

# [Eu@Sn<sub>6</sub>Bi<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>: Ein Mini-Fulleran-artiges Zintl-Anion mit interstitiellem Lanthanoidion\*\*

Felicitas Lips, Rodolphe Clérac und Stefanie Dehnen\*

*In memoriam Hans Georg von Schnering*

Experimentelle und theoretische Studien von Hauptgruppenelementkäfigen mit interstitiellem/n Übergangsmetallatom(en), so genannten intermetalloiden Clusteranionen,<sup>[1]</sup> beschäftigen Chemiker und Physiker seit gut einer Dekade. Dies hängt mit der Fülle neuartiger Strukturtypen, ungewöhnlicher Bindungssituationen und unerwarteter chemischer und physikalischer Eigenschaften zusammen; zudem diskutiert man die Verbindungen als Modelle für dotierte Materialien und/oder Vorstufen für neue intermetallische Phasen.<sup>[2]</sup> Die Strukturen bekannter intermetalloider Anionen sind sowohl von der Reaktionsführung als auch vom eingeschlossenen Übergangsmetallatom abhängig. In den meisten der bisher beschriebenen Verbindungen dieses Typs liegen geschlossenschalige d<sup>10</sup>-Metallatome vor, doch in zwei der jüngsten Arbeiten wurde gezeigt, dass endohedrale Atome der Gruppen 8 und 9 in der Lage sind, kleine nichtdeltaedrische Cluster zu stabilisieren, die ohne interstitielles Atom nicht existent wären; dabei handelt es sich um die Cluster [Fe@Ge<sub>10</sub>]<sup>3-</sup><sup>[3]</sup> und [Co@Ge<sub>10</sub>]<sup>3-</sup>.<sup>[4]</sup> Mit ausschließlich nichtdeltaedrischen Flächen weisen diese Anionen in Richtung Fulleran-artiger Molekülstrukturen.<sup>[2a]</sup>

Bisher konnten keine Hauptgruppenelementkäfige mit interstitiellen Lanthanoidionen isoliert werden, wenngleich diese Elemente als Bestandteil intermetallischer Phasen, z. B. EuSn<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>,<sup>[5]</sup> bekannt sind und auch als Gastionen in dotierten Wirtgittern vorkommen, etwa in nanokristallinen LED-Phosphoren wie M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M = Sr, Ba)<sup>[6]</sup> oder Lasermaterialien wie Nd:YAG.<sup>[7]</sup> Darüber hinaus wurde photoelek-

tronenspektroskopisch<sup>[8]</sup> und durch quantenchemische Rechnungen<sup>[9]</sup> die Existenz von Spezies des Typs [LnSi<sub>n</sub>]<sup>-</sup> ( $3 \leq n \leq 13$ ; Ln = Ho, Gd, Pr, Sm, Eu, Yb), [EuSi<sub>n</sub>]<sup>-</sup> ( $3 \leq n \leq 17$ ) und Yb@Pb<sub>12</sub> in der Gasphase belegt. In kondensierter Phase wurden Ln-Ionen bisher nur in Kohlenstoffkäfigen nachgewiesen, z. B. als M@C<sub>82</sub> und M<sub>2</sub>@C<sub>x</sub> (M = La–Nd, Sm–Lu; x = 72, 78, 80).<sup>[10]</sup> Solche Cluster werden als „Designer-Materialien“ bezeichnet, da minimale Änderungen ihrer Zusammensetzung zu signifikanten Änderungen ihrer chemischen, elektronischen oder magnetischen Eigenschaften führen können. Das magnetische Moment etwa lässt sich durch die Sorte und den Oxidationszustand des eingeschlossenen Ln-Ions einstellen.<sup>[8]</sup>

Als Erweiterung unserer Untersuchungen von Verbindungen mit ternären Zintl-Anionen wie [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)] (en: 1,2-Diaminoethan, tol: Toluol),<sup>[11]</sup> die aus der binären Vorstufe [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup><sup>[12]</sup> erhalten wurden, haben wir nun anstelle des d<sup>10</sup>-Metallions ein Ln-Ion eingesetzt, was zur Bildung eines Clusters mit Fulleran-artiger Struktur führte: Aus [K([2.2.2]crypt)<sub>4</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]·(en) und [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)<sub>3</sub>Eu] wurde die Verbindung [K([2.2.2]crypt)<sub>4</sub>[Eu@Sn<sub>6</sub>Bi<sub>8</sub>]]·1.1(en) (**1**) in Form extrem luftempfindlicher, dunkelbrauner Kristalle (Ausbeute 11% bezogen auf [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>) neben der kristallinen Ausgangsverbindung (> 80%) erhalten (siehe Hintergrundinformationen).

Die Sn- und Bi-Atome im [Eu@Sn<sub>6</sub>Bi<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>-Anion von **1** (Abbildung 1) bilden ein Polyeder aus neun nichtdeltaedrischen Flächen – sechs Fünf- und drei Vierecken. Dieses Enneaeader war in isolierter, ligandenfreier Form bislang unbekannt. Topologisch identische Polyeder kennt man aber als Bestandteile komplexer Netzwerke in zwei Festkörperphasen: gestreckt in der intermetallischen Phase Ag<sub>3</sub>Te<sub>4</sub><sup>[13]</sup> und unverzerrt in der Zintl-Phase Na<sub>29</sub>Zn<sub>24</sub>Sn<sub>32</sub>.<sup>[14]</sup> Letztere enthält mit anderen Struktureinheiten verknüpfte [Na@Sn<sub>14</sub>]-Käfige, die das Homometall-Analogon des Anions in **1** darstellen (siehe unten).

Bei Vernachlässigung der Verteilung der Sn- und Bi-Atome entspricht der Cluster einem abgeflachten, idealisiert D<sub>3h</sub>-symmetrischen Sphäroid mit dem Eu-Atom nahezu perfekt im geometrischen Schwerpunkt des vierzehnatomigen Käfigs. Drei Vierecksflächen (Sn/Bi1–4, Sn/Bi5,6,12,13, Sn/Bi8–10,14) sind entlang des Cluster-„Äquators“ angeordnet und durch drei E-E-Bindungen entlang des „Äquators“ verbunden (E = Sn/Bi). Die beiden Halbkugeln werden von den beiden „Polen“ des Clusters (Sn/Bi7 und Sn/Bi11) überdeckt, die zugleich jeweils drei Fünfecke vervollständigen.

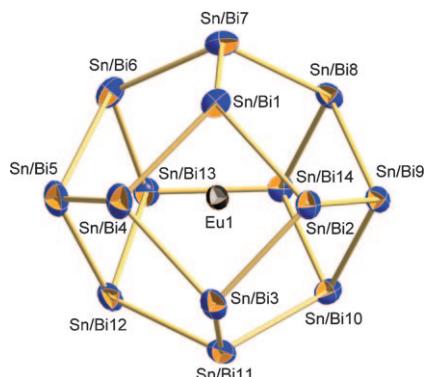
\* F. Lips, Prof. Dr. S. Dehnen

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-5653  
E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de  
Homepage: <http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-dehnen>

Prof. Dr. R. Clérac  
CNRS, UPR 8641, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)  
Equipe „Matériaux Moléculaires Magnétiques“  
115 avenue du Dr. Albert Schweitzer, Pessac 33600 (Frankreich) und  
Université de Bordeaux, UPR 8641, Pessac 33600 (Frankreich)

\*\* Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für F.L.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Universität Bordeaux, der Région Aquitaine, GIS Advanced Materials in Aquitaine (COMET Project) und dem CNRS gefördert. Wir danken Dr. U. Linne und J. Bamberger für die Aufnahme von ESI-Massenspektren.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005655> zu finden.

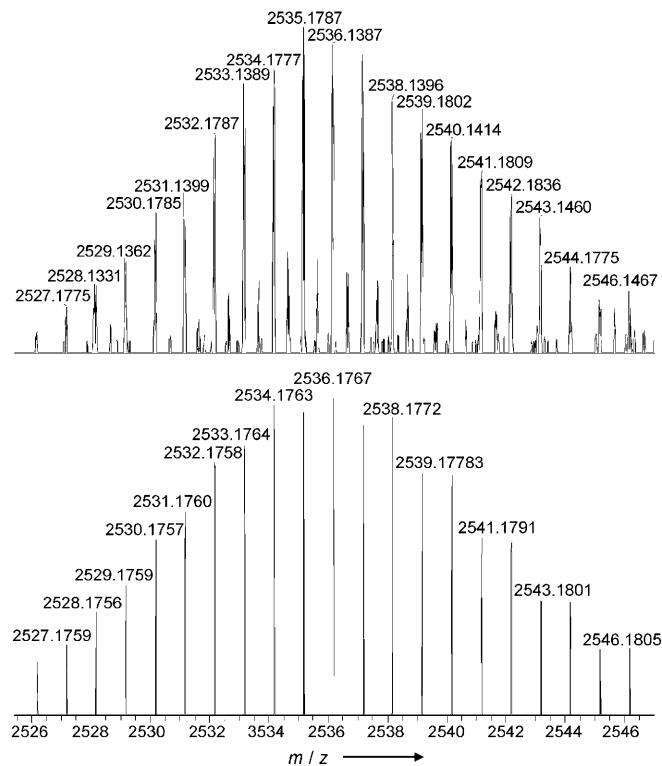


**Abbildung 1.** Molekülstruktur des  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ -Anions in **1**. Orange-blau: statistisch fehlgeordnete Sn- und Bi-Atome mit Besetzungszahlen (sof): 0.76–0.11 (Sn) und 0.24–0.89 (Bi). Ausgewählte Bindungs-längen [ $\text{\AA}$ ]: Sn/Bi-Sn/Bi 2.8297(11)–3.0393(9); Sn/Bi-Eu 3.3515(8)–3.5770(9).

Die Verwendung binärer Vorstufen erlaubt die Optimierung der Gesamtelektronenzahl des resultierenden Anions während der Bildung und Kristallisation und erwies sich daher als wertvoller Syntheseansatz.<sup>[11,15]</sup> Während jedoch die Ladung des Anions in **1** aus dem Vorliegen von genau vier  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^{+}$ -Gegenionen folgt, wird die Zuordnung der Sn- und Bi-Atome durch statistische und/oder Rotationsfehlordnung stark erschwert. Dies ist ein intrinsisches Problem bei  $\text{E}^{14}/\text{E}^{15}$ -Zintl-Anionen ( $\text{E}^{14}$ ,  $\text{E}^{15}$ =Element der Gruppe 14 bzw. 15),<sup>[11,12]</sup> das zudem wächst, wenn sich die Oberfläche des Clusters immer mehr der Kugelform nähert. Im vorliegenden Fall wurde das Verhältnis  $\text{Eu:Sn:Bi}=1:6:8$  der kristallinen Verbindung über Elektrospray-Ionisations- (ESI)-Massenspektrometrie von in Dimethylformamid gelösten Einkristallen (Abbildung 2), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und eine sorgfältige Einkristallstrukturanalyse unter Verwendung von freien Variablen ermittelt. Die Massenspektren deuten auf ein sehr komplexes, möglicherweise dynamisches Verhalten nach dem Lösen der Kristalle hin – zumindest unter ESI-MS-Bedingungen. Das Spektrum jedoch, das sofort nach dem Einspritzen der frischen Lösung aufgenommen wurde (Abbildung S4), zeigt neben dem Molekülpeak nur wenige Fragmente.

Die auf diese Weise ermittelte Zusammensetzung des Anions lässt noch immer zwei Möglichkeiten für den formalen Oxidationszustand des interstitiellen Eu-Atoms und damit die Ladung und die elektronische Situation der  $[\text{Sn}_6\text{Bi}_8]$ -Hülle zu: a)  $\text{Eu}^{\text{III}}$  gemäß  $[\text{Eu}^{3+}@\text{(Sn}_6\text{Bi}_8)^{7-}]^{4-}$ , entsprechend der Ausgangsverbindung  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{Eu}^{\text{III}}]$ , oder b)  $\text{Eu}^{\text{II}}$  gemäß  $[\text{Eu}^{2+}@\text{(Sn}_6\text{Bi}_8)^{6-}]^{4-}$  nach Reduktion des Ln-Ions unter den – stark basischen und reduktiven – Reaktionsbedingungen. Wie im Folgenden ausgeführt, wurde Fall (b) mittels experimenteller und quantenchemischer Untersuchungen des Magnetismus und der Topologie im Vergleich zu bekannten vierzehnatomigen Enneaedern als der für die Titelverbindung zutreffende ermittelt.

In beiden Fällen resultiert eine ungerade Gesamtelektronenzahl von  $(1 \times 63) + (6 \times 4) + (8 \times 5) = 127$  und folglich eine paramagnetische Verbindung. Während  $\text{Eu}^{\text{III}}$  üblicher-



**Abbildung 2.** Ausschnitt aus dem Negativionen-ESI-Massenspektrum von **1** mit den Peaks für das oxidierte Ion  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{-}$  (oben: gemessen; unten: simuliert). Details sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

weise im diamagnetischen Grundzustand vorliegt, wird für  $\text{Eu}^{\text{II}}$  der stabile  $S=7/2$ -High-Spin-Zustand erwartet. Daher sollte im Fall (a) infolge der ungeraden Elektronenzahl des vierzehnatomigen Käfigs  $S=1/2$  sein, im Fall (b) hingegen sollte der Spin im Grundzustand signifikant höher sein. Wegen der extremen Lufempfindlichkeit von **1** und der Co-kristallisation der diamagnetischen Ausgangsverbindung, die sich von **1** makroskopisch fast nicht abtrennen lässt, erfolgten die magnetischen Messungen an verschiedenen Chargen der polykristallinen Kristalle (Abbildung S2) nach unterschiedlich guter Separation der Einkristalle. Dabei wurde eine weitgehend identische Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität erhalten, die einem paramagnetischen Curie-Weiss-Verhalten entspricht. Je besser die Kristalle von **1** von denen der Ausgangsverbindung abgetrennt wurden, desto größer wurde die Curie-Konstante (von 1.2 auf  $5.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ). Dieses Ergebnis bestätigt eindeutig einen Spingrundzustand in **1**, der größer ist als  $S=5/2$  (erwartete Curie-Konstante für  $S=5/2$ :  $4.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ), und schließt definitiv einen Grundzustand mit  $S=1/2$  aus. An der Charge mit der höchsten Curie-Konstanten, d.h. dem größten Anteil an handverlesenen Kristallen von **1**, wurde die Magnetisierung zwischen 1.8 und 8 K gemessen. Während eine Brillouin-Funktion für  $S=5/2$  keine zufriedenstellende Anpassung an die Daten liefert, gibt eine Brillouin-Funktion für  $S=7/2$  (55%  $S=7/2$  mit  $g=2$ ) die experimentellen Daten nahezu perfekt wieder, was die Annahme eines  $S=7/2$ -Grundzustands von **1** bekräftigt (Abbildung S3). Des Weiteren wurde

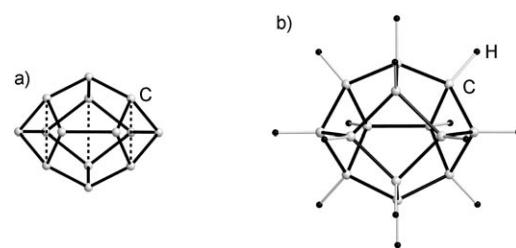
für diese Charge eine positive Weiss-Konstante erhalten (+0.2 K), was auf ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den  $S=7/2$ -Spinträgern in  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$  im Kristallgitter hinweist.

Die magnetischen Eigenschaften von **1** stimmen mit den Ergebnissen dichtefunktionaltheoretischer Studien<sup>[16]</sup> mit dem RIDFT-Programm<sup>[17]</sup> im Programmsystem TURBOMOLE<sup>[18]</sup> überein: Für alle berechneten Isomere von  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$  ist der Zustand mit  $S=1/2$  um mindestens 426 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher als der  $S=7/2$ -High-Spin-Grundzustand (siehe Hintergrundinformationen); Berechnungen von Zuständen mit  $S=3/2$  oder  $5/2$  führen in keinem Fall zur Konvergenz der Energie.

Aus der Festlegung auf ein Eu<sup>II</sup>-Ion folgt die Formulierung einer diamagnetischen „ $[\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{6-}$ “-Hülle mit acht dreibindigen Atomen der Gruppe 15 und sechs dreibindigen Pseudo-Gruppe-15-Atomen. Die zugehörige Elektronenzahl ist damit identisch mit der des homoatomaren Homologen in  $\text{Na}_{29}\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}$ , bei dem die  $[\text{Na}@\text{Sn}_{14}]$ -Einheiten über acht kovalente Bindungen mit dem intermetallischen Netzwerk verbunden sind, was acht vierbindige Atome der Gruppe 14 (mit fünf Valenzelektronen bei Berücksichtigung der externen Bindungselektronen) und sechs formal negativ geladene, dreibindige Pseudo-Gruppe-15-Atome ergibt. Demzufolge führt die elektronenpräzise Situation in beiden Systemen zu einer perfekten Übereinstimmung mit dem einfachen Pseudoelementkonzept nach Zintl, Klemm und Busmann.<sup>[19]</sup> Umgekehrt ist anders als bei den meisten der bisher bekannten endohedraalen Zintl-Anionen die Bildung eines Deltaeders nicht erforderlich, da kein Elektronendefizit vorliegt, das nach den Wade-Mingos-Regeln zu behandeln wäre.<sup>[20]</sup> Der formale Oxidationszustand des interstitiellen Atoms von + II wird weiterhin dadurch gestützt, dass er in ähnlichen Verbindungen, beispielsweise in  $\text{Eu}@\text{C}_{82}$ ,<sup>[21]</sup> ebenfalls beobachtet wurde. Andere Ln-Ionen wie La oder Ce bevorzugen beim Einschluss in Kohlenstoffkäfige hingegen den dreiwertigen Zustand.<sup>[10]</sup>

Mit ausschließlich nichtdeltaedrischen Flächen weist das Anion in **1** Strukturmerkmale von Fullerenen auf.<sup>[22]</sup> Es wurden daher DFT-Rechnungen für ein hypothetisches  $\text{C}_{14}$ -Fulleren und für die perhydrierte Spezies  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$  durchgeführt. Die Struktur des  $\text{C}_{14}$ -Käfigs erfährt während der Geometrioptimierung, ausgehend von einer zum Anion in **1** analogen Topologie, eine deutliche Änderung (Abbildung 3a). Das ausschließlich  $\sigma$ -gebundene  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$  (Abbildung 3b), ein so genanntes Fulleran,<sup>[23]</sup> das zu einer neutralen ( $\text{E}^{15}$ )<sub>14</sub>-Spezies oder zu einem gemischten Anion [ $\text{E}^{14}@\text{E}^{15}]_8]^{6-}$  entsprechend der Titelverbindung isoelektronisch ist, konvergiert hingegen in exakt die beobachtete Topologie.

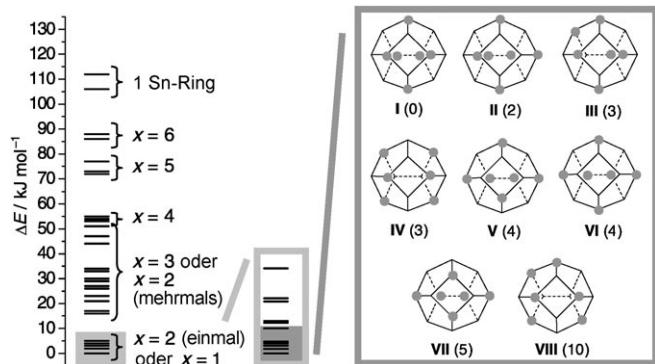
Bisher wurden nur wenige rein anorganische Fulleren- oder Fulleran-artige Metallcluster isoliert. Ein Beispiel ist die Zintl-Phase  $\text{Na}_{96}\text{In}_{97}\text{M}_2$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ),<sup>[24]</sup> die Metallcluster des Typs  $\text{In}_{74}$  und  $\text{In}_{48}\text{Na}_{12}$  als Analoga zu  $\text{C}_{74}$  bzw.  $\text{C}_{60}$  enthält.<sup>[25]</sup> Ein diskreter Cluster ist in dem 90-atomigen Kern von  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5))_{12}[\text{CuCl}]_{10}[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]_5[\text{Cu}-(\text{CH}_3\text{CN})_2]_5]^{26}$  realisiert. Das zwiebelartige Clusteranion  $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$ <sup>[27]</sup> enthält ein Fulleran-artiges  $\text{As}_{20}$ -Dodekaeder, ein Gruppe-15-Analogon des kleinsten bekannten Fullerenen  $\text{C}_{20}$ .<sup>[28]</sup> Aus der großen Zahl metalloider Alumini-



**Abbildung 3.** Mit DFT-Methoden ermittelte geometriegerahmene optimierte Strukturen des hypothetischen Fullerenes  $\text{C}_{14}$  (a) und seines hypothetischen perhydrierten Fulleran-Derivats  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$  (b). C-C-Abstände:  $\text{C}_{14}$ : 1.440–1.483 Å (gestrichelt: 1.798 Å).  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ : 1.532–1.565 Å.

um- und Galliumcluster mit Metall-Metall-Bindungen<sup>[29]</sup> besitzt  $[\text{Al}_{50}(\text{Cp}^*_{12})]^{30}$  eine pseudo-Fulleren-artige Kohlenstoffhülle, die einen  $\text{Al}_{50}$ -Clusterkern einschließt. Ein 14-atomiger Käfig, der mit dem Anion in **1** strukturell eng verwandt ist, wurde in der Verbindung  $[\text{Ge}_{14}[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]_5\text{Li}_3-(\text{thf})_6]$  beschrieben.<sup>[31]</sup> Hier jedoch bilden die sechs Ge-Atome ohne  $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden oder Ladung, die nur vier Valenzelektronen enthalten, zusätzliche Ge-Ge-Bindungen – ähnlich den oben erwähnten Strukturänderungen durch Wechselwirkungen der sechs äquatorialen C-Atome in  $\text{C}_{14}$ .

DFT-Rechnungen für das ternäre Anion in **1** mit verschiedenen  $\text{Sn}_6\text{Bi}_8$ -Verteilungen, jeweils im bevorzugten  $S=7/2$ -Grundzustand, sollten Aussagen über die wahrscheinlichste Verteilung der Atome im  $[\text{Sn}_6\text{Bi}_8]$ -Käfig und über Stabilitätskriterien liefern. Die berechneten Isomere wurden aus einer Gesamtzahl von 293 Isomeren anhand repräsentativer Strukturmerkmale ausgewählt (siehe Hintergrundinformationen). Das Ergebnis zeigt eindeutig, dass die Länge der  $\text{Sn}_x$ -Ketten ( $x=0-6$ ) auf der  $[\text{Sn}_6\text{Bi}_8]$ -Clusteroberfläche und deren räumliche Verteilung die wichtigsten Parameter für die Stabilität des intermetalloiden Clusteranions sind: Am stabilsten sind Isomere mit isolierten Sn-Atomen und einer einzigen Sn-Sn-Hantel (Abbildung 4). Dies lässt sich vermutlich damit erklären, dass zwei Kriterien – maximale Zahl heteroatomarer Sn-Bi-Bindungen und günstige Atompositionen – möglichst gut erfüllt werden müssen; die größeren Bi-Atome werden vorzugsweise auf den Plätzen mit den spitzesten Bindungswinkeln angetroffen, d.h. direkt neben den „Polen“ ( $\Sigma 303.18$ – $304.71^\circ$ ), während die „Polpositionen“ ( $\Sigma 316.39$ ,  $316.57^\circ$ ) und „Äquatorpositionen“ ( $\Sigma 305.71$ – $312.22^\circ$ ) eher von Sn-Atomen besetzt werden. Die aufgrund dieser Bedingungen wahrscheinlichsten Verteilungen der Sn- und Bi-Atome in  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$  lagen bei 13 Isomeren vor, von denen sich 8 in der Energie nur innerhalb der Fehlergrenze der quantenchemischen Methode unterschieden (Abbildung 4); demzufolge könnte das Anion in **1** einer dieser Strukturen oder einer Mischung davon entsprechen. Im stabilsten Isomer **I** sind die Bi-Atome ähnlich angeordnet wie die vierbindigen Sn-Atome im  $\text{Sn}_{14}$ -Polyeder von  $\text{Na}_{29}\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}$ . Aufgrund zusätzlicher Restriktionen im Festkörpernetzwerk findet man bei  $\text{Na}_{29}\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}$  jedoch eine symmetrische Anordnung der sechs dreibindigen Sn-Atome in Form von drei Sn-Sn-Hanteln entlang des Cluster-„Äquators“ – eine Anordnung, die im isolierten Anion von **1** um 26 kJ mol<sup>-1</sup> ungünstiger ist.

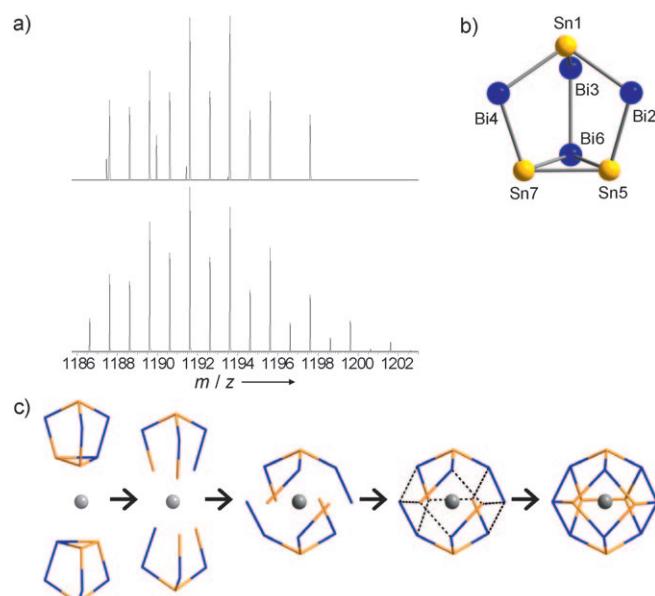


**Abbildung 4.** DFT-Energien  $\Delta E$  ausgewählter Isomere von  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$  bezogen auf das stabilste Isomer;  $x$  bezeichnet die Länge der längsten  $\text{Sn}_x$ -Kette auf der  $[\text{Sn}_6\text{Bi}_8]$ -Oberfläche. Die acht Isomere niedrigster Energie (I–VIII) sind unter Angabe des Wertes für  $\Delta E$  (in Klammern in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) schematisch gezeichnet (ohne interstitielles Eu-Atom; graue Kugeln: Sn-Atome).

Die Mechanismen der Bildung intermetalloider Clusteranionen sind bisher weitgehend unbekannt. Aus ESI-MS-Untersuchungen der Reaktionsmischung können allerdings gewisse Rückschlüsse auf die Bildung von **1** gezogen werden. Die Massenspektren zeigen einige  $[\text{Sn}_x\text{Bi}_y]^-$ -Fragmente ( $x+y=3\text{--}9$ ; siehe Hintergrundinformationen), die durch Abbau/Aufbauprozesse aus der Ausgangsverbindung  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  entstanden sind; wie für diese Art von Reaktionen offensichtlich üblich,<sup>[11]</sup> sind neuatomige Käfige hierbei die dominante atomverbrauchende Nebenproduktsspezies.<sup>[11]</sup> Ein Fragment niedriger Intensität lässt sich der Spezies  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_4]^-$  zuordnen (Abbildung 5a), die in Lösung vermutlich einen für siebenatomige Zintl-Anionen typischen Nortricyclan-artigen  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_4]^{6-}$ -Käfig bildet. Ein homologer Käfig,  $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]^{6-}$ , wurde kürzlich als  $[\text{K}_6(\text{NH}_3)_9][\text{Sn}_3\text{Sb}_4]$  isoliert.<sup>[15]</sup>

DFT-Rechnungen an  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_4]^{6-}$  führten zur Konvergenz aller zehn möglichen Isomere (siehe Hintergrundinformationen), wobei das energetisch günstigste Isomer (Abbildung 5b) exakt der Topologie einer Halbkugel des energieärmsten Isomers des Clusters (Isomer I in Abbildung 4) entspricht. Dieses Fragment – und seine geringe relative Häufigkeit – mag als Hinweis auf die Bildung des in geringen Ausbeuten beobachteten Enneaeders in **1** aus zwei dieser siebenatomigen Halbkugeln dienen. Der hypothetische Bildungsweg (Abbildung 5c) schließt Redoxprozesse ein, die zur Öffnung der Nortricyclan-artigen Käfige unter Einfangen des reduzierten Eu-Ions und schließlich zum Zusammenschluss der Fragmente zum  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ -Anion von **1** führen. Wir vermuten, dass dem Eu-Ion hier eine Templatfunktion kommt, die die selektive Bildung und Kristallisation des Clusteranions in **1** steuert.

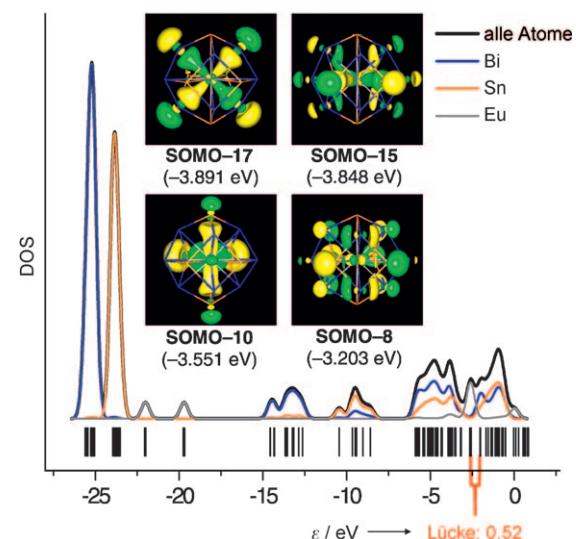
Mittels einer Populationsanalyse des stabilsten Isomers I nach Mulliken<sup>[32]</sup> wurde die Wechselwirkung des interstitiellen Eu-Atoms mit dem binären Käfig untersucht. Obgleich 6s-, 5d- und 4f-Atomorbitale (AOs) des Eu-Atoms zu Molekülorbitalen (MOs) beitragen, deren weitere Beiträge (hauptsächlich) von p-AOs der Sn- und Bi-Atome stammen, zeigen die durchweg niedrigen Anteile des jeweiligen Eu-AO-Beitrags (7–11 %), dass kovalente Bindungen bei den



**Abbildung 5.** a) ESI-Massenspektrum (oben: gemessen, unten: simuliert). b) berechnete Minimumsstruktur des Fragments  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_4]^{6-}$ . c) Hypothetischer Weg zu  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$  aus zwei von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_4]^{6-}$ -Nortricyclankäfigen abgeleiteten Halbkugeln.

Eu-Sn/Bi-Kontakten nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dies wird in Abbildung 6 anhand der Zustandsdichten (DOS) des  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ -Anions für alle Atome und für die einzelnen Atomsorten illustriert; zudem sind die vier Eu-Sn/Bi-„bindenden“ MOs mit den höchsten Eu-AO-Beiträgen zur intermetallischen Wechselwirkung dargestellt.

Das DOS-Diagramm bestätigt eine klare Separation in MOs mit Eu-AO-Beiträgen und MOs mit Sn- und Bi-AO-



**Abbildung 6.** MO-Schema des Valenzorbitalbereichs und berechnete Zustandsdichten (DOS) von  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$  sowie Eu-Sn/Bi-bindende MOs mit den höchsten Eu-d-AO-Beiträgen (SOMO-17, 9%; SOMO-15, 10%; SOMO-10, 11%) bzw. dem höchsten Eu-4f-Beitrag (SOMO-8, 7%) neben Beiträgen von Sn- und Bi-AOs und zugehörige MO-Energien  $\varepsilon$  (in Klammern); Elektronendichten sind bis  $0.2 \text{ e}^{-}\text{\AA}^{-3}$  gezeigt (weitere Details in den Hintergrundinformationen).

Beiträgen im Grenzorbitalbereich. Der eher ionische Charakter des eingebetteten Ions – der auch die nichtdeltaedrischen Käfige  $[M@Ge_{10}]^{3-}$  ( $M = Fe, Co$ ) charakterisiert<sup>[3,4]</sup> – passt gut zur elektronenpräzisen Natur des anionischen Hauptgruppenelementkäfigs und lässt sich als Ursache für die beobachteten Strukturmerkmale verstehen. Die relativ kleine SOMO-LUMO-Lücke (0.52 eV; SOMO = (höchstes) einfach besetztes MO; LUMO = niedrigstes unbesetztes MO) resultiert aus der hohen Orbitalenergie der einfach besetzten Eu-4f-AOs; die Energiedifferenz von 1.12 eV zwischen dem energiereichsten MO mit Sn/Bi-AO-Beitrag (SOMO-7) und dem LUMO hingegen spricht für eine halbmetallische Situation innerhalb des Sn/Bi-Käfigs des Anions – eine Situation, die der in dotierten Halbmetallen ähnelt.

## Experimentelles

Alle Einzelheiten zur Synthese von **1**, zu Einkristallstrukturanalyse, EDX-Analyse, ESI-Massenspektrometrie, Squid-Messungen und quantenchemischen Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden. CCDC 783141 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 9. September 2010  
Online veröffentlicht am 9. Dezember 2010

**Stichwörter:** Bismut · Europium · Intermetalloide Cluster · Zinn · Zintl-Anionen

- [1] a) T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6400–6406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6242–6247; b) S. C. Sesov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692; c) S. Scharfe, T. F. Fässler, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, *368*, 1265–1284. Der Begriff „intermetalloider Cluster“ für endohedrale Zintl-Anionen wurde von Fässler et al. in Lit. [1a] eingeführt.
- [2] a) N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3262–3264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3216–3217; b) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2624–2628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2572–2575.
- [3] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802–2803.
- [4] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2032–2036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998–2002.
- [5] R. Lam, J. Zhang, A. Mar, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 371–376.
- [6] M. Zeuner, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2467–2473.
- [7] J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 182–184.
- [8] a) A. Grubisic, Y. J. Ko, H. Wang, K. H. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10783–10790; b) A. Grubisic, Y. J. Ko, H. Wang, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 054302.
- [9] J. P. Dognon, C. Clavaguéra, P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1449–1452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1427–1430.
- [10] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843–892.
- [11] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6557–6560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6435–6438; [2.2.2]crypt: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [12] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286–3290.
- [13] R. M. Imamov, Z. G. Pinsker, *Kristallografiya* **1966**, *11*, 182–190.  $Ag_7Te_4$  enthält Ketten aus  $[Ag_{12}Te_2]$ -Einheiten, die über gemeinsame Te-Atome entlang der kristallographischen  $c$ -Achse verbunden sind. Die topologische Ähnlichkeit zum Anion in **1** ist jedoch infolge der sehr unterschiedlichen elektronischen Situationen viel kleiner als im Falle von  $Na_{20}Zn_{24}Sn_{32}$ . Alle Atome weisen große Koordinationszahlen auf (6 oder 8), und die  $[Ag_{12}Te_2]$ -Käfige sind entlang der Pseudo- $C_3$ -Achse gegenüber den Käfigen in **1** elongiert, sodass je zwei Dreiecks- anstelle der Vierecksflächen entstehen; die größte Gemeinsamkeit ist das Vorliegen einer vierzehnatomigen Kavität. Ein Strukturausschnitt ist in Abbildung S23 in den Hintergrundinformationen gezeigt.
- [14] S.-J. Kim, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3205–3209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3144–3148.
- [15] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968–12973.
- [16] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1988**.
- [17] 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. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [18] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [19] *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions: Selected Topics and Recent Advances* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), VCH, New York, **1996**.
- [20] 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.
- [21] B.-Y. Sun, T. Sugai, E. Nishibori, K. Iwata, M. Sakata, M. Takata, H. Shinohara, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4644–4647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4568–4571.
- [22] Die Analogie von rein anorganischen, anionischen Käfigen und Fullerenen wurde in allgemeinerer Form für deltaedrische Cluster schon früher diskutiert. Siehe zum Beispiel: a) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4289–4293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4161–4165; b) Lit. [1a]; c) L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 756–759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 742–745.
- [23] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 891–894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 843–846.
- [24] S. C. Sesov, J. D. Corbett, *Science* **1993**, *262*, 880–883.
- [25] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon Press, Oxford, **1995**.
- [26] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783.
- [27] M. J. Moses, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, *300*, 778–780.
- [28] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Ossendorff, *Nature* **2000**, *407*, 60–63.
- [29] a) E. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379–381; b) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 733–737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711–715.
- [30] J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3248–3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3186–3189.
- [31] C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2008**, 4643–4645.
- [32] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.