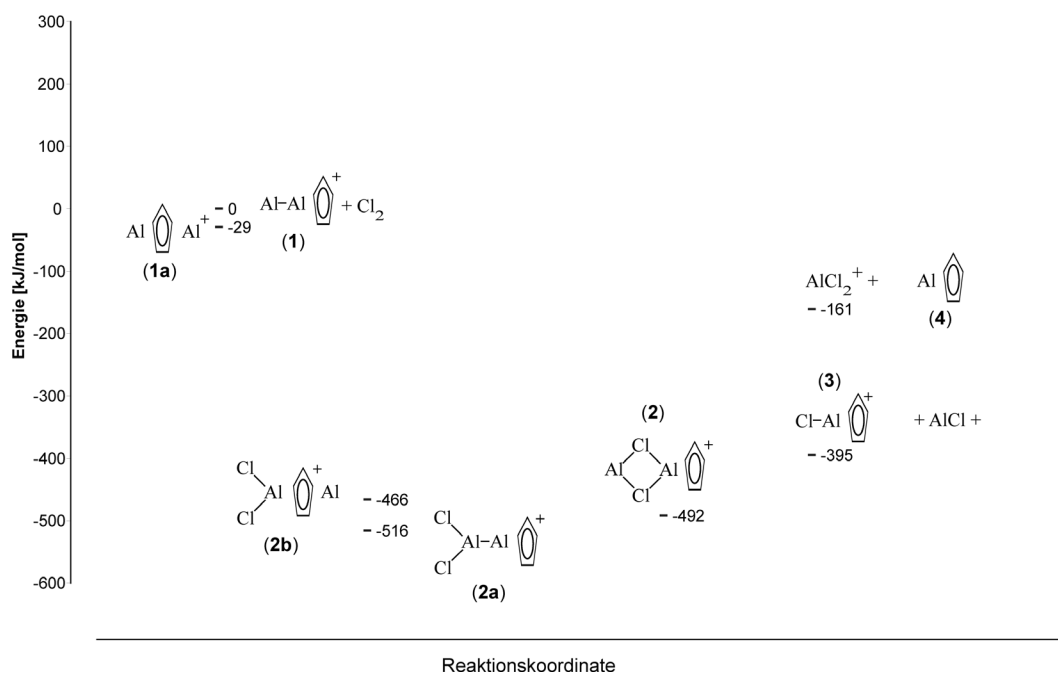


Abb. 3. Reaktionskoordinate der Reaktion von $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) mit Cl_2 , aus quantenchemischen Rechnungen (DFT, TZVP, bp86).

$\text{Cl}_2\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**2**) sinkt die Energie des Systems zunächst um 515 kJ mol^{-1} ab. Das System lagert dann um, zur Abspaltung von AlCl kommt es, wenn insgesamt wieder 120 kJ mol^{-1} aufgewendet werden.

Die Abspaltung von AlCl bei der Reaktion von $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) mit Chlor ist erforderlich, da diese Gasphasenreaktion bei niedrigen Drücken nur stattfinden kann, wenn ein Teil der Energie, die bei der Bildung der Ionen-Molekül-Komplexe **2**, **2a**, **2b** frei wird, wieder in die Spaltung einer Bindung von **2** investiert werden kann.

Diskussion

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wurde der Frage nachgegangen, ob die Verbindung $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**1**) als Kation zur Verbindung $\text{Al}_2\text{Cp}^{*2}$ eine Aluminium-Aluminium-Doppelbindung aufweist. In einem Gedankenexperiment werden dabei mit Hilfe eines Kreisprozesses zwei Wege aufgezeigt, um den π -Bindungsanteil einer möglichen Aluminium-Aluminium-Mehrfachbindung zu ermitteln (Abb. 4).

Quantenchemische Rechnungen für die in Abb. 4 angegebenen Spezies, deren Strukturdaten in Tab. 1 aufgelistet sind^v, ergeben, dass zur Spaltung der

Aluminium-Aluminium-Bindung (Schritt a in Abb. 4) in (**1**) 275 kJ mol^{-1} benötigt werden. Dabei wird der Aluminium-Cp*-Abstand konstant gehalten (185 pm). Andererseits sollte der Ionen-Molekül-Komplex (**2**)/(**2a**), der sich als Zwischenstufe bei der Reaktion von (**1**) mit Chlor bildet, zwischen den beiden Aluminiumatomen nur noch eine σ -Bindung aufweisen. Für die Struktur dieses Komplexes wurden verschiedene Isomere (**2**), (**2a**), (**2b**) berechnet (vergleiche auch Abb. 3), die sich aber alle energetisch kaum unterscheiden. Selbst wenn nur die Chloratome im optimalen Abstand an die Ausgangsverbindung (**1**) angenähert werden und ansonsten alle Abstände gleich bleiben, hat der Komplex eine ähnliche Energie wie diejenige für Moleküle mit der optimierten Struktur. Wird aus einem dieser Isomere (**2**), (**2a**), (**2b**) Aluminiummonochlorid abgespalten (Schritt c in Abb. 4), also auch die σ -Bindung zwischen den beiden Aluminiumatomen gebrochen, so werden dazu 229 kJ mol^{-1} benötigt, wenn der Abstand des verbleibenden Aluminiumatoms zur Cp*-Gruppe konstant gehalten wird. Verglichen mit den 275 kJ mol^{-1} , die

^vIn Tab. 1 sind nicht nur die strukturellen Daten zu den in dieser Arbeit berechneten in Abb. 4 aufgeführten Spezies zusammengefasst, sondern auch einige Verbindungen aufgeführt, die in ihrer Art den hier betrachteten sehr ähnlich sind.

^vIn Tab. 1 sind nicht nur die strukturellen Daten zu den in die-

Isomer	Symmetrie	d(Al-C)	d(Al-Cp*)	d(Al-Al) X = Cl, I	d(Al-X)
$\text{AlCp}^{* \text{ a)}$		229...238	200...203		
AlCp^*	C_5	236	202		
AlCp^{*+}	C_5	217	178		
$\text{AlCp}_2^{*+ \text{ b)}$		214...217	178		
$\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$	Al-Al-Cp^{*+}	C_{5v}	222	185	291
	$\text{Al-Cp}^*-\text{Al}^+$	C_{5v}	249	216	
$\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{Cp}^{*+}$	$\text{Cl}_2\text{Al-Al-Cp}^{*+}$	C_1	217	178	256
	$\text{Cl}_2\text{Al-Cp}^*-\text{Al}^+$	C_s	236, 244	212, 198	211
	$\text{AlCl}_2\text{Al-Cp}^{*+}$	C_s	216...218	179	224
ClAlCp^{*+}	C_5	213	173		207
$\text{Al}_5\text{I}_6\text{Cp}^{*3 \text{ d)}$		214...227	183...188	252...254	254...320
$(\text{AlCp}_2^*\text{Cl})_2^{\text{ e)}$		218...228			215...234

Tab. 1. Strukturdaten zu den in Abb. 4 aufgeführten Verbindungen sowie zu einigen aus der Literatur bekannten Spezies.

a) Strukturdaten der kristallinen Verbindung $(\text{AlCp}^*)_4$ [32]; b) Strukturdaten der kristallinen Verbindung $[\text{AlCp}^*_2]$ $[\text{AlCp}^*\text{Cl}_3]$ [33]; d) [34]; e) [35].

insgesamt zur Spaltung der Aluminium-Aluminium-Bindung benötigt werden, ist das ein Unterschied von 46 kJ mol^{-1} , der für den π -Bindungsanteil zur Verfügung steht.

Der zweite Weg zur Ermittlung des π -Bindungsanteils in **(1)** beruht ebenfalls auf dem in Abb. 4 angegebenen Kreisprozess: In Schritt d in Abb. 4 werden zwei Aluminium-Chlor-Bindungen geknüpft und die Bindung im Chlormolekül gebrochen. Hierfür werden 670 kJ mol^{-1} benötigt^{vi}. Wird dies mit den maximal 516 kJ mol^{-1} verglichen, um die die Energie des Systems bei der Bildung des Ionen-Molekül-Komplexes **2** aus **1** und Chlor absinkt (Schritt b in Abb. 4), so resultiert daraus etwa ein Anteil von 100 kJ mol^{-1} für den π -Bindungsanteil von **1**^{vii}.

Einer σ -Bindung in **1** von etwa 230 kJ mol^{-1} stehen somit zwischen 46 und 100 kJ mol^{-1} für die π -Bindung gegenüber. Der π -Bindungsanteil in dem Kation zum Dialan $\text{Al}_2\text{Cp}^{*2}$ liegt also zwischen 20 und 40% des σ -Bindungsanteils. Das ist, verglichen

^{vi}In der Literatur wird die Bindungsenergie einer Cl-Cl-Bindung mit 240 kJ mol^{-1} angegeben [36], die Stärke einer Al-Cl-Bindung ist unterschiedlich, je nachdem, um welches Molekül es sich handelt, sie beträgt in etwa 430 kJ mol^{-1} [37]. Bei der Spaltung einer Cl-Cl-Bindung und gleichzeitigen Knüpfung zweier Al-Cl-Bindungen werden nach diesen Angaben also ungefähr 620 kJ mol^{-1} frei. Dies stimmt in etwa mit der Energiedifferenz zwischen dem dissoziierten $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ (**4**) sowie Chlor und den Produkten AlCICp^{*+} (**3**) sowie AlCl überein (Schritt d in Abb. 4).

^{vii}Die für die Reaktion von $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ mit Chlor berechneten Energien können selbst nicht mit experimentellen Daten verglichen werden. Für die Fluorierung des ungesättigten Kations C_2H_3^+ sind die Standardbildungsenthalpien jedoch tabelliert [37]. Die Energie, um die das System bei der Bildung des Ionen-Molekül-Komplexes $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2^+$ absinkt, beträgt demnach 626 kJ mol^{-1} . Bei der Abspaltung eines neutralen CF_2 Carbens werden dann wieder 420 kJ mol^{-1} benötigt. Da die Stärke einer Kohlenstoff-Fluor-Bindung mit 489 kJ/mol und diejenige der Fluor-Fluor-Bindung mit 160 kJ mol^{-1} angegeben wird, folgen daraus nach den gleichen Überlegungen wie oben für den π -Bindungsanteil 192 kJ mol^{-1} .

mit den Verhältnissen bei Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten Periode aber auch einigen schwereren Elementen der höheren Hauptgruppen wenig [11].

Obwohl diese Ergebnisse den Erwartungen entsprechen und auch im Wesentlichen mit den detaillierten Untersuchungen z. B. bei Mehrfachbindungen zwischen Siliziumatomen übereinstimmen [38], soll diese Arbeit als Anstoß für weiterführende theoretische Untersuchungen verstanden werden.

Experimenteller Teil

Die metalloide Clusterverbindung $(\text{AlCp}^*)_4$ ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), wird aus MgCp^* und einer bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ metastabilen Lösung von AlCl in Toluol/Diethylether hergestellt [32, 39]. Die hier vorgestellten Experimente werden mit Hilfe des ULTIMA FT-ICR-Massenspektrometers der Firma Ionspec, Kalifornien durchgeführt. Dieses Gerät verfügt über einen Magneten mit einer Feldstärke von 7 T und eine eigene MALDI-Quelle, die mit einem Stickstoff-Laser ($\lambda = 337.1 \text{ nm}$) ausgestattet ist. Für die Reaktion mit Chlor wurde dieses mit Hilfe eines Leckventils in die Messzelle eingelassen. Dadurch erhöhte sich der Druck in der Messzelle von typischerweise $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ um etwa eine Größenordnung. Anschließend wurden ausgewählte Ionen isoliert. Die Reaktionszeit, also die Zeit zwischen dem Isolieren der Ionen und dem Messsignal wurde zwischen 5 und 75 s variiert.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden als DFT-Rechnungen unter Verwendung des Becke-Perdew-86-Funktionals (BP 86) [40, 41] mit dem Programmpaket TURBOMOLE [42] durchgeführt. Coulomb-Wechselwirkungen wurden innerhalb der RI (RI = resolution of the identity) Näherung [43] berücksichtigt. Das Raster für die numerische Integration der Austausch- und Korrelationsterme war von mittlerer Feinheit (m3 [44]), als Basis wurde eine TZVP (triple zeta valence polarization) Basis verwendet [45].

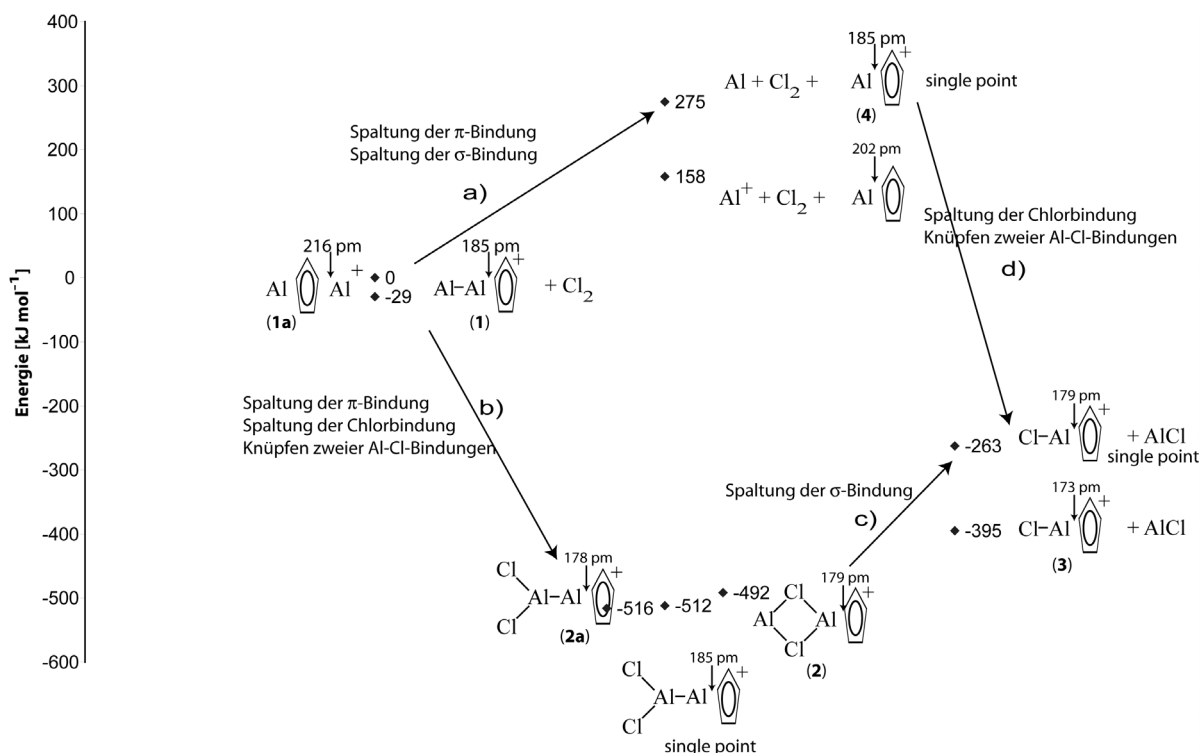


Abb. 4. Gedankenexperiment zum π -Bindungsanteil der Aluminium-Aluminium-Bindung in $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$.

Dank

Wir danken Herrn Professor Dr. M. Olzmann für viele hilfreiche und anregende Diskussionen, Herrn Dr. G. Stößer

für die Unterstützung bei den quantenchemischen Rechnungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

- [1] P. P. Power, *Structure and Bonding* **103**, 57 (2002).
- [2] H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **9**, 748 (2003).
- [3] H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Chem.* **8**, 2397 (2002).
- [4] H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2153 (2003).
- [5] W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1113 (1988).
- [6] W. Uhl, *Angew. Chem.* **195**, 1449 (1993).
- [7] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **108**, 141 (1996).
- [8] G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg in M. Driess, H. Nöth (eds): *Clusters of the Heavier Group 13 Elements*, pp. 126, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [9] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 884 (1955).
- [10] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* 2140 (1948).
- [11] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **96**, 262 (1984).
- [12] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **114**, 2966 (2002).
- [13] W. Uhl, L. M. T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **364**, 289 (1989).
- [14] D. S. Brown, A. Decken, A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **117** (1995).
- [15] Z. Palagyi, H. F. III Schaefer, E. Kapuy, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 195 (1993).
- [16] H.-J. Himmel, L. Manceron, J. Downs Anthony, P. Pulumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4448 (2002).
- [17] K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **109**, 2414 (1997).
- [18] F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1795 (1998).
- [19] T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *Dalton Trans.* 407 (2000).
- [20] A. J. Bridgeman, L. R. Ireland, *Polyhedron* **20**, 2841 (2001).
- [21] N. Takagi, M. W. Schmidt, S. Nagasc, *Organometallics* **20**, 1646 (2001).
- [22] J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **626**, 1095 (2000).
- [23] R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 1095 (2000).

- [24] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5471 (1997).
- [25] R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10784 (2003).
- [26] K. Weiss, R. Burgert, G. Stöber, H. Schnöckel, *Eur. J. Mass Spectrom.*, in press (2004).
- [27] C. Dohmeier, Dissertation, Technische Universität München (1994).
- [28] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **14**, 3116 (1995).
- [29] M. E. Belov, E. N. Nikolaev, G. A. Anderson, K. J. Auberry, R. Harkewicz, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.* **12**, 38 (2001).
- [30] P. M. Langevin, *Am. Chem. Phys.* **5**, 245 (1905).
- [31] J. I. F. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1989).
- [32] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **103**, 594 (1991).
- [33] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **105**, 1714 (1993).
- [34] C. Üffing, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **110**, 2488 (1998).
- [35] H. J. Koch, S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **125**, 1107 (1992).
- [36] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979).
- [37] M. W. Chase, *JANAF thermochemical tables*. New York, American Inst. of Physics.
- [38] D. Danovich, F. Ogliaro, M. Karni, Y. Apeloig, D. L. Cooper, S. Shaik, *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 4023 (2001).
- [39] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stöber, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9099 (2001).
- [40] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [41] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [42] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346 (1995).
- [43] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283 (1995).
- [44] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119 (1997).
- [45] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).