

Weder elektronenpräzise noch Wade-Mingos-konform: das ternäre Clusteranion $[\text{Ni}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_5]^{3-}$ *

Felicitas Lips und Stefanie Dehnen*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 70. Geburtstag gewidmet

In der vergangenen Dekade wurde anhand zahlreicher Beispiele gezeigt, dass der Einbau von d^{10} -Übergangsmetallatomen zur Stabilisierung von ungewöhnlichen Hauptgruppenelementkäfigen beitragen kann. Solche „intermetalloiden“ Clusteranionen haben eine Reihe chemischer und physikalischer Besonderheiten, die sie für Syntheschemiker und Theoretiker gleichermaßen attraktiv machen.^[1,2] So können die Käfige durch den Einschluss der Metallatome die für isolierte Zintl-Anionen geltende Grenze von neun Atomen überschreiten, wie es beispielsweise bei $[\text{M}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$,^[3] $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$,^[3] ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) und $[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}]^{4-}$ ^[4] beobachtet wurde. Auch können, wie in $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$,^[5] zwiebelartige Strukturen auftreten. Die elektronische Situation dieser intermetalloiden Käfige ist nicht trivial. In einigen Fällen gehorchen die Anionen den Wade-Mingos-Regeln,^[6] wie $[\text{M}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ und $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$, aber häufig wird dieses einfache Konzept zur Korrelation von Strukturen und Elektronenzahlen nicht befolgt. Wie für $[\text{Zn}_9\text{Bi}_{11}]^{5-}$ diskutiert^[7] sind mitunter ungewöhnliche Zählweisen erforderlich, um die erwarteten Elektronenzahlen zu erhalten. Vor kurzem wurden mit $[\text{Fe}@\text{Ge}_{10}]^{8-}$ und $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{9-}$ erste intermetalloide Clusteranionen mit offensichtlichen Übergangsmetallatomen im Innern vorgestellt, die wegen ihres nichtdeltaedrischen Baus den Gültigkeitsbereich der Wade-Mingos-Regeln naturgemäß verlassen.

Eine andere Erweiterung des Gebietes erreichten wir kürzlich mit der Synthese der ternären Zintl-Anionen $[\text{Zn}_6\text{Sn}_3\text{Bi}_8]^{4-}$ ^[10] und $[\text{Sn}_2\text{Sb}_5(\text{ZnPh})_2]^{3-}$,^[11] bei letzterem ist das Übergangsmetall an der Clusteroberfläche beteiligt. An diesen Verbindungen wurde die Bedeutung des zusätzlichen Freiheitsgrades der Elektronenzahl für die Clusterstruktur deutlich. Elemente der Gruppen 14 und 15 bilden bei homoatomaren und bei intermetalloiden Zintl-Anionen in der Regel unterschiedliche Strukturen aus. Mischungen der Atome in binären $\text{E}^{14}/\text{E}^{15}$ -Zintl-Anionen oder ternären in-

termetalloiden $\text{M}/\text{E}^{14}/\text{E}^{15}$ -Zintl-Clustern könnten nun dazu führen, dass die Strukturen einem der beiden ursprünglichen Strukturtypen ähneln oder dass neue Strukturmerkmale entstehen, die der neuen elektronischen Situation besser gerecht werden. Die genannten ternären Verbindungen mit $\text{M} = \text{Zn}$ unterschieden sich von bekannten intermetalloiden Clustern, waren jedoch zuvor beschriebenen homoatomaren oder intermetalloiden Zintl-Anionen mit Elementen der Gruppe 15 ähnlich. Wie $[\text{Zn}_9\text{Bi}_{11}]^{5-}$ ließ sich auch $[\text{Zn}_6\text{Sn}_3\text{Bi}_8]^{4-}$ nach den Wade-Mingos-Regeln verstehen, wenn man die Elektronenzahl auf geeignete Weise ermittelte.

Hier berichten wir nun über die Synthese einer Verbindung mit einem Zintl-Anion, das a) sowohl von einer lokalisierten Beschreibung der Bindungen als auch von den Wade-Mingos-Regeln um je zwei Elektronen abweicht und b) mehr Ähnlichkeiten mit früher hergestellten Verbindungen von Elementen der Gruppe 14 aufweist: $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{-}[\text{Ni}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_5] \cdot 1.8(\text{en}) \cdot 2(\text{tol})$ (**1**; en: 1,2-Diaminoethan, tol: Toluol) wurde in einer Reaktion von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{-}[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot (\text{en})^{12}$ mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (cod = Cyclooctadien) in Form dunkelbrauner Kristalle (Ausbeute 15 %) neben dem kristallinen Startmaterial (60 %) erhalten (siehe *Experimentelles*). Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur des ternären in-

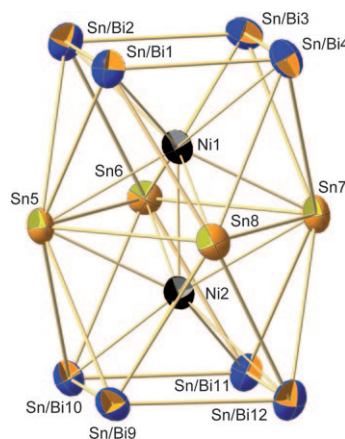


Abbildung 1. Molekülstruktur des Anions in **1** (thermische Auslenkungsparameter für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); orange-blau: statistisch fehlgeordnete Sn- und Bi-Atome. Ausgewählte Atomabstände [pm] in **1**: (Sn/Bi1–4)–(Sn/Bi1–4) 299.1(1)–301.8(1); (Sn/Bi9–12)–(Sn/Bi9–12) 299.6(1)–303.2(1); (Sn5–8)–(Sn5–8) 325.8(1)–332.3(1); (Sn/Bi1–4)–(Sn5–8) 328.6(1)–334.3(2); (Sn/Bi9–12)–(Sn5–8) 326.2(2)–333.6(2); Ni1–(Sn/Bi1–4) 265.1(2)–267.9(2); Ni2–(Sn/Bi9–12) 265.4(2)–267.7(2); Ni1–(Sn5–8) 262.7(2)–263.9(2); Ni2–(Sn5–8) 261.9(2)–263.9(2); Ni1–Ni2 244.4(2).

[*] F. Lips, Prof. Dr. S. Dehnen
Fachbereich Chemie und 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 (Chemiefonds-Stipendium für F.L.) und von der DFG unterstützt. Wir danken Dr. U. Linne und J. Bamberger für die Aufnahme der ESI-Massenspektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005496> zu finden.

termetalloiden Clusteranions, in dem zwei interstitielle Ni-Atome eine Hantel mit einem Ni-Ni-Abstand von 244.4(2) pm bilden, die in einen zwölffatomigen Sn_7Bi_5 -Käfig eingebettet ist. Letzterer lässt sich als zwei über eine Vierecksfläche ($\text{Sn}5-8$) verknüpfte tetragonale Antiprismen beschreiben.

Auf den ersten Blick erinnert der Sn/Bi-Käfig an einen *arachno*-Cluster, bei dem einem formal zugrundeliegenden vierzehnatomigen Deltaeder zwei Kappenatome fehlen würden; das Anion verfügt demnach über zwei nichtdeltaedrische äußere Vierecksflächen ($\text{Sn}/\text{Bi}1-4$ und $\text{Sn}/\text{Bi}9-12$). Um die zugehörige Elektronenzahl zu ermitteln, muss man das genaue Sn:Bi-Verhältnis kennen, was infolge der statistischen Fehlordnung der Atompositionen von Sn (Besetzungszahlen (sof): 0.46–0.41) und Bi (sof: 0.54–0.59) über die Ecken dieser Vierecksflächen nicht trivial ist. Derartige Sn/Bi-Fehlordnungen wurden auch schon für $[\text{Zn}_6\text{Sn}_3\text{Bi}_8]^{4-}$,^[10] $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$ ^[10] und das binäre Anion der Ausgangsverbindung, $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$,^[12] beschrieben. Das Sn:Bi-Verhältnis aus der sorgfältigen Einkristallstrukturverfeinerung von **1** wurde durch das Ergebnis der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigt (siehe Hintergrundinformationen).

Um weitere Informationen zur Bildung des Clusters und die recht wahllos wirkende Verteilung der Sn- und Bi-Atome zu erhalten, wurden eine Lösung der Ausgangsverbindung in en und das Reaktionsgemisch ESI-massenspektrometrisch untersucht (Hintergrundinformationen und Abbildung 2).^[13] Das Edukt zeigt nur einen dominanten Peak bei m/z 656.77, der sich der protonierten Spezies $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{H}]^+$ zuordnen lässt. Nach Zugabe des Ni-Komplexes ändert sich die Situation drastisch: Das ursprünglich eingesetzte Anion ist noch immer in kleinen Mengen sichtbar, doch das stärkste der interpretierbaren Signale stammt von $[\text{Bi}_3\text{Sn}]^-$ (m/z 746.84), gefolgt vom Signal für $[\text{Sn}_6\text{Bi}_3]^-$ (m/z 1338.35), was auf eine Fragmentierung und Umformung des Edukts hinweist.^[14] Ein Peak von verhältnismäßig geringer Intensität bei m/z 1396.29 lässt sich dem Clusterfragment $[\text{Sn}_6\text{Bi}_3\text{Ni}]^-$ zuordnen (Abbildung 2). Aufgrund von Literaturdaten und eigener Erfahrung^[10] gehen wir davon aus, dass es sich hierbei um eine bislang nicht beschriebene Variante der bekannten neunatomigen Käfige ohne^[15] oder mit interstitiellem Ni-Atom^[16] handelt; möglicherweise ist diese Spezies eine Vorstufe auf dem Weg zur Bildung des größeren Clusters in **1**.

Das komplette Anion von **1** scheint weder in der Reaktionslösung noch in Lösungen der Einkristalle in en, Dimethylformamid, Pyridin oder Acetonitril stabil zu sein. Offensichtlich bildet sich Verbindung **1** reversibel während der Kristallisation aus Fragmenten des Clusters und der Vorstufe in komplexen Aggregations- und Reorganisationsprozessen.

Zur weiteren Absicherung des Sn:Bi-Verhältnisses und der uneinheitlichen Verteilung der Sn- und Bi-Atome auf den Atompositionen im Cluster wurden quantenchemische Untersuchungen unter Verwendung von DFT-Methoden^[17] des Programmsystems TURBOMOLE^[18] durchgeführt. Für jede denkbare Zusammensetzung – von $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{12}]^{3-}$ bis $[\text{Ni}_2\text{Bi}_{12}]^{3-}$ – wurden alle möglichen Isomere ohne Symmetriestriktionen berechnet (siehe Hintergrundinformationen). Die energieärmsten Isomere einer jeden Zusammensetzung wurden dann für folgende weitere Analysen herangezogen: 1) Vergleich

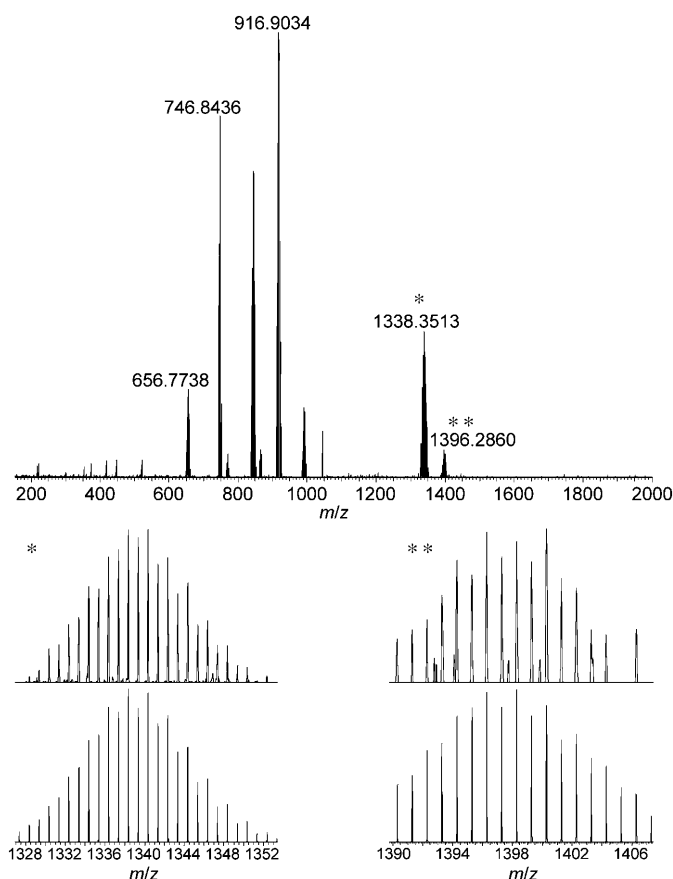
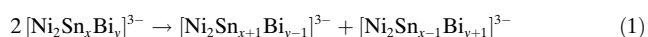


Abbildung 2. Oben: ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von drei Stunden. Unten: Vergrößerung der beobachteten und berechneten Signale von $[\text{Sn}_6\text{Bi}_3]^-$ (m/z 1338.35, *) und $[\text{Sn}_6\text{Bi}_3\text{Ni}]^-$ (m/z 1396.29, **).

der Strukturparameter mit dem Experiment und 2) Berechnung der Reaktionsenergie für die hypothetische Reorganisationsreaktion zweier Anionen einer gegebenen Zusammensetzung gemäß Gleichung (1) ($x = 1-11$; $x + y = 12$).



Die von uns vorgeschlagene Zusammensetzung liefert die beste Übereinstimmung von berechneten und experimentell bestimmten Bindungslängen (absolute Abweichung: -0.6 bis $+9.9$ pm; durchschnittliche Abweichung: $0.95-6.45$ pm), und die Reorganisationsreaktion von $[\text{Ni}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_5]^{3-}$ ist der am stärksten endoenergetische Prozess – um mindestens 20 kJ mol^{-1} unter Berücksichtigung aller Cluster und um mindestens 88 kJ mol^{-1} , sofern nur die Cluster herangezogen werden, deren Geometrieoptimierung eine sinnvolle Struktur ergab (Abbildung 3). Damit handelt es sich bei dieser Zusammensetzung um die bevorzugte, was mit den experimentellen Befunden für **1** in Einklang ist. Zusätzlich gibt die Analyse einen klaren Hinweis auf die Bevorzugung eines geschlossenschaligen vierzehnatomigen Clusters gegenüber einem offenschaligen: Reorganisationsreaktionen, die ausgehend von zwei geschlossenschaligen Anionen (x ungerade) zwei offenschalige (x gerade) produzieren, sind endoenerge-

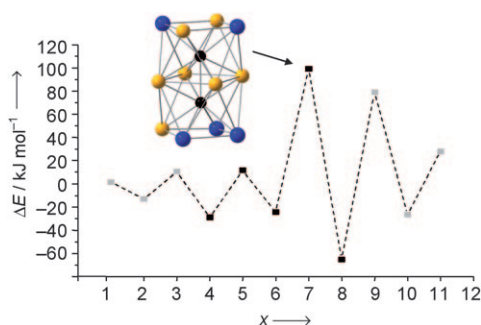


Abbildung 3. Energien der hypothetischen Reaktionen entsprechend Gleichung (1) als Funktion der Zahl x an Sn-Atomen im Ausgangsmolekül und Struktur des günstigsten Isomers von $[\text{Ni}_2\text{Sn}_x\text{Bi}_5]^{3-}$ (Ni: schwarz, Sn: orange, Bi: blau). Graue Quadrate stehen für Zusammensetzungen, deren Strukturen sich im Verlauf der Geometrieoptimierung von der experimentellen entfernten, sodass sie direkt ausgeschlossen werden konnten. Berechnungen von $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{12}]^{3-}$ und $[\text{Ni}_2\text{Bi}_{12}]^{3-}$ in D_{4h} -Symmetrie führen zur gewünschten Struktur, die laut Analyse der Schwingungsfrequenzen allerdings einem Sattelpunkt entspricht.^[18c]

tisch, während der umgekehrte Fall exoenergetische Prozesse ergibt.

Letzteres stimmt mit der Beobachtung überein, dass Verbindung **1** kein EPR-Signal erzeugt. Die der genannten Zusammensetzung nächsten diamagnetischen Varianten wären $[\text{Ni}_2\text{Sn}_9\text{Bi}_3]^{3-}$ und $[\text{Ni}_2\text{Sn}_5\text{Bi}_7]^{3-}$, bei denen die Zahl an Sn- und Bi-Atomen jeweils um 2 von der wahrscheinlichsten Zusammensetzung abweicht. Geht man von einem realistischen maximalen Fehler der Einkristallstrukturanalyse, der EDX-Messung und der quantenchemischen Untersuchungen von ± 1 Atom aus, kommen sie nicht in Frage, was die Zusammensetzung von **1** endgültig bestätigt.

Mithilfe der DFT-Untersuchungen wurde zusätzlich die Bindungssituation im Clusteranion von **1** beleuchtet, inklusive der Wechselwirkung zwischen den beiden interstitiellen Ni-Atomen sowie zwischen den Ni-Atomen und dem Hauptgruppenelementkäfig. Anders als bei einigen der bisher beschriebenen intermetalloiden Cluster scheint jedoch keines der bekannten Modelle zum Zusammenhang von Geometrie und Elektronenzahl zuzutreffen. Weder das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept^[19] noch ein lokalisiertes Modell oder die Wade-Mingos-Regeln^[6] passen exakt. Im Folgenden werden alle drei Varianten kurz diskutiert.

Die drei externen Sn-Atome, die Teil der fehlgeordneten Vierecksflächen des $[\text{Ni}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_5]^{3-}$ -Anions in **1** sind, lassen sich als Sn^- auffassen, was sie zu Pseudo-Bi-Atomen macht; da die Zahl der Bindungen pro Atom jedoch nie 3 beträgt, entspricht die Topologie nicht dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept.

Man könnte den Cluster stattdessen als elektronenpräzisen zweikernigen intermetallischen Komplex betrachten, der von den Ni-E-Bindungen dominiert wird – ähnlich wie bei den strukturell verwandten Ru-Verbindungen Bi_4RuBr_2 und $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$, die zu den Sn-Atomen in **1** isolobale $[\text{BiBr}]$ -Einheiten und zu (Bi oder) Sn^- in **1** isolobale Bi-Atome enthalten.^[20] Die binäre $[\text{Sn}_7\text{Bi}_5]^{3-}$ -„Ligandenhülle“ würde 32 Elektronen für die Bindung bereitstellen – acht von den vier

Sn-Atomen des zentralen Vierrings und 24 von den acht übrigen Sn-/Bi-Atomen. Zur Komplettierung der angestrebten Zahl von 18 Valenzelektronen würden davon die Ni-Atome je 8 Elektronen von je acht koordinierenden $\text{E} = \text{Sn}/\text{Bi}$ -Atomen für je acht Zwei-Zentren-zwei-Elektronen(2c2e)-Ni-E-Bindungen erhalten. Demnach würden 16 Elektronen für die E-E-Bindungen übrig bleiben, die in acht 2c2e-Bindungen der äußeren Vierecksflächen untergebracht wären. Um dieses lokalisierte Modell zu verifizieren/falsifizieren wurde die chemische Bindung im Anion von **1** analysiert, indem aus der DFT-Wellenfunktion des bevorzugten Isomers lokalisierte Molekülorbitale (LMOs) erzeugt wurden (siehe Hintergrundinformationen). In der Tat erkennt man so acht 2c2e-E-E-Bindungen im oberen und unteren Viereck. Allerdings entsprechen die meisten der Ni-E-Wechselwirkungen gemäß den LMOs keinen 2c2e-Bindungen, sondern eher delokalisierten Mehrzentrenbindungen, an denen auch freie Elektronenpaare von Sn- und Bi-Atomen und die Ni-Ni-Bindung teilhaben. Letzteres widerspricht dem lokalisierten Modell zusätzlich, bei dem der kurze Ni-Ni-Abstand nicht als Bindung gedeutet werden kann, weil dafür keine Elektronen übrig sind.

Als Alternative haben wir nun die delokalisierten Molekülorbitale (MOs) analysiert, wie sie aus der DFT-Rechnung für das bevorzugte Isomer hervorgehen (siehe Hintergrundinformationen). Neben MOs, die Mehrzentren-Ni-E- und Mehrzentren-E-E-Bindungen repräsentieren, findet man Clusterorbitale und MOs, die sich der Ni-Ni-Bindung zuordnen lassen. In Abbildung 4 sind das MO-Diagramm der Valenzorbitale des bevorzugten Isomers (siehe Abbildung 3) sowie drei typische Cluster-MOs und drei Ni-Ni-bindende MOs gezeigt. Gemäß einer Populationsanalyse nach Mulliken^[21] beträgt der elektronische Beitrag aus Atomorbitalen der Ni-Atome zu diesen MOs 0.69 (HOMO–18, σ -artig), 0.63 (HOMO–20, π -artig) und 0.53 (HOMO–19, π -artig), was sich zu 1.85 Elektronen – und damit nahezu 2.00 – aufsummiert.

Trotz des klaren Hinweises auf delokalisierte Bindungen misslingt auch die Anwendung der Wade-Mingos-Regeln beim Clusteranion in **1**, wenn man es als *arachno*-artiges Deltaederfragment betrachtet: Ein *arachno*-Cluster mit n Ecken benötigt $2n+6$ Gerüstelektronen für die Bindungen im Clustergerüst. Mit je 2 „exo“-Elektronen pro Ecke beträgt die erforderliche Gesamtelektronenzahl eines ligandenfreien zwölffatomigen Clusters demnach $(2 \times 12 + 6) + (2 \times 12) = 54$. Während die beiden Ni^0 -Atome formal nicht zu den Clusterelektronen beitragen, stellen die Atome des Sn_7Bi_5 -Käfigs in $[\text{Ni}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_5]^{3-}$ $(7 \times 4) + (5 \times 5) = 53$ Elektronen zur Verfügung und die Ladung nochmals 3. Die resultierende Gesamtelektronenzahl von 56 überschreitet die erwartete Zahl damit um 2 Elektronen. Man könnte diese Diskrepanz leicht umgehen, indem man mit „ $[\text{Ni}_2\text{Sn}_9\text{Bi}_3]^{3-}$ “ zwei Bi-Atome gegen zwei Sn-Atome austauscht – was allen anderen Beobachtungen eindeutig widerspricht. Somit sind die Wade-Mingos-Regeln in der Titelverbindung nicht erfüllt, die einen *arachno*-artigen Käfig mit $2n+8$ Gerüstelektronen darstellt. Erst kürzlich wurde das intermetalloide Clusteranion $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ beschrieben, das als ikosaedrisches „Stannasphären“ mit endohedralem Ir-Atom vorliegt.^[23a] Dieses Anion entspricht als

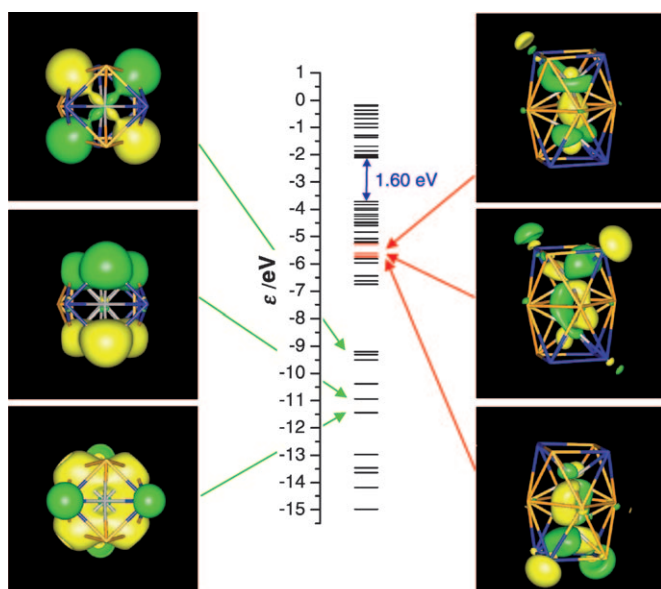


Abbildung 4. Mitte: MO-Diagramm der Valenzorbitale des Clusteranions in **1**, wie sie aus der DFT-Rechnung für das günstigste $[\text{Ni}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_3]^{3-}$ -Isomer hervorgehen. Illustration der Elektronendichten (gezeichnet bis $0.2 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$; Ni: grau, Sn: orange, Bi: blau):^[22] links (Blick entlang der Ni-Ni-Bindung) für die Clusterorbitale HOMO–26 (–9.198 eV; d-artig; oben), HOMO–31 (–10.933 eV; p-artig; Mitte) und HOMO–32 (–11.434 eV; s-artig; unten); rechts: für die Ni-Ni-bindenden Orbitale HOMO–18 (–5.277 eV; oben), HOMO–19 (–5.638 eV; Mitte) und HOMO–20 (–5.749 eV; unten).

closo-Deltaeder den Wade-Mingos-Regeln. Demnach stellt der in **1** beobachtete Aufbau eine bislang unbekannte Alternative für einen isolierten zwölffatomigen Käfig dar, die jedoch einem Strukturausschnitt aus der intermetallischen Phase Ir_3Sn_7 ^[23b] entspricht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Elektronenzahl und die Topologie des Anions in **1** von den bekannten Charakteristika von Zintl-Anionen abweichen. Das am besten geeignete Modell ist daher vermutlich das eines Clusters, der zwei zusätzliche Elektronen in einem energetisch tief liegenden Clusterorbital unterbringen kann. Eine andere vor kurzem diskutierte, ebenfalls nichtklassifizierbare Spezies enthält eine Al_6 -Einheit.^[24]

Reaktionen homoatomarer Zintl-Anionen $[\text{E}^{14}_9]^{4-}$ oder $[\text{E}^{15}_{17}]^{3-}$ mit Ni^0 -Verbindungen haben bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Ergebnisse hervorgebracht: Umsetzungen mit $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ führten zur Bildung von $[\text{Ni}@\text{(Ge}_9\text{Ni-PPh}_3)]^{2-}$,^[25] $[\text{Ni}@\text{(Sn}_9\text{Ni-CO)}]^{2-}$ ^[26] oder $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ ^[27] mit $[\text{E}_9]^{4-}$ -Anionen als Liganden eines Ni-Komplexfragments. Synthesen mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ergaben intermetalloide Clusteranionen mit ein bis drei Ni-Atomen, $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$,^[3] $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$,^[3] $[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ ^[28] und $[\text{Ni}_3@\text{(Ge}_9)_2]^{4-}$.^[16] Das eingangs erwähnte einzigartig aufgebaute ikosaedrische Anion $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$ wurde schließlich in einer Reaktion von $[\text{As}_7]^{3-}$ mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ hergestellt.^[5] Eine Ni-Ni-Hantel enthält jedoch keiner dieser Cluster. Ähnliche Baueinheiten wurden lediglich für Pd und Pt in $[\text{Pd}_2@\text{E}_{18}]^{4-}$ (E = Ge,^[4] Sn^[29,30]) und $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ ^[31] beschrieben. Letztere sind im Unterschied zum Anion in **1** jedoch geschlossene

Deltaeder und weisen daher keine Vierecksflächen auf. Mithilfe des binären $\text{E}^{14}/\text{E}^{15}$ -Reaktanten ist es also gelungen, eine neuartige Strukturvariante zu erzeugen.

Unabhängig von den strukturellen Besonderheiten in Verbindung **1** fällt auf, dass in gemischten $\text{E}^{14}/\text{E}^{15}$ - und $\text{M}/\text{E}^{14}/\text{E}^{15}$ -Anionen das mengenmäßig dominante Hauptgruppenelement auch den dominanten strukturgebenden Einfluss zu haben scheint. Dementsprechend weist das Anion in **1** – mit mehr Tetrel- als Pnikogenatomen – grundlegende strukturelle Ähnlichkeiten mit einem binären M/E^{14} -Anion auf, während die genannten ternären Anionen $[\text{Zn}_6\text{Sn}_3\text{Bi}_8]^{4-}$ und $[\text{Sn}_2\text{Sb}_5(\text{ZnPh})_2]^{3-}$ eher zuvor beobachteten Strukturen mit Pnikogenatomen ähneln. Die „elektronische Flexibilität“ jedoch, die durch die zweite Hauptgruppenelementsorte eingeführt wird, bewirkt strukturelle Abweichungen und Neuartigkeiten, deren Ergründung derzeit Gegenstand ausgiebiger experimenteller und theoretischer Untersuchungen ist.

Experimentelles

Allgemeines: Alle Experimente und Reaktionen wurden in einer Atmosphäre aus Ar oder trockenem N_2 mit Standard-Schlenk-Technik oder in einer Glovebox durchgeführt. $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot (\text{en})$ wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.^[12] Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung getrocknet, frisch destilliert und unter Ar aufbewahrt. $[2.2.2]\text{crypt}$ ^[32] (Merck) und $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (Acros Organics) wurden im Vakuum 13 h getrocknet.

Synthese von 1: Aus $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot (\text{en})$ (193 mg, 0.125 mmol) und en (3 mL) wurde in einem Schlenk-Rohr eine dunkelrotbraune Lösung erhalten, aus $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (44 mg, 0.163 mmol) und en (1 mL) ebenfalls in einem Schlenk-Rohr eine farblose Suspension. Diese wurde unter starkem Rühren zur dunkelrotbraunen Lösung gegeben und das Gemisch 3 h gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde durch eine Standardglasfritte filtriert und sorgfältig mit Toluol (5 mL) überschichtet. Innerhalb von 2 Tagen kristallisierten dunkelbraune Plättchen von **1** an der Wand des Schlenk-Rohrs in einer Ausbeute von ca. 15% bezogen auf die verbrauchte Ausgangsverbindung. Mittels semiquantitativer EDX-Spektroskopie verschiedener Kristalle wurde die Zusammensetzung von **1** bestätigt (siehe unten). Als zweites kristallines Produkt wurde die Ausgangsverbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot (\text{en})$ erhalten.

Einkristallstrukturuntersuchung: Datensammlung mit einem Stoe-IPDS2T-Diffraktometer bei 100 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; Strukturlösung unter Verwendung Direkter Methoden; Verfeinerung gegen F^2 mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter der Programme SHELXS-97 und SHELXL-97.^[33,34] Details sind in den Hintergrundinformationen zu finden. CCDC 768360 enthält 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.

ESI-Massenspektrometrie: Finnigan-LTQ-FT-Spektrometer von Thermo Fischer Scientific im Negativ-Ion-Modus; Spray-Spannung 3.90 kV, Kapillarentemperatur 300 °C, Kapillarensprung –11 V, Tubuslinsenspannung –108.38 V mit Schutzgasfluss.

Quantenchemische Methoden: Die DFT-Rechnungen^[17] für die anionischen Moleküle wurden mit dem Programmsystem TURBO-MOLE^[18] (RIDFT-Programm,^[35] Becke-Perdew-86(BP86)-Funktional,^[36] Gittergröße m3) und def2-TZVP-Basisätzen (TZVP = triple zeta valence plus polarization)^[37] durchgeführt. Für die Sn- (ECP-28)^[38] und Bi-Atome (ECP-60)^[38] kamen effektive Kernpotentiale zur Berücksichtigung relativistischer Korrekturen und zur Verringerung des Rechenaufwandes zum Einsatz. Die hohe negative Ladung wurde

mithilfe des COSMO-Modells^[39] kompensiert. Weitere Details sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 2. September 2010
Online veröffentlicht am 10. Dezember 2010

Stichwörter: Dichtfunktionalrechnungen · Intermetalloide Cluster · Massenspektrometrie · Strukturaufklärung · Zintl-Anionen

- [1] a) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 33, 4344–4362; b) T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6400–6406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6242–6247.
- [2] N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3262–3264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3216–3217.
- [3] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9178–9186.
- [4] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7676–7677.
- [5] M. J. Moses, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, 300, 778–780.
- [6] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1–67; b) D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, 236, 99–102; c) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311–319.
- [7] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5271–5274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5147–5150.
- [8] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2802–2803.
- [9] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2032–2036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1998–2002.
- [10] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6557–6560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6435–6438.
- [11] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12968–12973.
- [12] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3286–3290.
- [13] ESI-MS-Untersuchungen zu früheren Zeitpunkten der Reaktion lassen unterschiedliche relative Mengen der detektierbaren Fragmente und die Gegenwart anderer Fragmente erkennen. Wir vermuten, dass komplexe Gleichgewichte während der Reaktion hinter diesen Beobachtungen stehen. Derzeit wird der Bildungsprozess mittels ESI-MS-Analysen in Kombination mit theoretischen Studien genau untersucht; diese werden Bestandteil einer weiteren Veröffentlichung sein.
- [14] Es war nicht möglich, alle beobachteten Peaks sinnvollen Spezies zuzuordnen, da einigen von ihnen zusätzlich Fragmente von Lösungsmittel- und/oder Cryptandmolekülen anhaften; das Isotopenmuster lässt jedoch den Schluss auf die genaue Zahl an Sn-Atomen zu – beispielsweise zwei Sn-Atome im intensivsten Peak bei m/z 916.9034.
- [15] a) J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313–3317; b) S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5715–5716; c) T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 347–377; d) S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, 25, 5678–5692, zit. Lit.
- [16] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4094–4096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4026–4028.
- [17] 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.
- [18] 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; c) das in TURBOMOLE implementierte Programm AOFORCE wurde für die Berechnung der zweiten Ableitungen genutzt.
- [19] a) E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1–6; b) W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 329–341; c) E. Busmann, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1961**, 313, 90–106; d) *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), VCH, New York, **1996**.
- [20] a) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1583–1590; b) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1591–1598.
- [21] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833–1840.
- [22] gOpenMol, Leif Laaksonen, Center for Scientific Computing, Espoo, Finnland, Version 3.0, **2005**.
- [23] a) J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1793–1798; b) H. Nowotny, K. Schubert, U. Dettinger, *Metallforschung* **1946**, 1, 137–145.
- [24] P. Henke, N. Trapp, C. E. Anson, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3214–3218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3146–3150.
- [25] D. R. Gardner, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3032–3033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2852–2854.
- [26] B. Kesanli, J. Fetting, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4779–4786.
- [27] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Maier, N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8926–8929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8770–8772.
- [28] E. N. Esenturk, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12–13.
- [29] Z.-M. Sun, H. Xiao, J. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9560–9561.
- [30] F. S. Kocak, P. Zevalij, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3515–3520.
- [31] B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zevalij, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4567–4574.
- [32] [2.2.2]crypt: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan.
- [33] G. W. Sheldrick, *SHELXTL 5.1*, Bruker AXS, **1997**.
- [34] Kristallstrukturdaten für $C_{71.63}H_{138.52}Bi_{4.5}K_{3.9}Ni_{2.0}O_{18}Sn_{7.5}$ (**1**): monoklin, Raumgruppe *Cc*, $a = 29.747(6)$, $b = 13.075(3)$, $c = 28.220(6)$ Å, $\beta = 107.13(3)^\circ$, $V = 10489(4)$ Å³, $Z = 4$, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0540$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1457$, $\text{Goof}(\text{alle Daten}) = 1.042$, max./min. Elektronendichte 2.497/–2.928.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [38] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2563–2569.
- [39] a) A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **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.