

# Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie: Was verbindet Fullerene mit homoatomaren Zintl-Ionen?\*

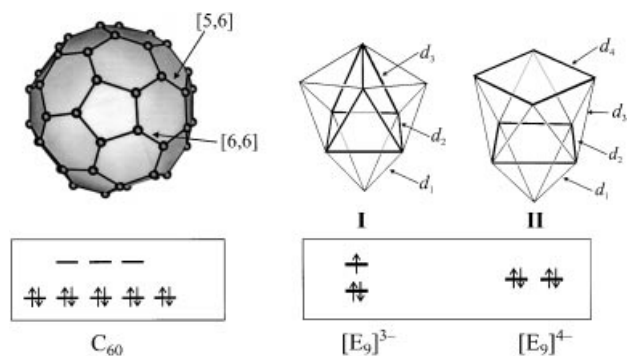
Thomas F. Fässler\*

Ligandenfreie homoatomare Polyeder faszinieren durch ihre Einfachheit und Schönheit, und sie überzeugen durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sie dienen als Elektronenreservoir, zeigen in Abhängigkeit von der Elektronenzahl interessante strukturelle Änderungen und können als „superatomare“ Bausteine zum gezielten Aufbau von komplexen Strukturen herangezogen werden. In diesem Beitrag geht es um den immer deutlicher werdenden Zusammenhang zwischen Fullerenen und neunatomigen Zintl-Anionen der Tetrele, auch wenn die einen als große Polyeder mit klassischen Bindungen zu beschreiben sind, die anderen als kleinere Cluster mit nichtklassischen Bindungen (Wade-Regeln). In beiden Fällen gibt es lösliche Salze mit isolierten Anionen, Polymerketten und binäre Phasen mit starken Wechselwirkungen zwischen den Anionen.

Die Schönheit<sup>[1]</sup> neunatomiger Käfigverbindungen  $E_9$  der schwereren Elemente der Kohlenstoffgruppe steht der Ästhetik der Kohlenstoff-Fullerene in nichts nach. Die Zintl-Ionen der Gruppe 14 und die Fullerene zeichnen sich dadurch aus, dass sie einfache, homoatomare Polyedergerüste mit hoher Symmetrie und unterschiedlicher Größe bilden (Schema 1). Die polyedrischen  $E_9$ -Cluster sind schon seit vielen Dekaden<sup>[2–6]</sup> und somit lange vor der Entdeckung der Fullerene<sup>[7]</sup> Gegenstand intensiver Forschung gewesen. Neben dem Boom in der Fullerenchemie,<sup>[8]</sup> der seit der Herstellung von  $C_{60}$  im Labormaßstab anhält,<sup>[9]</sup> zeichnet sich während der letzten Jahre auch eine zunehmende Renaissance in der Chemie der homoatomaren Zintl-Ionen ab.<sup>[10–13]</sup> Die bisher kaum beachteten Parallelen der beiden Gebiete<sup>[13]</sup> wurden kürzlich durch die Synthese anionischer Polymerketten, die aus verknüpften  $\infty^1[C_{70}^{2-}]$ -<sup>[14]</sup> bzw.  $\infty^1[Ge_9]^{2-}$ -Ionen bestehen,<sup>[15]</sup> eindrucksvoll belegt (Abbildung 1 a bzw. b).

[\*] Prof. Dr. T. F. Fässler  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
Petersenstraße 18, 64287 Darmstadt (Deutschland)  
Fax: (+49) 6151-166029  
E-mail: faessler@ac.chemie.tu-darmstadt.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



Schema 1. Strukturen und Entartungen der Grenzorbitale a) des Fullerenes  $C_{60}$  sowie b) der Zintl-Ionen  $[E_9]^{3-}$  und  $[E_9]^{4-}$ .

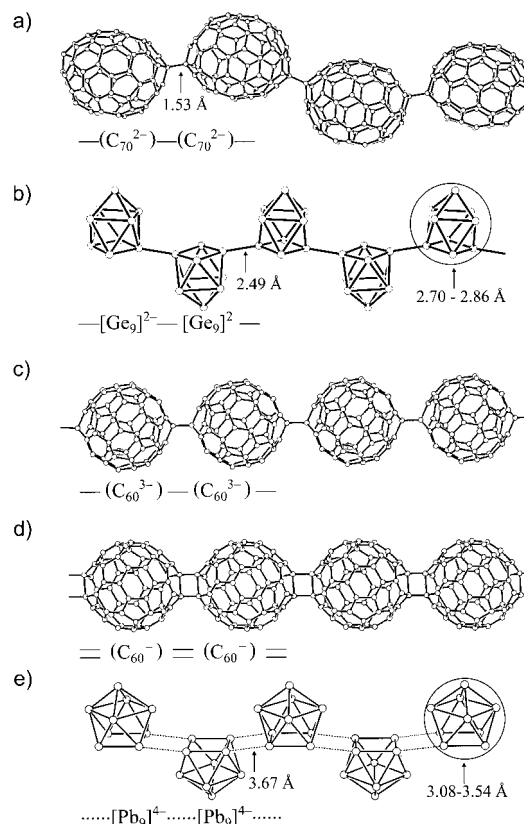


Abbildung 1. Strukturausschnitte linearer Polymere. a)  $\infty^1[C_{70}^{2-}]$  in  $[Ba(NH_3)_9][C_{70}(NH_3)_7]$ ;<sup>[14]</sup> b)  $\infty^1[Ge_9]^{2-}$  in  $[K([18]krone-6)]_2[Ge_9](en)$  (en = Ethylendiamin);<sup>[15]</sup> c)  $\infty^1[C_{60}^{3-}]$  in  $Na_2RbC_{60}$ ;<sup>[36]</sup> d)  $\infty^1[C_{60}^{4-}]$  in  $RbC_{60}$ ;<sup>[38]</sup> e) Anordnung einer Sorte von  $[Pb_9]^{4-}$ -Ionen in  $K_4Pb_9$ .<sup>[49]</sup>

Seit der Entdeckung von  $C_{60}$  wurde eine große Zahl von  $C_n$ -Molekülen und  $C_n$ -Anionen nachgewiesen, doch nur wenige sind im Festkörper strukturell charakterisiert. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die im Vergleich zu anderen Fullerenen gut zugänglichen  $C_{60}^-$  und  $C_{70}$ -Moleküle.<sup>[16–18]</sup> Dagegen ist eine große Zahl von Strukturen, die  $E_n$ -Polyeder enthalten, für die schwereren Homologe des Kohlenstoffs  $E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$  charakterisiert. Viele Strukturen der Anionen wie z.B.  $[E_4]^{4-}$ ,  $[E_4]^{6-}$ ,  $[E_5]^{2-}$ ,  $[E_6]^{2-}$ ,  $[E_9]^{3-}$ ,  $[E_9]^{4-}$  und  $[E_{10}]^{2-}$  sind aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bekannt. Massenspektrometrisch lassen sich auch für die schwereren Homologe größere Clusteranionen  $[E_n]^-$  und  $[AE_n]^-$ <sup>[19]</sup> und Kationen  $[A_mE_n]^+$  ( $A = \text{Alkalimetall}$ )<sup>[20]</sup> nachweisen.

Neben der bevorzugten Bildung homoatomarer Käfige weist auch die Reaktivität der Fullerene und der Fullerenanionen eine bemerkenswerte Analogie zur Chemie homoatomarer Zintl-Ionen auf. Die Parallele überrascht nicht, wenn man die homoatomaren Zintl-Ionen der Gruppe 14 als schwerere Homologe der Fulleride betrachtet. In der Familie der Fullerene nehmen die Moleküle  $C_{60}$  und  $C_{70}$  auf Grund ihrer Stabilität und wegen der ausgearbeiteten Syntheserouten eine Sonderstellung ein. Unter den homoatomaren Cluster sind  $E_4^-$  und  $E_9^-$ -Käfige für  $E = \text{Si bis Pb}$  besonders häufig. Die anionischen  $E_9$ -Cluster sind für  $E = \text{Ge, Sn und Pb}$  auch in Lösung stabil und stehen somit wie die Fullerene und Fulleride für gezielte Reaktionen in Lösung zur Verfügung. Eine kontrollierte Anordnung der redoxaktiven, polyedrischen Elementbausteine  $C_n$  und  $E_n$  in ein, zwei und drei Dimensionen eröffnet neue Wege zur „Bottom-up“-Synthese von Materialien mit schaltbaren elektronischen Eigenschaften. Die Verknüpfung der Polyeder durch kovalente Bindungen führt zu stabilen Aggregaten. Im Vergleich zu supramolekularen Strukturen auf der Basis von  $C_{60}$  mit vergleichsweise schwachen Kräften zwischen den Einheiten<sup>[21, 22]</sup> sollten die kovalenten Aggregate auch nach Reduktion oder Oxidation erhalten bleiben und bei geeigneter Wahl der kovalenten Brücken elektronische Kopplungen zwischen den Bausteinen aufweisen.

Im Folgenden wird die enge Verwandtschaft der Fullerene  $C_{60}$  und  $C_{70}$  mit den neunatomigen Clustern der schwereren Tetrele anhand von Strukturaspekten diskutiert. Vorwiegend werden Verbindungen berücksichtigt, die strukturell eindeutig charakterisiert sind. Die Strukturen der besprochenen  $E_9$ -Cluster sind alle geordnet und mittels Röntgenbeugungsmethoden an Einkristallen aufgeklärt. Mangels Einkristalluntersuchungen werden im Fall der Fullerene und Fulleride auch Strukturmodelle einbezogen, die noch kontrovers diskutiert werden. Auf Parallelen bei den elektronischen und magnetischen Eigenschaften wird im Einzelfall verwiesen.

Den Käfigen der Kohlenstoff-Fullerene liegt ein starres, kovalentes Gerüst zu Grunde, welches durch Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen und ein konjugiertes  $\pi$ -System beschrieben wird. Die Lokalisierung der Doppelbindungen führt zu unterschiedlichen Längen der [6,6]- und [5,6]-Ringverknüpfungen (1.38 bzw. 1.45 Å, Schema 1). Selbst bei Reduktion zu den sechsfach negativ geladenen Ionen  $C_{60}^{6-}$ <sup>[23]</sup> (Schema 1, links) und  $C_{70}^{6-}$  bleibt das Gerüst erhalten.<sup>[24]</sup> Jahn-Teller-Verzerrungen, die auf dem Weg von den neu-

tralen Käfigen zu den maximal reduzierten Anionen bei unsymmetrischer Besetzung des entarteten LUMOs von  $C_{60}$  mit Elektronen erwartet werden, sind strukturell kaum ausgebildet.<sup>[17, 25, 26]</sup> Anders verhält es sich bei den Zintl-Ionen, die aus neun Atomen aufgebaut sind. Die Strukturen der Käfige liegen zwischen einem dreifach überkappten trigonalen Prisma **I** und einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma **II** (Schema 1, rechts). Die Struktur **I** zeichnet sich durch drei ( $d_2 > d_3 > d_1$ ) und die Struktur **II** durch zwei unterschiedliche Abstände ( $d_2 > d_1 \approx d_3 \approx d_4$ ) aus.<sup>[27]</sup> Das Auftreten bestimmter Strukturen kann mit den für die Borane und Carborane entwickelten Elektronenzählregeln nach Wade plausibel gemacht werden, wenn man berücksichtigt, dass die externen B-H- bzw. C-H-Bindungen bei den homoatomaren Clustern durch freie Elektronenpaare substituiert sind. Den Regeln folgend weisen die Anionen  $[E_9]^{2-}$  und  $[E_9]^{4-}$  mit 38 bzw. 40 Valenzelektronen bevorzugt Strukturen vom *closo*-Typ **I** bzw. vom *nido*-Typ **II** auf, d.h., bei der Oxidation der *nido*-Cluster sind deutliche Strukturänderungen zu erwarten. Bis heute sind allerdings nur Cluster mit 39 oder 40 Valenzelektronen eindeutig nachgewiesen worden. In Lösung und bei Raumtemperatur sind die unterschiedlichen Atompositionen der Ionen  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  und  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  auf der NMR-Zeitskala allerdings nicht unterscheidbar. Die Flexibilität der Gerüste dokumentiert sich auch in Festkörper. Eine große Zahl von Strukturuntersuchungen an Salzen mit großen Gegenionen und somit voneinander isolierten Clustern, die nur Van-der-Waals-Kontakte aufweisen, und von binären Zintl-Phasen mit starken Wechselwirkungen zwischen den Ionen belegen, dass die  $[E_9]^{4-}$ -Polyeder unabhängig von Packungseffekten stark verzerrt sein können.<sup>[13]</sup> Die Wade-Regeln sind bei diesen Clustern unbegrenzt gültig.

Fullerene und Zintl-Ionen bilden stabile Radikale. ESR-Signale werden für  $C_{60}^{x-}$  mit  $x = 1$  bis 5 und  $C_{70}^-$  beobachtet. Die Interpretation der Spektren ist komplex, da die Energieunterschiede zwischen den möglichen Spinzuständen klein sind, in Lösung Disproportionierungs- sowie Dimerisierungsreaktionen berücksichtigt werden müssen und für Untersuchungen an festen Proben häufig nur schlecht charakterisierbare Proben zur Verfügung stehen. Verlässlicher sind magnetometrische Untersuchungen, die allerdings bis heute auch kein einheitliches Bild ergeben.<sup>[17, 26]</sup> Durch Oxidation von  $[E_9]^{4-}$  sind paramagnetische Spezies  $[E_9]^{3-}$  gut zugänglich. ESR-Spektren an Einkristallen und Pulvern belegen für  $E = \text{Ge, Sn und Pb}$  die Existenz der Radikale. Magnetometrische Messungen geben Hinweise, dass für  $E = \text{Sn und Pb}$  auch Verbindungen mit gemischivalenten Ionen  $[E_9]^{2-}/[E_9]^{4-}$  vorliegen können.<sup>[28]</sup> Die Verzerrungen der Polyedergerüste, die bei  $[E_9]^{3-}$ -Ionen auftreten, können als ausgeprägter Jahn-Teller-Effekt verstanden werden (Schema 1).

Obwohl Unterschiede bezüglich der chemischen Bindung und der Flexibilität der Gerüste bestehen, fungieren Fulleride und  $E_9$ -Cluster gleichermaßen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Unsubstituiertes  $C_{60}$  tritt als  $\eta^2$ -Ligand auf (Abbildung 2a), was mit der eingeschränkten Aromatizität<sup>[29]</sup> und der Bindungsalternanz zwischen [6,6]- und [5,6]-Ringverknüpfungen im Einklang ist. Die Koordination von Metallatomen erfolgt über die [6,6]-Doppelbindung, eine  $\eta^5$ -Koordination kennt man bei substituierten Fullerenen, wie

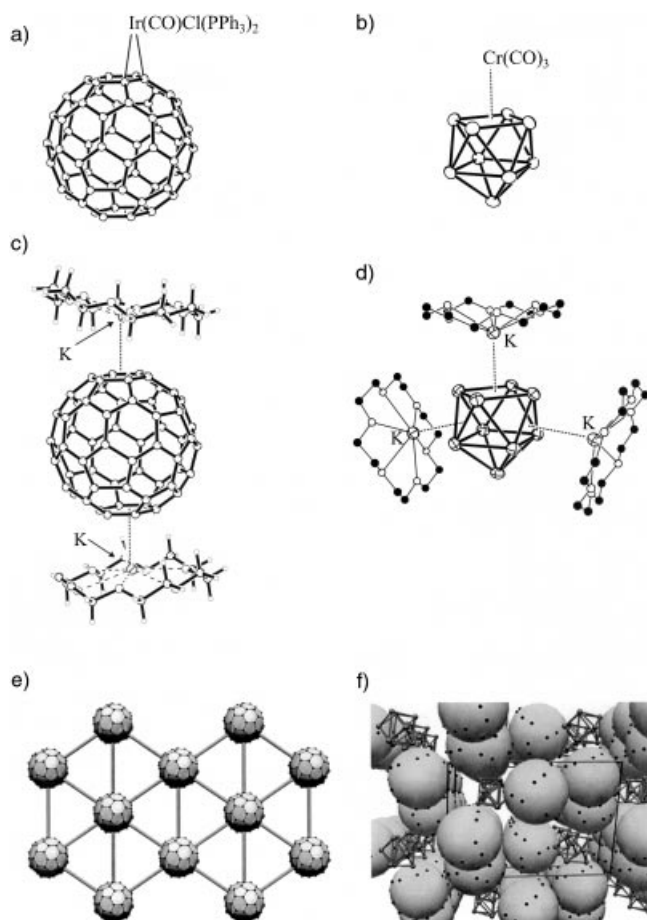


Abbildung 2. Strukturen und Strukturausschnitte von Komplexverbindungen: a)  $[(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ; <sup>[50]</sup> b)  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[(\text{CO})_3\text{Cr}][\eta^4\text{-E}_9]$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ); <sup>[51, 52]</sup> c)  $[\text{K}([18]\text{krone-6})]_3[\eta^6, \eta^6\text{-C}_{60}](\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ ; <sup>[26]</sup> d)  $[\text{K}([18]\text{krone-6})]_4[\eta^3, \eta^3, \eta^4\text{-Pb}_9]$ ; <sup>[33]</sup> e) Schichtgitter von  $\text{C}_{60}^{2-}$ -Ionen in  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{C}_{60}](\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_4$ ; <sup>[53]</sup> f) Anordnung der  $[\text{Ge}_9]^{3-}$ -Cluster in  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Ge}_9](\text{en})_{0.5}$ ; <sup>[54]</sup> die  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Einheiten sind als große Kugeln, die C-Atome als schwarze Punkte dargestellt.

das Beispiel von  $[(\eta^5\text{-Ph}_5\text{C}_{60})\text{Ti}]$  zeigt. <sup>[30]</sup> Bei  $\text{E}_9$ -Clustern tritt ausschließlich die  $\eta^4$ -Koordination an  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente auf (Abbildung 2b,  $\text{E} = \text{Sn}$  und  $\text{Pb}$ ). In Salzen mit  $[\text{A}^+([18]\text{krone-6})]$ -Gegenionen koordinieren die Alkalimetallatome an die  $\text{C}_{60}^{2-}$ - und  $[\text{E}_9]^{4-}$ -Ionen. <sup>[31]</sup> In  $[\text{K}([18]\text{krone-6})]_3[\eta^6, \eta^6\text{-C}_{60}](\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$  befinden sich die Kaliumkationen unsymmetrisch über den sechsgliedrigen Ringen des Fullerentrianions (Abbildung 2c), <sup>[26]</sup> bei  $\text{E}_9$ -Clustern werden bevorzugt Dreiecks-, <sup>[32]</sup> aber auch Vierecksflächen der Polyeder koordiniert (Abbildung 2d). <sup>[33]</sup> Schließlich treten in Salzen mit  $[\text{K}^+([2.2.2]\text{crypt})]$ -Gegenionen <sup>[34]</sup> zweidimensionale Schichtgitter mit  $\text{C}_{60}^{2-}$ -Ionen und eindimensionale Anordnungen von  $\text{E}_9$ -Clustern auf. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der Polyeder sind größer als 12.8 bzw. 8 Å für die in Abbildung 2e bzw. f gezeigten Beispiele.

Fulleride und  $\text{E}_9$ -Cluster bilden mit Alkalimetallen binäre und ternäre Phasen. Die Phasen der Zusammensetzung  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  bzw.  $\text{A}_{3-x}\text{A}'_x\text{C}_{60}$  werden wegen ihrer supraleitenden Eigenschaften besonders intensiv untersucht. <sup>[35]</sup> In den Phasen  $\text{Na}_2\text{A}'\text{C}_{60}$  ( $\text{A}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) <sup>[36, 37]</sup> und  $\text{AC}_{60}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) <sup>[38]</sup>

treten kurze Abstände zwischen den  $\text{C}_{60}$ -Anionen auf. Die Kohlenstoffpositionen lassen sich aus den Röntgenpulverdaten nicht eindeutig bestimmen, doch führen die in Abbildung 1c bzw. d gezeigten polymeren Modelle zu einer befriedigenden Anpassung der Daten mit Rietveld-Methoden. Die beiden Polymerstrukturen unterscheiden sich nur wenig in den Abständen zwischen den Schwerpunkten der Fullerene (9.36 Å in  $\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$  <sup>[37]</sup> und 9.14 Å in  $\text{RbC}_{60}$  <sup>[38]</sup>). Die Bindungen zwischen den Anionen ergeben sich aus den unterschiedlichen Orientierungen der Fullerenmoleküle. Die Anpassung erfolgte über die schrittweise Rotation der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle und ergibt für die beiden Modelle nur kleine Unterschiede in den Gütefaktoren. In  $\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$  sind die  $\text{C}_{60}^{3-}$ -Ionen über eine C-C-Einfachbindung verknüpft. Die Bindungslänge wurde nach vielen sukzessiven Verfeinerungsschritten zu 1.70 Å bestimmt. In  $\text{AC}_{60}$  sind die  $\text{C}_{60}^-$ -Ionen analog einer [2+2]-Cycloaddition über zwei Bindungen miteinander verknüpft. Mit 1.90 Å ist die [6,6]-Ringverknüpfung der  $\text{C}_{60}^-$ -Ionen im viergliedrigen Verbindungsglied auffallend stark aufgeweitet. Der kürzeste C-C-Abstand zwischen zwei Fullerenen liegt mit 1.43 Å im Bereich einer C-C-Einfachbindung. Die Alkalimetall/ $\text{C}_{60}$ -Phasendiagramme sind komplex, und die Qualität der Röntgenpulverdaten ist häufig unbefriedigend, sodass die in Abbildung 1c und d gezeigten Modelle bis heute Anlass kontroverser Diskussionen sind. <sup>[39]</sup> Bemerkenswert ist die sehr ähnliche lineare Anordnung von  $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Ionen in der Phase  $\text{K}_4\text{Pb}_9$ . <sup>[40]</sup> Zwischen den Polyanionen treten ebenfalls zwei relativ kurze Abstände auf (Abbildung 1e). <sup>[41]</sup> Die *exo*-Bindungen sind nur wenig länger als die interatomaren Abstände im Polyeder und somit auch länger als eine typische Pb-Pb-Einfachbindung. Die Polymerisation von Zintl-Ionen im Festkörper ist erstmals am Beispiel der Phase  $\text{Ba}_3\text{Ge}_4$  im Einkristall untersucht worden. Isolierte  $[\text{Ge}_4]^{6-}$ -Cluster mit Schmetterlingsstruktur der Hochtemperaturphase  $\beta\text{-Ba}_3\text{Ge}_4$  verknüpfen bei Temperaturerniedrigung zu einer Kette  $\infty[[\text{Ge}_4]^{6-}]$  in der d-Phase. <sup>[42]</sup>

Die erfolgreiche Kupplung von Anionen zu eindimensionalen Polymeren aus Lösung zeigt neue Möglichkeiten zum gezielten Aufbau von Nanostrukturen auf. Mit je einem Beispiel aus der Fullerenchemie und der Chemie der Zintl-Ionen ist diese Voraussetzung durch eine Einkristallstrukturanalyse belegt. Dem schon 1891 eingeschlagenen Weg der Reduktion des Elements in ammoniakalischer Lösung folgend <sup>[2]</sup> entsteht aus  $\text{C}_{70}$  und Ba das lineare Polymer  $(\text{C}_{70}^{2-})_n$  (Abbildung 1a), und durch Extraktion einer erstarrten K/Ge-Schmelze mit Ethylendiamin entsteht nach Zugabe von [18]Krone-6 das Polymer  $[(\text{Ge}_9)^{2-}]_n$  (Abbildung 1b). Während im Kohlenstoffpolymer die C-C-Abstände zwischen den Fullerenen größer als die intramolekularen C-C-Distanzen sind, findet man beim Polymer der  $\text{E}_9$ -Cluster kürzere *exo*-Bindungen (siehe auch Abbildung 3c). Ursache sind die gegenüber einer Element-Element-Einfachbindung längeren, delokalisierten Bindungen des  $\text{E}_9$ -Clustergerüsts.

Als Vorstufe zur Polymersynthese ist die Bildung von dimeren Einheiten zu sehen. In der Gruppe der Fullerene und der Zintl-Ionen existieren nur wenige Beispiele, doch zeichnen sich auch hier Parallelen ab. Durch tribochemische Bearbeitung von  $\text{C}_{60}$  mit KCN entsteht das hantelförmige Dimer  $\text{C}_{60}\text{-C}_{60}$ , bei welchem zwei [6,6]-Ringverknüpfungen

der beiden  $C_{60}$ -Moleküle analog einer [2+2]-Addition verknüpft sind.<sup>[43]</sup> Die Verbindung ist das einzige Beispiel für verknüpfte  $C_{60}$ -Moleküle, dessen Struktur an einem Einkristall zweifelsfrei bestimmt wurde. Im Unterschied zum Polymer in Abbildung 1d sind die Bindungen im viergliedrigen Bindungsring mit 1.58 und 1.57 Å ausgeglichen. Durch schnelles Abkühlen von Alkalimetallfulleriden der Zusammensetzung  $AC_{60}$  auf Raumtemperatur kann eine metastabile Phase erhalten werden, die in Analogie zu dem in Abbildung 1c gezeigten Polymer dimere Einheiten  $(C_{60}-C_{60})^{2-}$  enthält, die über eine C-C-Einfachbindung verknüpft sind. Die Verkippung von  $(C_{60}-C_{60})$ -Einheiten in der Polymerkette in Abbildung 1c führt zu den vorgeschlagenen Dimeren. Die Verzerrung der Kette wird aus schwachen Überstruktureflexen, die in Röntgenpulverdaten einer abgeschreckten Probe auftreten, abgeleitet.<sup>[44]</sup> Das entsprechende Gegenstück sind zwei verknüpfte  $Ge_9$ -Cluster der dimeren Einheit  $([Ge_9]-[Ge_9])^{6-}$ .<sup>[45]</sup> Die durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestimmten Bindungsparameter entsprechen den des Polymers in Abbildung 1b und belegen, dass die Cluster über eine Ge-Ge-Einfachbindung miteinander verbunden sind.

Durchaus erstaunlich ist die Tatsache, dass zu den beiden Beispielen in Abbildung 3a und c Strukturen existieren, bei

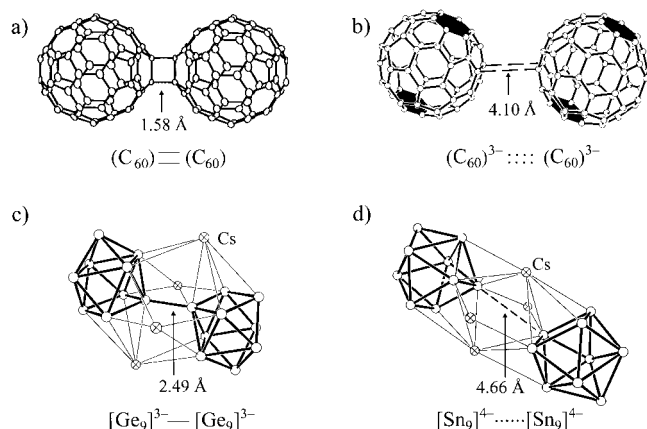


Abbildung 3. Strukturen und Strukturausschnitte dimerer Polyedereinheiten. a)  $(C_{60})_2$ ,<sup>[43]</sup> b)  $C_{60}^{3-}$ -Ionenpaar in  $[K([18]krone-6)]_3[\eta^6, \eta^6-C_{60}](\eta^3-C_6H_5CH_3)_2$ ,<sup>[26]</sup> Die schwarz gezeichneten Flächen entsprechen den Koordinationsstellen der Kaliumatome (siehe Abbildung 2c). c) Dimere Einheit in  $[K([2.2.2]crypt)]_2Cs_4([Ge_9]-[Ge_9])$ .<sup>[45]</sup>

welchen zwei  $C_{60}^{3-}$ - bzw. zwei  $[Sn_9]^{4-}$ -Ionen mit ähnlichen Orientierungen, jedoch mit größerem Abstand zueinander vorliegen. In  $[K([18]krone-6)]_3[\eta^6, \eta^6-C_{60}](\eta^3-C_6H_5CH_3)_2$  treten die kürzesten Abstände zwischen den C-Atomen der beiden [5,6]-Ringverknüpfungen der  $C_{60}^{3-}$ -Ionen auf (Abbildung 3b).<sup>[26]</sup> In Analogie zum Germaniumdimer liegen in  $[K([18]krone-6)]_3Cs_7[Sn_9]_2$  zwei  $[Sn_9]^{4-}$ -Cluster mit fast gleicher Orientierung zuei-

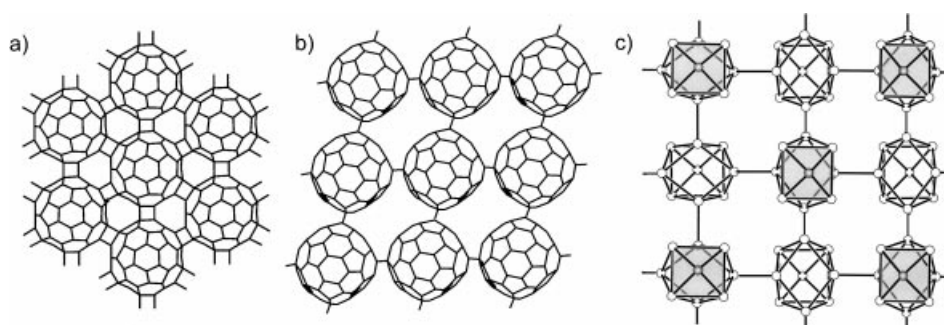


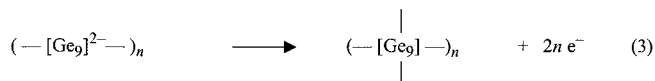
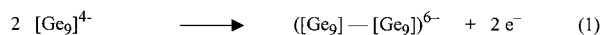
Abbildung 4. Strukturmodelle a) des durch Hochdruck- und Hochtemperatursynthese hergestellten zweidimensionalen Polymers  $2[C_{60}]$ ,<sup>[47]</sup> und b) des zweidimensionalen Polymers  $2[C_{60}^{4-}]$  in  $Na_4C_{60}$ ,<sup>[48]</sup> c) Strukturvorschlag für ein kristallines Germaniumallotrop in Form des zweidimensionalen Polymers  $2[[Ge_9]]$ ; die Typ-II-Cluster weisen mit ihrer offenen Seite abwechselnd nach oben und unten.

einander und ähnlicher Koordination verbrückender Cs-Kationen vor (Abbildung 3d). Der *exo*-Cluster-Abstand ist allerdings deutlich größer als die Abstände zwischen den Atomen im Cluster.<sup>[46]</sup>

Fazit: In Lösung sind Fullerene und Fulleride besser als die Zintl-Ionen untersucht. Auch weisen die Verbindungen der Fullerene im Festkörper die interessanteren Eigenschaften auf, wie z.B. die Supraleitfähigkeit in  $A_3C_{60}$  belegt. Mangels genauer Kenntnis der Strukturen vieler Fulleride ist die Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen nur in wenigen Fällen eindeutig. Hingegen zeichnen sich die Untersuchungen an Zintl-Ionen durch eine genaue Kenntnis der Struktur aus, jedoch kennt man bis heute zu wenig die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen mit Zintl-Ionen. Die erfolgreiche strukturelle Charakterisierung der Polymere  ${}^1[C_{70}^{2-}]$  und  ${}^1[[Ge_9]^{2-}]$  an Einkristallen ist sicherlich ein Meilenstein auf dem Weg der kontrollierten Anordnung von Clustern, die als Elektronenspeicher fungieren können. Mit Interesse werden wir verfolgen, welche der Verbindungen durch ihre Eigenschaften mehr besticht.

Was folgt? Polymere mit gemischten Bausteinen sind durchaus denkbar, möglicherweise mit der Einführung von geeigneten Brückenatomen zwischen den unterschiedlichen Käfigtypen. Der kontrollierte Aufbau großer Oligomere und mehrdimensionaler Polymere? Im Bereich der Fullerenchemie werden zwei- und dreidimensionale Verknüpfungsmuster diskutiert. Kohlenstoffpolymere, bei welchen die polyedrischen Baugruppen erhalten bleiben, werden durch photochemische Reaktionen oder durch Umsetzung von  $C_{60}$  oder  $C_{70}$  mit Hochdruck- und Hochtemperatursynthesemethoden erhalten. Viele Strukturen beruhen allerdings auch bei dieser Substanzklasse auf dem Vergleich verschiedener Strukturmodelle und wurden nicht auf der Basis verfeinerter Strukturparameter erstellt.<sup>[47]</sup> In Abbildung 4a ist die Struktur des durch [2+2]-Cycloaddition erhaltenen  ${}^2[C_{60}]$ -Polymers wiedergegeben, und in  $Na_4C_{60}$  wurde mittels Rietveld-Analysen eine zweidimensionale Anordnung von  $C_{60}^{4-}$ -Ionen, die mit vier Einfachbindungen untereinander verknüpft sind, abgeleitet (Abbildung 4b).<sup>[48]</sup> Zweidimensionale Polymere aus  $E_9$ -Monomeren sind noch nicht bekannt, doch findet man (supramolekulare?) Schichtgitter aus  $Cs^+$ - und  $Sn_9^{4-}$ -Ionen zwischen schwach gebundenen Schichten aus  $[K^+([18]krone-6)]$ -Einheiten.<sup>[46]</sup> In Analogie zur Bildung des Dimers  $([Ge_9]-[Ge_9])^{6-}$  und des eindimensionalen Polymers

$^1\{[\text{Ge}_9]^{2-}\}$  durch oxidative Kupplung [Gl. (1) und (2)] erscheint es durchaus wahrscheinlich, dass in einem weiteren Schritt die Ketten oxidativ zu einem zweidimensionalen Polymer  $^2\{[\text{Ge}_9]\}$  verknüpfen [Gl. (3)]. Das Ergebnis wäre



ein neutrales, kristallines Germaniumallotrop, welches aus  $\text{Ge}_9$ -Bausteinen aufgebaut ist (Abbildung 4c). Eine Herausforderung, die sich lohnt!

Eingegangen am 28. Mai 2001 [M1515]

- [1] „Die 40e-Systeme  $\text{Bi}_9^{5+}$ ,  $\text{Sn}_9^{4+}$  und  $\text{Ge}_9^{4+}$  bilden einen der schönsten Cluster, die man bisher kennt.“ Zitat aus: H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33–51.
- [2] A. Joannis, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, 113, 795–799.
- [3] C. A. Kraus, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1924**, 45, 175–186.
- [4] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, 154, 1–46.
- [5] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3404–3418.
- [6] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383–397.
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163.
- [8] T. Braun, A. P. Schubert, R. N. Kostoff, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 23–37.
- [9] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354–358.
- [10] C. Belin, M. Tillard-Charbonnel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 529–564.
- [11] J. D. Corbett, *Struct. Bonding* **1997**, 87, 157–193.
- [12] T. F. Fässler in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1612–1642.
- [13] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 347–377.
- [14] H. Brumm, E. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2117–2119; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2069–2071.
- [15] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 346–348; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 337–340.
- [16] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, **1996**.
- [17] C. A. Reed, R. D. Bolskar, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1075–1119.
- [18] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1235–1237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1195–1197.
- [19] T. F. Fässler, H.-J. Muhr, M. Hunziker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1433–1438.
- [20] T. P. Martin, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 197–212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 197–211.
- [21] A. M. Cassell, C. L. Asplund, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2565–2568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2403–2405.
- [22] M. Brettreich, S. Burghardt, C. Böttcher, T. Bayerl, S. Bayerl, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1915–1918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1845–1848.
- [23] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3977.
- [24] T. Sternfeld, R. E. Hoffman, I. Aprahamian, M. Rabinovitz, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 469–471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 455–457.
- [25] K. Himmel, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3437–3439.
- [26] T. F. Fässler, R. Hoffmann, S. Hoffmann, M. Wörle, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2170–2174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2091–2094.
- [27] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1915–1921.
- [28] T. F. Fässler, M. Hunziker, M. Spahr, H. Lucken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 692–700.
- [29] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4079–4081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3915–3917.
- [30] A. L. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2123–2165.
- [31] [18]Krone-6 = 1,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan.
- [32] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 526–529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 543–546.
- [33] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3339–3340.
- [34] [2.2.2]crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [35] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, 350, 600–601.
- [36] G. M. Bendele, P. W. Stephens, K. Prassides, K. Vavakis, K. Kordatos, K. Tanigaki, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 736–739.
- [37] A. Lappas, C. M. Brown, K. Kordatos, E. Suard, K. Tanigaki, K. Prassides, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, 11, 371.
- [38] P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánossy, S. Pekker, G. Oszlányi, L. Forró, *Nature* **1994**, 370, 636–639.
- [39] J. E. Fischer, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, 58, 1939–1947.
- [40] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1358–1360.
- [41] T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Z. Kristallogr.* **1999**, 11, 722–734.
- [42] F. Zürcher, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3451–3454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3314–3318. Auch in  $\text{Ba}_3\text{Ge}_4$  sind die intermolekularen Bindungen mit 2.87 Å länger als die intramolekularen mit 2.60 Å.
- [43] G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature* **1997**, 387, 583–586.
- [44] G. Bortel, S. Pekker, L. Gránásky, G. Faigel, G. Oszlányi, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, 58, 1893–1896.
- [45] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9245–9246.
- [46] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2220–2224.
- [47] Übersicht: B. Sundqvist, *Adv. Phys.* **1999**, 48, 99–116.
- [48] G. Oszlányi, G. Baumgartner, G. Faigel, L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4438–4441.
- [49] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1358–1360.
- [50] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3980–3981.
- [51] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8704–8706.
- [52] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937–939.
- [53] T. F. Fässler, A. Spiekermann, M. Spahr, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 502–504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 486–488.
- [54] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380–5381.