

- [13] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, 1986.
- [14] H.-F. Nolting, C. Hermes, *EXPPROG: EMBL EXAFS Data Analysis and Evaluation Program Package*, Heidelberg, 1992.
- [15] N. Binsted, S. J. Gurman, J. W. Campbell, *SERC Daresbury Laboratory EX-CURV88 Program*, Daresbury, 1988.
- [16] Anmerkung bei der Korrektur (14. Juli 1997): Eine zwischenzeitlich durchgeführte XAFS-Untersuchung zeigt, daß sich die lösliche Hydrogenase aus *Alcaligenes eutrophus* hinsichtlich des hier beschriebenen Verhaltens von anderen NiFe-Hydrogenasen unterscheidet (Z. Gu, J. Dong, C. B. Allan, S. B. Choudhury, R. Franco, J. J. G. Moura, I. Moura, J. LeGall, A. E. Przybyla, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, M. J. Axley, R. A. Scott, M. J. Maroney, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11155).

Die Unterscheidung von Enantiomeren chiraler Moleküle in der Gasphase: Nachweis der chiralen Erkennung bei der Bildung von 1-Phenyl-1-propanol/2-Butanol-Clustern mit resonant erhöhter Multiphotonen-Ionisierungs-Spektroskopie**

Susanna Piccirillo, Cesare Bosman, Daniela Toja, Anna Giardini-Guidoni, Marco Pierini, Anna Troiani und Maurizio Speranza*

Die enantioselektive Komplexierung ist eine Standardmethode in der molekularen Erkennung. In kondensierter Phase können chirale Moleküle (M) mit chiralen Partnern (C) diastereomere Komplexe (MC) bilden, die auf elektrostatischen Wechselwirkungen kurzer Reichweite oder Orbital- oder auch sterischen Effekten basieren und die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften differieren. Diastereomere MC-Kristalle lassen sich durch Messungen des Schmelzpunktes, der Löslichkeit und des Dampfdruckes als auch durch Röntgenstrukturanalyse unterscheiden.^[1] In Lösung können zur Unterscheidung der MC kalorimetrische, kolorimetrische,^[2] spektroskopische und Transportgeschwindigkeitsmessungen durchgeführt werden, auch wenn die Bestimmung durch die Gegenwart des Lösungsmittels erschwert und gelegentlich sogar unmöglich sein kann.^[2, 3]

Ein Weg, um diese unerwünschten Lösungsmittelleffekte zu umgehen und die intrinsischen Wechselwirkungen in diastereomeren MCs zu untersuchen, ist die keinesfalls einfache Untersuchung in der Gasphase. Die Massenspektrometrie wurde bereits zur Enantiomerentrennung chiraler Ionen durch Komplexierung mit chiralen Wirten eingesetzt.^[4] Die inhärente Einschränkung der Massenspektrometrie, Diastereomere oder Enantiomere nur anhand des Massenunterschiedes unterscheiden zu können, erfordert häufig den Einsatz von Isotopenmarkern, die mitunter die relative Stabilität der diastereomeren Ionen-Neutralteilchen-Komplexe verändern können.

Enantiomere neutraler chiraler Moleküle in der Gasphase können durch hochauflösende Molekülspektroskopie ihrer MC-Komplexe mit chiralen Partnern unterschieden werden. Bisher gibt es jedoch nur eine einzige Arbeit über das laserinduzierte Fluoreszenz(LIF)-Anregungsspektrum eines einzelnen, strahlgekühlten van-der-Waals-MC-Diastereomerenpaars.^[5] Wir berichten hier über die erste Anwendung der resonant erhöhten Multiphotonen-Ionisierungs-Spektroskopie (REMPI) in Kombination mit der Flugzeitmassenspektrometrie (TOF),^[6, 7] zur Unterscheidung von diastereomeren van-der-Waals-MC-Komplexen aus einer Überschallexpansion. Damit liegt die erste Untersuchung der fundamentalen Eigenschaften derartiger Komplexe auf mikroskopischem Niveau vor. Die Komplexe wurden durch Kombination eines geeigneten Chromophors, in diesem Fall (*R*)-(+)-1-Phenyl-1-propanol (**P_R**), mit den Enantiomeren von 2-Butanol (**B_R** oder **B_S**) hergestellt. Ihre MC-Komplexe (**P_RB_R** und **P_RB_S**) zeigen erwartungsgemäß eine unterschiedliche spektrale Struktur, ausgeprägt im elektronischen Bandensprung, ihrem Erscheinungspotential und jenen vibronischen Banden, die intermolekularen Schwingungen von **P_R** mit dem jeweiligen Partner (**B_R** oder **B_S**) zugeordnet werden können.^[8]

Die **P_RB_R**- und **P_RB_S**-Cluster wurden mit resonant erhöhten Multiphotonen-Ionisierungs-Einfarbenexperimenten (1cREMPI) unterschieden, in denen der Komplex durch Absorption eines Photons der Frequenz ν_1 in einen diskreten angeregten Zustand S_1 und nachfolgend durch die Absorption mehrerer anderer Photonen derselben Frequenz ν_1 in das Kontinuum angeregt wird. Die 1cREMPI-Spektren wurden erhalten, indem die TOF-Massenspektren von **P_RB_R** (oder **P_RB_S**) als Funktion der überstrichenen Frequenz ν_1 gemessen wurden. Das Erscheinungspotential von reinem **P_R** wurde in einem resonant erhöhten Zweiphotonen-Ionisierungs-Zweifarbenexperiment (2cR2PI) gemessen. Darin wurde das Molekül mit einem Photon der konstanten Wellenlänge ν_1 in einen diskreten Zustand S_1 angeregt und anschließend von einem zweiten Photon variabler Frequenz ν_2 ionisiert. Es wurde für die reine Substanz **P_R** ein Wert von 9.01 ± 0.01 eV erhalten, der mit dem bei Raumtemperatur gemessenen Ionisierungspotential von Benzylalkohol (8.9 eV) übereinstimmt.^[9]

Das 1cREMPI-Anregungsspektrum von reinem **P_R** wird durch das Bandenzentrum des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des Moleküls bei $37\,577\text{ cm}^{-1}$ und zwei intensive, um 41 und 47 cm^{-1} verschobene Peaks charakterisiert. Weitere intensive vibronische Übergänge wurden bei Verschiebungen um 530, 575, 581, 629, 772 und 976 cm^{-1} relativ zum Ursprung beobachtet. Die Moden tiefer Frequenz wurden den Torsionsschwingungen des Ringsubstituenten zugeordnet. Die anderen intensiven Banden erscheinen bei Frequenzen, die typisch sind für Schwingungen des aromatischen Ringgerüstes und der Ethyl- und OH-Gruppen; sie konnten noch nicht vollständig zugeordnet werden.^[10]

Abbildung 1 zeigt die 1cREMPI-Anregungsspektren der diastereomeren Paare **P_RB_R** und **P_RB_S** um ihre elektronischen Bandenzentren. Beide Cluster zeigen ein komplexes vibronisches Spektrum, das von zahlreichen Kopplungen der van-der-Waals-Schwingungen mit den tiefenfrequenten Moden der Partner herührt.^[11, 12] Die Spektren sind relativ zum $S_1 \leftarrow S_0$ -Zentrum des isolierten Moleküls **P_R** rotverschoben, was eine Erhöhung der Bindungsenergie des Clusters im S_1 -Zustand relativ zu der im S_0 -Zustand anzeigt. Der Unterschied in der Verschiebung der intensivsten, den elektronischen Bandenzentren der entsprechenden Clustern zugeordneten Banden beträgt 13 cm^{-1} , wobei die Bandenverschiebung von **P_RB_R** -79 cm^{-1} und die von **P_RB_S** -92 cm^{-1} beträgt. Dieser Unterschied spiegelt eine für **P_RB_S** kleinere $S_1 \leftarrow S_0$ -Energiedifferenz als für **P_RB_R** wider. Das

[*] Prof. M. Speranza, Dr. M. Pierini, Dr. A. Troiani

Facoltà di Farmacia

Dipartimento di Studi di Chimica e Tecnologia delle Sostanze Biologicamente Attive

Università di Roma „La Sapienza“

P.le A. Moro 5, I-00185 Rom (Italien)

Telefax: Int. + 6/49913602

E-mail: speranza@axrma.uniroma1.it

D. Toja, Prof. A. Giardini

Dipartimento di Chimica

Università di Roma „La Sapienza“

Dr. S. Piccirillo, Dr. C. Bosman

Istituto Materiali Speciali, Tito Scalo (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert vom Ministero della Università della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). Professor F. Cacace, Professor F. Gasparini und Dr. M. Aschi danken wir für ihre Hilfe.

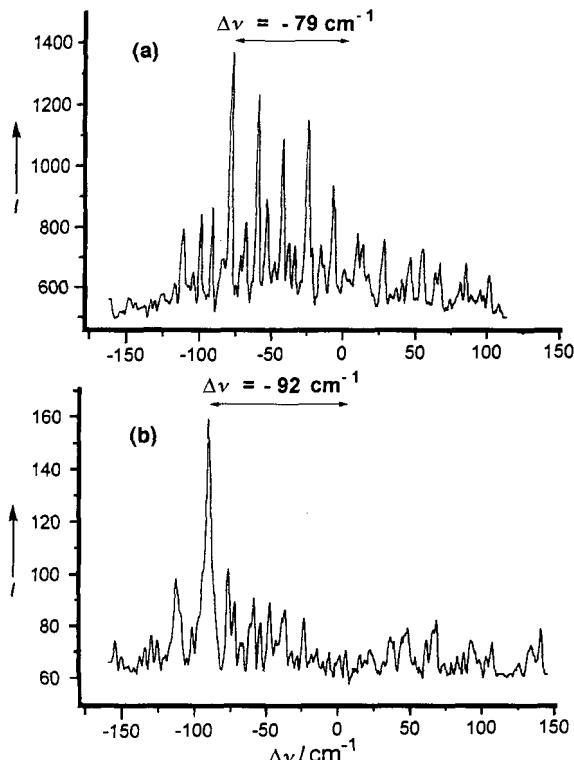


Abb. 1. 1cREMPI-Anregungsspektren der diastereomeren $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ - (a) und $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ -Cluster (b), aufgenommen bei m/z 210 mit einem Gesamtdruck von $2 \times 10^5 \text{ Pa}$. Der Nullpunkt auf der Frequenzachse ist relativ zu dem elektronischen Bandenursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Überganges von \mathbf{P}_R bei $37\,577 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. I = Intensität (willkürliche Einheiten).

1cREMPI-Anregungsspektrum der Mischung mit dem Verhältnis $[\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R]/[\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S] = 1$, die durch die Komplexierung von \mathbf{P}_R mit racemischem 2-Butanol hergestellt wurde, ist im wesentlichen eine Überlagerung der Spektren der reinen $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ - und $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ -Cluster. Hatte sich das Gleichgewicht zwischen $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ und $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ jedoch nach Erhöhung des Gesamtdrucks von 2 auf $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ eingestellt, nahm die relative Intensität der $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ -Banden zu, die der $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ -Banden dagegen um etwa 7 % ab.^[13] Diese Beobachtungen bestätigen molekulärmechanische Rechnungen, die eine größere Stabilität des Grundzustandes des homochiralen Komplexes $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ gegenüber dem heterochiralen Komplex $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ voraussagen.^[14] Die Verkleinerung der $S_1 \leftarrow S_0$ -Energiedifferenz von $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ zu $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ deutet auf einen angeregten Zustand hin, bei dem der Stabilitätsunterschied der Cluster verschwindet oder sich sogar bezüglich des Grundzustandes umkehrt.

Abbildung 2 zeigt die gut reproduzierbaren 1cREMPI/TOF-Massenspektren der diastereomeren Komplexe $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ (Abb. 2a) und $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ (Abb. 2b), die bei einer festen Frequenz, der elektronischen Ursprungsfrequenz des zugehörigen Clusters (Abb. 1), aufgenommen wurden. Neben dem Molekülion $[\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R]^+$ ($[\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S]^+$) bei m/z 210 zeigt das Spektrum die Bildung der Fragmente $[\mathbf{P}_R]^+ (m/z 136)$, $[\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R - \text{C}_2\text{H}_5]^+ ([\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S - \text{C}_2\text{H}_5]^+) (m/z 181)$ und $[\mathbf{P}_R - \text{C}_2\text{H}_5]^+ (m/z 107)$. Daß alle diese Spezies sowie $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ ($\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$) tatsächlich denselben Ursprung haben, wurde durch ihre identischen 1cREMPI-Anregungsmuster belegt.

Der charakteristische Unterschied zwischen den 1cREMPI/TOF-Massenspektren der Diastereomere $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ und $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ (Abb. 2a, b) liefert eine weitere Möglichkeit zu ihrer Unterscheidung. Im besonderen zeigt das Spektrum des homochiralen Clusters $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ (Abb. 2a) ein Verhältnis von $[\mathbf{P}_R]^+ : [\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R - \text{C}_2\text{H}_5]^+ : [\mathbf{P}_R - \text{C}_2\text{H}_5]^+ : [\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R]^+ = 0.6 : 2.5 : 0.7 : 1.0$, das sich damit deutlich von dem des heterochiralen Clusters $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$

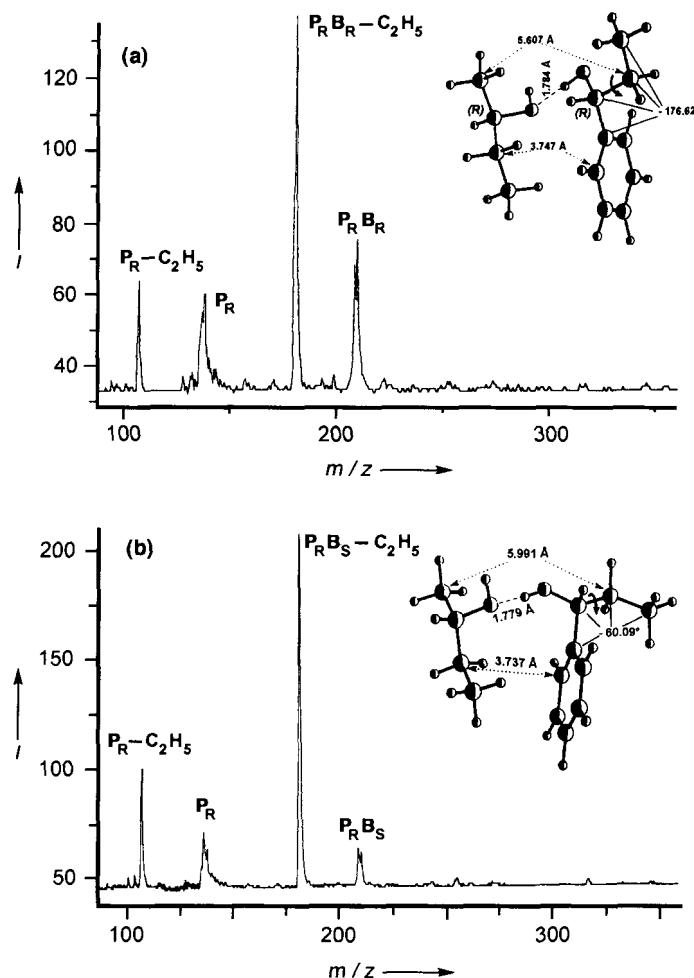


Abb. 2. 1cREMPI/TOF-Spektren der diastereomeren Cluster $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ bei $\lambda = 266.68 \text{ nm}$ (a) und $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ bei $\lambda = 266.77 \text{ nm}$ (b) bei einem Gesamtdruck von $2 \times 10^5 \text{ Pa}$. Die mit modifizierten molekulärmechanischen Rechnungen (MMX) berechneten Grundzustandsstrukturen der $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ - und $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ -Cluster sind in (a) bzw. (b) abgebildet.

mit dem Verhältnis $[\mathbf{P}_R]^+ : [\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S - \text{C}_2\text{H}_5]^+ : [\mathbf{P}_R - \text{C}_2\text{H}_5]^+ : [\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S]^+ = 1.4 : 9.7 : 3.2 : 1.0$ (Abb. 2b) unterscheidet. Die im Spektrum von $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ stärker ausgeprägte Fragmentierung (93 % ($\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$) zu 79 % ($\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$)) ist für die relativ geringe Intensität des 1cREMPI-Anregungsspektrums (vgl. Abb. 1a und 1b) verantwortlich und läßt den Schluß zu, daß, abgesehen von der durch $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ etwas höheren absorbierten Energie,^[15] die höherenergetischen dissoziativen Zustände im heterochiralen $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ im selben 1cREMPI-Prozeß höher besetzt sind als im homochiralen $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$.

Die REMPI/TOF-Technik wurde erstmals zur Unterscheidung von Enantiomeren neutraler chiraler Moleküle in der Gasphase eingesetzt. Der Nachweis der chiralen Erkennung basiert auf den außerordentlich gut reproduzierbaren Unterschieden in den Photoionisationsfragmentierungsmustern der diastereomeren Cluster, die durch Komplexierung des chiralen Moleküls mit einem geeigneten chiralen Partner dargestellt wurden. Des weiteren beruht sie auf der relativ zum reinen Chromophor unterschiedlichen bathochromen Verschiebung des elektronischen Bandenzentrums. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß die anziehenden Wechselwirkungen innerhalb des Komplexes im angeregten Zustand stärker ausgeprägt sind als im Grundzustand. Unter Berücksichtigung der Stabilitätsreihenfolge $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R > \mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ im Grundzustand führt die gegenüber dem $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_R$ -Cluster höhere Stabilisierung des $\mathbf{P}_R\mathbf{B}_S$ -Clusters im S_1 -Zustand

zu einer Nivellierung der Stabilitätsunterschiede im angeregten Zustand. Die Unterschiede in den Absorptionsfrequenzen der gasförmigen strahlgekühlten Spezies wurden kürzlich zur Isotopenanreicherung genutzt.^[16] Diese Arbeit zeigt, daß dieselbe Ansatz, auf strahlgekühlte diastereomere Cluster übertragen, auch zur Anreicherung eines Racemats an einem Enantiomer genutzt werden kann.

Experimentelles

Der experimentelle Aufbau zur Bildung der van-der-Waals-Cluster und zu ihrer REMPI/TOF-Untersuchung wurde bereits beschrieben [7, 11, 17]. Die Diastereomerenpaare $P_R B_R$ und $P_R B_S$ wurden durch adiabatische Expansion eines Trägergases (Ar) und dem zugesetzten Alkohol (Aldrich Chemical Co.) durch eine auf 85 °C temperierte, gepulste 400-µm-Düse in einem Überschallstrahl erzeugt. Der Molekularstrahl gelangt durch eine 1-mm-Blende in die zweite Kammer, die mit einem TOF-Spektrometer ausgerüstet war. Das Lasersystem bestand aus einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532$ nm), mit dem zwei Farbstofflaser gepumpt wurden. Die Frequenzen der Farbstoffe wurden verdoppelt und, sofern notwendig, mit der restlichen 1064-nm-Strahlung gemischt. Die durch REMPI in der TOF-Quelle gebildeten Ionen wurden nach 50 cm Flugstrecke massenaufgelöst mit einem Channeltron detektiert.

Eingegangen am 18. Dezember 1996,
veränderte Fassung am 27. März 1997 [Z 9911]

Stichworte: Chiralität · Enantiomerentrennung · Laserspektroskopie · Massenspektrometrie · Molekulare Erkennung

- [1] A. Findlay, A. N. Campbell, *The Phase Rule and Its Applications*, Dover, New York, 1945, S. 136, S. 256.
- [2] Y. Kubo, S. Maeda, S. Tokita, M. Kubo, *Nature* **1996**, 382, 522.
- [3] Siehe beispielsweise: E. M. Arnett, S. P. Zingg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1221.
- [4] M. Sawada, Y. Takai, H. Yamada, S. Hirayama, T. Kaneda, T. Tanaka, K. Kamada, T. Mizooku, S. Takeuchi, K. Ueno, K. Hirose, Y. Tobe, K. Naemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7726, zit. Lit.
- [5] A. R. Al-Rabaa, E. Bréhéret, F. Lahmani, A. Zehnacker, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 237, 480.
- [6] B. Brutschy, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1567.
- [7] S. Piccirillo, M. Coreno, A. Giardini-Guidoni, G. Pizzella, M. Snels, R. Teghil, *J. Mol. Struct.* **1993**, 293, 197.
- [8] S. Piccirillo, D. Consalvo, M. Coreno, A. Giardini-Guidoni, S. Duin, P. Parneix, P. Brechignac, *Chem. Phys.* **1994**, 187, 97.
- [9] R. E. Ballard, J. Jones, E. Sutherland, D. Read, A. Inchley, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 311.
- [10] S. Piccirillo, A. Giardini-Guidoni, unveröffentlicht.
- [11] D. Consalvo, A. van der Avoird, S. Piccirillo, M. Coreno, A. Giardini-Guidoni, A. Mele, M. Snels, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 8398.
- [12] Durch Justierung der Expansionsparameter war es uns möglich, das Konzentrationsmaximum an Zweikörper- $P_R B_R$ - und $P_R B_S$ -Clustern relativ zu höheren Addukten zu erhalten.
- [13] M. D. Brookes, D. J. Hughes, B. J. Howard, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5391.
- [14] Molekülmechanische Rechnungen wurden mit „automatic and systematic quasi-flexible docking processing“ (S. Alcaro, F. Gasparrini, O. Incani, M. Pierini, C. Villani, *J. Comput. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht) und unter Anwendung des MMX-Kraftfeldes, wie es in der PC-Modell Software implementiert ist (PC Model Molecular Modeling Software, Serena Software, Box 3076, Bloomington, IN 17102-3076 (USA)), durchgeführt.
- [15] Der von $P_R B_R$ absorbierte Energiebetrag ist um n 13 cm⁻¹ größer als der von $P_R B_S$, wobei n gleich der Zahl der absorbierten Photonen ist und 13 cm⁻¹ die Rotverschiebung zwischen den beiden Clustern.
- [16] A. Giardini-Guidoni, E. Borsella, R. Fantoni, *Europhys. News* **1985**, 16, 2.
- [17] M. Coreno, S. Piccirillo, A. Giardini-Guidoni, A. Mele, A. Palleschi, P. Brechignac, P. Parneix, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 236, 580.

Ge₉⁴⁻: ein deltaedrisches Zintl-Ion, jetzt durch Festkörperreaktionen zugänglich **

Virginie Queneau und Slavi C. Sevov*

Alle bekannten deltaedrischen Hauptgruppencluster werden entweder durch Kristallisieren aus Lösungen oder durch direkte Synthese aus den Elementen, d. h. durch Festkörperreaktionen hergestellt. (Wir schließen Gasphasencluster aus, da diese strukturell nicht gut charakterisiert sind.) Die in Lösung synthetisierten Cluster gehören zur gut bekannten Klasse der Zintl-Ionen, zu den Anionen von Elementen der Gruppe 14 (Tetrale (Tt): Tt⁴⁻, Tt₉³⁻, Tt₅²⁻, Tt₁₀¹⁻, der Gruppe 15 (Pnictogene (Pn): Pn²⁻) sowie die gemischten Spezies Tt₂Pn²⁻, TrTt₈³⁻ und TrTt₉³⁻ (Tr = Element der Gruppe 13) gehören.^[1-3] Diese Cluster entstehen, wenn die entsprechende Natrium- oder Kaliumlegierung (oder Mischungen dieser beiden) entweder in flüssigem Ammoniak oder Ethylendiamin – diese Lösungsmittel sind häufig mit 2,2,2-crypt^[4] gemischt – gelöst werden. Die meisten dieser Cluster sind NMR-spektroskopisch in Lösung charakterisiert, d. h. die Zahl der Gerüstatome und der Ladungen ist bestimmt worden.^[5] Wahrscheinlich findet die Clusterbildung während der Extraktion mit dem Lösungsmittel statt, da keiner dieser Cluster in den als Reaktanten verwendeten Legierungen vorhanden war.^[2, 6] Die Gruppe der durch Festkörperreaktionen zugänglichen Cluster ist hinsichtlich Clustergrößen und -ladungen vielfältiger und besteht hauptsächlich aus Clustern von Elementen der Gruppe 13, den Trielen (Tr): Tr₁₁⁷⁻, Tr₄⁸⁻, Tr₅⁷⁻, Tr₉⁵⁻, Tr₆⁶⁻, Tr₁₂(Tr)¹¹⁻, Tr₁₂ (Zn, Cd, Hg)¹²⁻, Tr₁₀(Zn)⁸⁻ und Tr₁₀(Ni, Pd, Pt)¹⁰⁻, enthält aber auch einige Cluster von Elementen der Gruppen 14 (Tt₄⁴⁻), 15 (Bi₂⁺, Bi₅³⁺, Bi₉⁵⁺) und 16 (Se₄²⁺ und Te₄²⁺).^[2] Diese Cluster liegen in Feststoffen mit Alkalimetallionen als Gegenkationen (oder AlCl₄⁻ als Gegenanion) vor und werden durch direkte Synthese aus den entsprechenden Elementen hergestellt. Trotz der vielen verschiedenen deltaedrischen Cluster von Elementen dieser beiden Gruppen konnte bisher keiner sowohl durch Synthese in Lösung als auch durch Festkörperreaktionen hergestellt werden.

Mit Ge₉⁴⁻ haben wir nun die erste Verbindung erhalten, die eine Brücke zwischen beiden Gruppen schlägt. Bisher sind Ge₉⁴⁻-Cluster strukturell nur im Salz [K⁺-222-crypt]₆ (Ge₉⁴⁻-Ge₉⁴⁻) charakterisiert worden, das durch Kristallisieren aus einer Lösung einer K-Ge-Legierung in Ethylendiamin erhalten wurde.^[7] Die Zinn-substituierten isoelektronischen Cluster [Ge_{9-x}Sn]⁴⁻ ($x = 1-8$) sind in Lösung auch ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch charakterisiert worden.^[5]

Übergangsmetallderivate dieser und ähnlicher deltaedrischer Zintl-Ionen sind ebenfalls bekannt. Dazu gehören der *closo*-Cluster [Tt₉Cr(CO)₃]⁴⁻ (Tt = Sn, Pb), Sn₆[Cr(CO)₅]₆²⁻ sowie der kürzlich synthetisierte Cluster [Ge₉Ni(PPh₃)₂]²⁻ mit einem zentralen Germaniumatom, die alle mit Alkalimetallionenkryptaten als Gegenionen erhalten und strukturell charakterisiert werden konnten.^[8] Auf ähnliche Weise konnten [Tt₉PtL_x]⁴⁻

[*] Prof. S. C. Sevov, V. Queneau
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Telefax: Int. +219/631-6652
E-mail: ssevov@nd.edu

[**] Wir danken Dr. Victor Young (University of Minnesota) für die Ausdauer bei der Aufnahme eines befriedigenden Datensatzes dieser schlecht beugenden Verbindung. Wir danken Dr. Jerry Ostenson (Iowa State University) für die magnetischen Messungen und Dr. John D. Corbett für Unterstützung bei den Festkörperreaktionen (Tantalgefäß). Diese Arbeit wurde von der Camille- und Henry-Dreyfus-Foundation unterstützt.