

Synthese silylsubstituierter Indiumcluster und
quantenchemische Berechnungen von
Clusterverbindungen von Elementen der dritten
Hauptgruppe

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorlegt von

Martina Bühler

aus Sasbach bei Achern

2007

INAUGURAL – DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorlegt von
Martina Bühler
aus Sasbach bei Achern

2007

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 2007

Synthese silylsubstituierter Indiumcluster und
quantenchemische Berechnungen von
Clusterverbindungen von Elementen der dritten
Hauptgruppe

Gutachter: Prof. Dr. Gerald Linti

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2004 bis Juni 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gerald Linti durchgeführt.

Meinen Kindern Janna, Maria, Yannik und dem noch Ungeborenen gewidmet.

Dank

Es ist mir eine große Freude meinem Doktorvater Prof. Dr. Gerald Linti meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Er hat nicht gezögert mich trotz meiner familiären und beruflichen Ausnahmesituation in seinem Arbeitskreis aufzunehmen und hat mit großer Gelassenheit (Zitat: „Was, schon wieder?“) auf weitere Schwangerschaften reagiert. Er ließ mir den Freiraum, die Arbeit nicht nur im Labor sondern größtenteils von zu Hause aus durchzuführen. Hierfür gab er selbst stets Hilfestellung, wenn ich mit den Rechnungen nicht weiterkam. Bedanken möchte ich mich bei ihm auch für das Lösen der Kristallstrukturen.

Die Unterstützung von Philipp Butzug hat mir die Arbeit im Labor sehr erleichtert. Vielen Dank an dieser Stelle für die stets freundliche Assistenz. Schließlich möchte ich ihm auch für die Messung der kristallographischen Datensätze danken.

Danken möchte ich dem gesamten AK Linti, namentlich Dr. Stella Coban, Holger Prestor, Annkathrin Seifert, Ovidiu Feier-Iova, Tobias Adamczyk und Thomas Zessin für zahlreiche Tipps und das gute Arbeitsklima. Ovidiu und Thomas danke ich insbesondere für die Cyclovoltammetrie. Karin Stelzer und Marlies Schönebeck-Schilli danke ich für ihre große Hilfsbereitschaft und moralische Unterstützung.

Dr. Ralf Köppe und Dieter Müller von der Universität Karlsruhe danke ich für die Aufnahme zweier Massenspektren. Ebenfalls sehr dankbar bin ich Dr. Matthias Hofmann, der mich die Berechnung der NICS lehrte und mich schließlich bei der Auswertung der Daten beriet.

Mein Dank gilt auch dem AK Comba, im Besonderen Dr. Erik Schatz und Dr. Carlos Laorden für ESR-Messungen und Dr. Karin Born für die Einweisung am Cyclovoltameter. Ganz besonders bedanke ich mich bei Dr. Bodo Martin, der meine zahlreichen Fragen ertrug und mir schließlich immer weiterhalf.

Den wohl größten Dank schulde ich meiner Mutter Irma Bühler, die sich selbst die letzten drei Jahre einschränkte, um mir die Promotion zu ermöglichen. Auch Gabriele Maigatter, Dr. Carola Eckl, Doris Reck, Frank Kiefer, Marion Deibel und Ilse Kiefer danke ich dafür, dass sie mir die Kinder betreuten. Zahlreichen Freunden und Bekannten danke ich für das kurzfristige Einspringen oder für die Übernachtungsmöglichkeit in Heidelberg, wenn es mal wieder später wurde im Labor. Gabriele Maigatter, Doris Reck und Doris Hämmerling ist es zu verdanken, dass diese Arbeit lesbar und ohne grobe Schnitzer ist.

Dem Graduierten Kolleg 850 der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung und den wissenschaftlichen Blick über meinen Tellerrand hinaus.

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	1
	Summary	6
1	Einleitung.....	11
1.1	Indium.....	11
1.2	Cluster ^[9]	13
1.3	Synthesemöglichkeiten	17
1.4	Aufgabenstellung	21
2	Reaktion von InCp* mit Tris(trimethylsilyl)stannyllithium – Kristallstruktur eines Silanolats mit Käfigstruktur.....	22
2.1	Einleitung.....	22
2.2	Reaktionen	23
2.3	Kristallstrukturanalyse von 9	23
3	Tris(trimethylsilyl)silyl- und Methylbis(trimethylsilyl)silyl-Verbindungen des Indiums	27
3.1	Einleitung.....	27
3.2	Reaktionen und Ergebnisse.....	29
3.3	Spektroskopische Charakterisierung.....	30
3.4	Kristallstrukturanalyse des Tetramers 11 und des Monoindans 12	32
3.5	DFT-Berechnungen an E(I)verbindungen	37
3.6	Kristallstrukturanalyse von 13	40
3.7	Kristallstrukturanalyse von 14	43
4	Synthese triphenylsilylsubstituierter Indane, Oligoindane und -indanate	45
4.1	Einleitung.....	45
4.2	Reaktionen und Ergebnisse.....	47
4.3	Spektroskopische Charakterisierung.....	48
4.4	Kristallstrukturanalysen von 19 und 20	49

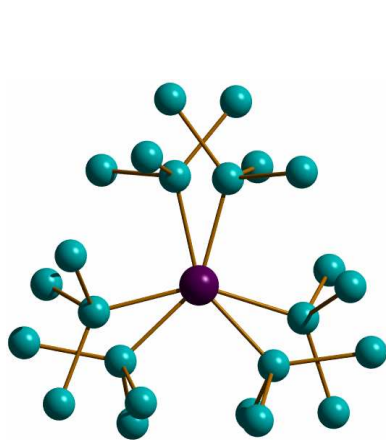
4.5	DFT-Berechnungen an In ₃ -Verbindungen	54
4.6	Kristallstrukturanalysen von 21 und 22	58
4.7	DFT-Berechnungen an E ₈ -Clustern	64
5	Ditertbutylmethylidenaminoverbindung des Indiums	69
5.1	Einleitung	69
5.2	Reaktion und Ergebnisse	73
5.3	Spektroskopische Charakterisierung	74
5.4	Kristallstrukturanalyse von 29	74
6	Reaktionen von Indiumtrifluormethansulfonat als mögliche Indium ^I -Quelle	81
6.1	Einleitung	81
6.2	Reaktionen und Ergebnisse	82
6.3	Spektroskopische Charakterisierung	83
6.4	Kristallstrukturanalyse von 32	84
7	Quantenchemische Rechnungen an Clustern und Untersuchung auf Aromatizität	87
7.1	Einleitung	87
7.2	Methode	88
7.3	Geometrieoptimierungen	90
7.3.1	[E ₅ X ₅] ²⁻	90
7.3.2	[E ₆ X ₆] ^m	92
7.3.3	[E ₇ X ₇] ²⁻	96
7.3.4	[E ₉ X ₉] ²⁻	97
7.4	Aromatizitätsuntersuchungen an den <i>closo</i> -Strukturen	99
7.4.1	Einführung	99
7.4.2	Ergebnisse	100
7.5	Schlussfolgerungen	105
8	Ausblick	108
9	Experimenteller Teil	109

9.1	Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden.....	109
9.1.1	NMR-Spektroskopie	109
9.1.2	Massenspektroskopie	109
9.1.3	UV/Vis	110
9.1.4	Cyclovoltametrie.....	110
9.1.5	Röntgenstrukturanalysen	110
9.1.6	Quantenchemische Berechnungen	111
9.1.7	Verwendete Ausgangsverbindungen	112
9.1.8	Beschreibung der Versuche	112
10	Verbindungsverzeichnis.....	118
11	Literaturverzeichnis	119
12	Anhang.....	126
12.1	Tabellen Kapitel 4.7.....	126
12.2	E-E-Abstände der Minimumstrukturen aus Kapitel 7.3	130
12.3	Berechnete NICS-Werte für $[E_6H_6]^m$ und $[E_8H_8]^m$ ($m = 0, -2$) mit Interpretation.....	133
12.4	Angaben zu den Kristallstrukturanalysen	135

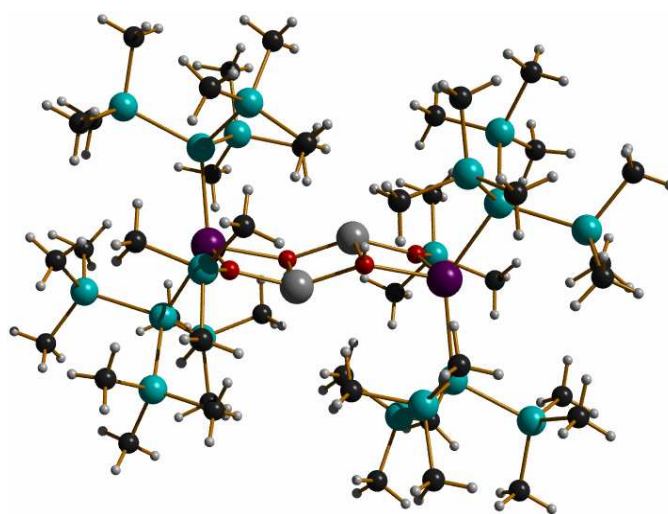
0 Zusammenfassung

Die Tatsache, dass nur sehr wenige Indiumclusterverbindungen bekannt waren, zeigt die Grenzen der bisher genutzten Darstellungsmethoden, die in der Gallium- und Aluminiumclusterchemie sehr erfolgreich waren. Das Ziel dieser Arbeit war es, mit InCp^* und Intrimat als Indium(I)quelle und einer Variation unterschiedlich raumerfüllender Silylgruppen als Substituenten weitere Synthesewege aufzutun und neue Indiumclusterverbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Begleitende quantenchemische Rechnungen geben einen Einblick in die elektronischen Strukturen und Stabilitätsverhältnisse dieser Verbindungsklasse. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind die Folgenden:

Die Reaktion von InCp^* mit $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{THF}$ in Toluol führte neben der Bildung eines neuen silylsubstituierten Monoindans $\text{In}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ **12** und einem weiteren Nebenprodukt $[\text{Li}(\text{OH})(\text{OSiMe}_3)\text{In}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]_2$ **13** zur Synthese des ersten silylsubstituierten Tetraindans $\text{In}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **11**.



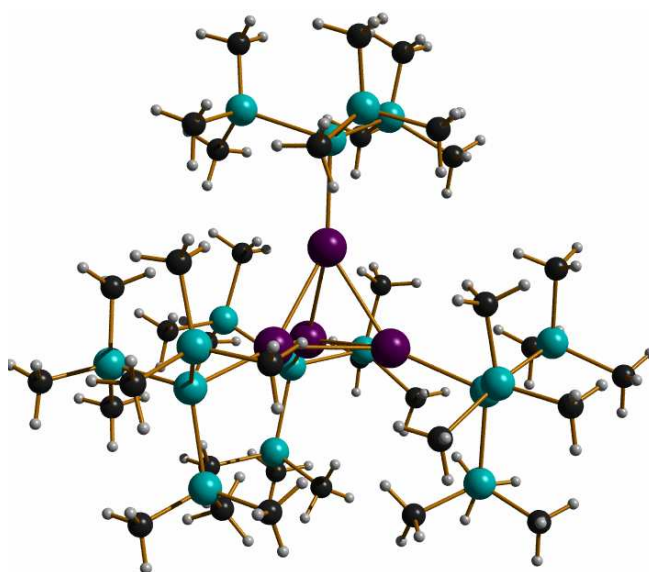
12



13

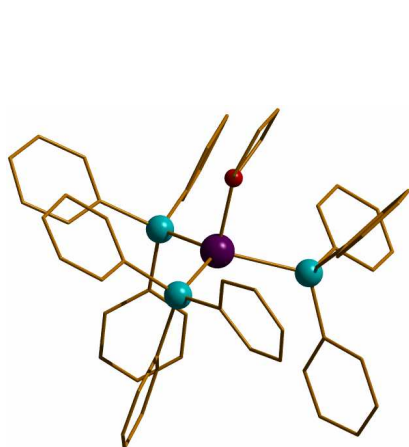
Das grüne Tetraindan **11** zeichnet sich durch die bislang kürzesten Indium-Indium-Abstände in Clusterverbindungen aus. Die erhöhte Stabilität von **11** im Vergleich zu bislang bekannten Indiumtetrameren wird, wie die quantenchemische Berechnungen belegen, durch den Silylsubstituenten hervorgerufen. Die verkürzten Indium-Indium-Abstände führen zu einem geringeren HOMO-LUMO-Abstand. Dies erklärt die

unterschiedliche Farbe in den violetten alkylsubstituierten Indiumtetrameren und dem grünen silylsubstituierten Indiumtetramer **11**.

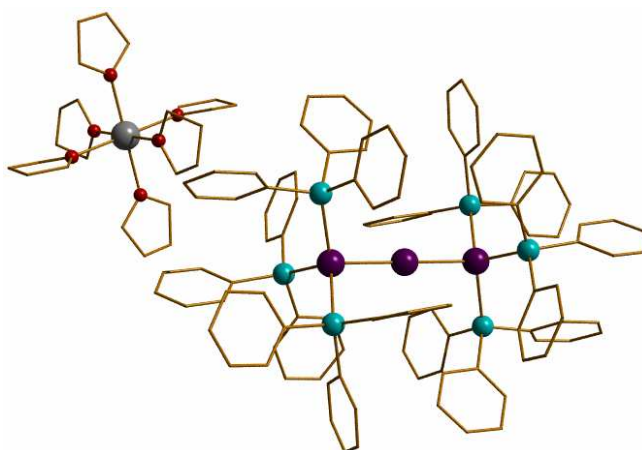


11

Durch die Umsetzung von InCp* mit LiSiPh₃·3THF in Toluol gelang die Synthese einer weiteren Monoindanverbindung In(SiPh₃)₃·THF **19** neben einem Triindanat [Na(THF)₆][In₃(SiPh₃)₆] **20** mit einer linearen In₃-Kette und zwei neuen Indiumclustern, dem neutralen *precloso*-Cluster In₈(SiPh₃)₈ **21** und dem dianionischen *closo*-Cluster [In₈(SiPh₃)₈]²⁻ **22**.

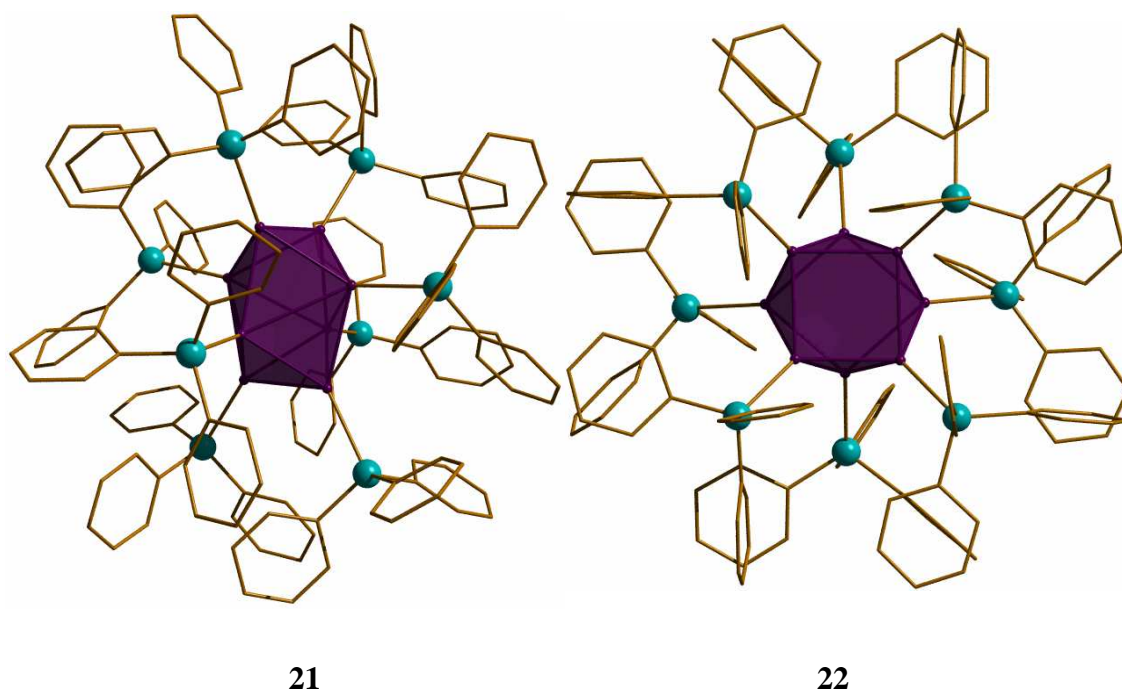


19



20

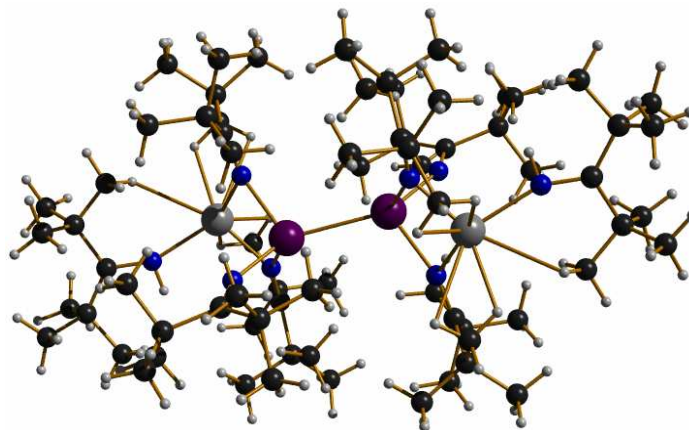
In **21** nehmen die acht Indiumatome die *closo*-Struktur eines Disphenoids an, in **22** die offene Struktur eines quadratischen Antiprismas. Während für den *precloso*-Cluster die dodekaedrische Struktur nach quantenchemischen Berechnungen anderen Strukturen gegenüber deutlich begünstigt ist, ist der berechnete Energieunterschied zwischen der dodekaedrischen und der quadratisch antiprismatischen Struktur des *closo*-Clusters nur gering. Das quadratische Antiprisma geht aus dem Dodekaeder durch Dehnung zweier gegenüberliegender Kanten hervor.



Zwar konnte die Ladung von **22** nicht kristallographisch bestimmt werden, doch zeigt das Aufspaltungsmuster des Massenspektrums nach der Elektronenspray-Ionisations-Methode eindeutig, dass es sich um eine dianionische Verbindung handelt. Quantenchemische Berechnungen an monoanionischen Clustern des Typs $[\text{In}_8(\text{SiPh}_3)_8]^-$ und $[\text{In}_8\text{H}(\text{SiPh}_3)_8]^-$ zeigen in den Verhältnissen der Indium-Indium-Abstände mit den kristallographisch bestimmten Daten von **22** keine Übereinstimmung.

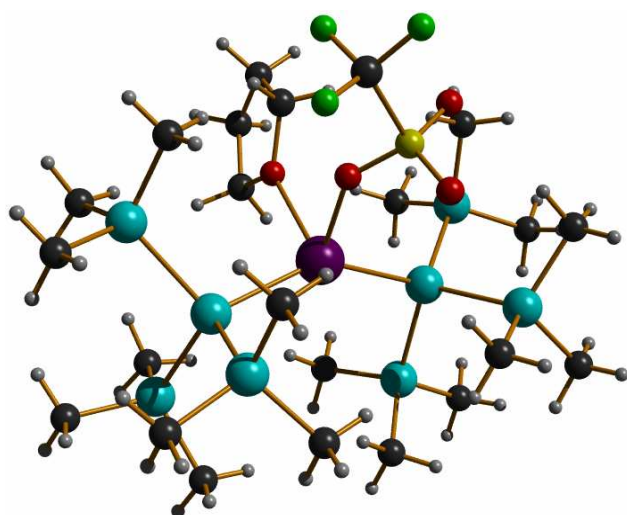
Die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Redoxpaares in der Clusterchemie der höheren Homologen des Bors ist höchst selten und in der Indiumclusterchemie einzigartig. Die cyclovoltammetrische Bestimmung des Halbstufenredoxpotentials von $E(1/2) = -2.40 \text{ V}$ weist darauf hin, dass **21** tatsächlich durch Reaktion mit einem geeigneten Reduktionsmittel in **22** überführt werden könnte.

Die Reaktion von InCp* mit LiNC'Bu₂ führte zur Bildung eines aminosubstituierten Diindans [LiNHC'Bu₂-μ-(NC'Bu₂)₂InNC'Bu₂]₂ **29** mit vierfach koordinierten Indiumatomen.

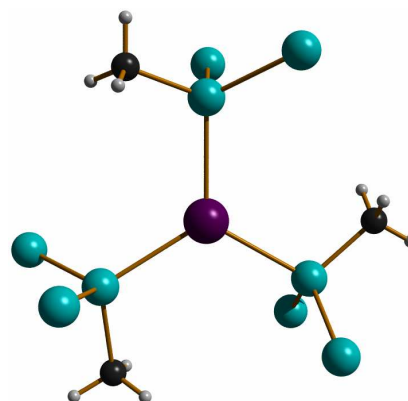


29

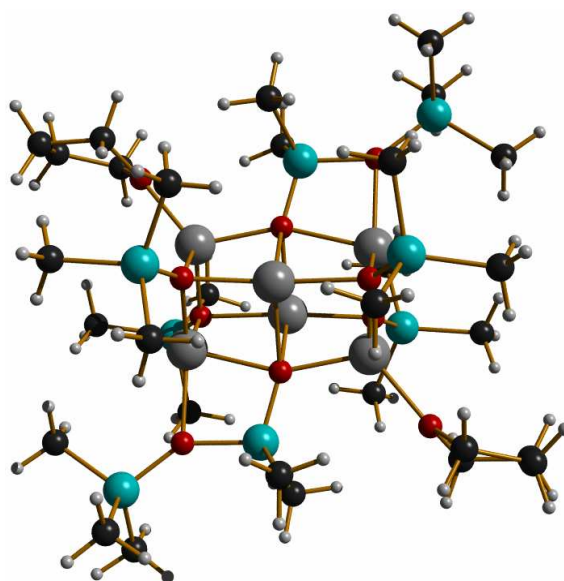
In dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass Indiumtriflat als Indium(I)quelle ebenfalls geeignet ist, um niedervalente Indiumverbindungen wie **11** zu synthetisieren. Ein Monoindan, das als ionische [R₂In(THF)]⁺[O₃SCF₃]⁻ **32** Verbindung beschrieben werden kann, konnte ebenfalls strukturell charakterisiert werden. Weiterhin wurden In[SiMe(SiMe₃)₂]₃ **14** und das Lithiumsilanolat [(LiOSiMe₃)₃OSiMe₂·THF]₂ **9** strukturell charakterisiert.



32



14



9

InCp* und In(I)-triflat sind also geeignet, um Indiumverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen (+I und +II) zu synthetisieren. Die bei den Synthesen beobachteten Disproportionierungsreaktionen machen es aber auch wahrscheinlich, dass mit anderen Substituenten oder veränderten Reaktionsbedingungen weitere metallreiche Cluster In_nR_m ($n > m$) erhältlich sein werden.

Geometrieoptimierungen auf DFT-Niveau an *closo*-Clustern $[\text{E}_n\text{X}_n]^{2-}$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; n = 5 - 9$) und an entsprechenden *precloso*-Clustern ($n = 6, 8$) zeigen, dass mit kleinen Substituenten für Indium in vielen Fällen andere Strukturen als die sphärischen *closo*-Strukturen energetisch begünstigt sind. Oft handelt es sich hierbei um „offene“ Strukturen, die durch Spaltung einzelner Kanten mit anschließender Verzerrung aus den *closo*-Strukturen entstehen. In einigen Fällen zeigen sich auch bei Gallium- und Aluminiumclustern ähnliche Tendenzen.

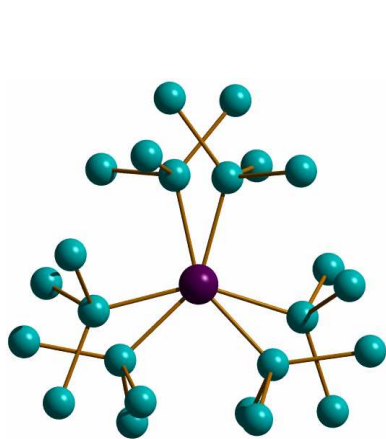
Für Cluster wird der Aromatizitätsbegriff auf drei Dimensionen erweitert. Energetische und geometrische Kriterien für Aromatizität, ergänzt um die Berechnung von *NICS* (Nucleus-Independent Chemical Shifts) wurden auf Cluster $[\text{E}_n\text{H}_n]^{2-}$ der dritten Hauptgruppe angewandt. Dabei zeigte sich, dass die *closo*-Cluster unabhängig vom aufbauenden Element E dreidimensionale Aromaten sind. Ausnahme sind die *closo*-Cluster $[\text{E}_5\text{H}_5]^{2-}$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), die als nichtaromatisch zu beschreiben sind. Weiterhin konnte ein Zusammenhang zwischen der Entwicklung der energetischen

Stabilität für Cluster mit $n = 5 - 9$ Atomen und den bisher bekannten Clusterverbindungen des Typs $[E_nX_n]^{2-}$ gefunden werden.

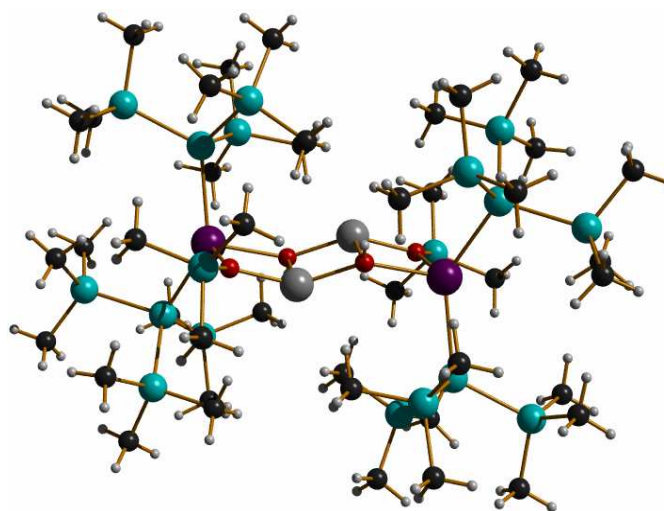
Summary

The fact, that only very few indium cluster compounds have been known up to now, shows the limitations of synthesis methods used until now, which were very successful in the gallium- and aluminum cluster chemistry. The intention of this work was to use InCp^* and Intriflate as a source of indium(I) and a variety of spacefilling silyl-groups as substituents to show up more ways of synthesis and to synthesize and characterize novel of indium cluster compounds. Accompanying quantum chemical calculations give an insight into the electronical structures and stabilities of this kind of compounds. A short presentation of the most important results of this work is summarized here:

The reaction of InCp^* with $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{thf}$ in toluene did lead not only to the formation of a new silylsubstituted monoindane $\text{In}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ **12** and another byproduct $[\text{Li}(\text{OH})(\text{OSiMe}_3)\text{In}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]_2$ **13** but also to the synthesis of the first silylsubstituted tetrahedrane of indium $\text{In}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **11**.



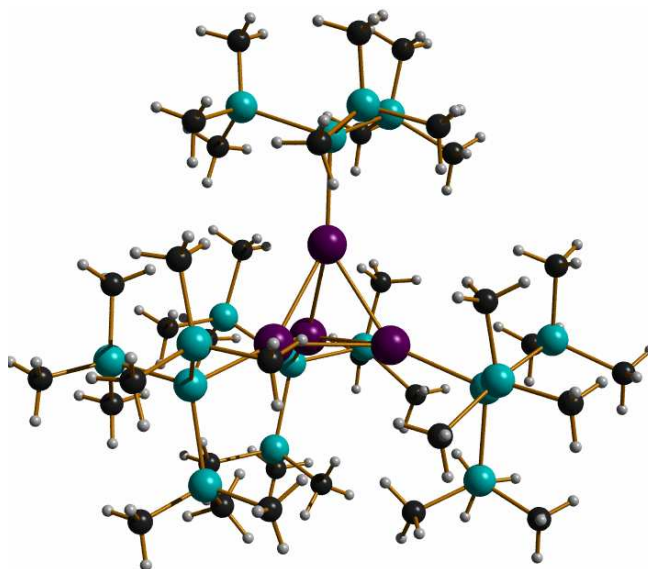
12



13

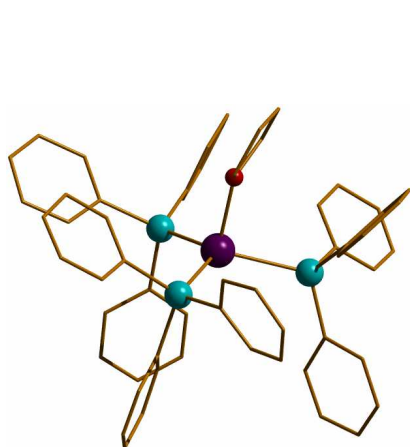
The green indatetrahedrane shows the shortest indium-indium-distances in cluster compounds by now. The higher stability of **11** in comparison with the known

indiumtetrahedranes so far is caused by the silylsubstituent, as the quantum chemical calculations prove. The shortened indium-indium-distances lead to a smaller HOMO-LUMO gap. This explains the different colours in the lilac alkylsubstituted indiumtetrahedrane and the green silylsubstituted indiumtetrahedrane **11**.

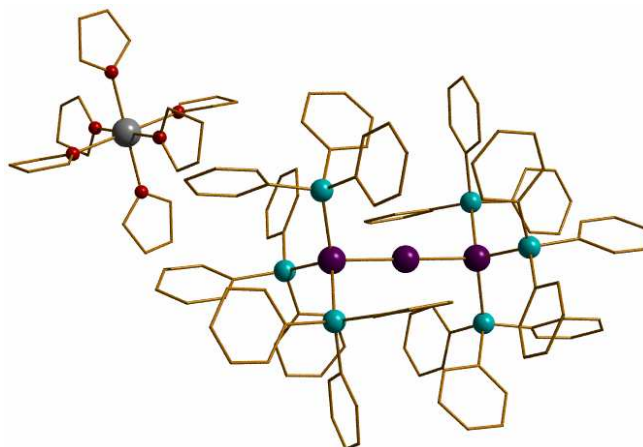


11

By the reaction of InCp* with LiSiPh₃·3thf in toluene the monoindane In(SiPh₃)₃·thf **19** was achieved, which is accompanied by the triindanate [Na(thf)₆][In₃(SiPh₃)₆] **20** with a linear In₃-chain and two new indium clusters, the neutral *precl*oso-cluster In₈(SiPh₃)₈ **21** and the dianionic *clo*so-cluster [In₈(SiPh₃)₈]²⁻ **22**.



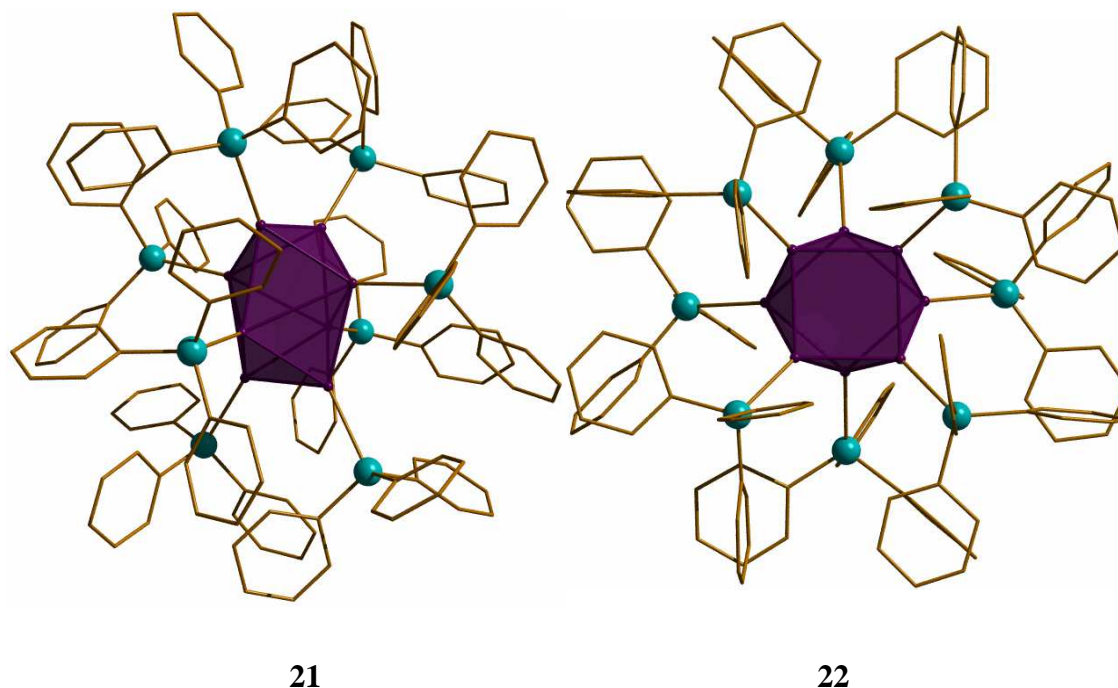
19



20

In **21**, the eight atoms of indium make up the structure of a disphenoid, in **22**, they are

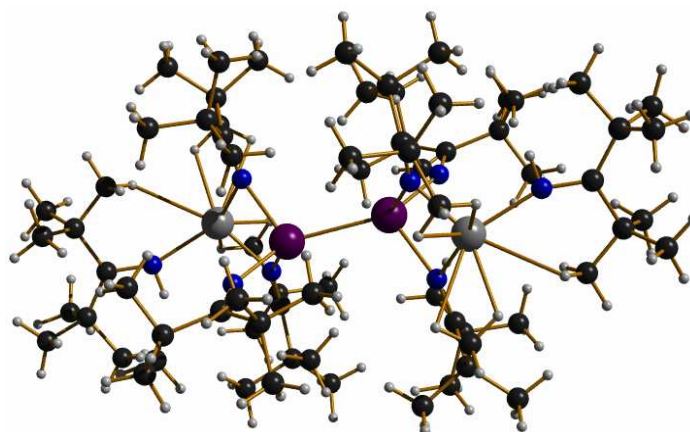
arranged in a square antiprismatic manner. Whereas the disphenoidal structure of the *precloso*-cluster in quantum chemical calculations is more stable than alternative structures, the calculated difference of energy between the disphenoidal and the square antiprismatic structure of the *closo*-cluster is only small. The square antiprism evolves from the disphenoid by the stretching of two opposite edges.



The charge of **22** couldn't be fixed crystallographically but the splitting pattern of the mass spectrum of the electron spray ionisation method shows unambiguously, that this is a dianionic compound. Quantum chemical calculations of monoanionic clusters of the type $[\text{In}_8(\text{SiPh}_3)_8]^-$ and $[\text{In}_8\text{H}(\text{SiPh}_3)_8]^-$ don't show any correspondence in the relations of the indium-indium-distances with the crystallographical data of **22**.

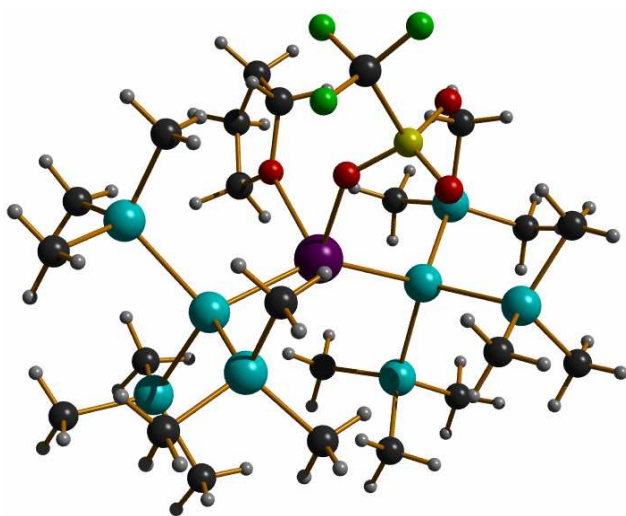
The synthesis and the structural characterization of a redox-pair is very rare in the cluster-chemistry of the higher homologous of boron and it is unique in the chemistry of indium clusters. The cyclovoltammetrical determination of the redox potentials of $E(1/2) = 2.40 \text{ V}$ indicates, that **22** might be prepared from **21** by a reaction with a suitable reduction agent.

The reaction of InCp^* with LiNC^tBu_2 yielded to the aminosubstituted diindane $[\text{LiNHC}^t\text{Bu}_2-\mu-(\text{NC}^t\text{Bu}_2)_2\text{InNC}^t\text{Bu}_2]_2$ **29** with tetracoordinated indium atoms.

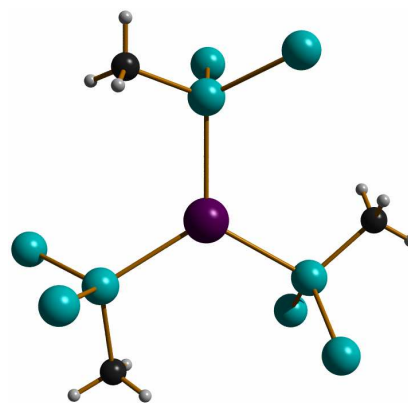


29

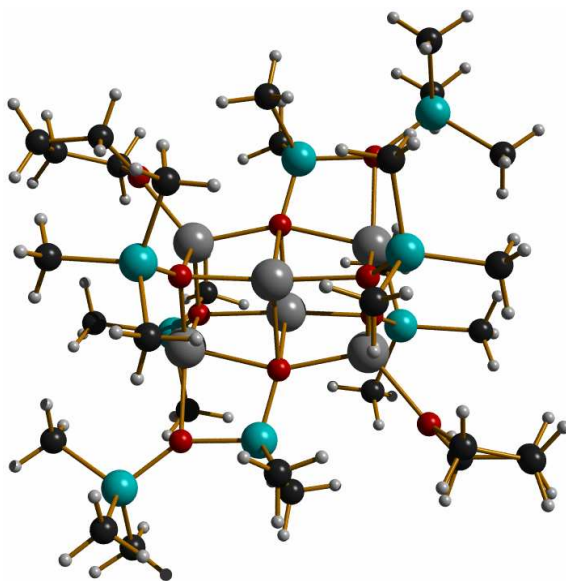
In this work it could be proved, that indiumtriflate as an useful starting material to synthesize low valent indium compounds. One monoindane that can be described as an ionic compound $[R_2In(thf)]^+[O_3SCF_3]^-$ **32** could also be characterized structurally, as well as $In[SiMe(SiMe_3)_2]_3$ **14** and the lithiumsilanolate $[(LiOSiMe_3)_3OSiMe_2 \cdot thf]_2$ **9**.



32



14



9

InCp* and indiumtriflate are suitable to synthesize compounds of indium in low states of oxidation. Disproportionation reactions, which have been observed as side reactions, might make more metal rich clusters In_nR_m ($n > m$) accessible, if different substituents or reaction conditions are used.

Geometrical optimizations on DFT-level of *closo*-clusters $[\text{E}_n\text{X}_n]^{2-}$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, $n = 5 - 9$) and appropriate *precloso*-clusters show that for indium in many cases with small substituents different structures than the spherical *closo*-structures are energetically favored. Oftenly open structures, which are formed by the splitting of individual edges with a subsequent distortion from the *closo*-structures, are observed. In some cases similar tendencies also show up for gallium and aluminum clusters.

For clusters the term of aromaticity is extended to three dimensions. Energetic and geometrical criteria for aromaticity as well as the calculation of *NICS* (*Nucleus-Independent Chemical Shifts*) have been applied on clusters $[\text{E}_n\text{H}_n]^{2-}$ of the third main group. Here it is shown, that the *closo*-clusters independent from the constructive element E are three-dimensional aromatics. The *closo*-clusters $[\text{E}_5\text{H}_5]^{2-}$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) are making an exception, they have to be described as non-aromatic. Furthermore, a coherence could be found between the development of the energetic stability for clusters with $n = 5 - 9$ atoms and the clusters of the type $[\text{E}_n\text{H}_n]^{2-}$, which are already known.

1 Einleitung

1.1 Indium

Das Element Indium wurde 1863 spektralanalytisch als Bestandteil in einer Freiburger Zinkblende von Ferdinand Reich und Theodor Richter entdeckt. Die beiden Freiburger Professoren suchten nicht gezielt nach einem neuen Element. Das Element Indium verdankt seine Entdeckung einem Zufall. Reich und Richter wollten prüfen, ob das zwei Jahre zuvor entdeckte Element Thallium sich in Freiburger Hüttenprodukten befindet. Sie bedienten sich dabei eines damals neuen Analyseverfahrens, der Spektralanalyse, das 1859 von Wilhelm Bunsen und Gustav Robert Kirchhoff entwickelt worden war. Indium wurde nach der indigofarbenen Bande seines Flammenspektrums benannt und ist ein seltenes, silbrigweißes, duktiles Metall. Beim Verbiegen gibt es wie Zinn Geräusche ab. Durch die Bildungen einer schützenden Oxidschicht oxidiert es wie Aluminium und Gallium an der Luft nicht. Bei hohen Temperaturen verbrennt es mit blauer Flamme zum Oxid In_3O_3 . Die Dreiwertigkeit des Indiums wurde allerdings erst einige Jahre später, nach Aufstellung des Periodensystems der Elemente durch Dimitrij Mendelejew und Lothar Meyer erkannt^[1,2].

Indium kommt vergesellschaftet in einigen Zink-, Blei-, Zinn- und Kupfererzen in England, Argentinien, Kanada und den USA vor. Indium ist ein typisches Nebenprodukt, es fällt bei der Fabrikation von Zink an und wird aus den gebildeten Schlacken und Röstgaren durch Extraktion (z.B. mit Tributylphosphat) oder Fällung (z.B. als Phosphat) angereichert. Indium kann dann durch Elektrolyse des Hydroxids oder anderer geeigneter Salze dargestellt werden^[3].

Die Verwendung des Indiums ist vielfältig, die Weltjahresproduktion mit über 300 Tonnen ist mehr als dreimal so hoch wie die von Gallium. Infolge des niedrigen Schmelzpunktes von 157 °C kann Indium in Legierungen Speziallote bilden z.B. bei der Herstellung von Transistorverbindungen. Weiterhin wird das niedrig schmelzende Metall zur Herstellung von Branddetektoren, Sicherheitsschaltungen und Thermostaten genutzt. A^{III}B^V-Halbleiter des Indiums werden für Hoch- und Niedertemperaturtransistoren, Thermistoren und Photoleiter verwendet. Indium findet man in Dentallegierungen

und auf Grund seines hohen Neutroneneinfangquerschnitts in Brennstäben für Kernreaktoren. Indium-Plattierung ist ein Verfahren, bei dem durch Eindiffusion von Indium in Metalle bei 180 °C Metallschutzschichten gegen organische Säuren, Salzlösungen, Erosion und Abrasion erzeugt werden. Indiumzinnoxid (ITO, englisch: Indium Tin Oxid) ist lichtdurchlässig und elektrisch leitend und wird daher vielfältig als durchsichtige Zuleitung auf Solarbatterien oder in flüssig-kristallinen Digitalanzeigen (LCD) benutzt. Rund die Hälfte des Weltverbrauchs an Indium fällt heute auf die Beschichtungen von ITO. Der Preis für Indium ist auf Grund der steigenden Nachfrage in den letzten Jahren überproportional stark angestiegen. Ein Hauptgrund ist der hohe Bedarf an ITO für Flachbildschirme^[3, 4]. Im Jahr 1934 wird berichtet, dass in nur einem von vier Grundlagenlehrbüchern das Element Indium überhaupt erwähnt wird mit den Worten: „One family of the [third] group includes aluminum together with the very rare elements gallium and indium Aluminum is the only one of these metals that need be further discussed in this text.”^[5]. Zu dieser Zeit gewann Indium bereits an Bedeutung und die Weltjahresproduktion stieg rapide an, lag aber noch bei nur zwei Tonnen. Heute sind Verbindungen des Indiums in fast jedem Haushalt zu finden.

Die Elemente der dritten Hauptgruppe treten im Allgemeinen dreiwertig auf, doch innerhalb der Gruppe gewinnt die niedrigere Oxidationsstufe +1 mit steigender Masse an Beständigkeit. Gallium(I)-Verbindungen sind sehr instabil und disproportionieren leicht zu Galliummetall und Gallium(III)-Verbindungen. Bei Thallium ist die einwertige Stufe vorherrschend und die Thallium(III)-Verbindungen wirken stark oxidierend^[3]. Erwartungsgemäß sind Indium(I)-Verbindungen stabiler als entsprechende Gallium(I)-Verbindungen. Ausnahme dieser Regel sind Aren-Komplexe^[3] und die Iso- π -elektronischen Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen (ECp*, E = In, Ga). Hier zeichnet sich GaCp*^[6] im Vergleich zu InCp*^[7] (Abbildung 1.1) durch besondere Stabilität aus^[8]. InCp* wurde im Gegensatz zu Indium(I)halogeniden erfolgreich zur Synthese höherer Indiumclustern eingesetzt (Siehe S. 19).

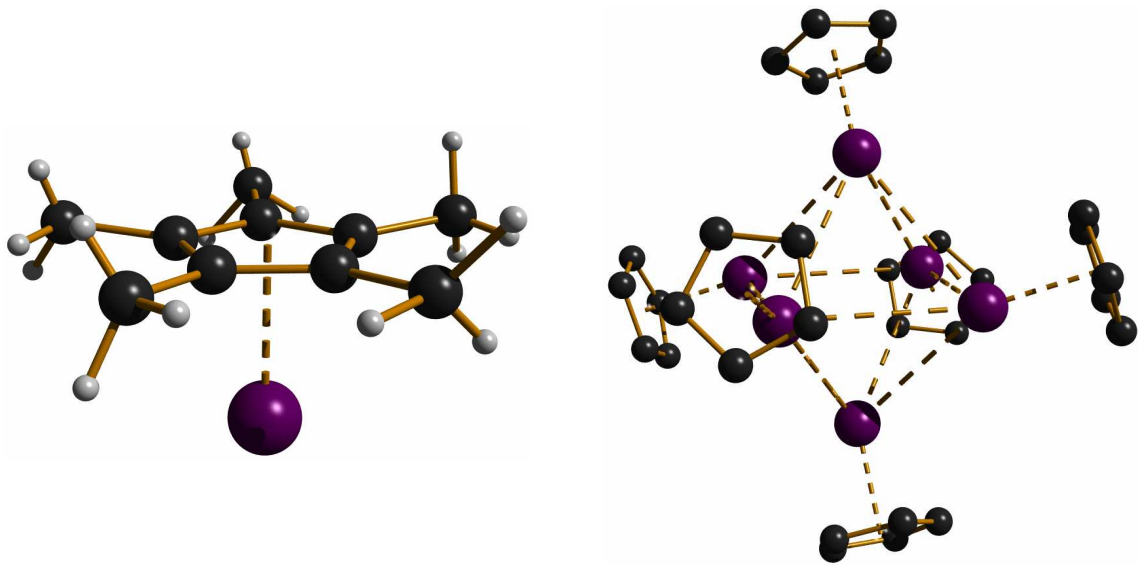


Abbildung 1.1

Links: InCp*-Molekül; Rechts: hexameres InCp*-Aggregat im festen Zustand, die Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Die Indium-Indium-Abstände betragen 394.2(1) – 396.3(1) pm.

1.2 Cluster^[9]

Albert Cotton führte den Begriff Cluster für chemisch miteinander verknüpfte Metallatome M_n ($n \geq 2$) in Übergangsmetallverbindungen mit folgender Beschreibung ein: „Metallatom-Clusterverbindungen enthalten eine begrenzte Anzahl von Metallatomen, welche ausschließlich, hauptsächlich oder zumindest signifikant durch Bindungen zwischen den Metallatomen zusammengehalten werden, wobei auch einige Nichtmetallatome mit dem Cluster assoziiert sein können.“^[10] Inzwischen wird der Begriff Cluster für den chemisch abgegrenzten Bereich von zwei, mehreren oder sehr vielen miteinander verknüpften, gleichen oder ungleichen Elementatomen in Verbindungen genutzt^[3].

Seit Mitte der Neunzigerjahre wurden spektakuläre Entdeckungen im Bereich der Hauptgruppenelementcluster gemacht. Immer noch sind Synthese, Funktionalisierung und theoretische Konzepte solcher Cluster eine viel versprechende Herausforderung der Anorganischen Chemie. Hauptgruppenelementcluster bilden grundlegende Hauptbestandteile vielfältiger Anwendungen. Diese reichen von der Werkstofffor-

schung mit Atomverbänden in Nano-Größe bis zu medizinischen Anwendungen wie zum Beispiel die Verwendung von borreichen Clustern in der BNCT (boron neutron capture therapy). Einfache Wege zu vielen verschiedenen Elementclustern mit einstellbaren elektronischen Eigenschaften bringt die Forschung im Bereich molekularer Elektronik und Nanorobotik voran. Cluster zeigen eine erstaunliche Vielfalt an chemischen und physikalischen Eigenschaften, da sie topologisch unterschiedlich durch räumlich gerichtete Bindungen verknüpft werden können. Dies führt zu einem molekular polyedrischen Skelett mit unterschiedlicher Gestalt.

Zwei voneinander unabhängige Entwicklungen in den 30er Jahren begründen die ersten Untersuchungen auf dem Gebiet der Clusterchemie. Einerseits identifizierte Alfred Stock die neutralen Borhydride mittels seiner eigens entwickelten Hochvakuumapparatur andererseits wurden die Zintl-Phasen entdeckt: Durch potentiometrische Titration schwerer Hauptgruppenelemente mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurden anionische Cluster synthetisiert.

1950 formulierte William Lipscomb eine Bindungstheorie für die Borhydride, in der er erstmals Dreizentren-Zweielektronen($3c2e$)-Bindungen beschrieb. In Abbildung 1.2 ist dies verallgemeinert dargestellt für alle Boranalogen.

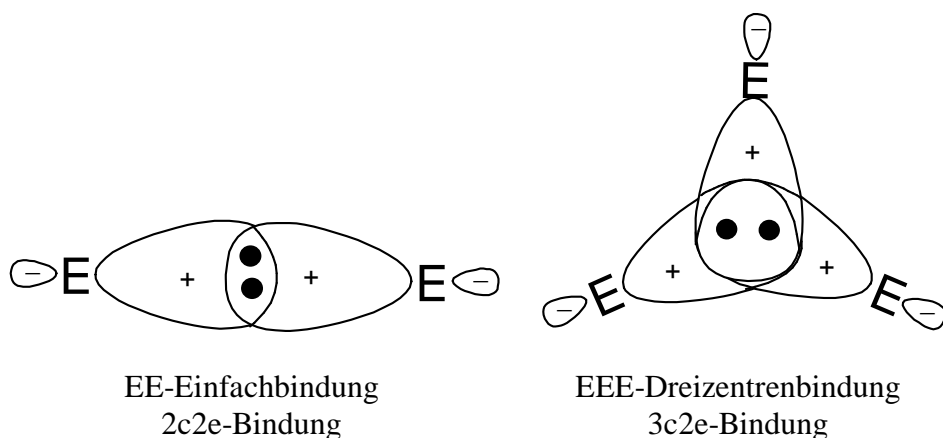


Abbildung 1.2

Valenzbindungsbeschreibung der EE $2c2e$ - und $3c2e$ -Bindungen.

Nach Entdeckung der Polyboranate $B_nH_n^{2-}$ stellte K. Wade fest, dass die Stabilität dieser Deltaederborane mit der Anwesenheit von $2n+2$ Skelett-Elektronen zusammenhing. Die Borandianionen nehmen die kugelförmigste Struktur an: 5 Ecken

trigonale Bipyramide, 6 Ecken Oktaeder, 7 Ecken pentagonale Bipyramide, 8 Ecken Dodekaeder, 9 Ecken dreifachüberkappedes trigonales Prisma, usw. (Abbildung 1.3). Cluster mit $2n+2$ Skelett-Elektronen, die diese Strukturen annehmen werden als Wadecluster mit *closo*-Struktur bezeichnet.

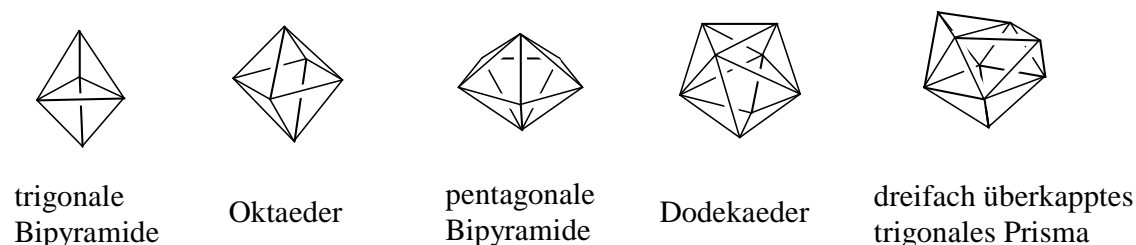


Abbildung 1.3

Häufige Polyeder bei Clusterverbindungen.

Kurz darauf formulierte Michael Mingos eine erweiterte Deltaeder-Skelett-Elektronenpaar-Abzählregel. Die Wade-Mingos'sche Regel ist nicht mehr auf Borcluster beschränkt sondern auch bei Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallclustern anwendbar. Sie besagt, dass $2n+m$ Clusterelektronen für $m = 2$ zu *closo*-Strukturen und für $m = 4, 6, 8 (\dots)$ bzw. $m = 0, -2 (\dots)$ zu Wadeclustern führen, in welchen ein, zwei, drei Ecken der Deltaeder nicht besetzt sind (*nido*-, *arachno*-, *hypho*-Strukturen) bzw. ein, zwei Flächen der Deltaeder von zusätzlichen Clusteratomen überkapped sind (*precloso*-, *hyperprecloso*-Strukturen) (Abbildung 1.4).

Für Borane formulierte Lipscomb eine Bilanzgleichung mit deren Hilfe jedes gegebene Boran mit einer vierstelligen (styx) Nummer versehen werden kann, die die Bindungsverhältnisse beschreibt. Da die vereinfachte Form für *closo*-Strukturen $E_nR_n^{m-}$ in dieser Arbeit Anwendung findet, wird diese kurz vorgestellt: Ein Gleichungssystem aus der Bilanz der Valenzorbitale und der Bindungselektronen stellt die Grundlage für die Bindungsanalyse im Cluster dar. Voraussetzungen für die Bindungsanalyse sind:

- Von jedem Substituenten R steht nur ein Orbital und von jedem Elementatom E stehen vier sp^3 Atomorbitale zur Verfügung, so dass sich für alle Clusteratome ein Oktett ergibt.
- Jede (terminale) E-R-Bindung ist eine Zweizentren-Zweielektronen(2c2e)-Bindung; jedes E-Atom geht eine terminale E-R-Bindung ein.

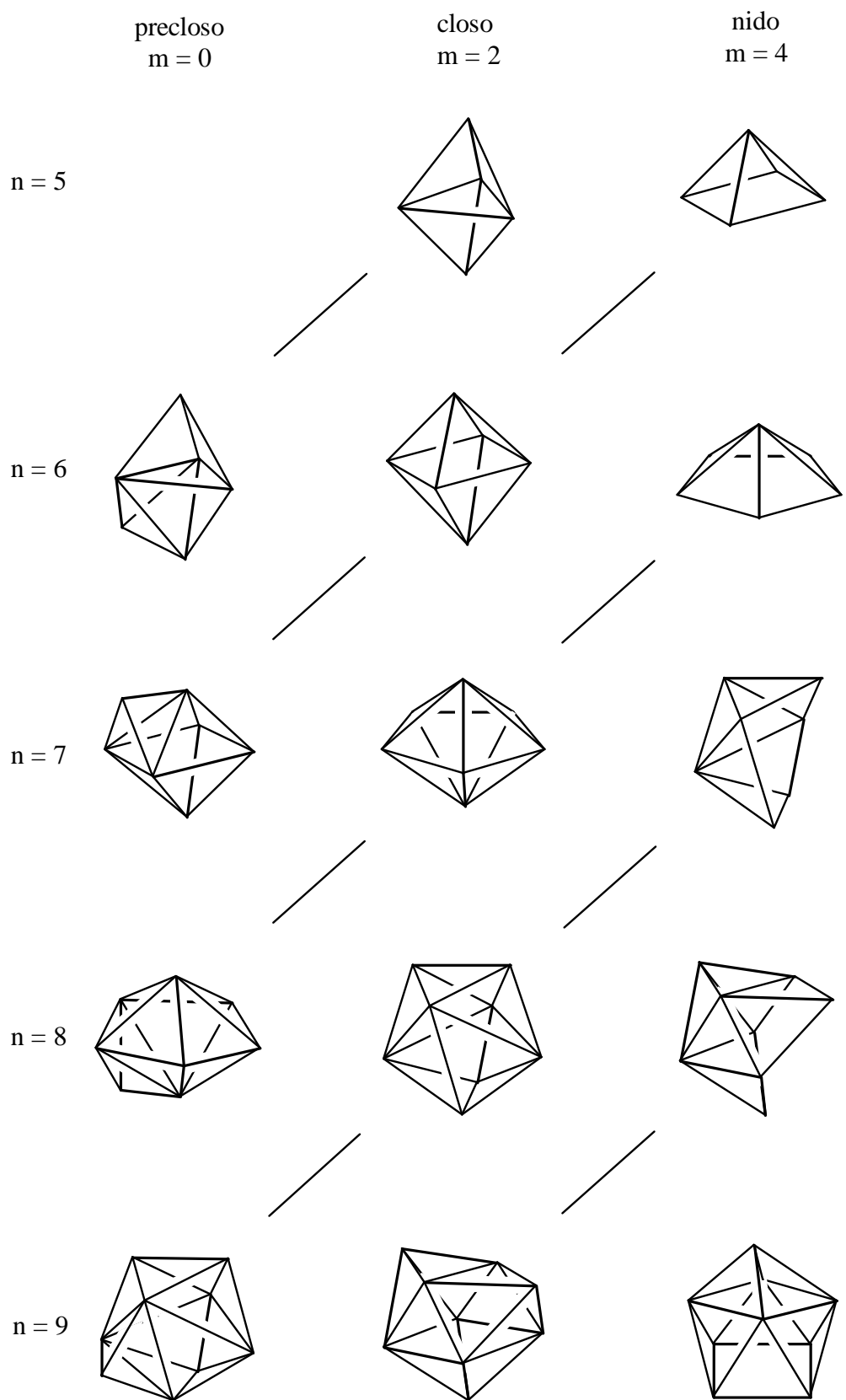


Abbildung 1.4

Clusterbeziehungen der precloso-, closo- und nido-Strukturen.

- Zunächst werden alle E-R-Bindungen mit Elektronen und Orbitalen bedient, nur die restlichen stehen dem Cluster zur Verfügung.

Für t = Anzahl der $3c2e$ -EEE-Bindungen und y = Anzahl der $2c2e$ -EE-Bindungen im Cluster gelten dann die Bilanzgleichungen:

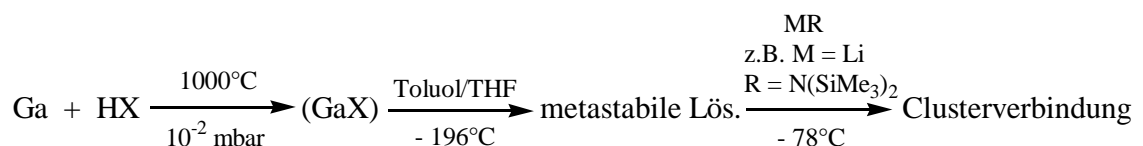
$3t + 2y = 3n$	Orbitalgleichung für $E_nR_n^{m-}$
$2t + 2y = 2n + m$	Elektronengleichung für $E_nR_n^{m-}$

Lipscomb erhielt 1976 den Nobelpreis für seine Studien an Boranstrukturen und deren chemischer Bindung. Bis die ersten Cluster der Boranalogen Aluminium, Gallium, Indium und Thallium synthetisiert wurden vergingen zwanzig Jahre. Die Clusterchemie der schwereren Elemente der dritten Hauptgruppe hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht.

1.3 Synthesemöglichkeiten

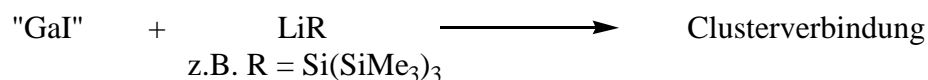
Zur Darstellung von Galliumclustern haben sich zwei Methoden als besonders erfolgreich erwiesen. Die Hochtemperaturmethode ist sehr erfolgreich und auf Grund ihres apparativen Aufwands einzigartig. Hierbei wird eine durch gleichzeitige Kondensation des Hochtemperaturmoleküls GaX (X = Halogen) mit einem Toluol/THF-Gemisch erhaltene metastabile GaX -Lösung bei -78 °C mit einer MR-Lösung in Toluol (M = Alkalimetall, R = z.B. NR_2 , SiR_3 , CR_3 umgesetzt) (Gleichung 1.1)^[11].

Gleichung 1.1



Die alternative Methode ist die einfache Metathesereaktion von sonochemisch hergestelltem Galliumhalogenid „ GaI^{\bullet} “^[12], im Wesentlichen handelt es sich hierbei um $(Ga^+)_2[Ga_2I_6]^{2-}$ ^[13], mit MR (Gleichung 1.2)^[14].

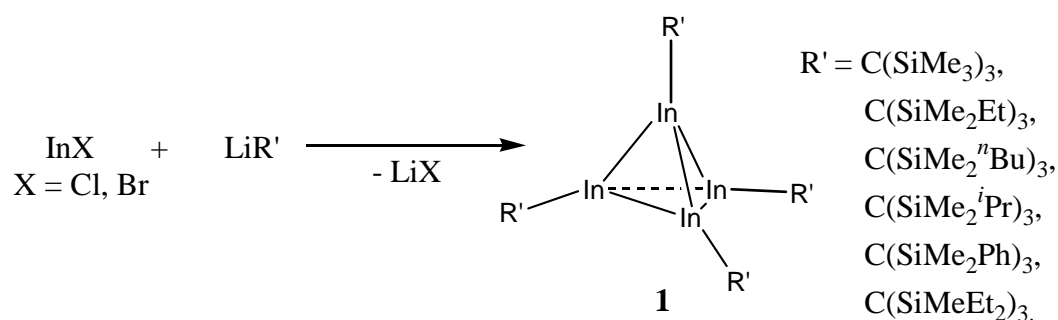
Gleichung 1.2



Mittels der Verwendung sperriger und großer Substituenten werden die Galliumcluster durch Ligandenhülle völlig abgeschirmt. Mittels Variation der Substituenten kann die Clustergröße beeinflusst werden^[15]. Auf eine ausführliche Diskussion der Substituenten wird an dieser Stelle verzichtet, da in den Einleitungen der entsprechenden Kapitel auf die verwendeten Substituenten eingegangen wird.

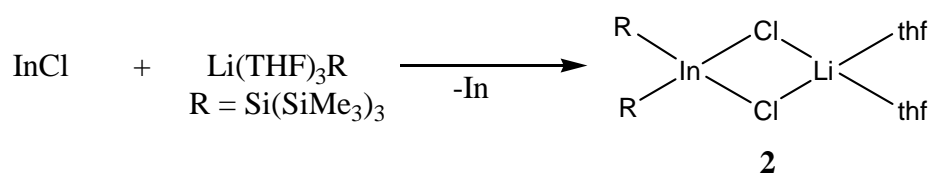
Im Vergleich zu der Vielfalt im Bereich der Aluminium- und Galliumcluster blieb die Zahl der Cluster des Indiums gering. So sind bisher die Alkyl-substituierten Indiumtetrahedrane In₄R₄ **1** [(R = C(SiMe₃)₃, C(SiMe₂Et)₃, C(SiMe₂ⁿBu)₃, C(SiMe₂ⁱPr)₃, C(SiMe₂Ph)₃, C(SiMeEt₂)₃]^[16-18] der Arbeitsgruppen Uhl und Cowley bekannt. Diese können direkt aus der Reaktion von monovalentem InCl oder InBr mit der entsprechenden Lithiumverbindung gewonnen werden (Gleichung 1.3).

Gleichung 1.3



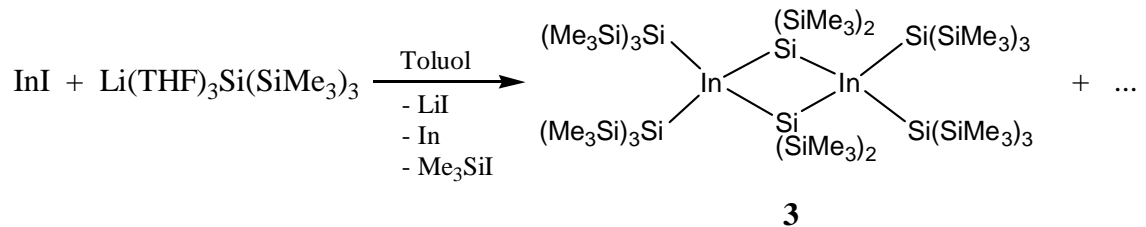
Wird analog hierzu Indium(I)chlorid mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium zur Reaktion gebracht, erhält man das Dichloroindanat [(Me₃Si)₃Si]₂InCl₂Li(THF) **2**^[19] (Gleichung 1.4) neben elementarem Indium.

Gleichung 1.4



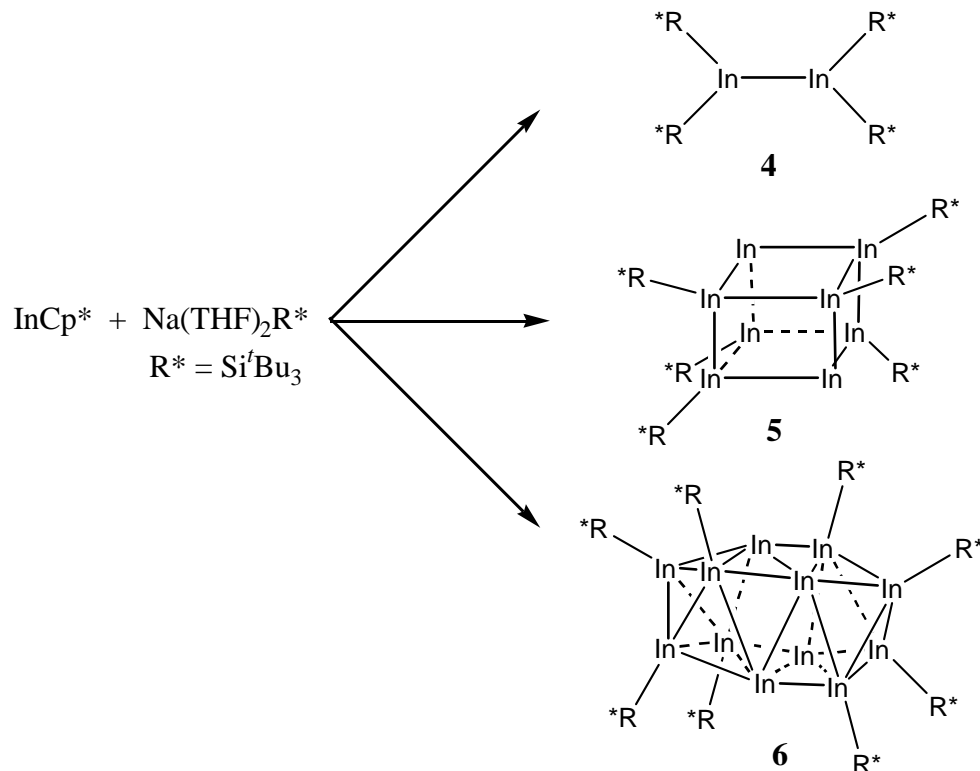
Indium(I)iodid reagiert dagegen, ebenfalls unter Disproportionierung, zu elementarem Indium und einer Indium(III)verbindung, dem 1,3,2,4-Disiladindetan $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiInSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ **3**^[20] (Gleichung 1.5).

Gleichung 1.5



Wiberg et al. gelang es unter Verwendung von InCp^* ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), neben dem Diindan $\text{In}_2(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_4$ **4**^[21] auch höhere Cluster des Indiums In_8R^*_6 **5**^[22] und $\text{In}_{12}\text{R}^*_8$ **6** (Abbildung 1.5)^[23] mit der Supersilylgruppe ($\text{R}^* = \text{Si}^t\text{Bu}_3$) zu isolieren (Gleichung 1.6). Ein supersilylsubstituiertes Indiumtetrahedran konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Wenig später wurde mit $\text{In}_8(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)_4$ ($\text{Mes} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3$) **7** ein weiteres Oktaindan synthetisiert (Gleichung 1.7).

Gleichung 1.6



Gleichung 1.7

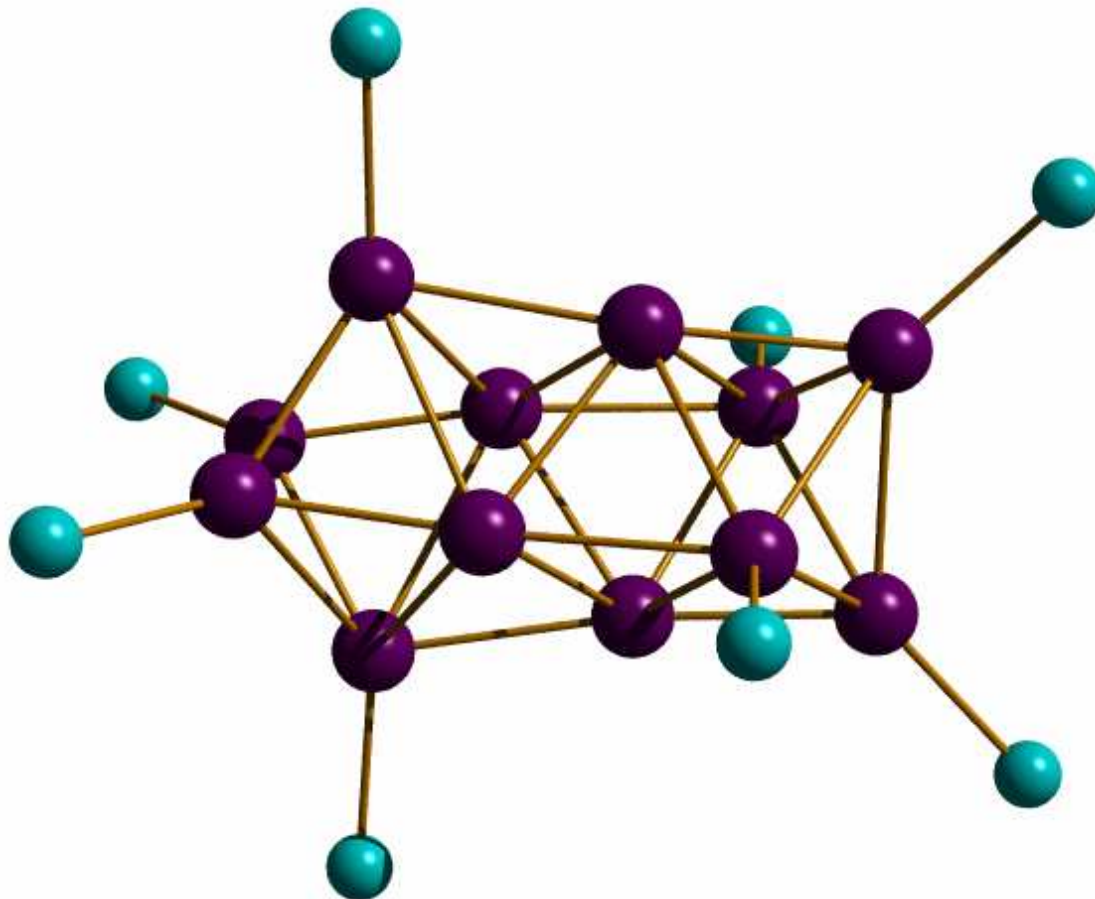
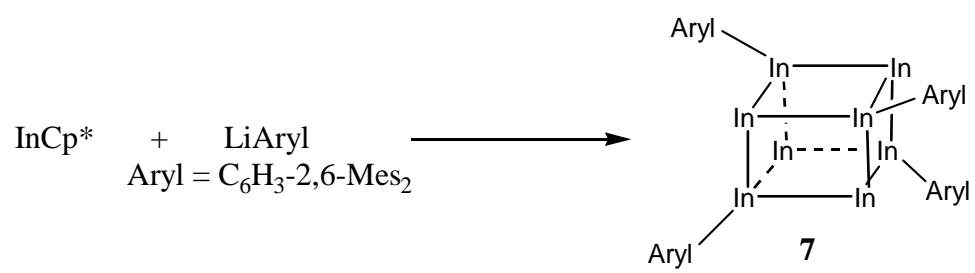


Abbildung 1.5

In₁₂Si₈-Gerüst des höchsten bisher bekannten Indiumclusters **6**.

1.4 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung weiterer Verbindungen des niederwertigen Indiums, wobei der Schwerpunkt auf Clusterverbindungen liegt. Die raumerfüllenden Silylgruppen und Amide als Substituenten dienen zum einen dazu, die Disproportionierung in elementares Indium und Indiumverbindungen in höheren Oxidationsstufen zu verhindern. Zum anderen soll versucht werden, durch die Wahl dieser Substituenten die Clustergröße und -struktur zu steuern. Als Ausgangsmaterial für die Synthese werden die Indium(I)-verbindungen Indiumpentamethylcyclopentadienyl (InCp^*)^[7] und Indiumtrifluormethansulfonat (InTriflat)^[24] Einsatz finden.

Begleitend und unterstützend zu diesen präparativen Arbeiten sollen diese Clusterverbindungen mit quantenchemischen Methoden untersucht werden, um Einblicke in die elektronischen Strukturen dieser Verbindungsklasse zu erhalten. Wichtig ist dabei vor allem, mit Hilfe der vergleichenden Modellierung kleiner bis großer Bor-, Aluminium-, Gallium- und Indiumcluster zu versuchen, Hinweise auf die Bildungsweisen solcher Verbindungen zu erhalten, die auf Grund ihres „bimetallischen“ Aufbaus (Gallium/Indium-Kern und Silicium-Hülle) interessante Eigenschaften erwarten lassen. Als Modellierungsmethoden für solche Cluster haben sich vor allem RI-DFT-Rechnungen bewährt. Ein besonderer Punkt soll der Versuch sein, über die Abschätzung der Aromatizität von Cluster durch Berechnung von Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS)-Werten^[25] Clusterstrukturen zu vergleichen und zu beschreiben. Solche Ansätze existieren bereits für Borancluster^[26].

2 Reaktion von InCp* mit Tris(trimethylsilyl)stannylithium – Kristallstruktur eines Silanolats mit Käfigstruktur

2.1 Einleitung

Organosiliconverbindungen, die Si-O-M-Gruppen (M = Wasserstoff oder Metall) enthalten, haben in den letzten Jahrzehnten beträchtliches Interesse bei Chemikern, Materialforschern und Physikern geweckt. Metallsiloxane können als Vorstufen von Polymersiliconen mit Metallzentren im Grundgerüst^[27] und von Metalloxiden auf Silicatträgern betrachtet werden. Die Anwesenheit von Metallatomen in Siloxanen verbessert die katalytischen Eigenschaften. So werden Metalloxide, die auf SiO₂-Trägern fixiert sind, als hochselektive Katalysatoren bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen^[28], der oxidativen Kupplung von Methan^[29-32] sowie der Metathese^[33, 34] und Polymerisation^[35, 36] von Olefinen und Alkinen eingesetzt.

Alkalimetallsiloxane liegen im festen Zustand oligomer vor (Abbildung 2.1). In tetrameren Verbindungen liegt dabei meist ein Heterocuban aus zwei sich durchdringenden Li₄O₄-Tetraedern vor. Die Lithiumatome sind durch Verwendung von Chelatliganden meist vierfach koordiniert, was zu einer Verzerrung der Cubanstruktur führt^[37-40]. In der Literatur werden aber auch tetramere Verbindungen mit dreifach koordinierten Lithiumatomen beschrieben^[41, 42]. Hexamere Alkalimetallsiloxane weisen Trommelstrukturen auf, die aus verzerrten hexameren Prismen bestehen, deren Ecken alternierend mit Lithium- und Sauerstoffatomen besetzt sind. Auch in solchen Aggregaten können die Lithiumatome vierfach^[43, 44] oder nur dreifach^[44-46] koordiniert vorliegen. Weiterhin sind Alkalimetallsiloxane bekannt, in denen alternierende Lithium- und Sauerstoffatome in der Anordnung einer gefalteten Leiter das zentrale Strukturelement bilden^[47, 48].

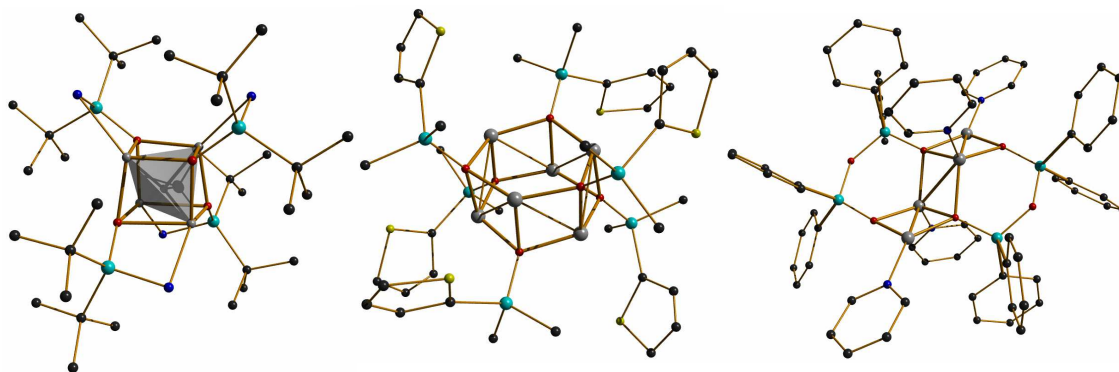


Abbildung 2.1

Links: tetrameres Aggregat $[\text{tBu}_2\text{Si}(\text{NH}_2)\text{OLi}]_6$ **8**^[37] Mitte: hexameres Aggregat $[\text{LiOSiMe}_2(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_6$ ^[44]
 Rechts: $[\text{Ph}_4\text{Si}_2\text{O}(\text{OLiPy})_2]_2$ ^[47]; die Wasserstoffatome sind jeweils weggelassen.

2.2 Reaktionen

Nach Umsetzung von InCp* bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Tris(trimethylsilyl)stannylolithium bilden sich bei -20 ° aus der Pentanfraktion farblose Kristalle des Lithiumsilanolats $[(\text{LiOSiMe}_3)_3\text{OSiMe}_2\cdot\text{THF}]_2$ **9**. Diese Verbindung ist wahrscheinlich bereits bei der Synthese von Tris(trimethylsilyl)stannylolithium als Nebenprodukt entstanden. Weitere Verbindungen insbesondere mit Indium-Zinn-Bindungen konnten nicht beobachtet werden.

2.3 Kristallstrukturanalyse von 9

Das Lithiumsilanolat **9** (Abbildung 2.2) wurde bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer Lösung in Pentan in Form farbloser Kristalle gewonnen. Es kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die Moleküle bilden eine verzerrte kubisch dichteste Packung.

Nach der Summenformel von **9** (siehe S. 115) erwartet man eine Trommelstruktur wie man sie in den hexameren Alkalimetallsiloxanen findet. Doch sind in **9** die Bindungswinkel maximal $104.9(6)^\circ$ und weichen damit sehr stark vom 120° -Winkel im hexameren Prisma ab. Die zentrale Struktureinheit von **9** ist daher als zwei flächenverknüpfte Lithium-Sauerstoff-Heterocubane bzw. zwei kantenverknüpfte

Li₄-Tetraeder mit von Sauerstoffatomen überkappten Flächen zu beschreiben.

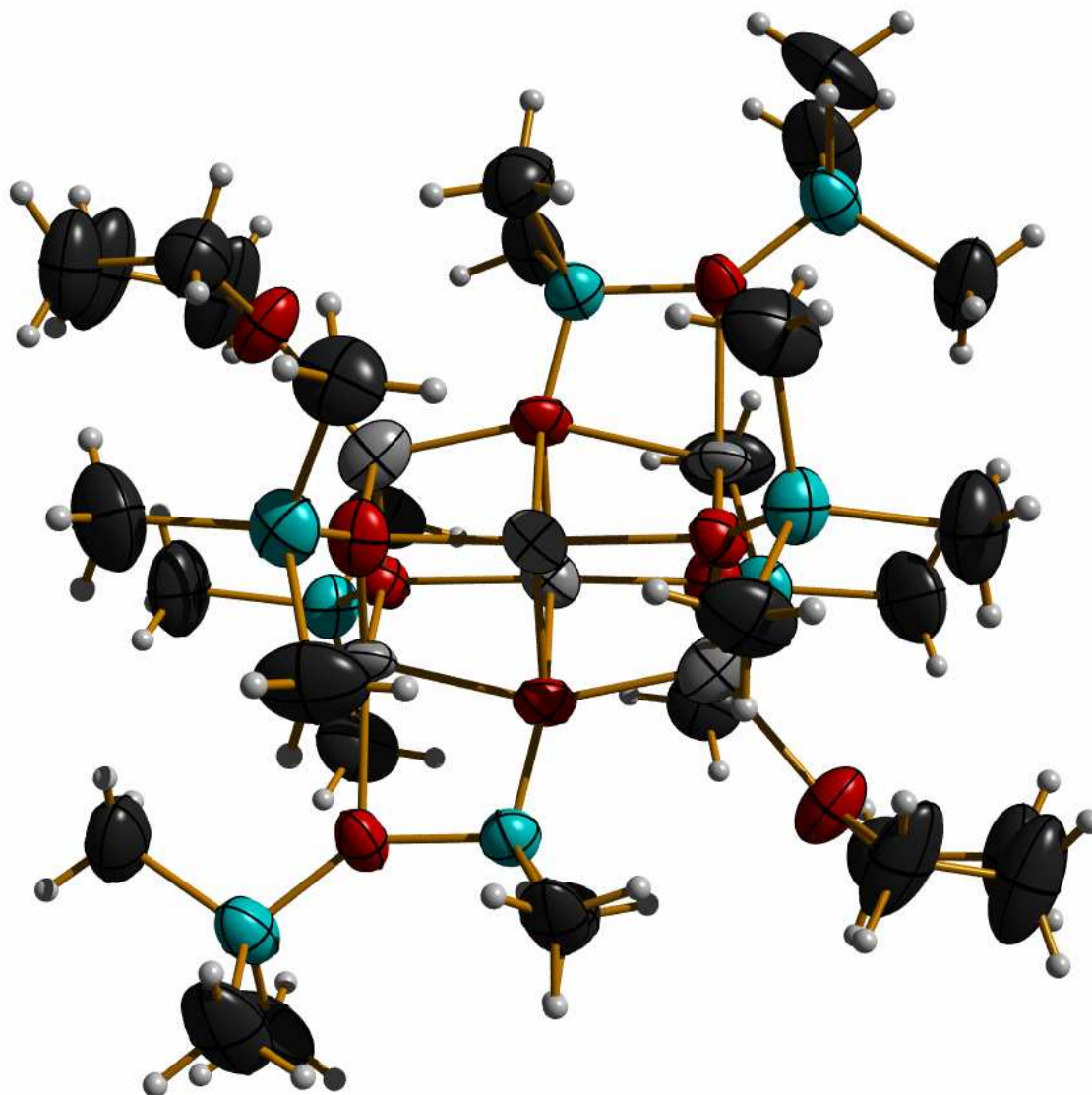


Abbildung 2.2

Molekülansicht von **9**. Die Wasserstoffatome sind nicht als thermische Ellipsoide dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide 50 %.

Jedes der vier äußeren Lithiumatome ist verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert. Zwei symmetrieäquivalente endständige Lithiumatome tragen ein THF-Molekül, zwei eine OSiMe₃-Gruppe, deren Sauerstoffatom durch eine SiMe₂-Brücke mit einem Sauerstoffatom in der gemeinsamen Fläche der beiden Heterocubane verbunden ist. Die vier äußeren Sauerstoffatome des Grundgerüsts tragen eine SiMe₃-Gruppe. Jedes Sauerstoffatom des Grundgerüsts ist verzerrt tetraedrisch koordiniert von drei Lithiumatomen und einem Siliciumatom. Die transannularen Lithium-Lithium-

Abstände sind zwischen 239(2) und 268(1) pm. Dies ist typisch für viergliedrige Li_2O_2 -Ringe in oligomeren Lithiumalkoholaten und -silanolaten^[49].

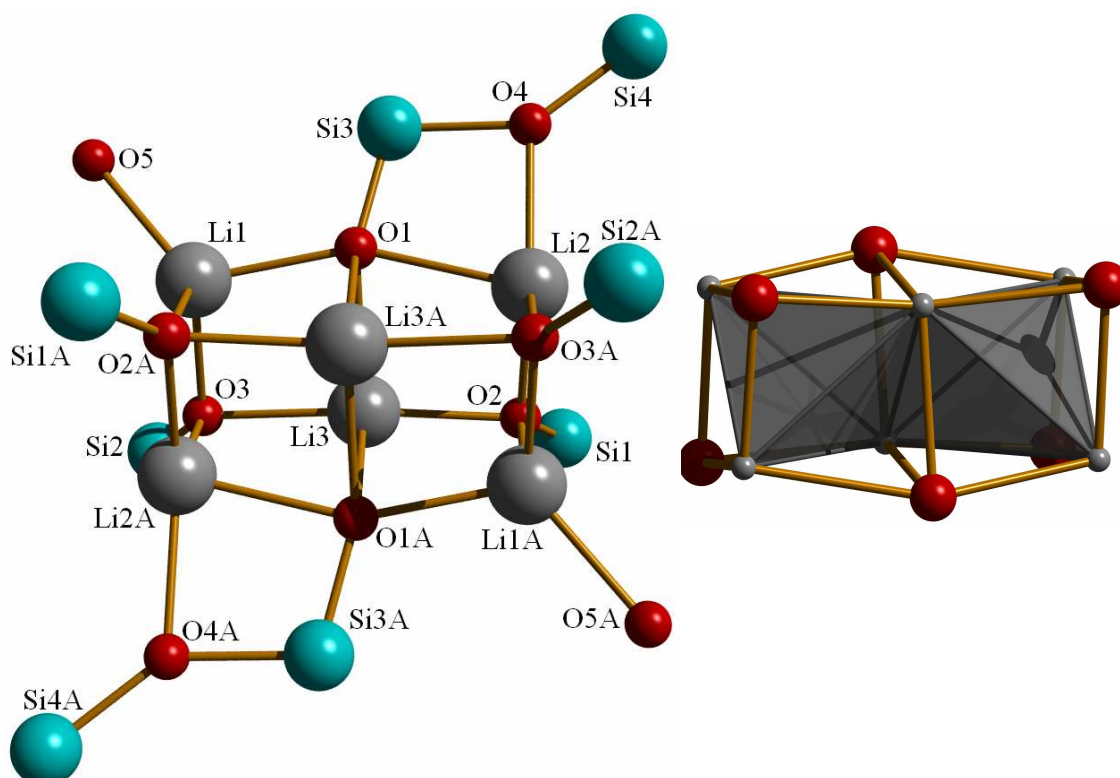


Abbildung 2.3

Links: Darstellung des Grundgerüsts des Moleküls von **9**. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Li(1)-O(1) 195.7(13), Li(1)-O(2A) 197.4(15), Li(1)-O(3) 192.2(19), Li(1)-O(5) 202.9(18), Li(2)-O(1) 210.1(13), Li(2)-O(2) 188.5(17), Li(2A)-O(3) 192.1(12), Li(2)-O(4) 203.9(17), Li(3)-O(1) 205.8(18), Li(3)-O(1A) 205.0(14), Li(3)-O(2) 194.3(12), Li(3)-O(3) 203.4(12), O(1)-Si(3) 157.8(6), O(2)-Si(1) 162.3(5), O(3)-Si(2) 160.7(5), O(4)-Si(4) 163.6(5), O(4)-Si(3) 169.1(5), Li(1)-Li(2A) 239.7(23), Li(1)-Li(3A) 261.6(21), Li(1)-Li(3) 264.0(20), Li(2)-Li(3) 260.1(19), Li(2A)-Li(3) 267.7(12), Li(3)-Li(3A) 250.5(18), O(1)-O(4) 259.8(7), O(1)-O(2A) 293.7(5), O(1)-O(3) 295.1(7), O(1)-O(2) 298.7(8), O(1)-O(3A) 299.7(7), O(1)-O(1A) 325.7(9), O(2)-O(3A) 301.4(7); Rechts: kondensierte Li_4O_4 -Heterocubane mit hervorgehobenen Li_4 -Tetraedern.

Die Abstände in **9** weisen auf Grund der Verschmelzung zweier Cubane eine größere Variationsbreite auf als in den oben erwähnten tetrameren Alkalimetallsiloxanen. Die Abstände und Bindungswinkel stimmen weitgehend mit $[\text{tBu}_2\text{Si}(\text{NH}_2)\text{OLi}]_6$ **8** überein ($d_{\text{Li-Li}} = 239.7(23)\text{-}267.7(12)$ pm in **9** und 255-262 pm in **8**; $d_{\text{O-O}} = 293.7(5)\text{-}325.7(9)$ pm in **9** und 291-312 pm in **8**; $d_{\text{Li-O}} = 188.5(17)\text{-}210.1(13)$ in **9** und 191-211 in **8**; Li-O-Li-Bindungswinkel = 75.1(6)-85.6(6)° in **9** und 78.6-85.6° in **8**; O-Li-O-Bindungswinkel =

92.3(5)-104.9(6)° in **9** und 93.6-101.5° in **8**). Besonders kurze Lithium-Lithium-Abstände als Folge der kurzen Lithium-Sauerstoff-Abstände findet man gegenüber der gemeinsamen Cubanfläche zwischen Li(1) und Li(2A) mit 239.7(23) pm. Auch der Lithium-Lithium-Abstand zwischen Li(3) und Li(3A) innerhalb der gemeinsamen Fläche zählt mit 250.5(18) pm zu den kürzeren Lithium-Lithium-Abständen in tetrameren Lithiumsiloxanen. Der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand in der verbindenden Fläche ist mit 325.7(9) pm um mehr als 20 pm länger als alle anderen in **9** gefundenen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände. Die Silicium-Sauerstoff-Bindungslängen reichen von 160.7(5) bis 163.6(5) pm und weisen keine Besonderheiten auf. Die überbrückende SiMe₂-Gruppe ist asymmetrisch an die beiden Sauerstoffatome gebunden mit einem Si(3)-O(1)-Bindungsabstand von 157.8(6) pm und einem Si(3)-O(9)-Bindungsabstand von 169.1(5) pm.

3 Tris(trimethylsilyl)silyl- und Methylbis(trimethylsilyl)silyl-Verbindungen des Indiums

3.1 Einleitung

Die Synthese von Galliumclustern mit Hilfe des sperrigen Hypersilylrest $R = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ erwies sich als sehr fruchtbar. So konnten durch Umsetzung sowohl von sonochemisch dargestelltem „GaI“^[12] als auch einer metastabilen GaBr-Lösung^[50] mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium zahlreiche Galliumcluster synthetisiert werden. Bisher wurden die Verbindungen Ga_2R_4 ^[51], Ga_4R_4 ^[52], $[\text{Ga}_9\text{R}_6]^{-}$ ^[53], Ga_{10}R_6 ^[14], $[\text{Ga}_{13}\text{R}_6]^{-}$ ^[14], Ga_{22}R_8 ^[50, 54, 55] und $[\text{Ga}_{26}\text{R}_8]^{-}$ ^[56] (Abbildung 3.1) strukturell charakterisiert.

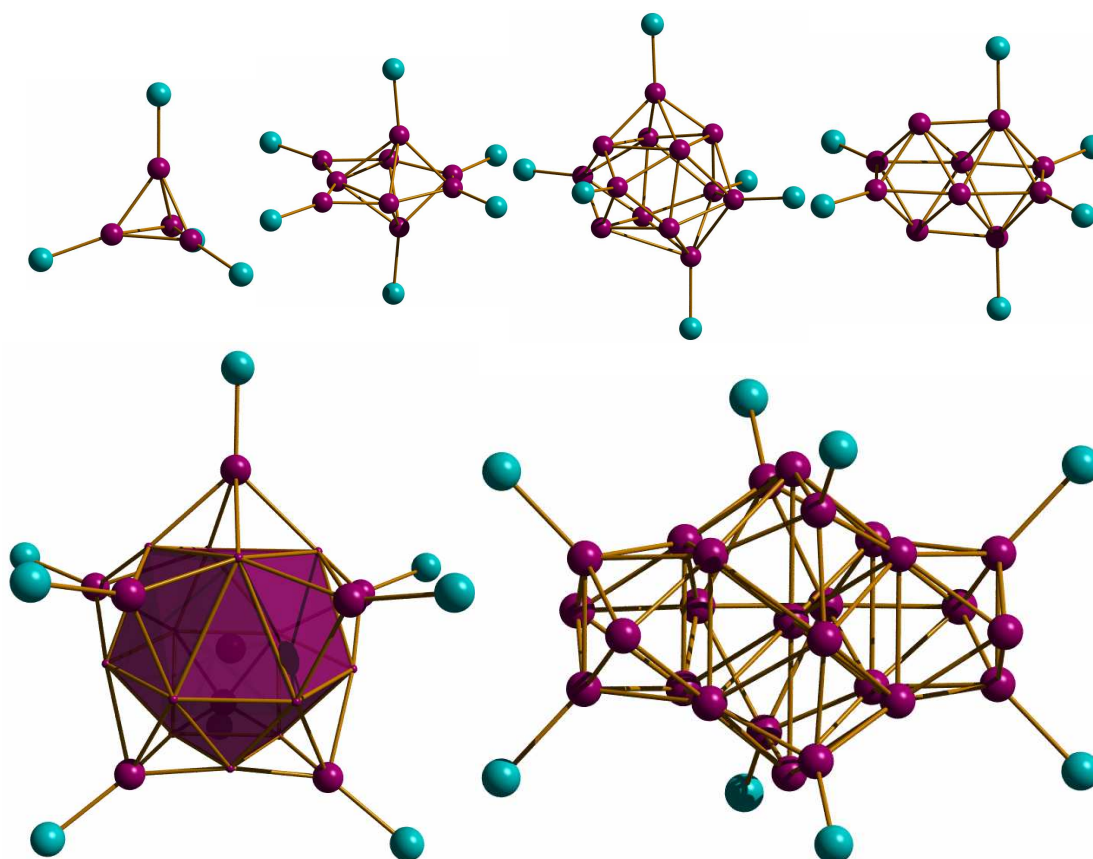


Abbildung 3.1

Strukturell charakterisierte Galliumtris(trimethylsilyl)silylverbindungen.

In den Clusterverbindungen $[\text{Ga}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}_3\text{SiMe}_3]^{-[57]}$ und $[\text{Ga}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{R}_3\text{SiMe}_3]^{-[58]}$ ist die Tris(trimethylsilyl)silylgruppe nicht nur Ligand, vielmehr ist ein Siliciumatom Teil des Clustergerüsts (Abbildung 3.2).

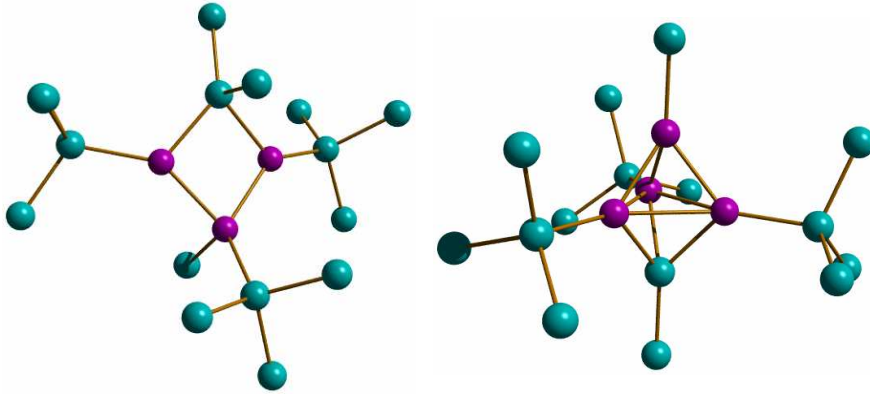


Abbildung 3.2

Silagallanate aus der Synthese von niedervalenten Galliumverbindungen mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium.

Durch Verwendung des deutlich kleineren Liganden Methylbis(trimethylsilyl)silyllithium gelang auch die Synthese eines Hexagallans $\text{Ga}_6[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_6^{[15]}$ (Abbildung 3.3); ein bisher einzigartiges Beispiel dafür, dass durch Veränderungen in der Clusterhülle die Zahl der Clusteratome eines Gallium(I)clusters verändert werden kann.

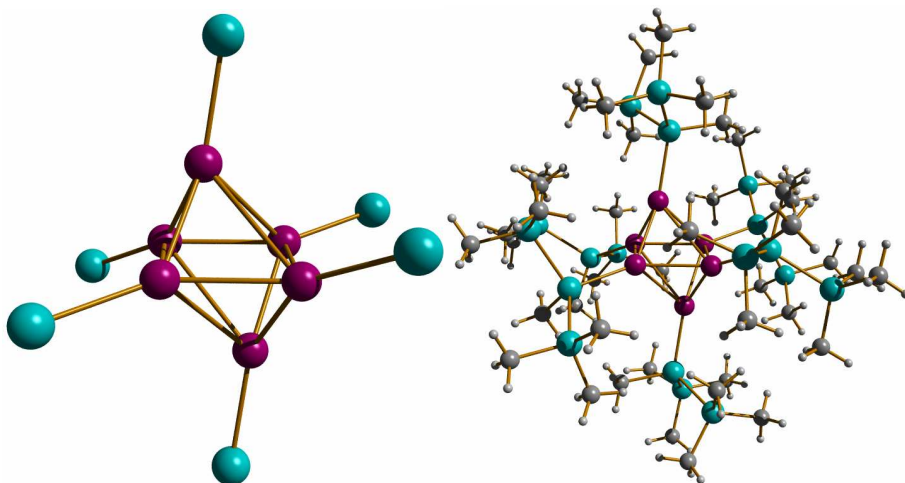


Abbildung 3.3

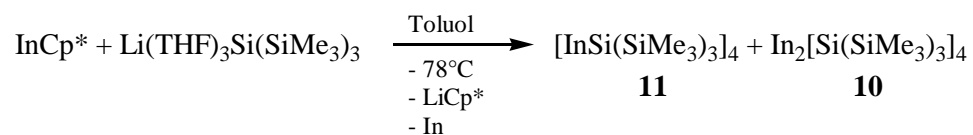
$\text{Ga}_6[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_6$; Links Ga_6Si_6 -Clustergerüst, die Galliumatome bilden ein verzerrtes Oktaeder mit sechs langen und sechs kurzen Ga-Ga-Abständen. Rechts Cluster mit Ligandenhülle.

Im Folgenden werden die Reaktionen von InCp* mit den Silyllithiumverbindungen LiSi(SiMe₃)₃·3THF^[59, 60] und LiSiMe(SiMe₃)₂·3THF^[61] beschrieben.

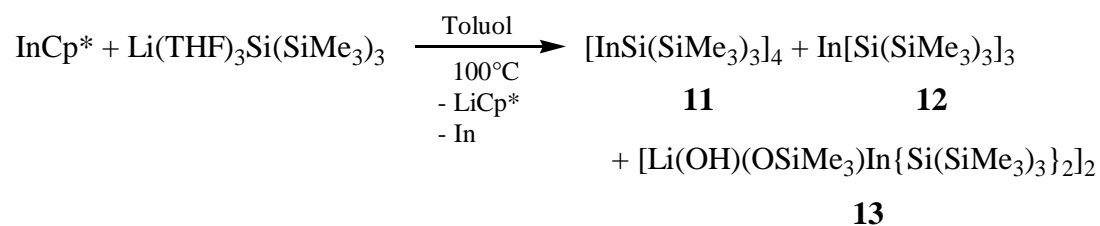
3.2 Reaktionen und Ergebnisse

Wird InCp* bei –78 °C mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium umgesetzt (Gleichung 3.1), so ist nach Aufarbeitung die Pentanfraktion eine grün gefärbte Lösung, aus der bei –20 °C nur rote Kristalle des Diindans In₂[Si(SiMe₃)₃]₄ **10**^[62] fallen. Wird das Reaktionsgemisch allerdings für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt (Gleichung 3.2), so ist die Grünfärbung des Pentanextrakts intensiver und es fällt kein Diindan mehr an. Bei –20 °C bilden sich aus der Pentanfraktion grüne Kristalle, die auf zwei Indiumtetramere **11** ein Trisilylindan **12** enthalten. Weiterhin bilden sich aus derselben Fraktion farblose Kristalle des Indanats **13**. Die Bildung von **12**, **10** und auch **13** sowie der von elementarem Indium deuten auf Disproportionierungsreaktionen hin, die neben der einfachen Substitution ablaufen. Es gab aber keine Hinweise, dass sich bei diesen Reaktionen höhere Cluster oder etwa **3** gebildet haben.

Gleichung 3.1

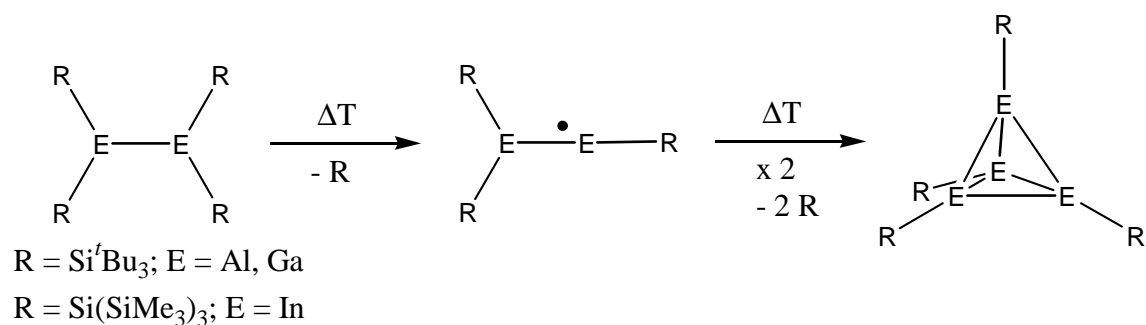


Gleichung 3.2



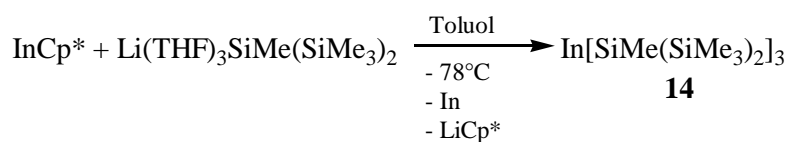
Auch für die niederen Homologen des Indiums Aluminium und Gallium konnte aus dem Diindan R₂E-E-R₂ (E = Al, Ga; R = Si^tBu₃)^[63, 64] durch Erhitzen auf 100 °C das Tetramer E₄R₄ synthetisiert werden. Da in beiden Fällen das Radikal R₂E-E[•]-R isoliert werden konnte schlug Wiberg einen Reaktionsweg vor^[65], der vermutlich auch bei der Bildung von **11** zum Tragen kommt (Gleichung 3.3).

Gleichung 3.3



Die Reaktion von InCp* mit den sterisch weniger anspruchsvollen Silanid LiSiMe(SiMe₃)₂·3THF ergibt aus dem stark eingeeengten Hexanextrakt bei -20 °C orangefarbene Kristalle des Monoindans **14** (Gleichung 3.4).

Gleichung 3.4



3.3 Spektroskopische Charakterisierung

11, **12** und **14** wurden ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum von **11** und **12** weist Resonanzen bei δ¹H = 0.46 und 0.39 auf, die auf Grund des Integralverhältnisses von 8:3 den Wasserstoffatomen von **11** und **12** zuzuordnen sind. Im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt sich die Resonanz für die vier Si(SiMe₃)₃-Gruppen des Tetraeders **11** bei δ¹³C = 4.9 und die drei Si(SiMe₃)₃-Gruppen des Monoindans **12** bei δ¹³C = 1.3. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum findet man zwei Singulets für die SiMe₃-Gruppen im tiefen Feld (δ¹⁹Si = -7.51 **11** und -12.9 **12**). Für das zentrale Siliciumatom der Si(SiMe₃)₃-Gruppen von **11** konnte ein Signal bei δ¹⁹Si = -79.4 beobachtet werden. Letzteres liegt für Indiumsilyle bei relativ hohen Frequenzen, ist aber dem für [GaSi(SiMe₃)₃]₄ beobachteten Signal sehr ähnlich^[52]. Auch bei den alkylsubstituierten Tetraindanen In₄[C(SiMe₃)₂R]₄ werden für die indiumgebundenen Kohlenstoffatome Signale bei hohen Frequenzen beobachtet.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **14** werden für die Wasserstoffatome der SiMe₃-Gruppen

und der SiMe-Gruppe wie erwartet zwei Singulets beobachtet ($\delta^1\text{H} = 0.29, 0.19$; Signalverhältnis 6:1). Die ^{13}C -NMR-Resonanzen zeigen sich bei $\delta^{13}\text{C} = 1.8$ (SiMe₃-Gruppen) und -7.6 (SiMe-Gruppen). Die ^{29}Si -NMR-Resonanz der SiMe₃-Gruppen erscheint bei $\delta^{29}\text{Si} = -8.3$, das Signal für die SiMe-Gruppe ist bei $\delta^{29}\text{Si} = -53.0$ zu beobachten.

Im EI-Massenspektrum (70 eV) kann für **11** im Gemisch mit **12** der Molekülionenpeak nicht beobachtet werden. Peak höchster Masse ist $[\text{In}_2\text{R}_2]^+$. Relativ intensitätsstark tritt das Radikalkation $[\text{InR}]^+$ auf. Dies unterscheidet **11** von der analogen Galliumverbindung, die im Massenspektrum als Tetramer beobachtet wird^[52]. Auch für alkylsubstituierte Tetraindane wird im Massenspektrum nur das Ion der monomeren Einheit InR beobachtet^[16]. Vorsichtig kann man für **11** somit eine höhere Stabilität des Clusters verglichen mit alkylsubstituierten Derivaten, aber eine schwächere im Vergleich zur Galliumverbindung folgern.

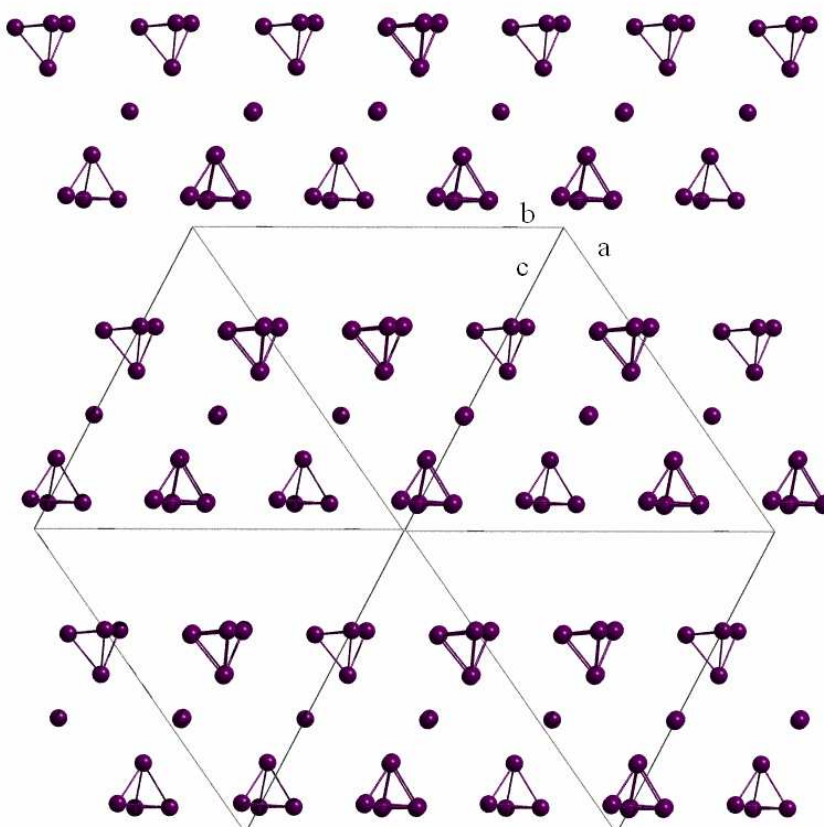


Abbildung 3.4

Darstellung der Schichten von **11** und **12**. Es sind nur die Indiumatome dargestellt.

3.4 Kristallstrukturanalyse des Tetramers **11** und des Monoindans **12**

In_4R_4 **11** (Abbildung 3.5) kristallisiert zusammen mit InR_3 **12** (Abbildung 3.8) und Toluol im trigonalen Kristallsystem, Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Elementarzelle enthält drei Struktureinheiten, die jeweils aus zwei Molekülen **11**, einem Molekül **12** und fehlgeordnetem, halbbesetztem Toluol bestehen. Die beiden Tetramere **11** unterscheiden sich bezüglich Bindungslängen und Bindungswinkel kaum voneinander. Die In_4R_4 -Moleküle sind in einer annähernd hexagonal-dichtesten Packung angeordnet, in der die InR_3 -Moleküle jede zweite Schicht besetzen (Abbildung 3.4).

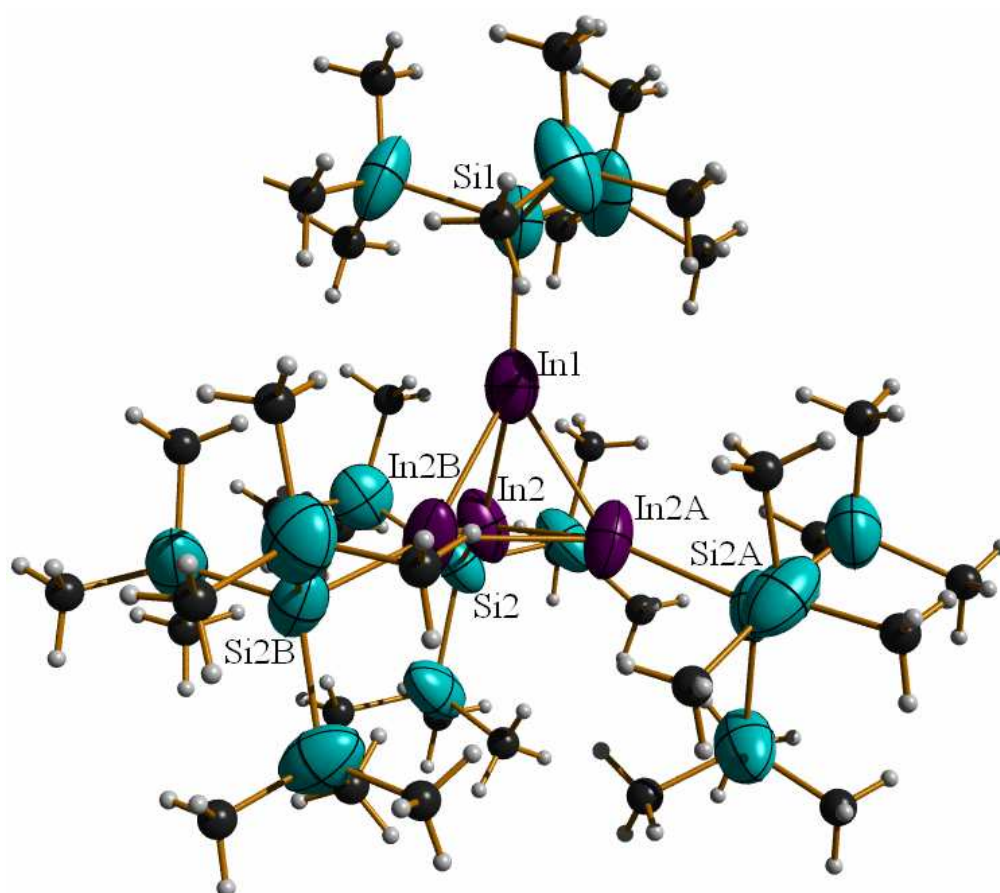


Abbildung 3.5

Ansicht eines der zwei unabhängigen Clustermoleküle von **11**. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht als thermische Ellipsoide dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide 50 %. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: In(1)-In(2, 2A, 2B) 290.1(2), In(2)-In(2A, 2B) 288.7(2), In(1)-Si(1) 257.1(9), In(2)-Si(2) 257.4(5), In(2A)-Si(2A) 257.4(5), In(2B)-Si(2B) 257.4(5), In(2A)-In(1)-In(2) 59.69(5), In(2)-In(1)-In(2B) 59.69(5), In(2B)-In(1)-In(2A) 59.69(5), In(2B)-In(2)-In(2A) 60.000(1), In(1)-In(2)-In(2A) 60.16(3), In(2B)-In(2)-In(1) 60.16(3).

Die zentrale Einheit des Tetraindans **11** ist ein leicht elongiertes In_4 -Tetraeder (Abbildung 3.6). Die drei Bindungswinkel im Dreieck der Indiumatome In(2), In(2A), In(2B) betragen jeweils 60° , die Indium-Indium-Abstände in diesem Dreieck 288.7(2) pm. Die Indium-Indium-Bindungen zu dem verbleibenden Indiumatom In(1) betragen 290.1(1) pm. Die Bindungswinkel an diesem Indiumatom sind mit $59.69(5)^\circ$ entsprechend verengt. Eine entsprechende Verzerrung des In_4 -Tetraeders liegt auch in $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMeEt}_2)_3]_4$ vor, während den anderen strukturanalytisch charakterisierten alkylsubstituierten Indiumtetrameren ein regelmäßiges In_4 -Tetraeder zu Grunde liegt^[18].

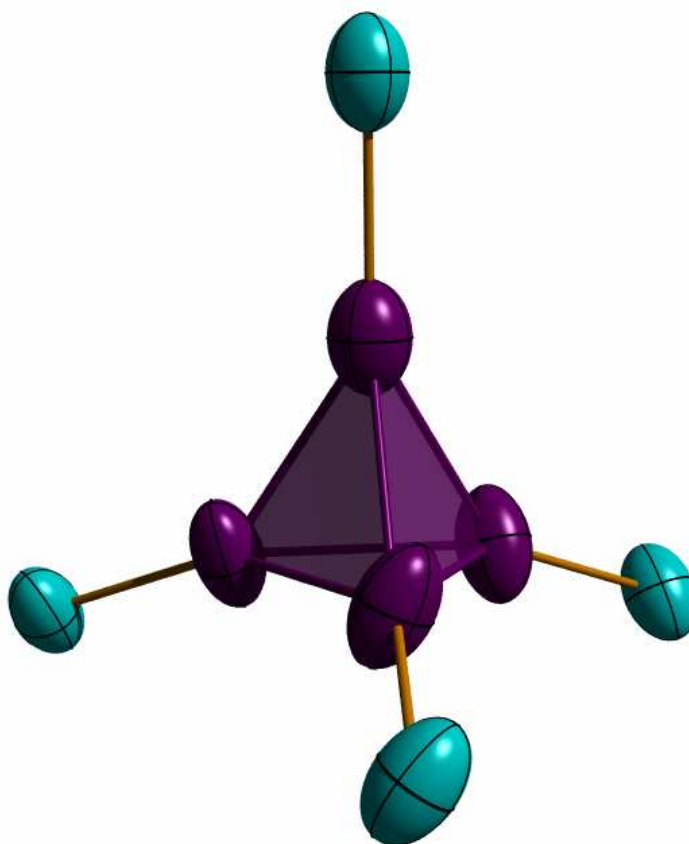


Abbildung 3.6

Ansicht des In_4Si_4 -Gerüsts von **11**.

Die gefundenen Indium-Indium-Abstände in **11** sind mit 288.7(2) – 290.1(2) pm länger als im Diindan $[\text{In}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]_2$ **10** mit 286.8(1)^[62]. Im Vergleich zu den alkylsubstituierten Indiumtetrameren^[18] sind die Indium-Indium-Abstände um ca. 12 pm verkürzt. Eine vergleichbare Verkürzung der Metall-Metall-Abstände durch Silyl- statt Alkylsubstituenten findet man auch bei den leichteren Homologen Aluminium ($d_{\text{Al-Al}} = 273.9$ pm in $\text{Al}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[66], $d_{\text{Al-Al}} = 260.2$ pm in $\text{Al}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[67]) und

Gallium ($d_{\text{Ga-Ga}} = 268.8 \text{ pm}$ in $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[68], $d_{\text{Ga-Ga}} = 258.4 \text{ pm}$ in $\text{Ga}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[52]). Dies deutet auf eine zusätzliche Stabilisierung der Cluster durch die Silylsubstituenten hin. Die erhöhte Stabilität erklärt sich einerseits durch eine geringere sterische Interaktion zwischen den voluminösen Silylgruppen auf Grund längerer Metall-Silicium-Bindungen im Vergleich zu Metall-Kohlenstoff-Bindungen (Abbildung 3.7) und dem elektrischen Effekt bedingt durch die unterschiedlichen Donoreigenschaften der Alkyl- und Silylsubstituenten und unterschiedlichen Polaritäten der Metall-Kohlenstoff und Metall-Silicium-Bindungen^[18, 52, 65]. Die Indium-Silicium-Abstände betragen im Mittel 257 pm und sind kleiner als die im Diindan $[\text{In}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]_2$ **10** (265.5 pm)^[62]. Dies deutet darauf hin, dass sich die Tris(trimethylsilyl)silylgruppen im Tetraindan sterisch weniger behindern als im Diindan. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die Indium-Silicium-Abstände der Tris(*tert*butyl)silyl-substituierten Indane R^*_6In_8 **5** und $\text{R}^*_8\text{In}_{12}$ **6** um 11 pm länger als in **11** sind^[22]. Ähnliche Diskrepanzen in der Bindungslänge findet man auch bei den Diindanen. In **10** sind die Indium-Silicium-Bindungslängen um ca. 12 pm kürzer als im Diindan $\text{In}_2[\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$ ^[21]. Dies stimmt mit dem unterschiedlichen Raumanspruch der beiden Substituenten überein (Abbildung 3.7). Die verkürzten Abstände im In_4 -Tetraeder erklären die veränderte Farbe. Während das tetramere $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ bei Indium-Indium-Abständen von 300 pm violett erscheint (UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$), erscheint **11** grün und absorbiert somit bei längeren Wellenlängen (UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$).

Die Silicium-Silicium-Abstände in **11** betragen im Mittel 232.9 pm ($229.6(5) - 235.5(6) \text{ pm}$). Die Si-Si-Si-Bindungswinkel sind im Mittel 112.5° , sie weichen nur wenig voneinander ab und reichen von $111.7(3) - 113.5(3)^\circ$. In den tris(trimethylsilyl)silylsubstituierten Tetrameren der leichteren Homologen Aluminium und Gallium liegen die Bindungswinkel mit durchschnittlich 109.7° und 110.7° näher am Tetraederwinkel. Die Silicium-Silicium-Abstände betragen für beide Homologen im Mittel 234.2 pm . Im Monogallan $\text{tmp}_2\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ist auf Grund des erhöhten sterischen Anspruchs der Si-Si-Si-Bindungswinkel kleiner als der Tetraederwinkel und beträgt im Mittel 104.8° , die Silicium-Silicium-Abstände sind mit 236.9 pm im Vergleich zu **11** deutlich verlängert.

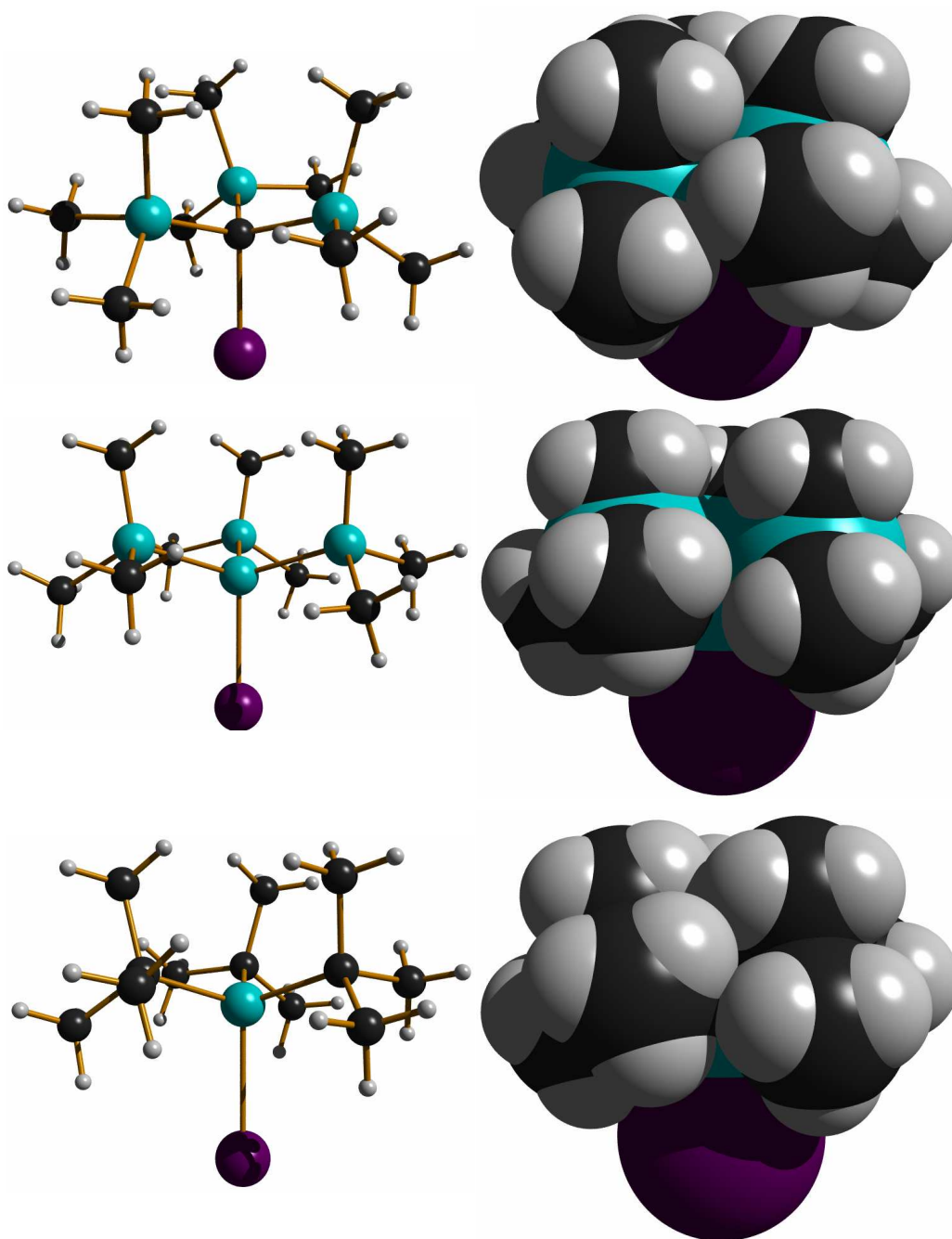


Abbildung 3.7

Sterischer Anspruch der drei Substituenten $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ und Si^tBu_3 . Oben: $\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3$ aus $\text{In}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4$ ^[69]; Mitte: $\text{InSi}(\text{SiMe}_3)_3$ aus **11**; Unten: InSi^tBu_3 aus $\text{In}_{12}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_8$ **6**.

Als zentrale Struktureinheit hat das Molekül von **12** ein Indiumatom, das von drei Tris(trimethylsilyl)silylgruppen trigonal planar koordiniert ist (Abbildung 3.8).

Das Molekül von **12** ist fehlgeordnet, die beiden Orientierungen (jeweils halb besetzt verfeinert) weichen aber in den Strukturparametern kaum voneinander ab. Die

Winkelsumme der drei Si-In(5)-Si-Winkel beträgt 359.82° bzw. 359.80° . Die Atome des InSi_3 -Skeletts weichen somit nur wenig mehr von der durch sie gelegten besten Ebene ab als die in der analogen Galliumverbindung^[70]. Die Metall-Silicium-Bindungslängen (M = Ga, In) sind durch den höheren sterischen Anspruch in den Monomeren MR_3 um 16 bzw. 15 pm länger als in den Tetrameren M_4R_4 .

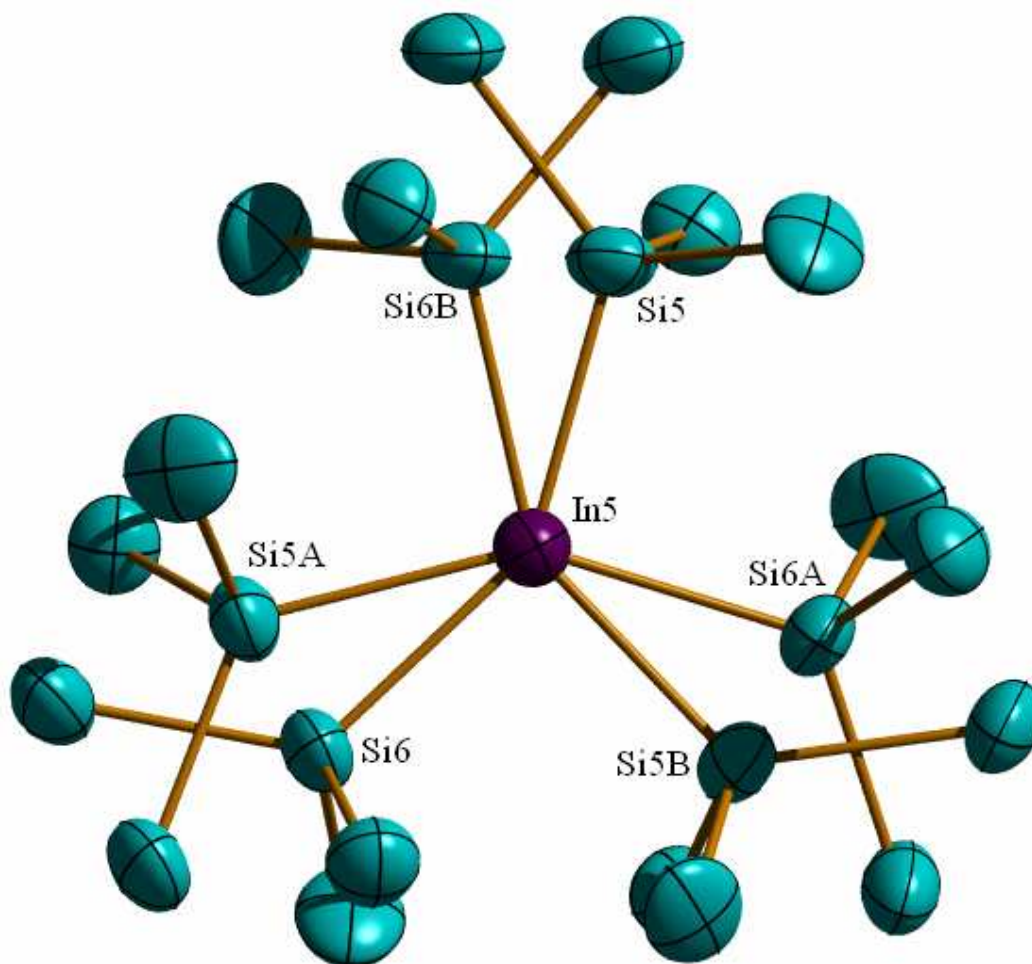


Abbildung 3.8

Ansicht von **12** mit Fehlordnung. Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome sind weggelassen. Thermische Schwingungsellipsoide 50 %. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$]: In(5)-Si(5, 5A, 5B) 264.6(6), In(5)-Si(6, 6A, 6B) 264.7(6), Si(5A)-In(5)-Si(5) 119.93(1), Si(5A)-In(5)-Si(5B) 119.93(1), Si(5B)-In(5)-Si(5) 119.93(1), Si(6)-In(5)-Si(6A) 119.94(1), Si(6)-In(5)-Si(6B) 119.94(1), Si(6A)-In(5)-Si(6B) 119.94(1).

3.5 DFT-Berechnungen an E(I)verbindungen

Eine Serie von Indium(I)verbindungen InX und In_4X_4 [$\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{SiH}_3, \text{SiMe}_3, \text{Si}(\text{SiH}_3)_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$] wurde mittels DFT-Rechnungen [BP86-Funktional, def-SV(P)-Basis (Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2)^[71]] untersucht. Vergleichend dazu wurden auch die entsprechenden Verbindungen der Elementhomologen Gallium, Aluminium und Bor für $\text{X} = \text{H}, \text{SiH}_3$ und SiMe_3 (Tabelle 3.3 bis Tabelle 3.5) quantenchemisch untersucht.

Bezogen auf die Indium-Indium-Abstände in den Tetrameren findet man nur geringfügige Unterschiede, sie betragen alle ca. 300 pm. Zwischen Methyl- und Silylsubstituiertem Cluster beträgt die Verkürzung nur 1 pm. Dies ist verglichen mit dem Unterschied von 12 pm zwischen **11** und $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ sehr gering. Trotz des geringen Unterschieds der Indium-Indium-Abstände sind die Tetramerisierungsenergien für die Silylderivate höher als die der Methyl- und Hydridderivate. Besonders niedrig ist die Tetramerisierungsenergie beim Trisilylmethylderivat, was mit den großen Indium-Indium-Abständen einhergeht. Ab initio(SCF)-Berechnungen an Galliumverbindungen mit dem DZP Basissatz liefern vergleichbare Ergebnisse^[52]. Die Tetramerisierungsenergien nehmen in der homologen Reihe von Bor bis Indium stark ab. Insbesondere von Bor zu Aluminium verringert sich die Tetramerisierungsenergie auf fast ein Drittel. In den tetrameren In_4R_4 kann man gemäß den Gleichungen auf S. 17 vier 3c2e-Bindungen im Clustergerüst annehmen, die auf den Flächen lokalisiert wären. Dabei ergeben Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalysen einen abnehmenden Beitrag für diese 3c2e-Bindungen von Bor bis Indium. Dies stimmt mit dem erhöhten Dreizentrenbindungsanteil in den Borverbindungen überein, wie aus den Dreizentren SEN-Werten (Shared Electron Numbers) aus Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalysen abgeleitet werden kann. Experimentell konnte belegt werden, dass alkylsubstituierte Galliumtetramere in Lösung teilweise monomerisieren, silylsubstituierte Galliumtetramere hingegen auch in hoher Verdünnung tetramer vorliegen^[52, 68, 72]. Alkylsubstituierte Indiumverbindungen monomerisieren nur im Falle sehr großer sperriger Substituenten wie $\text{C}(\text{SiMe}_2^i\text{Pr})_3$ und $\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ ^[17, 18, 69]. Vom hier charakterisierten silylsubstituierten Indiumtetramer konnte keine molare Masse bestimmt werden, doch auf Grund der unveränderten Farbe auch in Lösung kann darauf

geschlossen werden, dass in Lösung keine Monomerisierung stattfindet.

Tabelle 3.1 RI-DFT-Ergebnisse für Indium(I)-Verbindungen (BP86, def-SV/P), Alkylsubstituenten

	InH	In ₄ H ₄	InCH ₃	In ₄ (CH ₃) ₄	InC(SiH ₃) ₃	In ₄ [C(SiH ₃) ₃] ₄
d _{In-X} [pm]	188.4	178.5	224.8	218.5	233.9	223.1
d _{In-In} [pm]	---	299.2	---	300.2	---	302.0
E _{tetra} [kJ mol ⁻¹]	---	303	---	309	---	222
ΔE _{HOMO-LUMO} [eV]	2.40	2.19	2.40	2.17	2.62	2.22
SEN In-X	1.26	1.18	1.16	1.28	1.04	0.87
SEN In-In	---	1.24	---	1.14	---	1.09
SEN In-In-In	---	0.26	---	0.25	---	0.27
Ladung In	0.12	0.02	0.25	0.05	0.38	0.10
Ladung X	-0.12	-0.02	-0.38	-0.27	-0.54	-0.49

Tabelle 3.2 RI-DFT-Ergebnisse für Indium(I)-Verbindungen (BP86, def-SV/P), Silylsubstituenten

	InSiH ₃	In ₄ (SiH ₃) ₄	InSiMe ₃	In ₄ (SiMe ₃) ₄	InSi(SiH ₃) ₃	In ₄ [Si(SiH ₃) ₃] ₄
d _{In-X} [pm]	281.3	265.5	281.9	265.9	280.9	265.5
d _{In-In} [pm]	---	300.0	---	299.2	---	301.1
E _{tetra} [kJ mol ⁻¹]	---	328	---	399	---	287
ΔE _{HOMO-LUMO} [eV]	1.94	1.77	1.56	1.53	2.01	1.73
SEN In-X	1.15	1.29	1.09	1.16	1.07	1.05
SEN In-In	---	1.15	---	1.19	---	1.22
SEN In-In-In	---	0.24	---	0.30	---	0.22
Ladung In	0.19	0.01	0.10	-0.04	0.26	0.06
Ladung X	-0.12	0.02	0.32	0.40	-0.26	-0.15

Die HOMO-LUMO-Abstände des Silylderivats sind geringer als die der übrigen. In Wellenlängen ausgedrückt heißt das, dass Absorptionsbanden bei ca. 550 nm (Methylderivate) bzw. 720 nm (Silylderivate) zu erwarten wären. Für Galliumsilylverbindungen läge die Absorption bei ca. 650 nm. Im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten sind die berechneten etwas rotverschoben. Die Ergebnisse sind mit einer geringeren Polarität der Indium-Silicium-Bindungen im Vergleich zu Indium-Kohlenstoff- und Indium-Wasserstoff-Bindungen vereinbar.

Tabelle 3.3 RI-DFT-Ergebnisse für Gallium(I)-Verbindungen (BP86, def-SV/P)

	GaH	Ga ₄ H ₄	GaSiH ₃	Ga ₄ (SiH ₃) ₄	GaSiMe ₃	Ga ₄ (SiMe ₃) ₄
d _{Ga-X} [pm]	170.6	160.2	262.0	244.8	262.0	245.8
d _{Ga-Ga} [pm]	---	256.6	---	257.6	---	257.9
E _{tetra} [kJ mol ⁻¹]	---	424	---	458	---	529
ΔE _{HOMO-LUMO} [eV]	2.53	2.46	1.96	1.88	1.59	1.64
SEN Ga-X	1.30	1.10	1.18	1.25	1.12	1.16
SEN Ga-Ga	---	1.40	---	1.33	---	1.43
SEN Ga-Ga-Ga	---	0.36	---	0.34	---	0.42
Ladung Ga	0.11	-0.004	0.19	-0.01	0.13	-0.07
Ladung X	-0.11	0.004	-0.12	0.04	0.29	0.42

Tabelle 3.4 RI-DFT-Ergebnisse für Aluminium(I)-Verbindungen (BP86, def-SV/P)

	AlH	Al ₄ H ₄	AlSiH ₃	Al ₄ (SiH ₃) ₄	AlSiMe ₃	Al ₄ (SiMe ₃) ₄
d _{Al-X} [pm]	168.6	161.5(1)	260.6	247.8	260.7	249.4
d _{Al-Al} [pm]	---	260.4(2)	---	261.0	---	261.6
E _{tetra} [kJ mol ⁻¹]	---	560	---	581	---	636
ΔE _{HOMO-LUMO} [eV]	2.38	2.43	1.88	1.90	1.55	1.66
SEN Al-X	1.30	1.18	1.10	1.23	1.07	1.17
SEN Al-Al	---	1.38	---	1.34	---	1.41
SEN Al-Al-Al	---	0.22	---	0.28	---	0.32
Ladung Al	0.15	0.02	0.25	0.02	0.19	-0.03
Ladung X	-0.15	-0.02	-0.19	0.01	0.23	0.40

Tabelle 3.5 RI-DFT-Ergebnisse für Bor(I)-Verbindungen (BP86, def-SV/P)

	BH	B ₄ H ₄	BSiH ₃	B ₄ (SiH ₃) ₄	BSiMe ₃	B ₄ (SiMe ₃) ₄
d _{B-X} [pm]	127.0	121.4	214.4	200.7	212.9	201.6
d _{B-B} [pm]	---	170.0	---	170.8	---	171.2
E _{tetra} [kJ mol ⁻¹]	---	1554	---	1622	---	1624
ΔE _{HOMO-LUMO} [eV]	2.09	3.44	1.32	2.29	1.13	2.03
SEN B-X	1.29	1.37	1.06	1.43	1.01	1.33
SEN B-B	---	1.62	---	2.48	---	2.45
SEN B-B-B	---	0.58	---	1.21	---	1.24
Ladung B	0.08	0.01	0.12	-0.17	0.08	-0.23
Ladung X	-0.08	-0.01	-0.10	0.28	0.28	0.69

Die berechneten Modellcluster unterscheiden sich von **11** und anderen untersuchten Tetrameren natürlich vor allem im Raumannspruch der Substituenten. Berücksichtigt man dies bei der Berechnung eines In₄(SiH₃)₄ mit auf 290 pm fixierten Indium-Indium-Abständen, hat dies auf HOMO-LUMO-Abstand (ΔE_{HOMO-LUMO} = 0.105 vs. 0.104) und Tetramerisierungsenergie – das Tetramer mit verlängerten Indium-Indium-Abständen ist um 10.9 kJ/mol stabiler – aber fast keinen Einfluss. Man kann somit folgern, dass die Abstände im Cluster durch die Raumerfüllung der Substituenten und Länge der In-X-Bindung dominiert werden.

In den Ergebnissen der RI-DFT-Berechnungen an Galliumtetrameren kommt die unterschiedliche Auswirkung der Silyl- und Alkylsubstituenten in einer Verkürzung der Gallium-Gallium-Abstände für die Silylsubstituenten deutlich zum Vorschein (Tabelle 3.6). Im Falle des Indiums sind auch bei der Geometrieoptimierung des Tetramers **11** sowohl die Indium-Indium- (d_{In-In} = 303.8 pm) als auch die Indium-Silicium-Abstände (d_{In-Si} = 269.0 pm) verlängert. Während in den RI-DFT-Berechnungen die Indium-Indium-Abstände für Silylsubstituenten verlängert sind, sind die Indium-Indium-Abstände für In₄H₄ und In₄(CH₃)₄ in MP2-Rechnungen (293.2 pm und 294.6 pm) und mit dem B3PW91-Funktional (293.5 pm und 295.0 pm) kürzer als die in den

strukturell charakterisierten alkylsubstituierten Indiumtetrameren gefundenen Abstände (ca. 300 pm).

Tabelle 3.6 RI-DFT-Ergebnisse für Tetramere E_4R_4 ($E = \text{Ga}$, $R = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, Si^iBu_3 , $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[73]; $E = \text{In}$, $R = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) (BP86, def-SV/P), T_d -Symmetrie.

	$\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$	$\text{Ga}_4(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_4$	$\text{Ga}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$	$\text{In}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$
d_{E-E} [pm]	273.8	260.7	261.6	303.8
E_{tetra} [kJ mol^{-1}]	-197	-499	-419	-320

Auffällig bei den E-X-Abständen ist die deutliche Verkürzung beim Übergang von Monomeren zu Tetrameren. Dies konnte für Gallium- und Indiumverbindungen experimentell belegt werden^[74, 75]. Eine mögliche Erklärung ist, dass das freie Elektronenpaar in EX im Wesentlichen s-Charakter hat und somit bindungsverlängernd wirkt. Bei Einbindung in das Bindungssystem des Clusters, dessen Stabilisierung ja im Wesentlichen auf einer s/p-Mischung beruht^[65], wird somit die E-X-Bindung gestärkt.

3.6 Kristallstrukturanalyse von **13**

Die Verbindung **13** kristallisiert in farblosen Prismen des monoklinen Kristallsystems, Raumgruppe $C2/c$. In der Elementarzelle befinden sich vier Struktureinheiten. **13** hat ein Inversionszentrum (Abbildung 3.9).

Drei transoid konjugierte viergliedrige Ringe aus Indium-, Lithium- und Sauerstoffatomen bilden die zentrale Struktureinheit von **13**. Diese Kette ist somit gewellt mit einem Diederwinkel entlang des Strangs O1-Li1-O2A-In1A von 175.1° . Die Moleküle von **13** bilden eine kubisch-innenzentrierte Packung, wobei in Richtung der Zellachse b die Sesselkonformation abwechselnd nach unten oder oben geöffnet ist (Abbildung 3.10). Die Toluolmoleküle besetzen fehlgeordnet die Oktaederlücken.

Der mittlere Vierring von **13** ist aus zwei Lithiumatomen und zwei Hydroxylgruppen aufgebaut, in dessen Mitte das Symmetriezentrum des Moleküls liegt. Während die Lithium- und die Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen eine planare Raute bilden, ragen die Wasserstoffatome fast senkrecht aus dieser Ebene heraus.

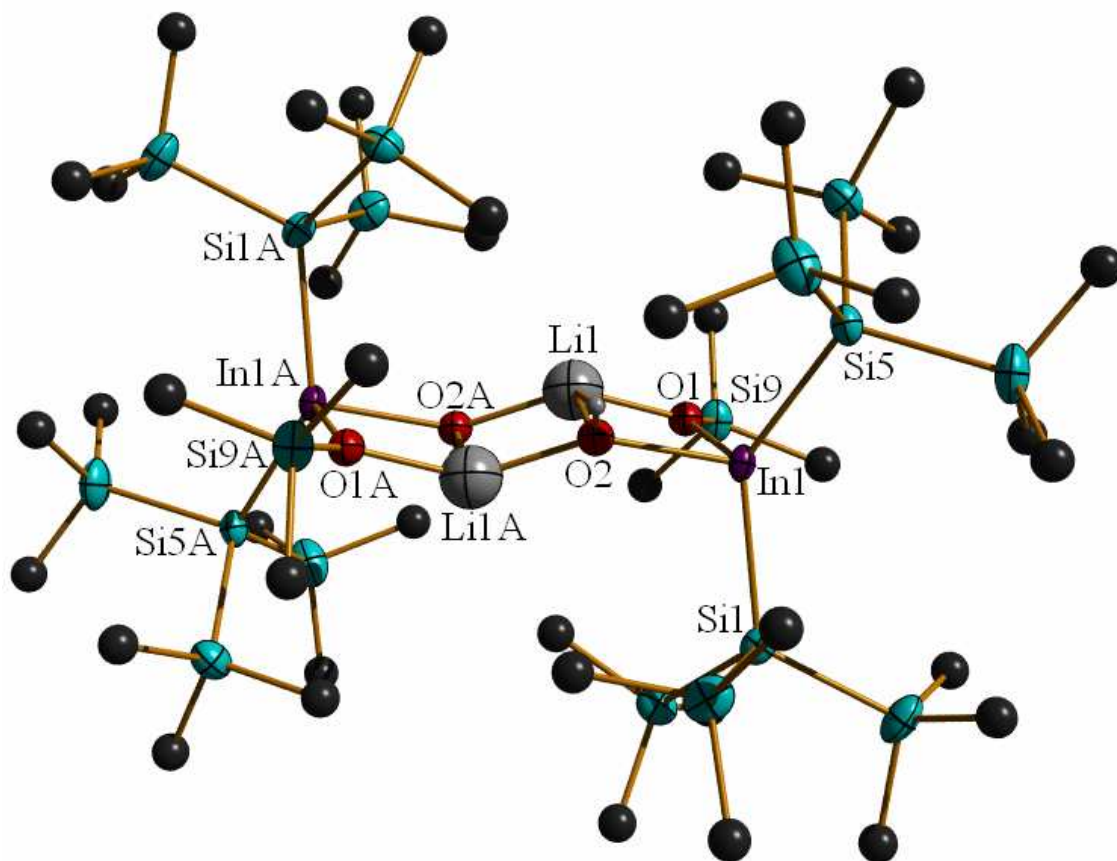


Abbildung 3.9

Ansicht von **13**. Die Kohlenstoffatome sind nicht als thermische Ellipsoide dargestellt, ebenso werden die Wasserstoffatome weggelassen. Thermische Schwingungsellipsoide 50 %. Ausgewählte Abstände [pm]: In(1)-O(1) 214.1(3), In(1)-O(2) 220.9(4), In(1)-Li(1) 295.2(9), O(1)-Li(1) 189.9(10), O(2)-Li(1) 192.3(10), O(2)-Li(1A) 190.8(10), Li(1)-Li(1A) 243.4(20), In(1)-Si(1) 263.1(2), In(1)-Si(5) 263.4(2), O(1)-Si(9) 162.0(4).

Der Lithium-Lithium-Abstand beträgt in der Ringdiagonalen 243.4(20) pm, die Lithium-Sauerstoff-Bindungslängen der planaren Raute betragen 190.8(10) und 192.3(10) pm und in den äußeren Vierringen 189.9(10) pm. In bisher bekannten Verbindungen, die Li_2O_2 -Vierringe^[76] oder LiO_2In -Vierringe^[77-80] enthalten, reichen die Lithium-Sauerstoff-Bindungslängen von 191.8 bis 208.1 pm. In **13** sind folglich sowohl die Lithium-Sauerstoff-Bindungsabstände und somit auch der Lithium-Lithium-Abstand relativ kurz. Die Indiumatome in **13** sind durch zwei Hypersilylreste und zwei Sauerstoffatome vierfach koordiniert. Die Indium-Sauerstoff-Bindungsabstände betragen 214.1(3) und 220.9(4) pm. Im dimeren $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{InOEt}]_2$ sind die Indium-Sauerstoff-Bindungen mit dem kürzeren Abstand in **13** vergleichbar ($d_{\text{InO}} = 214.7, 216.5$ pm)^[81]. In den Verbindungen mit Koordinationszahlen von 6 bzw. 5 am Indiumatom

sind eigentlich längere Indium-Sauerstoff-Bindungslängen zu erwarten^[76-80]. Diese variieren jedoch stark ($d_{\text{InO}} = 210 - 220.4 \text{ pm}$), betragen im Schnitt aber 215 pm . Der Indium-Lithium-Abstand in **13** beträgt $295.2(9) \text{ pm}$.

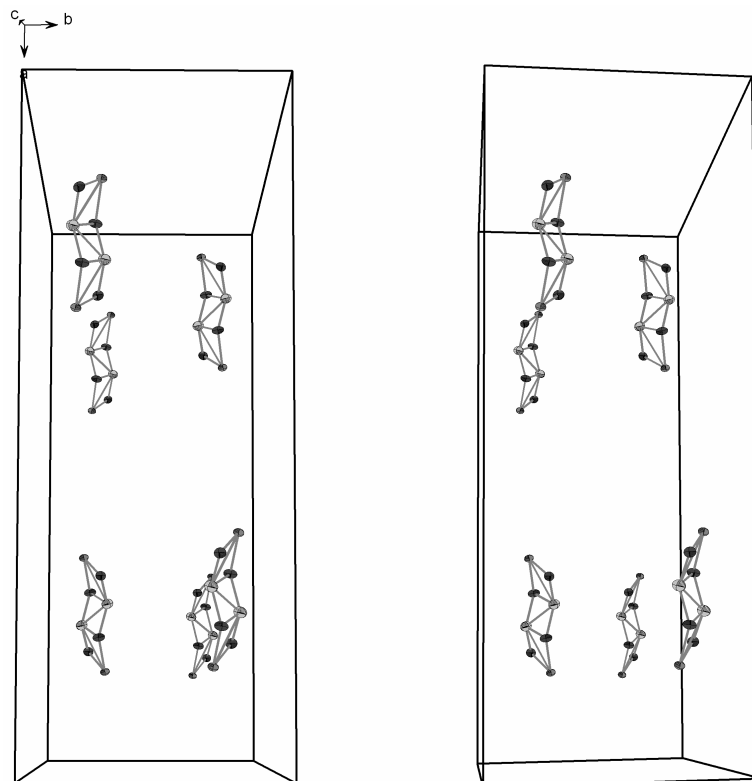


Abbildung 3.10

Stereobild der Elementarzelle von **13**. Darstellung ohne Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Siliciumatome. Molekülfragmente der Elementarzelle wurden vervollständigt.

Die beiden äußeren viergliedrigen InO_2Li -Ringe sind fast planar mit einem O1-Li-O2-In -Diederwinkel von nur 5.9° . Die Sauerstoffatome O1 und O1A dieser Ringe sind trigonal planar von einem Lithiumatom, einem Indiumatom und dem Siliciumatom einer SiMe_3 -Gruppe koordiniert (Winkelsumme 359.47°). Die Indium-Silicium-Bindungslängen der verzerrt tetraedrisch koordinierten In-Atome sind denen in **10** ähnlich ($263.4(2)$ und $263.1(2) \text{ pm}$).

3.7 Kristallstrukturanalyse von 14

Die Verbindung **14** kristallisiert in hellbraunen Quadern monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit viermal zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Wie die analoge Galliumverbindung $\text{Ga}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^[82] liegen die Moleküle auf einer Spiegelebene durch die Metallatome, wodurch eine Fehlordnung resultiert, die in den beiden unabhängigen Molekülen **14A** und **14B** unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

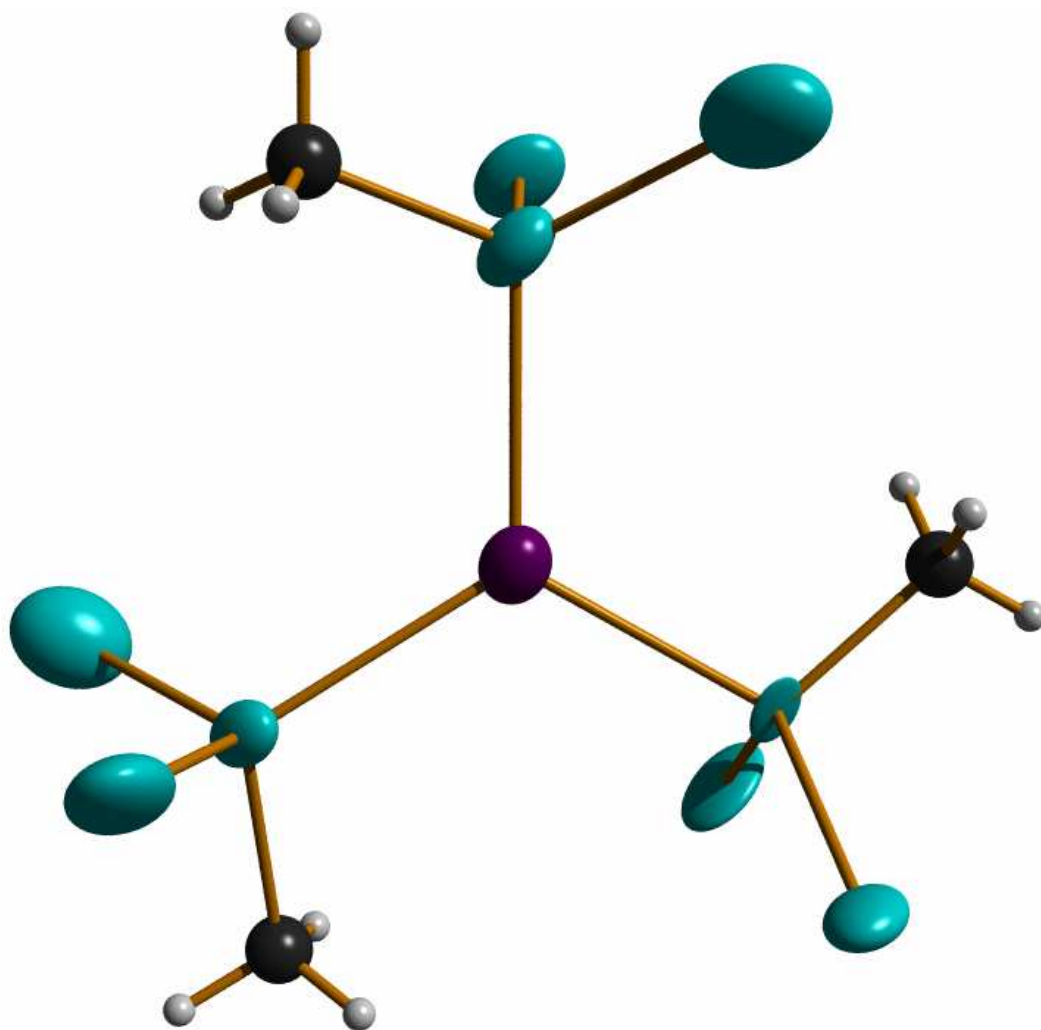


Abbildung 3.11

Molekül **14A**, die Methylgruppen der SiMe_3 -Gruppen wurden weggelassen. Nur die Siliciumatome und das Indiumatom sind als thermische Ellipsoide dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide 50 %. Auf Grund der starken Fehlordnung wird auf eine ausführliche Angabe der Abstände und Bindungswinkel verzichtet.

Im Molekül **14A** (Abbildung 3.11) mit der geringeren Fehlordnung reichen die Indium-Silicium-Bindungslängen von 256.6(15) bis 263.8(17) und sind somit deutlich kürzer als in **12** ($d_{\text{In-Si}} = 264.6(6)$ bzw. 264.7(6)). Dies ist mit dem geringeren sterischen Anspruch des kleineren Liganden im Einklang und wird auch im Galliumanalogon bestätigt. In **14B** reichen die Indium-Silicium-Bindungslängen allerdings von 245.6(36) bis 285.8(18). Das Indiumatom ist trigonal planar von den drei Siliciumatomen koordiniert. Wobei auch hier die Abweichung der Winkelsumme von 360° bei **14B** größer ausfällt. Auf Grund der sehr ausgeprägten Fehlordnung soll hier auf eine weitere Diskussion verzichtet werden.

4 Synthese triphenylsilylsubstituierter Indane, Oligoindane und -indanate

4.1 Einleitung

In der Borchemie sind zahlreiche Beispiele für monovalente Borcluster B_nX_n bekannt, die sich zu den Anionen $[B_nX_n]^-$ und $[B_nX_n]^{2-}$ reduzieren lassen. Kristallstrukturanalytisch charakterisiert wurden der neutrale Cluster B_8Cl_8 ^[83, 84] **15** und die Ionenverbindung $Zn(NH_3)_4B_8H_8$ ^[85] **16** (Abbildung 4.1 und Tabelle 4.6, S. 62).

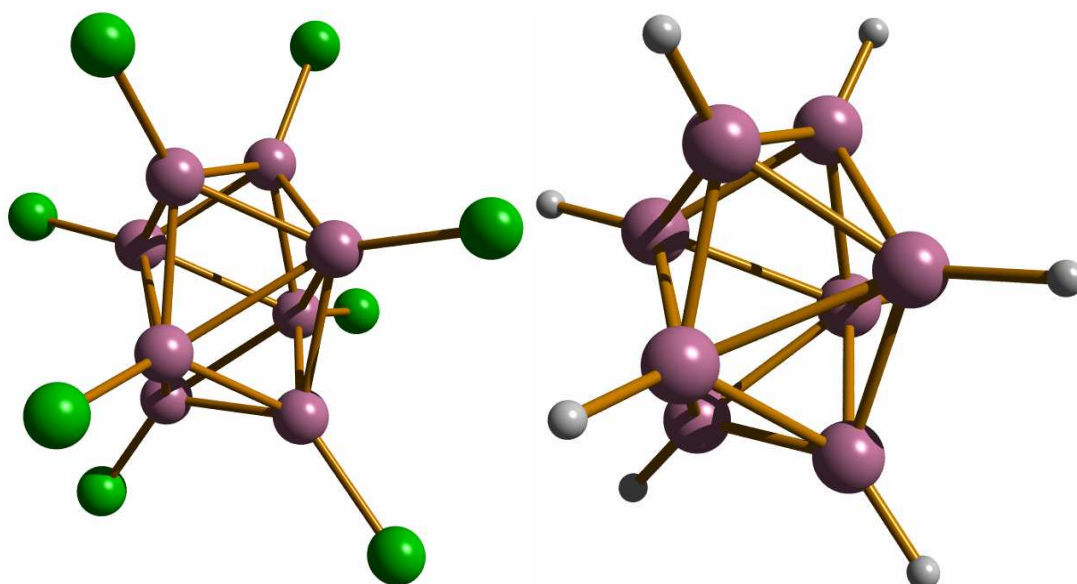


Abbildung 4.1

Der precloso-Borcluster B_8Cl_8 **15** und der *closo*-Borcluster $B_8H_8^{2-}$ **16**. In beiden Fällen bilden die acht Boratome ein verzerrtes Dodekaeder (siehe Tabelle 4.6, S. 62).

Bei den höheren Homologen Aluminium, Gallium und Indium waren lange Zeit die Tetramere die einzigen monovalenten Clusterverbindungen E_nR_n . Immer noch sind Clusterverbindungen des Typs $E_nR_n^{m-}$ ($n \geq 5$) der höheren Homologen des Bors selten. Bisher wurden die Verbindungen $[Al_{12}^iBu_{12}]^{2-}$, $[Ga_6\{SiMe(SiMe_3)_2\}_6]$ (Abbildung 3.3, S. 28), $[Ga_6\{Si(CMe_3)_3\}_4(CH_2C_6H_5)]^{2-}$ und $[Ga_8(\text{fluorenyl})_8]^{2-}$ isoliert und strukturell charakterisiert^[15, 86-89]. Wie aus Abbildung 4.2 deutlich wird, müssen die Liganden zwar den Cluster umhüllen, sollten aber sterisch nicht zu anspruchsvoll sein, da im *closo*-

Cluster jedes Clusteratom einen Substituenten trägt.

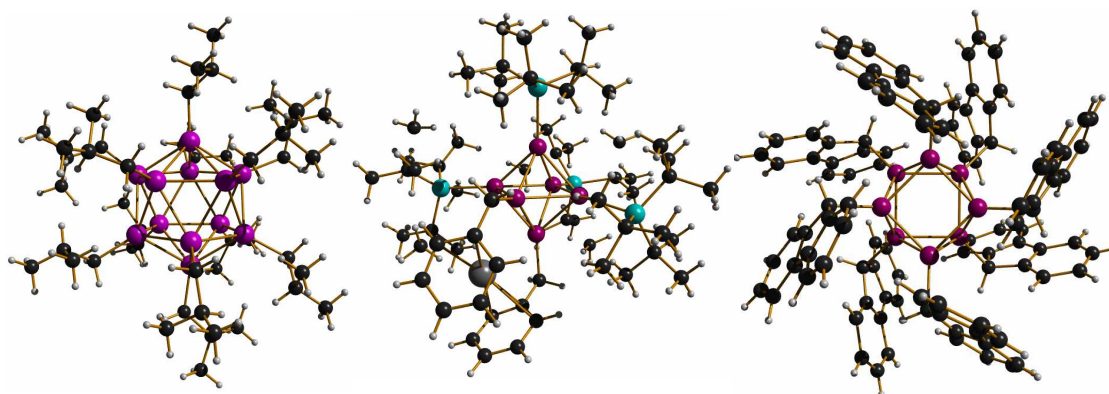


Abbildung 4.2

Die drei *closo*-Cluster der Boranalogen. Links: $[\text{Al}_{12}^i\text{Bu}_{12}]^{2-}$; Mitte: $[\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_3\}_4(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^{2-}$; Rechts: $[\text{Ga}_8(\text{fluorenyl})_8]^{2-}$.

Mit $\text{Ga}_9(\text{CMe}_3)_9$ **17** und $[\text{Ga}_9(\text{CMe}_3)_9]^-$ **18** wurde erstmals ein Redoxpaar dargestellt und strukturell charakterisiert (Abbildung 4.3). In beiden Clustern bilden die Galliumatome ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, also eine *closo*-Struktur. Der *precloso*-Cluster **17** ist verzerrt, die Gallium-Gallium-Abstände längs des trigonalen Prismas sind aufgeweitet.

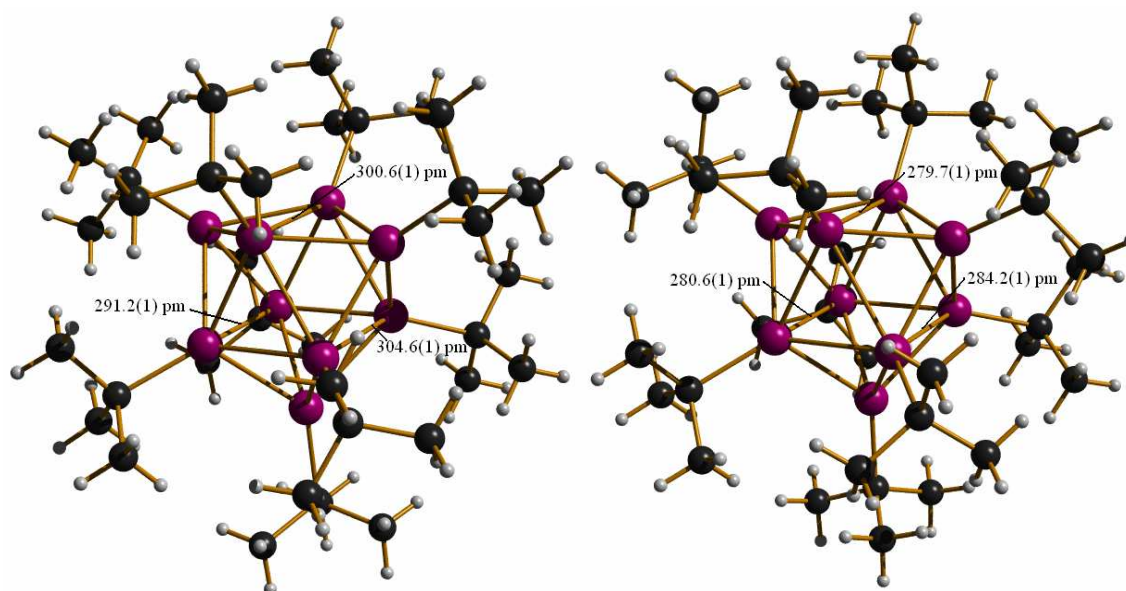


Abbildung 4.3

Links: *precloso*-Cluster **17**; Rechts: das Monoanion **18**.

Der von Wiberg et al. verwendete Supersilylrest $R^* = Si^tBu_3$ hat einen enorm großen Raumanpruch und kann zwar größere Indiumcluster $In_nR^*_m$ ($n > m$) **5** und **6** stabilisieren, ist aber nicht geeignet, um monovalente Clusterverbindungen $In_nR^*_n$ zu synthetisieren. Hingegen ist die Triphenylsilylgruppe zwar noch genügend raumerfüllend, um Cluster durch eine geschlossene Ligandenhülle zu stabilisieren, jedoch sterisch deutlich weniger anspruchsvoll als der Supersilyl- und der Hypersilyl-Rest. Auch in den elektronischen Eigenschaften hebt sich der Triphenylsilylrest von den bisher verwendeten Silylresten ab. Durch den $-I$ -Effekt der drei Phenylgruppen ist die Triphenylsilylgruppe nur geringfügig elektronenschiebend. Nicht zuletzt besticht das Triphenylsilyllithium durch seine schnelle und einfache Zugänglichkeit. In der Galliumchemie gelang es, mit diesem Liganden ein Digallanat $[LiTHF]_4[Ga_2(SiPh_3)_5]$ (Abbildung 4.4) zu synthetisieren. Mit dem verwandten Triphenylgermylsubstituenten konnte ein Trigallanat $[LiTHF]_4[Ga_3(GePh_3)_6]$ mit einer linearen Ga_3 -Kette^[90] (Abbildung 4.4) isoliert und strukturell charakterisiert werden. Bisher sind allerdings keine triphenylsilylsubstituierten Cluster bekannt.

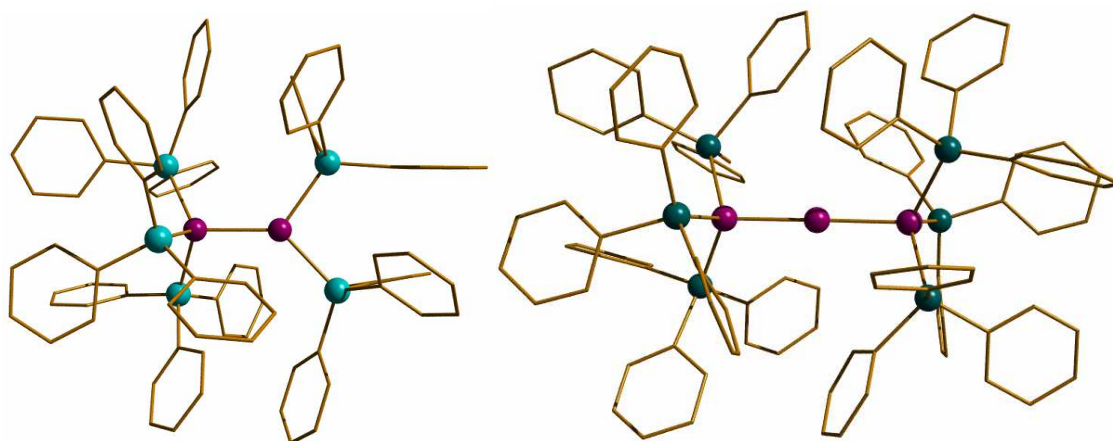


Abbildung 4.4

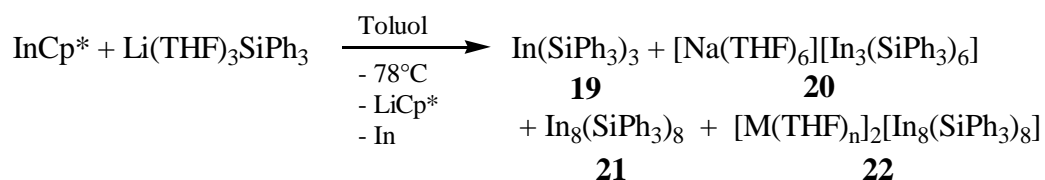
Links: $[Ga_2(SiPh_3)_5]^-$; Rechts: $[Ga_3(GePh_3)_6]^-$.

4.2 Reaktionen und Ergebnisse

Setzt man $InCp^*$ bei -78 °C mit einer äquivalenten Menge Triphenylsilyllithium um, (Gleichung 4.1) nimmt das Reaktionsgemisch sofort eine intensiv schwarzbraune Färbung an. Aus dem THF-Extrakt der Reaktion kristallisieren neben dem farblosen

Monoinidan **19** auch grüne Kristalle des dianionischen Triindans **20** und schwarze Stäbchen von **22**. Aus dem Toluolextrakt fällt bei Raumtemperatur das neutrale Oktaindan **21** in Form schwarzer Nadeln an. **19** entsteht in größerer Menge und bildet in jeder Fraktion einen mikrokristallinen Niederschlag. Nach dem Abtrennen der Verbindungen **19**, **20** und **22** war die THF-Fraktion noch rotbraun gefärbt, weitere Indiumverbindungen konnten jedoch nicht isoliert werden. Nur Verbindung **21** kann als Produkt einer einfachen Substitutionsreaktion aufgefasst werden, alle anderen charakterisierten Produkte neben elementarem Indium entstehen durch parallel ablaufende Disproportionierungsreaktionen.

Gleichung 4.1



4.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die Verbindung **19** wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum weist bei $\delta = 7.57$, 7.47 und 7.09 Resonanzen auf, die auf Grund des Integralverhältnisses von 1:2:2 den Wasserstoffatomen der Phenylgruppen zuzuordnen sind. Die Signale für die Wasserstoffatome des THF-Moleküls findet man hochfeldverschoben bei $\delta = 3.47$ und 1.28 . Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal des ipso-Kohlenstoffatoms der Phenylgruppe bei $\delta = 139.77$. Weiterhin findet man nur zwei Signale für die ortho-, meta- oder para-Kohlenstoffatome ($\delta = 137.04$, 128.16), eine genaue Zuordnung kann nicht getroffen werden. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum weist eine Resonanz für die drei SiPh_3 -Gruppen bei $\delta = -47.20$ auf.

Im EI-MS (70 eV) der Clusterverbindung **21** findet man neben einem Signal für $[\text{In}_7(\text{SiPh}_2)_7]^{2+}$ nur die Fragmente des Diindans, das sich bei 400°C durch Thermolyse aus dem Octaindan bildet.

Von der Verbindung **22** wurde ein Massenspektrum nach der Elektronenspray-Ionisations-Methode aufgenommen. Der Molekülionenpeak wurde bei $m/z = 1497$

beobachtet, mit Isotopenpeaks im Abstand von 0.5 Masseinheiten, wodurch die Annahme bestätigt wird, dass es sich bei dem Cluster um ein zweifach geladenes Anion handelt.

4.4 Kristallstrukturanalysen von **19** und **20**

Das Monoindan **19** kristallisiert aus Pentan triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die zentrale Struktureinheit ist ein Indiumatom, das von drei Triphenylsilylgruppen und einem THF-Molekül verzerrt tetraedrisch koordiniert wird (Abbildung 4.6). Durch die sterisch anspruchsvolle Triphenylsilylgruppe sind die drei Si-In-Si-Bindungswinkel gegenüber dem Tetraederwinkel stark aufgeweitet [115.3(1)° – 119.4(1)°], so dass das Indiumatom nur wenig aus der Si1-Si2-Si3-Ebene herausragt. Die Indium-Silicium-Bindungslängen betragen im Schnitt 263.8 pm und sind mit den gefundenen Bindungslängen in **12** (siehe S. 32) [$d_{\text{In-Si}} = 264.6$ pm] vergleichbar. Der Indium-Sauerstoff-Abstand [$d_{\text{In-O}} = 232.9(10)$ pm] gleicht dem Indium-Sauerstoff-Abstand in **32** [$d_{\text{In-O}} = 231.3(3)$ pm] (siehe S. 84).

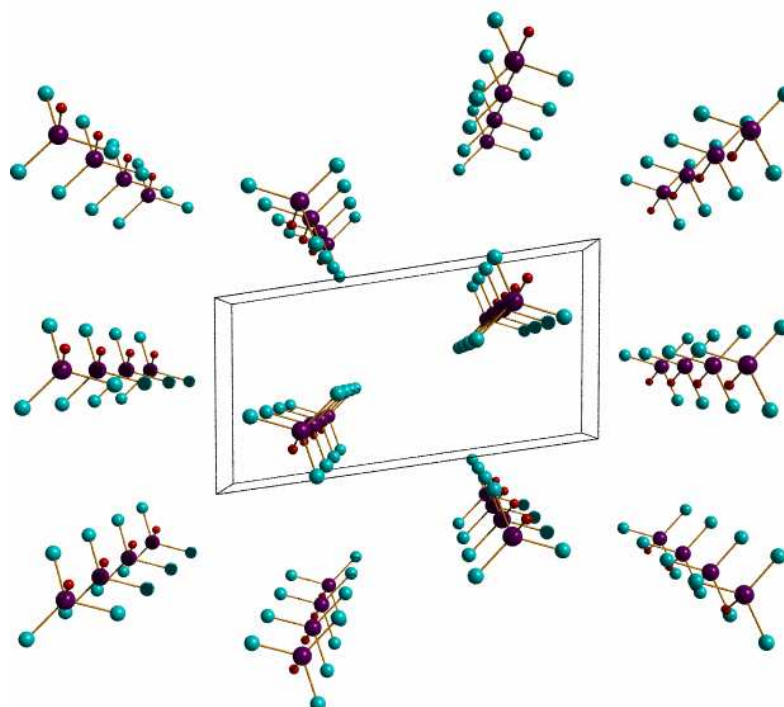


Abbildung 4.5

Packung der Moleküle in **19**. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Die Moleküle von **19** sind in hexagonalen Schichten angeordnet (Abbildung 4.5). Die Ebenen durch die Siliciumatome jedes Moleküls sind parallel zu diesen Schichten ausgerichtet, während die THF-Gruppe abwechselnd nach oben und unten ragt.

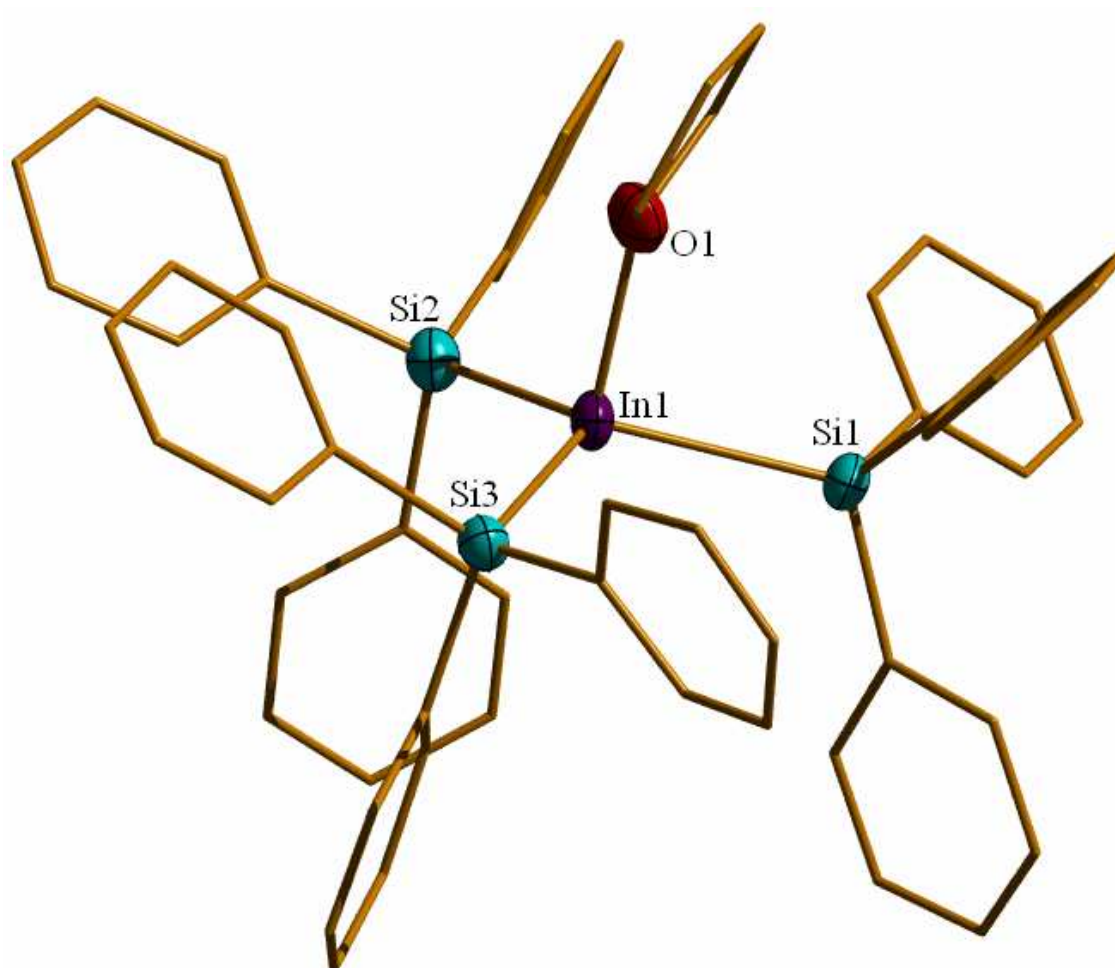


Abbildung 4.6

Molekülstruktur von **19**. Die Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht als thermische Ellipsoide dargestellt, ebenso werden die Wasserstoffatome weggelassen. Thermische Schwingungsellipsoide 50 %. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: In(1)-Si(1) 264.1(4), In(1)-Si(2) 263.8(4), In(1)-Si(3) 263.5(4), In(1)-O(1) 232.3(10), Si(1)-In(1)-Si(2) 119.4(1), Si(2)-In(1)-Si(3) 117.4(1), Si(3)-In(1)-Si(1) 115.3(1), Si(1)-In(1)-O(1) 95.5(2), Si(2)-In(1)-O(1) 105.5(3), Si(3)-In(1)-O(1) 97.1(3).

Die Verbindung **20** kristallisiert aus THF in Form hellgrüner Kristalle des triklinen Kristallsystems in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Das Gegenion zu diesem monoanionischen Triindanat ist $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+$. Zusätzlich sind im Kristall vier THF-Moleküle eingelagert. Die Anordnung der Ionenverbindung leitet sich

vom Cäsiumchlorid-Typ ab (Abbildung 4.7). Jedes Ion ist von acht Gegenionen koordiniert.

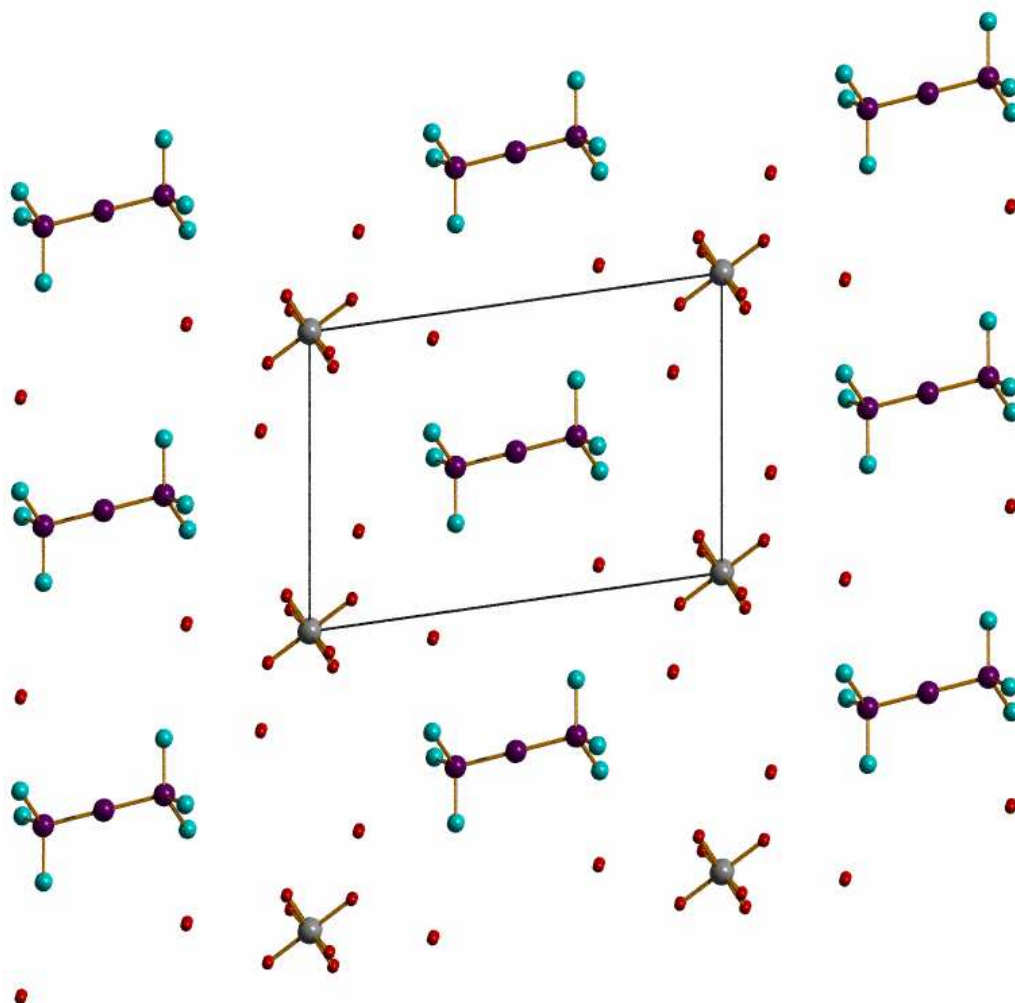


Abbildung 4.7

Packung der Ionen in **20**. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Das zentrale Strukturelement des Anions (Abbildung 4.8) bildet eine lineare Kette von drei Indiumatomen. Das mittlere Indiumatom fällt mit dem Inversionszentrum zusammen und ist „nackt“. An die beiden endständigen Indiumatome sind je drei Triphenylsilylreste gebunden. Die Si-In-Si-Bindungswinkel sind gegenüber dem Tetraederwinkel leicht aufgeweitet (Mittelwert 113.4°), so dass die beiden endständigen Indiumatome jeweils verzerrt tetraedrisch koordiniert sind. Die Silylreste sind gestaffelt zueinander angeordnet. Die Indiumatome werden fast vollständig vom Liganden umhüllt (Abbildung 4.9). Im entsprechenden germysubstituierten Trigallanat $[\text{Ga}_3(\text{GePh}_3)_6]^-$ ist die Kette der drei Galliumatome leicht gewinkelt (Ga(1)-Ga(2)-

Ga(3)-Bindungswinkel = $178.8(2)^\circ$ ^[90]. Analog zum Trigallanat lässt sich auch das Anion von **20** auf Grund der linearen Koordination und des ionischen Aufbaus als Addukt der hochreduzierten Lewis-Base In^- an zwei InR_3 -Einheiten ($\text{R} = \text{SiPh}_3$) beschreiben. Hierfür spricht auch, dass die InR_3 -Einheiten von **20** weitgehend mit dem InR_3 des THF-Addukts übereinstimmen. Die Si-In-Si-Bindungswinkel in **20** sind mit $113.1(1) - 113.8(1)^\circ$ nur geringfügig kleiner als in **19** ($115.3(1) - 119.4(1)^\circ$), was mit dem erhöhten sterischen Anspruch durch die zweite InR_3 -Einheit erklärt werden kann.

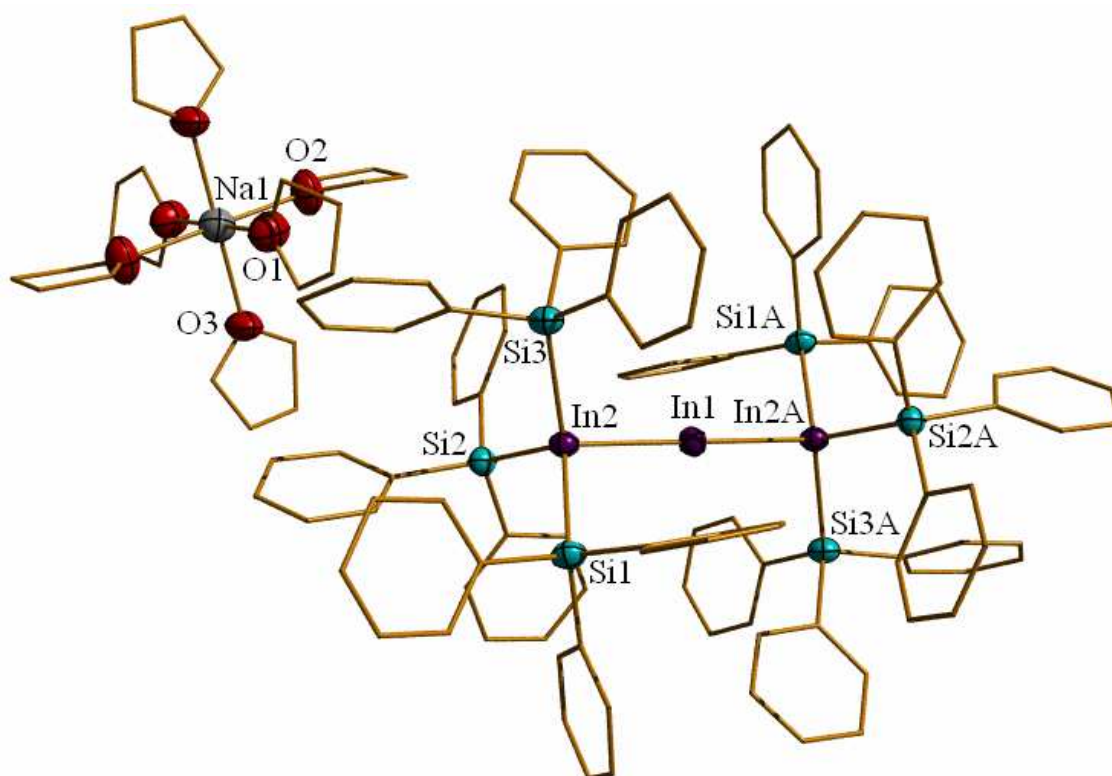


Abbildung 4.8

Darstellung der Ionenverbindung **20**. Die Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht als thermische Ellipsoide dargestellt, ebenso werden die Wasserstoffatome weggelassen. Thermische Schwingungsellipsoide 50 %. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel $[\circ]$: In(1)-In(2, 2A) 282.7(1), In(2, 2A)-Si(1, 1A) 263.9(3), In(2, 2A)-Si(2, 2A) 263.6(2), In(2, 2A)-Si(3, 3A) 263.9(3), In(2)-In(1)-In(2A) $180.00(1)$, Si(1, 1A)-In(2, 2A)-Si(2, 2A) $113.83(8)$, Si(2, 2A)-In(2, 2A)-Si(3, 3A) $113.17(8)$, Si(3, 3A)-In(2, 2A)-Si(1, 1A) $113.10(8)$, Si(1, 1A)-In(2, 2A)-In(1) $104.90(7)$, Si(2, 2A)-In(2)-In(1) $103.46(6)$, Si(3, 3A)-In(2, 2A)-In(1) $107.30(6)$.

Der Indium-Indium-Abstand beträgt 282.7(1) pm und ist im Vergleich mit den silylsubstituierten Diindanen $[\text{In}(\text{SiMe}_3)_4]_2$ **10** (286.8(1) pm)^[62], $[\text{In}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2]_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ (292.2(1) pm)^[21], $[\text{In}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (292.8(3) pm) und $[\text{In}(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Ph})_2]_2$ (293.8(1)

pm)^[91] bislang der kürzeste Indium-Indium-Abstand. Im Diindan $[\text{In}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ ^[92], dessen Alkylsubstituent deutlich weniger raumerfüllend ist, beträgt der Indium-Indium-Abstand ebenfalls nur 282.8(1) pm. In $[\text{In}(\text{N-ArylCMe})_2\text{CH}]_6\text{I}_2$ (Aryl = 3,5-Me₂C₆H₃)^[93] mit einer Kette von sechs Indiumatomen findet man vergleichbare Indium-Indium-Abstände von 281.2(1) – 285.4(1), alle Indiumatome dieser Verbindung sind tetraedrisch koordiniert. Die Indium-Silicium-Bindungen variieren kaum und sind im Schnitt 263.8 pm lang. Sie sind kürzer als die Indium-Silicium-Bindungslängen in **10** (264.4(2) – 267.9(2) pm), obwohl in **10** zwei und in **20** drei Silylreste an ein Indiumatom gebunden sind. Die Indium-Silicium-Bindungslängen sind eher mit den Abständen in den Monoindanen **12** (264.6 pm, siehe S. 32) und **19** (263.8 pm, siehe S. 49) zu vergleichen.

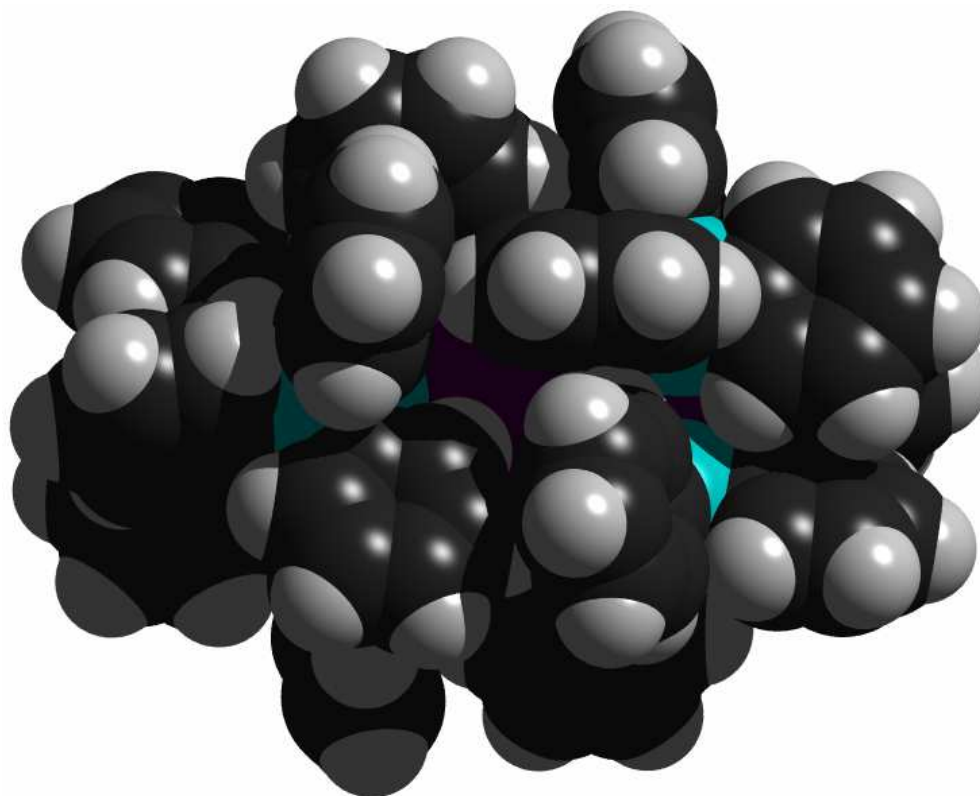


Abbildung 4.9

Das Anion von **20** mit seiner raumerfüllenden Ligandenhülle.

4.5 DFT-Berechnungen an In₃-Verbindungen

Eine Serie von gewinkelten und linearen [In₃X_n]^m-Verbindungen (X = H, SiH₃; n = 4, 5, 6, m = 0, -1) wurde mittels DFT-Rechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P)-Basis)^[71] untersucht. Für 1,1,3,3-tetrasubstituierte Triindane, sowohl neutral als auch anionisch, wird eine gewinkelte Struktur gefunden. Für X = H ist die Minimumstruktur von [In₃H₄]^{0;1-} (Tabelle 4.1) gewinkelt. Bei zunehmender Abweichung von der Linearität verlängert sich der Indium-Indium-Abstand. Dies ist mit kleiner werdenden 2c-SEN aus der Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse im Einklang. Für das neutrale Radikal ist der Energieunterschied von 1 kJ/mol unwesentlich und kehrt sich für den größeren Substituenten SiH₃ sogar um, so dass dort die lineare Struktur energetisch begünstigt ist. Im Monoanion [In₃H₄]¹⁻ führt ein beim zentralen Indiumatom lokalisiertes freies Elektronenpaar zu einem stark gewinkelten Molekül, das gegenüber der linearen Struktur um 47 kJ/mol stabiler ist. Der In-In-In-Bindungswinkel beträgt 74°, so dass der Indium-Indium-Abstand der InH₂-Einheiten nur noch 353.0 pm beträgt. Es ist eine 3c-SEN von 0.38 feststellbar. Für den Substituenten SiH₃ erhält man vergleichbare Ergebnisse.

Tabelle 4.1 Ergebnisse der RI-DFT-Berechnungen für die [In₃X₄]^m-Verbindungen

[In ₃ H ₄] ^m				
m	0	0	-1	-1
X = H				
d _{In-H} [pm]	176.1	176.6	178.8	182.3
d _{In-In} [pm]	282.3	284.6	274.5	293.3 (353.0)
Winkel In-In-In [°]	179.7	152.6	180.0	74.0
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-1	-162	-209
ΔE _{HOMO-LUMO} [eV]	0.8	0.8	0.9	1.6
SEN In-H	---	---	1.29	1.27
SEN In-In	---	---	1.96	1.56
SEN In-In-In	---	---	---	0.38
X = SiH ₃				
d _{In-Si} [pm]	262.3	262.4	262.3	268.1
d _{In-In} [pm]	283.5	284.1	274.3	292.6 (348.5)
Winkel In-In-In [°]	179.7	176.0	180.0	73.1
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	2	-211	-259
ΔE _{HOMO-LUMO} [eV]	0.7	0.7	0.8	1.4
SEN In-Si	---	---	1.37	1.30
SEN In-In	---	---	1.82	1.47
SEN In-In-In	---	---	---	0.37

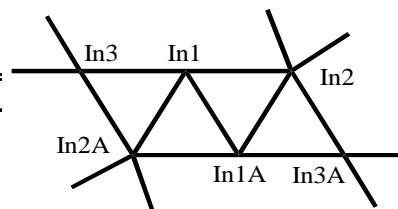
Dimerisation von In_3X_4 führt zu Hexaindanen. Es wurde postuliert, dass höhere Cluster der Trieile E über E_3 -Verbindungen gebildet werden können^[65]. In Tabelle 4.2 werden die Ergebnisse der RI-DFT-Berechnungen an den dimeren Verbindungen $[\text{In}_6\text{X}_8]^{0;2-}$ dargestellt. Im Dianion $[\text{In}_6\text{X}_8]^{2-}$ sind die 3c-SEN für die äußeren Dreiecksfläche In1-In1A-In3 mit 0.29 höher als für die innere Dreiecksfläche In1-In1A-In2. In der neutralen Verbindung In_6X_8 sind die 3c-SEN auf den äußeren Dreiecksflächen fast doppelt so hoch wie auf den inneren. Beim Transfer von In_6X_8 zu $[\text{In}_6\text{X}_8]^{2-}$ nehmen entsprechend der Veränderungen in den SEN-Werten die In1-In2- und die In1-In2A-Abstände zu, die In1-In1A- und die In2A-In3-Abstände ab. Trotz der steigenden SEN-Werte verlängern sich bei der Reduktion von In_6X_8 die In1-In3-Abstände und im Fall von $\text{X} = \text{SiH}_3$ auch der In1-In1A-Abstand. Formal kann die neutrale Verbindung In_6X_8 auf Grund der kürzeren Indium-Indium-Abstände in den Ketten als Dimer des linearen In_3X_4 betrachtet werden. Das Dianion $[\text{In}_6\text{X}_8]^{2-}$ ist formal das Dimer der monoanionischen Verbindung $[\text{In}_3\text{X}_4]^{1-}$ mit der gewinkelten Minimumstruktur.

Tabelle 4.2 Ergebnisse der RI-DFT-Berechnungen für die dimeren $[\text{In}_6\text{X}_8]^m$ -Verbindungen.

$[\text{In}_6\text{H}_8]^m$ m X = H		
	0	-2
$d_{\text{In-H}}$ [pm]	175.9	181.3
$d_{\text{In-In}}$ [pm]	siehe unten	siehe unten
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-180
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	1.1	0.7
SEN In-H	1.26	1.25
SEN In-In	siehe unten	siehe unten
SEN In-In-In	siehe unten	siehe unten
X = SiH ₃		
$d_{\text{In-Si}}$ [pm]	262.1	264.6
$d_{\text{In-In}}$ [pm]	siehe unten	siehe unten
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-353
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	0.9	0.9
SEN In-Si	1.32	1.31
SEN In-In	siehe unten	siehe unten
SEN In-In-In	siehe unten	siehe unten

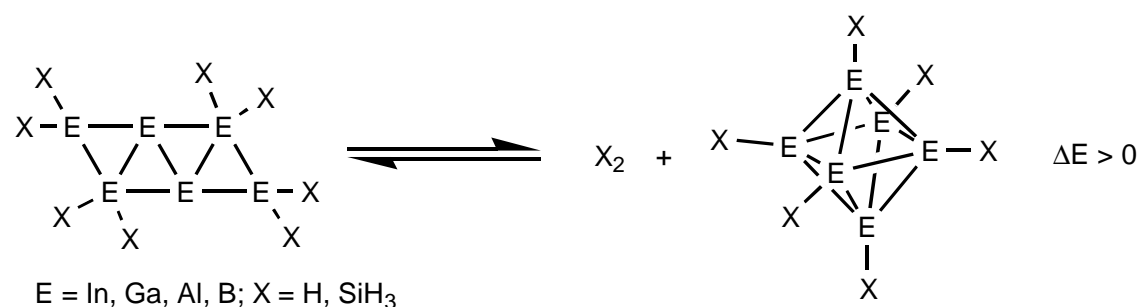
Tabelle 4.3 Berechnete Indium-Indium-Abstände und SEN aus der Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse für die dimeren $[\text{In}_6\text{X}_8]^m$ -Verbindungen.

d	In_6H_8	$\text{In}_6\text{H}_8^{2-}$	$\text{In}_6(\text{SiH}_3)_8$	$\text{In}_6(\text{SiH}_3)_8^{2-}$
In1-In1A	333.6	325.1	326.1	334.9
In1-In2	291.4	313.8	290.9	304.4
In1-In3	288.1	301.0	287.8	293.1
In1-In2A	327.3	344.5	324.1	346.6
In2A-In3	335.3	290.1	335.5	289.6
SEN				
In1-In1A	0.54	0.89	0.53	0.66
In1-In2	1.13	0.99	1.04	0.99
In1-In3	1.22	1.28	1.11	1.19
In1-In2A	0.88	0.80	0.86	0.68
In2A-In3	0.79	1.48	0.68	1.30
In1-In2A-In3	0.30	0.29	0.26	0.23
In1-In1A-In2	0.17	0.27	0.15	0.20



Formal könnte aus $[\text{In}_6\text{X}_8]^{2-}$ durch Abspaltung von X_2 $[\text{In}_6\text{X}_6]^{2-}$ gebildet werden, das nach den Wade-Regeln ein *closo*-Cluster mit oktaedrischer Struktur sein sollte. Der Transfer von dem planaren $[\text{In}_6\text{X}_8]^{2-}$ in das oktaedrische Hexaindat $[\text{In}_6\text{X}_6]^{2-}$ und X_2 (Gleichung 4.2) ist endotherm ($\text{X} = \text{H}$, $\Delta E = +32$ kJ/mol; $\text{X} = \text{SiH}_3$, $\Delta E = +82$ kJ/mol). Im strukturell charakterisierten Hexagallanat $[\text{Ga}_6(\text{SiPh}_2\text{Me})_8]^{2-}$ ^[94] werden die gleichen topologischen Verhältnisse wie für $[\text{In}_6\text{X}_8]^{2-}$ berechnet. Quantenchemische Berechnungen an $[\text{Ga}_6\text{X}_8]^{2-}$ und dem oktaedrischen $[\text{Ga}_6\text{X}_6]^{2-}$ belegen, dass das Gleichgewicht nach Gleichung 4.2 für Gallium ebenfalls auf der linken Seite liegt; für Bor und Aluminium ist allerdings die rechte Seite des Gleichgewichts begünstigt^[94].

Gleichung 4.2



Am zentralen zweifach koordinierten Indiumatom von In_3X_5 (Tabelle 4.4) sind im Vergleich zu den $[\text{In}_3\text{X}_4]^m$ Verbindungen keine „freien“ Elektronen lokalisiert, so dass die Minimumstruktur linear ist. Die dative Bindung zwischen dem zentralen Indiumatom und der InX_3 -Einheit ist gegenüber der $\text{X}_2\text{In-In}$ -Bindung verkürzt (Formel 4.1). Für $\text{X} = \text{H}$ ist die Differenz nur 1 pm, für den größeren Substituenten $\text{X} = \text{SiH}_3$

beträgt die Differenz 9 pm. Die strukturisomere Verbindung mit einem dreifach koordinierten zentralen Indiumatom ist um 27 kJ/mol ($X = H$) bzw. 18 kJ/mol ($X = SiH_3$) stabiler als das Isomer mit einer linearen In_3 -Kette, die Indium-Indium-Abstände sind bis zu 17 pm kürzer als im Isomer mit linearer In_3 -Kette.

Formel 4.1 Dative Bindung von $[X_2In_2]^-$ an eine InX_3 -Einheit.

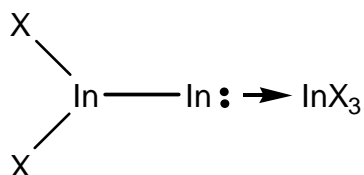


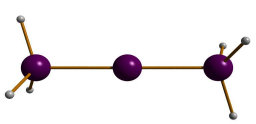
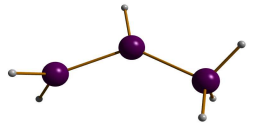
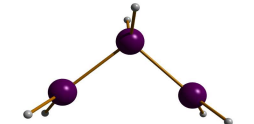
Tabelle 4.4 Ergebnisse der RI-DFT-Berechnungen für die In_3X_5 -Verbindungen.

In_3H_5 $X = H$		
d_{In-H} [pm]	177.5	177.4
d_{In-In} [pm]	303.3; 304.6	287.1
Winkel In-In-In [$^\circ$]	179.8	124.2
rel. E [kJ mol $^{-1}$]	0	-27
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.5	2.5
SEN In-H	1.29	1.29
SEN In-In	1.16; 0.86	1.34
$X = SiH_3$		
d_{In-Si} [pm]	263.1	263.8
d_{In-In} [pm]	194.7; 303.8	286.9
Winkel In-In-In [$^\circ$]	175.8	123.4
rel. E [kJ mol $^{-1}$]	0	-18
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.3	2.0
SEN In-Si	1.30	1.29
SEN In-In	1.10; 0.94	1.26

In der Minimumstruktur des Isomers von $[In_3H_6]^-$ (Tabelle 4.5), das die gleiche Topologie wie das Gerüst im Anion von **20** besitzt, ist die In_3 -Kette ebenfalls linear. Die vier Elektronen der zentralen Lewis-Base In^- sind in den dativen Bindungen zu den zwei InX_3 -Einheiten lokalisiert. Für dieses Strukturisomer war keine Minimumstruktur mit einer gewinkelten Anordnung der In_3 -Kette zu finden. Das Strukturisomer mit einem linear koordinierten zentralen Indiumatom ist energetisch stabiler als die gewinkelten Isomere, in denen das zentrale Indiumatom dreifach (+9 kJ/mol für $X = H$, +22 kJ/mol für $X = SiH_3$) bzw. vierfach koordiniert ist (+6 kJ/mol für $X = H$, +22 kJ/mol für $X = SiH_3$). Die Indium-Indium-Abstände der drei Strukturisomere nehmen

mit abnehmendem In-In-In-Bindungswinkel ab.

Tabelle 4.5 Ergebnisse der RI-DFT-Berechnungen für die $[\text{In}_3\text{X}_6]^{1-}$ -Verbindungen.

$[\text{In}_3\text{H}_6]^{1-}$ X = H			
$d_{\text{In-H}}$ [pm]	180.1	181.2	181.2
$d_{\text{In-In}}$ [pm]	298.1	294.1	288.7
Winkel In-In-In [$^\circ$]	179.9	130.3	98.3
rel. E [kJ mol $^{-1}$]	0	+9	+6
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	1.5	2.0	1.8
SEN In-H	1.30	1.28	1.27
SEN In-In	1.21	1.19	1.28
<hr/>			
X = SiH $_3$			
$d_{\text{In-Si}}$ [pm]	263.3	265.7	266.0
$d_{\text{In-In}}$ [pm]	292.8	290.5	287.2
Winkel In-In-In [$^\circ$]	180.0	130.2	99.1
rel. E [kJ mol $^{-1}$]	0	+22	+22
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	1.7	1.8	1.7
SEN In-Si	1.32	1.30	1.29
SEN In-In	1.16	1.16	1.23

4.6 Kristallstrukturanalysen von **21** und **22**

Die Clusterverbindung **21** kristallisiert in schwarzen Kristallen den triklinen Kristallsystems, Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält zwei Moleküle **21** und sechs Toluolmoleküle in der Elementarzelle. Die Kristallstrukturanalyse ergab ein verzerrtes Dreiecks-Dodekaeder (Bisdisphenoid) aus Indiumatomen, von denen jedes an einen Triphenylsilylliganden gebunden ist (Abbildung 4.10). Die Indiumcluster bilden annähernd eine dichteste Packung, in der die Toluolmoleküle fehlgeordnet Oktaeder- und Tetraederlücken besetzen.

Die Indium-Indium-Abstände reichen von 285.6(2) bis 328.2(2) pm. Sie sind damit im Mittel (300.3 pm) kleiner als im elementaren Indium (325.2 und 337.7 pm)^[95]. In den R_6In_8 und R_8In_{12} Clustern **5** und **6** ist die Spannbreite der Indium-Indium-Abstände größer (277 bzw. 280 – 330 pm), im Oktaindan **7** ist die Spannbreite deutlich kleiner (286 – 297 pm). Im Mittel sind in **7** die Indium-Indium-Abstände um 9 pm kürzer als in **21**.

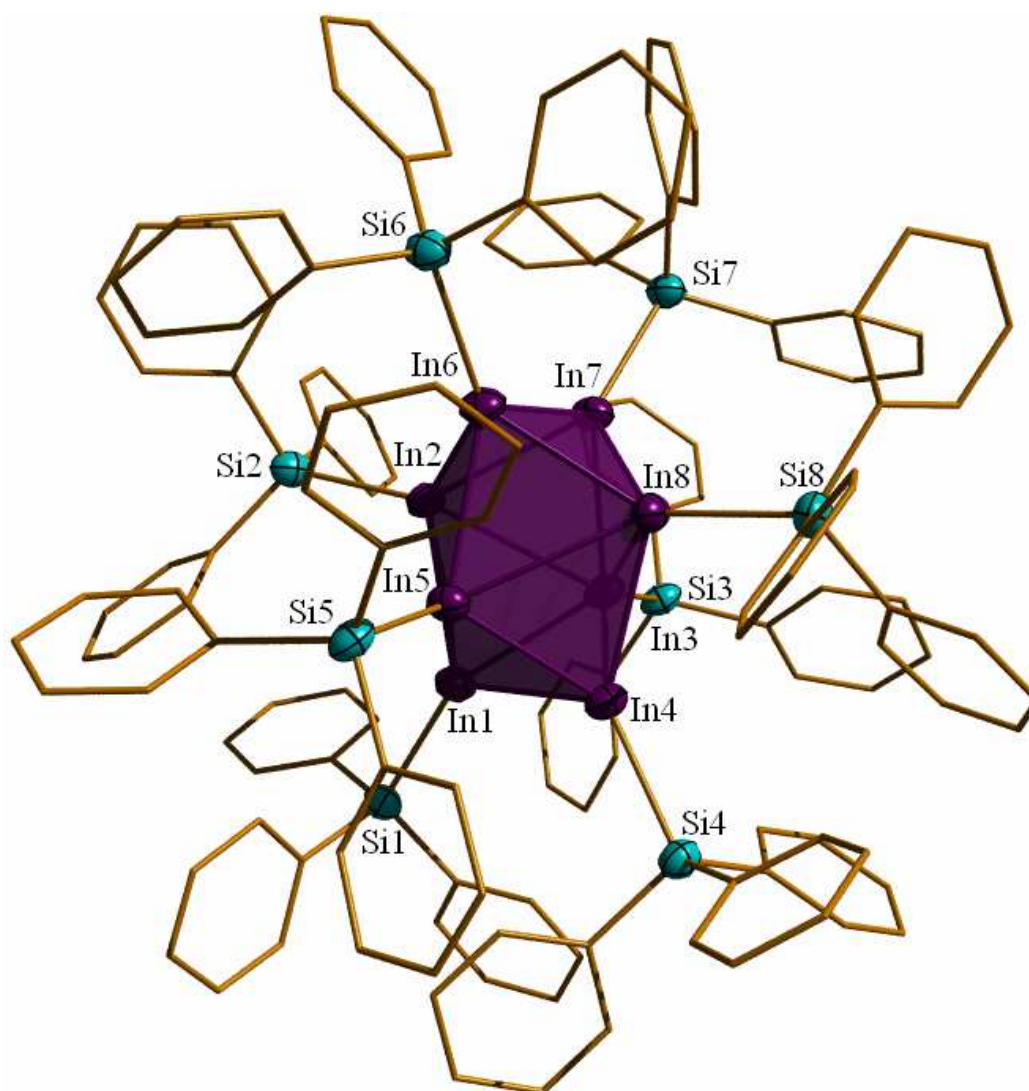


Abbildung 4.10

Molekülstruktur von **21**. Die Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht als thermische Ellipsoide dargestellt, ebenso werden die Wasserstoffatome weggelassen. Thermische Schwingungsellipsoide 50 %. Ausgewählte Abstände [pm]: In(1)-In(4) 298.0(2), In(6)-In(7) 297.3(2), In(1)-In(3) 285.6(2), In(1)-In(5) 299.2(2), In(2)-In(6) 291.2(2), In(2)-In(7) 296.3(2), In(3)-In(4) 300.2(2), In(4)-In(5) 288.6(2), In(6)-In(8) 294.0(2), In(7)-In(8) 291.2(2), In(2)-In(3) 326.2(2), In(2)-In(5) 310.7(2), In(3)-In(8) 326.2(2), In(5)-In(8) 328.2(2), In(1)-In(2) 293.3(2), In(3)-In(7) 290.8(2), In(4)-In(8) 292.2(2), In(5)-In(6) 295.4(2).

Verbindung **5** nimmt die Struktur eines Würfels an, der in Richtung einer Raumdiagonale gestreckt ist, in **7** bilden die acht Indiumatome einen leicht verzerrten Würfel (Abbildung 4.11). Die mittlere Indium-Silicium-Bindungslänge ist trotz höherer Substitution in **21** (260 pm) kürzer als in **5** (265 pm) und **6** (268 pm). Dies kann auf den geringeren sterischen Anspruch des Triphenylsilylrests im Vergleich zum Tri-*tert*-

butylsilylrest zurückgeführt werden.

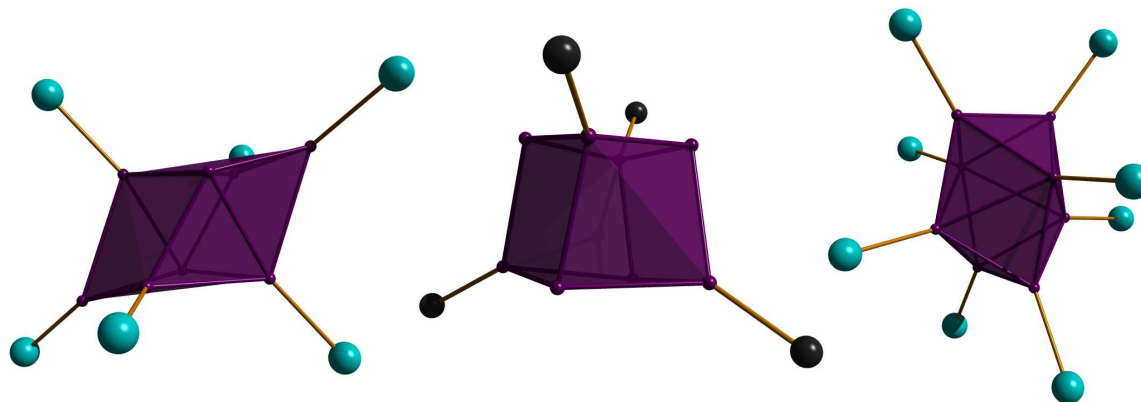


Abbildung 4.11

Drei Oktaindane – die unterschiedliche Struktur des Clusterkerns wird durch die unterschiedliche Substitution verursacht. Links: **5**; Mitte: **7**; Rechts: **21**.

Die Verbindung **22** kristallisiert in schwarzen Prismen des monoklinen Kristallsystems, Raumgruppe $C2/c$ und enthält acht Struktureinheiten in der Elementarzelle. Die Clusteranionen sind in einer hexagonal dichtesten Packung angeordnet.

Die Kristallstrukturanalyse von **22** (Abbildung 4.12) zeigt die Struktur eines verzerrten quadratischen Antiprismas aus acht InSiPh_3 -Einheiten an. Die quadratischen Flächen sind rautenförmig verzerrt (In-In-In Bindungswinkel: 83° und 97° bzw. 88° und 92°). Die Indium-Indium-Abstände der Kanten der „quadratischen“ Flächen betragen durchschnittlich 285.0 pm, die der Dreiecksflächen im Schnitt 300.0 pm. Die transannularen Indium-Indium-Abstände reichen von 376.1(1) bis 427.9(1) pm, wobei in jeder „quadratischen“ Fläche je eine kurze und eine lange „Diagonale“ vorliegen, deren Längen sich um 15 bzw. 51 pm unterscheiden. Die Indium-Silicium-Bindungslängen liegen zwischen 259.2(9) und 262.2(9) pm und sind vergleichbar mit denen in **21**. Als Gegenionen wurden fehlgeordnet und teilweise besetzte $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ - und $[\text{K}(\text{THF})_6]^+$ -Kationen gefunden. Letzteres stammt offensichtlich aus den Verunreinigungen der Lithiumgranalien, die zur Synthese von $\text{LiSiPh}_3 \cdot 3\text{THF}$ verwendet wurden. Die gefundene positive Ladung beträgt aber in der Summe nur +1. Entsprechend den Ergebnissen Massenspektroskopie (siehe S. 48) handelt es sich aber bei **22** um ein Dianion. Zwar wurden mehrere THF-Moleküle in die Verfeinerung aufgenommen, doch war es nicht möglich, das fehlende Kation zu bestimmen.

Insgesamt ist die Qualität der Kristallstrukturanalyse gering auf Grund einer sehr

hohen Anzahl überlappender Reflexe und geringer Intensitäten. Diese Diskrepanz zwischen kristallstrukturanalytischen und spektroskopischen Ergebnissen soll mittels DFT-Rechnungen (siehe S. 64) geklärt werden. **22** hat eine ähnliche Struktur wie die analoge Galliumverbindung $[\text{Ga}_8(\text{C}_{13}\text{H}_9)_8]^{2-}$ ^[87] **23**. Für diesen Cluster konnten die Gegenionen in der Kristallstrukturanalyse ebenfalls nicht lokalisiert werden.

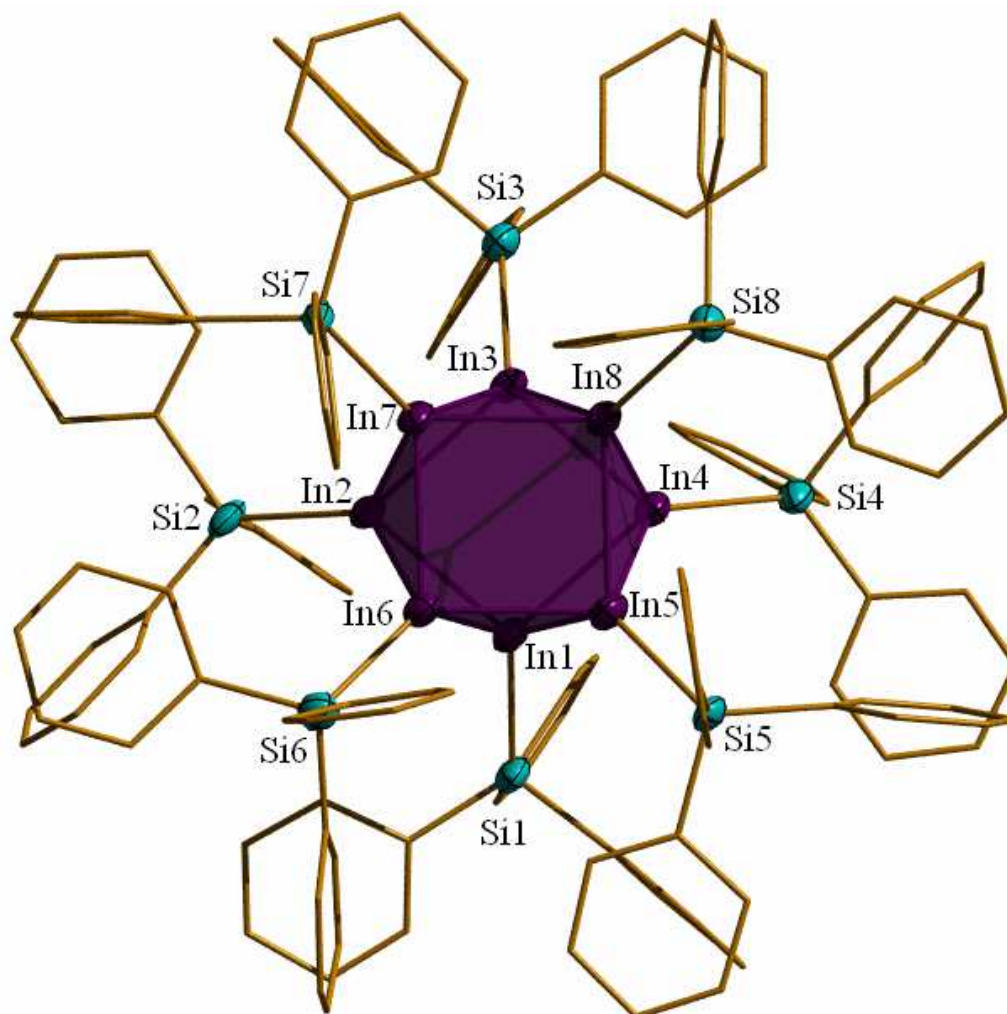


Abbildung 4.12

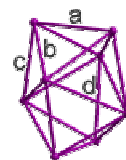
Ansicht des Clusteranions **22**. Wasserstoffatome sind weggelassen, weiterhin sind die Kohlenstoffatome nicht als thermische Ellipsoide dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide 50 %. Ausgewählte Abstände [pm]: In(1)-In(2) 284.4(2), In(1)-In(4) 285.9(4), In(1)-In(5) 303.8(3), In(1)-In(6) 304.2(3), In(2)-In(3) 285.5(4), In(2)-In(7) 296.5(3), In(2)-In(6) 298.6(3), In(3)-In(4) 285.7(3), In(3)-In(7) 304.4(4), In(3)-In(8) 305.4(3), In(4)-In(5) 296.3(4), In(4)-In(8) 297.3(3), In(5)-In(6) 282.2(3), In(5)-In(8) 291.6(3), In(6)-In(7) 289.7(3), In(7)-In(8) 282.58(3). In(1)-Si(1) 261.48(9), In(2)-Si(2) 259.8(9), In(3)-Si(3) 262.3(9), In(4)-Si(4) 259.2(10), In(5)-Si(5) 261.5(8), In(6)-Si(6) 261.5(11), In(7)-Si(7) 260.9(8), In(8)-Si(8) 261.5(10).

Wir beobachten eine Strukturänderung beim Übergang vom neutralen Cluster **21** zum anionischen **22**. Bei **21** handelt es sich formal um ein *precloso*-Oktaindan mit acht Gerüstelektronenpaaren. Die acht Indiumatome bilden allerdings nicht eine überkappte Pentagonale Bipyramide sondern ein Dodekaeder wie es bei einem *closo*-Oktaindan zu erwarten wäre. Das Dianion **22** besitzt $2n+2$ Gerüstelektronen und sollte somit statt der offenen Struktur eines quadratischen Antiprismas eine *closo*-Struktur annehmen.

Der *precloso*-Borcluster **15** und der *closo*-Borcluster **16** bilden ebenfalls ein verzerrtes Dreiecks-Dodekaeder. Obwohl nur für **16** mit $2n+2$ Gerüstelektronen nach den Wade-Regeln das Dodekaeder der erwartete Strukturtyp wäre, sind die Dodekaeder in **21**, **15** und **16** gleichermaßen verzerrt. Die Bor-Bor-Abstände weichen vom Mittelwert aller Bor-Bor-Abstände um 11.7 % nach unten und 9.2 % nach oben ab. In **21** weichen die Indium-Indium-Abstände nur um 4.9 % nach unten und 9.3 % nach oben ab. Auf Grund der Raumgruppe $P4_2/nmc$ hat das Molekül **16** D_{2d} -Symmetrie, jedoch ist die Fehlerabweichung in den Abständen sehr hoch (Tabelle 4.6). Setzt man in **21** D_{2d} -Symmetrie voraus, wären die Atome In(1), In(4), In(6), In(7) und die Atome In(2), In(3), In(5), In(8) symmetrieäquivalent (Abbildung 4.10).

Tabelle 4.6 Interatomare Abstände d_{In-In} und d_{B-B} [pm] und Mittelwerte der symmetrieäquivalenten Abstände bei vorausgesetzter D_{2d} -Symmetrie.

	21 ^[a]	16 ^[b]	15 ^[a,c]
a	298(1)	156(2)	168(1)
b	293(2)	176(2)	175(1)
c	293(1)	172(2)	181(2)
d	323(5)	193(2)	200(3)



[a] Die Abstände wurden gemittelt und die Fehlerabschätzung wurde nach folgender Formel

berechnet: $\sqrt{\sum_1^n (d_i - \bar{d})^2 / (n-1)}$. [b] siehe ^[84], [c] siehe ^[85].

Auf Grundlage der Elektronen/Orbital-Bilanz nach Lipscomb (siehe S. 17)^[96] können die Bindungsverhältnisse im Cluster **21** durch acht $2c2e$ - und acht $3c2e$ -Bindungen beschrieben werden. Die $2c2e$ -Bindungen bilden die Indium-Silicium-Bindungen während die $3c2e$ -Bindungen auf acht der zwölf Flächen lokalisiert sind. Entsprechend resultieren für den Cluster **22** sechs $3e2c$ - und drei $2c3e$ -Bindungen für den In_8 -Clusterkern.

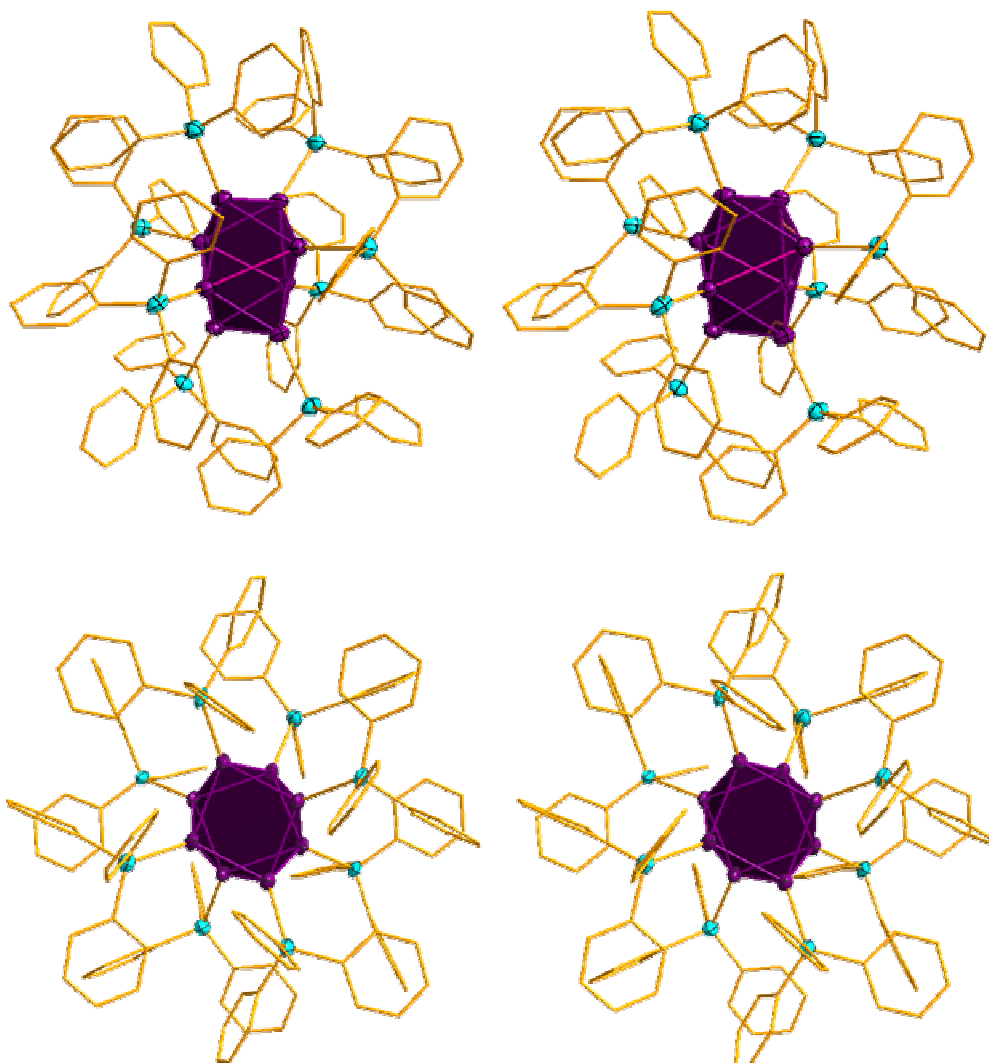


Abbildung 4.13

Stereobilder von **21** (oben) und **22** (unten). Die Indium-Indium-Abstände, die sich bei der Reduktion von **21** zu **22** verlängern sind farblich hervorgehoben.

Die Galliumcluster $\text{Ga}_9(\text{CMe}_3)_9$ **17** und $[\text{Ga}_9(\text{CMe}_3)_9]^-$ **18** können elektrochemisch leicht ineinander übergeführt werden mit einem Halbstufenpotential von $-1.74 \text{ V}^{[88]}$. Bei der Reduktion von **17** weist das Clustergerüst von **18** nur eine Jahn-Teller-Verzerrung auf (Abbildung 4.3, S. 46). Nach den Ergebnissen der Oniom-Berechnungen an **21** und **22** (Tabelle 4.8 und Tabelle 4.9, S. 65) beträgt die Energiedifferenz von **21** und **22** -1.2 bis -1.5 V . Cyclovoltammetrisch wurde das Halbstufenredoxpotential für die reversible Zweielektronen auf $E(1/2) = -2.40 \text{ V}$ bestimmt. Beim Übergang von **21** auf **22** werden zwei gegenüberliegende Bindungen des Typs *d* gedehnt (Abbildung 4.13), diese entsprechen dann den kürzeren transannularen Indium-Indium-Abständen in **22**. Analog zum Cyclovoltammogramm

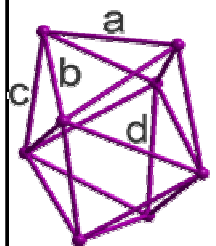
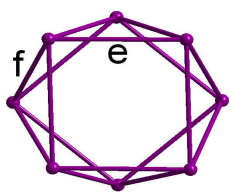
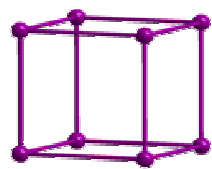
von **17** findet bei der cyclovoltametrischen Untersuchung von **21** bei 0.30 V (100mVs⁻¹) eine irreversible Mehrelektronenoxidation statt.

4.7 DFT-Berechnungen an E₈-Clustern

Zur Untersuchung dieser neuen Indiumcluster wurden DFT-Rechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P)-Basis^[71]) an den Modellverbindungen In₈X₈ⁿ⁻ (X = H, Tabelle 4.7; SiH₃, Cl, Tabellen siehe Anhang S. 126f; n = 0, 2) in den dodekaedrischen (X = H, n = 0: **21a**, n = 2: **21b**), quadratisch antiprismatischen (X = H, n = 0: **22a**, n = 2: **22b**, n = 1: **22c**) und würfelförmigen (X = H, n = 0: **24a**, n = 2: **24b**) Strukturen angestellt. Vergleichend wurden auch die entsprechenden Cluster (X = H, SiH₃) der Elementhomologen Bor, Aluminium und Gallium berechnet. (Tabellen siehe Anhang S. 128f) Ausgehend von den Kristallstrukturdaten von **21** und **22** wurden nach dem ONIOM-Modell Geometrieoptimierungen durchgeführt (QM: B3LYP- bzw. BP86-Funktional, SV(P)-Basissatz; MM: UFF-Kraftfeld)^[97]. Falls bei den Berechnungen eine Symmetrie festgelegt wurde, ist diese in den Tabellen angegeben.

Tabelle 4.7 Ergebnisse der DFT-Berechnungen an **21**, **22** und **24**.

In ₈ H ₈ ⁿ⁻ n Symmetrie	21a 0	21b 2	22a 0 c4	22b 2	22c 1	24a 0 c4	24b 2
d _{In-H} [pm]	176	182	177	182	179	178	186
d _{In-In} [pm]	a 310.0 b 297.2 c 307.4 d 326.3	305.5 306.9 287.1 363.2	e 311.2 f 307.2	295.0 315.3	301.3 310.6	291 - 325	302.4
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-210	+118	-220	-222	+154	-76
ΔE _{HOMO-LUMO} [eV]	1.09	2.01	0.15	1.97	0.19	1.19	1.14

Für X = H, SiH₃ ist im neutralen In₈X₈-Cluster die dodekaedrische Struktur um rund 120 kJ/mol stabiler als das quadratische Antiprisma, für X = Cl nur um 56 kJ/mol. Für die dianionischen Cluster drehen sich die Verhältnisse um, allerdings beträgt der

Energieunterschied dann nur noch ca. 10 kJ/mol. Die alternative Struktur des Würfels ist im Vergleich am wenigsten stabil. Durch die Reduktion von den neutralen zu den jeweiligen dianionischen Clustern ist ein Energiegewinn von mehr als 200 kJ/mol (für X = H) bis über 500 kJ/mol (für X = Cl) festzustellen. Energieberechnungen der gesamten Cluster nach dem ONIOM-Modell liefern einen Energiegewinn durch Reduktion von **21** zu **22** von ca. 240 kJ/mol bzw. mehr als 290 kJ/mol je nachdem ob die Siliciumatome nach der MM-Methode oder der DFT-Methode berechnet werden (Tabelle 4.8 und Tabelle 4.9).

Tabelle 4.8 Ergebnisse der ONIOM-Berechnungen (HIGH Level: B3LYP, SV(P); LOW-Level: MM; UFF-Kraftfeld)^[97].

	HIGH Level nur In-Atome			HIGH Level In- und Si-Atome		
	InSiPh ₃	21	22	InSiPh ₃	21	22
d _{Si-C} [pm]	185.5	185.2	184.7	187.6	186.9	187.3
a _{C-Si-C} [°]	111.0	109.5	109.5	109.5	109.6	108.2
d _{In-Si} [pm]	262.2	254.4	258.6	279.7	262.6	265.9
d _{In-In} [pm]	a	---	299.5	---	305.1	293.7
	b	---	294.7	---	297.3	308.7
	c	---	302.6	---	300.4	---
	d	---	333.8	---	328.6	---
E [kJ mol ⁻¹]	---	791	1028	---	890	1183

Tabelle 4.9 Ergebnisse der ONIOM-Berechnungen (HIGH Level: BP86, SV(P); LOW-Level: MM; UFF)-Kraftfeld.

	HIGH Level nur In-Atome			HIGH Level In- und Si-Atome		
	InSiPh ₃	21	22	InSiPh ₃	21	22
d _{Si-C} [pm]	185.5	185.2	184.7	188.2	109.7	187.9
a _{C-Si-C} [°]	111.0	109.9	109.4	109.5	187.5	108.2
d _{In-Si} [pm]	262.6	254.9	259.0	279.3	261.9	265.3
d _{In-In} [pm]	a	---	297.8	---	303.5	293.2
	b	---	294.1	---	296.4	306.2
	c	---	299.5	---	297.0	---
	d	---	330.6	---	325.3	---
E [kJ mol ⁻¹]	---	979	1223	---	1069	1368

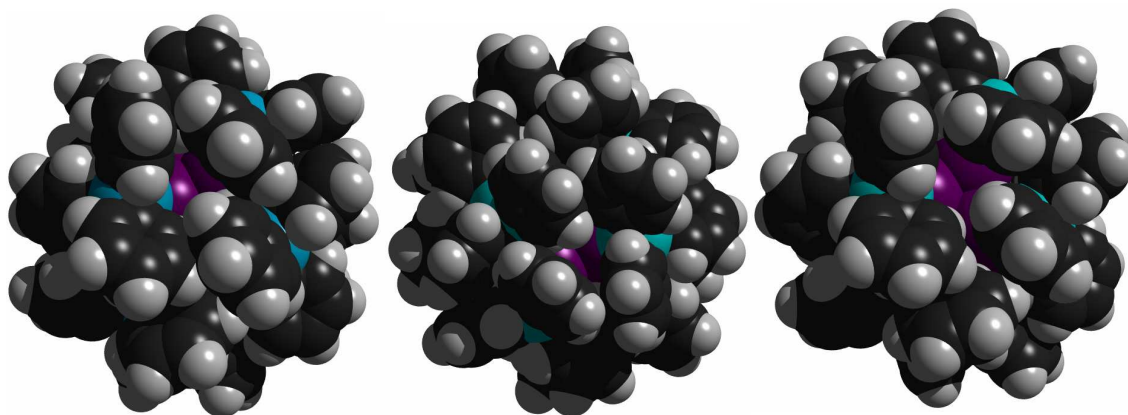


Abbildung 4.14

Vergleich der Clusterhülle von **21** mit den Clusterhüllen als Ergebnisse der ONIOM-Berechnungen. Links: HIGH-Level Indium- und Siliciumatome, Funktional B3LYP; Mitte HIGH-Level Indium- und Siliciumatome, Funktional BP86; Rechts: Molekülstruktur von **21** aus der Röntgenstrukturanalyse.

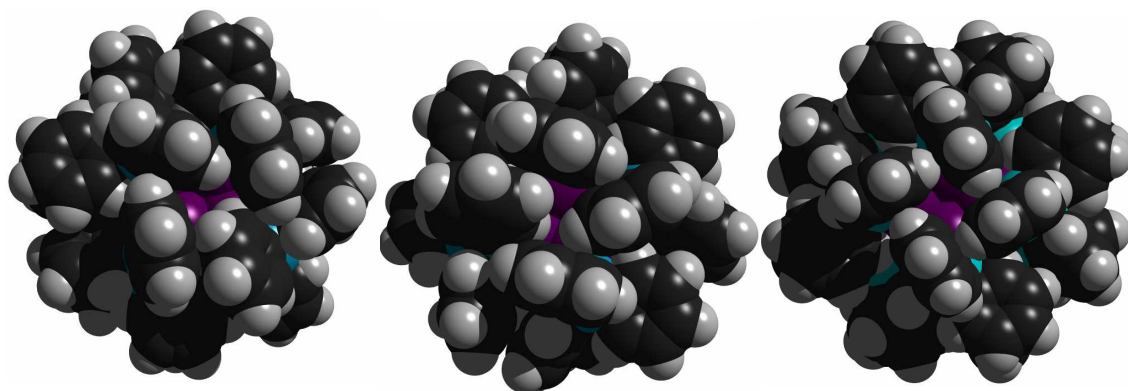


Abbildung 4.15

Vergleich der Clusterhülle von **22** mit den Clusterhüllen der Ergebnisse der ONIOM-Berechnungen. Links: HIGH-Level Indium- und Siliciumatome, Funktional B3LYP; Mitte HIGH-Level Indium- und Siliciumatome, Funktional BP86; Rechts: Molekülstruktur von **22** aus der Röntgenstrukturanalyse.

Für die leichteren Elementhomologen ist im neutralen Cluster ebenfalls die dodekaedrische Struktur deutlich begünstigt. Für $X = \text{SiH}_3$ fällt im Gegensatz zum Indium die Energiedifferenz zwischen den Strukturvarianten kleiner aus. In den dianionischen E_8X_8 -Clustern der dritten Hauptgruppe ist neben den Indiumclustern nur für Gallium und $X = \text{H}$ die quadratisch antiprismatische Struktur energetisch günstiger als die dodekaedrische. Da mit **23** für Gallium ein organylsubstituierter dianionischer Cluster mit quadratisch antiprismatischer Struktur bekannt ist, wurde hier auch für $X = \text{CH}_3$ die Energien berechnet. Die Ergebnisse stimmen mit dem Experiment überein, für

$X = \text{CH}_3$ ist das quadratische Antiprisma gegenüber dem Dodekaeder um 10 kJ/mol begünstigt.

Um eine qualitative Aussage bezüglich der Minimumstruktur machen zu können wurden für $X = \text{H}$ auch die Molekülschwingungen berechnet. Während für alle untersuchten Elemente das Dodekaeder die Minimumstruktur der neutralen Cluster E_8H_8 darstellt, ist die Minimumstruktur der dianionischen Cluster für Aluminium und Bor wie für neun Gerüstelektronenpaare, also *closo*-Cluster erwartet ebenfalls das Dodekaeder für Indium und Gallium aber das quadratische Antiprisma.

Bei der Reduktion des dodekaedrischen Clusters von **21a** zu **21b** kann eine deutliche Veränderung der Indium-Indium-Abstände festgestellt werden (Tabelle 4.7): die Abstände b und d werden länger während die Abstände a und c schrumpfen. Auch bei den leichteren Homologen des Indiums verändern sich die Metall-Metall-Abstände entsprechend. Bei Gallium- und Indiumclustern ändern sich die Abstände c und d um mehr als 10 pm, die Veränderung in den Abständen a und b bleibt deutlich geringer. Bei den Homologen Bor und Aluminium überwiegt der Wandel in den Abständen a und b , die Abstände c und d verändern sich nur geringfügig. Für d ist statt einer Zunahme sogar eine Abnahme feststellbar. Wird der quadratisch antiprismatische Cluster **22a** zu **22b** reduziert, werden die Indium-Indium-Abstände e in den quadratischen Flächen kürzer als die der Dreiecksflächen. Dies stimmt mit den Strukturdaten von **22** überein. Diese Tendenz ist auch bei den entsprechenden Clustern des Galliums und etwas geringer des Aluminiums zu erkennen. Im Falle des Bors jedoch sind im neutralen Cluster die Bor-Bor-Abstände e nur geringfügig größer als die Abstände f , dies verstärkt sich jedoch durch Reduktion zum Dianion, so dass die Abstände in den Dreiecksflächen um 8 pm kürzer sind als in den quadratischen Flächen.

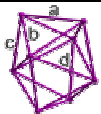
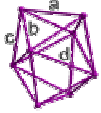

Zur Klärung der Frage, ob **22** einfach oder zweifach negativ geladen ist, wurden für die Struktur des quadratischen Antiprismas auch die monoanionischen Cluster $\text{In}_8\text{H}_8^{1-}$ **22c** und $\text{In}_8\text{H}_9^{1-}$, im letzteren überkappt ein Proton eine quadratische Fläche bzw. eine Dreiecksfläche, mittels DFT-Rechnungen untersucht (Tabelle 4.7). Ein Vergleich der Indium-Indium-Abstände in **22** mit **22b** und **22c** schließt die monoanionische Form für **22** aus. Wird eine quadratische Fläche oder Dreiecksfläche von einem Proton überkappt, so resultiert daraus eine deutliche Dehnung der Indium-Indium-Abstände in der jeweiligen Fläche, die nicht im Einklang stehen mit den Abständen in **22**, so dass

auch dieser Fall auszuschließen ist.

In Tabelle 4.10 werden für **21a**, **21b**, **22b** und den analogen Verbindungen der leichteren Homologen die nach der Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse berechneten SEN dargestellt. Für **21a** wurden 2c-SEN von 1.27 bis 0.94 berechnet, die den kurzen *b* und langen Abständen *d* zugeordnet sind. Für die acht Dreiecksflächen, die nicht an *a* grenzen, wurden höhere 3c-SEN von 0.36 berechnet. Diese entsprechen den nach Lipscomb erwarteten acht 3c2e-Bindungen (siehe S. 17 und S. 62). In **22b** sind die 2c-SEN auf den Kanten der Quadrate (1.41) deutlich höher als die der Dreiecke (1.14). Auf den Dreiecksflächen sind die 3c-SEN höher (0.38), dies weist darauf hin, dass die delokalisierte Bindung bevorzugt dort zu finden ist. Auf den quadratischen Flächen wurden 4c-SEN von 0.14 berechnet.

Für Gallium erhält man vergleichbare Ergebnisse. Für Aluminium und Bor sind in den **21a** entsprechenden Verbindungen für die Kanten *d* höhere SEN zu finden als für die Kanten *c*, die Bindungsabstände sind aber länger. Während für Aluminium die 2c-SEN im **22b**-Analogon sich kaum unterscheiden sind für Bor die 2c-SEN auf den Kanten der Quadrate deutlich niedriger entsprechend den längeren Bindungsabständen. Auffällig für die Borverbindungen ist, dass die 2c- und 3c-SEN bei der Zweielektronen-Reduktion des **21a** entsprechenden Borclusters auf zum Teil mehr als das Doppelte anwachsen.

Tabelle 4.10 Shared Electron Numbers (SEN) aus der Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse.

E_8H_8		In	Ga	Al	B	
2c-SEN		a	1.01	1.28	1.22	1.11
		b	1.27	1.41	1.33	1.07
		c	1.05	1.15	1.13	0.99
		d	0.94	1.03	1.19	1.07
3c-SEN	8 Flächen	0.36	0.43	0.43	0.14	
	4 Flächen	0.33	0.49	0.38	0.37	
$E_8H_8^{2-}$		In	Ga	Al	B	
2c-SEN		a	1.29	1.40	1.78	2.42
		b	1.23	1.28	1.29	1.74
		c	1.54	1.66	1.50	1.90
		d	0.62	0.78	1.21	1.58
3c-SEN	8 Flächen	0.29	0.36	0.44	0.81	
	4 Flächen	0.45	0.48	0.43	0.87	
$E_8H_8^{2-}$		In	Ga	Al	B	
2c-SEN		a	1.41	1.50	1.49	1.76
		b	1.14	1.20	1.43	2.14
3c-SEN		0.41	0.44	0.52	1.01	
4c-SEN		0.14	0.12	0.14	0.66	

5 Diterbutylmethylidenaminoverbindung des Indiums

5.1 Einleitung

In der Clusterchemie des Galliums und Aluminium wurde das Reagenz Hexamethyldisilazanidolithium $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ erfolgreich zur Synthese eingesetzt. Durch Umsetzung mit den entsprechenden Metall(I)halogeniden gelang die Darstellung und strukturanalytische Charakterisierung der Cluster $[\text{Al}_7\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]^{-[98]}$, $[\text{Al}_{12}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_8]^{-[99]}$, $[\text{Al}_{14}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6\text{I}_6\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]^{-[100]}$ (Abbildung 5.1).

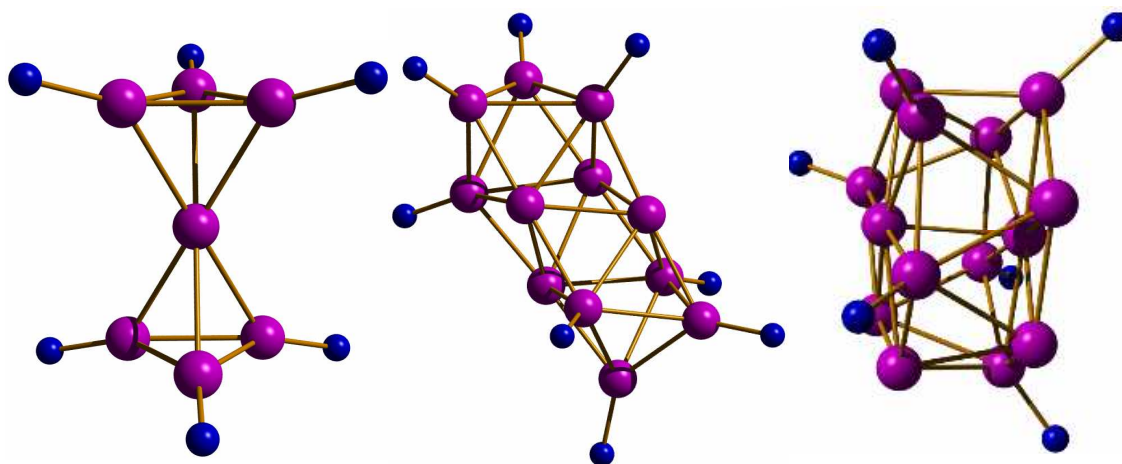


Abbildung 5.1

Metalloide Aluminiumcluster mit 7, 12 und 14 Aluminiumatomen.

Mit der Darstellung von $[\text{Al}_{69}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{18}]^{3- [101]}$, $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2- [102]}$ (Abbildung 5.2) wurden die bislang größten Aluminiumcluster mit 69 und 77 Clusteratomen charakterisiert. Diese Cluster sind zwiebelartig aufgebaut. Zur Verdeutlichung des strukturellen Aufbaus wurden die Aluminiumatome der unterschiedlichen Schalen verschiedenfarbig dargestellt. Im Zentrum befindet sich jeweils ein Aluminiumatom, das von den 12 Aluminiumatomen der innersten Schale verzerrt ikosaedrisch umgeben ist.

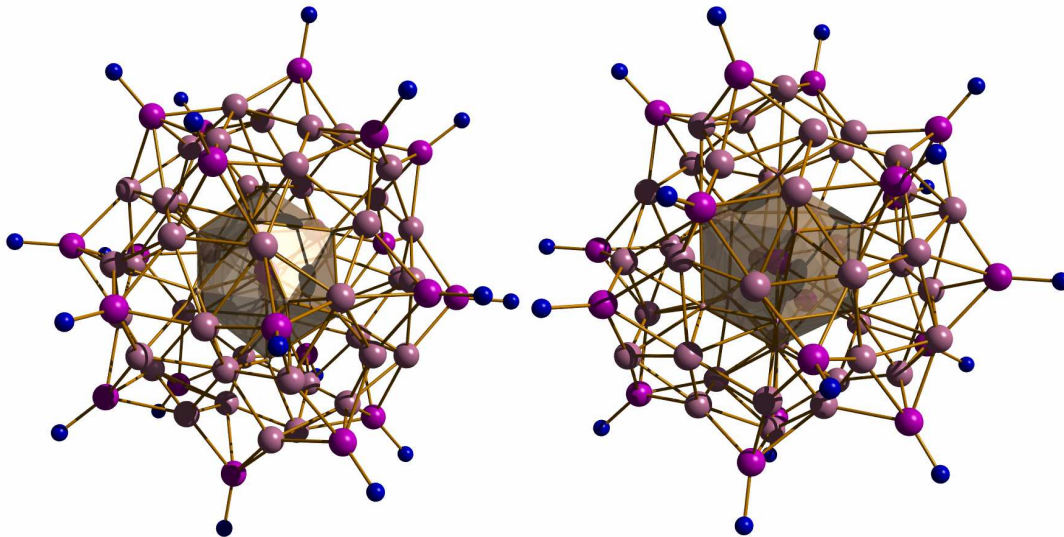


Abbildung 5.2

Schalenartig aufgebaute metalloide Aluminiumcluster mit 69 und 77 Aluminiumatomen.

Die Clusterverbindungen $[\text{Ga}_{22}\text{Br}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}\text{Br}_{10}]^{2-[\text{103}]}$, $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-[\text{104}]}$ (Abbildung 5.3) sind Beispiele für Galliumcluster mit 22 Clusteratomen, die in der Clusterchemie des Galliums bislang am zahlreichsten vertreten sind. Sie zeichnen sich durch eine große Variationsbreite in der strukturellen Anordnung aus, trotz gleicher Anzahl der Clusteratome.

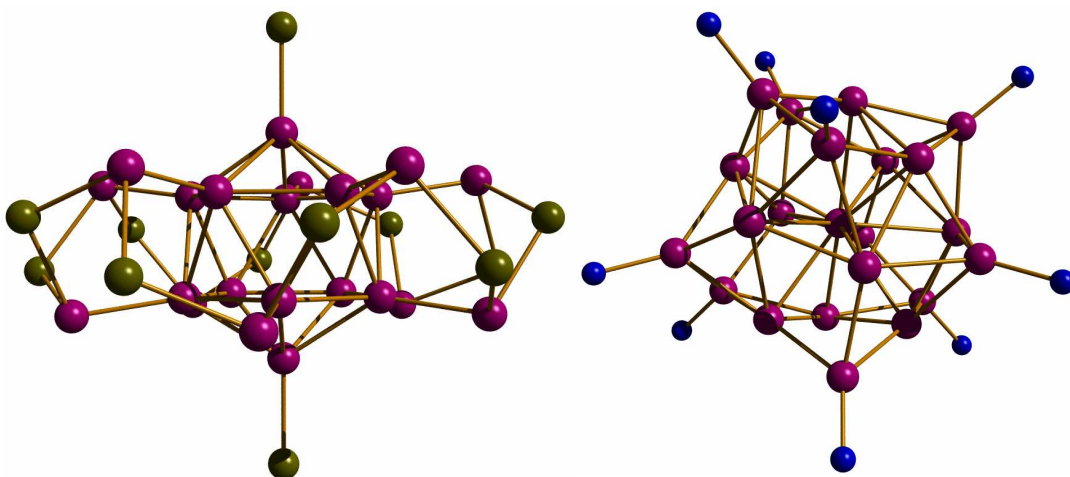


Abbildung 5.3

Zwei metalloide Ga_{22} -Cluster mit unterschiedlichen Clustergerüst.

$[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{4-[\text{105}]}$ (Abbildung 5.4) ist schließlich der größte bislang charakterisierte Galliumcluster. Dieser Cluster lässt interessante elektrische Eigenschaften erwarten.

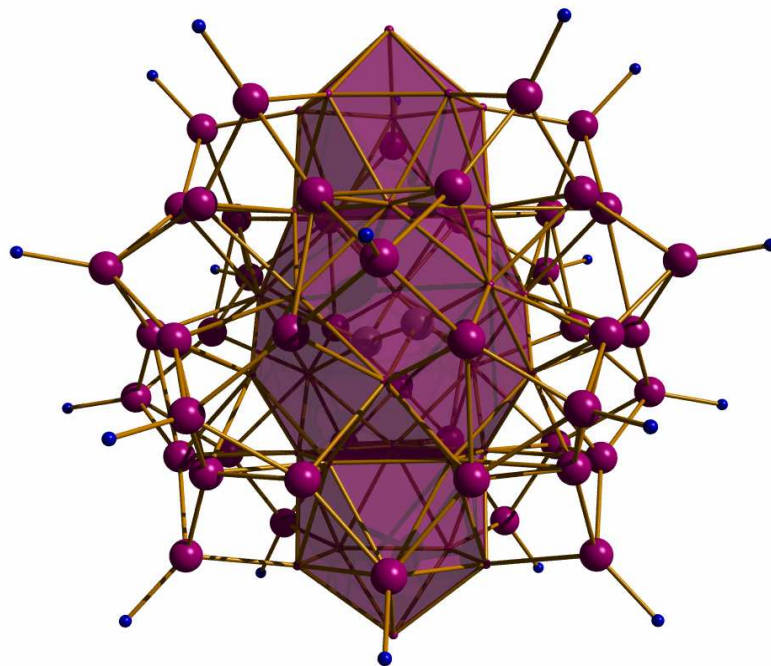


Abbildung 5.4

$[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{4-}$ der bislang größte strukturell charakterisierte Galliumcluster.

In Metallclustern, in denen die überwiegende Anzahl der Metallatome nackt, also ohne Liganden sind, herrschen im Clusterkern eher metallische Bindungsanteile vor. Für den Clustertyp E_nR_m ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}; n > m$) mit mehr Metall-Metall- als Metall-Ligand-Kontakten wurde daher die Bezeichnung „metalloid“^[106] vorgeschlagen. Die strukturellen Anordnungen im Kern des Clusters gleichen oft Strukturelementen aus Elementmodifikationen. So deckt sich z.B. das Clustergerüst des $[\text{Al}_{12}\text{R}_8]^-$ Anions mit einem entsprechenden Ausschnitt aus der kubisch-dichtesten Packung des ccp-Aluminiums (Abbildung 5.5). Metalloide Cluster werden als Intermediate auf dem Weg der Metallbildung^[104] betrachtet.

Nun sollte überprüft werden, ob durch Umsetzung von InCp^* mit LiNC^tBu_2 auch metalloide Indiumcluster zugänglich sind.

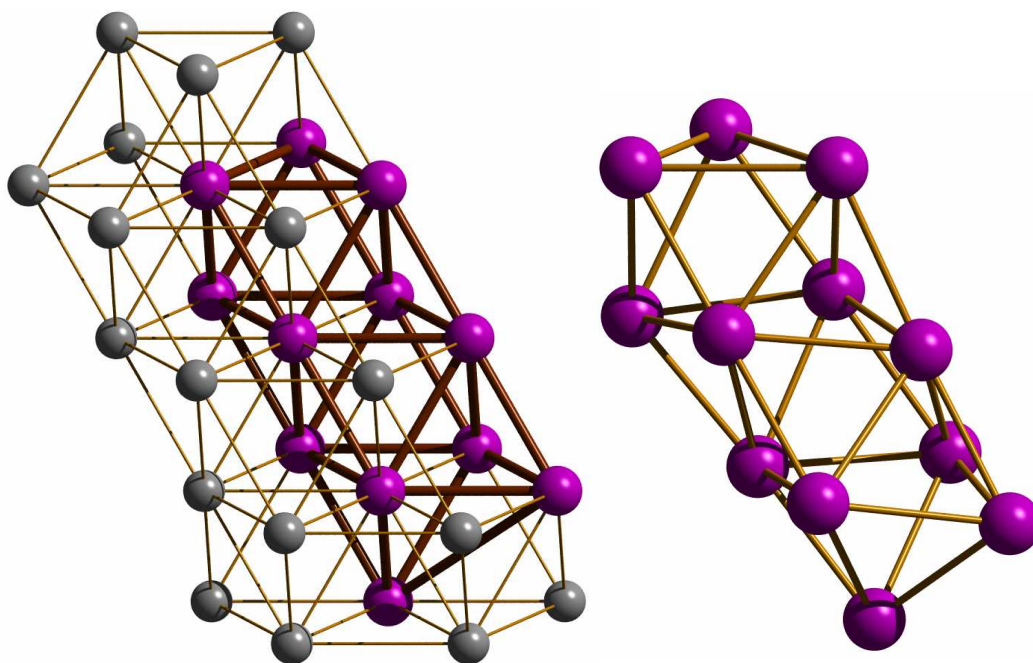
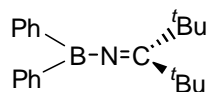


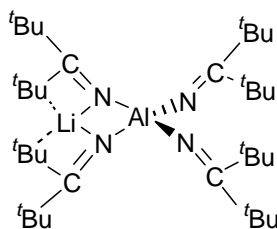
Abbildung 5.5

Links: Ausschnitt aus der Kugelpackung des ccp-Aluminiums, die dem Al_{12} -Clustergerüst entsprechenden Aluminiumatome sind farblich hervorgehoben; Rechts: Al_{12} -Clustergerüst des Anions $[\text{Al}_{12}\text{R}_8]^-$.

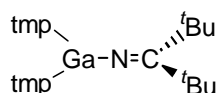
Verbindungen mit einem *Ditert*butylmethylidenamino-Substituent (im Folgenden wird der Einfachheit halber für *Ditert*butylmethylidenamino die Bezeichnung Imino verwendet) sind auf Grund der Frage nach π -Bindungsanteilen interessant. Am besten untersucht sind solche π -Bindungen in Bor-Stickstoff-Verbindungen wie z.B. dem Benzolanalogon Borazin. Bisher sind nur Iminoindane mit μ_2 -überbrückendem Imino-Substituenten strukturell charakterisiert worden. Zur besseren Untersuchung der π -Bindungsanteile der Indium-Stickstoff-Bindung soll ein terminal substituiertes Iminoindan synthetisiert werden. Um Vergleiche mit analogen Verbindungen der niederen Homologen des Indiums anstellen zu können, wird zur Synthese *Di-tert*-butylmethylidenaminolithium eingesetzt, da von allen niederen Homologen des Indiums Verbindungen mit diesem Imino-Substituenten in terminaler Position bekannt sind: $\text{Ph}_2\text{BNC}^t\text{Bu}_2$ ^[107] **25**, $\text{LiAl}(\text{NC}^t\text{Bu}_2)_4$ ^[108] **26**, $\text{tmp}_2\text{GaNC}^t\text{Bu}_2$ (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) **27** und $\mu\text{-O}^t\text{Bu-}\mu(\text{NC}^t\text{Bu}_2)(\text{ClGaNC}^t\text{Bu}_2)_2$ **28**^[109].



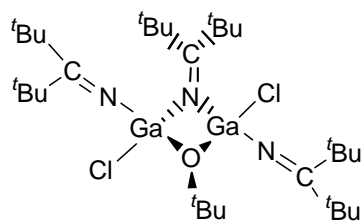
25



26



27

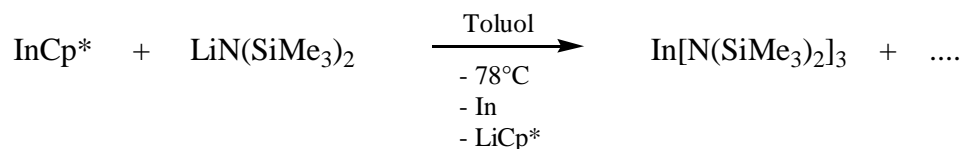


28

5.2 Reaktion und Ergebnisse

Wird InCp* bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Hexamethyldisilazanidolithium umgesetzt, färbt sich das Reaktionsgemisch sofort tiefschwarz. Nach Aufarbeitung sind die Pentan- Toluol- und THF-Fractionen alle dunkelbraun gefärbt. Es konnten aus der Pentanfraktion aber nur farblose Kristalle des trivalenten Monoindans Tris(hexamethyldisilazano)indium, $\text{In}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^[110] isoliert werden (Gleichung 5.1). Dieses kann auch direkt aus der Umsetzung von InCl_3 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ gewonnen werden kann. Die tiefdunkelbraun gefärbten Lösungen weisen auf die Entstehung höherer Cluster hin.

Gleichung 5.1

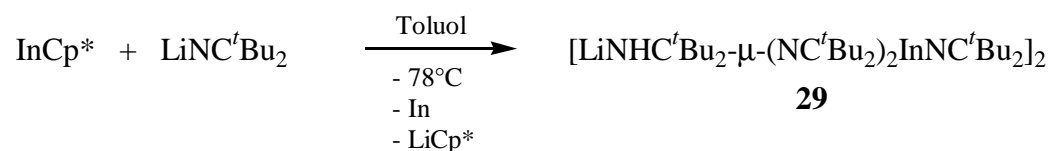


Berücksichtigt man die durch die parallel ablaufenden Disproportionierungsreaktionen schwindende Menge an monovalentem Indium und die geringe Ausbeute bei der Synthese der In_8 -Cluster (siehe S. 115) liegt die Vermutung nahe, dass zur Isolierung metalloider Indiumcluster ein deutlich größerer Ansatz gewählt werden muss.

Die Umsetzung von InCp* mit Di-*tert*-butylmethylidenaminolithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt

zur Bildung des iminosubstituierten Diindans $[\text{LiNHC}^t\text{Bu}_2-\mu-(\text{NC}^t\text{Bu}_2)_2\text{InNC}^t\text{Bu}_2]_2$ **29** (Gleichung 5.2), das in der orangefarbenen Pentanfraktion bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser Kristalle anfällt.

Gleichung 5.2



5.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die Ausbeute von **29** war sehr gering, daher konnte nur ein Massenspektrum aufgenommen werden. Der Molekülpeak bei $m/z = 1366$ kann nicht beobachtet werden. Der höchste Peak im Massenspektrum ist das Monomer der protonierten Verbindung **29** bei $m/z = 684$. Der bevorzugte Weg im massenspektroskopischen Abbau ist durch Abspaltung von Iminogruppen und dem gleichzeitigen Protonieren der Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung gekennzeichnet. Belegen lässt sich dieser Zefallsweg durch das Vorhandensein der Peaks bei $m/z = 362$ ($[\text{LiN}(\text{NHC}^t\text{Bu}_2)(\text{NHCH}^t\text{Bu}_2)\text{In}]^+$, 21.3 %), 207 ($[\text{Li}(\text{NHCH}^t\text{Bu})\text{In}]^+$, 26.7 %) bzw. 355 ($[\text{N}(\text{NHC}^t\text{Bu}_2)(\text{NHCH}^t\text{Bu}_2)\text{In}]^+$, 6.8 %) und 257 ($[(\text{NHCH}^t\text{Bu}_2)\text{In}]^+$, 10.3 %). Weitere Fragmente sind ($[\text{Bu}_2\text{CNHNC}^t\text{Bu}_2]^+$, 16.7 %) und $[\text{BuO}]^+$ welches den Basispeak darstellt.

5.4 Kristallstrukturanalyse von **29**

Das Diindanat **29** (Abbildung 5.6) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die Moleküle sind in einer verzerrt kubisch innenzentrierten Packung angeordnet (Abbildung 5.7). Die zentrale Struktureinheit von **29** besteht aus einer In_2 -Hantel, wobei jedes Indiumatom drei NC^tBu_2 -Substituenten trägt. Je zwei davon koordinieren an zwei Lithiumionen, so dass zwei InN_2Li -Vierringe entstehen, die je zwei μ_2 -überbrückenden Iminogruppen enthalten. Zwischen den beiden Indiumatomen befindet sich ein Inversionszentrum. An die Lithiumatome koordiniert zusätzlich je eine NHC^tBu_2 -Gruppe, so dass die Lithiumatome dreifach

koordiniert sind. Die Winkelsumme am Lithiumatom beträgt 337.2° , diese hohe Abweichung von der Planarität resultiert aus der zusätzlichen Koordination von vier Wasserstoffatomen der *Tert*butylgruppen, deren agostischer Bindungsabstand $d_{\text{Li-H}} = 227(2) - 263(2)$ pm bzw. $d_{\text{Li-C}} = 276(3) - 282(2)$ pm beträgt. Typischerweise liegen agostische Lithium-Kohlenstoff-Abstände bei $236.8 - 282.3$ pm^[111-113].

Jedes Indiumatom ist von drei Stickstoffatomen und einem Indiumatom koordiniert, die formale Oxidationsstufe der Indiumatome ist +2. Die Koordinationstetraeder an den Indiumatomen sind stark verzerrt, die N-In-N-Bindungswinkel liegen bei $85.7(3)^\circ$ zwischen den Stickstoffbrücken und $99.9(3)^\circ$ bzw. $98.2(3)^\circ$ zur Iminogruppe während die In-In-N-Bindungswinkel $136.0(2)^\circ$ (Iminogruppe) und $112.6(2)^\circ$ (Stickstoffbrücken) betragen.

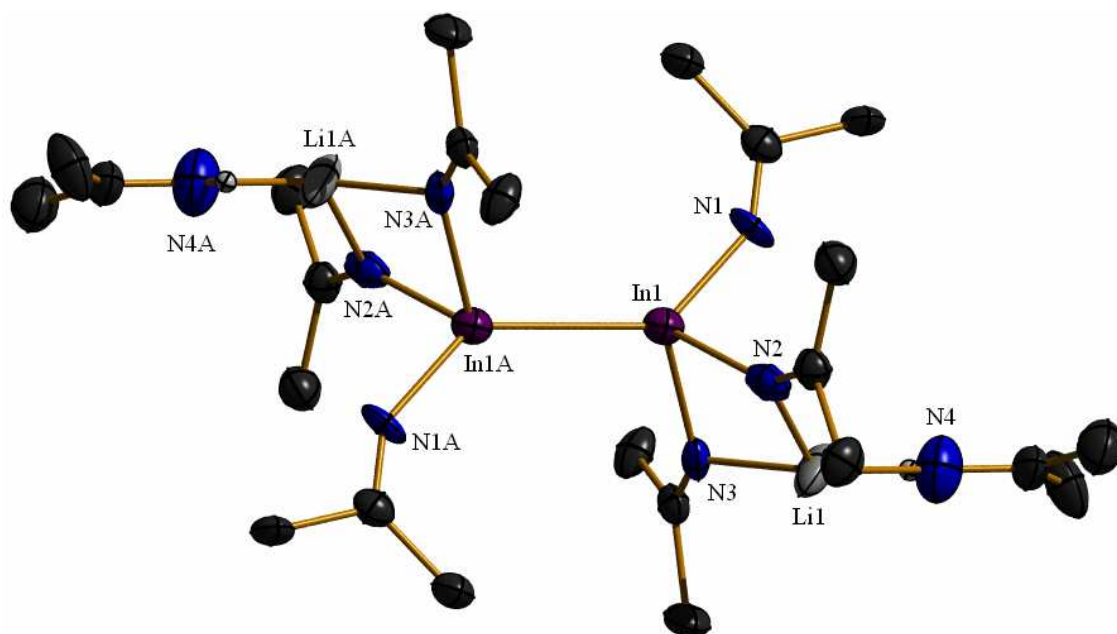


Abbildung 5.6

Molekülansicht von **29**. Die Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Thermische Schwingungsellipsoide 50%. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$]: In(1)-In(1A) 281.2(2), In(1)-N(1) 208.3(8), In(1)-N(2) 215.0(8), In(1)-N(3) 221.6(8), Li(1)-N(2) 200.3(18), Li(1)-N(3) 198.8(19), Li(1)-N(4) 217.5(22), In(1A)-In(1)-N(1) 136.0(2), In(1A)-In(1)-N(2) 112.6(2), In(1A)-In(1)-N(3) 112.6(2), N(1)-In(1)-N(2) 99.9(3), N(1)-In(1)-N(3) 98.2(3), N(2)-In(1)-N(3) 85.7(3), In(1)-N(1)-C(1) 147.8(7), In(1)-N(2)-Li(1) 87.0(6), In(1)-N(3)-Li(1) 85.6(6), Li(1)-N(4)-C(28) 156.5(9), N(2)-Li(1)-N(3) 96.2(7).

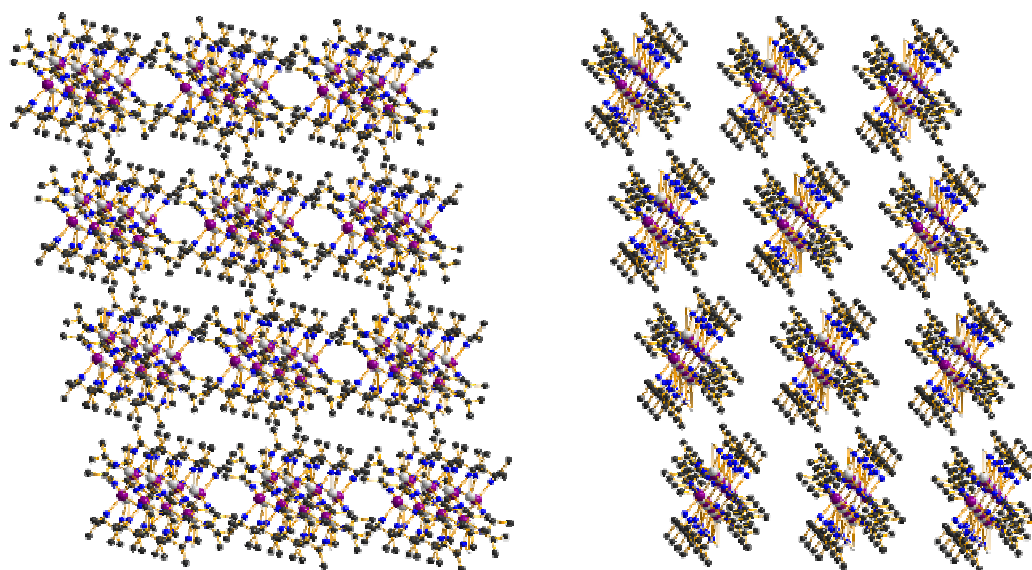
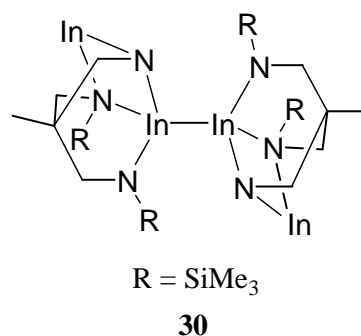
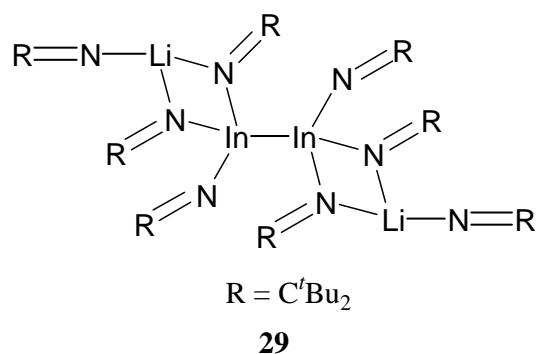
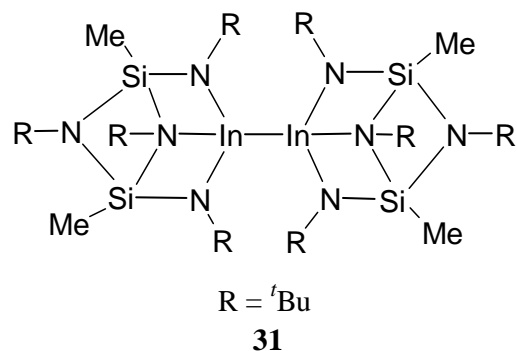


Abbildung 5.7

Die Packung der Moleküle von **29** im Kristall als Stereobild.

Der Indium-Indium-Abstand beträgt 281.2(2) pm. Er weicht damit kaum vom Indium-Indium-Abstand im Indiumamid $[\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3\text{In}_2]_2$ **30** ($d_{\text{In-In}} = 280.7(1)$ pm)^[114] ab. **30** kann als gemischtes Indium(I,II)amid aufgefasst werden. Während im dimeren Indiumamid $[\mu\text{-(N}^t\text{Bu)}(\text{SiMe})_2\text{-}\mu\text{-(N}^t\text{Bu)}_2\text{-}\mu_3\text{-N}^t\text{BuIn}]_2$ **31**^[115] der Indium-Indium-Abstand mit 276.8(1) pm kleiner als in **29** ist, ist er im Alkenanalogon mit formal monovalentem Indium $[\text{In}(\text{N-ArylCMe})_2\text{CH}]_2$ (Aryl = 2,4,6-Me₃C₆H₂)^[116] deutlich länger ($d_{\text{In-In}} = 319.67(4)$ pm). Diindane R_4In_2 (R = CH(SiMe₃)₂, Si(SiMe₃)₃, Si^tBu₃, Si^tBu₂Ph)^[62, 91, 92] zeigen im Vergleich mit **29** längere Indium-Indium-Abstände von 282.8 – 293.8 pm, nur für R = 2,4,6-ⁱPr₃C₆H₂ findet man einen kürzeren Indium-Indium-Abstand ($d_{\text{In-In}} = 277.5$ pm)^[117].





Die Verbindung **30** ist **29** strukturell sehr ähnlich (Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9). Auch hier sind zwei M_2N_2 -Vierringe über eine Indium-Indium-Bindung verknüpft. Die Vierringe enthalten allerdings statt einem Lithiumatom ein weiteres Indiumatom. In beiden Indium-Verbindungen sind die M_2N_2 -Vierringe entlang der Diagonalen gefaltet („butterfly“) mit einem M-N-N-M-Torsionswinkel von 138.2(3) für **30** und 155(1) für **29**. In **29** neigen sich die M_2N_2 -Vierringe längs der Indium-Indium-Bindungsachse, der In-In-Li-Bindungswinkel beträgt 133.1(3)°. Die Lithiumatome sind von der Ligandenhülle fast ganz verdeckt. In **30** hingegen ragen aus sterischen Gründen durch die tetraedrische Koordination an den Stickstoffatomen die M_2N_2 -Vierringe fast senkrecht zur zentralen Indium-Indium-Bindungsachse. Die endständigen Indiumatome in **30** nehmen so eine exponierte Position ein und liegen weitgehend außerhalb der Ligandenhülle.

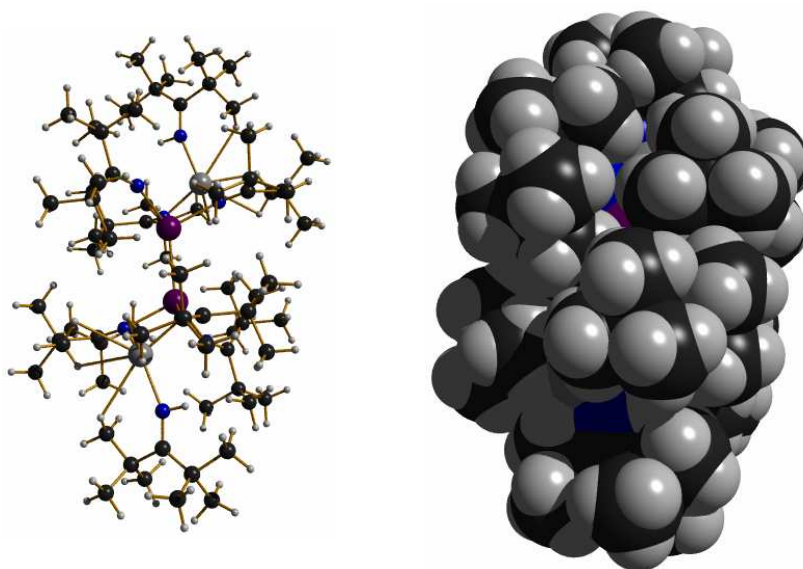


Abbildung 5.8

Molekülansicht von **29** mit Kugelmodell.

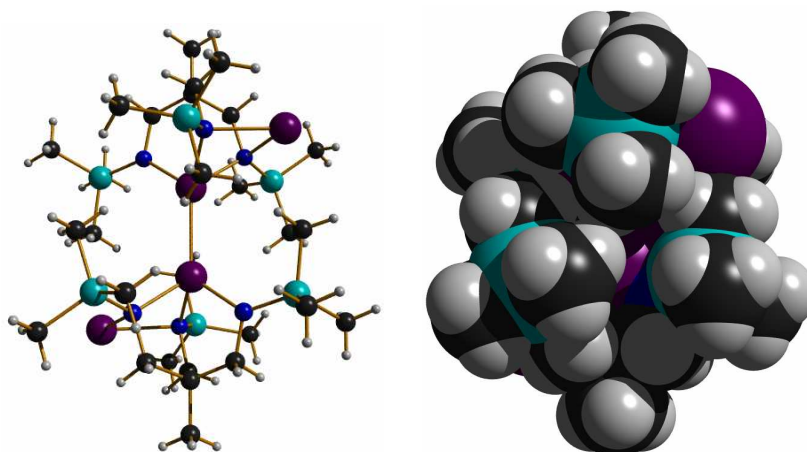


Abbildung 5.9

Molekülansicht von **30** mit Kugelmodell.

Die Indium-Stickstoff-Bindungslängen in **30** und **29** sind ähnlich. In beiden Fällen sind die Bindungen zu den beiden Stickstoffatomen in den Vierringen um ca. 10 pm länger und damit vergleichbar mit den Indium-Stickstoff-Bindungslängen in $[\text{Me}_2\text{InNCMe}_2]_2$ ($d_{\text{In-N}} = 219.4(4)$)^[118]. Der M_2N_2 -Vierring in $[\text{Me}_2\text{InNCMe}_2]_2$ ist planar, in den Galliumverbindungen $[\text{GaBr}_2\text{NC}^t\text{Bu}_2]_2$ und $[\text{GaI}_4][\text{Li}_2\text{Ga}(\text{NC}^t\text{Bu}_2)_4 \cdot t\text{BuCN}]$ ^[119] weisen die M_2N_2 -Vierringe ebenfalls die butterfly-Form auf, die allerdings flacher ausfällt (M-N-N-M-Torsionswinkel = 161.3° bzw. $172.7(18)^\circ$ und $162.8(17)^\circ$) als in **29**.

Ein möglicher π -Bindungsanteil in Indium-Stickstoff-Bindungen wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Zum Vergleich wurden die bisher strukturell charakterisierten Indiumthiocyanatkomplexe $[\text{AsPh}_4][\text{In}(\text{NCS})_6]$ ^[120], $[\text{tBu}_4\text{N}]_3[\text{In}(\text{NCS})_6]$ ^[121], $[\text{In}(\text{NCS})(\text{OPPh}_3)\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$, $[\text{In}(\text{NCS})(4\text{-picoline})\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$, $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{In}(\text{NCS})_2\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$ ^[122], $[\text{K}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_5][\text{In}(\text{NCS})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$ und $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{In}(\text{NCS})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ^[123], die Verbindung **30** und die Verbindungen der niederen Homologen des Indiums mit terminalen Iminogruppen **25** bis **28** herangezogen (Tabelle 5.1). In der Literatur zu den Isocyanatkomplexen wird ein möglicher π -Bindungsanteil meist nicht angesprochen, Einstein et. al. erwarten auf Grund der unwesentlichen Abweichung von der Linearität in der NCS-Gruppe keinen π -Bindungsanteil in der Indium-Stickstoff-Bindung. Tatsächlich variieren die Bindungswinkel am Stickstoff sehr stark von $177.6(6)$ bis $153.7(8)$, sofern mehrere Isocyanatliganden vorhanden sind auch innerhalb eines Komplexes (Differenzen von $8 - 18^\circ$). Diese starke Varianz lässt keinen Zusammenhang zwischen Bindungswinkel und

Bindungslänge erkennen, für Thiocyanatkomplexe kann kein π -Bindungsanteil bestätigt werden.

Tabelle 5.1 Verbindungen mit terminalen Indium-Stickstoff-Bindungen. (*) Es handelt sich bei **30** zwar nicht um eine Iminoverbindung, da die Bindungslängen aber denen in **29** gleichen, wurden die Daten auch in der Tabelle erfasst.

Verbindung	Nr	E-N-C-Winkel [°]	d _{E-N} [pm]	d _{E-N} [pm] überbrückender N-Atome
[AsPh ₄][In(NCS) ₆]		162(2) 166(2) 153(2) 171(1) 171(2) 167(1)	216(2) 212(2) 206(2) 216(1) 215(2) 212(2)	
[ⁿ Bu ₄ N] ₃ [In(NCS) ₆]		176.4(14) 167.6(14)	213.5(15) 223.4(16)	
[In(NCS)(OPPh ₃){Mo(CO) ₃ (C ₅ H ₅) ₂ }]		153.7(8)	221.8(8)	
[In(NCS)(4-picoline){Fe(CO) ₂ (C ₅ H ₅) ₂ }]		146.9(10) 154.1(11)	221.4(11) 224.2(12)	
[In(NCS) ₂ {Mo(CO) ₃ (C ₅ H ₅) ₂ }] ⁻		148.9(4)	219.9(4)	
[In(NCS) ₄ (C ₁₀ H ₈ N ₂)] ⁻		166.9(7) 177.6(6) 166.7(6) 171.6(6)	220.9(7) 214.0(6) 213.9(6) 216.1(6)	
[In(NCS) ₄ (C ₅ H ₅ N) ₂]		161.7(2) 154.0(2)	219.2(2) 217.5(2)	
Ph ₂ BNC ^t Bu ₂	25	178.2(4)	136.6(6)	
LiAl(NC ^t Bu ₂) ₄	26	167.2(10)	178(1)	187(1)
tmp ₂ GaNC ^t Bu ₂	27	166.1(2)	181.3(2)	
μ -O ^t Bu- μ (NC ^t Bu ₂)(ClGaNC ^t Bu ₂)	28	157.8(6) 152.3(5)	179.9(5) 181.5(4)	200.0(3)
[GaBr ₂ (NC ^t Bu ₂) ₂]				195(2)

			200.1(14)
$\text{GaI}_4(\text{NC}^t\text{Bu}_2)_4 \cdot ^t\text{BuCN}$			194(2) 195(2) 193.4(14) 195(2)
$[\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{-NSiMe}_3)_3\text{In}_2](^*)$ 30		208.0(4)	219.7(9) 222.1(5)
$[\text{LiNHC}^t\text{Bu}_2\text{-}\mu\text{-(NC}^t\text{Bu}_2)_2\text{InNC}^t\text{Bu}_2]$ 31	147.8(7)	208.3(8)	215.0(8) 221.6(8)

Prinzipiell wäre eine $p_\pi\text{-d}_\pi$ -Hinbindung vom Stickstoffatom zum vierfach koordinierten Indiumatom möglich. Dies würde zu einer Verkürzung der Indium-Stickstoff-Bindungslänge und einem linearen In-N-C-Bindungswinkel führen. Übereinstimmend ist der von der überbrückenden zur terminalen Iminogruppe um 10-20 pm abnehmende Bindungsabstand. Bis auf das Aminoboran **25** mit dreifach koordiniertem Boratom weichen die Bindungswinkel am terminalen Stickstoffatom allerdings um 13° bis über 30° von der Linearität ab. Wade et. al. finden darin die Bestätigung für die π -Bindungsanteile im Aminoboran. In der Literatur zu den Aminogallanen wird die Bindungsverkürzung aber durch die Abnahme der Koordinationszahl am terminalen Stickstoffatom erklärt. Ein fast linearer Bindungswinkel kann durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen verursacht werden. Da im Aminoindan **29** der Bindungswinkel am Stickstoffatom $147.8(7)^\circ$ noch stärker von der Linearität abweicht, ist das Vorhandensein einer $p_\pi\text{-d}_\pi$ -Bindung im Aminoindan widerlegt. Schließlich findet man in den Verbindungen ArENXyl ($\text{E} = \text{Ga, In}$; $\text{Ar} = 2,6\text{-Dip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ mit $\text{Dip} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Xyl} = 4,2,6\text{-}^t\text{BuMe}_2\text{C}_6\text{H}_2$)^[124] noch kürzere E-N-Bindungen ($d_{\text{Ga-N/In-N}} = 170.1(3)/192.8(3)$), dies geht allerdings einher mit einer Erniedrigung der Koordinationszahl am Metallatom auf zwei. Hier handelt es sich nicht um eine reine $p_\pi\text{-d}_\pi$ -Bindung, da auch das Metallatom ein Elektron zur π -Bindung beisteuern kann. Für diese Verbindungen wurde das Vorhandensein von π -Bindungsanteilen durch quantenchemische Berechnungen untermauert.

6 Reaktionen von Indiumtrifluormethansulfonat als mögliche Indium^I-Quelle

6.1 Einleitung

Indium(I)halogenide eignen sich auf Grund ihrer Neigung zur Disproportionierung (siehe S. 18) nicht zur Synthese silylsubstituierter Indiumcluster. InCp* dagegen ist zwar geeignet, doch sehr instabil und so muss InCp* stets frisch synthetisiert oder zumindest sublimiert eingesetzt werden. Mit Indiumtrifluormethansulfonat (Indiumtriflat)^[24] (Abbildung 6.1) beschrieben Macdonald et al. kürzlich ein stabiles Indium(I)-Salz, das auch in organischen Lösungsmitteln wie Toluol gut löslich (mehr als 100 mg/mL) ist. Es sollte somit besser zur Darstellung neuer Indiumcluster geeignet sein als Indium(I)halogenide, die in organischen Lösungsmitteln kaum löslich sind. Weiterhin erwartet Macdonald vom Indiumtriflat eine höhere Resistenz gegenüber Disproportionierungsreaktionen im Vergleich mit den Indium(I)halogeniden. Es gibt allerdings bisher noch keine Erfahrungen im Einsatz von monovalenten Triflaten in der Clusterchemie der dritten Hauptgruppe.

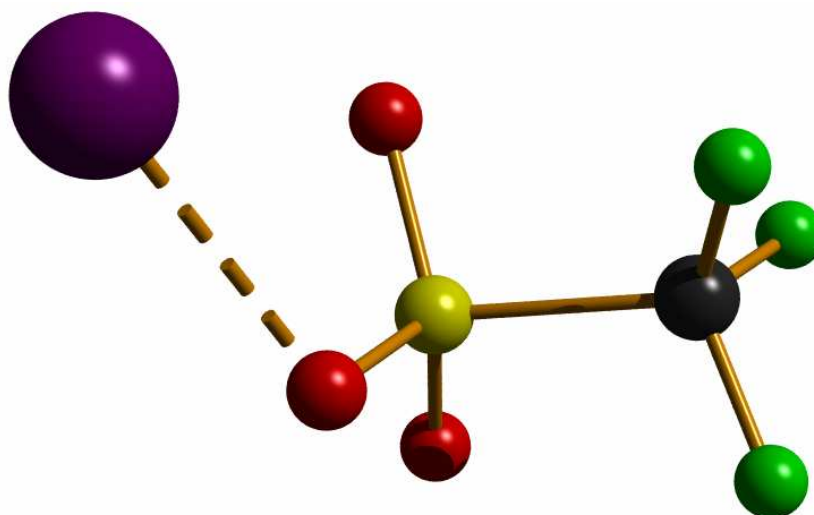


Abbildung 6.1

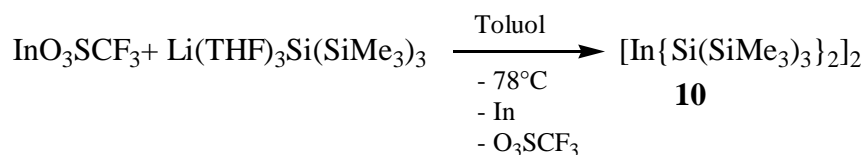
Ausschnitt aus der Ionenverbindung $\text{InOSO}_2\text{CF}_3$.

6.2 Reaktionen und Ergebnisse

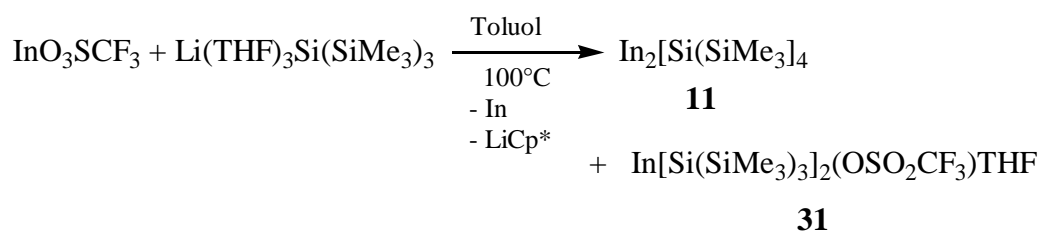
Indiumtrifluormethansulfonat kann direkt durch Metathese von Indium(I)chlorid und Trifluormethansulfonsäure dargestellt werden. Jedoch bleiben so Verunreinigungen von Indium(I)chlorid zurück, die bei der weiteren Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium zur Bildung von **2** führen. Um Verunreinigungen zu vermeiden wird das Indiumtriflat durch Umsetzung von InCp* mit Trifluormethansulfonsäure gewonnen.

Bei Verwendung von Indiumtriflat^[24] als Indium(I)-Quelle zur Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium kann bei Raumtemperatur (Gleichung 6.1) durch Digerieren mit Pentan eine rotbraune Lösung des Diindans **10** erhalten werden. Im Gegensatz zur Verwendung von InCp* als Indium(I)-Quelle (siehe S. 29) färbt sich das Reaktionsgemisch erst beim Erhitzen olivgrün. Die Grünfärbung weist wiederum auf die Bildung des Tetramers hin. Es konnte jedoch nur **32** in Form von farblosen Kristallen isoliert werden (Gleichung 6.2).

Gleichung 6.1

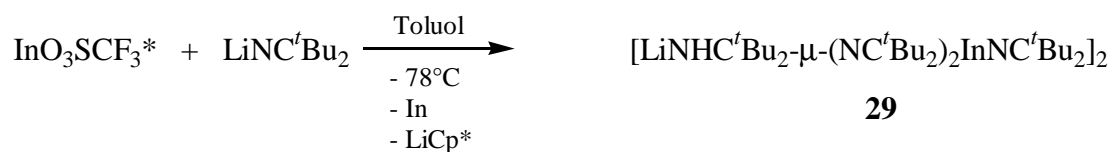


Gleichung 6.2



Auch Indiumtriflat reagiert mit N-Lithio-2,2,4,4-tetramethylpentan-3-imin zu **29** (Gleichung 6.3). Die Reaktionen von Indiumtriflat verlaufen im Wesentlichen analog zu den Umsetzungen mit InCp*.

Gleichung 6.3



Weitere neue Indiumverbindungen oder Clusterverbindungen konnten jedoch nicht isoliert werden. Die Bildung von **32** weist darauf hin, dass das Trifluormethansulfonsäureanion im Vergleich zum Pentamethylcyclopentadienylianion leichter koordiniert und somit das Indiumtriflat eine weniger gute Ausgangsverbindung zur Darstellung neuer Indiumcluster darstellt. Begründet ist dies im sterisch geringeren Anspruch des Methylrests und der stärkeren Indium-Sauerstoff-Bindung im Vergleich mit der η^5 -Bindung im InCp^* . Da InCp^* zur Synthese von Indiumtriflat benötigt wird, lohnt sich angesichts des zusätzlichen Verlustes an monovalenter Indiumverbindung durch die mehrschrittige Synthese der Umweg über das stabilere Indiumtriflat nicht.

6.3 Spektroskopische Charakterisierung

32 wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **32** zeigt die zwei Multipletts des THF-Moleküls ($\delta^1\text{H} = 3.69$ und 1.36) und ein intensives Signal für die Hypersilylgruppen bei niederen Frequenzen ($\delta^1\text{H} = 0.40$). Entsprechend der Anzahl der Wasserstoffatome im THF und in den Hypersilylgruppen beträgt das Integralverhältnis 2:2:27. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **32** findet man zwei Singulets für die Kohlenstoffatome des THF-Moleküls ($\delta^{13}\text{C} = 68.9$ und 25.4). Die Resonanz der Kohlenstoffatome der Hypersilylreste findet man bei niederen Frequenzen ($\delta^{13}\text{C} = 4.2$). Das erweiterte Multiplett der CF_3 -Gruppe ist zu schwach, um beobachtet zu werden und wird wohl von Lösungsmittelsignalen verdeckt. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist das Signal der SiMe_3 -Gruppen im Vergleich zum Edukt $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\delta^{29}\text{Si} = -5.2$)^[60] zu niederen Frequenzen verschoben ($\delta^{29}\text{Si} = -6.5$). Ein Signal für das zentrale Siliciumatom der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ Gruppe ist nicht zu beobachten.

6.4 Kristallstrukturanalyse von 32

Das Indiumtriflat **32** kristallisiert aus Pentan triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Das zentrale Indiumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert von zwei Siliciumatomen der Tris(trimethylsilyl)silylgruppen und je einem Sauerstoffatom einer Trifluormethansulfonatgruppe und eines THF-Moleküls (Abbildung 6.2). Zwischen dem F2-Atom der Triflatgruppe und dem H22B-Atom des THF-Moleküls bildet sich eine Wasserstoffbrücke ($d_{\text{F-H}} = 261.5(59)$). Die Moleküle von **32** sind so zu endlosen Ketten in Zellrichtung a verbunden (Abbildung 6.3). In Zellrichtung c bilden sich Schichten von parallelen Ketten. Diese Schichten sind so auf Lücke gestapelt, dass die H-Brücken zweier Ketten aus benachbarten Schichten einander zugewandt sind.

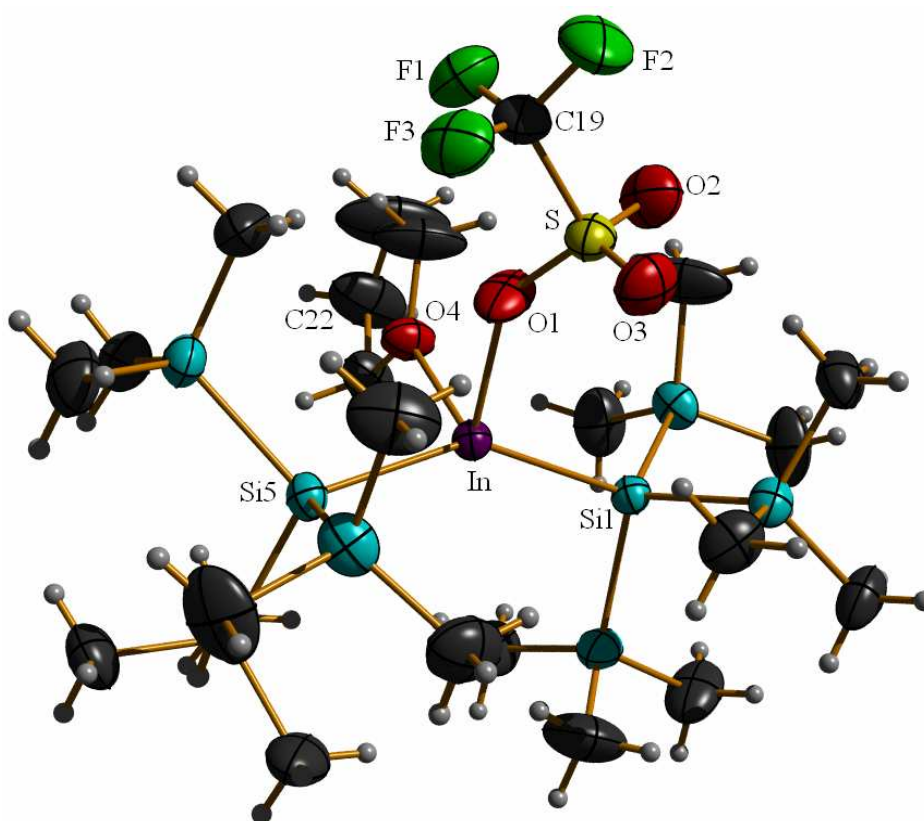


Abbildung 6.2

Molekülansicht von **32**. Die Wasserstoffatome sind nicht als thermische Ellipsoide dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide 50%. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: In-O(1) 225.5(3), In-O(4) 231.3(3), In-Si(1) 259.7(2), In-Si(5) 259.6(2), S O(1) 141.9(4), S-O(2) 141.9(4), S-O(3) 141.8(4), O(1)-In-O(4) 85.9(1), Si(5)-In-Si(1) 146.30(4).

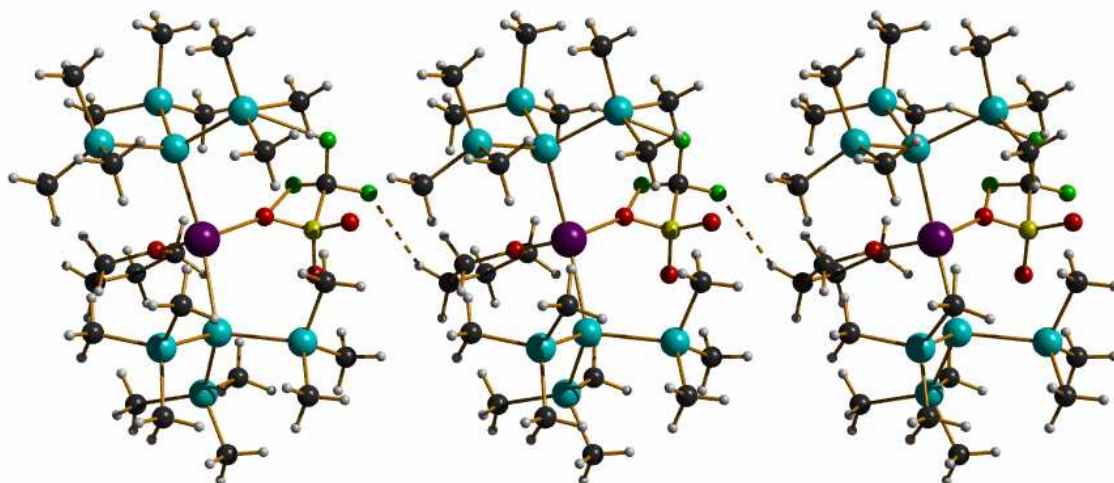


Abbildung 6.3

Ausschnitt der Molekülketten in **32**.

Die In-Si1 und In-Si5-Abstände [259.6(2) und 259.7(2) pm] sind mit den Indium-Silicium-Bindungslängen von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{InCl}_2\text{Li}(\text{THF})_2$ **2** und der Ringverbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiInSi}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ **3**^[20] vergleichbar. Im Diindan sind die Indium-Silicium-Bindungslängen im Schnitt um 6 pm länger. Durch die sterisch anspruchsvollen Silylgruppen ist das Koordinationtetraeder um das Indiumatom stark verzerrt, der Si5-In-Si1-Bindungswinkel beträgt $146.30(4)^\circ$ während der O1-In-O4-Bindungswinkel nur $85.87(13)^\circ$ groß ist. Das THF-Molekül steht senkrecht zur Si5-In-Si1-Ebene, dadurch ist dessen Raumanspruch im Vergleich zu den Hypersilylgruppen gering. Auch in **2** kann man beobachten, dass die Silylgruppen das Koordinationstetraeder verzerren, doch ist der Einfluss dort nicht so stark, der Si-In-Si-Bindungswinkel beträgt nur 139.9° . Der In-O1-Abstand beträgt 225.5(3) pm und ist damit etwas länger als in Verbindung **13**. Im Vergleich zu Indium(I)-triflat ist der Abstand sehr stark verkürzt, dort beträgt der Indium-Sauerstoff-Abstand im Schnitt 258.4 pm. Der In-O4-Abstand ist etwas länger und beläuft sich auf 231.3(3) pm. Dies ist zu erwarten, da es sich bei **32** um die Adduktbindung zu THF handelt. Die Schwefel-Sauerstoff-Abstände in **32** sind innerhalb der Standardabweichungen [141.8(4) bis 141.9(4) pm] gleich lang. Sie sind um 2 pm kürzer als im Indiumtriflat. Hier unterscheiden sich die Schwefel-Sauerstoff-Bindungen insofern, als dass die Schwefel-Sauerstoff-Bindungen zu Sauerstoffatomen, die auch an Indium koordinieren um 3 pm verlängert sind^[24]. Die Koordination an das Indiumatom hat offenbar aber kaum Einfluss auf die Schwefel-Sauerstoff-Bindung. Dies und der kurze Indium-Sauerstoff-Abstand deuten auf eine weitgehend ionische

Wechselwirkung hin. Vergleichbar sind die Verhältnisse in InOSO₂CF₃ [18]Krone-
6^[125]. Eine Formulierung von **32** als [R₂In(THF)]⁺[O₃SCF₃]⁻ wäre somit angebracht.

7 Quantenchemische Rechnungen an Clustern und Untersuchung auf Aromatizität

7.1 Einleitung

Clusterverbindungen des Bors werden weiterhin auch mit den Methoden der Theoretischen Chemie intensiv erforscht^[126, 127]. Mit wachsendem Interesse werden theoretische Konzepte und insbesondere quantenmechanische Methoden an nackten und substituierten Clusterverbindungen der höheren Homologen des Bors angewandt^[65, 128, 129]. Ein Schwerpunkt dieser Untersuchungen liegt auf der Frage nach einer dreidimensionalen Aromatizität in solchen Clusterverbindungen.

Nachdem August Kekulé 1866 für Benzol die Formelschreibweise eines Sechsecks mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen vorschlug^[130], wurde der Begriff der Aromatizität ein Jahrhundert lang zur Beschreibung planarer konjugierter π -Systeme verwendet. Nach und nach wurde das Konzept der Aromatizität erweitert. Heute werden auch dreidimensionale Systeme, denen delokalisierte Elektronen nachgewiesen werden können, als aromatisch bezeichnet^[131, 132]. So ist zum Beispiel [10]Annulen zwar nicht planar, doch liegt tatsächlich eine delokalisierte π -Bindung vor. Fullerene werden als aromatisch bezeichnet, da sie die magnetischen Eigenschaften der Aromaten wie z.B. eine außergewöhnlich hohe magnetische Suszeptibilität besitzen. Die chemisch-reaktiven Eigenschaften der Fullerene wie z.B. die bevorzugte Additionsreaktion jedoch gleichen denen der gewöhnlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe. 1978 führte Junichi Aihara den Begriff der dreidimensionalen Aromatizität für $[B_nH_n]^{2-}$ ein^[133].

Nach Paul von Ragué Schleyer ist die Fähigkeit einen diatropen Ringstrom zu erzeugen von allen aromatischen Eigenschaften diejenige, die am engsten mit cyclisch delokalisierten Elektronen, wodurch Aromate charakterisiert werden, verwandt ist. Aus der cyclischen Delokalisierung der Elektronen resultieren dann die typisch aromatischen Eigenschaften wie erhöhte Stabilität, gleiche Bindungslängen und besondere magnetische und chemische Eigenschaften. Die Auswirkung der Ringstromeffekte auf die chemische Verschiebung wird weithin als ein Kriterium für Aromatizität verwendet. NMR-Signale (z.B. 1H) von Kernen, die im oder direkt über dem Aromatenring

positioniert sind, werden Hochfeld verschoben. Sind die Nukleonen außerhalb der Ringebene lokalisiert, werden ihre NMR-Signale Tieffeld verschoben. Saunders et. al. stellten erstmals Messungen der chemischen Verschiebung an Fullerenen an und konnten nachweisen, dass dies auch für Cluster endohedral und exohedral gilt^[134]. Schleyer schlägt die Berechnung der Abschirmungskonstanten an ausgesuchten Stellen, an denen sich keine Kerne befinden, vor. Die kernunabhängigen Verschiebungen (englisch: Nucleus-Independent Chemical Shifts kurz NICS) werden relativ zum Vakuum angegeben. Negative NICS kennzeichnen Aromatizität, positive NICS Antiaromatizität^[25].

Durch NICS-Abschätzungen kann auch unterschieden werden, ob aromatische Verbindungen nur dreidimensional sind, oder aber die Aromatizität von der speziellen Natur der dreidimensionalen Systeme abhängt und die dreidimensionale Struktur erfordert. Delokalisierte Elektronen in einem ebenen System bewegen sich in einem Ring, die Elektronen eines dreidimensionalen aromatischen Systems nutzen drei Ringe für ihre Delokalisation. Diese drei Ringe repräsentieren den dreidimensionalen Raum. In Deltaedrischen Clustern sind die NICS-Werte innerhalb der Dreiecksflächen der Clusteroberfläche hoch und nehmen mit zunehmendem Abstand von diesen Dreiecksflächen ab. Ist der NICS-Wert im Zentrum des Clusters deutlich höher als die Summe der zu erwartenden NICS im jeweiligen Abstand von den Dreiecksflächen, so spricht Schleyer von einem „echten dreidimensionalen Aromaten“. Ansonsten schlägt er die Bezeichnung „aromatisches dreidimensionales Molekül“ vor.

7.2 Methode

Zunächst wurden die Basissätze 3-21G*, SV(P) und LANL2DZ zur Geometrieoptimierung der Indiumcluster $[\text{In}_8\text{X}_8]^m$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}; m = 0, -2$) mit der DFT-Methode unter Verwendung des B3LYP Hybridfunktionals verglichen. Schließlich wurden diese Geometrieoptimierungen mit den Basissätzen 3-21G* und SV(P) als Ab-initio-Rechnungen mit der MP2-Methode nochmals verglichen.

Der Basissatz LANL2DZ zeigte sich schnell für die Geometrieoptimierungen als ungeeignet, da teilweise in den optimierten Strukturen das Clustergerüst komplett

aufgespalten war und sich z.B. Chloratome auf den Clusteroberflächen befanden. Unter Verwendung des SV(P)-Basissatzes im Vergleich zum 3-21G*-Basissatz waren die Indium-Indium-Abstände um weitere ca. 4 pm verlängert. Die relativen Energien unter der Clusterverbindungen waren unter Verwendung des 3-21G*-Basissatzes zum Teil doppelt so hoch als mit dem SV(P)-Basissatz. Bei Verwendung des 3-21G*-Basissatzes auf MP2-Niveau divergierten die Geometrieoptimierungen mancher Strukturen, z.B. In_8H_8 in der Struktur des Dodekaeders. Zu den Geometrieoptimierungen wurde daher für alle Elemente der SV(P)-Basissatz gewählt.

Die Strukturen der *closo*-Cluster $[\text{E}_n\text{X}_n]^{2-}$ ($n = 5-7, 9$; $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) und für $n = 6$ auch der *precloso*-Cluster $[\text{E}_n\text{X}_n]$ wurden mittels RI-DFT-Rechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P)-Basis) optimiert. Über berechnete Schwingungsfrequenzen wurde untersucht, ob es sich bei den optimierten Strukturen um Minimumstrukturen handelt. Bei den Geometrieoptimierungen wurden möglichst wenig Symmetrieeinschränkungen gemacht.

Die Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS) wurden ausgehend von den optimierten Geometrien der sphärischen Strukturen [Tetraeder, (siehe Kapitel 3.5); trigonale Bipyramide, Oktaeder, pentagonale Bipyramide (siehe unten); Dodekaeder, (siehe Kapitel 4.7) und dreifach überkapptes trigonales Prisma (siehe unten)] mit Gaussian03^[97] auf dem höchstmöglichen Niveau mit der GIAO-Methode, dem B3LYP-Funktional und dem 6-311G**-Basissatz für Bor, Aluminium und Gallium, bzw. dem LANL2DZ-Basissatz für Gallium und Indium berechnet. Für $n = 5$ und Aluminium, Gallium und Indium wurden nicht die verzerrten Minimumstrukturen zur Berechnung der NICS herangezogen sondern das Ergebnis der Geometrieoptimierung mit der Symmetrie C_{2v} . Für $n = 9$ und Gallium und Indium wurde bei der Geometrieoptimierung die Symmetrie auf C_2 festgelegt.

7.3 Geometrieoptimierungen

7.3.1 $[E_5X_5]^{2-}$

Für $X = H$ wurde die *closo*-Struktur der trigonalen Bipyramide und die offene Struktur der quadratischen Pyramide berechnet (Tabelle 7.1). Für alle untersuchten Elemente ist die trigonale Bipyramide energetisch stabiler. Doch nur für Bor handelt es sich hierbei auch um die Minimumstruktur.

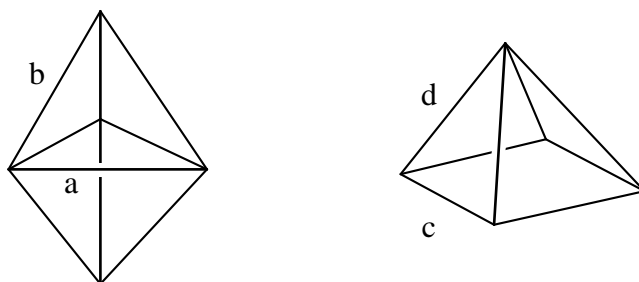


Abbildung 7.1

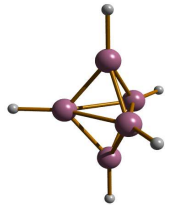
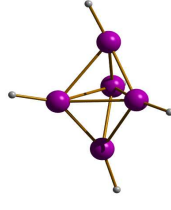
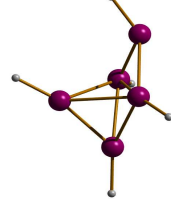
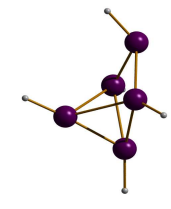
Bezeichnung der Polyederkanten in der trigonalen Bipyramide und der quadratischen Pyramide.

Für Aluminium erhält man die Minimumstruktur durch Berechnung in der Punktgruppe C_1 , es resultiert eine verzerrte trigonale Bipyramide, in der eine Kante a des zentralen Al_3 -Ringes aufgeweitet ist und die Spitzen gegeneinander verschoben sind. Auf der einen Seite der Bipyramide ist eine Kante b verkürzt (246.0 pm), auf der anderen Seite der Bipyramide ist eine Kante b (282.0 pm) verlängert und damit ungefähr so lang wie die Kanten a . Die Verzerrung bringt allerdings einen Energiegewinn von nur 3 kJ/mol.

In der Minimumstruktur von $[Ga_5X_5]^{2-}$ nimmt die Verzerrung zu, so dass eine Kante des Typs b ($d_{Ga-Ga} = 342.3$ pm) gespalten wird, auf der gedehnten Kante a sind die Wechselwirkungen nur noch schwach (313.0 pm). Der Energieunterschied zwischen der Minimumstruktur und der *closo*-Struktur beträgt 15 kJ/mol.

Für Indium resultiert eine verzerrte Pyramide, deren Spitze allerdings nicht zentriert über dem fast planaren In_4 -Ring liegt. Die Struktur lässt sich auch als ein verzerrtes Tetraeder beschreiben mit einer überkappten Kante. Hier beträgt der Energiegewinn im Vergleich zur trigonalen Bipyramide 31 kJ/mol.

Tabelle 7.1 Ergebnisse der Geometrieoptimierungen von $[E_5X_5]^{2-}$ (BP86, def-SV(P)). Die Symmetriestriktionen sind in Form der Punktgruppensymbole angegeben. Die jeweiligen Minimumstrukturen der Wasserstoffverbindungen sind in der Tabelle abgebildet. Bezeichnung der Kanten siehe Abbildung 7.1. E-E-Abstände der Minimumstrukturen von $[Al_5X_5]^{2-}$, $[Ga_5X_5]^{2-}$ und $[In_5X_5]^{2-}$ siehe Anhang, Tabelle 12.5.

X	trigonale Bipyramide		Minimumstruktur (C_1)		quad. Pyramide		
	H	SiH ₃	H	SiH ₃	H		
$[B_5X_5]^{2-}$					C_4		
Symmetrie	C_1	C_1			126.0		
d _{B-X} [pm]	a	125.6			198.3	c	174.2
	b	124.5			196.7	d	175.6
d _{B-B} [pm]	a	183.4			180.4		+165
	b	169.7	168.9		1.0		
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0						
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	4.4		3.6				
$[Al_5X_5]^{2-}$					C_4		
Symmetrie	C_{2v}	C_1			166.0		
d _{Al-X} [pm]	a	165.9			166.1	c	260.2
	b	164.1			164.1	d	270.9
d _{Al-Al} [pm]	a	287.5			282.3		+21
	b	257.4	260.3				
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0		-3	0			
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.8		1.8	1.6			
$[Ga_5X_5]^{2-}$					C_2		
Symmetrie	C_{2v}	C_1			163.1		
d _{Ga-X} [pm]	a	164.2			244.8	c	306.6
	b	160.9			239.6	d	253.1
d _{Ga-Ga} [pm]	a	290.3			287.1		+116
	b	251.3	250.5		0.9		
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0		-15	0			
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.5		1.5	1.5			
$[In_5X_5]^{2-}$					C_2		
Symmetrie	C_{2v}	C_1			190.6		
d _{In-X} [pm]	a	183.5			268.9	c	315.6
	b	179.4			263.2	d	313.1
d _{In-In} [pm]	a	344.1			341.5		+127
	b	292.2	293.6		0.5		
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0		-31	-14			
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.0		1.2	1.2			

Für $X = SiH_3$ verringern sich in allen drei Fällen die Verzerrung und der Energieunterschied zwischen der Minimumstruktur und der trigonalen Bipyramide. Nur im Falle des Indiums ist der Energieunterschied mit 14 kJ/mol noch relevant.

Mit sechs Gerüstelektronenpaaren wird nach den Wade-Regeln (S.14) die trigonal bipyramidale Struktur vorhergesagt. Die Bindungssituation kann entweder mit sechs 2c2e-Bindungen auf den Kanten b beschrieben werden, wobei die equatorialen Atome kein Oktett besitzen, oder durch drei 3c2e- und drei 2c2e-Bindungen, die dann zu zwei mesomeren Strukturen führen. Differenzelektronendichte Bestimmungen am $C_2B_3Et_5$ -Cluster zeigten, dass die Beschreibung der Bindungen im trigonal bipyramidalen Cluster durch die Kombination von drei 3c2e- und drei 2c2e-Bindungen zutrifft^[135].

7.3.2 $[E_6X_6]^m$

Für die *closo*-Cluster $[E_6X_6]^{2-}$ ($X = H, SiH_3$) wurden die *closo*-Strukturen berechnet, also die oktaedrische sowie eine überkappte trigonal bipyramidale Struktur, wie sie eigentlich bei *precloso*-Clustern zu erwarten wäre (Tabelle 7.2). Für alle berechneten Elemente handelt es sich beim Oktaeder um die Minimumstruktur. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Strukturen nimmt in der homologen Reihe von oben nach unten ab. [Bor: $\Delta E_{precloso - closo} = 275$ kJ/mol ($X = H$); 231 kJ/mol ($X = SiH_3$), Indium: $\Delta E_{rel} = 63$ kJ/mol ($X = H$); 53 kJ/mol ($X = SiH_3$)].

Für die *precloso*-Cluster $[E_6X_6]$ wurde die oktaedrische Struktur nur für $X = H$ berechnet, die überkappte trigonale Bipyramide für $X = H$ und SiH_3 (Tabelle 7.3). Die optimierten oktaedrischen Strukturen sind keine Minimumstrukturen. Für $X = SiH_3$ ist die Minimumstruktur für alle berechneten Elemente eine überkappte trigonale Bipyramide, für $X = H$ im Falle des Bors und Aluminiums. Im Falle des Indiums ist für $X = H$ eine verzerrte überkappte quadratische Pyramide Minimumstruktur. Für Ga_6H_6 sind sowohl die überkappte trigonale Bipyramide als auch die verzerrte überkappte quadratische Pyramide Minimumstrukturen, wobei die letztere um 3 kJ/mol energetisch günstiger ist als die überkappte trigonale Bipyramide. Die überkappte Kante der Grundfläche der Pyramide ist so stark aufgeweitet, dass sie mit dem überkappenden Atom einen gewellten Fünfring bildet. Das Wasserstoffatom, das an das Elementatom der Pyramidenspitze gebunden ist, überbrückt die Kante zu dem überkappenden Atom. Mit dem SiH_3 -Rest ist diese Struktur allerdings auch für Gallium und Indium energetisch ungünstiger als die überkappte trigonale Bipyramide. In *precloso*-Cluster $Ga_6[SiMe(SiMe_3)_2]_6$ nehmen die sechs Galliumatome statt der trigonal bipyramidalen Struktur die Struktur eines verzerrten Oktaeders mit sechs langen und sechs kurzen

Gallium-Gallium-Abständen an. Für Ga_6H_6 ist diese Struktur um 5 kJ/mol energetisch ungünstiger als die trigonal bipyramidale Struktur^[15]. Mit zunehmender Größe der Substituenten werden also Strukturen mit ausgeglicheneren Abständen bevorzugt.

Im *closo*-Cluster ist von den sieben Cluster-bindenden Molekülorbitalen das HOMO dreifach entartet. Entfernt man daraus zwei Elektronen, muss eine Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders eintreten, d.h. die dreifache Entartung des HOMOs wird aufgehoben. Die Aufspaltung der MOs in den *precloso*-Clustern mit der trigonal bipyramidalen Struktur ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Für Aluminium, Gallium und Indium ist das HOMO zweifach entartet, für Bor resultiert eine andere Aufspaltung, so dass das HOMO nicht entartet ist.

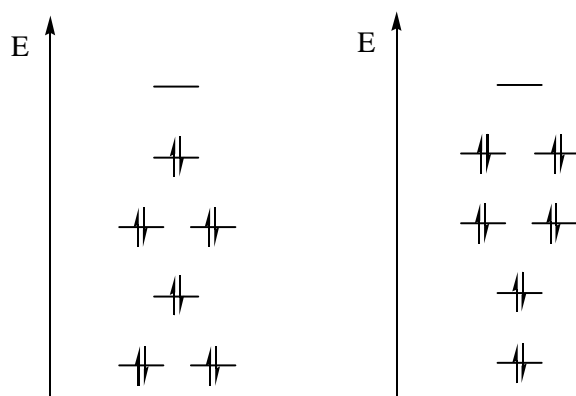


Abbildung 7.2

Aufspaltung der MOs in $[\text{E}_6\text{X}_6]$ mit der trigonal bipyramidalen Struktur. Links: $\text{E} = \text{B}$; Rechts $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$

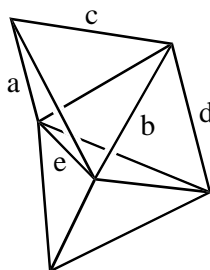


Abbildung 7.3

Bezeichnung der Polyederkanten in der überkappten trigonalen Bipyramide.

Durch die Reduktion von den neutralen zu den dianionischen Clustern ist in der oktaedrischen Struktur ein Energiegewinn von 150 – 200 kJ/mol festzustellen. In der *precloso*-Struktur ist der Energiegewinn für $\text{X} = \text{H}$ ($\Delta E_{\text{anionisch} - \text{neutral}} = 50 - 70 \text{ kJ/mol}$)

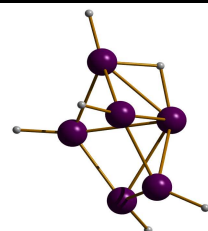
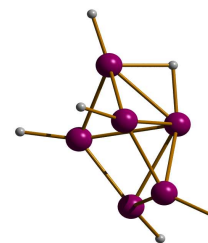
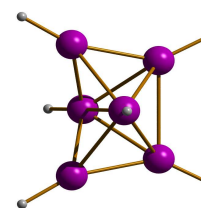
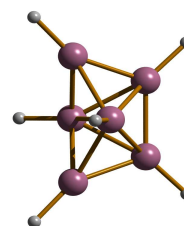
deutlich geringer als für $X = \text{SiH}_3$ ($\Delta E_{\text{anionisch} - \text{neutral}} = 160 - 220 \text{ kJ/mol}$). Im Fall Bor ist die neutrale *precloso*-Struktur B_6H_6 sogar um 184 kJ/mol energetisch günstiger als die dianionische.

Tabelle 7.2 Ergebnisse der Geometrieoptimierungen von $[\text{E}_6\text{X}_6]^{2-}$ (BP86, def-SV(P)). Die Symmetrierektronen sind in Form der Punktgruppensymbole angegeben. Bezeichnung der Kanten siehe Abbildung 7.3

X	Oktaeder		überkappte trigonale Bipyramide	
	H	SiH_3	H	SiH_3
$[\text{B}_6\text{X}_6]^{2-}$				
Symmetrie	C_1	C_1	C_1	C_1
$d_{\text{B-X}}$ [pm]	125.0	199.5	125.3	198.6
$d_{\text{B-B}}$ [pm]	175.2	174.8	a 174.3	172.5
			b 202.5	194.2
			c 161.3	163.9
			d 174.9	170.8
			e 173.2	173.6
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	0	+275	+231
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	6.2	4.8	3.0	2.0
$[\text{Al}_6\text{X}_6]^{2-}$				
Symmetrie	C_1	C_1	C_2	C_2
$d_{\text{Al-X}}$ [pm]	163.7	246.1	165.6	249.0
$d_{\text{Al-Al}}$ [pm]	264.2	263.5	a 268.8	265.3
			b 289.9	290.1
			c 242.3	243.5
			d 277.6	270.2
			e 267.8	267.8
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	0	+129	+134
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	2.5	2.6	1.5	1.2
$[\text{Ga}_6\text{X}_6]^{2-}$				
Symmetrie	C_1	C_1	C_{2v}	C_2
$d_{\text{Ga-X}}$ [pm]	160.1	240.4	164.8	246.0
$d_{\text{Ga-Ga}}$ [pm]	258.1	258.2	a 253.4	252.8
			b 349.2	337.0
			c 245.7	243.7
			d 254.4	251.8
			e 278.0	276.8
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	0	+94	+107
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	2.7	2.7	1.1	1.3
$[\text{In}_6\text{X}_6]^{2-}$				
Symmetrie	C_1	C_1	C_{2v}	C_{2v}
$d_{\text{In-X}}$ [pm]	180.5	263.6	184.3	268.9
$d_{\text{In-In}}$ [pm]	306.0	303.0	a 304.9	292.5
			b 332.1	400.3
			c 279.3	284.4
			d 328.4	295.0
			e 324.8	334.6
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	0	+63	+53
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	2.2	1.9	1.2	0.8

Tabelle 7.3 Ergebnisse der Geometrieoptimierungen von $[E_6X_6]$ (BP86, def-SV(P)). Die Symmetriestriktionen sind in Form der Punktgruppensymbole angegeben. Die jeweiligen Minimumstrukturen der Wasserstoffverbindungen sind in der Tabelle abgebildet. Bezeichnung der Kanten siehe Abbildung 7.3. Die relative Energie gibt die Energiedifferenz zu $[E_6X_6]^{2-}$ in der oktaedrischen Struktur an. E-E-Abstände der Minimumstrukturen von Ga_6X_6 und In_6X_6 siehe Anhang, Tabelle 12.6.

X	Oktaeder	überkappte trigonale Bipyramide		Minimumstruktur (C_1)	
	H	H	SiH ₃	H	SiH ₃
$[B_6X_6]$					
Symmetrie	C_{4v}	C_1	C_1		
d_{B-X} [pm]	121.1	121.4	201.3		
d_{B-B} [pm]	1789.1	a 174.4 b 175.9 c 167.4 d 166.9 e 197.8	173.3 176.3 170.4 162.8 189.5		
rel. E [kJ mol ⁻¹]	+199	+91	+395		
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	0.2	3.3	2.5		
$[Al_6X_6]$					
Symmetrie	C_{4v}	C_1	C_1		
d_{Al-X} [pm]	159.8	160.4	246.4		
d_{Al-Al} [pm]	268.1	a 269.5 b 269.7 c 245.9 d 282.3 e 342.6	266.9 267.5 251.3 270.0 318.8		
rel. E [kJ mol ⁻¹]	+186	+178	+348		
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	0.1	1.1	1.4		
$[Ga_6X_6]$					
Symmetrie	C_{4v}	C_1	C_1		
d_{Ga-X} [pm]	157.0	158.2	242.3		
d_{Ga-Ga} [pm]	262.3	a 264.1 b 269.7 c 238.4 d 267.9 e 338.6	261.9 268.1 244.6 258.6 321.1		
rel. E [kJ mol ⁻¹]	+149	+122	+295	-3	+34
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	0.0	1.2	1.4	1.7	1.4
$[In_6X_6]$					
Symmetrie	C_{4v}	C_1	C_1		
d_{In-X} [pm]	174.4	175.9	262.0		
d_{In-In} [pm]	303.0	a 303.8 b 322.7 c 275.9 d 311.0 e 411.6	303.8 316.2 279.4 304.8 389.4		
rel. E [kJ mol ⁻¹]	+157	+133	+270	-33	+9
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	0.1	0.7	0.9	1.5	1.3



Bei Reduktion der oktaedrischen Cluster nehmen die E-E-Abstände (E = B, Al, Ga) im Schnitt um 4 pm ab, im Falle des Indiums jedoch um 3 kJ/mol zu. Dabei weisen die Abstände im dianionischen Oktaeder ohne Symmetrieeinschränkung sehr starke Abweichungen (ΔR) auf (siehe Abbildung 7.8, S. 103). Im neutralen Oktaeder sind diese Abweichungen in den Abständen durch die Symmetriegruppe C_{4v} sehr gering.

In der überkappten trigonalen Bipyramide verlängern sich die Abstände b bei der Reduktion, so dass im dianionischen Cluster keine Wechselwirkungen mehr vorhanden sind. Die Abstände e , die in den neutralen Clustern zu lang für Wechselwirkungen sind, verkürzen sich bei der Reduktion. Auch in der dianionischen Clusterverbindung sind die Abstände e sehr lang, so dass man die Struktur auch als eine bicyclische Verbindung mit zwei senkrecht aufeinander stehenden E_4 -Ringern beschreiben kann.

7.3.3 $[E_7X_7]^{2-}$

Für X = H, SiH₃ wurde die *closo*-Struktur der pentagonalen Bipyramide berechnet (Tabelle 7.4). Für Bor, Aluminium und Gallium ist die pentagonale Bipyramide eine Minimumstruktur. Die Minimumstruktur von $[In_7H_7]^{2-}$ ist ein überkapptes Oktaeder, wobei die Kanten der überkappten Fläche stark aufgeweitet sind auf bis zu 416.1 pm. Sie ist gegenüber der pentagonalen Bipyramide um 5 kJ/mol energetisch begünstigt. Für X = SiH₃ ist diese Struktur allerdings um 1 kJ/mol ungünstiger als die pentagonale Bipyramide.

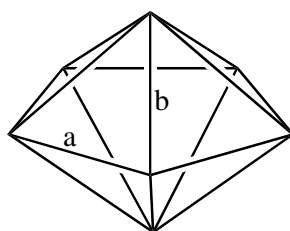


Abbildung 7.4

Bezeichnung der Polyederkanten in der pentagonalen Bipyramide.

Tabelle 7.4 Ergebnisse der Geometrieoptimierungen von $[E_7X_7]^{2-}$ (BP86, def-SV(P)). Die $[In_7H_7]^{2-}$ Minimumstruktur der Indiumwasserstoffverbindung ist in der Tabelle abgebildet, für die anderen Cluster ist stellvertretend die Minimumstruktur von $[Al_7H_7]^{2-}$ dargestellt. Bezeichnung der Kanten siehe Abbildung 7.4. Indium-Indium-Abstände der Minimumstruktur von $[In_7X_7]^{2-}$ siehe Anhang, Tabelle 12.7.

X	pentagonale Bipyramide		Minimumstruktur	
	H	SiH ₃	H	SiH ₃
$[B_7X_7]^{2-}$				
d_{B-X} [pm]	124.8	200.3		
d_{B-B} [pm]	a	167.4	167.6	
	b	184.1	183.7	
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	6.3	4.6		
$[Al_7X_7]^{2-}$				
d_{Al-X} [pm]	164.1	247.2		
d_{Al-Al} [pm]	a	254.1	253.4	
	b	277.0	275.6	
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	2.2	2.2		
$[Ga_7X_7]^{2-}$				
d_{Ga-X} [pm]	161.6	242.3		
d_{Ga-Ga} [pm]	a	248.2	247.1	
	b	272.4	271.3	
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	2.4	2.3		
$[In_7X_7]^{2-}$				
d_{In-X} [pm]	180.4	263.9		
d_{In-In} [pm]	a	290.1	286.6	
	b	316.8	314.7	
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	0	-5	+1
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.7	1.6	1.7	1.6

7.3.4 $[E_9X_9]^{2-}$

Für die *closo*-Cluster $[E_9X_9]^{2-}$ wurden die Strukturen des überkappten Würfels und des überkappten quadratischen Antiprismas für X = H berechnet und die *closo*-Struktur des dreifach überkappten trigonalen Prismas für X = H, SiH₃ (Tabelle 7.5).

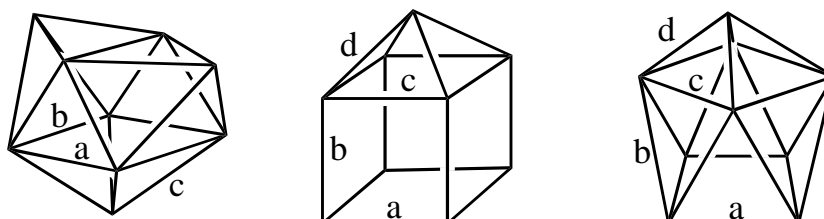
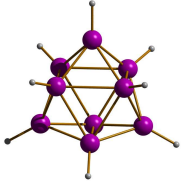
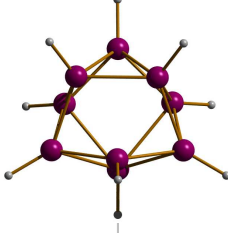
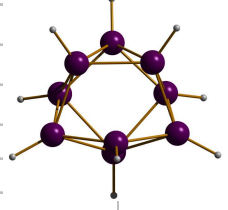


Abbildung 7.5 Bezeichnung der Polyederkanten im dreifach überkappten trigonalen Prisma, im überkappten Würfel und im überkappten quadratischen Antiprisma.

Tabelle 7.5 Ergebnisse der Geometrieoptimierungen von $[E_9X_9]^{2-}$ (BP86, def-SV(P)). Die Minimumstrukturen der Wasserstoffverbindungen von Indium und Gallium sind in der Tabelle abgebildet, für die anderen Cluster ist stellvertretend die Minimumstruktur von $[Al_9H_9]^{2-}$ dargestellt. Bezeichnung der Kanten siehe Abbildung 7.5. E-E-Abstände der Minimumstrukturen von $[Ga_9X_9]^{2-}$ und $[In_9X_9]^{2-}$ siehe Anhang, Tabelle 12.8.

X	dreifach überkappedes trigonales Prisma		Minimumstruktur		überkappeder Würfel	überkappedes quad. Antiprisma
	H	SiH ₃	H	SiH ₃	H	H
$[B_9X_9]^{2-}$						
Symmetrie	C_1	C_1			C_{4v}	C_{4v}
d_{B-X} [pm]	124.1	200.8			124.5	124.0
d_{B-B} [pm]	a	198.4			172.4	178.0
	b	180.4			196.0	179.3
	c	172.7			182.4	189.1
	d				168.0	174.5
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0				+675	+173
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	3.5	2.9			0.8	0.7
$[Al_9X_9]^{2-}$						
Symmetrie	C_1	C_1			C_{4v}	C_{4v}
d_{Al-X} [pm]	163.5	247.0			163.6	163.6
d_{Al-Al} [pm]	a	290.8			168.4	264.4
	b	274.1			265.7	273.5
	c	262.3			290.4	278.3
	d				256.3	264.4
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0				+348	+59
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.4	1.3			-0.2	0.5
$[Ga_9X_9]^{2-}$						
Symmetrie	C_2	C_1			C_{4v}	C_{4v}
d_{Ga-X} [pm]	160.9	242.1			164.0	161.3
d_{Ga-Ga} [pm]	a	286.3			266.4	256.8
	b	270.8			248.8	269.2
	c	255.3			301.4	272.5
	d				255.3	258.1
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	0	-5	-5	+160	+49
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.6	1.4	1.8	1.3	0.5	0.5
$[In_9X_9]^{2-}$						
Symmetrie	C_2	C_1			C_{4v}	C_{4v}
d_{In-X} [pm]	179.8	263.6			181.3	180.3
d_{In-In} [pm]	a	327.9			300.2	296.4
	b	315.6			296.7	313.1
	c	297.1			327.6	313.4
	d				290.9	301.0
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	0	-11	-4	+213	+23
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.1	1.2	1.7	1.3	-0.3	0.5

Für Bor und Aluminium ist das dreifach überkappte trigonale Prisma die Minimumstruktur. In der Minimumstruktur $[E_9X_9]^{2-}$ ($E = Ga, In$) ist die *closo*-Struktur stark verzerrt. Drei E-E-Abstände des zentralen trigonalen Prismas sind so lang, dass keine Wechselwirkungen zu vermuten sind. Die Energiedifferenz zur C_2 symmetrischen *closo*-Struktur ist aber gering ($\Delta E_{\text{closo-minimum}} = 4 - 11 \text{ kJ/mol}$). Sowohl in $[Ga_9(CMe_3)_9]^-$ als auch in $Ga_9(CMe_3)_9$ ist die Struktur des dreifach überkappten trigonalen Prismas nur leicht verzerrt^[88, 89]. Auch hier zeigt sich der Einfluß des raumerfüllenden Substituenten in der Tendenz zur Bildung von ausgeglicheneren Strukturen (siehe auch S. 93).

Die *closo*-Struktur ist für Aluminium, Gallium und Indium im Vergleich mit dem überkappten quadratischen Antiprisma nur wenig günstiger ($\Delta E = 23-59 \text{ kJ/mol}$). Beide Strukturen sind durch geringfügige Verzerrung ineinander überführbar. Für $[E_n]^{n-}$ -Cluster ($n = 2, 3, 4$; $E =$ Elemente der fünften Hauptgruppe) sind die Übergänge fließend^[136]. Der überkappte Würfel ist für alle berechneten Elemente energetisch am ungünstigsten.

7.4 Aromatizitätsuntersuchungen an den *closo*-Strukturen

7.4.1 Einführung

Nach Aihara haben sich viele Arbeitsgruppen mit der Aromatizität der *closo*-Boranate beschäftigt. Eine ausführliche Untersuchung an $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 5 - 12$) gibt es von Schleyer et. al.^[126], der neben energetischen und geometrischen Kriterien auch NICS-Werte zur Untersuchung heranzog und damit die schwer zugänglichen Daten zu den magnetischen Eigenschaften ersetzte. Als energetisches Kriterium verwendet Schleyer dabei die Bildungsenergie ΔH wie sie sich aus der Gleichung 7.1 ergibt. Hierbei setzte er das Ethinanalogue $[B_2H_2]^{2-}$ ein und ein BH_{inc} -Inkrement, das er aus der Differenz von B_3H_5 (C_{2v} , planar) und B_2H_4 (D_{2h} , planar) erhielt. Da die Bildungsenergie mit der Größe der Cluster zunimmt, sollte auch $\Delta H/n$ als mittlere Bildungsenergie für jede BH-Ecke diskutiert werden. Hierbei tritt der Unterschied in der energetischen Stabilität zwischen den *closo*-Clustern in Abhängigkeit der Clustergröße deutlicher hervor. Trägt man die $\Delta H/n$ -Werte gegen n ab, so gibt es lokale Minima für $[B_7H_7]^{2-}$ und $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Legt man aber eine Gerade durch die Werte der Cluster mit der höchsten Symmetrie $[B_6H_6]^{2-}$ und

$[B_{12}H_{12}]^{2-}$, so liegen die Werte aller anderen Cluster oberhalb dieser Geraden. Schleyer diskutiert die unterschiedlichen Abstände der jeweiligen Kurvenpunkte zu dieser Geraden.

Gleichung 7.1

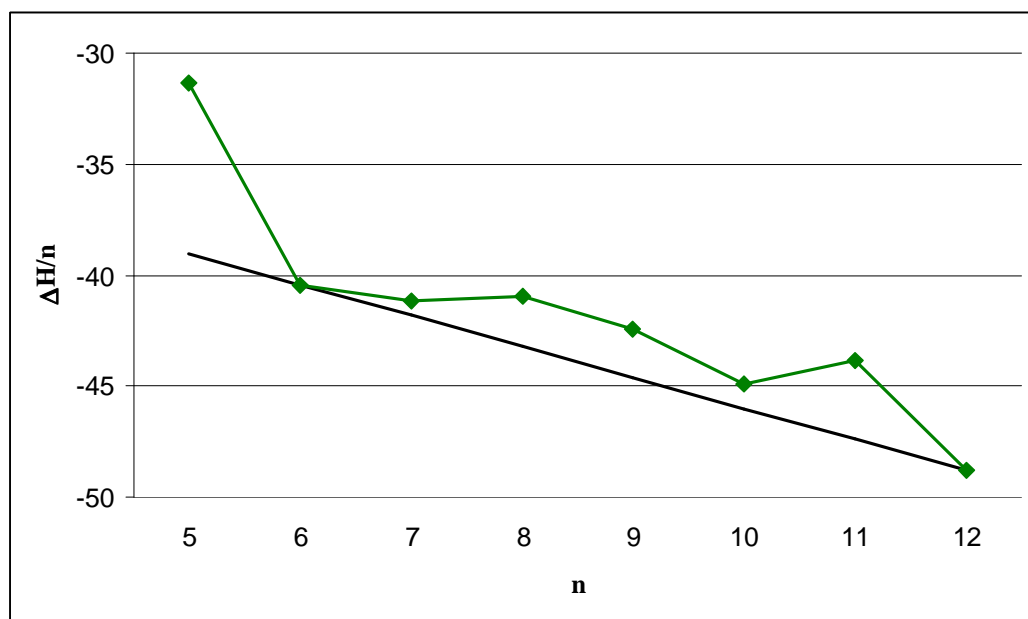


Abbildung 7.6

Die mittlere relative Bildungswärme für $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 5 - 12$) pro BH-Einheit ($\Delta H/n$) gegen die Anzahl der Boratome (n)^[126].

Der Bindungslängenausgleich ist eine herausragende Eigenschaft der Aromaten. Als geometrisches Kriterium wählte Schleyer daher schlicht die Abweichungen der Bindungslängen (ΔR).

7.4.2 Ergebnisse

Analog zu Schleyers Untersuchungen wurden hier die *closo*-Cluster $[E_nH_n]^{2-}$ ($E = B, Al, Ga, In; n = 5 - 9$) nach diesen Kriterien auf Aromatizität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.6 zusammengestellt. Die Werte für Bor stimmen sehr gut mit den Daten von Schleyer überein, die zum Vergleich ebenfalls in Tabelle 7.6 angegeben sind. Da hier nur Cluster für $n = 5 - 9$ berechnet wurden, kann $[E_{12}H_{12}]^{2-}$ nicht wie bei

Schleyer zum Vergleich herangezogen werden. Statt der Bildungswärmen ΔH werden daher die Differenzen der Totalenergien ΔE nach Gleichung 7.1 verwendet. In Abbildung 7.7 sind die mittleren Energien pro EH-Einheit gegen die Anzahl der clusterbildenden Atome aufgetragen. Für Bor erhält man ein lokales Minimum bei $n = 6$. Die $\Delta E/n$ -Werte für Bor (Abbildung 7.7) stimmen mit Schleyers Interpretation der $\Delta H/n$ -Werte (Abbildung 7.6) überein.

Tabelle 7.6 Ergebnisse für *closo*-Cluster $[E_nH_n]^{2-}$ ($E = B, Al, Ga, In; n = 5 - 9$). [a] Literaturwerte der Arbeitsgruppe Schleyer (Energien: B3LYP/6-31G*; NICS: GIAO-HF/6-31 + G*/B3LYP/6-311 + G**) [126], [b] Totalenergien in a.u.; [c] Relative Totalenergie nach Gleichung 7.1 (ΔE , kJ/mol); [d] Mittlere Totalenergie für die EH-Einheiten ($\Delta E/n$, kJ/mol); [e] Abweichung der Bindungsabstände (ΔR , Å); [f] Nucleus-Independent Chemical Shifts im Clusterzentrum (NICS, ppm), Funktional: B3LYP, Basissatz: 6-311G**.; [g] Nucleus-Independent Chemical Shifts im Clusterzentrum (NICS, ppm), Funktional B3LYP, Basissatz LANL2DZ mit Huzinaga Polarization.

	B3LYP/6-311+G** [a,b]	BP86/def-SV(P) [b]	ΔE [c]	$\Delta E/n$ [d]	ΔR [a,e]	ΔR [e]	NICS [a,f]	NICS [f]	NICS [g]
$[B_5H_5]^{2-}$	-127.17129	-127.01084	-482.34	-96.47	0.149	0.139	-26.4	-24.8	
$[B_6H_6]^{2-}$	-152.72451	-152.54265	-740.08	-123.35	0.000	0.002	-34.2	-29.9	
$[B_7H_7]^{2-}$	-178.21180	-178.00656	-819.52	-117.07	0.174	0.168	-27.4	-23.4	
$[B_8H_8]^{2-}$	-203.68894	-203.46019	-871.98	-109.00	0.293	0.281	-24.2	-20.0	
$[B_9H_9]^{2-}$	-229.19051	-228.93834	-988.82	-109.87	0.281	0.260	-27.4	-22.9	
$[Al_5H_5]^{2-}$		-1214.86954	-558.11	-111.62		0.301		-7.7	
$[Al_6H_6]^{2-}$		-1457.92751	-786.99	-131.17		0.004		-24.3	
$[Al_7H_7]^{2-}$		-1700.94601	-912.22	-130.32		0.299		-22.1	
$[Al_8H_8]^{2-}$		-1943.96419	-1036.62	-129.58		0.302		-18.3	
$[Al_9H_9]^{2-}$		-2186.97840	-1150.62	-127.85		0.290		-14.2	
$[Ga_5H_5]^{2-}$		-9627.43796	-440.84	-88.17		0.393		0.7	-1.7
$[Ga_6H_6]^{2-}$		-11553.00108	-618.36	-103.06		0.021		-24.3	-22.5
$[Ga_7H_7]^{2-}$		-13478.53844	-728.22	-104.03		0.424		-22.1	-20.5
$[Ga_8H_8]^{2-}$		-15404.07711	-841.53	-105.19		0.618		-16.8	-16.1
$[Ga_9H_9]^{2-}$		-17329.59315	-895.42	-99.49		0.311		-12.1	-13.0
$[In_5H_5]^{2-}$		-12.52826	-337.54	-75.51		0.531			9.7
$[In_6H_6]^{2-}$		-15.09067	-517.58	-86.26		0.147			-15.4
$[In_7H_7]^{2-}$		-17.63916	-621.07	-88.72		0.683			-13.0
$[In_8H_8]^{2-}$		-20.19454	-742.64	-92.83		0.774			-17.5
$[In_9H_9]^{2-}$		-22.71530	-773.34	-85.93		0.309			-7.6

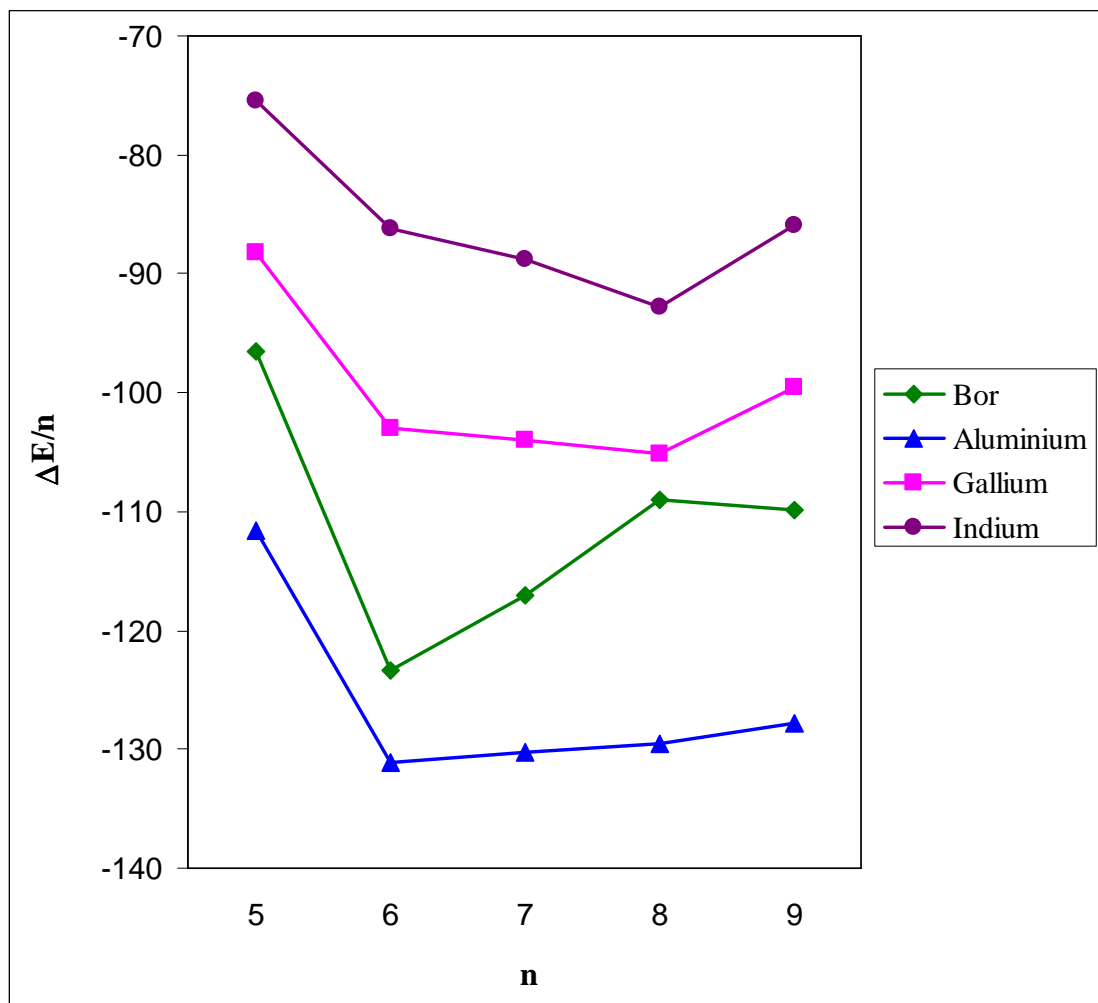


Abbildung 7.7

Die mittlere relative Energie pro EH-Einheit ($\Delta E/n$) gegen die Anzahl der clusterbildenden Atome (n).

Abbildung 7.7 macht deutlich, dass für Bor und Aluminium der oktaedrische Cluster begünstigt ist, für Gallium und Indium ist der dodekaedrische Cluster günstiger. Werden statt der sphärischen Strukturen die Minimumstrukturen verwendet d.h. zum Beispiel für Gallium und Indium das quadratische Antiprisma statt des Dodekaders, zeigt sich dieser Trend noch ausgeprägter. Für Gallium und Aluminium verläuft die Kurve zwischen den Werten von $[E_6H_6]^{2-}$ bis $[E_8H_8]^{2-}$ sehr flach.

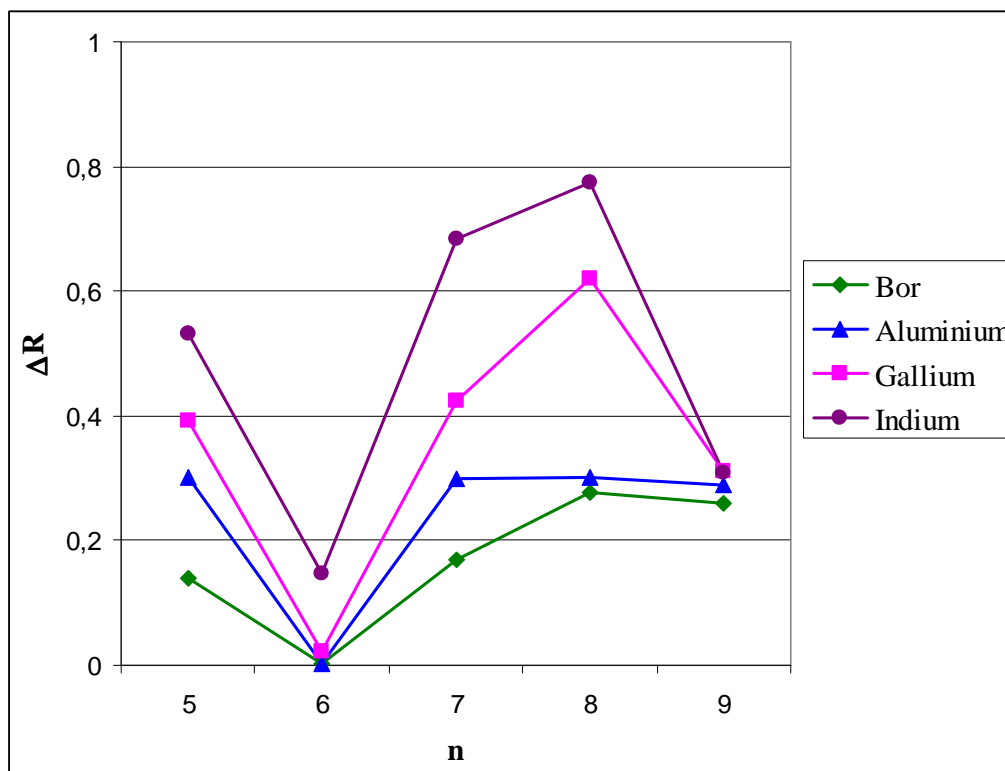


Abbildung 7.8

Abweichungen in den Bindungslängen (ΔR) gegen die Anzahl der clusterbildenden Atome (n).

Die Abweichung in den Bindungslängen in Abhängigkeit von der Clustergröße (Abbildung 7.8) verläuft im Wesentlichen für alle untersuchten Elementcluster gleich: Für $[E_6H_6]^{2-}$ erhält man ein Minimum, insbesondere geht die Abweichung der Bindungslängen für Bor, Aluminium und Gallium gegen Null. Für $[E_8H_8]^{2-}$ ist die Abweichung der Bindungslängen für alle Elemente maximal. Insgesamt nimmt die Abweichung der Bindungslängen in der homologen Reihe von Bor bis Indium zu.

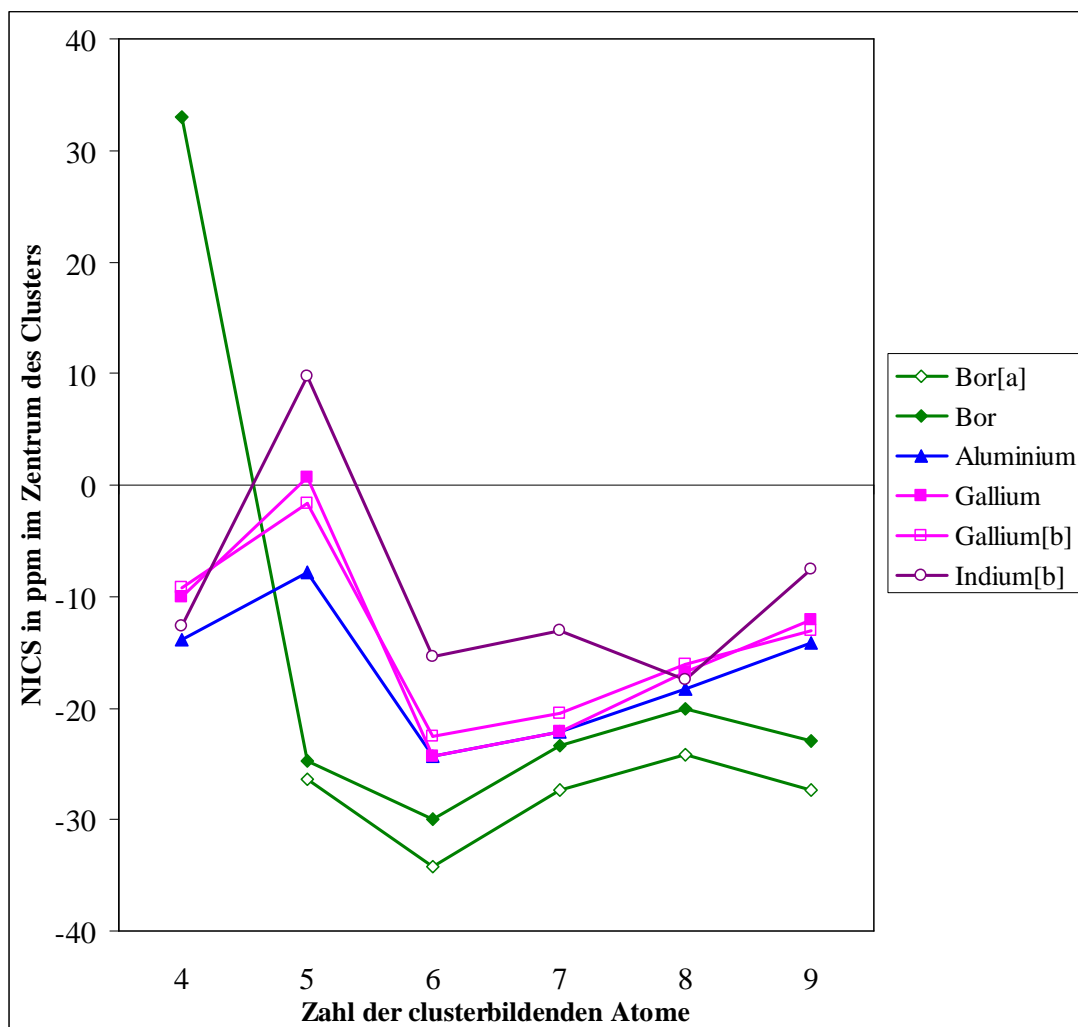
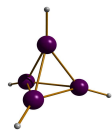
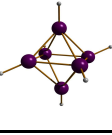
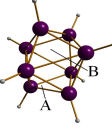
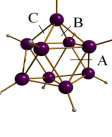


Abbildung 7.9

Grafische Darstellung der NICS-Werte im Clusterkern von E_4H_4 und der *closo*-Wadecluster $[E_nH_n]^{2-}$ ($E = B, Al, Ga, In; n = 5 - 9$) (B3LYP-Funktional, 6-311G**-Basissatz für Bor, Aluminium und Gallium; bzw. [b] LANL2DZ-Basissatz mit Huzinaga Polarization für Gallium, Indium). [a] Zum Vergleich werden auch die Literaturwerte^[126] für die NICS der *closo*-Boranate $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 5 - 9$) dargestellt.

Die NICS-Werte auf den Clusterflächen sind mit Ausnahme des B_4H_4 in allen berechneten Clustern negativ. Nur im Falle des Bors ergeben die NICS im Zentrum des Clusters für $[E_5H_5]^{2-}$ einen stark negativen Wert (Abbildung 7.9, Tabelle 7.7). Für die höheren Homologen sind die NICS-Werte für $n = 5$ maximal. Für Bor, Aluminium und Gallium liegt das Minimum der NICS-Werte bei $n = 6$, für Indium bei $n = 8$. Die NICS-Werte für die Tetramere E_4H_4 stimmen im Fall Bor mit den Ergebnissen von Schleyer überein, der für B_4H_4 Antiaromatizität postuliert^[26]. Für die höheren Homologen werden jedoch negative NICS-Werte im Zentrum des Tetraeders festgestellt.

Tabelle 7.7 NICS [ppm] von E_4H_4 und der *closo*-Wadecuster $[E_nH_n]^{2-}$ ($E = B, Al, Ga, In; n = 5 - 9$). (B3LYP-Funktional, 6-311G**-Basissatz für Bor, Aluminium und Gallium[a]; bzw. LANL2DZ-Basissatz mit Huzinaga Polarization für Gallium[b], Indium). Zur Veranschaulichung sind die Strukturen der jeweiligen Indiumcluster abgebildet.

Cluster	1 Å über			Cluster	1 Å über			
	Mitte	Fläche	Fläche		Mitte	Fläche	Fläche	
	B_4H_4	33.0	25.5	-7.7	$[B_5H_5]^{2-}$	-24.8	-32.7	-16.7
	Al_4H_4	-13.9	-15.7	-13.2	$[Al_5H_5]^{2-}$	-7.7	-11.3	-8.2
	$Ga_4H_4^{[a]}$	-10.0	-13.5	-12.3	$[Ga_5H_5]^{2-[a]}$	0.7	-6.8	-6.5
	$Ga_4H_4^{[b]}$	-9.2	-12.6	-12.8	$[Ga_5H_5]^{2-[b]}$	-1.7	-8.5	-8.0
	In_4H_4	-12.7	-15.6	-13.3	$[In_5H_5]^{2-}$	9.7	2.9	-1.2
Cluster	1 Å über			Cluster	1 Å über			
Mitte	Flächen	Fläche	Fläche		Mitte	Flächen	Fläche	
	$[B_6H_6]^{2-}$	-29.9	-43.6	-14.4	$[B_7H_7]^{2-}$	-23.4	-37.8	-13.8
	$[Al_6H_6]^{2-}$	-24.3	-26.7	-14.1	$[Al_7H_7]^{2-}$	-22.1	-24.8	-13.3
	$[Ga_6H_6]^{2-[a]}$	-24.3	-31.0	-16.5	$[Ga_7H_7]^{2-[a]}$	-22.1	-28.1	-14.9
	$[Ga_6H_6]^{2-[b]}$	-22.5	-29.0	-16.1	$[Ga_7H_7]^{2-[b]}$	-20.5	-26.5	-14.9
	$[In_6H_6]^{2-}$	-15.4	-20.9	-13.5	$[In_7H_7]^{2-}$	-13.0	-23.2	-14.9
Cluster	Mitte	Flächen A	Flächen B	1 Å über Fläche A	1 Å über Fläche B			
	$[B_8H_8]^{2-}$	-20.0	-34.9	-36.1	-10.3	-13.4		
	$[Al_8H_8]^{2-}$	-18.3	-21.8	-22.7	-10.7	-11.2		
	$[Ga_8H_8]^{2-[a]}$	-16.8	-26.5	-23.3	-11.7	-11.5		
	$[Ga_8H_8]^{2-[b]}$	-16.1	-25.7	-22.5	-12.2	-12.1		
	$[In_8H_8]^{2-}$	-17.5	-24.3	-21.7	-12.8	-12.2		
Cluster	Mitte	Flächen A	Flächen B	Flächen C	1 Å über Fläche A	1 Å über Fläche B	1 Å über Fläche C	
	$[B_9H_9]^{2-}$	-22.9	-35.9	-37.4	-42.6	-14.4	-10.9	
	$[Al_9H_9]^{2-}$	-14.2	-18.3	-17.5	-20.1	-7.6	-11.2	
	$[Ga_9H_9]^{2-[a]}$	-12.1	-19.5	-20.0	-21.0	-15.5	-8.9	
	$[Ga_9H_9]^{2-[b]}$	-13.0	-20.1	-20.3	-21.7	-9.6	-12.0	
	$[In_9H_9]^{2-}$	-7.6	-15.0	-13.6	-13.6	-7.0	-9.9	

7.5 Schlussfolgerungen

Für Bor und Aluminium stimmen die Ergebnisse der $\Delta E/n$ -, ΔR - und NICS-Werte überein. Für Gallium und Indium sind die Cluster für $n = 7$ und insbesondere $n = 8$ energetisch günstiger als für $n = 9$, trotz deutlich höherer ΔR -Werte. Im Falle des Galliums nehmen von $n = 6$ bis $n = 8$ die $\Delta E/n$ -Werte leicht ab, die NICS-Werte aber steigen leicht an, ansonsten stimmen die Ergebnisse der $\Delta E/n$ - und NICS-Werte auch für Gallium und Indium überein.

Die negativen NICS-Werte in den Dreiecksflächen (Tabelle 7.7) zeigen delokalisierte Elektronen auf der Clusteroberfläche an. Damit es sich aber nach Schleyer nicht nur um dreidimensionale aromatische Moleküle sondern um echte dreidimensionale

Aromatizität handelt, müssen auch die NICS-Werte im Clusterzentrum stark negativ sein.

Für alle untersuchten Elemente ist die trigonale Bipyramide energetisch am ungünstigsten. Schleyer interpretiert den negativen NICS-Wert von -24.8 ppm in der Clustermitte des $[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$ als ein Indiz für Aromatizität^[126]. Aihara bestimmte $[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$ jedoch als nichtaromatisch^[133]. Auch King erklärt, dass die Verbindung zweier Tetraeder über eine gemeinsame Fläche im Falle des Bors nicht erlaubt ist^[137]. Bei der Interpretation des negativen NICS-Wertes in $[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$ ist zu beachten, dass die NICS-Werte 1 \AA über den Flächen noch -16.7 ppm betragen und die Mitte einer Seitenfläche von der Clustermitte einen Abstand von nur 0.57 \AA hat. Weiterhin ist die Clustermitte gleichzeitig Zentrum eines B_3 -Ringes und nur 0.53 \AA von den Kanten dieses Ringes entfernt. Die Einflüsse der Elektronendichten von Flächen und Kanten summieren sich zu einem deutlich negativen NICS-Wert innerhalb des Clusters $[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$. Auch in $[\text{Al}_5\text{H}_5]^{2-}$ summieren sich die Einflüsse der Elektronendichten auf den Seitenflächen, die vom Zentrum des Clusters einen Abstand von nur 0.86 \AA haben, zu einem negativen NICS-Wert in der Mitte des Clusters. Die untersuchten geometrischen, energetischen und magnetischen Kriterien führen zu dem Schluss, dass die *closo*-Cluster $[\text{E}_5\text{H}_5]^{2-}$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) nichtaromatisch sind. Diese Ergebnisse bieten eine mögliche Erklärung, warum Cluster dieses Typs bisher noch nicht synthetisiert werden konnten.

Für alle anderen *closo*-Cluster $[\text{E}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 9$) und E_4H_4 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) zeigen die $\Delta\text{E}/n$ - und NICS-Werte im Zentrum der Cluster übereinstimmend echte dreidimensionale Aromatizität an. Die *closo*-Boranate $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 9$) sind bekannt und die experimentell bestimmten Stabilitäten stimmen mit den berechneten Werten überein^[126]. Für Gallium sind bisher *closo*-Gallanate $[\text{Ga}_n\text{R}_n]^{2-}$ für $n = 6$ und 8 bekannt. Zwar wurden auch für $n = 9$ ein $[\text{Ga}_n\text{R}_n]$ -Cluster und sein Anion strukturell charakterisiert, doch handelt es sich hierbei nicht um einen *closo*-Cluster. Schließlich gibt es im Falle des Indiums nur das *closo*-Indanat mit acht Indiumatomen. Auch diese experimentellen Ergebnisse werden durch die Berechnungen untermauert, denn für Gallium liegt das Minimum der NICS-Werte bei $n = 6$, das Minimum der relativen Energie pro GaH-Einheit bei $n = 8$. Für Indium werden sowohl die NICS- als auch die $\Delta\text{E}/n$ -Werte für $n = 8$ minimal.

In Tabelle 7.8 sind die Interpretationen der NICS-Werte zusammengefasst. Die deutliche Übereinstimmung der Engergien mit den NICS zeigen, dass die NICS auch für die höheren Homologen des Bors eine einfache und effiziente Untersuchungsmethode für Aromatizität sind. Ergebnisse der NICS-Berechnungen an weiteren *precloso*- und *closo*-Strukturen für $n = 6$ und 8 sind im Anhang beigefügt.

Tabelle 7.8 Interpretation der NICS-Werte

Cluster	Struktur	B	Al	Ga	Ga	In
E_4H_4	Tetraeder	antiaromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch
$[E_5H_5]^{2-}$	trigonale Bipyramide	nichtaromatisch	nichtaromatisch	nichtaromatisch	nichtaromatisch	nichtaromatisch
$[E_6H_6]^{2-}$	Oktaeder	aromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch
$[E_7H_7]^{2-}$	pentagonale Bipyramide	aromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch
$[E_8H_8]^{2-}$	Dodekaeder	aromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch
$[E_9H_9]^{2-}$	dreifach überkapptes trigonales Prisma	aromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch	aromatisch

8 Ausblick

Durch Variation der Versuchsbedingungen der in den Kapiteln 3 und 4 beschriebenen Metathesereaktionen (Reaktionstemperatur, Mengenverhältnisse) könnte das Synthesegleichgewicht zu Gunsten indiumreicher Cluster verschoben werden. Auch durch den Einsatz von Germyl- und Stannylgruppen könnten weitere Indiumcluster zugänglich gemacht werden.

Ein weiterer interessanter Arbeitsschwerpunkt wäre zunächst die Untersuchung des dodekaedrischen In_8 -Clusters und seines Dianions auf ihre Redoxchemie. Mit der Kenntnis des geeigneten Reduktionsmittels zur Reduktion von **21** zu **22** könnten Kristalle des Dianions mit einem größeren Gegenion gezüchtet werden, um die Kristallstruktur des Dianions vollständig zu lösen. Anschließend könnte die Möglichkeit der Clustererweiterungsreaktionen ausgehend vom In_4 -Cluster und den In_8 -Clustern erforscht werden, sowohl mit Hauptgruppenatomen wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor oder Bismut als auch mit Übergangsmetall-Carbonylfragmenten.

Schließlich bietet die Chemie der Indiumaminoverbindungen ein noch weitgehend unerforschtes Gebiet. Interessant wäre die Frage, ob mit Hilfe von Stickstoffliganden weitere Indiumcluster synthetisiert werden können, die zu den metalloiden Clustern zählen, wie die in Kapitel 5.1 zitierten Gallium und Aluminiumcluster. Schließlich wäre die Synthese aminosubstituierter Indiumtetramere denkbar, vergleichbar mit den jüngst veröffentlichten Galliumtetrameren^[138].

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden

Auf Grund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Experimente unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mit Hilfe der Schlenk-Technik unter nachgereinigtem Stickstoff, Argon oder im Vakuum durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Beginn eines jeden Versuchs mehrfach evakuiert und mit Schutzgas befüllt.

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden mit Natriumsand (Pentan, Toluol, THF) oder LiAlH₄ (Diethylether) absolutiert, entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

Das monovalente Pentamethylcyclopentadienylindium muss vor Einsatz durch Sublimation gereinigt werden. Kommt jedoch während der Sublimation reines InCp* mit Siliconschliff fett in Berührung beginnt es sich zu zersetzen und verfärbt sich schwarz. Daher empfiehlt es sich siliconfreies Hochvakuumschliff fett und auch dieses nur sparsam zu verwenden. Obwohl InCp* nach Beachley^[7] in Cyclopentan einige Tage stabil ist, wurde es zur Umsetzung stets frisch sublimiert.

9.1.1 NMR-Spektroskopie

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen stand ein Bruker Advance II 400 und ein Bruker Advance III 600 Spektrometer mit Probenwechsler B-ACS 60 zur Verfügung. Als Standards dienten internes C₆D₆ (¹H, ¹³C) und externes TMS (²⁹Si). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebungen im Vergleich zum Standard ein positives Vorzeichen.

9.1.2 Massenspektroskopie

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Finnigan MAT 8230 (EI). Das Massenspektrum von **11** und **21** wurden im Institut für Anorganische Chemie der

Universität Karlsruhe aufgenommen. Hier wurden die Proben mit Hilfe eines Glasrohres direkt vor die Ionenquelle gebracht. Bei komplexen Isotopenmustern ist jeweils das m/z größter Intensität angegeben.

9.1.3 UV/Vis

Das UV/Vis-Spektrum von **11** in THF wurde unter Argon mit einem J&M TIDAS II Spektrometer aufgenommen.

9.1.4 Cyclovoltametrie

Die Aufnahme des Cyclovoltamogramms von **21** in THF/0.1 M $t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K unter Argon wurde auf einem BAS CGME Voltmeter durchgeführt. Als Referenzelektrode diente dabei eine Silberelektrode, als Gegenelektrode eine Platinelektrode und als Arbeitselektrode diente eine Glascarbonatelektrode. Als interner Standard wurde Ferrocen mit einem Halbstufenpotential von 0.547 V in THF^[139] verwendet.

9.1.5 Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Kristalle wurden unter perfluoriertem Polyetheröl auf der Spitze eines Glasfadens montiert und sofort auf dem Goniometerkopf gekühlt. Die Datensammlung erfolgte mit Mo(K α)-Strahlung (Graphit-Monochromator) auf einem STOE IPDS I Diffraktometer. Die Strukturen wurden mit der PC Version (Bruker) des Programmpakets SHELXTL^[140] gelöst und verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden als „riding model“ mit festen U-Werten in die Verfeinerung einbezogen. Für weitere Angaben siehe Anhang (S. 126). Die Strukturen wurden von Prof. Dr. Gerald Linti gelöst.

Zur graphischen Darstellung wurde das Programm Diamond 3.1d von Crystal Impact mit der Applikation POV-Ray für Windows Version 3.5. verwendet.

9.1.6 Quantenchemische Berechnungen

Die Geometrieoptimierungen von Indiumclustern zum Vergleich der Basissätze 3-21G*, SV(P) und LANL2DZ erfolgten mit Gaussian03^[97] zunächst mit dem B3LYP Hybridfunktional schließlich als Ab-initio-Rechnungen mit der MP2-Methode.

RI-Dichtefunktionalrechnungen zur Geometrieoptimierung erfolgten mit dem TURBOMOLE Programmpaket in den Versionen V5-7-1 und V5-8-0^[71, 141]. Es wurde das Becke-Perdew-86-Funktional^[142, 143] und ein SV(P)-Basissatz^[144, 145] für alle Atome verwendet. Das Modul Aoforce^[146-148] lieferte Schwingungsfrequenzen, die elektronischen Strukturen wurde mit der Ahlrichs-Heinzman Populationsanalyse^[149-152] basierend auf Besetzungszahlen modifizierter Atomorbitale untersucht. Die SEN-Werte (Shared Elektron Numbers), die sich aus diesen Populationsanalysen ergeben dienen als nützliches Instrument Bindungseigenschaften auszuwerten. Als Referenz dienen die Ergebnisse der Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalysen an E₂H₄ (Tabelle 9.1).

Tabelle 9.1 Referenz für SEN-Werte (BP86-Funktional, def-SV(P)-Basissatz).

	In ₂ H ₄	Ga ₂ H ₄	Al ₂ H ₄	B ₂ H ₄
d _{E-H} [pm]	1.77	1.60	1.61	1.23
d _{E-E} [pm]	2.86	2.46	2.59	1.64
SEN E-H	1.30	1.34	1.38	1.41
SEN E-E	1.41	1.50	1.39	1.53
Ladung E	0.02	0.06	0.12	-0.06
Ladung H	-0.01	-0.03	-0.06	0.03

Geometrieoptimierungen nach der Multilayer-Methode ONIOM erfolgten mit Gaussian03 und wurden ausgehend von den Kristallstrukturdaten an **21** und **22** durchgeführt. Der Clusterkern wurde nach der DFT-Methode unter Verwendung der Funktionale B3LYP und BP86 und einem SV(P)-Basissatz für alle Atome berechnet, die Clusterhülle nach der Molekularmechanik-Methode unter Verwendung des UFF Kraftfelds.

Von den mit TURBOMOLE optimierten Strukturen wurden mit Gaussian03 nach der GIAO-Methode Kern unabhängige chemische Verschiebungen an verschiedenen Positionen innerhalb, auf der Fläche und außerhalb des Clusters berechnet.

9.1.7 Verwendete Ausgangsverbindungen

Nach Literaturvorschrift wurden dargestellt:

InCp*^[7], InO₃SCF₃^[24], LiSi(SiMe₃)₃·3THF^[59, 60], LiSiMe(SiMe₃)₂·3THF^[61], LiSiPh₃·3THF^[153, 154], LiSnPh₃·3THF^[155], [LiN(SiMe₃)₂·THF]₂^[156, 157], LiNC^tBu₂^[49, 158, 159].

Verwendete Handelspräparate:

InCl, HCp*, Li-Granalien, Ph₆Si₂, ^tBuLi/Pentan, ⁿBuLi/Hexan, MeLi/Et₂O, Me₃SiCl, SiCl₄, F₃CSO₃H, SiMe₃Cl, SnCl₄, (Me₃Si)₂NH, ^tBuCN, C₆D₆.

9.1.8 Beschreibung der Versuche

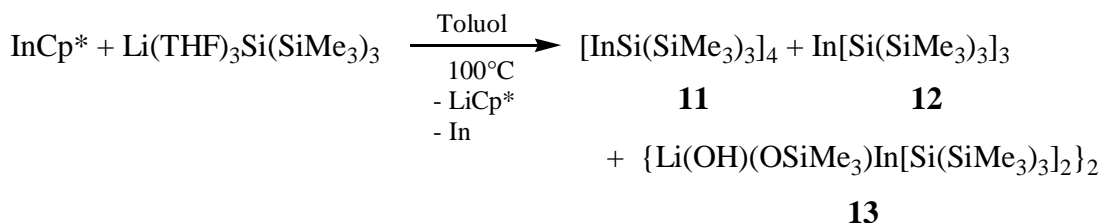
Kapitel 2 Bis[tris(lithiumtrimethylsiloxo)dimethylsilanat] 9:

Bei der Umsetzung von 1.68 g (3.0 mmol) LiSn(SiMe₃)₃·3THF mit 0.75 g (3.0 mmol) InCp* kristallisierten bei -20 °C aus der rotbraunen Pentanfraktion farblose Kristalle von **9** aus; (Ausbeute 0.12 g; 12.3% bez. auf Si).

9: C₃₀H₈₂O₁₀Li₆Si₈ (869.32 g/mol): ber. C 41.45 H 9.51; gef. C 47.71 H 9.23%.

MS (70 eV, EI) *m/z* = 666 ([Li₆O(OSiMe₂)(OSiMe₃)₆]⁺, 10.3%), 605 ([Li₆(OSiMe₂)₄(OSiMe₃)₃]⁺, 34.0 %), 517 ([Li₆(OSiMe₂)₅(OSiMe₃)]⁺, 24.2), 443 ([Li₄(OSiMe₂)₂(OSiMe₃)₃]⁺, 34.0 %), 339 ([Li₂(OSiMe₂)(OSiMe₃)₃]⁺, 78.9 %), 251 ([Li₂(OSiMe₂)₂(OSiMe₃)]⁺, 59.8 %), 193 ([Li₂O(OSiMe₂)(OSiMe₃)]⁺, 41.8 %), 177 ([Li₂(OSiMe₂)(OSiMe₃)]⁺, 43.3 %), 131 ([Me₃Si-SiMe₂]⁺, 75.3 %), 73 ([SiMe₃]⁺, 100 %).

Kapitel 3 Darstellung von Tetra[tris(trimethylsilyl)silyl]tetraindan **11**,
Tris[tris(trimethylsilyl)silyl]indan **12** und
Bis{lithiumbis[tris(trimethylsilyl)silyl]trimethylsiloxohydroxoindanat} **13**:



Eine Lösung von 1.38 g (5.5 mmol) InCp* in 15 ml Toluol wurde unter Rühren zu einer Lösung von 2.59 g (5.5 mmol) LiSi(SiMe₃)₃·3THF in 10 ml Toluol zugetropft und 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölvakuum abkondensiert und der Rückstand mit 20 ml Pentan digeriert. Aus der filtrierten grünen Pentanlösung bildeten sich bei –20 °C dunkelgrüne Kristalle von **11** und **12**; (Ausbeute 0.41 g; 18 %) und nach weiterem Einengen und Abkühlen auf –20 °C farblose Kristalle von **13**; (Ausbeute 0.28 g; 5 % bez. auf In).

11 und **12**: 2C₃₆H₁₀₈Si₁₆In₄·C₂₇H₈₁Si₁₂In·0.5Toluol (3803.77 g/mol)

MS (70 eV, EI, 230 °C) *m/z* = 872 ([InR₃O]⁺, 4.72 %), 724 ([In₂R₂]⁺, 1.45 %), 709 ([In₂R₂–Me]⁺, 3.12 %), 651 ([In₂R₂–SiMe₃]⁺, 8.95 %), 641 ([InR₂O₂]⁺, 2.21 %), 625 ([InR₂O]⁺, 26.98 %), 609 ([InR₂]⁺, 56.79 %), 477 ([In₂R]⁺, 37.73 %), 362 ([InR]⁺, 26.54 %), 347 ([InR–Me]⁺, 5.76 %), 305 ([InRO–SiMe₃]⁺, 8.02 %), 289 ([InR–SiMe₃]⁺, 3.59 %), 247 ([Si(SiMe₃)₃]⁺, 98.02 %), 232 ([Si(SiMe₃)₃–Me]⁺, 100 %), 115 (In⁺, 92.96 %), 73 ([SiMe₃]⁺, 100 %).

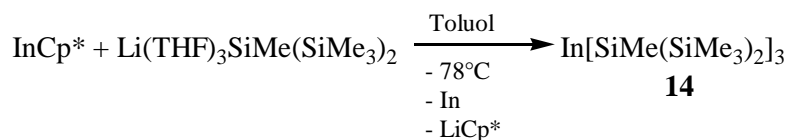
¹H-NMR (C₆D₆) δ = 0.46 (s, 8 H, SiMe₃ von **11**), 0.39 (s, 3 H, SiMe₃ von **12**), auf Grund des Verhältnisses der Anzahl der äquivalenten Wasserstoffatome in **11** zu der in Toluol (108 : max.1.5) können keine Signale für Toluol gefunden werden;

¹³C-NMR (C₆D₆) δ = 4.9 (s, SiMe₃ von **11**), 1.3 (s, SiMe₃ von **12**);

²⁹Si-NMR (TMS, extern) δ = –7.5 (s, SiMe₃, **11**), –12.9 (s, SiMe₃, **12**), –79.4 (s, Si(SiMe₃)₃, **11**).

UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$.

Kapitel 3 Darstellung von Tris[methylbis(trimethylsilyl)silyl]indan **14**:



1.25 g (5.0 mmol) InCp* werden in 20 ml Hexan gelöst und bei -78°C unter Rühren zu einer Lösung von 2.06 g (5.0 mmol) LiSiMe(SiMe₃)₂·3THF in 6 ml Toluol zugetropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde alles Flüchtige im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert. Aus der eingengten orangebraunen Pentanfraktion kristallisierten bei -20°C hellbraune Kristalle von **14** aus; (Ausbeute 0.75 g; 66 %).

14: C₂₁H₆₃Si₉In (683.32 g/mol): ber. C 36.91 % H 9.29 %; gef. C 38.31 % H 9.49 %.

MS (70 eV, EI) $m/z = 610$ ([M–SiMe₃]⁺, 2.5 %), 493 ([In{SiMe(SiMe₃)₂]₂]⁺, 88 %), 189 ([SiMe(SiMe₃)₂]⁺, 24.5 %), 174 ([Si(SiMe₃)₂]⁺, 4.5 %), 169 ([Si(SiMe₃)(SiMe₂)]⁺, 28 %), 131 ([InO]⁺, 28 %), 115 (In⁺, 100 %), 73 ([SiMe₃]⁺, 63 %).

¹H-NMR (C₆D₆) $\delta = 0.29$ (s, 6 H, SiMe₃), 0.19 (s, 1 H, SiMe);

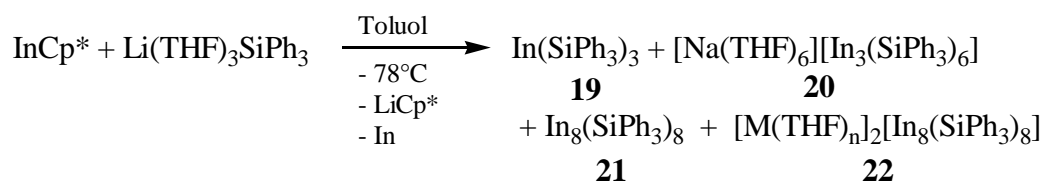
¹³C-NMR (C₆D₆) $\delta = 1.8$ (s, SiMe₃), -7.6 (s, SiMe);

²⁹Si-NMR (TMS, extern) $\delta = -8.3$ (s, SiMe₃), -53.0 (s, SiMe(SiMe₃)₂).

Kapitel 4 Darstellung von Tris[triphenylsilyl]indan **19** als THF-Addukt,

Hexakis(tetrahydrofuran)natrium-Hexakis[triphenylsilyl]triindanat(–1) **20**,

Oktakis[triphenylsilyl]oktindan **21** und Oktakis[triphenylsilyl]oktindanat(–2) **22**:



Zu einer Lösung von 3.25 g (13.0 mmol) InCp* in 20 ml Toluol wurden bei -78°C unter Rühren zügig 6.27 g (13.0 mmol) LiSiPh₃·3THF in 35 ml Toluol zugegeben. Nach

langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur und 18-stündigem Rühren wurden die flüchtigen Stoffe im Vakuum vollständig entfernt. Der trockene Rückstand wurde zunächst mit Pentan gewaschen. Nach 2 Stunden Ruhezeit bildeten sich aus der Pentanlösung farblose Kristalle von **19**. Anschließend wurde der schwarze Rückstand mit Toluol extrahiert. Zuletzt wurde der immer noch schwarze Rückstand in THF aufgenommen. Die schwarzbraun gefärbten Lösungen in Toluol und THF wurden stark eingeeengt. Aus der Toluollösung kristallisierten bei Raumtemperatur schwarze Nadeln von **21** (Ausbeute 0.20 g; 3.8 %). Aus der THF-Fraktion kristallisierten bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebeneinander farblose Kristalle von **19** (Ausbeute 1.5 g; 12.1 %), **20** (Ausbeute 0.18 g; 1.5 %) in Form grüner Prismen und schwarze quaderförmige Stäbchen von **22** (Ausbeute 0.37 g; 5.7 %).

19: $\text{C}_{58}\text{H}_{53}\text{OSi}_3\text{In}$ (965.09 g/mol): ber. C 72.18 H 5.54; gef. C 75.99 H 6.03 %.

MS (70 eV, EI) $m/z = 815$ ($[\text{M-THF-Ph}]^{+\bullet}$, 0.2 %), 633 ($[\text{In}(\text{SiPh}_3)_2]^+$, 28 %), 518 ($[\text{SiPh}_3]_2^{+\bullet}$, 9.5 %), 336 ($[\text{SiPh}_4]^{+\bullet}$, 13 %), 259 ($[\text{SiPh}_3]^+$, 100 %), 182 ($[\text{SiPh}_2]^{+\bullet}$, 42 %), 115 (In^+ , 15 %), 105 ($[\text{SiPh}]^+$, 16.5 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) $\delta = 7.57$ (m, 9H, p-H von SiPh_3), 7.47 (m, 18H, o-H von SiPh_3), 7.09 (m, 18H, m-H von SiPh_3), 3.47 (m, THF), 1.28 (m, THF);

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) $\delta = 139.8$ (s, o-C von SiPh_3), 137.0 (s, p-C von SiPh_3), 128.16 (s, m-C von SiPh_3), 68.6 (s, THF), 25.66 (s, THF);

$^{29}\text{Si-NMR}$ (TMS, extern) $\delta = -47.2$ (s, SiPh_3).

20: $\text{C}_{132}\text{H}_{138}\text{O}_6\text{Si}_6\text{In}_3\text{Na}\cdot 4\text{THF}$ (2644.83 g/mol).

21: $\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{Si}_8\text{In}_8\cdot 3\text{Toluol}$ (3270.08 g/mol)

MS (70 eV, EI, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) $m/z = 1112$ ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_3)_2(\text{SiPh}_2)_2]^{+\bullet}$, 0.9 %), 1051 ($[\text{In}_2\text{O}(\text{SiPh}_3)(\text{SiPh}_2)_3]^+$, 1.3 %), 1039 ($[\text{In}_7(\text{SiPh}_2)_7]^{2+}$, 0.3 %), 1035 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_3)(\text{SiPh}_2)_3]^+$, 3.6 %), 958 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)_4]^+$, 2.6 %), 881 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)_2(\text{SiPh})]^+$, 0.7 %), 853 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_3)(\text{SiPh}_2)_2]^+$, 12.32 %), 776 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)_3]^+$, 35.2 %), 699 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)_2(\text{SiPh})]^+$, 26.6 %), 638 ($[\text{In}_2\text{O}(\text{SiPh}_2)(\text{SiPh}_2)]^+$, 3.1 %), 622 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)(\text{SiPh})_2]^+$, 9.9 %), 593 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)_2]^+$, 27.6 %), 517 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)(\text{SiPh})]^+$, 98.0 %), 479 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)_4]^{2+}$, 2.0 %), 440 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)_2]^+$, 35.3 %), 349 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)_2(\text{SiPh})]^{2+}$, 10.6 %), 335 ($[\text{In}_2(\text{SiPh})]^+$, 43.8 %), 311 ($[\text{In}_2(\text{SiPh}_2)(\text{SiPh})_2]^{2+}$,

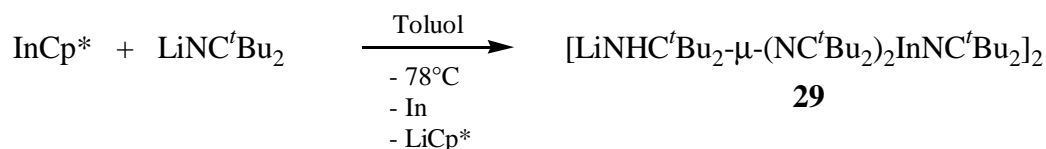
5.8 %), 259 ([SiPh₃]⁺, 100 %), 182 ([SiPh₂]⁺, 86.7 %), 115 (In⁺, 2.2 %), 105 ([SiPh]⁺, 39.7 %), 77 ([Ph]⁺, 12.3 %).

CV (THF, Scan-Rate 100mV/s): irreversible Mehrelektronenoxidation bei 0.30 V.

22: [C₁₄₄H₁₂₀Si₈In₈]²⁻ (2993.78 g/mol)

MS (4.5 kV, ESI, THF, 4 µl/min, Tube lens = -85 V) *m/z* = 1497 (M²⁻, 0.05 %), 1151 ([In(SiPh₃)₄]⁻, 4 %), 551 ([Si₂Ph₆]⁻, 13 %), 275 ([SiOPh₃]⁻, 100 %), 259 ([SiPh₃]⁻, 13.5 %).

Kapitel 5 *Darstellung von Bis[lithiumditertbutylmethylidenamino]-hexakis(ditertbutylmethylidenamino)diindanat] 29:*



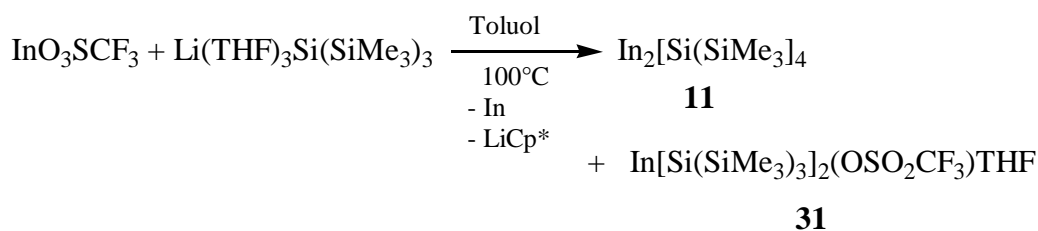
0.44 g (3.0 mmol) LiNC^tBu₂ werden in 15 ml Toluol vorgelegt und bei -78 °C langsam unter Rühren mit einer Lösung von 0.75 g (3.0 mmol) InCp* in 10 ml Toluol versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur im Kältebad und weiteren drei Stunden Rühren wurde im Vakuum alles Flüchtige entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und filtriert. Aus der resultierenden orangefarbenen Pentanfraktion kristallisierten bei -20 °C farblose Kristalle von **29** aus; (Ausbeute 0.02 g; 0.99 %).

29: C₇₂H₁₄₆Li₂In₂N₈ (1367.49 g/mol)

MS (70 eV, EI) *m/z* = 684 ([Li(NHC^tBu₂)₂(NC^tBu₂)₂In]⁺, 10.0 %), 536 ([NHC^tBu₂)(NC^tBu₂)₂In]⁺, 17.5 %), 362 ([LiN(NHC^tBu₂)(NHCH^tBu₂)In]⁺, 21.3 %), 355 ([N(NHC^tBu₂)(NHCH^tBu₂)In]⁺, 6.8 %), 281 ([^tBu₂CNHNC^tBu₂]⁺, 16.7 %), 257 ([NHCH^tBu₂)In]⁺, 10.3 %), 207 ([Li(NHCH^tBu)In]⁺, 26.7 %), 115 (In⁺, 9.5 %), 73 ([^tBuO]⁺, 100 %).

Kapitel 6 Darstellung von

Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]trifluormethansulfonatoindan(tetrahydrofuran) **32**:



0.77 g (2.9 mmol) Indiumtrifluormethansulfonat werden in 15 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 1.41 g (3.0 mmol) $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{THF}$ in 5 ml Toluol versetzt, dabei färbt sich das Reaktionsgemisch rotbraun. Anschließend wird das Gemisch 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Beim Erhitzen schlägt die Farbe nach olivgrün um. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt. Nach Filtration bildete sich bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus der olivgrünen Pentanfraktion farblose Kristalle von **32**; (Ausbeute 0.45 g; 44 %).

32: $\text{C}_{23}\text{H}_{62}\text{F}_3\text{InO}_4\text{SSi}_8$ (831.33 g/mol): ber. C 33.23 % H 7.52 % S 3.86 %; gef. 31.45 % H 7.20 % S 3.97 %.

MS (70 eV, EI) $m/z = 758$ ($[\text{M}-\text{THF}]^+$, 1.5 %), 743 ($[\text{M}-\text{THF}-\text{Me}]^+$, 6 %), 685 ($[\text{M}-\text{THF}-\text{SiMe}_3]^+$, 3.5 %), 609 ($[\text{In}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^+$, 11 %), 536 ($[\text{In}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2-\text{SiMe}_3]^+$, 2 %), 511 ($[\text{InSi}(\text{SiMe}_3)_3\text{O}_3\text{SCF}_3]^+$, 6.5 %), 363 ($[\text{InOSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2]^+$, 31.5 %), 247 ($[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]^+$, 21.5 %), 174 ($[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, 100 %), 115 (In^+ , 26 %), 73 ($[\text{SiMe}_3]^+$, 54 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) $\delta = 3.69$ (m, 2 H, OCH_2 des THF), 1.36 (m, 2 H, CH_2 THF), 0.40 (s, 27 H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) $\delta = 68.9$ (s, THF), 25.4 (s, THF), 4.2 (s, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$);

$^{29}\text{Si-NMR}$ (TMS, extern) $\delta = -6.5$ (s, SiMe_3).

10 Verbindungsverzeichnis

- 1 In_4R_4 ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMeR}'\text{R}'')_3$; $\text{R}' = \text{Me, Et}$; $\text{R}'' = \text{Me, Et, } ^t\text{Bu, } ^i\text{Pr, Ph}$)
- 2 $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{InCl}_2\text{Li}(\text{THF})_2$
- 3 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiInSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$
- 4 $\text{In}_2(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_4$
- 5 $\text{In}_8(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6$
- 6 $\text{In}_{12}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_8$
- 7 $\text{In}_8(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2, 4, 6-Me}_3)$
- 8 $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{NH}_2)\text{OLi}]_6$
- 9 $[(\text{LiOSiMe}_3)_3\text{OSiMe}_2 \cdot \text{THF}]_2$
- 10 $\text{In}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$
- 11 $\text{In}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$
- 12 $\text{In}[\text{Si}(\text{Si}(\text{Me}_3)_3)_3]$
- 13 $[\text{Li}(\text{OH})(\text{OSiMe}_3)\text{In}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]_2$
- 14 $\text{In}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$
- 15 B_8Cl_8
- 16 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{B}_8\text{H}_8$
- 17 $\text{Ga}_9(\text{CMe}_3)_9$
- 18 $[\text{Ga}_9(\text{CMe}_3)_9]^-$
- 19 $\text{In}(\text{SiPh}_3)_3 \cdot \text{THF}$
- 20 $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{In}_3(\text{SiPh}_3)_6]$
- 21 $\text{In}_8(\text{SiPh}_3)_8$
- 22 $[\text{In}_8(\text{SiPh}_3)_8]^{2-}$
- 23 $[\text{Ga}_8(\text{C}_{13}\text{H}_9)_8]^{2-}$
- 24 In_8H_8^n
- 25 $\text{Ph}_2\text{BNC}^t\text{Bu}_2$
- 26 $\text{LiAl}(\text{NC}^t\text{Bu}_2)_4$
- 27 $\text{tmp}_2\text{GaNC}^t\text{Bu}_2$
- 28 $\mu\text{-O}^t\text{Bu}\text{-}\mu(\text{NC}^t\text{Bu}_2)(\text{ClGaNC}^t\text{Bu}_2)_2$
- 29 $[\text{LiNHC}^t\text{Bu}_2\text{-}\mu\text{-}(\text{NC}^t\text{Bu}_2)_2\text{InNC}^t\text{Bu}_2]_2$
- 30 $[\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{-NSiMe}_3)_3\text{In}_2]_2$
- 31 $[\mu\text{-}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Si}_2\text{-}\mu\text{-}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{-}\mu_3\text{-N}^t\text{BuIn}]_2$
- 32 $\text{In}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{OSO}_2\text{CF}_3 \cdot \text{THF}$

11 Literaturverzeichnis

- [1] K. Volke, *Mitteil. GDC Fachgruppe Gesch. Chem.* **2000**, *15*, 81-97.
- [2] Y. Zhao, Z. Zhang, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2 ed. (Eds.: R. B. King, D. A. Atwood), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, Weinheim, **2005**, pp. 1962-1979.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [4] <http://www.diw.de/deutsch/produkte/publikationen/wochenberichte/docs/04-38-2.html#HDR5>.
- [5] S. J. French, *J. Chem. Education* **1934**, *11*, 270-272.
- [6] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894-896.
- [7] O. T. Beachley, R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346-356.
- [8] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305-1314.
- [9] M. Driess, H. Nöth, R. B. King, P. v. R. Schleyer, G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg, in *Molecular Clusters of the Main Group Elements*. (Eds.: M. Driess, H. Nöth), Wiley VCH, Weinheim, **2004**.
- [10] F. A. Cotton, *Quart. Rev.* **1966**, *20*, 389-401.
- [11] A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1709-1711.
- [12] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763-2765.
- [13] G. Gerlach, W. Höhle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 7-21.
- [14] M. Kehrwald, W. Köstler, G. Linti, A. Rodig, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, *20*, 860.
- [15] G. Linti, S. Coban, D. Dutta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 319-323.
- [16] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 25-28.
- [17] W. Uhl, A. Jantschak, W. Saak, M. Kaupp, R. Wartchow, *Organometallics* **1998**, *17*, 5009-5017.
- [18] W. Uhl, *Reviews in Inorg. Chem.* **1998**, *18*, 239-282.
- [19] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1776-1777.
- [20] G. Linti, S. Coban, A. Rodig, N. Sandholzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1329-1333.
- [21] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.*

- 1996**, *108*, 110-112.
- [22] N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stösser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745-2748.
- [23] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887-890.
- [24] C. L. B. Macdonald, A. M. Corrente, C. G. Andrews, A. Taylor, B. D. Ellis, *Chem. Commun.* **2004**, 250-251.
- [25] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [26] R. B. King, P. v. R. Schleyer, in *Molecular Clusters of the Main Group Elements*. (Eds.: M. Driess, H. Nöth), WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2004**, pp. 1-33.
- [27] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205-2236.
- [28] G. I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen.*, Elsevier, New York, **1983**.
- [29] J. A. Sofranko, J. J. Leonhard, C. A. Jones, *J. Catal.* **1987**, *103*, 302.
- [30] C. A. Jones, J. J. Leonhard, J. A. Sofranko, *J. Catal.* **1987**, *103*, 311.
- [31] K. J. Zehn, M. M. Khan, C. H. Mak, K. B. Lewis, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1985**, *94*, 501.
- [32] M. M. Khan, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1985**, *91*, 263.
- [33] V. Dragutan, A. T. Balkaban, M. Dimonie, *Olefin Metathesis and Ring Opening Polymerisations of Cycloolefins.*, Academic Press, New York, **1986**.
- [34] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis.*, Academic Press, New York, **1986**.
- [35] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [36] M. P. McDaniel, *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 47.
- [37] O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 904-905.
- [38] C. Jones, P. C. Junk, S. G. Leary, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3186-3190.
- [39] D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 815-821.
- [40] K. Dippel, N. K. Keweloh, P. G. Jones, U. Klingebiel, D. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 1253-1255.
- [41] S. Schütte, C. Freire-Erdbrügger, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1993**, *78*, 75-81.
- [42] S. Schütte, U. Piepe, U. Klingebiel, D. Stalke, *J. Organom. Chem.* **1993**, *446*, 45-49.
- [43] G. E. Herberich, T. P. Spaniol, A. Fischer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1619-1620.
- [44] B. Goldfuss, P. v. R. Schleyer, F. Hampel, *Organometallics* **1997**, *16*, 5032-5041.
- [45] F. Diedrich, U. Klingebiel, F. Dall'Antonia, C. Lehmann, M. Noltemeyer, T. R.

- Schneider, *Organometallics* **2000**, *19*, 5376-5383.
- [46] R. A. Jones, S. U. Koschmieder, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 726-727.
- [47] M. B. Hursthouse, M. A. Hossain, M. Motevalli, M. Sanganee, A. C. Sullivan, *J. Organom. Chem.* **1990**, *381*, 293-297.
- [48] M. Montevalli, D. Shah, A. C. Sullivan, *J. Organom. Chem.* **1996**, *513*, 239-246.
- [49] A.-M. Sapse, P. v. R. Schleyer, *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview.*, John Wiley & Sons Inc., **1995**.
- [50] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, **1999**, *111*, 3578-3581.
- [51] G. Linti, W. Koestler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 593-595.
- [52] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107-113.
- [53] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758-2760.
- [54] G. Linti, A. Rodig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 127-128.
- [55] A. Donchev, A. Schnepf, G. Stößer, E. Baum, H. Schnöckel, T. Blank, N. Wiberg, *Chemistry* **2001**, *7*, 3348-3353.
- [56] G. Linti, A. Rodig, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3076.
- [57] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 745-749.
- [58] G. Linti, W. Köstler, H. Piotrowski, A. Rodig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2331-2333.
- [59] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91-101.
- [60] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694-2698.
- [61] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2630-2632.
- [62] R. Wochele, W. Schwarz, K. W. Klinkhammer, K. Locke, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1963-1973.
- [63] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682-3704.
- [64] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 235-281.
- [65] G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg, in *Molecular Clusters of the Main Group Elements*. (Eds.: M. Driess, H. Nöth), WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2004**, pp. 126-168.
- [66] C. Schnitter, H. W. Roesky, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2059-2062.
- [67] A. Purath, H. Schnöckel, *J. Organom. Chem.* **1999**, *579*, 373-375.
- [68] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378-1380.
- [69] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organom. Chem.* **1995**, *493*, C1-5.
- [70] R. Wochele, W. Schwarz, K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 833-835.
- [71] O. Treutler, A. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.

- [72] W. Uhl, A. Jantschak, *J. Organom. Chem.* **1998**, 555, 263-269.
- [73] G. Linti, unveröffentlichte Ergebnisse, Heidelberg.
- [74] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H.V.Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, U. Schütz, *Organometallics* **1996**, 15, 1146.
- [75] S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2202-2203.
- [76] T. Chivers, A. Downard, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4347-4353.
- [77] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. D. Schluter, M. R. Bond, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2186-2189.
- [78] J. Pauls, S. Chitsaz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2028-2034.
- [79] S. Chitsaz, B. Neumüller, *Organometallics* **2001**, 20, 2338-2343.
- [80] M. Walawalkar, *Organometallics* **2003**, 22, 879-881.
- [81] T. Douglas, K. H. Theobald, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 594-596.
- [82] S. Coban, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2004**.
- [83] R. A. Jacobson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 605-609.
- [84] G. S. Pawley, *Acta Cryst.* **1966**, 20, 631-638.
- [85] I. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2771-2774.
- [86] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 182-183.
- [87] A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1676-1680.
- [88] W. Uhl, L. Cuypers, K. Harms, W. Kaim, M. Wanner, R. Winter, R. Koch, W. Saak, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 589-591.
- [89] W. Uhl, L. Cuypers, W. Kaim, B. Schwederski, R. Koch, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2524-2526.
- [90] G. Linti, A. Rodig, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1465-1476.
- [91] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 341-350.
- [92] W. Uhl, M. Layh, *J. Organom. Chem.* **1989**, 368, 139-154.
- [93] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Science* **2006**, 311, 1904-1907.
- [94] A. Donchev, A. Schnepf, E. Baum, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 157-161.
- [95] J. Donohue, *The structures of the elements.*, Wiley, New York, **1974**.
- [96] D. A. Dixon, D. A. Kleier, T. H. Halgren, J. H. Hall, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6226-6237.
- [97] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G.E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,

- H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03 ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [98] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114-3116.
- [99] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933-.
- [100] H. Köhnlein, G. Stöber, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 828-830.
- [101] H. Köhnlein, A. Purath, C. Klemp, E. Baum, I. Krossing, G. Stösser, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4830-4838.
- [102] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379-381.
- [103] A. Schnepf, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1977-1981.
- [104] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1959-1962.
- [105] A. Schnepf, B. Jee, H. Schnöckel, E. Weckert, A. Meents, D. Lübbert, E. Herrling, B. Pilawa, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7731-7733.
- [106] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178-9181.
- [107] W. Clegg, S. J. Bryan, K. Wade, *Acta Cryst. C* **1984**, *40*, 2082-2084.
- [108] H. M. M. Shearer, R. Snaith, J. D. Sowerby, K. Wade, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1971**, 1275-1277.
- [109] W. Köstler, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1998**.
- [110] M. Veith, S. Hill, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1343-1350.
- [111] M. Nakamoto, T. Fukawa, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15160-15161.
- [112] W. Clegg, E. Lamb, S. T. Liddle, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *J. Organom. Chem.* **1999**, *573*, 305-312.
- [113] A. R. Kennedy, R.E. Mulvey, R. B. R. J. o. O. C. (2002), **2002**, *648*, 288-292.
- [114] K. W. Hellmann, L. H. Gade, A. Steiner, D. Stalke, F. Möller, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 99-102.
- [115] M. Veith, F. Goffing, S. Becker, V. Huch, *J. Organom. Chem.* **1991**, *406*, 105-118.
- [116] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4303-4307.
- [117] P. J. Brothers, k. Hübler, U. Hübler, B. C. Noll, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2528-2530.

- [118] F. Weller, U. Müller, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2039-2044.
- [119] A. Rodig, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, **1997**.
- [120] F. W. B. Einstein, M. M. Gilbert, D. G. Tuck, P. L. Vogel, *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 2234-2235.
- [121] D. F. Mullica, J. A. Kautz, E. Sappenfield, *J. Chem. Cryst.* **1999**, *29*, 317-321.
- [122] C. J. Carmalt, N. C. Norman, R. F. Pember, L. J. Farrugia, *Polyhedron* **1995**, *14*, 417-424.
- [123] C. J. Carmalt, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, B. O. Kneisel, N. C. Norman, *Acta Cryst.* **1995**, *51*, 1254-1258.
- [124] R. J. Wright, A. D. Phillips, T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1694-1695.
- [125] C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7619-7622.
- [126] P. v. R. Schleyer, K. Najafian, in *The Borane, Carborane and Carbocation Continuum*. (Ed.: J. Casanova), John Wiley & Sons, New York, **1998**, pp. 169-190.
- [127] M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781-4793.
- [128] R. B. King, *J. Organom. Chem.* **2002****2001**, *646*, 146-152.
- [129] B. Song, P. Cao, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 144312.
- [130] F. A. Kekulé, *Lehrbuch der Organischen Chemie Band II*, Erlangen, **1866**.
- [131] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*.
- [132] J. Neuss, *Aromatizität Geschichte und mathematische Analyse eines fundamentalen chemischen Begriffs.*, Hyle Publications, Karlsruhe, **2002**.
- [133] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3339-3342.
- [134] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature* **1994**, *367*, 256-258.
- [135] M. Antipin, R. Boese, D. Blaeser, A. Maulitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 326-333.
- [136] T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4289-4293.
- [137] R. B. King, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *49*, 237-240.
- [138] A. Seifert, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [139] J. R. Aranzaes, M.-C. Daniel, D. Astruc, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 288-299.
- [140] G. M. Sheldrick, Bruker AXS, **1998**.
- [141] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem, Phys. Lett.* **1995**, *240*, 652-660.
- [142] A. D. Becke, *Phys.Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [143] J. P. Perdew, *Phys.Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [144] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.

- [145] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [146] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem, Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103-107.
- [147] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem, Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511-518.
- [148] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535-9538.
- [149] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3320-3324.
- [150] K. R. Roby, *Molec. Phys.* **1974**, *27*, 81-104.
- [151] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theo. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33.
- [152] C. Erhardt, R. Ahlrichs, *Theo. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231-245.
- [153] H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608-611.
- [154] E. Buncel, T. K. Venkatachalam, B. Eliasson, E. Edlund, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 303-306.
- [155] C. J. Cardin, D. J. Cardin, W. Clegg, S. J. Coles, S. P. Constantine, J. R. Rowe, S. J. Teat, *J. Organom. Chem.* **1999**, *573*, 96-100.
- [156] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302-304.
- [157] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *93*, 1337-1345.
- [158] D. Wilhelm, T. Clark, P. V. R. Schleyer, H. Dietrich, W. J. Mahdi, *J. Organom. Chem.* **1985**, *280*, C6-C10.
- [159] W. Schlenk, E. Bergmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *463*, 1-97.

12 Anhang

12.1 Tabellen Kapitel 4.7

Tabelle 12.1 Ergebnisse der RI-DFT-Berechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P)-Basis) an $[\text{In}_8\text{X}_8]^{n-}$ (X= Cl, SiH₃; n = 0, 2).

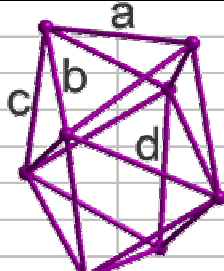
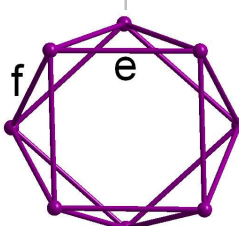
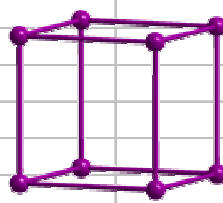
$[\text{In}_8\text{Cl}_8]^{n-}$	Dodekaeder		quad. Antiprisma		Würfel	
n	0	2	0	2	0	2
Symmetrie	C_1	C_1	C_4	C_1	C_4	C_1
$d_{\text{In-Cl}}$ [pm]	237	244	237	244	237	244
$d_{\text{In-In}}$ [pm]	a 310.1 b 320.0 c 315.2 d 362.1	314.6 308.3 293.3 372.8	e 318.9 f 321.9	298.2 320.8	304 - 319	299.9
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-517	+56	-526	+125	-494
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	0.83	1.92	1.03	1.99	0.23	1.53
$[\text{In}_8(\text{SiH}_3)_8]^{n-}$	Dodekaeder		quad. Antiprisma		Würfel	
n	0	2	0	2	0	2
Symmetrie	C_1	C_2	C_4	C_1	D_{4h}	C_4
$d_{\text{In-Si}}$ [pm]	262	267	263	266	260	273
$d_{\text{In-In}}$ [pm]	a 309.1 b 299.0 c 303.8 d 328.4	300.9 306.9 286.4 356.2	e 312.9 f 304.8	294.5 313.3	291 - 301	301.5
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-332	+135	-340	+542	-179
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	1.01	1.78	-0.05	1.79	-1.05	0.94
						

Tabelle 12.2 Ergebnisse der RI-DFT-Berechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P)-Basis) an $[\text{Ga}_8\text{X}_8]^{n-}$ (X= H, SiH₃; n = 0, 2).

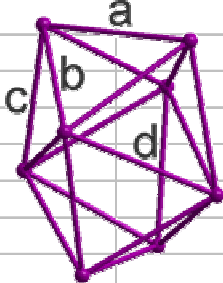
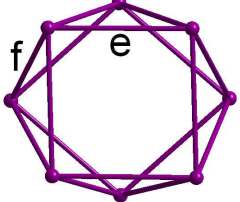
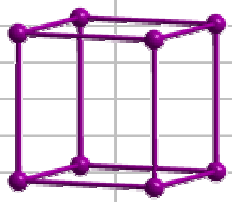
$[\text{Ga}_8\text{H}_8]^{n-}$	Dodekaeder		quad. Antiprisma		Würfel		
	n	0	2	0	2	0	2
Symmetrie		C_1	C_1	D_{4d}	C_1	C_4	C_4
$d_{\text{Ga-H}}$ [pm]		158	163	159	163	160	168
$d_{\text{Ga-Ga}}$ [pm]	a	264.9	258.2	e	259.5	256.2	253 - 285
	b	256.5	267.1	f	263.0	269.9	
	c	263.2	247.3				
	d	284.9	309.0				
rel. E [kJ mol ⁻¹]		0	-173	+101	-181	+224	+51
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]		1.39	2.30	0.37	2.27	1.25	1.09
$[\text{Ga}_8(\text{SiH}_3)_8]^{n-}$	Dodekaeder		quad. Antiprisma		Würfel		
n	0	2	0	2	0	2	
Symmetrie		C_1	C_1	D_{4d}	C_4	D_{3d}	
$d_{\text{Ga-Si}}$ [pm]		243	244	243	245	241	237
$d_{\text{Ga-Ga}}$ [pm]	a	267.3	254.2	e	259.3	256.5	252 - 261
	b	258.9	267.3	f	266.0	268.3	
	c	261.0	247.8				
	d	287.2	300.1				
rel. E [kJ mol ⁻¹]		0	-321	+84	-320	+234	+363
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]		1.36	1.86	0.28	1.88	1.00	-0.74
							

Tabelle 12.3 Ergebnisse der RI-DFT-Berechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P)-Basis) an $[Al_8X_8]^{n-}$ (X= H, SiH₃; n = 0, 2).

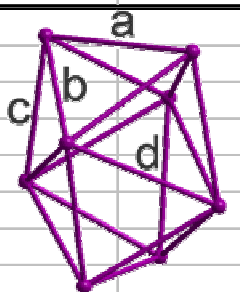
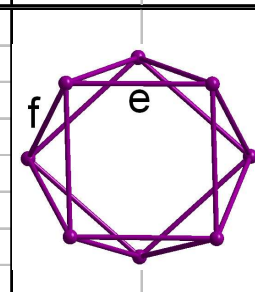
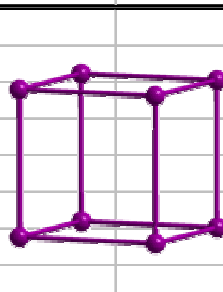
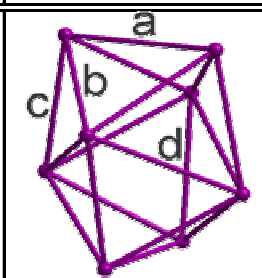
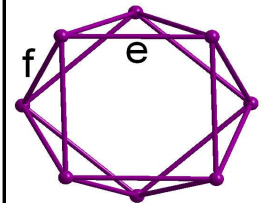
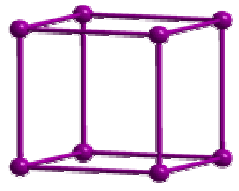
$[Al_8H_8]^{n-}$	Dodekaeder		quad. Antiprisma		Würfel		
	0	2	0	2	0	2	
n	0	2	0	2	0	2	
Symmetrie	C_1	C_1	D_{4d}	C_1	D_{4h}	C_4	
d_{Al-H} [pm]	161	164	161	165	162	168	
d_{Al-Al} [pm]	a	268.9	250.1	e	267.9	265.0	261 - 293
	b	264.2	274.0	f	267.7	271.1	
	c	269.6	264.1				
	d	283.8	280.2				
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-199	+109	-190	+317	+117	
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.19	1.78	0.48	2.12	1.19	-0.82	
$[Al_8(SiH_3)_8]^{n-}$	Dodekaeder		quad. Antiprisma		Würfel		
n	0	2	0	2	0	2	
Symmetrie	C_1	C_1	D_{4d}	C_1	D_{4h}	D_{3d}	
d_{Al-Si} [pm]	247	248	247	249	245	243	
d_{Al-Al} [pm]	a	270.0	251.4	e	266.7	264.1	269 - 252
	b	265.4	272.4	f	269.0	269.2	
	c	267.3	261.6				
	d	284.4	281.9				
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-363	+95	-340	+619	+377	
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	1.16	1.57	0.35	1.79	-0.74	-0.82	
							

Tabelle 12.4 Ergebnisse der RI-DFT-Berechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P)-Basis) an $[\text{B}_8\text{X}_8]^{n-}$ (X= H, SiH₃; n = 0, 2)

$[\text{B}_8\text{H}_8]^{n-}$	Dodekaeder		quad. Antiprisma		Würfel			
	0	2	0	2	0	2		
Symmetrie	C_1	C_1	D_{4d}	C_4	C_4	C_2		
$d_{\text{B-H}}$ [pm]	122	125	122	125	122	123		
$d_{\text{B-B}}$ [pm]	a	176.8	163.3	e	178.3	180.8	182 - 164	176.8
	b	175.9	182.9	f	176.4	173.1		
	c	175.3	172.9					
	d	191.8	191.3					
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-96	+156	-33	+934	+1038		
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	2.33	3.52	0.57	3.59	-0.39	-0.80		
$[\text{B}_8(\text{SiH}_3)_8]^{n-}$	Dodekaeder		quad. Antiprisma		Würfel			
n	0	2	0	2	0	2		
Symmetrie	C_1	C_1	D_{4d}	C_4	D_{4h}	D_{3d}		
$d_{\text{B-Si}}$ [pm]	203	201	202	201	201	197		
$d_{\text{B-B}}$ [pm]	a	179.4	164.9	e	177.9	181.0	172 - 180	174.7
	b	178.2	182.4	f	177.2	172.8		
	c	172.7	172.5					
	d	190.4	191.5					
rel. E [kJ mol ⁻¹]	0	-453	+122	-378	+607	+307		
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	1.25	2.66	0.39	2.81	0.42	0.80		
								

12.2 E-E-Abstände der Minimumstrukturen aus Kapitel 7.3

Tabelle 12.5 E-E-Abstände der Minimumstrukturen von $[E_5X_5]^{2-}$ (E = Al, Ga, In; X = H, SiH₃).

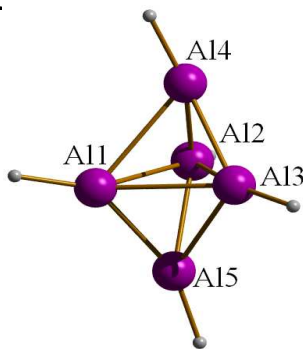
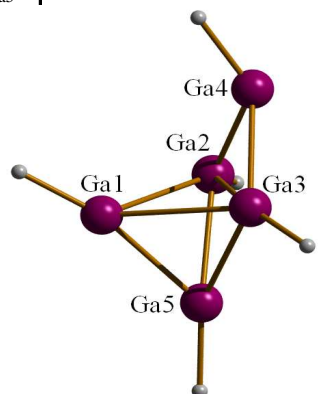
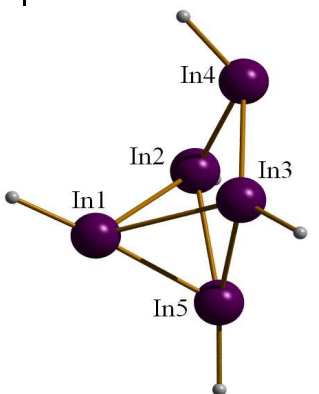
	$[Al_5H_5]^{2-}$	$[Al_5(SiH_3)_5]^{2-}$		$[In_5H_5]^{2-}$	$[In_5(SiH_3)_5]^{2-}$
d _{Al1- Al5}	246.0	254.4			
d _{Al3}	277.8	284.5			
d _{Al2}	278.6	284.2			
d _{Al4}	282.0	258.0			
d _{Al2- Al4}	251.9	256.0			
d _{Al5}	264.7	256.5			
d _{Al3}	290.4	284.3			
d _{Al3- Al4}	251.0	254.6			
d _{Al5}	266.4	257.7			
	$[Ga_5H_5]^{2-}$	$[Ga_5(SiH_3)_5]^{2-}$		$[In_5H_5]^{2-}$	$[In_5(SiH_3)_5]^{2-}$
d _{Ga1- Ga5}	241.7	248.0	d _{In1- In5}	291.9	284.7
d _{Ga1- Ga3}	273.6	287.7	d _{In1- In4}	310.8	428.6
d _{Ga1- Ga2}	273.9	286.9	d _{In1- In2}	318.9	319.7
d _{Ga1- Ga4}	342.3	253.1	d _{In1- In3}	372.8	316.2
d _{Ga2- Ga4}	248.4	247.7	d _{In2- In4}	285.4	290.1
d _{Ga2- Ga5}	264.8	253.8	d _{In2- In3}	319.0	369.5
d _{Ga2- Ga3}	313.0	286.9	d _{In2- In5}	429.0	308.6
d _{Ga3- Ga4}	248.3	251.0	d _{In3- In5}	292.0	308.7
d _{Ga3- Ga5}	265.1	249.8	d _{In3- In4}	310.8	290.4
					

Tabelle 12.6 E-E-Abstände der Minimumstrukturen von E_6X_6 (E = Ga, In; X = H, SiH₃).

	Ga ₆ H ₆	Ga ₆ (SiH ₃) ₆		In ₆ H ₆	In ₆ (SiH ₃) ₆
d _{Ga1- Ga4}	244.8	245.4	d _{In1- In4}	287.0	287.1
d _{Ga1- Ga5}	264.4	265.2	d _{In1- In5}	302.4	303.3
d _{Ga1- Ga2}	280.9	275.9	d _{In1- In2}	329.9	322.3
d _{Ga2- Ga5}	255.4	250.9	d _{In2- In5}	305.0	296.8
d _{Ga2- Ga4}	277.1	272.5	d _{In2- In4}	326.7	322.7
d _{Ga2- Ga6}	277.2	271.2	d _{In2- In6}	326.9	321.0
d _{Ga2- Ga3}	280.9	276.5	d _{In2- In3}	329.9	322.9
d _{Ga3- Ga6}	244.8	245.3	d _{In3- In6}	287.0	286.8
d _{Ga3- Ga5}	264.4	266.8	d _{In3- In5}	302.5	304.1
d _{Ga4- Ga6}	259.5	257.4	d _{In4- In6}	300.7	299.4

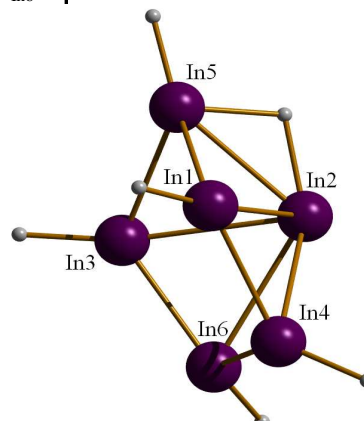
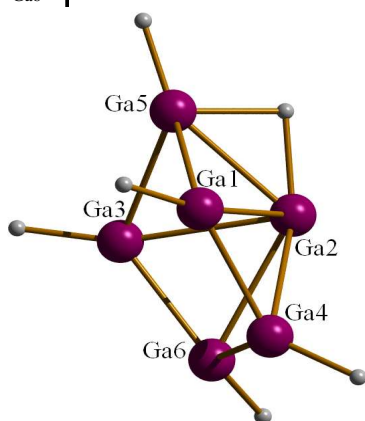


Tabelle 12.7 E-E-Abstände der Minimumstrukturen von $[In_7X_7]^{2-}$ (X = H, SiH₃).

	$[In_7H_7]^{2-}$	$[In_7(SiH_3)_7]^{2-}$
d _{In1- In4}	285.2	284.5
d _{In1- In7}	302.5	301.1
d _{In1- In5}	310.2	301.7
d _{In1- In2}	326.9	326.4
d _{In2- In3}	305.2	306.4
d _{In2- In5}	305.6	308.4
d _{In2- In4}	311.8	309.8
d _{In2- In6}	325.8	321.2
d _{In3- In5}	288.9	285.8
d _{In3- In7}	305.9	305.8
d _{In3- In6}	311.2	304.3
d _{In4- In6}	285.3	283.5
d _{In4- In7}	406.0	388.4
d _{In5- In7}	307.1	309.6
d _{In6- In7}	303.1	303.6

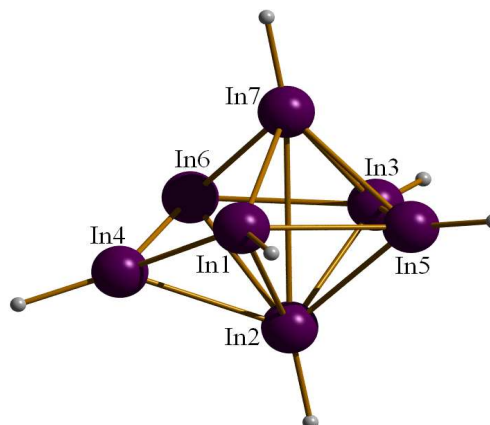
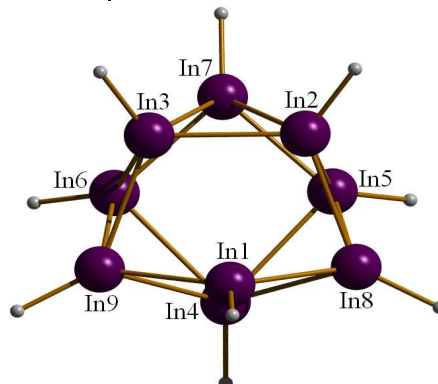
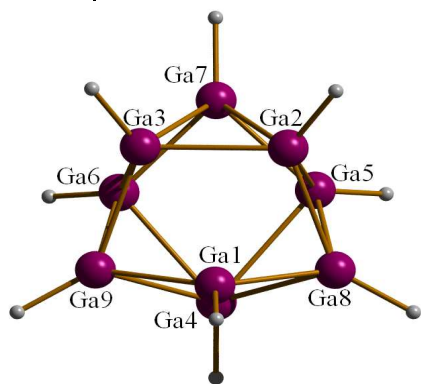


Tabelle 12.8 E-E-Abstände der Minimumstrukturen von $[E_9X_9]^{2-}$ (E = Ga, In; X = H, SiH₃).

	$[Ga_9H_9]^{2-}$	$[Ga_9(SiH_3)_9]^{2-}$		$[In_9H_9]^{2-}$	$[In_9(SiH_3)_9]^{2-}$
d _{Ga1- Ga9}	247.4	254.8	d _{In1- In8}	285.0	287.9
d _{Ga1- Ga8}	248.6	255.3	d _{In1- In9}	285.3	288.7
d _{Ga1- Ga4}	281.0	271.8	d _{In1- In4}	338.4	324.6
d _{Ga1- Ga2}	302.1	285.3	d _{In1- In3}	361.2	340.4
d _{Ga1- Ga3}	307.2	284.9	d _{In1- In2}	362.9	344.0
d _{Ga2- Ga8}	254.3	255.3	d _{In2- In8}	294.8	293.9
d _{Ga2- Ga3}	260.4	281.2	d _{In2- In3}	295.4	299.0
d _{Ga2- Ga5}	271.5	271.8	d _{In2- In5}	315.4	315.9
d _{Ga2- Ga7}	278.2	257.0	d _{In2- In7}	328.6	318.4
d _{Ga3- Ga9}	253.8	255.7	d _{In3- In9}	294.8	294.6
d _{Ga3- Ga6}	270.2	271.4	d _{In3- In6}	316.0	315.6
d _{Ga3- Ga7}	275.7	257.1	d _{In3- In7}	329.4	319.3
d _{Ga4- Ga8}	265.7	256.5	d _{In4- In5}	312.6	314.0
d _{Ga4- Ga9}	268.8	256.1	d _{In4- In6}	313.4	317.2
d _{Ga4- Ga6}	275.7	283.3	d _{In4- In9}	315.9	308.2
d _{Ga4- Ga5}	280.1	282.6	d _{In4- In8}	316.8	310.9
d _{Ga5- Ga7}	246.9	254.9	d _{In5- In7}	285.8	286.3
d _{Ga5- Ga8}	254.9	255.9	d _{In5- In8}	299.4	296.9
d _{Ga5- Ga6}	345.6	286.7	d _{In5- In6}	412.4	393.7
d _{Ga6- Ga7}	247.7	254.4	d _{In6- In7}	285.5	285.7
d _{Ga6- Ga9}	256.3	254.3	d _{In6- In9}	299.0	295.8



12.3 Berechnete NICS-Werte für $[E_6H_6]^m$ und $[E_8H_8]^m$ ($m = 0, -2$) mit Interpretation

Tabelle 12.9 NICS [ppm] der *closo*-Wadecuster $[E_6H_6]^{2-}$ ($E = B, Al, Ga, In$) in den Strukturen Oktaeder und überkapptes trigonales Prisma. Für den *precloso*-Typ E_6H_6 wurden die NICS ebenfalls für das überkappte trigonale Prisma und das Oktaeder mit einer Jahn-Teller-Verzerrung berechnet. (B3LYP-Funktional, 6-311G**,-Basissatz für Bor, Aluminium und Gallium; bzw. LANL2DZ-Basissatz mit Huzinaga Polarization für Gallium, Indium).

Oktaeder	Symmetrie	Mitte	1 Å über		Interpretation
			Flächen	Fläche	
$[B_6H_6]^{2-}$	C_1	-29.9	-43.6	-14.4	aromatisch
$[Al_6H_6]^{2-}$	C_1	-24.3	-26.7	-14.1	aromatisch
$[Ga_6H_6]^{2-}$	C_1	-24.3	-31.0	-16.5	aromatisch
$[Ga_6H_6]^{2-}$	C_1	-22.5	-29.0	-16.1	aromatisch
$[In_6H_6]^{2-}$	C_1	-15.4	-20.9	-13.5	aromatisch

überkappte trigonale Bipyramide	Symmetrie	Mitte	1 Å über			1 Å über Fläche A	1 Å über Fläche B	1 Å über Fläche C	Interpretation
			Flächen A	Flächen B	Flächen C				
$[B_6H_6]^{2-}$	C_1	-14.8	-22.4;2*-21	-29.7	-19.9	-14.1	-14.0	-13.4	aromatisch
$[Al_6H_6]^{2-}$	C_2	-11.2	-14.8	-15.1	-15.3	-10.6	-10.8	-7.4	aromatisch
$[Ga_6H_6]^{2-}$	C_{2v}	9.7	-5.6	0.3	7.2	-9.7	-7.5	1.7	antiaromatisch
$[Ga_6H_6]^{2-}$	C_{2v}	7.3	-6.2	-1.0	5.1	-10.6	-8.1	0.2	antiaromatisch
$[In_6H_6]^{2-}$	C_{2v}	-7.6	-12.5	-10.8	-12.4	-10.9	-9.2	-6.8	aromatisch

überkappte trigonale Bipyramide	Symmetrie	Mitte	1 Å über			1 Å über Fläche A	1 Å über Fläche B	1 Å über Fläche C	Interpretation
			Flächen A	Flächen B	Flächen C				
B_6H_6	C_1	-17.4	-27.7	-22.4	-28.5	-11.6	-19.1	-13.1	aromatisch
Al_6H_6	C_1	0.3	-9.7	-3.2	-6.1	-10.2	-11.8	-5.8	antiaromatisch
Ga_6H_6	C_1	0.4	-12.7	-6.2	-7.1	-11.0	-12.8	-6.1	antiaromatisch
Ga_6H_6	C_1	1.0	-11.3	-4.7	-6.8	-11.1	-12.5	-6.5	antiaromatisch
In_6H_6	C_1	5.6	-6.0	-1.6	-1.1	-9.3	-7.9	-4.7	antiaromatisch

verzerrtes Oktaeder	Symmetrie	Mitte	1 Å über			1 Å über Fläche A	1 Å über Fläche B	1 Å über Fläche C	Interpretation
			Flächen A	Flächen B	Flächen C				
B_6H_6	C_1	50.6				-7.6	-11.3	-6.5	antiaromatisch
Al_6H_6	C_1	30.0	12.5	12.4	23.9	-9.1	-9.2	-3.2	antiaromatisch
Ga_6H_6	C_1	10.3	-3.9	-3.9	4.7	-10.5	-10.6	-6.1	antiaromatisch
Ga_6H_6	C_1	12.0	-2.4	-2.4	5.5	-10.6	-10.6	-6.8	antiaromatisch
In_6H_6	C_1	0.7	-8.8	-8.7	-4.6	-10.9	-10.9	-7.8	antiaromatisch

Tabelle 12.10 NICS [ppm] der *closo*-Wadecuster $[E_8H_8]^{2-}$ (E = B, Al, Ga, In) in den Strukturen quadratisches Antiprisma, Würfel und Dodekaeder. Für den *precloso*-Typ E_8H_8 wurden die NICS für das Dodekaeder berechnet. (B3LYP-Funktional, 6-311G**-Basissatz für Bor, Aluminium und Gallium; bzw. LANL2DZ-Basissatz mit Huzinaga Polarization für Gallium, Indium).

quadratisches Antiprisma	Symmetrie	Mitte	Quadrate A	Dreiecke B	1 Å über Fläche A	1 Å über Fläche B	Interpretation
$[B_8H_8]^{2-}$	c4	-13.0	-20.6	-35.7	-20.3	-20.7	aromatisch
$[Al_8H_8]^{2-}$	c1	-17.3	-17.2	-24.0	-8.5	-11.4	aromatisch
$[Ga_8H_8]^{2-}$	c1	-15.3	-17.3	-24.3	-10.0	-10.8	aromatisch
$[Ga_8H_8]^{2-}$	c1	-14.8	-17.0	-23.8	-9.9	-11.6	aromatisch
$[In_8H_8]^{2-}$	c1	-17.0	-18.4	-22.8	-11.5	-12.1	aromatisch
Würfel	Symmetrie	Mitte	Fläche	1 Å über Fläche			
$[B_8H_8]^{2-}$	c2	13.9	0.2	1.3			antiaromatisch
$[Al_8H_8]^{2-}$	c4	-23.2	-24.1	-11.5			aromatisch
$[Ga_8H_8]^{2-}$	c4	-22.8	-24.5	-11.5			aromatisch
$[Ga_8H_8]^{2-}$	c4	-22.6	-24.4	-12.1			aromatisch
$[In_8H_8]^{2-}$	c1	-25.9	-26.1	-14.1			aromatisch
Dodekaeder	Symmetrie	Mitte	Fläche A	Fläche B	1 Å über Fläche A	1 Å über Fläche B	
$[B_8H_8]^{2-}$	c1	-20.0	-34.9	-36.1	-10.3	-13.4	aromatisch
$[Al_8H_8]^{2-}$	c1	-18.3	-21.8	-22.7	-10.7	-11.2	aromatisch
$[Ga_8H_8]^{2-}$	c1	-16.8	-26.5	-23.3	-11.7	-11.5	aromatisch
$[Ga_8H_8]^{2-}$	c1	-16.1	-25.7	-22.5	-12.2	-12.1	aromatisch
$[In_8H_8]^{2-}$	c1	-17.5	-24.3	-21.7	-12.8	-12.2	aromatisch
Dodekaeder	Symmetrie	Mitte	Fläche A	Fläche B	1 Å über Fläche A	1 Å über Fläche B	
B_8H_8	c1	6.9	3.0	-12.5	-7.7	-5.4	antiaromatisch
Al_8H_8	c1	-17.9	-18.2	-20.7	-10.3	-10.1	aromatisch
Ga_8H_8	c1	-16.1	-19.0	-21.8	-10.2	-10.4	aromatisch
Ga_8H_8	c1	-14.4	-17.6	-20.5	-10.4	-10.7	aromatisch
In_8H_8	c1	-15.7	-18.9	-19.4	-11.1	-11.0	aromatisch

12.4 Angaben zu den Kristallstrukturanalysen

Die Daten zu den Kristallstrukturanalysen sind elektronisch hinterlegt und können unter Angabe der Verbindungsnummern (siehe S. 118) kostenfrei angefordert werden bei Prof. Dr. Gerald Linti, Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Fax +49-6221-54 6617, email: gerald.linti@aci.uni-heidelberg.de.

		9
Summenformel		C ₃₀ H ₈₂ O ₁₀ Si ₈ Li ₆
Molmasse (g/mol)		869.32
Temperatur (K)		200(2)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a (pm)	1131.3(2)
	b (pm)	1134.5(2)
	c (pm)	1333.6(3)
	α (°)	96.01(3)
	β (°)	110.34(3)
	γ (°)	115.65(3)
Zellvolumen (nm ³)		1.3791(5)
Formeleinheit pro Elementarzelle		1
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)		1.047
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)		0.233
F(000)		472
Kristallgröße (nm ³)		0.37 x 0.29 x 0.14
max 2 θ (°)		24.21
Indexbereich	<i>h</i>	-12→12
	<i>k</i>	-13→12
	<i>l</i>	-15→15
Zahl der gemessenen Reflexe		9001
Zahl der unabhängigen Reflexe		4116
Reflexe I > 2s(I)		1238
R _{int.}		0.1684
Daten/Restraints/Parameter		4116/0/255
GOF (F ²)		0.653
R ₁ (I > 2s(I))		0.065
wR ₂ (I > 2s(I))		0.134
R ₁ (alle Daten)		0.180
wR ₂ (alle Daten)		0.166
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)		0.322

		11 und 12
Summenformel		$2 \text{C}_{36}\text{H}_{108}\text{Si}_{16}\text{In}_4 \cdot \text{C}_{27}\text{H}_{81}\text{Si}_{12}\text{In} \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8$
Molmasse (g/mol)		3803.77
Temperatur (K)		200(2)
Kristallsystem		trigonal
Raumgruppe		R3
Gitterkonstanten	a (pm)	2064.5(3)
	b (pm)	2064.5(3)
	c (pm)	4390.5(9)
	α (°)	90
	β (°)	90
	γ (°)	120
Zellvolumen (nm ³)		16.21(1)
Formeleinheit pro Elementarzelle		3
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)		1.169
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)		1.216
F(000)		5919
Kristallgröße (nm ³)		0.21 x 0.16 x 0.15
max 2 θ (°)		21.56
Indexbereich	<i>h</i>	-21→21
	<i>k</i>	-21→20
	<i>l</i>	-44→45
Zahl der gemessenen Reflexe		25698
Zahl der unabhängigen Reflexe		8294
Reflexe $I > 2s(I)$		4077
R _{int.}		0.0916
Daten/Restraints/Parameter		8294/199/628
GOF (F ²)		0.861
$R_1 (I > 2s(I))$		0.060
$wR_2 (I > 2s(I))$		0.123
R_1 (alle Daten)		0.127
wR_2 (alle Daten)		0.141
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)		0.920

Summenformel	$C_{42}H_{128}O_4Li_2Si_8In_2 \cdot 0.25 C_7H_8$
Molmasse (g/mol)	1469.62
Temperatur (K)	200(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	
a (pm)	3455.2(7)
b (pm)	1329.8(3)
c (pm)	1963.1(4)
α (°)	90
β (°)	98.96(3)
γ (°)	90
Zellvolumen (nm ³)	8.910(3)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.096
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.788
F(000)	3122
Kristallgröße (nm ³)	0.37 x 0.25 x 0.11
max 2 θ (°)	48.02
Indexbereich	
<i>h</i>	-39→39
<i>k</i>	-15→15
<i>l</i>	-22→22
Zahl der gemessenen Reflexe	27598
Zahl der unabhängigen Reflexe	6923
Reflexe $I > 2s(I)$	4457
$R_{int.}$	0.1405
Daten/Restraints/Parameter	6923/8/366
GOF (F ²)	0.947
$R_1 (I > 2s(I))$	0.055
$wR_2 (I > 2s(I))$	0.125
R_1 (alle Daten)	0.087
wR_2 (alle Daten)	0.132
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)	1.089

Summenformel	C ₂₁ H ₆₃ Si ₉ In
Molmasse (g/mol)	683.32
Temperatur (K)	200(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	
a (pm)	1949.2(4)
b (pm)	1004.8(2)
c (pm)	4364.2(9)
α (°)	90.0
β (°)	100.15(3)
γ (°)	90.0
Zellvolumen (nm ³)	8.414(45)
Formeleinheit pro Elementarzelle	8
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.085
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.53
F(000)	4928.0
Kristallgröße (nm ³)	0.34 x 0.30 x 0.32
max 2q (°)	44.72
Indexbereich	
<i>h</i>	-20→20
<i>k</i>	-10→10
<i>l</i>	-46→45
Zahl der gemessenen Reflexe	43982
Zahl der unabhängigen Reflexe	10739
Reflexe I > 2s(I)	8315
R _{int.}	0.0910
Daten/Restraints/Parameter	10739/6/1063
GOF (F ²)	1.137
R ₁ (I > 2s(I))	0.1863
wR ₂ (I > 2s(I))	0.4561
R ₁ (alle Daten)	0.2089
wR ₂ (alle Daten)	0.4631
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)	1.06

Summenformel	$C_{58}H_{53}OSi_3In$
Molmasse (g/mol)	965.09
Temperatur (K)	200(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	
a (pm)	993.9(2)
b (pm)	1134.2(2)
c (pm)	2215.3(4)
α (°)	81.25(3)
β (°)	85.93(3)
γ (°)	85.45(3)
Zellvolumen (nm ³)	2456.1(9)
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.305
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.594
F(000)	1000
Kristallgröße (nm ³)	0.36 x 0.21 x 0.13
max 2 θ (°)	47.99
Indexbereich	
<i>h</i>	-11→11
<i>k</i>	-12→12
<i>l</i>	-25→25
Zahl der gemessenen Reflexe	15615
Zahl der unabhängigen Reflexe	7185
Reflexe $I > 2s(I)$	2764
$R_{int.}$	0.2195
Daten/Restraints/Parameter	7185/0/582
GOF (F^2)	0.829
R_1 ($I > 2s(I)$)	0.0906
wR_2 ($I > 2s(I)$)	0.1995
R_1 (alle Daten)	0.1859
wR_2 (alle Daten)	0.2300
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)	1.550

Summenformel	$C_{132}H_{138}O_6Si_6In_3Na \cdot 4 THF$
Molmasse (g/mol)	2644.83
Temperatur (K)	200(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
Gitterkonstanten	
a (pm)	1370.8(3)
b (pm)	1411.5(3)
c (pm)	1974.9(4)
α (°)	72.28(3)
β (°)	79.83(3)
γ (°)	81.56(3)
Zellvolumen (nm ³)	3565.1(12)
Formeleinheit pro Elementarzelle	1
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.232
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.589
F(000)	1380
Kristallgröße (nm ³)	0.57 x 0.34 x 0.20
max 2 θ (°)	23.90
Indexbereich	
<i>h</i>	-15→15
<i>k</i>	-16→15
<i>l</i>	-22→22
Zahl der gemessenen Reflexe	22338
Zahl der unabhängigen Reflexe	10326
Reflexe $I > 2s(I)$	6229
R_{int}	0.0773
Daten/Restraints/Parameter	10326/10/760
GOF (F^2)	0.985
R_1 ($I > 2s(I)$)	0.0670
wR_2 ($I > 2s(I)$)	0.1890
R_1 (alle Daten)	0.1044
wR_2 (alle Daten)	0.2043
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)	2.323

Summenformel	$C_{144}H_{120}Si_8In_8 \cdot 3 C_7H_8$
Molmasse (g/mol)	3270.08
Temperatur (K)	200(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
Gitterkonstanten	
a (pm)	1625.1(3)
b (pm)	1675.5(3)
c (pm)	3059.9(4)
α (°)	79.02(2)
β (°)	85.71(2)
γ (°)	63.59(2)
Zellvolumen (nm ³)	7325.3(19)
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.483
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.352
F(000)	3276
Kristallgröße (nm ³)	0.19 x 0.14 x 0.05
max 2 θ (°)	22.34
Indexbereich	
<i>h</i>	-17→17
<i>k</i>	-17→17
<i>l</i>	-32→32
Zahl der gemessenen Reflexe	38434
Zahl der unabhängigen Reflexe	17694
Reflexe $I > 2s(I)$	5605
$R_{int.}$	0.2359
Daten/Restraints/Parameter	17694/359/1660
GOF (F ²)	0.613
$R_1 (I > 2s(I))$	0.0557
$wR_2 (I > 2s(I))$	0.0881
R_1 (alle Daten)	0.2003
wR_2 (alle Daten)	0.1230
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)	1.048

Summenformel	$C_{175}H_{177}Si_8In_8K_{0.5}Li_{1.5}O_{7.75}$
Molmasse (g/mol)	3577.41
Temperatur (K)	200(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	
a (pm)	6605.7(13)
b (pm)	1777.5(4)
c (pm)	3800.4(8)
α (°)	90.0
β (°)	100.52(3)
γ (°)	90.0
Zellvolumen (nm ³)	43872(15)
Formeleinheit pro Elementarzelle	8
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.083
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.919
F(000)	14456
Kristallgröße (nm ³)	0.60 x 0.44 x 0.22
max 2 θ (°)	23.86
Indexbereich	
<i>h</i>	-75→54
<i>k</i>	-18→18
<i>l</i>	-36→41
Zahl der gemessenen Reflexe	27050
Zahl der unabhängigen Reflexe	11835
Reflexe $I > 2s(I)$	8955
R_{int}	0.1176
Daten/Restraints/Parameter	11835/2301/3342
GOF (F^2)	1.092
R_1 ($I > 2s(I)$)	0.1207
wR_2 ($I > 2s(I)$)	0.3220
R_1 (alle Daten)	0.1489
wR_2 (alle Daten)	0.3483
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)	1.309

Summenformel	$C_{72}H_{146}N_8Li_2In_2$
Molmasse (g/mol)	1367.49
Temperatur (K)	200(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	
a (pm)	1209.3(2)
b (pm)	1219.3(2)
c (pm)	1388.1(3)
α (°)	92.61(3)
β (°)	104.93(3)
γ (°)	100.63(3)
Zellvolumen (nm ³)	1.9344(7)
Formeleinheit pro Elementarzelle	1
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.174
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.638
F(000)	738
Kristallgröße (nm ³)	0.21 x 0.17 x 0.11
max 2 θ (°)	22.40
Indexbereich	
<i>h</i>	-12→12
<i>k</i>	-13→13
<i>l</i>	-14→14
Zahl der gemessenen Reflexe	10261
Zahl der unabhängigen Reflexe	4690
Reflexe $I > 2s(I)$	2674
$R_{int.}$	0.1144
Daten/Restraints/Parameter	4690/0/403
GOF (F^2)	0.868
R_1 ($I > 2s(I)$)	0.062
wR_2 ($I > 2s(I)$)	0.120
R_1 (alle Daten)	0.113
wR_2 (alle Daten)	0.131
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)	0.936

Summenformel	$C_{23}H_{62}F_3InO_4SSi_8$
Molmasse (g/mol)	831.33
Temperatur (K)	200(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	
a (pm)	977.3(2)
b (pm)	1314.8(3)
c (pm)	1810.2(4)
α (°)	80.48(3)
β (°)	83.98(3)
γ (°)	71.31(3)
Zellvolumen (nm ³)	2.1695(8)
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.273
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.851
F(000)	872
Kristallgröße (nm ³)	0.44 x 0.34 x 0.33
max 2 θ (°)	24.08
Indexbereich	
<i>h</i>	-11→11
<i>k</i>	-15→15
<i>l</i>	-20→20
Zahl der gemessenen Reflexe	13929
Zahl der unabhängigen Reflexe	6423
Reflexe $I > 2s(I)$	5609
R_{int}	0.0333
Daten/Restraints/Parameter	6423/0/379
GOF (F^2)	1.153
R_1 ($I > 2s(I)$)	0.038
wR_2 ($I > 2s(I)$)	0.101
R_1 (alle Daten)	0.045
wR_2 (alle Daten)	0.104
max. Restelektronendichte (e/Å ⁻³)	0.456

Eidesstattliche Erklärung gemäß § 8 Abs. 3 b) und c) der Promotionsordnung:

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich erkläre weiterhin, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Sasbach, den 21. August 2007

Martina Bühler