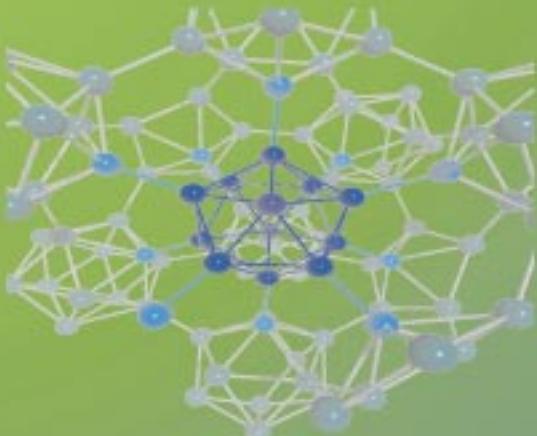


-80°C
„AlBr“-Lösung
„interne“
Disproportionierung



Verknüpfung von
Al₁₂-Ikosaedern
zu „ β -Aluminium“

analog zum



β -rhomboedrischen Bor
(Ausschnitt)

Mehr über diese Reaktion
erfahren Sie auf den
folgenden Seiten.

Al₂₂Br₂₀ · 12 THF: das erste polyedrische Aluminiumsubhalogenid – ein Schritt auf dem Weg zu einer neuen Aluminiummodifikation?**

Christoph Klemp, Ralf Köpke, Edgar Weckert und Hansgeorg Schnöckel*

In der 13. Gruppe – den Trielen (E) – waren polyedrische Verbindungen lange Zeit nur vom Element Bor bekannt. Durch Pyrolyse kleinerer Borverbindungen sind große polyedrische Cluster wie B₂₀H₂₆^[1] zugänglich, wobei aber bei den binären Boranen bisher keine neutrale Spezies mit *closogen*-Gerüst^[2] gefunden worden ist. Demgegenüber gibt es bei den Borhalogeniden einige Beispiele für diesen Gerüsttyp des regelmäßigen Deltaeders, wenngleich nach den Abzählregeln von Wade^[18] eine *präcloso*-Struktur erwartet wird. So sind beispielsweise B₄Cl₄, B₈Cl₈ und seit kurzem B₉X₉ (X = Cl, Br, I)^[3, 4] strukturell bewiesen. Für B₁₂Cl₁₂ ist jedoch lediglich die Herstellung durch Disproportionierung von B₂Cl₄ bekannt,^[5] und das ikosaedrische B₁₂F₁₂²⁻^[6] liegt als Dianion vor, so daß bislang also noch keine neutrale ikosaedrische Spezies strukturell aufgeklärt wurde. Da B₁₂-Ikosaeder als Strukturelemente in *allen* Bormodifikationen enthalten sind, sollten gerade neutrale ikosaedrische Borcluster wichtige Zwischenstufen beim Übergang vom Molekül zum Festkörper sein.

Bei den schweren Trielen Al, Ga, In und Tl sind polyedrische Verbindungen erst seit kurzer Zeit bekannt. Durch Verwendung stabilisierender Liganden gelang in den vergangenen zehn Jahren die Synthese polyedrischer E¹-Verbindungen, deren jeweils erste strukturell charakterisierte Beispiele [AlCp*]₄^[7] (Cp* = C₅Me₅), [GaC(SiMe₃)₃]₄^[8], [InCp*]₆^[9] und [TlC(SiMe₃)₃]₄^[10] sind. Inzwischen ist eine Vielzahl derartiger polyedrischer Verbindungen charakterisiert worden,^[11] allerdings noch keine den Borhalogeniden analogen Polyeder mit Halogensubstituenten. Zwar konnten bereits tetramere Halogenide des einwertigen Aluminiums durch Cokondensation des Hochtemperaturteilchens AlX (X = Br, I) mit NEt₃ oder PEt₃ als Donor und Toluol als Lösungsmittel hergestellt werden (z. B. [AlBr · NEt₃]₄^[12]), doch entsteht hier infolge der hohen Donorstärke von Triethylamin bzw. -phospan ein planarer Al-Vierring mit isolierten 2e-2c-Bindungen und kein Al₄-Tetraeder. Der Einsatz schwächerer Donoren bei der Cokondensation sollte folglich primär die Bildung polyedrischer Elektronenmangelverbindungen begünstigen. Unter solchen Bedingungen wird jedoch auch bevorzugt die Disproportionierung der

metastabilen Aluminiummonohalogenid-Lösung zu AlX₃ und elementarem Aluminium beobachtet.

Im folgenden berichten wir über die Cokondensation von AlBr mit Toluol und THF als Donor. Dieser schwächere Donor mit geringem Raumanspruch ermöglicht offenbar einerseits die Bildung von Al-Mehrzentrenbindungen, kann aber andererseits die Disproportionierung zu elementarem Aluminium noch weitgehend verhindern, so daß isolierbare Intermediate zu erwarten sind. Aus der auf Raumtemperatur erwärmten Lösung ließen sich extrem empfindliche blaßgelbe Kristalle der Zusammensetzung Al₂₂Br₂₀ · 12 THF **1** isolieren. Sie sind mechanisch labil und zerfallen beim Entfernen des Lösungsmittels oder in wasserfreiem Perfluorpolyether (bei Raumtemperatur innerhalb einer Minute) zu einem weißen amorphen Feststoff. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[13] in Abbildung 1 zeigt, daß die Formel Al₁₂[AlBr₂ · THF]₁₀ · 2 THF diese Struktur besser beschreibt. Als zentrales

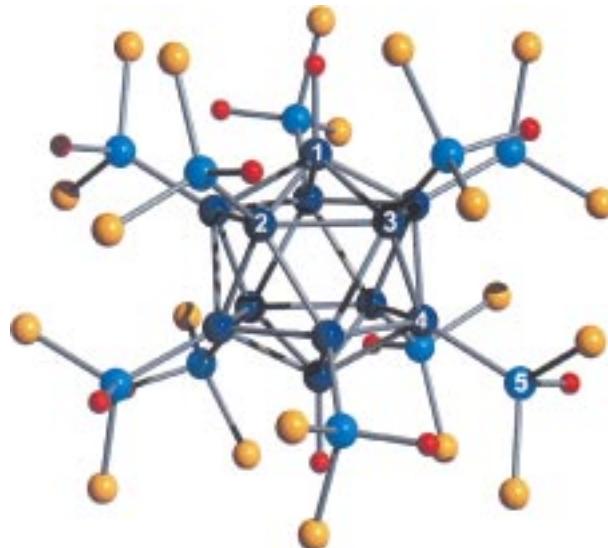


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1**, der Übersicht halber ohne C- und H-Atome. Dunkelblau: Al-Atome des zentralen Ikosaeders, hellblau: Al-Atome der AlBr₂-Liganden, orange: Br-Atome, rot: O-Atome von THF. Ausgewählte Abstände [Å] (über analoge Bindungen gemittelt ± maximale Abweichungen; Ergebnisse der DFT-Rechnungen in Klammern): Al1-Al2 2.650 ± 0.023 (2.615), Al2-Al3 2.762 ± 0.005 (282.4), Al3-Al4 2.692 ± 0.016 (2.684), Al4-Al5 2.526 ± 0.019 (2.541), Al5-O1 1.892 ± 0.038 (1.937), Al5-Br1 2.299 ± 0.039; zum Vergleich: ausgewählte Al-Al-Abstände in anderen Al-Verbindungen (siehe Text): [Al₄Bu]₁₂²⁻: 2.670–2.696, [AlCp*]₄: 2.769, [AlBr₂ · OMePh]₂: 2.530, Metall: 2.860.

Strukturelement findet man ein gestauchtes Al₁₂-Ikosaeder. Es handelt sich dabei um das zweite Beispiel für eine molekulare ikosaedrische Einheit bei den schweren Elementen der 13. Gruppe, nachdem bereits vor einigen Jahren Uhl et al.^[14] die Herstellung eines [Al₄Bu]₁₂²⁻-Ions gelang. Unseres Wissens ist **1** sogar die einzige neutrale molekulare ikosaedrische Clusterverbindung außerhalb der Borchemie überhaupt. Die Al-Al-Abstände liegen in dem für subvalente Verbindungen erwarteten Bereich (Legende zu Abbildung 1).

An zehn der zwölf Al-Atome des Ikosaeders sind AlBr₂-Einheiten gebunden. Wie in Abbildung 2 gezeigt ordnen sich dabei die 20 Bromatome so über den Dreiecksflächen des Ikosaeders an, daß sie die Geometrie eines verzerrten

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, C. Klemp, Dr. R. Köpke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de.

Priv.-Doz. E. Weckert
Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe (TH)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Firma Alusuisse danken wir für ihren Beitrag zur Finanzierung des Vortitelbildes. Für die Unterstützung bei kristallographischen Problemen danken wir E. Baum, E. Möllhausen, A. Schnepf, H. Piotrowski und Priv.-Doz. G. Linti.

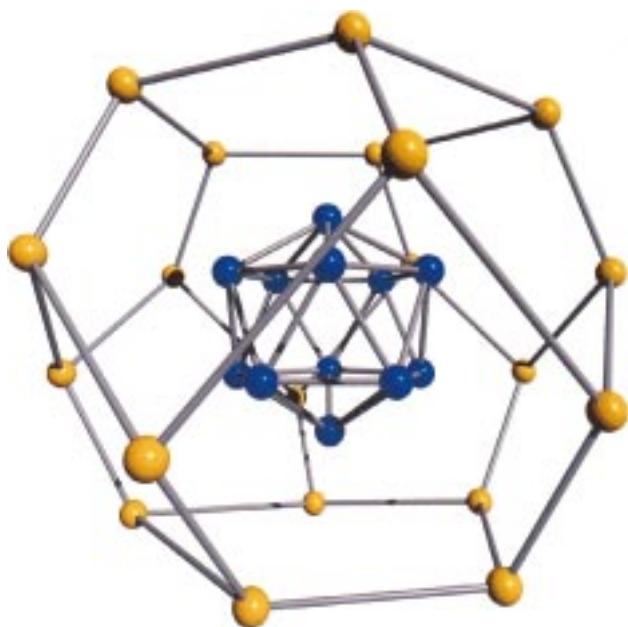


Abbildung 2. Pentagonales Dodekaeder der Br-Atome um das Al-Ikosaeder. Die Br-Br-Abstände liegen im Bereich der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.80 Å.

pentagonalen Dodekaeders^[15] einnehmen, aus deren Flächenmitteln dann jeweils ein THF-Molekül herausragt (der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt). Damit sind zwei *para*-ständige Al-Atome des Ikosaeders nicht an AlBr_2 -Einheiten gebunden, sondern nur jeweils durch ein THF-Molekül koordiniert, wodurch sich analog zu den 1,12-Carboranen ein in 1-12-Richtung gestauchtes Ikosaedergerüst ergibt. Eine mit **1** topologisch vergleichbare Verbindung wurde 1995 von Hawthorne^[16] mit Deca(dichlormethyl)-*para*-carboran^[17] beschrieben und wegen der guten sterischen Abschirmung des Ikosaedergerüsts durch dessen Substituenten als „Camouflaged Carborane“ („verdecktes Carboran“) bezeichnet. Wie das Kalottenmodell in Abbildung 3 zeigt, sind auch bei **1** die subvalenten Al-Atome vollständig von einer geschlossenen Hülle aus Br-Atomen und den Methylengruppen der THF-Moleküle umgeben.

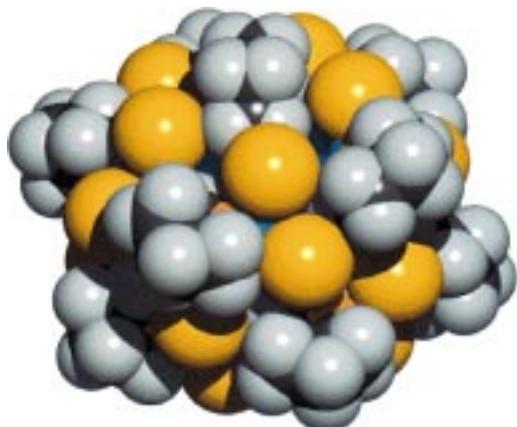


Abbildung 3. Kalottenmodell von **1**, basierend auf den van-der-Waals-Radien. Der Al_{22} -Cluster ist von dodekaedrisch angeordneten Br-Atomen und ikosaedrisch angeordneten THF-Molekülen vollständig umhüllt. Die Moleküle sind im Kristall nahezu hexagonal primitiv angeordnet. In den Zwischenräumen befindet sich fehlgeordnetes Lösungsmittel (Toluol).

Die Bindungsverhältnisse in **1** lassen sich nach den Wade-Regeln^[18] interpretieren. Wegen der koordinierten THF-Moleküle können die beiden *para*-ständigen Al-Atome des Ikosaeders dem Polyedergerüst jeweils drei Elektronen zur Verfügung stellen, die übrigen zehn Ikosaeder-Al-Atome bedingt durch ihre Bindung zu den AlBr_2 -Resten jedoch nur zwei. Somit ergeben sich für die Bindung im Al_{12} -Polyeder 26 Gerüstelektronen ($=2n+2$ mit $n=12$); d. h. in Übereinstimmung mit dem Experiment spricht die Elektronenbilanz für die Bildung eines Moleküls vom *closo*-Typ (Ikosaeder). Möglicherweise muß die z. B. bei den *closo*-Polyedern des Bors diskutierte dreidimensionale Aromatizität nunmehr auch auf Aluminium ausgedehnt werden.^[19, 20]

In einer formalen Betrachtung über die Oxidationsstufen in der Al_{22} -Gruppe haben die Atome der Ikosaedereinheit die Oxidationsstufe 0, während den restlichen zehn Atomen die Oxidationszahl +2 zugeschrieben werden muß, d. h., insgesamt ergibt sich die mittlere Oxidationsstufe von 0.91. Somit kann dieses Aluminiumsubhalogenid als Produkt einer *internen* Disproportionierung von 24 AlBr unter formaler Eliminierung von $[\text{AlBr}]_2$ angesehen werden.^[21]

Zum weiteren Verständnis von **1** wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen an dem analogen aber einfacheren Modellsystem $\text{Al}_{22}\text{Cl}_{20} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ **1a** durchgeführt.^[22] Die berechneten Al-Al-Abstände sind in der Legende zu Abbildung 1 in Klammern angegebenen und stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Ferner wird in Abbildung 4

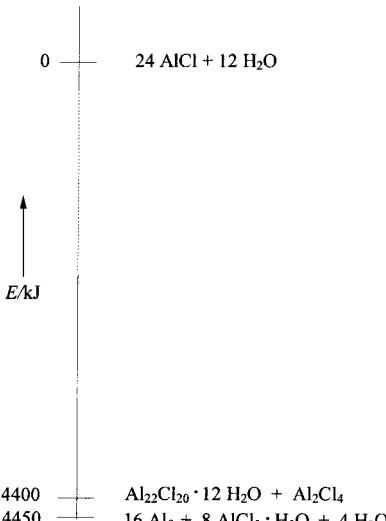


Abbildung 4. Energiediagramm zur Lage von $\text{Al}_{22}\text{Cl}_{20} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ **1a** relativ zum Edukt AlCl und den thermodynamisch stabilsten Endprodukten Al und AlCl_3 .

die berechnete energetische Lage dieses Modellsystems (**1a** + Al_2Cl_4) mit den energetischen Lagen der entsprechenden Edukte ($24\text{AlCl} + 12\text{H}_2\text{O}$) sowie der thermodynamisch stabilsten Endprodukte ($16\text{Al}_{(f)} + 8\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$) verglichen: Bei der Bildung von **1a** wird beinahe die gesamte Disproportionierungsenergie frei.^[23] Ob **1a** und **1** allerdings als Zwischenstufen der Disproportionierung zu AlX_3 und *Aluminummétall* angesehen werden können, erscheint ange- sichts der Polyederstruktur von **1** fraglich.

Eine wesentliche Motivation für die Erforschung von Clustern sind Erkenntnisse über die Änderung von Stoffeigenschaften beim Übergang vom Molekül zum Festkörper. Mit einem $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$ -Cluster ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)^[24] konnte der bislang größte röntgenstrukturell aufgeklärte Metalcluster hergestellt werden. Er besteht aus einem zentralen Al-Atom, das schalenförmig zunächst von 12 verzerrt ikosaedrisch angeordneten Al-Atomen, dann von 44 Al-Atomen und schließlich von weiteren 20 $\text{Al}^{\text{II}}\text{R}$ -Einheiten umgeben ist. Da die ikosaederische Al_{12} -Schale in Richtung auf einen Kuboktaeder verzerrt ist, befindet sich das zwölffach koordinierte Zentralatom bereits in einer Umgebung, wie sie auch im kubisch dichtest gepackten α -Aluminium vorliegt.

Demgegenüber weist **1** als zweitgrößter Aluminiumcluster und als größter neutraler Aluminiumcluster überhaupt schon einen grundlegenden strukturellen Unterschied im Al-Gerüst auf, denn es fehlt hier das zentrale Al-Atom. Wegen der reaktiven Br-Substituenten in der Clusterhülle sollten weitere Reaktionen, die zum Wachstum des Aluminiumgerüsts führen, unter vergleichsweise milden Bedingungen möglich sein. Letztlich könnte eine weitere Disproportionierung und/oder Enthalogenierung zur Bildung einer Festkörperstruktur führen. Solange sich aber kein Al-Atom im Zentrum dieser Ikosaedergerüste befindet, würde durch die Verknüpfung der Ikosaeder eher ein dem Bor strukturell ähnlicher und vermutlich nicht metallischer Festkörper entstehen. So ist bereits die Al_{22} -Einheit ein strukturell analoger Teilausschnitt aus der Struktur der β -rhomboedrischen Modifikation des Bors und ist einzigartig im Hinblick auf die zehn $\text{M}^{\text{I}}\text{-M}^{\text{II}}$ -Bindungen. Selbst in der Borchemie gibt es bisher keine derartige Zwischenstufe wie beispielsweise ein hypothetisches $\text{B}_{12}\text{B}_{10}\text{R}_{20}$ -Molekül als Bindeglied zwischen molekularen B_{12} -Ikosaedern und den verknüpften Ikosaedern im festen Bor. Es erscheint uns deshalb plausibel, die Bildung von **1** als ersten Schritt in Richtung auf eine neue Modifikation des Aluminiums zu deuten.

Experimentelles

40 mmol AlBr werden mit 100 mL Toluol und 15 mL THF nach der in Lit. [11a] beschriebenen Methode cokondensiert. 20 mL der etwa 0.37 M, dunkelroten Lösung werden noch in der Kälte auf die Hälfte eingeengt und damit weitgehend vom Donor THF befreit. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur tritt ein wenig amorpher Niederschlag von Aluminium auf. Aus dem weiter eingeengten Filtrat beginnt nach einigen Tagen die Kristallisation von **1** in Form blaßgelber, sechseckiger Plättchen, die mechanisch und chemisch sehr labil sind. In Lösung ist **1** dagegen bis über 110 °C stabil. Die gesamte Ausbeute nach mehreren Nachfällungen liegt in der Größenordnung von etwa 10%.

Eingegangen am 28. Dezember 1998 [Z12827]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740–1743

Stichwörter: Aluminium • Cluster

- [1] Das *conjuncto*-Boran $\text{B}_{20}\text{H}_{26}$ entsteht bei der Pyrolyse von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, das wiederum aus B_2H_6 hergestellt werden kann.
- [2] Binäre *clos*-Borane gibt es nur als dianionische Spezies wie beispielsweise $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Das vor kurzem von Hamilton et al.^[25] entdeckte neutrale 1,12-(SiMe_3)₂ $\text{B}_{12}\text{H}_{10}$ könnte jedoch als ein durch Thioether donorstabilisiertes binäres Boran interpretiert werden.

- [3] In diesem Zusammenhang wurde auch das erste neutrale *clos*-Boran $\text{H}_2\text{B}_9\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vorgestellt.
- [4] a) W. Hönle, Y. Grin, A. Burkhardt, U. Wedig, M. Schultheiss, H. G. von Schnering, R. Keller, H. Binder, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 59–67; b) R. Keller, N. Berger, R. Stöckle, K. Vaas, S. Söylemez, A. Pfitzner, H. Binder, W. Hönle, Y. Grin, A. Burkhardt, M. Schultheiss, U. Wedig, H. G. von Schnering, H. Borrman, A. Simon, *Advances in Boron Chemistry, IX. International Meeting on Boron Chemistry*, **1996**, Session Lecture SA-6, S. 38.
- [5] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35–48.
- [6] K. A. Soltsev, A. M. Mebel, N. A. Votinova, N. T. Kuznetsov, O. P. Charkin, *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* **1992**, *18*, 296; *Koord. Khim.* **1992**, *18*, 340.
- [7] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [8] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [9] a) O. Beachley, Jr., R. Blom, M. Churchill, K. Feagari, Jr., J. Fettinger, J. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346; b) O. Beachley, Jr., M. Churchill, J. Fettinger, J. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4666.
- [10] W. Uhl, S. Keimling, K. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 64–66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 64–65.
- [11] Siehe z.B.: a) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149; b) W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758–2760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2644–2645; c) N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 65.
- [12] a) M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1860–1861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1754; b) A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 813–816.
- [13] Kristallstrukturanalyse von $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20} \cdot 12\text{THF} \cdot x\text{Tol}$ **1**: MarResearch-Image-Plate-Diffraktometer, Siemens-Drehanode 50 kV, 300 mA, MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$). Meßtemperatur 150 K. Der Kristall wird zügig in Perfluorpolyether montiert, denn er zerfällt sich dort bei RT in 1–2 min. Kristallabmessungen: $0.3 \times 0.3 \times 0.25$ mm, monoklin, Raumgruppe $I2/m$, $a = 19.848(5)$, $b = 23.018(5)$, $c = 19.153(4)$ Å, $\beta = 109.56(3)^\circ$, $V = 8245(3)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.536 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 5.015 \text{ mm}^{-1}$, $\theta_{\text{min.}} = 3.19^\circ$, $\theta_{\text{max.}} = 25.91^\circ$, 29533 gemessene Reflexe, davon 7857 unabhängig, $5127 > 3\sigma$, 500 Parameter, Absorptionskorrektur durch „local scaling“^[28] ($T_{\text{min.}} = 1.3$, $T_{\text{max.}} = 0.65$), $R_1 = 0.0918$, $wR_2 = 0.2775$, $\text{GOF} = 1.120$, 40 Restraints (für THF); max./min. Restelektronendichte 0.814/–0.659 e Å^{–3}. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Softwarepakete: Shelxs, Shelxtl (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen), Resview, Povray. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112224“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Die Struktur wurde zunächst triklin in der Raumgruppe $P1$ mit analogen Ergebnissen gelöst. Es zeigte sich eine annähernde Gleichverteilung zweier als fehlgeordnet beschriebenen Moleküle **1**, die zueinander spiegelsymmetrisch sind. Sie können ebenso durch eine C_2 -Operation (durch I und senkrecht zur C_5 -Achse) ineinander überführt werden. Wegen der von der Br-Hülle abhängigen Anordnung im Kristall ergeben sich damit zwei statistisch gleichverteilte Lagen für das Al-Gerüst im Molekül. Die Superposition dieser beiden Lagen führt auf die Raumgruppe $I2/m$, wobei das Molekül selbst lediglich S_{10} -Symmetrie aufweist. Zwischen den Molekülen **1** befindet sich stark fehlgeordnet Lösungsmittel (Toluol), das nur zum Teil in die Verfeinerung einbezogen werden konnte. Dort sind die maximalen Restelektronendichten lokalisiert. Die THF-Reste sind ebenfalls fehlgeordnet (für deren Abstände wurden Restraints verwendet), weshalb eine Einführung von Wasserstoffatomen auf berechnete Positionen hier wenig sinnvoll erscheint. Alle Atome von **1** wurden anisotrop verfeinert. Da der Kristall am Ende der Messung zerstört war, war eine Absorptionskorrektur nicht möglich. Eine angenäherte Absorptionskorrektur konnte jedoch

- wegen der monoklinen Kristallsymmetrie durch „local scaling“ (Symmetrie-äquivalente Reflexe werden gemittelt) erreicht werden.^[28]
- [14] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182–183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.
- [15] Pentagonales Dodekaeder, Ikosaeder, Kubus, Oktaeder und Tetraeder sind die fünf Platonischen Körper. Dabei nennt man das pentagonale Dodekaeder und den Ikosaeder – genauso wie Kubus und Oktaeder – „paarweise dual“, da jeweils die Zahl der Ecken des einen Körpers der Zahl der Flächen des anderen entspricht.
- [16] M. F. Hawthorne, *Advances in Boron Chemistry, IX. International Meeting on Boron Chemistry*, **1996**, S. 262.
- [17] In Analogie zu **1** wäre die Formel hier als $B_{12}C_2[CCl_2H]_{10} \cdot 2H$ zu formulieren.
- [18] K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [19] a) P. von R. Schleyer, G. Subramanian, H. Jiao, K. Najafian, M. Hofmann, *Advances in Boron Chemistry, IX. International Meeting on Boron Chemistry*, **1996**, S. 3; b) K. A. Solutsev, A. M. Mebel, N. A. Votinova, N. T. Kuznetsov, O. P. Charkin, *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Trans.)* **1992**, *18*, 296; *Koord. Khim.* **1992**, *18*, 340.
- [20] Die Aufnahme und Berechnung (NICS) der ^{27}Al -NMR-Spektren sind Gegenstand laufender Untersuchungen.
- [21] Die Spezies $\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{D}$ wurde bereits mit $\text{D} = \text{OMePh}$ als stabilisierendem Donor strukturell charakterisiert.^[26]
- [22] RIDFT, BP86-Funktional, SV(P)-Basis, Turbomole-Programmpaket; O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652. Bisherige quantenchemische Rechnungen an AlX-Verbindungen ergaben, daß der Einfluß des Halogens (Cl oder Br) und des Donors (H_2O oder THF) auf die hier betrachteten Werte der untersuchten Al-Spezies nicht signifikant ist.^[27]
- [23] Die Rechnung ergibt, daß etwa 99 % der Disproportionsenergie bei der Bildung von **1** frei wird. Wegen der rechnerischen Näherungen und der Verknüpfung der berechnete Daten mit der experimentell bestimmten Sublimationsenergie des Aluminiums (Genauigkeit: $\pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$) sind exakte Quantifizierungen schwierig, d.h. diese Ergebnisse sollen nur erste Angaben zur energetischen Situation liefern.
- [24] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [25] E. J. M. Hamilton, G. T. Jordan IV, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5335.
- [26] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 946–948; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 862.
- [27] A. Ecker, E. Baum, M. A. Friesen, M. A. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 513–516.
- [28] W. Kabsch, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 795–800.

Ein polykationisches Metallocendrimer mit 24 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-N-alkylanilin})]^{+}$ -Endgruppen zur Erkennung von Chlorid und Bromid

Christine Valério, Ester Alonso, Jaime Ruiz, Jean-Claude Blais und Didier Astruc*

Dendrimere^[1] gelten als erste gut definierte, monodisperse synthetische Makromoleküle, die verschiedene supramolekulare Eigenschaften aufweisen sollten.^[2–7] Einige Anwendungen von Dendrimeren sind bereits vorgestellt worden: So lassen sie sich z.B. als Antennen,^[3] Käfige^[4] und Katalysatoren^[5] verwenden. Mit Endorezeptoren läßt sich die molekulare Erkennung, einschließlich der von Anionen, untersuchen, ein Phänomen, das unmittelbar mit der supramolekularen Chemie verknüpft ist.^[6–19] Beispielsweise hat Lehn über chloridspezifische Wirtmoleküle berichtet,^[19] und die Erkennung von Anionen gewinnt für biologische und ökologische Einsatzbereiche mehr und mehr an Bedeutung.^[10] Das Design und das Studium neuer Rezeptortypen ist demzufolge von aktueller Bedeutung, nicht zuletzt angesichts der vielseitigen Eigenschaften von Dendrimeren.^[11] Die Arbeiten von Tomalia et al. über die Anionenerkennung sind im Bereich des Wirkstofftransports und der Gentherapie hilfreich.^[20, 21] Hinsichtlich ihrer fraktalen Oberflächenbeschaffenheit ähneln Dendrimere Viren, weshalb man sie auch als Exorezeptoren bezeichnen kann.

Zur Erkennung von Oxoanionen mit 9- und 18-Amidoferrocen-Dendrimeren wurden elektrochemische Untersuchungen durchgeführt.^[22] Außerdem konnte für andere Polyferrocen-Dendrimere eine vielversprechende Aktivität als Biosensoren nachgewiesen werden.^[24, 25] Erkennungsphänomene solcher Polyamidoferrocen-Dendrimere können NMR-spektroskopisch nicht untersucht werden (abgesehen von H_2PO_4^-), da die neutrale diamagnetische 18-Elektronenform nicht stark genug mit Anionen wechselwirkt. Kürzlich zeigten Beer et al. mittels NMR-Spektroskopie, daß einige neutrale Ferrocenoyl-Rezeptoren Anionen erkennen können.^[10c] Zur Untersuchung von Oxoanionen ist die Elektrochemie die Methode der Wahl, da die anodisch gebildete kationische Ferrocenium-Form stark mit Anionen elektrostatisch und gleichzeitig über $\text{X}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Brücken wechselwirkt. Halogenide werden von diesen Polyferrocen-Dendrimeren nicht erkannt, da sie nur sehr schwache Wechselwirkungen mit dem Ferrocen-Substrukturelement und selbst mit der kationischen Amidoferrocenium-Form eingehen.^[22] Wir berichten hier über

[*] Prof. D. Astruc, Dr. C. Valério, Dr. E. Alonso, Dr. J. Ruiz
Groupe de Chimie Supramoléculaire des Métaux de Transition
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO)
UMR CNRS No. 5802, Université Bordeaux I
351, Cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex (Frankreich)
Fax: (+33) 5-56-84-66-46
E-mail: d.astruc@lcoo.u-bordeaux.fr

Dr. J.-C. Blais
Laboratoire de Chimie Structurale Organique et Biologique, Université Paris VI (Frankreich)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.