

Endohedrale Cluster

Endohedrale Zintl-Ionen: intermetalloide Cluster

Thomas F. Fässler* und Stephan D. Hoffmann

Stichwörter:

Clusterverbindungen · Endohedrale Verbindungen · Fullerene · Polyeder · Zintl-Anionen

Professor Hans-Jörg Deiseroth
zum 60. Geburtstag gewidmet

Tetrele sind aussichtsreiche Kandidaten für den Aufbau größerer Cluster. Jüngste Beispiele zeigen, dass solche Cluster durch ein Zentralatom stabilisiert werden können, wie durch $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ belegt wird. Viele Salze der polyedrischen Anionen sind löslich, andere – in der Regel die höher negativ geladenen Vertreter – sind aber nur als quasi diskrete Einheiten in ionogenen Kristallverbänden (Zintl-Phasen) oder als Baugruppen in intermetallischen Phasen beobachtet worden. In diesem Kurzaufsatz wird die Chemie der intermetalloiden Cluster im Zusammenhang mit den Systemen der endohedralen Zintl-Ionen, Zintl-Phasen und polyedrischen Baueinheiten intermetallischer Verbindungen sowie der heteroatomaren Gasphasen-Spezies an ausgewählten Beispielen beleuchtet und im Kontext mit den Fortschritten auf dem Gebiet metalloider Cluster und (endohedraler) Fullerene und Fulleride diskutiert.

Lösliche Hauptgruppenelement-Deltaeder

Nach den Wadeschen Regeln sind geschlossene Dreieckspolyeder (Deltaeder) mit n Ecken immer dann besonders stabil, wenn $2n+2$ Valenzelektronen für die Gerüstbindungen zur Verfügung stehen.^[1] Ligandfreie, homoatomare Hauptgruppenelement-Polyeder lassen sich danach besonders einfach beschreiben, wenn man – ausgehend von den entsprechenden Boranen – annimmt, dass anstelle der B-H-Einheit an jedem Eckenatom ein freies Elektronenpaar lokalisiert ist. Entspricht N der Gruppennummer, so trägt jedes dieser Atome noch $N-2$ Elektronen zu den Gerüstbindungen des Polyeders bei. Die Ladung q des Clusters fungiert dabei als Variable, welche die Elektronenzahl des neutralen Clusters an die optimale Elektronenzahl anpasst. Damit ergibt sich die Zahl der Elektronen, die durch die Atome zu den Gerüstbindungen beigesteuert werden, zu $n(N-2)-q$. Nach den Wadeschen Regeln sind *closo*-, *nido*-, *arachno*- und *hypho*-Cluster mit n Ecken und $2n+m$ Elektronen für $m=2, 4, 6$ bzw. 8 besonders stabil, und mit $2n+m=n(N-2)-q$ ergibt sich die Ladung des Clusters zu $q=-(n(N-4)+m)$.

Daraus folgt unmittelbar, dass für $N=4$ (Elemente der Gruppe 14, Tetrele) q unabhängig von n , d.h. unabhängig von der Clustergröße ist (Abbildung 1), während die Cluster der Elemente der Gruppen 13 und 15 zunehmend negativ bzw. positiv geladen sind.^[2]

Trotz konstanter Ladung bei steigender Clustergröße sind nur wenige größere homoatomare Cluster der Tetrele bekannt. Als eine Ursache hierfür kann der mit zunehmender Größe wachsende Hohlraum im Innern

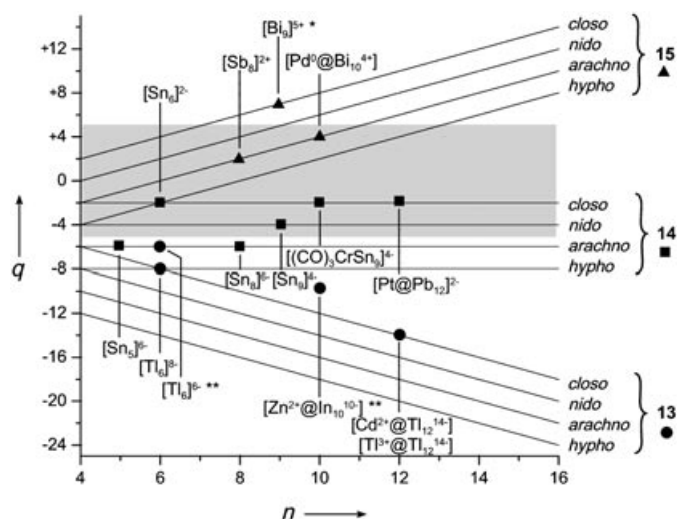


Abbildung 1. Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Clustergröße n und der Ladung q homoatomarer Polyeder $[\text{E}_n]^{q+}$ (E = Eckenatom). Einige Beispiele strukturell charakterisierter Cluster mit Elementen der Gruppen 13, 14 und 15 sind eingetragen. * Abweichung von der nach den Wadeschen Regeln erwarteten Struktur. ** 2n-Elektronencluster mit *closo*-Struktur.

[*] Prof. T. F. Fässler, Dr. S. D. Hoffmann
Department Chemie
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13186
E-mail: thomas.faessler@lrz.tum.de

des Clusters gesehen werden. Im Unterschied zu den größeren Fullerenen haben die Deltaeder der schwereren Homologen der Gruppe 14 (Si–Pb) kein starres, stabiles σ -Bindungsgerüst, sondern weisen über das gesamte Polyeder delokalisierte Bindungen auf. Die Bindungsfluktuation ist mit einem schnellen Wechsel der Atomlagen verbunden, was bei $[\text{Sn}_9]^{4-}$ und $[\text{Pb}_9]^{4-}$ NMR-spektroskopisch belegt ist.^[3] Zwar gibt es Parallelen zwischen den delokalisierten Gerüstbindungen der so genannten Zintl-Ionen und den π -Elektronen der Fullerene,^[4] doch trägt bei den Fullerenen zu einem großen Teil auch die Energie der σ -Bindungen zur Stabilität bei.

Schwächere Gerüstbindungen führen nun dazu, dass ein größerer Hohlraum im Clusterinneren weniger gut stabilisiert wird, was – beispielsweise bei der Synthese vieler nanoporöser Materialien – durch die Besetzung des Clusterinneren mit Atomen oder kleinen Molekülen kompensiert werden kann. Diese Variante der Stabilisierung wurde nun kürzlich erstmals in Form „gefüllter“, endohedraaler Hauptgruppenelement-Cluster realisiert.

Die größten bisher beschriebenen löslichen Cluster sind die schon lange bekannten Zintl-Ionen $[\text{Sn}_9]^{4-}$ und $[\text{Pb}_9]^{4-}$,^[5,6] die mit der Struktur des einfach überdachten quadratischen Antiprismas einen Cluster vom *nido*-Typ repräsentieren (Abbildung 2a).^[7–9] Die Addition eines Übergangsmetallfragments $\text{M}(\text{CO})_3$ – das nach dem Isolobalkonzept keine Elektronen zu den Gerüstbindungen beiträgt und daher nur als Eckenatom zählt – an die offene quadratische Fläche dieses Clusters führt zu geschlossenen Polyedern mit zehn Ecken (Abbildung 2b). Dabei ist die Bildung von isomeren Strukturen (Abbildung 2c) und ein auf der NMR-Zeitskala schneller Austausch der Eckenatome möglich.^[10]

Die hier beschriebenen löslichen Cluster sind bis zu einer Größe von zehn Atomen ohne Zentralatom stabil, doch werden bei dieser Clustergröße bereits auch die ersten gefüllten Exemplare beobachtet. Es ist daher anzunehmen, dass die Grenze für ungefüllte Cluster der schwereren Homologen der Gruppen 13–15 mit $n=10$ erreicht ist. Im Anion $[\text{Ni}@\text{Sn}_9\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$ wird durch den Einbau eines Ni-Atoms in das Sn_9Ni -Gerüst eine wesentlich geringere Gerüstaufweitung als im Sn_9Cr -Cluster beobachtet (Abbildung 2d).^[11] Das Fragment $\text{Ni}(\text{CO})$ bringt zwei zur Gerüstbindung befähigte Elektronen mit, sodass diese Einheit im Sinne des Isolobalkonzepts einem Sn-Eckenatom entspricht und eine Ladungsaufteilung gemäß $[\text{Ni}^0@\text{Sn}_9\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$ an-

genommen werden kann. Wegen der ungeraden Elektronenzahl handelt es sich hierbei allerdings um einen $(2n+1)$ -Elektronen-Cluster, der sich vom *closo*-Typ ableitet und zu der gut untersuchten oxidierten *nido*-Clusterform $[\text{E}_9]^{3-}$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) mit $2n+3$ Elektronen analog ist.^[6]

Das Anion $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ repräsentiert den ersten isolierten (löslichen), ligandfreien Cluster der Elemente der Gruppe 14 mit $n > 10$ (Abbildung 2e).^[12] Die zwölf Pb-Atome sind um ein zentrales Pt-Atom in Form eines hochsymmetrischen Ikosaeders angeordnet. Eine Orbitalanalyse zeigt, dass nur schwache Wechselwirkungen zwischen den Clusterorbitalen und den Orbitalen des Zentralatoms vorliegen, was zu einer Formulierung als $[\text{Pt}^0@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ führt. Das zentrale Pt-Atom fungiert hier als eine Art Templat für den elektronengenauen Pb_{12}^{2-} -Cluster und nicht etwa als Elektronendonator oder -acceptor, wie dies bei anderen „gefüllten“ Clustern wie $[\text{C}@\text{Au}_6\text{L}_6]^{2+}$ der Fall ist (Abbildung 2p).^[13]

Das Ikosaeder

Das Ikosaeder (Abbildung 2, I) zählt wegen seiner einheitlichen Begrenzung durch gleichseitige Dreiecke zu den platonischen Körpern. Durch das Kappen der Spitzen können weitere Polyeder gleicher Symmetrie erzeugt werden. Erfolgt das Abschneiden der Ecken so, dass gleichseitige Sechsecke entstehen, werden 60 Ecken und damit das Polyeder des C_{60} -Fullerens erzeugt (Abbildung 2, II). Das Dual des Polyeders entsteht, wenn man die Flächenmittelpunkte durch Kanten verbindet. Beim Ikosaeder führt dieser Vorgang zu einem Pentagondodekaeder und umgekehrt (Abbildung 2, III). Die zwölf kantenverknüpften fünfgliedrigen Ringe in III sind zueinander anders angeordnet als die zwölf fünfgliedrigen Ringe des 60-Ecken-Polyeders in II. In einem ikosaedrischen Käfigmolekül sind alle 30 interatomaren Abstände a zwischen den Eckenatomen auf der Polyederoberfläche gleich groß (Abbildung 2e). Der Abstand R dieser Atome zum Schwerpunkt des Polyeders ist im Vergleich ca. 5 % kleiner ($R/a = 0.951$).^[14] Da die Ikosaedergruppen keine kristallographischen Punktgruppen sind, weichen reale Cluster mit zwölf Ecken jedoch mehr oder weniger von der idealen Ikosaedersymmetrie ab. Als einfaches Kriterium zur Abschätzung des Volumens eines solchen verzerrten Polyeders kann die Abweichung vom idealen Radienverhältnis $R/a = 0.951$ herangezogen werden (Tabelle 1). So berechnet sich dieser Wert für



Thomas F. Fässler, geboren 1959 in Bad Waldsee/Reute, studierte Chemie und Mathematik in Konstanz und promovierte 1988 bei Professor G. Huttner in Heidelberg über Übergangsmetallcluster-Verbindungen. Nach einem Forschungsaufenthalt an der University of Chicago bei Professor J. Burdett wechselte er 1991 an die ETH Zürich und habilitierte sich dort 1997. Ab 2000 hatte er den Lehrstuhl für Strukturchemie und Festkörperchemie in Darmstadt inne. Seit 2003 ist er Professor für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt „Neue Materialien“ an der TU München.



Stephan D. Hoffmann, geboren 1972 in Königstein, Deutschland, studierte Chemie (1992–1997) in Darmstadt und promovierte dort unter der Leitung von Professor Johann W. Buchler an der TU Darmstadt. Er arbeitete als Postdoktorand bei Professor Thomas F. Fässler zunächst an der TU Darmstadt und seit 2003 an der TU München.

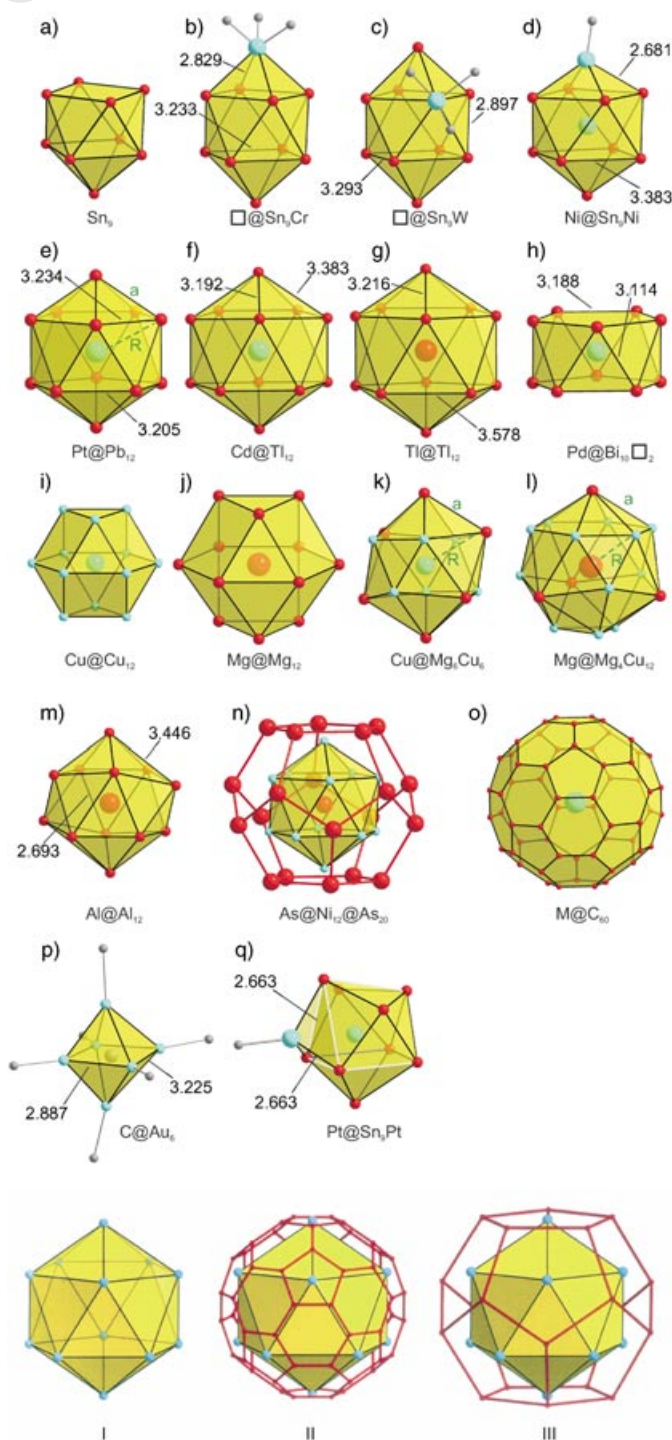


Abbildung 2. a)–q) Maßstabsgetreue Darstellung der Strukturen bekannter Cluster und Koordinationspolyeder mit Angabe der kürzesten und längsten Polyederkanten in Å. a) Sn_5^{4-} . b) $[\text{Sn}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$. c) $[\text{Sn}_9\text{W}(\text{CO})_3]^{4-}$. d) $[\text{NiSn}_9\text{Ni}(\text{CO})_3]^{3-}$ (in b)–d) sind nur die C-Atome der CO-Liganden in grauer Farbe dargestellt). e) $[\text{PtPb}_{12}]^{2-}$. f) $[\text{CdTi}_{12}]^{12-}$ in $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Cd}$. g) $[\text{Ti}_{13}]^{11-}$ in $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Ti}_{13}$. h) $[\text{PdBi}_{10}]^{4+}$ in $\text{Bi}_{14}\text{PdBr}_{16}$. i) Ausschnitt aus der Elementstruktur von Cu. j) Ausschnitt aus der Elementstruktur von Mg. k), l) Koordinationspolyeder von Cu bzw. Mg in der Laves-Phase MgCu_2 . m) Koordinationspolyeder des zentralen Al-Atoms in $[\text{Al}_{77}\text{N}(\text{SiMe}_2)_2]^{2-}$. n) $[\text{AsNi}_{12}\text{As}_{20}]^{2-}$. o) Endohedrales Fulleren. p) $[\text{CAu}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$. q) $[\text{PtSn}_9\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ (in p) und q) sind die P-Atome der PPh_3 -Liganden in grauer Farbe dargestellt). I–III: Polyeder mit Icosaedersymmetrie. I Icosaeder. II Durch Kappen der Ecken entsteht das in Rot dargestellte C_{60} -Fulleren. III Das in Rot dargestellte Pentagondodekaeder ist das Dual des Icosaeders.

ein Polyeder mit Kuboktaedersymmetrie zu $R/a=1$. Bei gefüllten Icosaedern kann für R der mittlere Abstand vom Zentralatom zu den zwölf Eckenatomen herangezogen werden. Für das Anion $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ergibt sich bei Verwendung der Durchschnittswerte $d(\text{Pb-Pb})=3.215 \text{ Å}$ und $d(\text{Pb-Pt})=3.058 \text{ Å}$ der ideale Wert von 0.951.

Hauptgruppenelement-Deltaeder im ionogenen Kristallverband

In festen Phasen ist eine größere Zahl von Verbindungen mit deltaedrischen Hauptgruppenelement-Clustern bekannt. Bei ausschließlich in festen Phasen vorliegenden Clustereinheiten ist jedoch zunächst zu klären, inwieweit diese als isolierte Einheiten betrachtet werden können. Dies ist nicht nur hinsichtlich der Bindigkeit innerhalb des Clustergerüsts von Bedeutung, sondern auch in Bezug auf die Verteilung und Lokalisierung der Elektronen. In Zintl-Phasen wird nach dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept^[15,16] eine ionogene Ladungsverteilung angenommen, und die anionischen Teilstrukturen werden mithilfe der $(8-N)$ -Regel und der Wadeschen Regeln interpretiert. Bei einer Reihe von Zintl-Phasen der Elemente der Gruppe 14 belegt deren Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (z. B. K_4Sn_9) diesen ionischen Charakter. Sr_3Sn_5 , das Sn_5^{6-} -Einheiten vom *arachno*-Typ enthält, ist dagegen bisher in löslicher Form nicht bekannt und zeigt metallisches Verhalten.^[17] Bei einer Vielzahl von Verbindungen mit höher geladenen Clustern der Triele ist die Ladungsverteilung innerhalb dieser Cluster anhand von Strukturdaten nicht immer eindeutig festzulegen. Im Allgemeinen ist nicht bekannt, ob diese Phasen löslich sind, und Abweichungen von der erwarteten Elektronenzahl und Struktur sowie das Auftreten unterschiedlicher Cluster nebeneinander in einer Verbindung sind hier die Regel. Als Beispiel sei der elektronengenauere $[\text{Ti}_6]^{8-}$ -Cluster genannt, der in $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Cd}$ zusammen mit gefüllten, größeren Clustern auftritt. In KTi liegen dagegen $[\text{Ti}_6]^{6-}$ -Cluster mit weniger Gerüsteelektronen ($2n$ statt $2n+2$) und einer tetragonal gestauchten O_h -Symmetrie vor.^[18] In beiden Verbindungen sind direkte Cluster-Alkalimetall-Kontakte zu berücksichtigen, und es ist unwahrscheinlich, dass diese hoch geladenen Käfige in Lösung stabil sind.

Wie sich gezeigt hat, können Dreieckspolyeder auch in festen Phasen ab einer Größe von zehn Atomen gefüllt sein. Wie bei den leeren Clustern der Triele gibt es auch hier oft Abweichungen von den erwarteten Elektronenzahlen. So liegen in $\text{K}_8\text{In}_{10}\text{Zn}$ elektronenarme $[\text{Zn}^{2+}@\text{In}_{10}^{10-}]$ -Cluster vor ($2n$ Elektronen). Das schon erwähnte Beispiel $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Cd}$ enthält $[\text{Cd}@\text{Ti}_{12}]^{12-}$ -Einheiten (Abbildung 2 f) und kann entsprechend der Formulierung $[\text{Cd}^{2+}@\text{Ti}_{12}^{14-}]$ als ein elektronengenaue, zentrierter Cluster mit fast idealer Icosaedersymmetrie angesehen werden. Nur bei formaler Ladungstrennung kann die in $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Ti}_{13}$ auftretende Einheit $[\text{Ti}^{3+}@\text{Ti}_{12}^{14-}]$ (Abbildung 2 g) als entsprechender elektronengenaue Cluster beschrieben werden.^[18] In beiden Fällen sind die Längen der Polyederkanten im Mittel um ca. 5 % größer als die Abstände der Polyederecken zum Zentralatom (Tabelle 1).

Tabelle 1: Minimale, maximale und mittlere Abstände R und a ^[a] in den in Abbildung 2 gezeigten geschlossenen Polyedern. Angaben der Abstände in Å.

	Abb. 2	$R_{\min.}$	$R_{\max.}$	R_{\varnothing}	$a_{\min.}$	$a_{\max.}$	a_{\varnothing}	$R_{\varnothing}/a_{\varnothing}$ ^[b]
Sn ₉ Cr	b	2.480	3.130	2.645	2.829	3.233	3.004	0.880
Sn ₉ W	c	2.460	3.189	2.673	2.897	3.293	3.034	0.881
Ni@Sn ₉ Ni	d	2.619	2.827	2.658	2.681	3.383	3.042	0.874
Pt@Pb ₁₂	e	3.056	3.059	3.058	3.205	3.234	3.215	0.951
Cd@Ti ₁₂	f	3.180	3.180	3.180	3.192	3.383	3.345	0.951
Ti@Ti ₁₂	g	3.204	3.273	3.239	3.216	3.578	3.401	0.952
Pd@Bi ₁₀	h	2.969	3.019	3.000	3.114	3.188	3.153	0.951
Cu@Cu ₁₂	i	2.556	2.556	2.556	2.556	2.556	2.556	1.000
Mg@Mg ₁₂	j	3.209	3.209	3.209	3.209	3.209	3.209	1.000
Mg@Mg ₆ Cu ₆	k	2.487	2.916	2.702	2.487	3.046	2.856	0.946
Cu@Cu ₄ Mg ₁₂	l	2.916	3.046	2.949	2.487	2.916	2.702	1.091
Al@Al ₁₂	m	2.675	2.868	2.760	2.693	3.446	2.914	0.947
As@Ni ₁₂	n	2.541	2.580	2.557	2.667	2.709	2.689	0.951
N@C ₆₀	o	3.535	3.535	3.535	1.399	1.441	1.416	2.497
C@Au ₆	p	2.090	2.153	2.124	2.887	3.225	3.005	0.707
Pt@Sn ₉ Pt	q	2.683	2.762	2.737	2.663	4.104	3.188	0.859

[a] R = Abstand der Eckenatome zum Polyederschwerpunkt, a = Abstand zwischen den Eckenatomen des Polyeders. [b] Im Ikosaeder beträgt der ideale Wert 0.951.

Interessanterweise wurde kürzlich ein zentrierter Cluster vom *arachno*-Typ bekannt, dessen Struktur sich von der ikosaedrischen [Pt@Pb₁₂]²⁻-Einheit durch Entfernen zweier sich gegenüberliegender Ecken ableitet. Dieser [Pd@Bi₁₀]⁴⁺-Cluster ist bisher allerdings nur als Teil eines festen Verbands in Bi₁₄PdBr₁₆ bekannt.^[19] Im Kation [Pd@Bi₁₀]⁴⁺ finden nahezu keine Wechselwirkungen zwischen dem Zentralatom und den in Form eines pentagonalen Antiprismas angeordneten Bi-Atomen statt. Auch hier steht die Orbitalanalyse in Einklang mit der Formulierung [Pd⁰@Bi₁₀⁴⁺], und das Kation [Bi₁₀]⁴⁺ kann als ein elektronengenaues, zentrierter Cluster vom *arachno*-Typ beschrieben werden. Auch beim Entfernen von Ecken bleiben die Pd-Bi-Abstände im Mittel um ca. 5 % kleiner als die interatomaren Bi-Bi-Abstände ($R/a = 0.951$). In einer Beschreibung in Form ionogener Bindungen fungiert der eindimensionale Polymerstrang der Zusammensetzung $_{\infty}^1[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$ als Gegenion. Diese Ladungsaufteilung wird durch deutlich größere Bi-Br-Abstände zwischen den beiden Einheiten gegenüber den entsprechenden Abständen innerhalb der anionischen Einheit unterstrichen. Vergleichbares gilt für Verbindungen, die den schon seit vielen Jahren bekannten Cluster [Bi₉]⁵⁺ enthalten.^[5] Allerdings nimmt der $(2n + 4)$ -Elektronencluster eine *closo*-Struktur an.

Deltaeder in intermetallischen Phasen

Die bevorzugte Koordinationszahl in Packungen von Atomen mit annähernd gleicher Größe ist 12. Dies ist in idealer Weise realisiert in den Varianten dichtester Packungen von metallischen Elementen, die vorzugsweise in kubisch- (Cu-Typ) oder hexagonal-dichtester (Mg-Typ) Atompackung kristallisieren. Die resultierenden Koordinationspolyeder sind das Kuboktaeder (Abbildung 2i) bzw. das Antikuboktaeder (Abbildung 2j). In diesen Körpern sind die Abstände des Zentralatoms zu den Atomen des umgebenden Polyeders und die Abstände innerhalb des Polyedergerüsts

gleich groß ($R/a = 1$). Allerdings handelt es sich bei diesen Polyedern nicht um Deltaeder, denn es treten auch quadratische Flächen auf. In Anlehnung an die bereits eingeführte Schreibweise lassen sich die entsprechenden Strukturausschnitte als Cu@Cu₁₂ bzw. Mg@Mg₁₂ formulieren.

In binären Legierungen, bei denen die Atome unterschiedlich groß sind und dennoch eine möglichst dichte Packung anstreben, wird im Allgemeinen eine vom Ikosaeder abgeleitete Koordinationsgeometrie beobachtet.^[20] Beispielhaft sei die kubische Laves-Phase MgCu₂ angeführt, in der sich das kleinere Cu-Atom im Zentrum eines heteroatomaren Delta-

eders, Cu@Mg₆Cu₆, mit der in Abbildung 2k dargestellten Struktur befindet. Als Folge dieser Anordnung hält sich das größere Mg-Atom im Inneren eines heteroatomaren Deltaeders mit 16 Ecken und T_d -Symmetrie (Abbildung 2l) auf. Mit einem Modell sich berührender Mg-Atome einerseits und sich berührender Cu-Atome andererseits erhält man als ideales Radienverhältnis $r(\text{Mg})/r(\text{Cu}) = 1.225$. Die für diese Anordnung resultierende Raumfüllung beträgt immerhin noch 71 % (dichtest mögliche Packung: 74 %).^[21]

Diese Koordinationspolyeder mit zwölf Ecken werden für intermetallische Verbindungen mit Radienverhältnissen der beteiligten Atome von 1.05 bis 1.67 gefunden, und der für [Pt@Pb₁₂]²⁻ aus den Metallatomradien ($r(\text{Pt}) = 1.373$ Å, $r(\text{Pb}) = 1.750$ Å) berechnete Radienquotient $r(\text{Pb})/r(\text{Pt})$ von 1.274 liegt sehr nahe an dem von Laves berechneten Wert von 1.225.

Legt man für [Pt@Pb₁₂]²⁻ ebenfalls ein Modell sich berührender Kugeln mit den Atomradien der Elementstrukturen zugrunde, so ergeben sich Abstände auf der Polyederoberfläche von $d(\text{Pb-Pb}) = 3.500$ Å, und die Pb-Atome sind 3.123 Å vom zentralen Pt-Atom entfernt. Geht man von den Metallatomradien aus, so ergibt sich, dass die Pb-Pt-Abstände ca. 11 % kleiner als die Pb-Pb-Abstände sind, sodass das zentrierte Pt-Atom als etwas zu klein erscheint (idealer Wert ca. 5 %). Die Atomradien im isolierten [Pt@Pb₁₂]²⁻ sind wegen der stärkeren Lokalisierung der Elektronen kleiner als die Atomradien im Metall, und man findet für $d(\text{Pb-Pb})$ und $d(\text{Pb-Pt})$ Durchschnittswerte von 3.215 Å bzw. 3.058 Å, was $R/a = 0.95$ ergibt.

Eine Reihe weiterer heteroatomarer Deltaeder, die bei unterschiedlicher Atomgröße eine möglichst dichte Packung ermöglichen, sind systematisch von Frank und Kasper beschrieben worden. Neben den erwähnten Deltaedern mit 12 und 16 Ecken zählen zwei weitere zentrierte Deltaeder mit 14 und 15 Ecken zu diesen so genannten Frank-Kasper-Polyedern,^[21] und es ist durchaus denkbar, dass außer [M@E₁₂]²⁻ auch noch weitere größere, lösliche, gefüllte und ligandfreie

Hauptgruppenelement-Cluster der Zusammensetzung $[M@E_{14}]^{2-}$, $[M@E_{15}]^{2-}$ und $[M@E_{16}]^{2-}$ stabil sind.

Lösliche metalloide und intermetalloide Cluster

Die Struktur von $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ zeigt auch interessante Parallelen zu den Schnöckelschen metalloiden Clustern: So hat das zentrale Al-Atom im Anion $[Al_{77}\{N(SiMe_2)_2\}_{20}]^{2-}$ ebenfalls zwölf nächste Nachbarn in einer stark verzerrt ikosaedrischen Umgebung,^[22] und man findet – wie auch bei $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ – für das Atom im Clusterinneren eine Koordination, die keinem Ausschnitt aus einer dichtesten Packung mit kuboktaedrischer oder antikuboktaedrischer Struktur entspricht. Die Verzerrung des beobachteten Ikosaeders kann man daran erkennen, dass zwei Fünfringe, die im Ikosaeder parallel zueinander ausgerichtet sind, in $Al@Al_{12}$ nicht mehr planar sind (siehe Abbildung 2m). Als Konsequenz dieser Abweichung treten auf der Polyederoberfläche zum Teil sehr große Al-Al-Abstände auf, die mit 3.446 Å mehr als 25 % größer als die kleinsten Abstände (2.693 Å) sind. Allerdings sind die Abstände auf der Polyederoberfläche im Mittel wiederum um ca. 5.3 % größer als die zum Atom im Clusterinneren. In Anlehnung an die Bezeichnung „metalloide Cluster“ der Elemente der Gruppe 13^[23] liegt es nahe, die wachsende Klasse^[24] metallzentrierter, heteroatomarer Cluster „intermetalloide Cluster“ zu nennen.

Die Bildung großer Cluster ist mittlerweile auch für das Element Arsen belegt.^[25] Im Anion $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{2-}$ (Abbildung 2n) gibt es allerdings starke Wechselwirkungen zwischen dem beeindruckenden Pentagondodekaeder aus 20 As-Atomen und dem zentralen $As@Ni_{12}$ -Cluster. In diesem Fall kann der mit einem As-Atom zentrierte Ni_{12} -Ikosaeder als Templat für die Bildung des As_{20} -Polyeders angesehen werden. Anders als bei $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ tragen hier vergleichsweise starke Ni-As-Wechselwirkungen zur Stabilisierung des As-Gerüsts bei.

Das Anion $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ bildet mit den voluminösen Kationen $K([2.2.2]crypt)^+$ ^[26] eine Packung, in der die Anionen in Schichten analog einer dichtesten Atompäckung angeordnet sind. Diese Schichten sind durch die Kationen voneinander getrennt und deckungsgleich entlang *c* angeordnet, sodass eine entlang dieser Achse gestauchte, primitiv hexagonale Anordnung resultiert (Abbildung 3a und b). Diese Packung entspricht der von $[Al_{77}\{N(SiMe_2)_2\}_{20}]^{2-}$, das mit $[Li-I-Li]^+$ -Gegenionen kristallisiert (Abbildung 3c und d), und der von C_{60}^{2-} -Anionen, die im Verband mit $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Ionen ebenfalls einen schichtartigen Aufbau bilden (Abbildung 3e und f).^[27] Die Ähnlichkeit der Packungen trotz unterschiedlichen Anionengrößen und Gegenionen legt die Vermutung

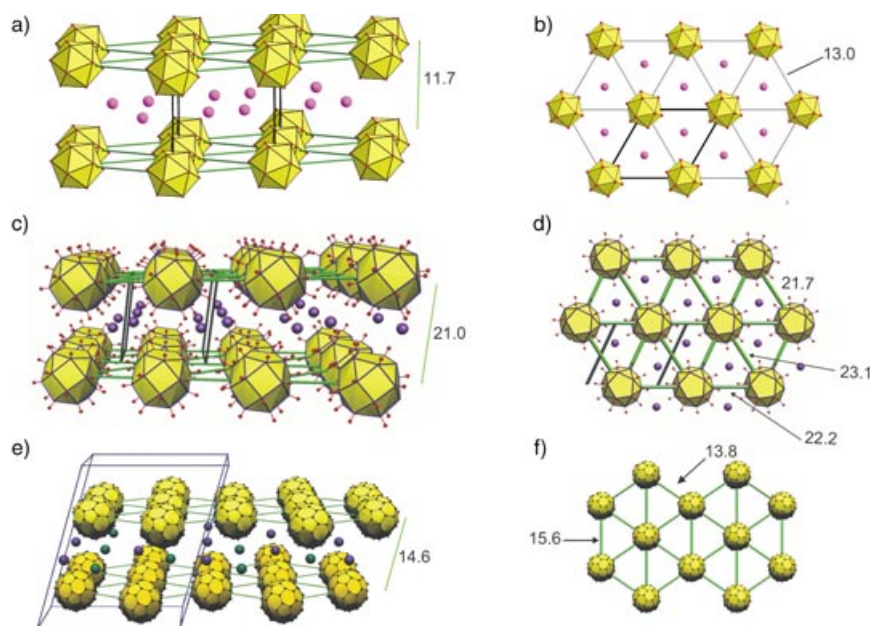


Abbildung 3. Packung großer Dianionen im Kristall. (Elementarzellen in schwarz; Abstände zwischen den Clusterschwerpunkten in Å). a), b) $[PtPb_{12}]^{2-}$ mit $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Gegenionen (nur die K-Atome sind gezeigt). c), d) $[Al_{77}\{N(SiMe_2)_2\}_{20}]^{2-}$ mit $[Li-I-Li]^+$ -Gegenionen (von den $N(SiMe_2)_2$ -Liganden sind nur die N-Atome und von den Gegenionen nur die I-Atome gezeigt). e), f) $[C_{60}]^{2-}$ mit $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Gegenionen (nur die K-Atome sind gezeigt).

nahe, dass die Art der Packung überwiegend auf repulsive Kräfte zwischen den Dianionen zurückzuführen ist.

Intermetalloide Cluster in der Gasphase

Die Strukturen vieler massenspektrometrisch detektierter gefüllter Hauptgruppenelement-Cluster sind zwar auf der Basis von Rechnungen abgeleitet worden, doch fehlen häufig experimentelle Belege.^[28] Anders als die Strukturen von in Gasphasenexperimenten beobachteten Dimetallspezies sind die Strukturen der bisher diskutierten Cluster eindeutig belegt. Die experimentelle Strukturbestimmung ist besonders wichtig, weil sich die Minoritätskomponente nicht unbedingt im Zentrum des Clusters aufhalten muss, sondern sie kann sich – wie bei den Anionen $[(CO)_3CrSn_9]^{2-}$ und $[(CO)_3WSn_9]^{2-}$ – auch auf der Polyederoberfläche befinden. Die Strukturanalyse dieser elektronengenauen Cluster belegt das Vorliegen von Isomeren, in denen die Übergangsmetallatome unterschiedliche Polyederecken besetzen, und NMR-Untersuchungen zeigen den schnellen Austausch zwischen diesen Positionen in Lösung.^[11] Bei Clustern mit zwei Übergangsmetallatomen erhöht sich entsprechend die Zahl der möglichen isomeren Strukturen. In diesen Fällen kann die Struktur des endohedralen Zintl-Anions $[Ni@Sn_9Ni(CO)]^{3-}$ ein wichtiger Ausgangspunkt für die Vorhersage der Strukturen von bereits in Gasphasenexperimenten detektierten Spezies mit zwei Übergangsmetallatomen sein. In den hier erwähnten Beispielen tragen die Übergangsmetallatome zwar Liganden, doch man kann annehmen, dass das Polyedergerüst auch bei Verlust der Carbonylgruppen in der Gasphase erhalten bleibt.

Während heteroatomare Cluster aus Elementen der Gruppe 14 und Alkalimetallen in der Gasphase schon länger bekannt sind,^[29,30] wurden Hauptgruppenelement/Übergangsmetall-Cluster in Gasphasenexperimenten bisher kaum untersucht.^[31] Die in der Gasphase sehr stabilen Dimetallcluster $[\text{AlPb}_{10}]^+$ und $[\text{AlPb}_{12}]^+$ haben nach theoretischen Untersuchungen Strukturen mit D_{4d} - bzw. I_h -Symmetrie, wie sie in Abbildung 2d und e gezeigt sind. In Analogie zu den endohedralen Zintl-Ionen können sie als gefüllte elektronengenaue *closo*-Cluster $[\text{Al}^3+\text{Pb}_{10}^{2-}]$ und $[\text{Al}^3+\text{Pb}_{12}^{2-}]$ formuliert werden.^[32]

Endohedrale Cluster und Fullerene

Kürzlich wiesen wir auf die spannende Analogie zwischen Zintl-Ionen und Fullerenen hin.^[33] Bezieht man hier endohedrale Verbindungen mit ein, so kann $[\text{Pt@Pb}_{12}]^{2-}$ als ein weiteres Indiz für diese Analogie gewertet werden. Bei den Fullerenen ist zwar eine größere Zahl endohedraler Verbindungen nachgewiesen, aber nur wenige sind strukturell charakterisiert worden.^[34,35] Die vergleichbare Größe von C_{60} und Pb_{12} ermöglicht in beiden Fällen die Inkorporation eines Metallatoms, wobei die Wechselwirkungen zwischen dem Zentralatom und den Gerüstatomen in beiden Fällen als gering – allerdings bei den endohedralen Anionen als etwas stärker – einzustufen sind. Die oben angesprochene Struktur analogie ist aus den maßstabsgetreuen Abbildungen 2e und o ersichtlich.

Zusammenfassung

Auf der Basis der Wadeschen Regeln ist die Existenz größerer, stabiler Cluster der Tetrele zu erwarten. In vielen Fällen können die Wadeschen Zählregeln auch auf nackte endohedrale Zintl-Ionen erfolgreich angewendet werden. Zur Ermittlung der Elektronenzahlen ist hier eine formale Ladungstrennung zwischen dem Polyedergerüst und dem Zentralatom hilfreich. Wegen der relativ niedrigen Ladung sollten für die Tetrele auch größere, endohedrale intermetalloide Cluster realisierbar sein, was mit der Charakterisierung des $[\text{Pt@Pb}_{12}]^{2-}$ -Anions erstmals gezeigt werden konnte. Der Aufbau größerer Cluster aus den inzwischen gut zugänglichen, neunatomigen Zintl-Ionen der Elemente der Gruppe 14 scheint durch den Einbau eines Zentralatoms begünstigt zu sein. Zur Auswahl geeigneter „Templatome“ für den Aufbau größerer Cluster kann man sich zum einen an den in der Gasphase nachgewiesenen Spezies orientieren, zum anderen können strukturelle Zusammenhänge, wie sie in Laves-Phasen und den Frank-Kasper-Polyedern auftreten, als Leitfaden dienen. Durch das zentrierte Polyanion $[\text{Pt@Pb}_{12}]^{2-}$ wird ein weiteres Mal die bemerkenswerte Parallele zwischen deltaedrischen Zintl-Ionen und Fullerenen belegt.

Wir danken Prof. B. Eichhorn und Prof. M. Ruck für die Bereitstellung von Strukturdaten, Frau Dr. A. Schier für die Durchsicht des Manuskripts und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (SPP 1072).

Eingegangen am 23. April 2004

Online veröffentlicht am 26. Oktober 2004

- [1] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [2] T. F. Fässler in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1612.
- [3] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1535.
- [4] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2834.
- [5] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.
- [6] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347.
- [7] Hinweise auf die Existenz eines (stark fehlgeordneten) Ge_{10}^{2-} -Clusters^[8,9] konnten bisher nicht bestätigt werden. Verbindungen mit sehr ähnlichen Gitterparametern und gleicher Symmetrie ließen keine Entscheidung zu, ob es sich hierbei um ein Ge_9^{2-} oder Ge_{10}^{2-} handelt.^[36]
- [8] C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 931.
- [9] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2804.
- [10] B. Kesanli, J. Fettingner, B. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5277.
- [11] B. Kesanli, J. Fettingner, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4779.
- [12] E. N. Esenturk, J. Fettingner, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2132.
- [13] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 419.
- [14] In einem idealen Ikosaeder gilt: $R = \frac{a}{4} \sqrt{10 + 2\sqrt{5}} = 0.951$.
- [15] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 329.
- [16] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1.
- [17] F. Zürcher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2211.
- [18] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670; J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, *87*, 158.
- [19] M. Ruck, V. Dubenskyy, T. Sönnel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2978.
- [20] Für eine Übersicht über die Packungsmöglichkeiten intermetallischer Verbindungen siehe: R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 843.
- [21] W. Hume-Rothery, R. E. Smallman, C. W. Haworth, *The Structure of Metals and Alloys*, 5. Aufl., Antony Rowe, Chippenham, Wilts, **1969**.
- [22] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [23] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533.
- [24] Weitere Cluster der Zusammensetzung $\text{Pt}_2\text{Sn}_{18}$ sind bekannt (pers. Mitteilung B. Eichhorn).
- [25] M. J. Moses, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, *300*, 778.
- [26] $2.2.2\text{-crypt} = 4,7,13,16,21,24\text{-Hexaoxa-}1,10\text{-diazabicyclo-[}8.8.8\text{]hexacosan}$.
- [27] T. F. Fässler, A. Spiekermann, M. Spahr, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 486.
- [28] Obwohl für eine Reihe von Clustern experimentelle Strukturdaten zur Verfügung stehen, wird bei der Diskussion der Ergebnisse der Rechnungen oft nicht auf die experimentellen Daten Bezug genommen, z.B. D. E. Bergeron, A. W. Castleman, Jr., T. Morisato, S. N. Khanna, *Science* **2004**, *304*, 84.
- [29] T. P. Martin, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 197.

- [30] T. F. Fässler, H.-J. Muhr, M. Hunziker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1433.
- [31] X. Zhang, G. Li, X. Xing, X. Zhao, Z. Tang, Z. Gao, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, 15, 2399.
- [32] S. Neukermans, E. Janssens, Z. F. Chen, R. E. Silverans, P. v. R. Schleyer, P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 163401.
- [33] T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4161.
- [34] Für eine Übersicht über Metallofullerene siehe: H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, 63, 843.
- [35] M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, H. C. Dorn, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12220; T. Wägberg, P. Launois, R. Moret, H. J. Huang, S. H. Yang, I. L. Li, Z. K. Tang, *Eur. Phys. J. B* **2003**, 35, 371.
- [36] T. F. Fässler, M. Hunziker, M. Spahr, H. Lueken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 692.

Chemie

rund um die Uhr

Das Buch zum Jahr der Chemie

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Wiley-VCH, Kundenservice
Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de



Mädefessel-Herrmann, K. /
Hammar, F. /
Quadbeck-Seeger, H.-J.
Herausgegeben von der
Gesellschaft Deutscher
Chemiker
2004. X, 244 Seiten, mehr
als 300 Abbildungen kom-
plett in Farbe. Gebunden.
€ 19,90 / sFr 30,-
ISBN 3-527-30970-5



WILEY-VCH

15793411_gu