

# [Zn<sub>6</sub>Sn<sub>3</sub>Bi<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>: Erweiterung des Konzepts intermetalloider Zintl-Anionen auf ternäre Systeme\*\*

Felicitas Lips und Stefanie Dehnen\*

Seit den Pionierarbeiten von Joannis und Kraus<sup>[1]</sup> sowie den bahnbrechenden Untersuchungen von Zintl in den 1930er Jahren<sup>[2]</sup> und den ersten Strukturaufklärungen in den 1970er Jahren<sup>[3]</sup> ist das Interesse an Verbindungen mit Zintl-Ionen bis heute nie versiegt, weil es sich bei dieser Verbindungsgruppe um Stoffe mit außergewöhnlichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften handelt.<sup>[4]</sup> Allerdings scheint die Größe homoatomarer Käfiganionen auf neun Atome in [E<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> (E = Tetrel) begrenzt zu sein,<sup>[5]</sup> da größere Deltaeder nicht ausreichend stabil sind.

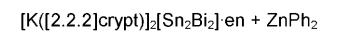
Im 21. Jahrhundert begann mit der Synthese von Verbindungen mit intermetalloiden Zintl-Anionen ein neues Kapitel dieses Forschungsfeldes: Größere Hauptgruppenmetallkäfige (ggf. mit zusätzlichen Übergangsmetallatomen) wurden durch endohedrale d<sup>10</sup>-Übergangsmetallionen stabilisiert.<sup>[6]</sup> Aktuelle Beispiele von Käfigen mit Elementen der Gruppe 13 (Triele), 14 (Tetrale) oder 15 (Pentele) sind: [Cd@Tl<sub>12</sub>]<sup>12-</sup>,<sup>[7]</sup> [Cu@E<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (E = Sn, Pb),<sup>[8]</sup> [Pt<sub>2</sub>@Sn<sub>17</sub>]<sup>4-</sup>,<sup>[9]</sup> [Pd<sub>2</sub>@E<sub>18</sub>]<sup>4-</sup> (E = Ge, Sn),<sup>[10]</sup> [Ni(Ni@Ge<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>,<sup>[11a]</sup> [Zn<sub>9</sub>Bi<sub>11</sub>]<sup>5-</sup>,<sup>[11b]</sup> [Ni<sub>5</sub>Sb<sub>17</sub>]<sup>4-</sup>,<sup>[12a]</sup> oder [As@Ni<sub>12</sub>@As<sub>20</sub>]<sup>3-</sup>.<sup>[12b]</sup> Kürzlich wurde anhand der Ionen [Fe@Ge<sub>10</sub>]<sup>3-</sup>,<sup>[13]</sup> und [Co@Ge<sub>10</sub>]<sup>3-</sup>,<sup>[14]</sup> gezeigt, dass d<sup>8</sup>- oder d<sup>9</sup>-konfigurierte Metallionen als interstitielle Atome für nichtdeltaedrische Käfige infrage kommen. Diese Anionen sind nicht nur interessante Untersuchungsobjekte für ungewöhnliche Bindungssituationen,<sup>[15]</sup> sondern fungieren auch als Modelle für dotierte Metalle und könnten sich als Vorstufen für nanostrukturierte intermetallische Phasen eignen, ähnlich wie es kürzlich für die Bildung von nanostrukturiertem Ge aus [Ge<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> gezeigt wurde.<sup>[16]</sup>

Die Herstellung der Verbindungen erfolgt in der Regel durch Reaktion gelöster homoatomarer Zintl-Ionen mit Übergangsmetallkomplexen, was zu bisher nicht verstandenen Fragmentierungen und Reorganisationen der Hauptgruppenmetallkäfige unter Einschluss eines oder mehrerer Übergangsmetallatome führt. Die Synthesen waren bisher allerdings auf Käfige des Typs [E<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> (E = Tetrel) oder [E<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> (E = Pentel) sowie das kettenförmige Anion [Bi<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> be-

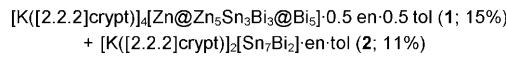
schränkt, wohingegen die kleineren, tetraedrischen Käfige [E<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> oder [E<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (E = Ge, Sn)<sup>[17,18]</sup> nicht zum Einsatz kamen.

Wir wollen einerseits einen Beitrag zur Entwicklung einer Bottom-up-Strategie für die Synthese heterometallischer und intermetalloider Cluster aus kleineren Vorstufen leisten und andererseits das Gebiet um die bisher unbekannten, ternären M/14/15-Systeme erweitern; daher untersuchen wir gegenwärtig Reaktionen tetraedrischer Zintl-Anionen der Gruppen 14/15 auf der Grundlage unserer Erfahrungen mit binären 14/16-Zintl-Anionen.<sup>[19]</sup> Das Bi-substituierte Analogon von [Sn<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, existiert sowohl in der festen Phase, als [K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]-en, wie auch in Lösung.<sup>[20,21]</sup> Daher haben wir diese Spezies für erste Untersuchungen ausgewählt.

Als Ergebnis berichten wir hier von der Reaktion mit ZnPh<sub>2</sub> in 1,2-Diaminoethan (en; Schema 1) und der Bildung



↓ en, Filtration,  
Überschichtung (Toluol)



**Schema 1.** Synthese von **1** und **2** unter Angabe der Ausbeuten an Einkristallen. Nach Überschichten kristallisiert zusätzlich die Ausgangsverbindung.

von [K([2.2.2]crypt)]<sub>4</sub>[Zn@Zn<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>@Bi<sub>5</sub>]] · 0.5 en · 0.5 tol (**1**; tol: Toluol). **1** fällt in Form schwarzer Kristalle neben dem kristallinen Startmaterial und braunen Kristallen von [K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · en · tol (**2**) an. **2** enthält einen neuartigen, binären Neun-Atom-Käfig. Beide Verbindungen wurden röntgenkristallographisch charakterisiert.<sup>[22,23]</sup>

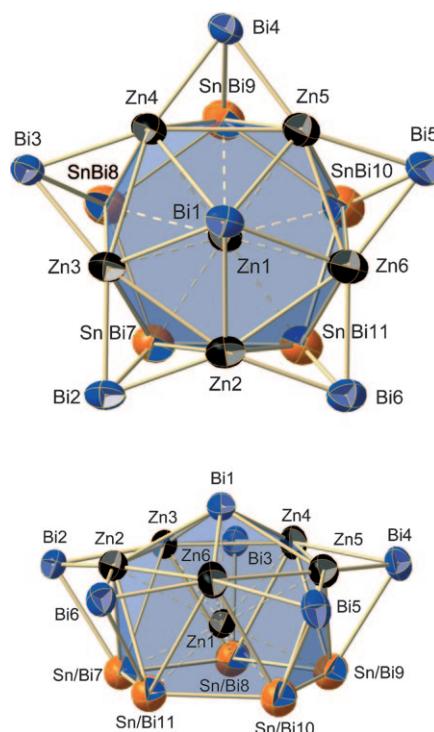
**1** enthält ein zuvor unbekanntes ternäres, intermetalloides Clusteranion, [Zn@Zn<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>@Bi<sub>5</sub>]<sup>4-</sup> (Abbildung 1), das sich als Derivat eines elfatomigen *nido*-Clusters beschreiben lässt. Ein pentagonales Antiprisma aus einem Bi-überdachten Zn<sub>5</sub>-Ring und einem nicht überdachten Sn<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>-Ring (mit statistischer Besetzung der Atompositionen mit je 0.6 Sn- und 0.4 Bi-Atomen) umschließt ein endohedrales Zn-Atom. Fünf zusätzliche Bi-Atome überdachen die fünf Zn<sub>2</sub>E-Dreiecksflächen (E = Sn<sub>0.6</sub>Bi<sub>0.4</sub>) zwischen den beiden Fünfringen, wobei die Liganden leicht aus dem Zentrum der Dreiecksflächen zur Zn-Zn-Bindung hin verschoben sind.

Die statistische Fehlordnung der Hauptgruppenatome ist ein intrinsisches Problem bei Sn/Bi-Zintl-Anionen, das auch beim binären Anion [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> in der Ausgangsverbindung beobachtet wurde.<sup>[21]</sup> Daher ist das Auftreten von Sn/Bi-Fehlordnungen in **1** und **2** nicht überraschend. Die oben an-

[\*] Dipl.-Chem. F. Lips, Prof. Dr. S. Dehnen  
Fachbereich Chemie, Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-5653  
E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt (Chemiefonds-Stipendium für F.L.).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902249> zu finden.



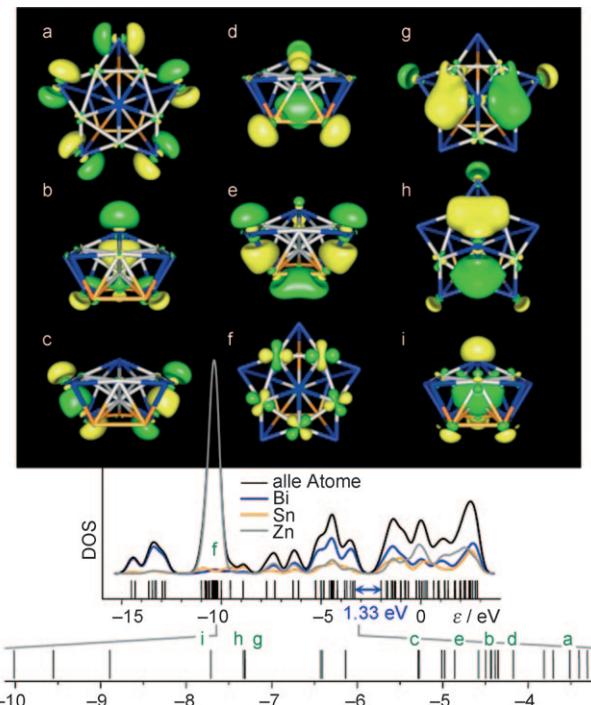
**Abbildung 1.** Ortep-Darstellung des  $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Sn}_3\text{Bi}_3@\text{Bi}_5]^{4-}$ -Anions in **1** (oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht). Orangeblaue Kugeln kennzeichnen die fehlgeordneten Positionen  $\text{Sn}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}$ . Ausgewählte interatomare Abstände [pm]:  $\text{Zn}_1\text{--Zn}_{(2\text{--}6)}$  299.2(2)–312.8(2),  $\text{Zn}_1\text{--Sn/Bi}_{(7\text{--}11)}$  291.50(15)–296.52(17),  $\text{Zn}_1\text{--Bi}_1$  280.27(16),  $\text{Zn}_{(2\text{--}6)}\text{--Zn}_{(2\text{--}6)}$  304.22(19)–313.1(2),  $\text{Zn}_{(2\text{--}6)}\text{--Sn/Bi}_{(7\text{--}11)}$  320.98(19)–334.37(18),  $\text{Zn}_{(2\text{--}6)}\text{--Bi}_1$  291.93(16)–297.2(2),  $\text{Sn/Bi}_{(7\text{--}11)}\text{--Sn/Bi}_{(7\text{--}11)}$  305.81(10)–309.53(12),  $\text{Zn}_{(2\text{--}6)}\text{--Bi}_{(2\text{--}6)}$  269.06(17)–270.51(16),  $\text{Bi}_{(2\text{--}6)}\text{--Sn/Bi}_{(7\text{--}11)}$  299.47(11)–300.54(9).

gegebenen Zusammensetzungen von **1** und **2**, die jeweils dem besten kristallographischen Modell entsprechen, wurden durch EDX-Analysen bestätigt (siehe Hintergrundinformationen) und sind in Einklang mit der Beobachtung diamagnetischer Verbindungen.

Zusätzlich wurde mit DFT-Rechnungen<sup>[24,25]</sup> über den Vergleich interatomarer Abstände bei verschiedenen Zusammensetzungen die wahrscheinlichste Zusammensetzung der experimentell gefundenen Struktur des Anions von **1** ermittelt: Berechnete Atomabstände weichen bei der genannten Formel am wenigsten von den experimentellen ab ( $\Delta d_{\text{Mittel}} = 1.5\text{--}9.5$  pm; größte Werte für  $\Delta d_{\text{Mittel}}$  bei fehlgeordneten Sn/Bi-Positionen), wohingegen Strukturen mit mehr Bi- oder mehr Sn-Atomen bei gleicher Ladung zu größeren Abweichungen und inakzeptablen Bereichen der Bindungslängen führen ( $\Delta d_{\text{Mittel}} = -1.5\text{--}40.4$  oder  $-17.7\text{--}30.3$  pm). Ein Vergleich der Gesamtenergien der beiden möglichen Isomere mit einem  $\text{Sn}_3\text{Bi}_2$ -Fünfring zeigt eine leichte Bevorzugung der Anordnung Sn-Bi-Sn-Sn-Bi, die um 11.1 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler ist als die Atomfolge Sn-Sn-Sn-Bi-Bi. Durch die Cokristallisation von **1** und **2** enthalten die Produkte in der Summe in etwa das gleiche Sn/Bi-Verhältnis wie das Ausgangsmaterial (1:1).

Eine Analyse der Molekülorbitale (MOs) offenbart verschiedene Bindungsmerkmale innerhalb des Clusters, die eine Folge des Vorhandenseins unterschiedlicher Atomtypen sind

(wie in Abbildung 2 für ausgewählte MOs gezeigt). Atomorbitale (AOs) von Bi (vor allem von Bi1–6) beteiligen sich hauptsächlich an externen, nichtbindenden MOs (Abbildung 2a,b) oder an MOs mit geringer Delokalisierung (Zwei-



**Abbildung 2.** Oben: Elektronendichte ( $> 0.2 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ ) in ausgewählten, für bestimmte Atomsorten typischen MOs in **1** (siehe Text): a) HOMO-2, b) HOMO-8, c) HOMO-16, d) HOMO-5, e) HOMO-12, f) HOMO-28, g) p-artiges HOMO-20, h) p-artiges HOMO-21, i) s-artiges HOMO-22. Mitte: Zustandsdichte (DOS) des berechneten Anions in **1** und Energien  $\varepsilon$  der Valenz-MOs um die HOMO-LUMO-Lücke (1.33 eV). Unten: Ausschnitt des MO-Schemas zwischen HOMO (-3.309 eV) und HOMO-25 (-10.013 eV). Grüne Buchstaben weisen auf die MO-Bilder hin.

und Drei-Zentren-Bindungen, Abbildung 2c). MOs mit höchsten Anteilen von Sn-AOs zeigen geringe bis mittlere Delokalisierung, zumeist in Kombination mit AOs von Bi (und Zn) (Abbildung 2d,e). MOs mit dominanter Beteiligung von Hauptgruppenmetall-p-Orbitalen finden sich hierbei zwischen dem HOMO-Niveau (-3.31 eV) und -10.01 eV, und MOs, die hauptsächlich s-AO-Beiträge von Bi und Sn enthalten, liegen bei niedrigeren Energien, zwischen -12.82 und -14.54 eV. Die 3d-AOs von Zn stellen 30 nichtbindende MOs (Abbildung 2f) im Energiebereich von -10.21 bis -11.00 eV, während die sechs 4s-AOs – mit geringer Bi/Sn-AO-Beteiligung – sechs stark delokalisierte Clusterorbitale bei -5.27, -6.41 und -6.42, -7.31 und -7.32 (Abbildung 2g,h) sowie -7.71 eV (Abbildung 2i) bilden. Wie erwartet werden diese MOs mit steigender Energie von einer steigender Zahl an Knotenebenen (0–3) durchkreuzt.

Sowohl experimentelle als auch quantenchemische Beitrachtungen zeigen, dass sich die Hauptgruppenmetalle – mit gleicher Elektronegativität (1.7)<sup>[26]</sup> – innerhalb des deltaedrischen *nido*-Käfigs recht ähnlich verhalten, wobei nur

Bi-Atome zusätzliche, externe Liganden beisteuern. Dies lässt sich auf die höhere Tendenz zur Anhäufung und Lokalisierung von Ladungsdichte in nichtbindenden Orbitalen zurückführen, was Bi vom Gruppe-14-Metall unterscheidet.

Zur Erklärung der Ladungsverteilung in **1** wurden mit Hilfe einer Natural-Population-Analyse (NPA)<sup>[27a]</sup> natürliche Ladungen berechnet. Das Ergebnis zeigt eine moderate Polarität innerhalb des innenzentrierten pentagonalen Antiprismas  $Zn_8Sn_3Bi_2$  mit natürlichen Ladungen von 0.67 (Zn1), 0.89 bis 0.91 (Zn2–6) und –0.30 bis –0.44 (Sn/Bi7–11). Die negative Ladung ist demnach vor allem am überdachenden Bi-Atom (–1.60) lokalisiert, gefolgt von den fünf externen Bi-Atomen (–1.02 bis –1.17).

Die Struktur des Anions in **1** ist verwandt mit jener des oben genannten binären Anions  $[Zn_9Bi_{11}]^{5-}$ ,<sup>[11b]</sup> in dem ein Zn-zentriertes  $Zn_8Bi_4$ -Ikosaeder von sieben zusätzlichen, flächenverbrückenden Bi-Atomen umgeben ist. Im Detail unterscheidet sich diese Anordnung jedoch vom sehr regelmäßigen *nido*-Cluster in **1**: Wie der binäre Cluster und in Übereinstimmung mit der Ladungskalisierung in den höchsten besetzten Orbitalen verfügt das Anion in **1** über eine deutliche HOMO-LUMO-Lücke (1.33 eV), die für eine relativ große Redoxstabilität des halbmetallischen, intermetalloiden Käfigs spricht. Bisher war  $[Zn_9Bi_{11}]^{5-}$  das einzige intermetalloide Zintl-Anion, das eine Korrelation seiner Struktur mit der Elektronenzahl im Cluster gemäß den Wade-Mingos-Regeln zuließ. Nach demselben Formalismus lässt sich nun auch das Anion in **1** interpretieren:  $2n + 4$  Elektronen werden für die Gerüstbindungen eines *nido*-Clusters mit  $n$  Ecken benötigt.<sup>[15a]</sup> Mit zwei zusätzlichen Elektronen („*exo*“) pro Ecke sollte ein ligandfreier elfatomiger *nido*-Käfig somit insgesamt  $(2 \times 11 + 4) + (2 \times 11) = 48$  Valenzelektronen enthalten. Die Atome des  $Zn_8Sn_3Bi_3$ -Käfigs stellen  $(5 \times 2) + (3 \times 4) + (3 \times 5) = 37$  Elektronen zu Verfügung, das Zentralatom und die Ladung steuern zusätzlich zwei bzw. vier Elektronen bei, sodass mit insgesamt 43 Elektronen fünf weniger vorhanden wären als erwartet. Wie für  $[Zn_9Bi_{11}]^{5-}$  werden die Wade-Mingos-Regeln jedoch erfüllt, wenn man die fünf externen Bi-Liganden als Ein-Elektron-Donoren rechnet; da diese Liganden nicht Bestandteil des Deltaeders sind, müssen sie nicht notwendigerweise als Drei-Elektronen-Donoren fungieren. Populationsanalysen – sowohl NPA als auch Mulliken-Analysen<sup>[27b]</sup> – bekräftigen dieses ungewöhnliche Donorverhalten zwar,<sup>[28]</sup> man sollte jedoch bedenken, dass es sich bei den Elektronen-Abzählregeln lediglich um einen Formalismus handelt, der nicht in der Lage ist, die komplizierte Situation innerhalb dieses multinären, metallocoiden Clusters exakt wiederzugeben.

Wie oben ausgeführt, hat das binäre Anion der Ausgangsverbindung einen klaren Einfluss auf die Bildung des heteroatomaren Zintl-Anions, indem es andere Elektronenzahlen zur Verfügung stellt als homoatomare Zintl-Anionen. Bisher ist es nicht möglich, die Entstehung von **1** im Detail zu erklären. Eine frisch bereitete Lösung von  $[K([2.2.2]crypt)]_2[Sn_2Bi_2] \cdot en$  in 1,2-Diaminoethan zeigt ein einziges  $^{119}Sn$ -NMR-Signal bei –1650.5 ppm. Aus dieser Lösung kristallisiert **2** binnen weniger Tage aus, was ein Indikator für eine langsame Umwandlung von  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$  in stabilere Anionenkäfige ist. Daher gehen wir von einer Fragmentierung der

Ausgangsverbindung in der 1,2-Diaminoethan-Lösung aus, ähnlich wie es für  $K_5Bi_4$  beschrieben wurde;<sup>[29]</sup> dieser Vorgang verläuft in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen noch komplizierter.<sup>[30]</sup>

Aktuelle Studien verschiedener binärer Anionen der Gruppen 14/15 sollen weitere Einblicke in die Bildung und Stabilität multimetalloider Zintl-Anionen ermöglichen.

## Experimentelles

Allgemeines: Alle Arbeiten wurden unter Ar oder N<sub>2</sub> (Schlenk-Technik oder Handschuhkasten) durchgeführt. 1,2-Diaminoethan (en; Aldrich, 99%) wurde über CaH<sub>2</sub> destilliert, Toluol (tol; technisch) über Na. Beide Lösungsmittel wurden unter Ar aufbewahrt. [2.2.2]crypt<sup>[20]</sup> (Merck) und ZnPh<sub>2</sub> (Acros Organics, 95%) wurden 13 h im Vakuum getrocknet. Die Ausgangsverbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_2[Sn_2Bi_2] \cdot en$  wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[21]</sup>

Synthese von **1** und **2**: 193 mg (0.125 mmol)  $[K([2.2.2]crypt)]_2[Sn_2Bi_2] \cdot en$  werden mit dunkelrotbrauner Farbe in en (3 mL) gelöst. 36 mg (0.163 mmol) ZnPh<sub>2</sub> werden separat in en (1 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wird unter heftigem Rühren zur Lösung gegeben und das Gemisch 3 h gerührt. Anschließend filtriert man die braune Reaktionslösung durch eine Glasfritte in ein Schlenk-Rohr und überschichtet sie vorsichtig mit Toluol (5 mL). Nach zwei Tagen bilden sich schwarze, keilförmige Kristalle von **1** in 15% Ausbeute (17 mg,  $4.037 \times 10^{-6}$  mol) an der Gefäßwand. **2** kristallisiert nach einer Woche in 11% Ausbeute (7 mg,  $3.131 \times 10^{-6}$  mol). Mithilfe semi-quantitativer energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an verschiedenen Kristallen wurden die Zusammensetzungen von **1** und **2** bestätigt (siehe Hintergrundinformationen). Als drittes kristallines Produkt erhält man das Startmaterial  $[K([2.2.2]crypt)]_2[Sn_2Bi_2] \cdot en$ .

Einkristallstrukturanalysen: Die Datensammlung erfolgte an einem Stoe-IPDS-2T-Diffraktometer bei 100 K mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ). Die Struktur wurde mithilfe Direkter Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen  $F^2$ ) verfeinert. Verwendete Programme: SHELXS-97 und SHELXL-97.<sup>[23]</sup>

Quantenchemische Methoden: DFT-Rechnungen<sup>[24]</sup> erfolgten mithilfe von TURBOMOLE.<sup>[25]</sup> Zum Einsatz kam das RIDFT-Programm<sup>[31]</sup> mit dem Becke-Perdew-86(BP86)-Funktional<sup>[32]</sup> und grid-size m3. Basissätze waren von der Qualität def2-TZVP (TZVP = triple zeta valence plus polarization).<sup>[33]</sup> Für Sn- und Bi-Atome wurden effektive Kernpotentiale (Sn: ECP-28; Bi: ECP-60)<sup>[34]</sup> eingesetzt, um relativistische Korrekturen zu berücksichtigen und den Rechenaufwand herabzusetzen. Die hohe negative Ladung wurde durch Anwendung des COSMO-Modells<sup>[35]</sup> kompensiert. DOS-Werte wurden mithilfe einer Populationsanalyse nach Mulliken ermittelt.<sup>[27b]</sup>

Eingegangen am 27. April 2009  
Online veröffentlicht am 27. Juli 2009

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Röntgenbeugung · Strukturaufklärung · Zintl-Anionen

- [1] a) A. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* **1906**, 7, 75; b) C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 43–60.  
 [2] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *J. Phys. Chem.* **1931**, A154, 1–46.  
 [3] a) L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3404–3418; b) P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903–907.

- [4] a) S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692; b) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4289–4293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4161–4165; c) J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682–704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670–690; d) J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397.
- [5] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347–377.
- [6] a) T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6400–6406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6242–6247; b) N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3262–3264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3216–3217.
- [7] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682–704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670–690.
- [8] S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffman, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4483.
- [9] B. Kesani, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fettinger, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567–4574.
- [10] a) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7676–7677; b) Z.-M. Sun, H. Xiao, J. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9560–9561; c) F. S. Kocak, P. Zavalij, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3515–3520.
- [11] a) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4094–4096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4026–4028; b) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5271–5274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5147–5150.
- [12] a) M. J. Moses, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1036–1038; b) M. J. Moses, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, *300*, 778–780.
- [13] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802–2803.
- [14] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2032–2036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998–2002.
- [15] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–67; b) D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99–102; c) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319.
- [16] a) A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320–323; b) M. G. Kanatzidis, G. S. Armatas, *Science* **2006**, *313*, 817–820; c) D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richmann, S. D. Kirlann, S. H. Tolbert, *Nature* **2006**, *441*, 1126–1130; d) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2624–2628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2572–2575.
- [17] a) M. Baitinger, Y. Grin, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 453–454; b) I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 283–293; c) H. G. von Schnering, J. Llanos, J.-H. Chang, K. Peters, E. M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 324–326; d) E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90–106.
- [18] a) R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2480–2481; b) S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 236–237; c) K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512.
- [19] S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259–1280.
- [20] [2.2.2]crypt: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan.
- [21] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286–3290.
- [22] Kristalldaten für  $C_{76.5}H_{152}N_9O_{24}K_4Zn_6Sn_3Bi_8$  (**1**): monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 15.442(3)$ ,  $b = 28.506(6)$ ,  $c = 27.937(6)$  Å,  $\beta = 90.47(3)^\circ$ ,  $V = 12.297(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0582$ ,  $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1022$ ,  $\text{GooF}(\text{alle Daten}) = 0.950$ ,  $\text{max./min. Restelektronendichte} = 1.24/–2.42$ . Kristalldaten für  $C_{45}H_{88}N_6O_{12}K_2Sn_{6.96}Bi_{2.04}$  (**2**): hexagonal,  $P6_3/m$ ,  $a = 12.1635(17)$ ,  $c = 26.336(5)$  Å,  $V = 3374.4(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0562$ ,  $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1451$ ,  $\text{GooF}(\text{alle Daten}) = 1.112$ ,  $\text{max./min. Restelektronendichte} = 2.09/–1.11$ . Weitere Details siehe Hintergrundinformationen. CCDC 733155 (**1**) und 733156 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif erhältlich..
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXTL 5.1, Bruker AXS Inc., 6300 Enterprise Lane, Madison, **1997**.
- [24] a) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1988**; b) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651–667.
- [25] Programmsystem TURBOMOLE: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [26] J. E. Huheey, E. A. Keiter, L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4. Aufl., Harper Collins, New York, **1993**.
- [27] a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746; b) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [28] Die genannten natürlichen Ladungen der externen Bi-Atome wurden mit denen verglichen, die für den Reaktanten  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$  selbst berechnet wurden. Dieser besteht aus einem Tetraeder mit einem externen Elektronenpaar pro Ecke und einer Dreielektronen-Donation pro Atom für den Tetraederkäfig. Natürliche Ladungen für  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$  betragen –0.49 (Bi) und –0.50 (Sn<sup>–</sup>), ähnlich denen der Sn- und Bi-Atome des zentrierten pentagonalen Antiprismas  $Zn_6Sn_3Bi_2$  in **1**. Demnach tragen die fünf externen Bi-Atome zu einem deutlich geringeren Anteil zu den Elektronen des Clustergerüsts bei, als man es für Dreielektronen-Donoren erwarten würde. Dies wird tendenziell von einer Mulliken-Analyse gestützt,<sup>[27b]</sup> gemäß deren 69% aller s- und p-Elektronen der fünf externen Bi-Atome (Bi2–6) nicht zur Clusterbindung beitragen, was zwischen drei (60%) und vier (80%) von fünf Elektronen pro Bi-Atom entspricht.
- [29] a) F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5177–5181; b) L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838–1839; c) T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2532–2534; d) A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2482–2487; e) A. N. Kuznetsov, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2537–2541.
- [30] L. Xu, A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4091–4092.
- [31] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, *97*, 119–124.
- [32] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3109; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1205; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8837.
- [33] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [34] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [35] a) A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, *5*, 799–805; b) A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187–2193.