

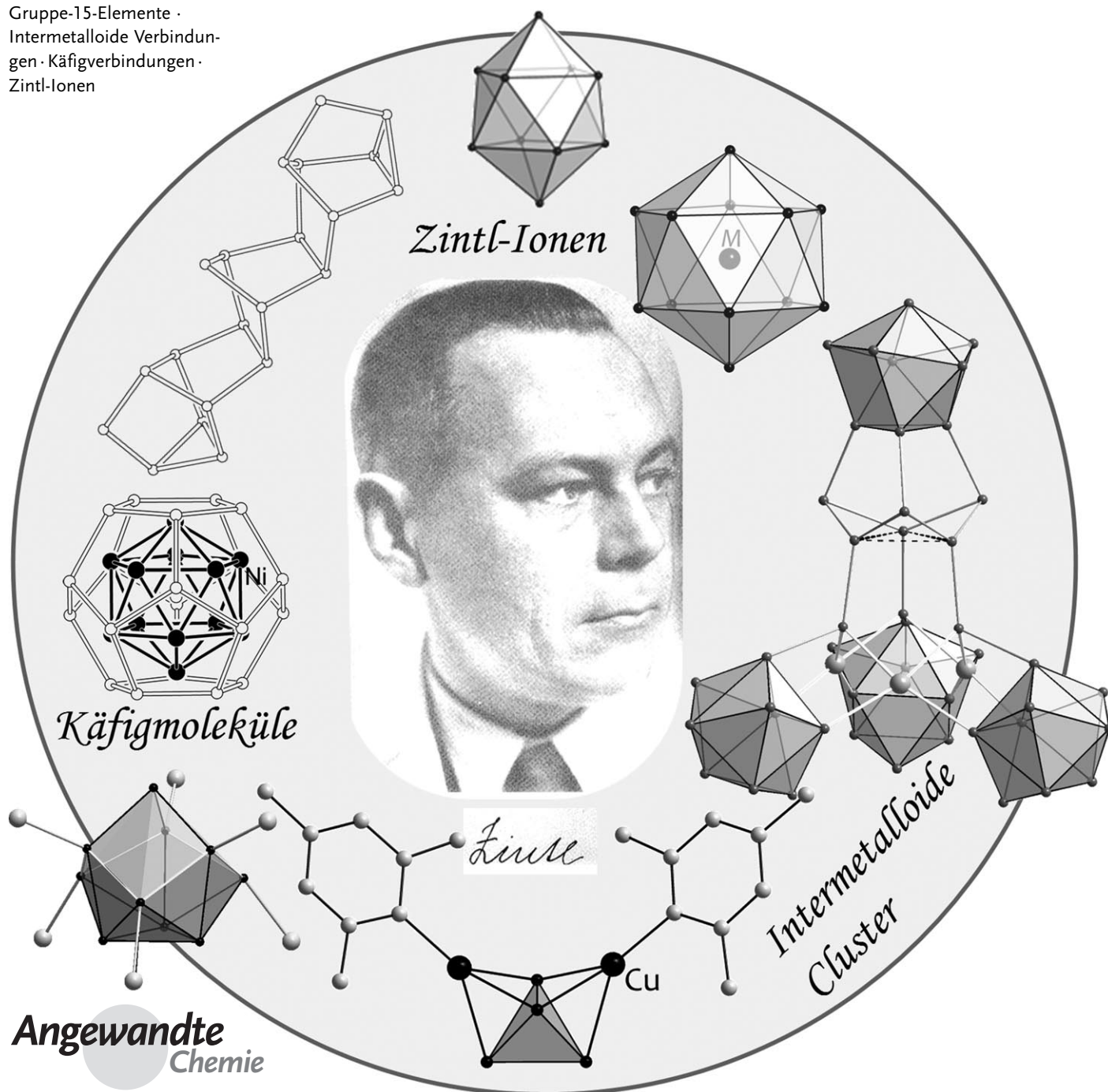
Zintl-Ionen, Käfigverbindungen und intermetalloide Cluster der Elemente der 14. und 15. Gruppe

Sandra Scharfe, Florian Kraus, Saskia Stegmaier, Annette Schier und Thomas F. Fässler*

Stichwörter:

Gruppe-14-Elemente ·
Gruppe-15-Elemente ·
Intermetalloide Verbindungen ·
Käfigverbindungen ·
Zintl-Ionen

In Memoriam Hans-Georg von Schnering



Lange Zeit betrachtete man die Zintl-Ionen der Elemente der 14. und 15. Gruppe für bemerkenswerte, in der Festkörperchemie angesiedelte Spezies, die einerseits durch ihre unerwarteten Zusammensetzungen und faszinierenden Strukturen auffielen, andererseits aber von nur eingeschränkter Bedeutung waren. Neue Aufmerksamkeit erfuhren die Zintl-Ionen, als man feststellte, dass diese in festen Zintl-Phasen vorgeformten Spezies aus ihrem Kristallverband extrahiert, in geeigneten Solventien gelöst und damit als Reaktanten und Bausteine in der Lösungschemie verfügbar gemacht werden können. Der steile Anstieg von Forschungsaktivitäten in diesem Gebiet führte zu einer Fülle neuer Verbindungen, beispielsweise durch Funktionalisierung dieser Zintl-Ionen mit organischen Gruppen und metallorganischen Fragmenten, durch oxidative Kupplungsreaktionen unter Bildung von Dimeren, Oligomeren und Polymeren oder durch Einlagerung von Metallatomen, wobei endohedrale Cluster und intermetallische Verbindungen gebildet werden, von denen einige vielversprechende Perspektiven für Anwendungen in den Materialwissenschaften zeigen. Dieser Aufsatz berichtet über die enormen Fortschritte in der Chemie der Zintl-Ionen mit Hauptaugenmerk auf deren Herstellung, Eigenschaften, Strukturen und theoretischer Beschreibung.

1. Einleitung

„Die Phantasie kommt hier nicht zu kurz, und abweichende Resultate lassen auch der nächsten Generation noch die Hoffnung auf Neues.“

Hans-Georg von Schnering^[1]

Platonische Körper haben die Menschheit zu allen Zeiten beeindruckt, und ihre Realisierung in Form homoatomarer Käfigstrukturen hat Chemiker und Physiker über Jahre in besonderem Maße fasziniert. Die Entdeckung der homoatomaren Kohlenstoff-Fullerene^[1] war der Auslöser für die Entstehung eines fesselnden Forschungsgebiets, das in der Anwendung von Nanoröhren einen Höhepunkt fand, und die Fulleren-Anionen erwiesen sich in Form ihrer binäre Alkalimetallverbindungen als bestechend einfache supraleitende Materialien.^[2] Zunächst bedurfte es jedoch verbesserter Herstellungsmethoden,^[3] bevor es ausgehend von der bloßen Schönheit des C₆₀-Polyeders zu Forschungsaktivitäten hin zur Entwicklung neuer Materialien kommen konnte. Gasphasen-Untersuchungen hatten die Existenz einer großen Anzahl homoatomarer Cluster angezeigt und die Frage aufgeworfen, welche Kräfte die Atome in derartigen Strukturen zusammenhalten, sowie die Suche nach Synthesemöglichkeiten veranlasst, die derartige Spezies zugänglich machen sollten. Wie sich zeigte, können ligandstabilisierte Hauptgruppenelement-Cluster mit bis zu 84 Atomen hergestellt und strukturell charakterisiert werden.^[4] Im Fall des Trielements Aluminium beschreibt eine beeindruckende Serie von Clustern verschiedener Größe den Übergang von einem kleinen, aus nur wenigen Atomen bestehenden Molekül zum metallischen Festkörper. Diese metallischen Cluster^[5] bieten die

einmalige Gelegenheit, die Eigenschaften eines Materials in Abhängigkeit von der Atomanzahl zu untersuchen. Während sich verschiedene Berichte auf metalloide Trielement-Cluster konzentrierten,^[6] fassen wir in diesem Aufsatz die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Tetrel- und Pentelelement-Cluster zusammen.

In polaren intermetallischen Verbindungen, also Verbindungen, die aus zwei oder drei Metallsorten unterschiedlicher Elektronegativität bestehen, sind sehr oft Clustereinheiten vorgebildet. Wenn der Elektronegativitätsunterschied der beteiligten Elemente groß genug ist, kann die entsprechende intermetallische Verbindung als salzartig beschrieben werden. In Verbindungen bestehend aus Elementen der 1. oder 2. Gruppe und den elektronegativeren p-Block-Elementen bilden die Atome der p-Block-Elemente Cluster und Polyanionen aus. In den sogenannten Zintl-Phasen liegen derartige Element-Cluster vor, weshalb sie als Quelle für anionische Element-Cluster fungieren können, vorausgesetzt, sie sind löslich, um eine vollständige Ladungstrennung zu gewährleisten.

Der Übergang von generell halbleitenden Zintl-Phasen zu mehr oder weniger diskreten Zintl-Anionen ist nur für eine kleine Anzahl von Phasen möglich. Im Fall der Elemente der

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3713
2. Zintl-Ionen: eine kurze Übersicht	3714
3. Homoatomare Cluster	3715
4. Ligandstabilisierte (funktionalisierte) homoatomare Cluster	3721
5. Heteroatomare und intermetalloide Cluster	3725
6. NMR-Spektroskopie	3733
7. Theoretische Untersuchungen	3735
8. Von Zintl-Ionen zu neuen Materialien – Perspektiven für die Materialwissenschaften	3740
9. Zusammenfassung und Ausblick	3741

[*] Dr. S. Scharfe, Dr. F. Kraus, S. Stegmaier, Dr. A. Schier, Prof. Dr. T. F. Fässler
Department Chemie, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching/München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13186
E-Mail: thomas.faessler@lrz.tum.de

14. und 15. Gruppe werden lösliche molekulare Zintl-Polyanionen gebildet. Diese homoatomaren Cluster sind nicht nur aufgrund ihrer Ästhetik faszinierend, sondern auch wegen ihres enormen Synthesepotenzials. Aufgrund ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten können sie als Vorstufen für die Synthese nanostrukturierter Materialien oder großer intermetalloider Cluster dienen. Im Unterschied zu den Trielement-Clustern sind Zintl-Anionen ligandfrei; jüngste Forschungsergebnisse zeigen allerdings, dass eine Funktionalisierung möglich ist, was es nun erlaubt, die Gebiete der Zintl-Ionen und der ligandstabilisierten Hauptgruppenelement-Cluster zusammenzuführen.

Auf dem Gebiet der homoatomaren Hauptgruppenelement-Cluster ist eine Reihe von Übersichten erschienen,^[7–11] und in zwei jüngst veröffentlichten Berichten wird die Chemie von Zintl-Ionen der Elemente der 14. Gruppe zusammengefasst.^[12,13] Die Fortschritte auf dem Gebiet der

Polyanionen, insbesondere der Elemente der 14. und der 15. Gruppe, wecken jedoch das Bedürfnis, die Gemeinsamkeiten herauszuarbeiten und mit einem fortschrittlichen Materialdesign in Zusammenhang zu bringen.

2. Zintl-Ionen: eine kurze Übersicht

Die Untersuchung der Chemie von Polyanionen der Elemente der 14. und 15. Gruppe wurde durch eine Beobachtung von M. Joannis im Jahr 1891 eingeleitet, die er in *Comptes Rendus* beschrieb: „*Le sodammonium et le potassammonium sont decomposes par divers métaux, en particulier par le mercure, le plomb et l'antimoine. (...) Lorsque l'on met une baguette de plomb pur en excès, en présence du sodammonium, on constate que la liqueur mordorée ne prend pas à venir bleue au contact du plomb, puis verte.*“^[14] Die Vorstellung von hochgeladenen Elementpartikeln, also von „Polyanionen“, wurde später durch die Arbeiten von Peck, Smyth, Kraus und Zintl über die Reaktionen von Alkalimetallen mit p-Block-Elementen in flüssigem Ammoniak erhärtet.^[15–19] Joannis berichtete erstmals von grünen und weinroten Lösungen, die bei der Reaktion von Na mit Pb bzw. Sb in flüssigem Ammoniak entstehen und, wie sich später herausstellte, $[\text{Pb}_9]^{4-}$ - bzw. $[\text{Sb}_7]^{3-}$ -Anionen enthalten. Zintl erkannte, dass das Lösen von binären intermetallischen Phasen wie Na_4Pb_9 ^[20] in flüssigem Ammoniak zu den gleichen Lösungen führt. Dabei stellte er eine enge Verwandtschaft von löslichen Polyanionen und salzartigen intermetallischen Phasen fest. Die Existenz von Tetrel- und Pentelelement-Polyanionen



Thomas F. Fässler studierte Chemie und Mathematik an der Universität Konstanz. Nach seiner Promotion auf dem Gebiet der Übergangsmetallcluster an der Universität Heidelberg (Prof. Dr. G. Huttner) und einem Forschungsaufenthalt mit theoretischen Arbeiten an der University of Chicago habilitierte er sich an der ETH Zürich über Zintl-Phasen, Zintl-Ionen und Fulleride. Von 2000–2003 war er als Ordinarius am Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt tätig, seit 2003 forscht er an der Technischen Universität München auf den Gebieten Festkörper-/Materialchemie, Hauptgruppenelement-Cluster, Fullerene und Theorie.



Sandra Scharfe studierte Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin (1996–1998) und an der Technischen Universität München (1998–2001). An der TU München fertigte sie ihre Doktorarbeit über die Chemie von Zintl-Anionen in Lösung am Lehrstuhl von Prof. T. F. Fässler an (2006–2010).



Florian Kraus studierte Chemie an den Universitäten Regensburg und San Diego (1998–2003) und promovierte 2005 bei Prof. Dr. N. Korber (Regensburg) und Prof. Dr. B. Albert (Hamburg) über die Reaktionen von Polyphosphiden und Hydrocloso-boraten in flüssigem Ammoniak. Während des Studiums und der Promotionszeit wurde er durch die Studienstiftung des Deutschen Volkes und den Fonds der chemischen Industrie gefördert. Seit 2006 ist er Liebig-Stipendiat an der TU München und habilitiert dort im Umfeld von Prof. Dr. T. F. Fässler.

Neben der Fluorchemie ist die Chemie des Urans und Berylliums sein bevorzugtes Arbeitsgebiet.



Saskia Stegmaier studierte Chemie an der Technischen Universität München (2001–2007) und an der University of Oxford (2003–2004). An der TU München fertigte sie ihre Diplomarbeit bei Prof. Dr. T. F. Fässler über theoretische und experimentelle Untersuchungen zu Ge_9 -Polyanionen an und erhielt 2007 den Jürgen-Manchot-Studienpreis. Seit 2007 ist sie Doktorandin im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. F. Fässler. Als Stipendiatin der Studienstiftung des deutschen Volkes beschäftigt sie sich mit der Synthese und Charakterisierung ternärer Zintl-Phasen sowie mit quantenchemischen Berechnungen zu intermetalloiden Clusteranionen.



Annette Schier studierte Chemie an der Technischen Universität München (1974–1980) und fertigte dort auch ihre Diplom- und Doktorarbeit bei Prof. Dr. H. Schmidbaur an. Forschungsaufenthalte brachten sie an die Australian National University at Canberra (1984–1985) und als Gastprofessorin an die Chalmers University of Technology in Göteborg, Schweden (2004). Sie ist in die Chemieausbildung an der TUM eingebunden und war maßgeblich an der Organisation von nationalen und internationalen Tagungen beteiligt.

wurde schließlich durch die Kristallstrukturbestimmungen von $[\text{Sn}_9]^{4-}$ [21–23] und $[\text{Sb}_7]^{3-}$ [24] bewiesen und hat seither zu einem schnell wachsenden Forschungsgebiet geführt.^[7,8] Der Wechsel des Lösungsmittels für die binären Phasen A_4E_9 und A_3Pn_7 (A = Alkalimetall, E = Tetrelement, Pn = Pnikogenelement) von Ammoniak zu Ethylendiamin^[16,25] und – viele Jahre später – zu Dimethylformamid^[26] ermöglichte einen großen Schritt vorwärts in Richtung Isolierung und Kristallisation von Verbindungen mit Zintl-Anionen. Um aus Lösungen von Zintl-Ionen kristallines Material hoher Qualität zu erhalten, setzte Corbett^[24] diesen Lösungen [2.2.2]Krypt^[27] als Komplexbildner für Alkalimetallionen zu. Bis zum erfolgreichen Ersatz von [2.2.2]Krypt durch vergleichsweise billige Kronenether wie [18]Krone-6^[28] und deren Derivate dauerte es wiederum viele Jahre, als eine Schmelze von [18]Krone-6 bei 40 °C als Reaktionsmedium für die Umsetzung der Elemente K/Sn oder K/Pb eingesetzt wurde.^[29] Später stellte sich heraus, dass verschiedene vollständig oder teilweise komplexierte Kationen zu unterschiedlichen Produkten führen, was bedeutet, dass diese die Reaktivität von Zintl-Ionen in Lösung beeinflussen können.

Diskrete Cluster^[270] und – nach einem formalen Elektronentransfer – Polyanionen der Elemente der Gruppen 14 und 15 treten auch in binären oder ternären Festkörpern auf. Die kleinsten polyedrischen Cluster aus Tetrelementen sind die tetraedrischen Ionen $[\text{E}_4]^{4-}$, die für E = Pb bereits 1953 in der Legierung NaPb beobachtet wurden.^[30] Erst kürzlich haben Korber et al. gezeigt, dass dieser Cluster in einer Ammoniaklösung von Rb_4Pb_4 (binäre Phase RbPb) erhalten bleibt.^[31] Im allgemeinen sind derartige 1:1-Phasen nicht löslich, aber die größeren neunatomigen Cluster $[\text{E}_9]^{4-}$ der Elemente der 14. Gruppe können leicht durch Lösen der Phasen A_4E_9 gewonnen werden, welche allerdings für E = Si nicht verfügbar sind. Nachdem gezeigt werden konnte, dass die binäre Phase Cs_4Ge_9 ^[32] den neunatomigen Cluster $[\text{Ge}_9]^{4-}$ enthält, war auch der Zugang zu den neunatomigen Clustern der schwereren Tetrelemente Sn und Pb aus den entsprechenden Legierungen nachvollziehbar. Weiter konnte gezeigt werden, dass intermetallische Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_{12}\text{E}_{17}$ die beiden Polyanionen $[\text{E}_4]^{4-}$ und $[\text{E}_9]^{4-}$ im Verhältnis 2:1 enthalten (A = Na, K, Rb, Cs; E = Si, Ge, Sn), aus denen die löslichen Cluster $[\text{Si}_4]^{4-}$ und $[\text{Si}_9]^{4-}$ durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak extrahiert werden können.^[33–35] Zintl-Ionen von Sn und Pb sind zudem auf elektrochemischem Weg herstellbar, wobei das entsprechende Element als Kathodenmaterial eingesetzt wird.^[16,36,37]

Polypniktide wurden auf verschiedenen Wegen hergestellt. Reaktionen der Pnikogene (Pn) in ihren unterschiedlichen Modifikationen mit gelösten oder dispergierten Erdalkalimetallen^[38] sind dabei genauso weit verbreitet wie die Verwendung von kongruenten Lösungen der Phasen M_3Pn_7 (M = Li–Cs; Pn = P, As; M = Cs; Pn = Sb) oder M_3Pn_{11} (M = Na–Cs; Pn = P, As),^[39] in denen die Polyanionen bereits vorgeformt vorliegen, oder von inkongruenten Lösungen. Phasen der Zusammensetzung M_4Pn_6 (M = K–Cs; Pn = P; M = Rb, Cs; Pn = As) lösen sich in flüssigem Ammoniak unter Bildung von $[\text{Pn}_4]^{2-}$, $[\text{Pn}_5]^{-}$, $[\text{Pn}_7]^{3-}$ und $[\text{Pn}_{11}]^{3-}$ sowie anderen Polypniktiden.^[40–42] In anderen Fällen kamen gasförmige und manchmal hoch instabile Wasserstoffverbin-

dungen der Pnikogene wie PnH_3 (Pn = P, As, Sb) oder P_2H_4 als Ausgangsverbindungen zum Einsatz.^[43–48]

Haushalter und Mitarbeiter lieferten die ersten Kristallstrukturen von Verbindungen mit $[\text{E}_9]^{4-}$ - und $[\text{Pn}_7]^{3-}$ -Clustern in Form von $[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$ ^[49] bzw. $[(\eta^4\text{-As}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3-}$,^[50] in denen die Cluster als Liganden für d-Block-Elemente auftreten. Das kettenförmige Polymer $^1\{\text{HgGe}_9\}^{2-}$ ^[51] war das erste nur aus (Halb)Metallen bestehende ligandfreie Polyanion, das an ein d-Block-Metall gebunden ist, und eröffnete das Gebiet der intermetalloiden Cluster. Das „binäre“ Polyanion entstand bei der Reaktion des Zintl-Anions $[\text{Ge}_9]^{4-}$ mit elementarem Quecksilber. Kurz danach wurden die endohedralen bimetallischen Cluster $[\text{As}@_{12}\text{As}_{20}]^{3-}$ ^[52] und $[\text{Pt}@_{12}\text{Pb}_{12}]^{2-}$ bekannt.^[53] In Anlehnung an den von Schnöckel eingeführten Begriff der „metalloiden Cluster“^[5] wurde die Bezeichnung „intermetalloide Cluster“ für Clusterverbindungen mit mindestens zwei verschiedenen (halb)metallischen Elementen in niedrigen Oxidationsstufen eingeführt, die sogar topologisch ähnliche Struktur motive wie die verwandten intermetallischen Verbindungen aufweisen können.^[54]

3. Homoatomare Cluster

3.1. Homoatomare Cluster der Elemente der 14. Gruppe

Eine Zusammenstellung aller bisher strukturell charakterisierten polyedrischen Cluster der Tetrelemente $[\text{E}_4]^{4-}$, $[\text{E}_5]^{2-}$, $[\text{E}_9]^{n-}$ und $[\text{E}_{10}]^{2-}$ befindet sich in den Tabellen 1 und 6

Tabelle 1: Strukturell charakterisierte, aus Lösungen isolierte homoatomare Tetrelement-Cluster.

E	$[\text{E}_4]^{4-}$	$[\text{E}_5]^{2-}$	$[\text{E}_9]^{2-}$	$[\text{E}_9]^{3-}$	$[\text{E}_9]^{4-}$	$[\text{E}_{10}]^{2-}$
Si	– ^[a]	[60]	[61]	[60]	[62]	–
Ge	– ^[b]	[63, 64]	[65]	[66–68]	[65, 69–72]	[73]
Sn	[31]	[74]	–	[67, 75–78]	[22, 23, 29, 79–84]	–
Pb	[31]	[74, 85]	–	[67, 76, 86]	[80, 86–88]	[89]

[a] Bekannt nur als (Mes-Cu)-Addukt in $[(\text{Mes-Cu})_2\text{Si}_4]^{4-}$.^[35] [b] Nur im Festkörper beobachtet.

(siehe Anhang), und ihre Strukturen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die polyedrischen Strukturen dieser $[\text{E}_x]^{n-}$ -Cluster lassen sich am besten als delokalisierte, elektronen-defizitäre Systeme beschreiben, mit Clusterbindungen analog denen der Borane. Werden die radialen B–H-Bindungen formal durch ein freies Elektronenpaar an jeder Clusterecke ersetzt, können zu ihrer Beschreibung die Wadeschen Regeln^[55–57] herangezogen werden. Jedes Element der 14. Gruppe steuert demnach zwei seiner Valenzelektronen zur Gerüstbindung bei. Entsprechend besitzen die tetraedrischen $[\text{E}_4]^{4-}$ -Einheiten $2n+4=12$ Gerüstelektronen und bilden gemäß den Wadeschen Regeln einen *nido*-Cluster,^[8] der sich

[*] Nach den Wadeschen Regeln ist ein Tetraeder ein *nido*-Cluster, der sich von einer um eine Ecke reduzierten, trigonalen Bipyramide ableitet.

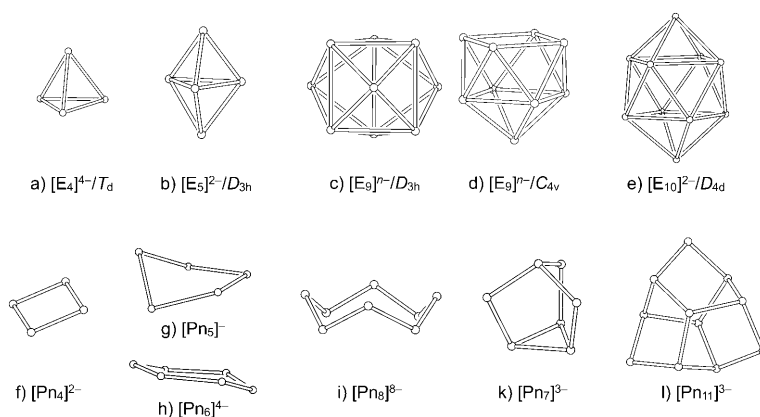


Abbildung 1. Strukturen von bekannten homoatomaren Tetrel- und Pentelement-Clustern.

von dem trigonal-pyramidalen *closo*-Käfig der $[E_5]^{2-}$ -Cluster mit ebenfalls 12 Gerüstelektronen ($2n+2$) ableitet. Die chemische Bindung in den $[E_4]^{4-}$ -Tetraedern kann zudem über die $(8-N)$ -Regel erklärt werden, wonach jedes einfach negativ geladene Tetrelelement-Atom drei Bindungen bildet und ein P_4 -analoger tetraedrischer Cluster resultiert. Ein neunatomiger Cluster $[E_9]^n$ kann dann ein *closo*-Deltaeder bilden, wenn $2n+2=20$ Gerüstelektronen für die Clusterbindungen zur Verfügung stehen. Folglich ist für Cluster des Typs $[E_9]^{2-}$ mit zweifach negativer Ladung ein *closo*-Cluster in Form eines dreifach überdachten trigonalen Prismas (Punktgruppe D_{3h}) zu erwarten (Abbildung 1 c, und **I** in Abbildung 2 a). $[E_9]^{4-}$ -Cluster weisen die für Cluster des *nido*-Typs erforderlichen $2n+4=22$ Gerüstelektronen auf und bilden daher C_{4v} -symmetrische, einfach überdachte quadratische Antiprismen (Abbildung 1 d und **V** in Abbildung 2 e).

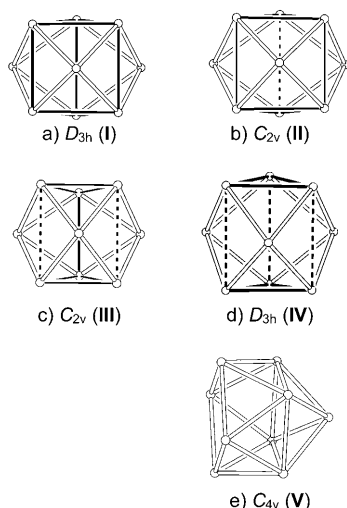


Abbildung 2. Strukturbeziehungen zwischen neunatomigen Clustern. a) D_{3h} -symmetrisches, dreifach überdachtes trigonales Prisma; b) C_{2v} -Verzerrung mit einer langen (gestrichelte Linie) und zwei kürzeren Prismenhöhen; c) C_{2v} -Verzerrung mit zwei langen (gestrichelte Linien) und einer kürzeren Prismenhöhe; d) trigonales Prisma mit drei langen Höhen und D_{3h} -Symmetrie; e) die Verlängerung einer Höhe und Relaxation aller anderen Atome führt zum C_{4v} -symmetrischen, einfach überdachten quadratischen Antiprisma.

Cluster des Typs $[E_9]^{3-}$ haben 21 Elektronen für die Gerüstbindungen und können daher nicht mit den Wadeschen Regeln beschrieben werden. Ihre Struktur sollte zwischen den Strukturtypen **I** und **V** liegen. Das HOMO der C_{4v} -symmetrischen $[E_9]^{4-}$ -Cluster ist entartet, weshalb die Entfernung eines Elektrons zu einer Jahn-Teller-Verzerrung des Clustergerüsts führt. Umgekehrt ist das LUMO der D_{3h} -symmetrischen $[E_9]^{2-}$ -Cluster σ -antibindend entlang der Prismenhöhe, und wenn es zum SOMO von $[E_9]^{3-}$ wird, resultiert ein verzerrtes, dreifach überdachtes trigonales Prisma mit entweder einer (**II**, Abbildung 2 b) oder zwei (**III**, Abbildung 2 c) verlängerten Höhen. Wenn beide Prismenhöhen gleichermaßen verlängert sind, bleibt die D_{3h} -Symmetrie erhalten (**IV**, Abbildung 2 d). Weil in den Festkörperstrukturen von

$[E_9]^n$ recht häufig Abweichungen von den idealisierten Strukturen **I** und **IV** auftreten, ist eine Zuordnung der Ladung der Käfige auf der Basis der kristallographisch bestimmten statischen Struktur nicht zuverlässig möglich.^[58] ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Experimente belegen eine sehr niedrige Energiebarriere für intramolekulare Austauschprozesse in Lösung (siehe Abschnitt 6).^[59]

Die kleinsten Cluster $[E_4]^{4-}$ aller schwereren Tetrelelemente ($E = \text{Si-Pb}$) können über Festkörperreaktionen der Elemente mit äquimolaren Mengen eines Alkalimetalls A ($A = \text{Na-Cs}$) bei höheren Temperaturen erhalten werden (Tabelle 1). Im Fall von Blei kann aus einer Lösung von RbPb in flüssigem Ammoniak das Ammoniakat $\text{Rb}_4\text{Pb}_4(\text{NH}_3)_2$ isoliert werden.^[31] Die isotypen Verbindungen $\text{A}_4\text{Sn}_4(\text{NH}_3)_2$ sind für $A = \text{Rb}$ und Cs über die Reaktion der Alkalimetalle mit Sn bzw. $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in flüssigem Ammoniak zugänglich.^[31] Die Koordinationssphären der tetraedrischen Anionen der Ammoniakate zeigen erstaunliche Ähnlichkeiten zu denen der entsprechenden intermetallischen 1:1-Phasen, und in allen Verbindungen liegen zahlreiche starke Anion-Kation-Wechselwirkungen vor.

Anionen des Typs $[E_5]^{2-}$ werden in gewöhnlichen Festkörperreaktionen nicht gebildet, und es gibt nur einen Bericht über einen fünfatomigen Cluster im Festkörper. In der binären Phase $\text{K}_{70}\text{Sn}_{103}$ liegen entsprechend $(\text{K}^+)_{70}([\text{Sn}_4]^{4-})_{11}([\text{Sn}_5]^{2-})_6$ vier-, fünf- und neunatomige Clusteranionen nebeneinander vor.^[90] Experimente zur Synthese von D_{3h} -symmetrischen, fünfatomigen Clustern in Lösung ähneln denen zur Herstellung der neunatomigen Cluster über Lösungen von binären Phasen. Silicium-Cluster $[\text{Si}_5]^{2-}$ können durch Extraktion von binärem $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$ mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von $[\text{2.2.2}]\text{Krypt}$ und anschließende Zugabe von Triphenylphosphan erhalten werden.^[60] Kristalline Verbindungen mit den Anionen $[\text{Ge}_5]^{2-}$, $[\text{Sn}_5]^{2-}$ und $[\text{Pb}_5]^{2-}$ wurden aus Lösungen von A-E-Legierungen verschiedener Zusammensetzung in Ethylendiamin und flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von überschüssigen Mengen an $[\text{2.2.2}]\text{Krypt}$ isoliert.^[63, 64, 74]

Homoatomare ligandfreie Tetrelelement-Cluster mit sechs, sieben, acht oder mehr als zehn Ecken wurden in Lösung bisher nicht nachgewiesen. Größere Cluster $[E_n]^-$ und $[\text{AE}_n]^-$ wurden in der Gasphase detektiert und als $\text{A}^+[\text{E}_9]^{2-}$

Anionen vom Zintl-Typ interpretiert.^[91] Einige $[E_n]^{m-}$ -Anionen wurden in Form von Hauptgruppenelement- oder Übergangsmetall-funktionalisierten Spezies strukturell charakterisiert und lassen sich in einigen Fällen mit dem Zintl-Konzept beschreiben (siehe Abschnitt 5.2).

Neunatomige Cluster wurden hauptsächlich in den intermetallischen Phasen A_4E_9 ($A = Na, K, Rb, Cs$; $E = Ge, Sn, Pb$) gefunden.^[32,34,92–95] Extraktion dieser Verbindungen mit flüssigem Ammoniak, Ethylendiamin (en) oder Dimethylformamid (dmf) ist die gängigste Methode zur Herstellung von hochkonzentrierten und intensiv farbigen Lösungen der neunatomigen Cluster. Das kristalline Material der binären Phasen zeigt jedoch häufig Verzwillingung und enthält fehlgeordnete und verzerrte E_9 -Cluster.^[93] In Übereinstimmung mit einer Beschreibung in Form delokalisierten Bindungen liegen die E-E-Abstände in den E_9 -Gerüsten in den Bereichen 2.4–2.7 Å, 2.5–2.9 Å, 2.9–3.3 Å bzw. 3.0–3.5 Å für $E = Si, Ge, Sn$ bzw. Pb und sind damit deutlich länger als die entsprechenden E-E-Einfachbindungen: 2.353 Å (α -Si), 2.445 Å (α -Ge), 2.810 Å (α -Sn) und 2.88 Å (doppelter Valenzradius von Pb).^[96] Im Fall von $E = Sn$ und Pb liegen die Abstände im Bereich der Abstände im Metall: 3.016 und 3.175 Å (β -Sn) und 3.49 Å (Pb).^[96] In den beiden Strukturtypen **I** und **V** (Abbildung 2) treten die längsten E-E-Kontakte zwischen Atomen mit fünf nächsten Nachbarn auf, d.h., für ein dreifach überdachtes trigonales Prisma werden drei und für ein einfach überdachtes quadratisches Antiprisma vier lange Bindungen erwartet.

Die Strukturbestimmungen der $[E_9]^{4-}$ -Cluster in Alkalimetallkryptand- oder Alkalimetallkronenether-Salzen erfolgten im Wesentlichen an Produkten, die aus Ethylendiamin-Lösungen der binären Phasen A_4E_9 mit $E = Ge, Sn$ und Pb erhalten wurden. Kürzlich wurden außerdem die beiden ersten Strukturen von $[Si_9]^{4-}$ -Salzen vorgestellt, die aus einer Lösung von $A_{12}Si_{17}$ in flüssigem Ammoniak isoliert wurden.^[35,62] Die vierfach negativ geladenen Polyanionen $[E_9]^{4-}$ liegen selten als vollständig isolierte Einheiten vor, sondern bilden über Clusterecken, -kanten und/oder -dreiecksflächen Kontakte zu den umgebenden Alkalimetall-Kationen aus, aber auch die η^4 -Koordination der offenen quadratischen Fläche eines *nido*-Clusters wurde beobachtet (Abbildung 3). In diesen Fällen sind die A^+ -Ionen entweder von nur teilweise komplexierenden Kronenethern umgeben, oder die Salze enthalten vollständig unkomplexierte Kationen.

Die $[E_9]^{4-}$ -Anionen in $[K([18]Krone-6)]_4E_9$ sind an zwei ($E = Sn$)^[29] bzw. drei ($E = Pb$)^[87] $[K([18]Krone-6)]^+$ -Einheiten koordiniert, wobei diskrete Einheiten der Zusammen-

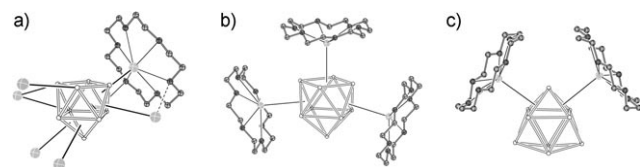


Abbildung 3. Wechsel in der Anzahl der A- E_9 -Kontakte. a) $[Rb([18]Krone-6)]Rb_3Si_3(NH_3)_4$ mit sieben Kontakten,^[62] b) $[K([18]Krone-6)]_4[Pb_9]^{4-}$ mit drei Kontakten zu C_{4v} -symmetrischem $[Pb_9]^{4-}$ und c) $[K([18]Krone-6)]_3[Sn_9]^{4-}$ mit zwei Kontakten zu C_{2v} -symmetrischem $[Sn_9]^{4-}$.^[29]

setzung $[K_2Sn_9]^{2-}$ bzw. $[K_3Pb_9]^-$ resultieren. Aufgrund ihrer zweifelsfrei ermittelten vierfach negativen Ladung haben beide Zintl-Ionen 22 Gerüstelektronen, und der $[Pb_9]^{4-}$ -Cluster in $[K([18]Krone-6)]_4Pb_9$ ist nahezu perfekt C_{4v} -symmetrisch (Abbildung 3b), wohingegen der $[Sn_9]^{4-}$ -Cluster eher D_{3h} -Symmetrie hat (Abbildung 3c), was die strukturelle Flexibilität der E_9 -Cluster aufzeigt.

Darüber hinaus führen weitere Alkalimetall-Cluster-Kontakte zu intermetallischen Strukturmotiven. Mit steigendem Gehalt an Lösungsmittel- und Komplexbildnermolekülen in den Kristallen nimmt die Anzahl der A- E_9 -Kontakte naturgemäß ab, und das für die Festkörper typische dreidimensionale Netzwerk wird, wie in Abbildung 4 dargestellt, in Schichten und Ketten aufgebrochen. $[E_9]^{4-}$ -Cluster ohne Kontakte zu Alkalimetallatomen liegen nur in den Verbindungen $[Na([2.2.2]Krypt)]_4Sn_9$ ^[22] und $[Li(NH_3)_4]_4E_9(NH_3)$ ^[80] mit $E = Sn$ und Pb vor, in denen die Koordinationssphäre aller Alkalimetallionen durch $[2.2.2]Krypt$ bzw. Ammoniakmoleküle gesättigt ist.

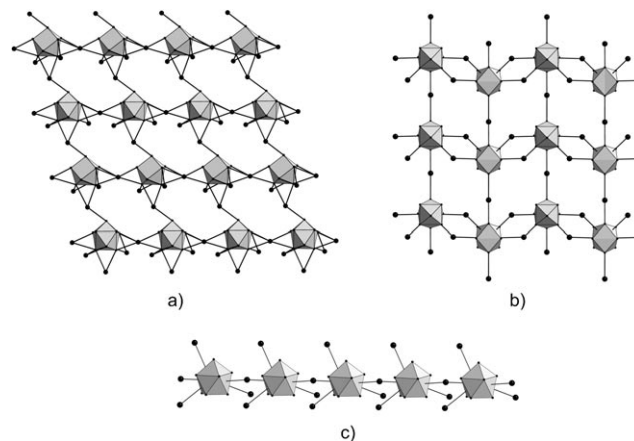


Abbildung 4. Beispiele für Strukturen mit ein- und zweidimensionalen intermetallischen Strukturmotiven: a) 2D-Schicht $\{2[K_4Sn_9]\}$ in $[K([18]Krone-6)]_2K_2Sn_9(en)_{1.5}$,^[82] b) 2D-Schicht $\{2[K_3Ge_9]\}$ in $[K([2.2.2]Krypt)]K_3Ge_9(en)_2$ ^[70] und c) Kette $\{1[K_4Sn_9]\}$ in $[K([18]Krone-6)]_3KE_9$.^[29]

Ungeladene intermetallische Ketten $\{1[K_4Sn_9]\}$ liegen in $[K([18]Krone-6)]_3KSn_9$ vor, wobei jeder Sn_9 -Käfig mit fünf Kaliumionen wechselwirkt (Abbildung 4c).^[29] Die Ketten sind durch $[18]Krone-6$ -Moleküle voneinander getrennt. In $[K([2.2.2]Krypt)]_3KE_9$ ($E = Sn, Pb$) sind die E_9 -Cluster über ein Kaliumion unter Bildung von anionischen $\{1[K(E_9)]^-\}$ -Ketten, miteinander verbunden, welche durch $[K([2.2.2]Krypt)]^+$ -Gegenionen voneinander getrennt sind.^[79,86] Zweidimensionale Unterstrukturen $\{2[A_4E_9]\}$ ($A = K, Rb$; $E = Sn, Pb$) mit sechs A- E_9 -Kontakten, die durch $[18]Krone-6$ -Moleküle voneinander getrennt sind, werden in den isotypen Verbindungen $[K([18]Krone-6)]_2K_2E_9(en)_{1.5}$ ($E = Sn, Pb$)^[82,88] und $[Rb([18]Krone-6)]_2Rb_2Sn_9(en)_{1.5}$ gefunden (Abbildung 4a).^[81] In $[K([2.2.2]Krypt)]K_3Ge_9(en)_2$ (Abbildung 4b)^[70] und $[K([2.2.2]Krypt)]_2Cs_2[Sn_9](en)_2$ ^[83] befinden sich durch nicht-koordinierende $[K([2.2.2]Krypt)]^+$ -Einheiten isolierte $\{2[(K_3Ge_9)]^-\}$ - bzw. $\{2[(KCs_2Sn_9)]^-\}$ -Schichten.^[97] In $[K([2.2.2]Krypt)]Cs_7[Sn_9]_2(en)_3$ ^[84] wurden intermetallische

$\{\infty[(\text{Cs}_7\text{Sn}_9\text{Sn}_9)^-]\}$ -Doppelschichten gefunden, und in $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Rb}_3\text{Si}_9(\text{NH}_3)_4$ liegen $\{\infty[(\text{Rb}_4\text{Si}_9)_2]\}$ -Schichten vor, in denen jedes nahezu ideal C_{4v} -symmetrische $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Anion mit sieben Rb-Atomen wechselwirkt (Abbildung 3 a).^[62]

Aus Ethylendiamin- (E = Ge und Sn) oder Ammoniaklösungen (E = Si und Ge) können reine Solvate der binären Phasen A_4E_9 erhalten werden. Die Koordinationssphären der E_9 -Cluster in den dreidimensionalen Netzwerken der end-Solvate $\text{Na}_4\text{Sn}_9(\text{en})_7$,^[22] $\text{Rb}_4\text{Ge}_9(\text{en})$ ^[69] und $\text{Cs}_4\text{Ge}_9(\text{en})$ ^[69] sowie der Ammoniate $\text{K}_4\text{Ge}_9(\text{NH}_3)_9$, $\text{Rb}_4\text{Ge}_9(\text{NH}_3)$ ^[71] und $\text{Rb}_4\text{Si}_9(\text{NH}_3)_{4.75}$ ^[62] ähneln denen, die in den entsprechenden binären Phasen A_4E_9 bzw. $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$ gefunden werden.

Das einzige Beispiel eines neunatomigen Clusters der Elemente der 14. Gruppe mit einer eindeutigen Ladung von -2 wurde in einer Reaktion zwischen $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ und Ph_3GeCl in flüssigem Ammoniak erhalten. Das Produkt der Zusammensetzung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Si}_9(\text{py})$ kristallisierte aus Pyridin in Anwesenheit von [18]Krone-6, und der darin enthaltenen $[\text{Si}_9]^{2-}$ -Cluster wechselwirkt mit zwei Kaliumionen über zwei Dreiecksflächen. Trotz seiner $2n+2=20$ Gerüstelektronen weicht der Cluster erheblich von der erwarteten D_{3h} -Symmetrie ab und lässt sich am besten als verzerrtes, dreifach überdachtes trigonales Prisma mit einer verlängerten Höhe beschreiben (Strukturtyp II, Abbildung 2 b).

Neunatomige Cluster mit dreifach negativer Ladung, $[\text{E}_9]^{3-}$, (E = Si, Ge, Sn und Pb) wurden ausschließlich als $[\text{A}^+([2.2.2]\text{Krypt})]\text{-Salze erhalten.}^{[60,66-68,75,76,78,86,98]}$ Da diese paramagnetischen Cluster in Abwesenheit eines Oxidationsmittels entstehen, wird davon ausgegangen, dass solvatisierte Elektronen und die Reduktion von Ethylendiamin unter Bildung von H_2 bei diesem ungewöhnlichen Oxidationsvorgang eine Rolle spielen. Im Kristall haben alle $[\text{E}_9]^{3-}$ -Einheiten die Gestalt eines verzerrten, annähernd C_{2v} -symmetrischen, dreifach überdachten Prismas (Strukturtyp II, Abbildung 2 b), aber der $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Cluster ist nahezu perfekt D_{3h} -symmetrisch (Strukturtyp IV, Abbildung 2 d).

Die $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Salze aller paramagnetischen $[\text{E}_9]^{3-}$ -Einheiten enthalten entweder ein oder zwei symmetrieunabhängige E_9 -Cluster pro asymmetrischer Einheit sowie unterschiedliche Mengen an Lösungsmittelmolekülen. ESR-Messungen an pulverförmigen Proben der Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\text{E}_9\text{E}_9(\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$ (E = Ge, Sn, Pb, Abbildung 5 a), die alle jeweils eine reguläre und eine fehlgeordnete $[\text{E}_9]^{3-}$ -Einheit in der asymmetrischen Einheit aufweisen, zeigen eine von Ge nach Pb zunehmende Linienbreite auf. Der Curie-Weiss-Paramagnetismus ergibt nur für die Hälfte der Cluster ein ungepaartes Elektron (Abbildung 5 b). Daher wurde dem regulären Cluster eine ungerade Elektronenzahl und damit eine dreifach negative Ladung zugewiesen, während der fehlgeordnete Cluster als Superposition der diamagnetischen Cluster $[\text{E}_9]^{2-}$ und $[\text{E}_9]^{4-}$ interpretiert wurde.^[68,98] Angesichts dieser Ergebnisse erscheint eine auf strukturelle Argumente aufbauende Ladungszuweisung in der gemischtvalenten Verbindung $[\text{K}^+([2.2.2]\text{Krypt})]_6[\text{Ge}_9]^{2-}[\text{Ge}_9]^{4-}(\text{en})_{2.5}$ mit einem $[\text{Ge}_9]^{2-}$ -Cluster fragwürdig.^[65] Wir haben allerdings wiederholt braune, im trigonalen Kristallsystem kristallisierende Proben erhalten,^[*] die stark fehlgeordnete Ge_9 -Cluster enthielten, neben zwei $[\text{K}$ -

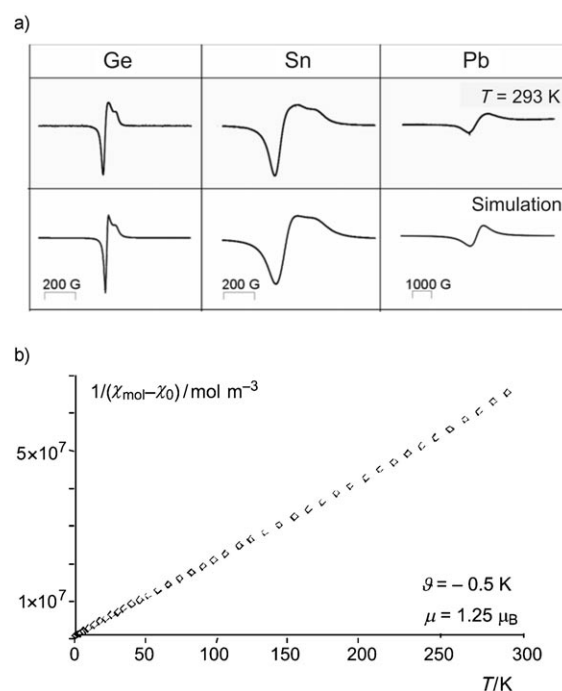


Abbildung 5. a) ESR-Spektren von pulverförmigen Proben der $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Salze mit paramagnetischem $[\text{E}_9]^{3-}$. Die Spektren wurden unter Verwendung von zwei bis drei g -Tensoren simuliert.^[98] b) Magnetische Suszeptibilität von $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\text{E}_9\text{E}_9(\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$ (E = Sn) als Funktion der Temperatur mit Curie-Weiss-Verhalten.^[98]

$([2.2.2]\text{Krypt})^+$ -Gegenionen zum Ladungsausgleich.^[98] Die Kristallstruktur einer anderen, allerdings violetten Verbindung mit ähnlichen Zellparametern enthält stark fehlgeordnete $[\text{Ge}_{10}]^{2-}$ -Anionen.^[73]

Ein gut geordneter zehnatomiger $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$ -*closio*-Cluster, der als $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Salz aus einer Ethylendiaminlösung von K_2Pb_9 in Gegenwart von $\text{Ph}_3\text{PAu}^+\text{Cl}^-$ und Kryptand erhalten wurde und in Übereinstimmung mit den Wadeschen Regeln die Form eines zweifach überdachten quadratischen Antiprismas aufweist, ist der bisher größte isolierte leere Cluster eines Tetrelements.^[89] Erst kürzlich gelang die Charakterisierung eines $[\text{Ge}_{10}]^{2-}$ -Clusters, der in $[\text{Ge}_{10}\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ als σ -Donor-Ligand an ein $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^-$ -Fragment gebunden ist.^[386] Obwohl Stanna- und Plumbasphären, $[\text{Sn}_{12}]^{2-}$ ^[99] und $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$, aufgrund der Ergebnisse von Gasphasenexperimenten und theoretischen Untersuchungen bemerkenswert stabil sein sollten, ist eine Isolierung dieser Polyanionen im festen Zustand bisher nicht gelungen.^[100]

3.2. Homoatomare Cluster der Elemente der 15. Gruppe

Im Unterschied zu den homoatomaren E_n -Clustern sind deltaedrische Pn_n -Strukturen auf P_4 , As_4 und die kationischen Vertreter $[\text{Bi}_5]^{3+}$, $[\text{Bi}_8]^{2+}$ und $[\text{Bi}_9]^{5+}$ beschränkt (Tabelle 2). Die Bismutate wurden entweder über Salzschnmelzen oder in supersauren Systemen erhalten. In Kristallen treten generell

[*] Zellparameter bei 293 K: $a = b = 11.960 \text{ \AA}$, $c = 22.364 \text{ \AA}$, Raumgruppe $P\bar{3}c1$.

Tabelle 2: Molekulare homoatomare Zintl-Ionen der Elemente der 15. Gruppe, erhalten aus Lösungen und charakterisiert über Einkristallröntgenbeugung.

Pn	[Pn ₂] ²⁻	[Pn ₄] ²⁻	[Pn ₅] ⁵⁻	[Pn ₆] ⁴⁻	[Pn ₇] ³⁻	[Pn ₈] ⁸⁻	[Pn ₁₁] ³⁻	[Pn ₁₄] ⁴⁻	[Pn ₂₁] ³⁻	[Pn ₂₂] ⁴⁻	[Pn ₂₆] ⁴⁻
P	–	[42, 48, 106]	–	–	[42, 111–116]	–	[113, 117–121]	[122, 123]	[124]	[125]	[126]
As	–	[106, 127, 128]	–	[41]	[129–132]	–	[133, 134]	[122]	–	[135]	–
Sb	–	[107]	[110]	–	[107]	[136]	[135, 137]	–	–	–	–
Bi	[103, 104, 137]	[108, 109]	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Anionen wie [AlCl₄]⁻, [AsF₆]⁻ und [HfCl₆]²⁻ als Gegenionen auf.^[7,57,101,102] Nach den Wadeschen Regeln besitzen diese Cluster 2 × 4 + 4 (Pn₄), 2 × 5 + 2 ([Bi₅]³⁺), 2 × 8 + 6 ([Bi₈]²⁺) und 2 × 9 + 4 ([Bi₉]⁵⁺) Gerüstelektronen, und es werden entsprechend *closo*-T_d-, *nido*-D_{3h}-, *arachno*-D_{4d}- bzw. *closo*-D_{3h}-Strukturen beobachtet. Es sind jedoch auch Abweichungen von diesen erwarteten Strukturen möglich. Die Pn₄-Cluster lassen sich ebenfalls über lokalisierte kovalente Bindungen beschreiben. Die generell höhere Tendenz der Pn-Anionen zur Ausbildung von lokalisierten Bindungen führt zur häufigen Bildung von kleinen polyanionischen Ketten und Ringen (Abbildung 1). Das kleinste in Lösung erhaltene homoatomare Polyanion der Pnikogenelemente (Pn) ist das hantelförmige [Bi₂]²⁻.^[103,104] Cyclische Anionen [Pn₄]²⁻ wurden NMR-spektroskopisch (Pn = P)^[105] und röntgenstrukturanalytisch in aus Lösungen erhaltenen Kristallen (Pn = P, As, Sb, Bi; Abbildung 1 f) charakterisiert.^[42,48,106–109] Ein planares [Pn₅]⁻-Anion wurde für Pn = P NMR-spektroskopisch nachgewiesen.^[105] Fünfringe (Pn = P, As und Sb) wurden zwar als Liganden in metallorganischen Komplexen angetroffen (siehe Abschnitt 5.3 und Abbildung 13), jedoch konnten sie bisher nicht in binären Phasen oder Solvatkristallen nachgewiesen werden. Für Pn = Sb ist ein gefalteter [Pn₅]⁵⁻-Cluster bekannt (Abbildung 1 g).^[110] Im Unterschied zum Cyclohexaphosphid-Anion [P₆]⁴⁻, dessen binäre Phasen inkongruent in flüssigem Ammoniak löslich sind, befindet sich das entsprechende [As₆]⁴⁻-Anion in Lösung in einem stationären Gleichgewicht mit anderen Polyarseniden und liegt in Kristallen der Verbindung [Rb[18]Krone-6]₂Rb₂As₆(NH₃)₆ in der Sesselkonformation vor (Abbildung 1 h).^[41]

Wie die neunatomigen Cluster [E₉]⁴⁻ im Fall der Tetrelelemente sind für Pn = P, As und Sb die Heptaphosphanortricyclan-Anionen [Pn₇]³⁻ die am häufigsten in Lösung gefundenen Spezies (Abbildung 1 k).^[42,107,111–116,129–132] In [K₁₇(Sb₈)₂(NH₂)](NH₃)_{17.5} (Abbildung 1 i)^[136] liegt eine S₈-analoge kronenförmige [Sb₈]⁸⁻-Einheit vor, und – wie den Tabellen 2 und 7 (siehe Anhang) zu entnehmen ist – sind auch die Trishomocuban(Ufosan)-förmigen Anionen [Pn₁₁]³⁻ (Pn = P, As und Sb) unter den Polypniktiden weit verbreitet (Abbildung 11).^[113,117–121,133,134,137]

Alle genannten Cluster enthalten kovalent gebundene Pn-Atome. Im Fall Pn = P liegen alle Abstände – in Einklang mit dem Kovalenzradius des P-Atoms – im Bereich 2.1–2.3 Å (siehe Abbildung 10 und Tabelle 3). Die formal negativ geladenen P-Atome bilden die kürzesten P-P-Bindungen (*b* und *c* in Abbildung 10), und die größten P-P-Abstände (*a*) befinden sich zwischen den P-Atomen der dreieckigen Grundfläche. Das Gleiche gilt für Pn = As und Sb.

Die Aromatizität der Anionen [Pn₄]²⁻ und [Pn₅]⁻ unterscheidet sich von der normalen 6π-Aromatizität der Koh-

Tabelle 3: Strukturparameter der P₇-Nortricyclan-Cluster und alkylierter Derivate (ungefähre Abmessungen). Parameter siehe Abbildung 10.

	[P ₇] ³⁻	[P ₇ R ₃]	[P ₇ (R ₆)] ³⁺
Höhe, <i>h</i> [Å]	3.00	3.15	3.40
Abstand <i>a</i> [Å]	2.29	2.22	2.22
Abstand <i>b</i> [Å]	2.14	2.19	2.22
Abstand <i>c</i> [Å]	2.19	2.18	2.22
Verhältnis <i>Q</i> = <i>h/a</i>	1.30–1.36	1.42	1.53
Winkel <i>γ</i> [°]	99	102	109
Winkel <i>δ</i> [°]	102	99	92

lenwasserstoffe und wird als „lone-pair“-Aromatizität bezeichnet, da die Delokalisierung hauptsächlich außerhalb des Rings über die freien Elektronenpaare und Bindungen stattfindet (siehe Abbildung 18 b in Abschnitt 7.3), während sie in den Kohlenwasserstoffen oberhalb und unterhalb des Rings beobachtet wird.

3.3. Oxidative Kupplungsprodukte homoatomarer Cluster

Die mehrkernigen Cluster-Anionen [Pn₁₄]⁴⁻ und [Pn₂₂]⁴⁻ (Pn = P, As) können als Produkte einer oxidativen Kupplung der monomeren Einheiten [Pn₇]³⁻ bzw. [Pn₁₁]³⁻ betrachtet werden (Abbildungen 6 a und c). Die Pn-Pn-Bindungen zwischen den monomeren [Pn₇]³⁻ bzw. [Pn₁₁]³⁻-Clustern liegen bei etwa 2.23 bzw. 2.24 Å und damit im Bereich der auch innerhalb der Clustereinheiten gefundenen Abstände. Beim Henikosapniktid-Anion [P₂₁]³⁻ (Abbildung 6 b) handelt es sich um eine Norbornen-ähnliche P₇-Einheit, die über jeweils zwei kovalente Bindungen mit zwei Heptaphosphanortricyclan-P₇-Einheiten verbunden ist. Die mit weniger als 2.18 Å kürzesten Bindungen werden von den formal negativ geladenen P-Atomen gebildet, und die Bindungen zwischen den Clustereinheiten sind wieder genauso lang wie die zwischen den dreifach gebundenen P-Atome innerhalb der Cluster.^[138] Das Anion [P₂₆]⁴⁻ besteht aus zwei Heptaphosphanortricyclan-P₇-Käfigen, die über zwei kovalente Bindungen an eine P₁₂-Einheit gebunden sind, die aus zwei kantenverknüpften Norbornen-ähnlichen P₇-Einheiten gebildet wird.^[126]

Im Fall der Tetrelelement-Cluster [E₉]⁴⁻ erweisen sich die Radikale [E₉]³⁻ als ziemlich stabil und konkurrieren mit Dimerisierungsreaktionen. Das analoge [Pn₇]²⁻ ist bisher nicht bekannt. Für E = Ge und Sn sind entsprechende Produkte einer Kupplung beschrieben. In [Ge₉-Ge₉]⁶⁻ (Abbildungen 6 d und e) sind zwei Ge₉-Einheiten über eine *exo*-Bindung miteinander verknüpft.^[71,139–141] In diesen Dimeren weicht die Struktur der Ge₉-Käfige geringfügig von der eines einfach

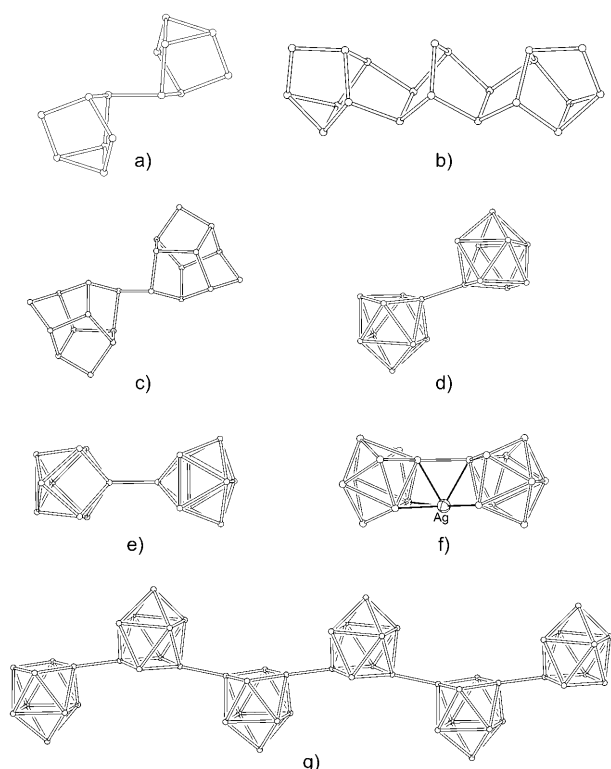


Abbildung 6. Kovalent verknüpfte Dimere and Polymere: a) dimeres $[P_7-P_7]^{4-}$,^[122,123] b) trimeres $[P_7-P_7-P_7]^{3-}$,^[138] c) dimeres $[P_{11}-P_{11}]^{4-}$,^[125] d) transoid-dimeres $[Ge_9-Ge_9]^{6-}$,^[26] e) ein zweites Konformer von $[Ge_9-Ge_9]^{6-}$,^[26] f) cisoid-dimeres $[Sn_9-Sn_9]^{6-}$, gebunden an Ag^+ ,^[142] und g) polymeres ${}^1_{\infty} \{[Ge_9]^{2-}\}$.^[144] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in den Tabellen 6 und 7 gegeben.

überdachten quadratischen Antiprismas ab. Die offenen Flächen der *nido*-Cluster sind in der Regel rhomboedrisch verzerrt, und ein Atom dieser Fläche bildet eine *exo*-Bindung zu einem analogen Atom des zweiten Clusters. Die Bindung zwischen den Clustereinheiten verläuft colinear mit der kürzeren Diagonale der offenen Fläche jedes Clusters (Abbildung 6d, Konformer **A**), und die beiden Einheiten nehmen eine *transoide* Konformation ein. $K_6(Ge_9-Ge_9)(dmf)_{12}$ enthält neben dem Konformer **A** eine weitere dimere Einheit mit einer anderen Struktur (Abbildung 6e, Konformer **B**).^[26] In **B** leiten sich beide Clustereinheiten von einem dreifach überdachten trigonalen Prisma mit zwei stark aufgeweiteten Höhen ab, was zu zwei eckenverknüpften rechteckigen Clusterflächen entsprechend dem Strukturtyp **III** führt (Abbildung 2c). Die *exo*-Bindung zwischen den beiden Apexatomen zeigt in Richtung der Clusterzentren. Die Ge_9-Ge_9 -*exo*-Bindungen sind mit einem Durchschnittswert von 2.48 Å nur geringfügig länger als die Ge-Ge-Einfachbindungen in elementarem Germanium (2.45 Å) und sind üblicherweise von vier Alkalimetallatomen umgeben, welche die beiden Clustereinheiten verbrücken.

Kürzlich wurde durch Oxidation von $[Sn_9]^{4-}$ mit $AgMes$ ($Mes = 2,4,6-Me_3C_6H_2$) das erste dimere $[Sn_9-Sn_9]^{6-}$ -Anion erhalten (Abbildung 6f).^[142] Darin sind die beiden verbundenen Sn_9 -Cluster zusätzlich über ein Ag^+ -Ion verbrückt, wodurch das Dimere in eine *cisoid* Konformation gezwun-

gen wird. Die Sn-Sn-*exo*-Bindung (2.99 Å) ist um etwa 7% länger als eine typische Einfachbindung (z. B. 2.80 Å in α -Sn).

Die weitere Oxidation der Ge_9 -Cluster nach formal $[Ge_9]^{2-}$ führt, wie in Abbildung 6g gezeigt, zu linearen Polymeren ${}^1_{\infty} \{[-Ge-]^{2-}\}$ ^[143–145] mit zwei Bindungen pro Monomer zwischen den Einheiten. Über nicht-klassische Bindungsbildung entstehen Trimere und Tetramere von im Mittel zweifach negativ geladenen Ge_9 -Clustern. Die Verknüpfung zweier benachbarter Atome der dreieckigen Prismengrundfläche der *clos*o-Cluster führt zu Ge-Ge-Ge-Bindungswinkeln von 90° (Abbildungen 7a und b) und zu mit 2.55 und 2.75 Å

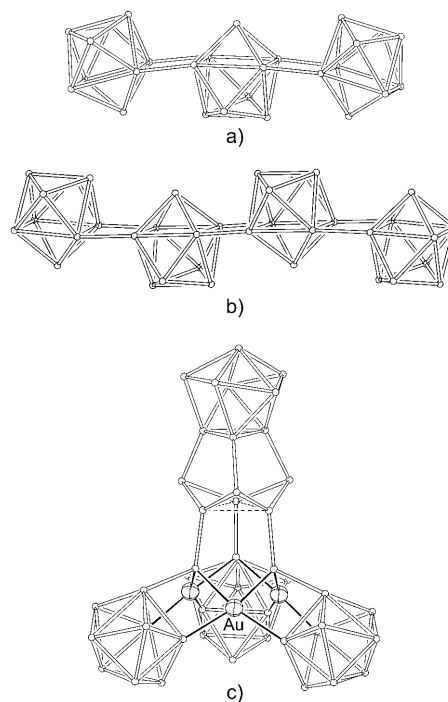


Abbildung 7. Clusteroligomere mit nicht-klassischen Verknüpfungen: a) trimeres $[Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{6-}$,^[147] b) tetrameres $[Ge_9=Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{8-}$,^[148] und c) pentameres $[Ge_{45}]^{12-}$ gebunden an drei Au^+ -Ionen.^[150] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in Tabelle 6 gegeben.

deutlich längeren Kontakten zwischen den Clustereinheiten. Die individuellen Cluster in $[Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{6-}$ ^[146,147] und $[Ge_9=Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{8-}$ ^[148,149] sind entlang der Prismenhöhen mit den verknüpfenden Ge-Atomen gestreckt (C_{2v} -Symmetrie, Abbildung 2b, **II**). Es muss davon ausgegangen werden, dass die *exo*-Bindungen Teil eines delokalisierten Elektronensystems sind, das sich über das gesamte Anion erstreckt (siehe Abschnitt 7.3).

Eine einzigartige Cluster-Oligomerisierung von fünf Ge_9 -Clustern wurde bei deren Oxidation mit Au^I -Verbindungen beobachtet. In der Reaktion von in Ethylendiamin gelöstem K_4Ge_9 mit Ph_3PAuCl entstand eine $[Ge_{45}]^{12-}$ -Einheit.^[150] In dieser Einheit sind vier Ge_9 -Polyeder intakt geblieben, während der fünfte Cluster geöffnet ist und die vier intakten Einheiten miteinander kovalent verknüpft. Die Bindungssituation in diesem 45-atomigen Cluster ist ausgesprochen komplex und reicht von kovalenten Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen($2c2e$)-*exo*-Bindungen bis zu delokalisierten

Mehrzentrenbindungen innerhalb der deltaedrischen Unter-einheiten. Außerdem gibt es lange Ge-Ge-Kontakte innerhalb eines Dreiecks aus fünffach koordinierten Ge-Atomen, die in Abbildung 7c gestrichelt dargestellt sind und als Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung aufzufassen sind. Das Anion zeigt darüber hinaus die für dreidimensionale Festkörperstrukturen wie Alkali- oder Erdalkalimetall-Germanide mit Clathratstruktur typischen fünfeckigen Flächen, welche tatsächlich durch Oxidation von $[\text{Ge}_9]^{4-}$ Cluster entstehen können (siehe Abschnitt 8).^[151] Ähnlich der oben beschriebenen Koordination der dimeren $[\text{Sn}_9\text{-Sn}_9]^{6-}$ -Einheit an ein Ag^+ -Ion ist die Ge_{45} -Einheit an drei Au^+ -Ionen koordiniert, und der gesamte Cluster hat die Zusammensetzung $[\text{Au}_3\text{Ge}_{45}]^{9-}$.

4. Ligandstabilisierte (funktionalisierte) homoatomare Cluster

Von Schnierings Beschreibung des Begriffs „Cluster“^[11] hebt die Bereiche homonuklearer Bindungen hervor. Die Betrachtung der homonuklear gebundenen Einheiten der Cluster der Elemente der 14. und 15. Gruppe als quasi-isolierte „nackte“ Einheiten unabhängig von gebundenen Liganden erlaubt die Zusammenführung des Forschungsgebiets der funktionalisierten Zintl-Ionen mit dem der Hauptgruppenelement-reichen Moleküle oder Ionen. Obwohl sich die Synthesestrategien wesentlich unterscheiden, weisen die resultierenden Produkte doch große strukturelle Ähnlichkeiten auf, und es liegen vergleichbare Bindungssituationen vor. Die formale Addition von R^+ an $[\text{E}_4]^{4-}$, $[\text{E}_9]^{4-}$ und $[\text{Pn}_7]^{3-}$ führt zu den alkylierten Clustern $[\text{E}_4\text{R}_m]^{(4-m)-}$, $[\text{E}_9\text{R}_m]^{(4-m)-}$ bzw. $[\text{Pn}_7\text{R}_m]^{(3-m)-}$, z. B. in Form von $[\text{Si}_4(\text{SiMeDis}_2)_3]^-$ (Dis = $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$)^[152] und $\text{E}_4(\text{tBu}_3\text{Si})_4$ ($\text{E} = \text{Si}$,^[153] Ge ^[154]) oder P_7Me_3 .^[191] Während beide Gebiete erst kürzlich getrennt voneinander zusammengefasst wurden,^[12,13,155,156] sollen in unserem Aufsatz ihre Gemeinsamkeiten herausgestellt werden.

4.1. Cluster der Elemente der 14. Gruppe mit exo-gebundenen Liganden

Die in Abschnitt 3.3 beschriebene Oligomerisierung und Polymerisierung von $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Einheiten legt bereits die Vermutung nahe, dass eine „Funktionalisierung“ von Zintl-Polyanionen durch Einführung exo-gebundener Liganden möglich sein sollte. Wenn kovalente exo-Bindungen unter gleichzeitiger Verringerung der negativen Ladung gebildet werden, bleibt die Anzahl der Gerüstelektronen unverändert, und die Struktur eines „nackten“ Zintl-Ions kann erhalten werden, wie im Fall des $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ -Käfigs (Abbildung 8e), der allerdings nicht über die Zintl-Route hergestellt wurde. Bemerkenswerterweise wurden bisher keine ungeladenen Moleküle Ge_9R_4 beschrieben; an deren Existenz haben wir allerdings keinen Zweifel.

Der experimentelle Zugang zu funktionalisierten Zintl-Clustern ausgehend von Lösungen der binären Phasen A_4E_9 (Zintl-Route) ist wegen der stark reduzierenden Eigen-

schaften der $[\text{E}_9]^{4-}$ -Anionen nicht trivial. Alternative Synthesewege für homoatomare Tetrelement-Käfigverbindungen beinhalten die Reduktion von $\text{ER}_{4-n}\text{X}_n$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl ; $\text{X} = \text{Hal}$) und die Bildung ligandfreier E-Atome durch „Ligand-Stripping“,^[157] die Reduktion niedervalenter Moleküle $\text{E}^{\text{II}}\text{R}'_2$ ($\text{R}' = \text{Amyl}$ oder Hal)^[158–160] oder die Disproportionierung von Ge^{I} - und Sn^{I} -Subhalogeniden, die – wie von Schnepf beschrieben^[161] – durch Cokondensation von Monohalogeniden und geeigneten Lösungsmittelmischungen zugänglich sind.

Über die Zintl-Route können bis zu zwei Liganden in die $[\text{E}_9]^{4-}$ -Cluster eingeführt werden, und es wurden auf diesem Weg zahlreiche mono- und difunktionalisierte Ge_9 -Cluster erhalten, von denen einige Beispiele in den Abbildungen 8a–c wiedergegeben sind. Wie Abbildung 8d zeigt, existieren auch funktionalisierte Dimere. Obwohl der Bildungsmechanismus noch nicht völlig verstanden ist, so erscheint ein nukleophiler Angriff an den Clusteratomen wahrscheinlicher als ein elektrophiler.^[155] Die Oxidation von $[\text{Ge}_9]^{4-}$ mit SbPh_3 und BiPh_3 führt zu $[\text{Ph}_2\text{Sb-Ge}_9\text{-SbPh}_2]^{2-}$ bzw. $[\text{Ph}_2\text{Bi-Ge}_9\text{-BiPh}_2]^{2-}$ mit zwei exo-gebundenen Hauptgruppenelementfragmenten (Abbildung 8b),^[162] und es wird angenommen, dass die Phenylpniktide während der Reaktion unter Bildung von $[\text{PnPh}_2]^-$ reduziert werden und nachfolgend mit den oxidierten Ge_9 -Käfigen reagieren. Die analogen Reaktionen mit den leichteren Homologen PPh_3 und AsPh_3 führen jedoch zum Oxidationsprodukt $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$. Derartige oxidative Kupplungsreaktionen zwischen den Clustereinheiten müssen für alle PnPh_3 als Alternative gelten, und die Bildung der dimeren Ionen $[\text{Ph}_2\text{Sb-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-SbPh}_2]^{4-}$ ^[163] und $[\text{Ph}_3\text{Sn-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-SnPh}_3]^{4-}$ ^[164] zeigt, dass auch eine Kombination beider Reaktionen möglich ist. Wie im Fall der reinen Ge_9 -Käfige können alternativ auch monomere paramagnetische $[\text{Ge}_9\text{-SnR}_3]^{3-}$ -Cluster ($\text{R} = \text{Ph}$, Me) gebildet werden.^[164] Für die Entstehung der Phenyl- bzw. Alkyl-substituierten Cluster $[\text{Ph-Ge}_9\text{-SnPh}_2]^{2-}$ ^[163] und $[\text{tBu-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-tBu}]^{4-}$ ^[165] wurde ein radikalischer Mechanismus in Betracht gezogen. Kürzlich wurde durch Reaktion von AgMes mit $[\text{Ge}_9]^{4-}$ der Cluster $[\text{Ge}_9\text{-Mes}]^{3-}$ erhalten,^[166] dessen Bildung vermutlich ebenfalls über eine homolytische Spaltung der Ag-C-Bindung eingeleitet wird.

Die Vinylierung der Ge_9 - und Sn_9 -Einheiten mit Alkinen ist die bislang am besten untersuchte Derivatisierungsreaktion dieser Cluster, allerdings werden wieder, je nachdem ob es sich bei der reaktiven Spezies um ein Radikal oder ein Anion handelt, verschiedene Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, in denen auch das Lösungsmittel Ethylendiamin eine bedeutende Rolle zu spielen scheint.^[167] Die Reaktion der Cluster mit $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ oder $\text{H-C}\equiv\text{C-Ph}$ verläuft unter Verlust des $\text{Me}_3\text{Si-}$ bzw. Ph- Liganden, gefolgt von der Hydrierung der Dreifach- zu einer Doppelbindung.^[168] Unter der großen Anzahl von disubstituierten Ge_9 -Clustern befinden sich auch solche mit einfachen organischen oder metallorganischen Gruppen (z. B. $[\text{Ge}_9(\text{CH}=\text{CH-Fc})_2]^{2-}$,^[169] $\text{Fc} = \text{Ferrocenyl}$; Abbildung 8c). Der bisher einzige in festem Zustand charakterisierte monovinylierte Ge_9 -Käfig ist in Abbildung 8a wiedergegeben und wurde in der Reaktion von K_4Ge_9 mit $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ nach Zugabe von KCp ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$) gebildet.^[166,170]

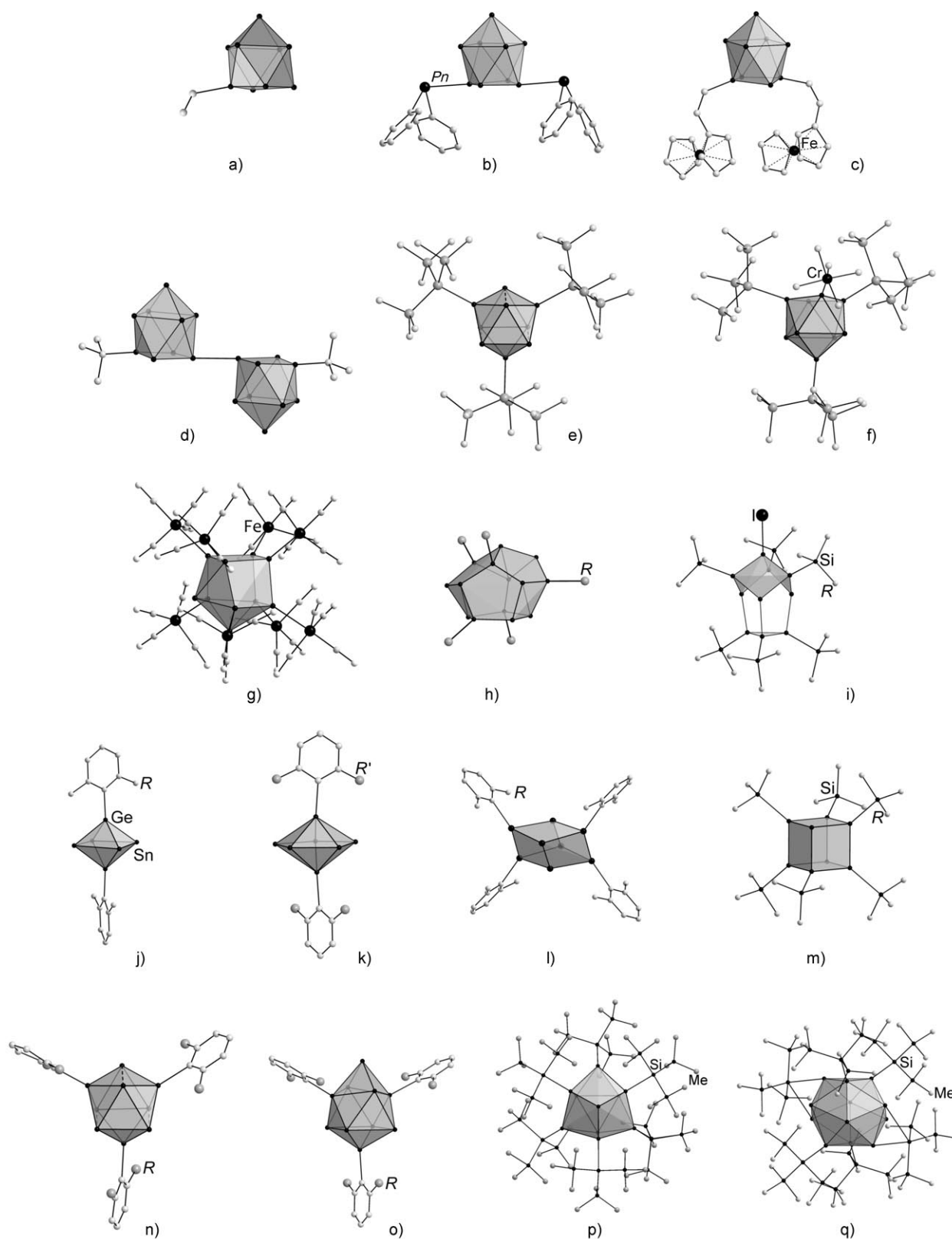


Abbildung 8. Beispiele für homoatomare ligandstabilisierte Cluster: a) $[\text{Ge}_9(\text{CH}=\text{CH}_2)]^{3-}$,^[170] b) $[\text{Ge}_9\{\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]^{2-}$,^[162] c) $[\text{Ge}_9(\text{CH}=\text{CH}-\text{Fc})_2]^{2-}$,^[169] d) $[(\text{Ge}_9\text{tBu})_2]^{4-}$,^[165] e) $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$,^[171] f) $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$,^[172] g) $[\text{Ge}_{10}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_4]^{6-}$,^[173] h) $[\text{Ge}_{14}\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^{3-}$,^[174] i) $[\text{Ge}_{10}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_6]^{+}$,^[175] j) $\{2,6-(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{Ge}_2\text{Sn}_4$,^[176] k) $\text{Sn}_7\{2,6-(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$,^[177] l) $\text{Sn}_8\{\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\}_4$,^[178] m) $[\text{Sn}_8(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_6]^{2-}$,^[159] und verwandtes $[\text{Ge}_8\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$,^[179] n) $\text{Sn}_9\{2,6-(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3$,^[158] o) $[\text{Sn}_{10}\{2,6-(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3]^+$,^[158] p) $\text{Pb}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6$,^[180] und q) $\text{Pb}_{12}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6$.^[180] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in Tabelle 6 gegeben.

Im Fall von $[\text{Sn}_9]^{4-}$ führt die Vinylierung unabhängig von der gewählten Stöchiometrie ausschließlich zu den monosubstituierten Cluster-Anionen $[\text{Sn}_9\text{-CH=CHR}]^{3-}$ ($\text{R} = \text{H}$, Ph).^[181] $[\text{Sn}_9\text{-R}]^{3-}$ -Cluster ($\text{R} = t\text{Bu}$, $i\text{Pr}$, SnCy_3) wurden durch Reaktion von K_4Sn_9 mit RCl in Ethylendiamin erhalten.^[182] Kürzlich haben Eichhorn et al. das dynamische Verhalten der funktionalisierten Cluster $[\text{Sn}_9\text{-}i\text{Pr}]^{3-}$ und $[\text{Sn}_9\text{-SnCy}_3]^{3-}$ mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie untersucht und zwei verschiedene Mechanismen für den Ligandenaustausch vorgeschlagen. Im Fall von $[\text{Sn}_9\text{-SnCy}_3]^{3-}$ findet eine Wanderung der SnCy_3 -Gruppe entlang der Clusteroberfläche statt, während für den $i\text{Pr}$ -substituierten Käfig eine Umlagerung der acht unsubstituierten Sn-Atome innerhalb des Sn_9 -Gerüsts zu einem Wechsel der Ligandposition führt. Der erste Mechanismus wird durch die Tatsache gestützt, dass das *exo*-gebundene Sn-Atom in der Festkörperstruktur neben der kovalenten Bindung (2.91 Å) bereits zwei schwache Kontakte zu benachbarten Clusteratomen (3.66 Å) zeigt.^[182] Eine ähnliche Tendenz zur Ausbildung einer Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung zwischen einem *exo*-gebundenen Sn-Atom und einer Cluster-Dreiecksfläche wurde in den beiden einfach substituierten Anionen $[\text{Ge}_9\text{-SnPh}_3]^{3-}$ und $[\text{Ge}_9\text{-SnMe}_3]^{3-}$ gefunden.^[164] In den meisten Fällen sind die *exo*-Bindungen zwischen den Liganden und den Atomen der offenen quadratischen Fläche der E_9 -*nido*-Cluster – genau wie die gut verstandenen B-H-Bindungen in deltaedrischen Boranen – reguläre kovalente Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen. Die *exo*-Bindungen verlaufen colinear zur Diagonalen der offenen quadratischen Fläche. Wie in den Cluster-Dimeren ist diese Diagonale verkürzt, und die *nido*-Struktur ist in Richtung eines C_{2v} -symmetrischen Käfigs verzerrt.

Eine Vinylierung wurde auch zur Funktionalisierung des ersten gemischten Tetrelelement-Zintl-Anions durchgeführt, wobei verschiedene Cluster der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ge}_n\text{Sn}_{(4-n)}(\text{CH=CHR})_m]^{(4-m)-}$ ($n, m = 1, 2$; $\text{R} = \text{H}$, ^iPr , Ph ; $^i\text{Pr} = \text{Cyclopropyl}$) erhalten wurden.^[183] In allen diesen Anionen befinden sich die Liganden an den Ge-Atomen, welche die Grundfläche des Prismas bilden.

Obwohl es bisher nicht gelungen ist, über die Zintl-Route $[\text{E}_9]^{4-}$ -Cluster mit mehr als zwei Liganden zu erhalten, ist die Bildung von dreifach oder vollständig alkylierten Produkten $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ bzw. Ge_9R_4 vorstellbar und auf einer Linie mit $[\text{Ge}_9\text{R}_2]^{2-}$. Ein neunatomiger Ge-Cluster mit drei *exo*-gebundenen Liganden kann über die Reduktion niedervalenter Ge-Verbindungen hergestellt werden. Der deltaedrische Cluster $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ ^[171] mit 22 Gerüstelektronen (Abbildung 8e) ist ein D_{3h} -symmetrischer Käfig vom Typ **IV**, während in $[\eta^1\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{-Cr}(\text{CO})_5]^-$ ^[172] (Abbildung 8f) der unverzerrte C_{4v} -symmetrische Cluster vom Typ **V** erhalten geblieben ist. Größere funktionalisierte Ge-Cluster bilden keine deltaedrischen Strukturen mehr, sondern es liegen Käfigstrukturen mit vier- und fünfgliedrigen Ringen vor. In $[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8]^{6-}$ ^[173] findet man Drei- und Vierringe (Abbildung 8g), und mit zunehmender Anzahl von Ge-Atomen werden vier- und fünfgliedrige Ringe die vorherrschenden Struktur motive, wie am Beispiel von $[\text{Ge}_{14}\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_5]^{3-}$ in Abbildung 8h zu sehen ist.^[174] Betrachtet man $[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8]^{6-}$ als ein $[\text{Ge}_{10}]^{6-}$ -Anion, welches acht $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Liganden trägt, so resultiert ein Cluster mit 26

Elektronen. Der entsprechende Wade-Cluster mit $2n+6$ ($n = 10$) Elektronen ist ein *arachno*-Käfig mit einigen längeren Ge-Ge-Kontakten. Ein Cluster vergleichbarer Topologie wurde interessanterweise in einer Sn_{14} -Einheit in der Zintl-Phase $\text{Na}_{29}\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}$ gefunden. Das Na^+ -gefüllte Sn_{14} -Enneader besteht aus drei quadratischen Flächen und sechs Fünfecken mit nahezu gleichen Kantenlängen und nahezu planaren Flächen. Da acht Zinnatome kovalent an das Sn/Zn -Gerüst binden, kann der Sn_{14} -Käfig als eine $[(3b\text{-Sn})_8(4b\text{-Sn})_6]$ -Einheit mit vollständig lokalisierten Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Sn-Sn-Bindungen beschrieben werden.^[90,328] Kürzlich wurde ein gemischter Cluster $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ beschrieben, der ohne Liganden die gleiche Gerüsttopologie aufweist.^[362] Das Kation $[\text{Ge}_{10}(\text{SiBu})_6\text{I}]^+$ (Abbildung 8i) und das strukturverwandte Anion $[\text{Ge}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4\{\text{SiMe}_3\}_2\text{Me}]^-$ besitzen immer noch eine Dreiecksfläche, aber auch drei Quadrate und drei Fünfringe, die einen konkaven Käfig bilden.^[175,184] Interessanterweise wird dieselbe Konnektivität von neun der zehn Ge-Atome in Abbildung 8i auch in der in Abbildung 7c gezeigten Ge_{45} -Einheit angetroffen, wobei die obere Ge-Dreiecksfläche Teil eines neunatomigen Clusters ist.^[150] Selbst die in Abbildung 7c als gestrichelte Linie dargestellte Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung liegt in beiden Strukturen vor, mit Ge-Ge-Abständen von 3.25–3.26 Å in $[\text{Ge}_{10}(\text{SiBu})_6\text{I}]^+$ bzw. 2.79–2.83 Å in $[\text{Au}_3\text{Ge}_{45}]^{9-}$. Betrachtet man diese gestrichelten Linien als Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen, so handelt es sich in beiden Fällen um elektronenpräzise Spezies.^[150]

Im Fall der funktionalisierten Sn-Cluster wurden deltaedrische Strukturen für $n = 6$ (gemischtatomiges Polyeder), 7, 9 und 10 (Abbildungen 8j,k,n bzw. o) gefunden.^[158,176,177] Aufgrund der Liganden sind die idealen Deltaeder verzerrt, aber die Anzahl ihrer Gerüstelektronen folgt strikt den Wadeschen Regeln. Der dreifach alkylierte Cluster $[\text{Sn}_9\text{R}_3]^0$ mit 21 Gerüstelektronen in Abbildung 8n, synthetisiert durch die Thermolyse von $\{\text{ArTrip}_2\text{Sn}(\mu\text{-H})_2$ ($\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) in heißem Toluol, ist paramagnetisch, und seine Struktur ist ähnlich der des isovalenzelektronischen Radikals $[\text{Sn}_9]^{3-}$ in Richtung D_{3h} -Symmetrie verzerrt (Typ **IV**).^[158] Der entsprechende zehnatomige *closo*-Cluster $[\text{Sn}_{10}\text{R}_3]^+$ wurde ebenfalls im festen Zustand strukturell charakterisiert, und seine Struktur ist mit den Wadeschen Regeln perfekt im Einklang (Abbildung 8o). Demgegenüber ist der zehnatomige Cluster $[\text{Sn}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ mit 26 Gerüstelektronen isoelektronisch mit dem oben erwähnten $[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8]^{6-}$ -Cluster, und seine Struktur ist analog mit mehr rechteckigen als dreieckigen Flächen.^[185]

Achtatomige Cluster gibt es mit vier Liganden entweder als neutrales Molekül $[\text{Sn}_8(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^{178}$ oder mit sechs Liganden als Dianion $[\text{Sn}_8(\text{SiBu}_3)_6]^{2-}$ (Abbildung 8l bzw. m).^[159] Während die Sn-Sn-Abstände im Neutramolekül sehr ähnlich sind, zeigen das Dianion und die verwandte Ge-Verbindung $[\text{Ge}_8\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^{179}$ deutlich voneinander verschiedene E-E-Abstände. Deltaedrische Zintl-Anionen mit acht Atomen gibt es interessanterweise bisher noch nicht.

Im Fall von Blei wurden zwei größere polyedrische ligandstabilisierte Cluster vorgestellt. $[\text{Pb}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ und $[\text{Pb}_{12}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ sind in Abbildung 8p bzw. q gezeigt. Sie wurden durch die Reaktion von $\text{Pb}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ mit CuH bzw.

Phosphan erhalten.^[180] $[\text{Pb}_{10}(\text{Si}\{\text{SiMe}_3\}_3)_6]$ lässt sich formal als Pb^{2+} beschreiben, das an einen deltaedrischen Cluster $[\text{Pb}_3-(\text{PbR})_6]^{2-}$ ($\text{R} = \text{Si}\{\text{SiMe}_3\}_3$) mit 26 Gerüstelektronen ($3 \times 2 + 6 \times 3 + 2$) koordiniert, und hat folglich die erwartete *hypho*-Struktur. Die Pb-Pb-Abstände innerhalb der *hypho*- Pb_6 -Einheit liegen zwischen 3.1 und 3.2 Å und befinden sich in dem für delokalisierte Bindungen in Zintl-Anion-Gerüsten erwarteten Bereich. Das Pb^{2+} -Kation nimmt eine apikale Position ein und bildet drei deutlich kürzere Bindungen zum Pb_9 -Käfig, was auf einen geringeren Delokalisierungsgrad hinweist.^[180] Trotz gewisser Fehlordnungsprobleme konnte in der Festkörperstruktur von $[\text{Pb}_{12}(\text{Si}\{\text{SiMe}_3\}_3)_6]$ ein verzerrtes Pb_{12} -Ikosaeder mit sechs ligandfreien Bleiatomen lokalisiert werden, in welchem Pb-Pb-Abstände im Bereich 3.1 bis 3.4 Å eine delokalisierte Bindungssituation nahelegen.

4.2. Cluster der Elemente der 15. Gruppe mit exo-gebundenen Liganden

Bisher ist P_4 der einzige bekannte deltaedrische P-Käfig. Während es eine Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen mit degradierten oder aggregierten P-Einheiten – entstanden aus der Aktivierung von P_4 – gibt,^[186] ist die Funktionalisierung der P_4 -Einheit mit Hauptgruppenelement-Fragmenten weniger gut entwickelt. Gerüsterweiterungen durch Insertion von z. B. $[\text{SiR}_2]^-$ ^[187] oder $[\text{PPh}_2]^+$ -Einheiten^[188] in bis zu drei P-P-Bindungen des P_4 -Tetraeders unter Bildung von $[\text{R}_2\text{SiC}\text{P}_4]$ (Abbildung 9a), $[\text{Ph}_2\text{PC}\text{P}_4]^+$ (Abbildung 9b), $[(\text{R}_2\text{Si})_2\text{C}\text{P}_4]$, $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}\text{P}_4]^{2+}$ und $[(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}\text{P}_4]^{3+}$ (Abbildung 9c) sind dagegen weiter verbreitet. $[(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}\text{P}_4]^{3+}$ weist ein typisches Nortricyclan(Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan)-Gerüst auf, entsprechend einer formalen sechsfachen Addition von R^+ an $[\text{P}_7]^{3-}$. Die Reaktion von Thalliumorganylanen mit P_4 führt interessanterweise zu organofunktionalisierten *catena*- P_4 - oder zu Bicyclo- P_4 -Einheiten mit relativ kleinen P-P-Abständen, was auf einen gewissen Doppelbindungscharakter schließen lässt.^[189] Im Rahmen ihrer grundlegenden Arbeiten über

Polyphosphane, Hydrogenpolyphosphide und Organophosphide erhielt Baudler durch direkte Methylierung neutrales P_7Me_3 ,^[190] und $\text{P}_7(\text{MMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) wurde von von Schnering et al. hergestellt.^[191] Partiiell alkylierte oder hydrierte Polypniktide scheinen eher selten zu sein. Unter den wenigen bekannten Vertretern befinden sich $[\text{HP}_7]^{2-}$, $[\text{R}_2\text{P}_7]^-$ ($\text{R} = \text{Bn}, \text{H}$) und $[\text{Bn}_2\text{As}_7]^-$.^[192–195]

Die P-P-Abstände innerhalb des P_7 -Käfigs verändern sich mit der Alkylierung deutlich: „Nacktes“ $[\text{P}_7]^{3-}$ hat in der basalen Fläche (a) P-P-Bindungslängen von ca. 2.29 Å, die Bindungen zwischen den P-Atomen dieser Ebene zu den formal negativ geladenen P-Atomen betragen etwa 2.14 Å (b), und die Bindungen dieser P-Atome zum apikalen P-Atom sind etwa 2.19 Å lang (c) (Abbildung 10). Die entsprechenden Abstände in $[\text{P}_7(\text{EMe}_3)_3]$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) betragen ca. 2.22 (a), 2.19 (b) und 2.18 Å (c). In dem Kation $[\text{P}_7\text{Ph}_6]^{3+}$ sind alle Bindungen mit ca. 2.22 Å gleich lang. Während im $[\text{P}_7]^{3-}$ -Anion der Winkel γ kleiner ist als der Winkel δ , ist es in substituierten Clustern genau umgekehrt.^[200] Der Quotient Q aus der Clusterhöhe (h) und der mittleren Bindungslänge in der basalen Grundfläche (a) erlaubt eine Abschätzung der Bindungssituation der Phosphoratome: Q -Werte zwischen 1.30 und 1.36 sind typisch für ionische $[\text{P}_7]^{3-}$ -Einheiten, während Q -Werte von 1.40 und größer – wie in $[\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3]$ – auf kovalente Bindungsanteile zu den Liganden hinweisen (Tabelle 3).^[200] Mit der Alkylierung nimmt die Höhe des Clusters (h) um etwa 0.4 Å zu. Die längsten P-P-Bindungen innerhalb der Basisfläche werden bei anionischen Clustern gefunden, während sie bei neutralen und kationischen P_7 -Einheiten vergleichbar sind.

Die Heptapnikanortricyclan-Einheiten $[\text{P}_7]^{3-}$ und $[\text{As}_7]^{3-}$ bleiben unverändert, wenn sie in protonierter Form unter Bildung von $[(\text{Pn}_7\text{H})\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ als Liganden fungieren (Abbildung 9d).^[196,197] $[\text{Nb}(\text{OC}[\text{Ad}]\text{Mes})_3(\text{P}_7\text{PH}_2)]$ zeigt eine Side-on-Koordination des Übergangsmetalls an eine P-P-Bindung des b-Typs (Abbildung 9e),^[198] und eine Dreifachfunktionalisierung eines formal negativ geladenen P-Atoms des P_7 -Käfigs ist in $\text{P}_7[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_3$ realisiert (Abbildung 9f).^[199] Interessanterweise bleibt bei allen diesen Funktionalisierungen die basale Dreiecksfläche erhalten.

Die einfachsten funktionalisierten Polypniktide sind Wasserstoff-substituierte Vertreter. Aufgrund der Instabilität der Polypniktide gegenüber Säuren sind allerdings nur wenige protonierte Polyphosphide bekannt. Während die P-P-Bindungen in den *catena*-Polyphosphiden $[\text{P}_3\text{H}_2]^{3-}$ und $[\text{P}_3\text{H}_3]^{2-}$ regulären P-P-Einfachbindungen entsprechen (ca. 2.2 Å), führt eine Protonierung (oder Alkylierung) von Polyphosphiden wie $[\text{P}_7]^{3-}$ oder $[\text{P}_{11}]^{3-}$ an den formal negativ geladenen P-Atomen zu einer Aufweitung der P-P-Bindungen.^[118,194,201,202]

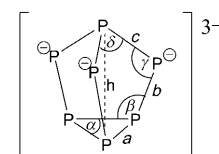


Abbildung 10. Der $[\text{P}_7]^{3-}$ -Käfig mit Bezeichnung der Bindungen und Winkel (Parameter siehe Text und Tabelle 3).^[200]

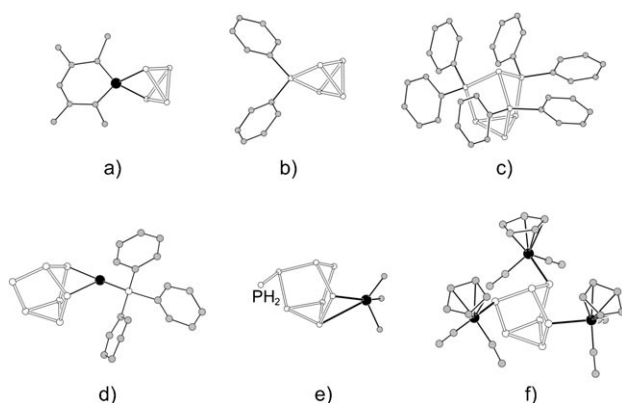


Abbildung 9. Strukturen funktionalisierter Pniktid-Käfige. a) $[\text{P}_4(\text{Si-aminosilyl})]$ (bis-inseriertes $[\text{P}_4(\text{Si-aminosilyl})_2]$ ist ebenfalls bekannt),^[187] b) $[\text{Ph}_2\text{PC}\text{P}_4]^+$,^[188] c) $[(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}\text{P}_4]^{3+}$,^[188] d) $[(\text{Pn}_7\text{H})\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$),^[196,197] e) $[\text{Nb}(\text{OC}[\text{Ad}]\text{Mes})_3(\text{P}_7\text{PH}_2)]$ ^[198] und f) $\text{P}_7[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_3$.^[199] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in Tabelle 7 gegeben.

5. Heteroatomare und intermetalloide Cluster

5.1. Heteroatomare Cluster der Elemente der 14. und 15. Gruppe

Die Existenz gemischter Ge/Sn-, Sn/Pb- und Tl/Sn-Cluster war bereits aus frühen NMR-Untersuchungen bekannt,^[59,203] und einige Vertreter konnten kürzlich als ligandstabilisierte Anionen des Typs $[\text{Ge}_n\text{Sn}_{(4-n)}(\text{CH}=\text{CHR})_m]^{(4-m)-}$ ($n, m = 1, 2$; $\text{R} = \text{H}, \text{ }^i\text{Pr}, \text{Ph}$)^[183] strukturell charakterisiert werden. Die Synthese von deltaedrischen heteroatomaren Tetrel- und Pentel-/Trielement-Clustern verläuft im Allgemeinen über die Lösung von ternären Phasen dieser Elemente, aber Sevov et al. konnten in ESI-MS-Untersuchungen zeigen, dass die E_9 -Cluster verschiedener Tetrelemente auch in der Lage sind, in einigen Lösungsmitteln Atome auszutauschen.^[183] Die Cluster $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$, $[\text{Pb}_2\text{Sb}_2]^{2-}$, $[\text{InBi}_3]^{2-}$ und $[\text{GaBi}_3]^{2-}$ wurden strukturell untersucht. Sie sind isovalenzelektronisch zu P_4 und den Anionen $[\text{E}_4]^{4-}$ und wie diese tetraedrisch gebaut.^[204,205] Bisher wurden nur wenige größere ligandfreie Cluster beschrieben, darunter die neuneckigen *nido*-Käfige $[\text{In}_4\text{Bi}_5]^{3-}$ und $[\text{TlSn}_8]^{3-}$ und der *closo*-Käfig $[\text{TlSn}_9]^{3-}$.^[206] Leider sind die Cluster in all diesen Strukturen fehlgeordnet. $[\text{In}_4\text{Bi}_5]^{3-}$ mit seinen 22 Gerüstelektronen ist ein *nido*-Cluster des Typs **IV**. Die meisten Anionen folgen klassischen Bindungsvorstellungen. Überraschenderweise gibt es bisher nur ein heteroatomares Clustermolekül, das ausschließlich aus Elementen der 15. Gruppe besteht: AsP_3 wurde als Ligand in einem metallorganischen Komplex gefunden und strukturell charakterisiert; es hat die Form eines verzerrten Tetraeders mit P-P- und P-As-Bindungslängen von ca. 2.18 bzw. 2.3 Å.^[207,208] Die große Anzahl der bekannten Gruppe-15/16-Cluster sprengt den Rahmen dieses Aufsatzes und bleibt daher unberücksichtigt.

5.2. Homoatomare Cluster der Elemente der 14. Gruppe als Liganden

Struktureinheiten mit weniger als neun Tetrelement-Atomen dienen nur selten als Liganden für d-Block-Elemente. Die oktaedrischen Untereinheiten $[\text{E}_6]^{2-}$ wurden zuerst in den Anionen $[\{\text{ECr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ für $\text{E} = \text{Ge}^{[209]}$ und $\text{Sn}^{[210]}$ gefunden, wo sie durch $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente an jeder Oktaederecke stabilisiert werden (Abbildung 11 a). Später wurde die $[\{\text{ECr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ -Familie um $\text{M} = \text{Mo}$ und $\text{W}^{[211]}$ erweitert. Die Cluster werden bei der Reaktion von $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ mit GeI_2 oder SnCl_2 gebildet.

Ein anionischer planarer fünfgliedriger Pb_5 -Ring liegt in $[\text{Pb}_5[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2]^{4-}$ vor, das in Form von $\text{K}_2[\text{K}([2.2]\text{-Krypt})]_2[\text{Pb}_5[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2](\text{en})_3$ aus einer Ethylendiamin-Lösung von $[\text{Pb}_9]^{4-}$ und $[(\eta^6\text{-Mesityl})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in Gegenwart von $[2.2]\text{Krypt}$ erhalten wurde (Abbildung 11 b).^[212] Der Pb_5 -Ring bindet hier an zwei $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragmente im η^5 -Modus ähnlich wie die *cyclo*- Pn_5 -Einheiten in ihren Übergangsmetallkomplexen (siehe Abschnitt 5.3). DFT-Rechnungen zufolge kann das Anion formal als ein aromatisches 2π -Elektronensystem $[\text{Pb}_5]^{2-}$ beschrieben werden, das an zwei $[\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ -Einheiten koordiniert. Dieses Ergebnis ist überraschend, da die „nackte“ $[\text{Pb}_5]^{2-}$ -Einheit mit derselben Anzahl an Ge-

rüstelektronen die erwartete, in Abschnitt 3.1 erwähnte Struktur einer *closo*- D_{3h} -symmetrischen trigonalen Bipyramide einnimmt (Abbildung 1).^[174] $[\text{Pb}_5]^{2-}$ ist ein schönes Beispiel dafür, wie in reinen Elementcluster-Anionen zweidimensionale π -Aromatizität und dreidimensionale Elektronendelokalisierung miteinander konkurrieren.

Das Zintl-Ion $[\text{Sn}_6]^{12-}$ ist isoelektronisch zu Cyclohexen bzw. zum Schwefelallotrop S_6 . Es wurde in kristalliner Form aus einer Ethylendiamin-Lösung von K_4Sn_9 und $[\text{Nb}(\eta^6\text{-Tol})_2]$ als $[\text{Sn}_6[\text{Nb}(\eta^6\text{-Tol})_2]_2]^{2-}$ -Einheit erhalten (Abbildung 11 c). Die Sn-Sn-Abstände des gewellten Sn-Sechsrings sind im Einklang mit kovalenten Einfachbindungen, die für dieses elektronenreiche Ion erwartet werden.^[213]

Reaktionen der neunatomigen Zintl-Ionen mit Übergangsmetallverbindungen wurden bereits 1988 untersucht, als Haushalter und Eichhorn das Anion $[\text{Cr}(\eta^4\text{-Sn}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ als den ersten deltaedrischen (nicht-Boran) Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Cluster erhielten,^[49] welcher in einer Ligand-Austauschreaktion ausgehend von $[(\eta^6\text{-Mesityl})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ gebildet wurde. Nachfolgend gelang die Herstellung anderer Komplexe $[\text{M}(\text{E}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) dieser Serie (Abbildung 11 d).^[214–217] Der *nido*- $[\text{E}_9]$ -Cluster steht im Allgemeinen über eine η^4 -Koordination der offenen Vierecksfläche mit dem Übergangsmetall in Kontakt, aber die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen zweier η^5 -gebundener E_9 -Komplexe, $[\text{W}(\eta^5\text{-Sn}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ ^[216] und $[\text{Mo}(\eta^5\text{-Pb}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$,^[217] zeigen, dass das Heteroatom auch eine Ecke des quadratischen Antiprismas einnehmen kann (Abbildung 11 e). Die resultierende η^5 -Koordination ähnelt der, die im oben beschriebenen $[\text{Pb}_5[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2]^{4-}$ (Abbildung 11 b) gefunden wurde. $[\text{Cr}(\eta^5\text{-Ge}_9)(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{CO})_3]^{4-}$ (Abbildung 11 f) ist ein Beispiel für einen ligandstabilisierten Übergangsmetall- Ge_9 -*closo*-Cluster, in dem das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment an fünf Ge-Atome koordiniert ist. Im Laufe der Jahre wurden zahlreiche andere Komplexe isoliert, in denen das d-Block-Element an die vier Atome der offenen Vierecksfläche eines E_9 -*nido*-Clusters koordiniert: $[\text{Ir}(\eta^4\text{-E}_9)(\text{cod})]^{3-}$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$)^[218,219] (Abbildung 11 g), $[\text{Ni}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{CO})]^{3-}$,^[220] $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}i\text{Pr}_3)]^{3-}$ ^[221] (Abbildung 11 h), $[\text{Zn}(\eta^4\text{-E}_9)(\text{R})]^{3-}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$,^[222] $\text{E} = \text{Si-Pb}$; $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Mes}$,^[223] $\text{E} = \text{Ge-Pb}$) (Abbildung 11 i), $[\text{Pd}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PPh}_3)]^{3-}$,^[224] $[\text{Cd}(\eta^4\text{-E}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$ ^[225] und $[\text{Cd}(\eta^4\text{-Sn}_9)(\text{Sn}n\text{Bu}_3)]^{3-}$.^[225]

Nach dem Isolobalkonzept sind $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmente mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ und W sowie $\text{Ir}(\text{cod})^+$ ($\text{cod} = \text{Cyclooctadienyl}$), CuPR_3^+ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$) und $\text{M}'\text{R}'^+$ -Einheiten ($\text{M}' = \text{Zn}, \text{Cd}$ und $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, i\text{Pr}, \text{Mes}$ und $\text{Sn}(\text{Alkyl})_3$) Null-Elektronen-Bausteine in deltaedrischen Clustern. Daher ändert sich die Elektronenzahl des Clusters bei der Addition des Übergangsmetallfragments nicht, und die Clustererweiterung entspricht – in Übereinstimmung mit den Wade/Mingos-Regeln – dem Übergang von einem neunatomigen *nido*-Cluster ($2n+4 = 22$ Gerüstelektronen für $n = 9$) zu einem elektronenpräzisen, zehnatomigen *closo*-Cluster ($2n+2 = 22$ Gerüstelektronen für $n = 10$).

Kürzlich wurde das komplexe Anion $[(\text{Si}_9)\{\mu^2\text{-Ni}(\text{CO})_2\}_2(\text{Si}_9)]^{8-}$ charakterisiert, in dem zwei $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Fragmente zwei $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Einheiten überbrücken (Abbildung 11 j).^[226] Außerdem konnte über die Reaktion von $\text{Rb}_6\text{K}_6\text{Si}_{17}$ mit CuMes in

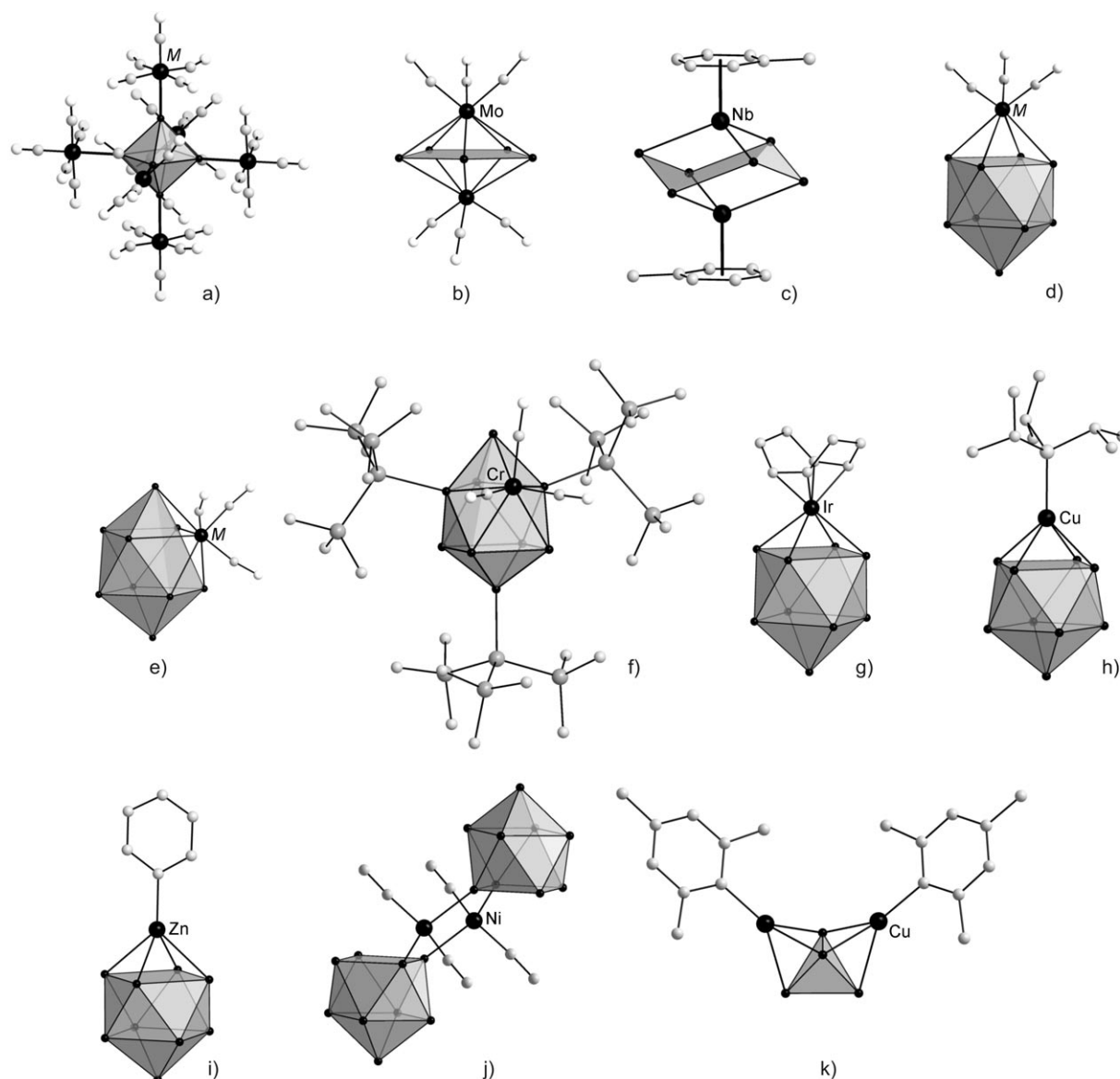


Abbildung 11. Koordinationsverbindungen mit Zintl-Ionen. a) $[\{EM(CO)_5\}_2]^{2-}$ ($E = \text{Ge, Sn}$, $M = \text{Cr, Mo, W}$),^[209] b) $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\eta^5\text{-Pb}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]^{4-}$,^[212] c) $[\text{Sn}_6\{\text{Nb}(\eta^6\text{-Tol})\}_2]^{2-}$,^[213] d) $[\text{M}(\eta^4\text{-E}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ ($E = \text{Sn, Pb}$; $M = \text{Cr, Mo, W}$),^[49,214–217] e) $[\text{M}(\eta^5\text{-E}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ ($M = \text{W}$; $E = \text{Sn}$; $M = \text{Mo}$; $E = \text{Pb}$),^[216,217] f) $\{\text{Cr}(\eta^5\text{-Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3)(\text{CO})_3\}^{3-}$,^[172] g) $[\text{Ir}(\eta^4\text{-Sn}_9)(\text{cod})]^{3-}$,^[219] h) $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PiPr}_3)]^{3-}$,^[221] i) $[\text{Zn}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$,^[222] j) $[(\text{Si}_9)\{\mu^2\text{-Ni}(\text{CO})_2\}_2(\text{Si}_9)]^{8-}$,^[226] und k) $[(\text{CuMes})_2\text{Si}_4]^{4-}$.^[35] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in Tabelle 6 gegeben.

flüssigem Ammoniak mit $[(\text{CuMes})_2\text{Si}_4]^{4-}$ der erste Übergangsmetall-funktionalisierte, tetraedrische $[\text{E}_4]^{4-}$ -Cluster erhalten werden (Abbildung 11 k).^[35]

Die Reaktion von K_4Ge_9 mit elementarem Quecksilber in Ethylendiamin^[51] oder *N,N*-Dimethylformamid^[227] führte zur Isolierung des ersten ligandfreien Übergangsmetallkomplexes eines E_9 -Clusters in Form von polymerem $[\text{HgGe}_9]^{2-}$. Eine ähnliche Kette wurde in dem oligomeren Anion $[\text{Hg}_3(\text{Ge}_9)_4]^{10-}$ gefunden, das bei Verwendung von HgPh_2 als Ausgangsverbindung gebildet wird.^[228] In diesen Ketten sind die Hg-Atome kovalent an die Ge_9 -Käfige gebunden, was formal deren Oxidation zu einem Dianion entspricht. Die Hg-Atome sind jedoch, wie die gestrichelten Linien in Abbildung 12c andeuten, jeweils in Richtung des Zentrums der

angrenzenden Dreiecksfläche entsprechend einer η^3 -Koordinationsart verschoben.

$[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$ ^[221] (Abbildung 12a) entsteht aus $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PiPr}_3)]^{3-}$ (Abbildung 11 h) durch Substitution des Phosphanliganden durch eine zweite $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Einheit. Es handelt sich also um ein weiteres seltenes Beispiel dafür, dass – genau wie in $[\text{Cr}(\eta^1\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)(\text{CO})_5]^{1-}$ (Abbildung 8 f) und $[\{\text{SnCr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ (Abbildung 11 a)^[210] – ein freies Elektronenpaar eines homoatomaren E_9 -Clusters chemisch aktiv wird und als Zwei-Elektronen- σ -Donor fungiert, wodurch die Übergangsmetallatome eine 18-Elektronen-Konfiguration erreichen. Wird die analoge Au-Verbindung, $[\text{Ph}_3\text{PAu}^1\text{Cl}]$, als Ausgangsmaterial verwendet, so resultiert der in Abbildung 12b gezeigte Cluster $[(\text{Ge}_9)\text{Au}_3(\text{Ge}_9)]^{5-}$,^[229]

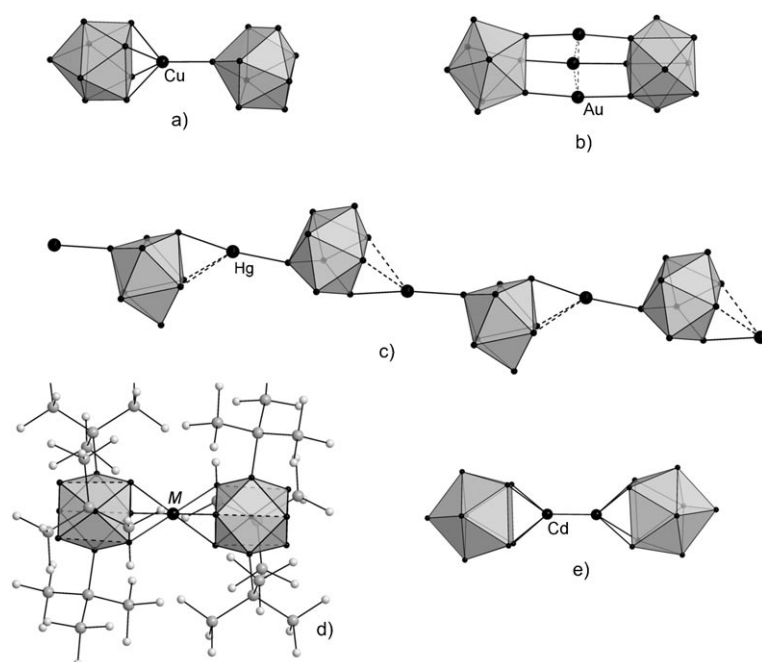


Abbildung 12. Zintl-Ionen mit ligandfreien *d*-Block Metallatomen. a) $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)]^{7-}$,^[221] b) $[(\text{Ge}_9)\text{Au}_3(\text{Ge}_9)]^{5-}$,^[229] c) $\{\infty[(\text{HgGe}_9)]^{2-}\}$,^[51] d) $[\text{M}(\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)_2]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)^[230, 231] und e) $[(\text{Pb}_9)\text{Cd-Cd}(\text{Pb}_9)]^{6-}$.^[233] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in Tabelle 6 gegeben.

in dem die drei einfach positiv geladenen Au-Atome ein Dreieck bilden, das zwischen zwei Dreiecksflächen der Ge_9 -Cluster liegt.^[229] Ungewöhnlich kurze Au-Au-Kontakte weisen auf aurophile Wechselwirkungen hin. Die positive Ladung der Au-Atome wurde in DFT-Rechnungen bestätigt.^[229] Die Reaktion von $[\text{Ph}_3\text{PAu}^+\text{Cl}]^-$ mit dem dreifach funktionalisierten Tetrelement-Cluster $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ führt zur Bildung des Anions $[\text{M}(\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)_2]^-$ mit $\text{M} = \text{Au}$,^[230] und die analogen Cluster mit $\text{M} = \text{Cu}$ und Ag ^[231] konnten ausgehend von $[\text{M}(\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4)]$ erhalten werden (Abbildung 12d). In diesen Anionen fungieren die Übergangsmetallatome als η^3 -Brücken zwischen den Prismengrundflächen zweier Ge_9R_3 -Cluster, was zu einer fast unverzerrten, trigonal-antiprismatischen Koordinationssphäre der Cu-, Ag- und Au-Atome führt, ähnlich der der Hg-Atome in Verbindung mit den Ge_9 -Zintl-Anionen in Abbildung 12c. Dieselbe Koordination liegt in den analogen ungeladenen Molekülen $[\text{M}(\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)_2]$ vor, die ausgehend von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ und MCl_2 für $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ und Hg in Tetrahydrofuran hergestellt wurden. Hier sind die Clusterkanten entlang der Übergangsmetall-überdachten Flächen verlängert. Diese neutralen Moleküle sind erwartungsgemäß sehr gut in unpolaren Medien wie Pentan löslich.^[232]

Das oben erwähnte Anion $[\text{Ag}(\text{Sn}_9)_2]^{5-}$ (Abbildung 6f) und das kürzlich gefundene $[(\text{Pb}_9)\text{Cd-Cd}(\text{Pb}_9)]^{6-}$ ^[233] (Abbildung 12e) sind die ersten mit ligandfreien *d*-Block-Elementen funktionalisierten E_9 -Cluster für $\text{E} = \text{Sn}$ bzw. Pb . In $[(\text{Pb}_9)\text{Cd-Cd}(\text{Pb}_9)]^{6-}$ stabilisieren die Pb_9 -Käfige eine kovalente Cd-Cd-Bindung, was unter anderem den elektronischen Eigenschaften der Tetrelement-Cluster zugeschrieben wird.

5.3. Homoatomare Cluster der Elemente der 15. Gruppe als Liganden

Metallorganische Komplexe der Cluster der Elemente der 15. Gruppe sind weiter verbreitet als die der Tetrelemente. Neutrale P_4 - und As_4 -Moleküle als Liganden sind in der Literatur ausführlich zusammengefasst worden^[186, 234] und werden daher hier nicht im Detail diskutiert. In Gegenwart schwach koordinierender Gegenionen wurde kürzlich über die Koordination zweier tetraedrischer P_4 -Moleküle an Cu^{I} unter Bildung von $[\text{Cu}(\text{P}_4)_2]^+$ berichtet. Hierin bildet das Cu-Ion eine η^2, η^2 -Brücke zwischen zwei P_4 -Molekülen.^[235] Am weitesten verbreitet sind Derivate des Zintl-Anions $[\text{P}_7]^{3-}$, von denen einige Komplexe mit intakten P_7 -Käfigen bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben sind. In der Reaktion von K_3P_7 mit $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ wird eine Bindung der dreieckigen Grundfläche der P_7 -Einheit geöffnet und eine $[\text{Ni}(\eta^4\text{-P}_7)(\text{CO})]^{3-}$ -Einheit gebildet (Abbildung 13a).^[196] Die Bindung zwischen den ehemals basalen und den formal negativ geladenen P-Atomen verkürzt sich dabei um 0.1 Å und beträgt 2.13 Å, was auf einen geringen Doppelbindungsanteil hinweist. Interessanterweise lagert sich der Nortricyclan-ähnliche Sb_7 -Käfig in der analogen Reaktion zwischen K_3Sb_7 und $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ in

den zehnatomigen *nido*-Cluster $[(\text{Sb}_7)\{\text{Ni}(\text{CO})\}_3]^{3-}$ mit 24 Gerüstelektronen um (Abbildung 13b).^[236] Die Reaktion von P_4 mit Samarocen führt zur Bildung von $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_4(\text{P}_8)]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit einer homoatomaren $[\text{P}_8]^{4-}$ -Einheit vom Realgar-Typ und P-P-Bindungslängen zwischen 2.18 und 2.29 Å (Abbildung 13c).^[237] In $[\{\text{Ni}(\text{PBU}_3)_2\}\text{P}_{14}]$ sind zwei P_7 -Cluster miteinander verbunden. Das entstandene $[\text{P}_{14}]^{8-}$ -Anion folgt der 8-N-Regel und besteht formal aus zwei Norbornan-ähnlichen Einheiten, die über ihr apikales P-Atom kovalent miteinander verbunden sind (Abbildung 13d).^[199]

Im Komplex $[\text{Co}(\eta^3\text{-cyclo-As}_3)(\text{CO})_3]$ (Abbildung 13e) ist eine *cyclo-As*₃-Einheit an das Co-Atom gebunden,^[238] während $[(\mu^2\text{-M})_2(\eta^2\text{-Bi}_3)(\text{CO})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) (Abbildung 13f) eine gewinkelte, Ozon-analoge $[\text{Bi}_3]^{3-}$ -Einheit enthält, die an zwei neutrale $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmente koordiniert.^[239] Wenn man weitere Kontakte mit einbezieht, ergibt sich ein zu $[\text{E}_5]^{2-}$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) und $[\text{Bi}_5]^{3+}$ isosterer Cluster.^[239] Im trigonal-pyramidalen Cluster $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{P}_3)\text{W}\{\text{N}(\text{iPr})\text{Ar}\}_3]^{238-240}$ ist der P_3 -Ligand an $\text{W}\{\text{N}(\text{iPr})\text{Ar}\}_3 \eta^3$ - und an $\text{W}(\text{CO})_5 \eta^1$ -koordiniert. Aromatische, planare $[\text{Pn}_4]^{2-}$ -Anionen mit einsamem Elektronenpaar, die formal als 6π -Liganden in Übergangsmetallkomplexen fungieren, wurden bisher nicht gefunden. Bislang gibt es nur verzerrte P_4 -Ringe, z. B. in $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_2(\text{P}_4)]$ (Abbildung 13g), und einen quadratisch-planaren P_4 -Ring, der in $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{P}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_4]$ als 12-Elektronen-Donor agiert.^[241, 242] Eine planare, aber Ring-geöffnete P_4 -Einheit ist in $[\text{Ti}_2(\text{ArDipp})_2(\text{P}_4)]$ koordiniert ($\text{ArDipp}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$; Abbildung 13h).^[189] In $[\text{Fe}_4(\text{Bi}_4)(\text{CO})_{13}]^{2-}$ liegt ein Bi_4 -Tetraeder vor, bei dem drei Flächen mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -

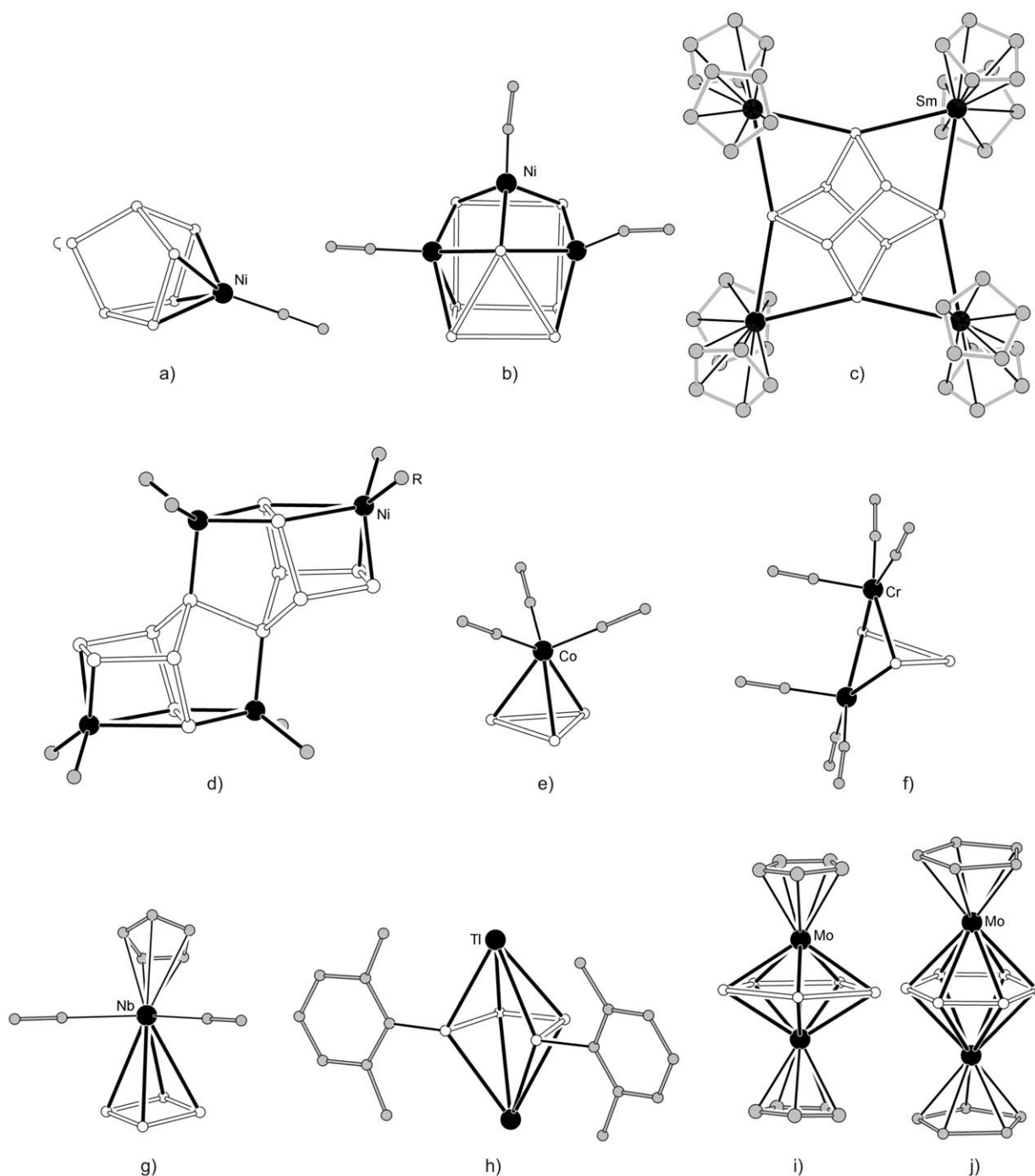


Abbildung 13. Strukturen von Pn-Cluster-Komplexen und intermetallischen Clustern. a) $[\text{Ni}(\text{P}_7)(\text{CO})]^{3-}$,^[196] b) $[(\text{Sb}_7)\{\text{Ni}(\text{CO})\}_3]^{3-}$,^[236] c) $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_4(\text{P}_8)]$,^[237] d) $[\{\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2\}_4(\text{P}_{14})]$,^[199] e) $[\text{Co}(\text{As}_3)(\text{CO})_3]$,^[238] f) $[\text{M}_2(\text{Bi}_3)(\text{CO})_6]^{3-}$ (M = Cr, Mo),^[239] g) $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_2(\text{P}_4)]$,^[241] h) $[\text{Ti}_2(\text{ArDipp})_2(\text{P}_4)]$,^[189] i) $[(\text{CpMo})_2(\eta^5\text{-cyclo-As}_5)]$ ^[244] und j) $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\eta^6\text{-cyclo-P}_6)]$ (R = Me, *t*Bu Gruppen sind nicht gezeigt).^[246] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in Tabelle 7 gegeben.

Einheiten überdacht sind und ein $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragment an das apikale Bi-Atom bindet.^[243] Bemerkenswert ist eine Reihe von Halbsandwich-Komplexen, $[(\text{CpMo})_2(\eta^5\text{-cyclo-As}_5)]$,^[244] $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\eta^5\text{-cyclo-Sb}_5)]$,^[245] ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_2\text{R}_3$, R = Me, *t*Bu) und $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\eta^6\text{-cyclo-P}_6)]$,^[246] mit *cyclo-Pn*₅- und *cyclo-Pn*₆-Einheiten (Abbildung 13i,j), die große Ähnlichkeit mit dem Pb_5 -Komplex (Abbildung 11b) haben.

5.4. Endohedrale, gefüllte Tetrel-Cluster

Wie in Abbildung 14 und Tabelle 4 zu sehen, wurde in den letzten Jahren eine beeindruckende Anzahl endohedraaler Cluster hergestellt. Offensichtlich entstehen diese Anionen aus Übergangsmetallkomplexen, bei denen die Übergangsmetallatome ihre organischen Liganden vollständig abgeben. Die kleinsten mit einem Übergangsmetall gefüllten Zintl-

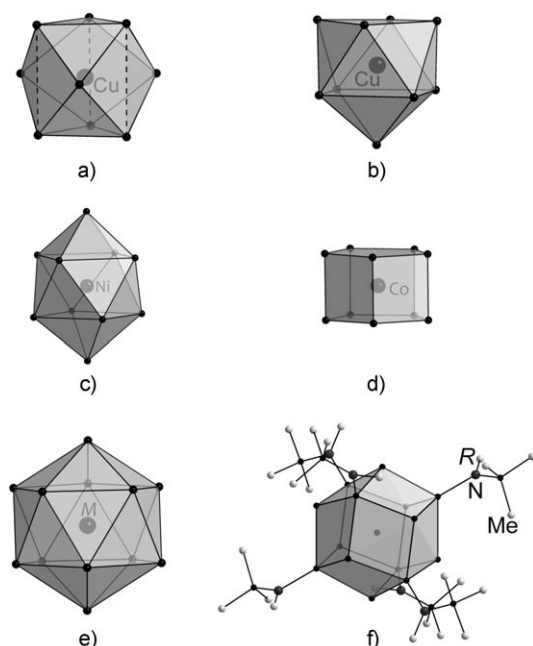


Abbildung 14. Repräsentative Zintl-Ionen mit einem endohedralen Metallatom: a) $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit D_{3h} -Symmetrie,^[248] b) $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit C_{4v} -Symmetrie,^[258] c) $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$,^[251] d) $[\text{M}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$),^[249, 250] e) $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ ^[219] und $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)^[53, 252] und f) $[\text{Sn}@\{\text{Sn}_8[\text{SnN}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)_6]\}]^{2-}$.^[260] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in Tabelle 6 gegeben.

Anionen sind $[\text{Ni}@\text{Ge}_9]^{3-}$ ^[220, 247] – erhalten aus einer Ethylendiamin-Lösung von K_4Ge_9 und $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ – und $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$,^[248] welche für $\text{E} = \text{Sn}$ und Pb in Dimethylformamid aus CuMe_3 und der entsprechenden Zintl-Phase K_4E_9 gebildet werden. In diesen Clustern befindet sich das Übergangsmetall in einem E_9 -Käfig. Laut ESR-Untersuchungen ist der endohedrale Ni-Komplex paramagnetisch und lässt sich folglich als $[\text{Ni}^0@(\text{Ge}_9)^{3-}]$ formulieren, während die scharfen ^{119}Sn -, ^{207}Pb - und ^{63}Cu -NMR-Signale, die für die

Käfige mit eingeschlossenen Cu-Atomen erhalten werden, auf diamagnetische $[\text{Cu}^+@(\text{E}_9)^{4-}]$ -Ionen hindeuten. Die Ladung von Cu^I wurde in DFT-Rechnungen bestätigt.

Die Struktur des $[\text{Ni}@\text{Ge}_9]^{3-}$ -Polyeders ist stark fehlgeordnet.^[220, 247] In den wohlgeordneten $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ -Anionen (Abbildung 14a) bilden die Käfigatome ein gestrecktes, dreifach überdachtes trigonales Prisma mit nahezu perfekter D_{3h} -Symmetrie. Kürzlich wurde für $\text{E} = \text{Sn}$ und Pb ein zweites Konformer des $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ -Anions in Form eines endohedralen *nido*-Clusters mit annähernd perfekter C_{4v} -Symmetrie gefunden (Abbildung 14b).^[258] In letzterem sind die Bindungen zwischen den fünffach-koordinierten Sn- bzw. Pb-Atomen an den Ecken der durch E überbrückten Quadrate durch die Einlagerung des Cu-Atoms stark aufgeweitet. NMR-Untersuchungen zeigen eindrucksvoll die Flexibilität der $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ -Käfigstrukturen in Lösung, die durch die Beobachtung unterschiedlicher Clusterstrukturen in den Kristallen widerspiegelt wird (Abschnitt 6, Abbildung 17).^[248]

Der endohedrale zehnatomige Cluster $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ (Abbildung 14c) wurde durch die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ mit K_4Pb_9 in Ethylendiamin erhalten.^[251] Darin befindet sich das Ni^0 -Atom im Zentrum eines zweifach überdachten quadratischen Antiprismas, das in DFT-Rechnungen für einen neutralen Cluster $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]$ vorhergesagt wurde.^[259] Wie dieser zehnatomige Cluster gebildet wird, ist nicht eindeutig geklärt. Im Verlauf der Redoxreaktion wird der cod-Ligand zu Cycloocten reduziert, das in GC-MS Messungen nachgewiesen werden konnte.^[252] Als Nebenprodukt der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ mit K_4Pb_9 wurde in kleinen Mengen der ikosaedrische Cluster $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ gefunden (Abbildung 14e).^[252] Die ikosaedrischen Cluster der höheren Homologen der 10. Gruppe, $[\text{Pd}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ und $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$, wurden durch Reaktion von K_4Pb_9 mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ erhalten.^[53, 252] Die Oxidation der Clusteratome wird in diesen Reaktionen dem PPh_3 zugeschrieben, wobei der endgültige Beweis noch aussteht. Die Gestalt der Cluster folgt streng den Wadeschen Regeln, die für eine Einheit mit zwölf Ecken und $2n+2=26$ Elektronen eine *closo*-Struktur vorsehen. Ein Vergleich der drei $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Festkörperstrukturen offenbart eine zunehmende Verzerrung des Pb_{12} -Gerüsts mit kleiner werdendem interstitiellem Metallatom.^[252] So variieren sowohl die Pb-Pb- als auch die M-Pb-Abstände innerhalb der Käfige über relativ weite Bereiche für $\text{M} = \text{Pd}$ und noch stärker für $\text{M} = \text{Ni}$, während sich das eingelagerte Pt-Atom in einer nahezu perfekten ikosaedrischen Umgebung mit fast identischen Pb-Pb- und Pt-Pb-Abständen befindet. Die auftretende Anisotropie der Cluster ist sicher ein Indiz für die Instabilität der Käfige mit kleinen eingelagerten Atomen, und für $\text{M} = \text{Ni}$ ist ein Cluster aus zehn Atomen deutlich bevorzugt.

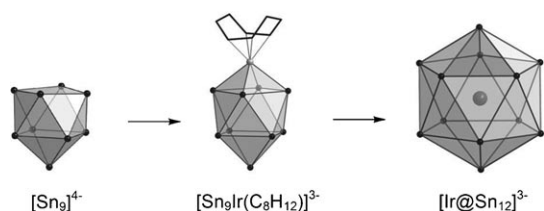
Eine analoge Ge-Verbindung mit einem metallzentrierten Ge_{12} -

Tabelle 4: Endohedrale Cluster der Elemente der 14. Gruppe.

$\text{E}_m \rightarrow$ $\text{M} \downarrow$	E_9	E_{10}	$\text{M}_n @ \text{E}_m$ E_{12}	E_{17}	E_{18}
\square	$[\text{Si}_9]^{2-, 3-, 4- [a]}$ $[\text{Ge}_9]^{3-, 4- [a]}$ $[\text{Sn}_9]^{3-, 4- [a]}$ $[\text{Pb}_9]^{3-, 4- [a]}$	$[\text{Pb}_{10}]^{2- [229]}$			
Fe		$[\text{Fe}@\text{Ge}_{10}]^{3- [249]}$			
Co		$[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3- [250]}$			
Ir			$[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3- [219]}$		
Ni	$[\text{Ni}@\text{Ge}_9]^{3- [220, 247]}$	$[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2- [251]}$	$[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2- [252]}$	$[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4- [253]}$	$[\text{Ni}_3@\text{Ge}_{18}]^{4- [247]}$
Pd			$[\text{Pd}@\text{Pb}_{12}]^{2- [252]}$		$[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}]^{4- [254]}$ $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4- [255, 256]}$
Pt			$[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2- [53]}$	$[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4- [257]}$	
Cu	$[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3- [248, 258]}$ $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3- [248, 258]}$				

[a] Literaturverweise siehe Tabelle 1. \square = Leerstelle.

Cluster wurde bisher nicht beschrieben, aber kürzlich konnte ein endohedrales zwölffatomiges Sn-Cluster $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ synthetisiert werden,^[219] dessen Bildung schrittweise ausgehend von K_4Sn_9 und $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ in Ethylendiamin (Schema 1) er-



Schema 1.

folgt. Zunächst bildet sich der in Abbildung 11 g gezeigte Ir-(cod)-überdachte Sn_9 -Cluster. Beim Erhitzen der Lösung dieses zehnatomigen Clusters in Ethylendiamin auf 80°C lagert er sich unter Abspaltung des cod-Liganden und Oxidation des Clustergerüsts in $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ um. NMR-spektroskopisch wurde gezeigt, dass die Reaktion durch Zugabe von dppe (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan), das offenbar als Oxidationsmittel wirkt, beschleunigt werden kann. DFT-Rechnungen belegen, dass das Ir-Atom negativ polarisiert ist, und die formale Beschreibung $[\text{Ir}^-(\text{Sn}_{12})^{2-}]$ führt zu einem mit einem Atom der Elektronenkonfiguration d^{10} gefüllten closo-Cluster (vgl. Abschnitt 7.3, Abbildung 18a).^[219]

Mit $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ wurde der Bereich der endohedralen Atome auf elektronenärmere d-Block-Elemente ausgedehnt (Abbildung 14 d).^[250] Dieses Anion ist das erste Beispiel für eine nicht-deltaedrische Struktur gänzlich ohne Dreiecksflächen. Stattdessen wird ein D_{5h} -symmetrisches pentagonales Prisma gefunden, was andeutet, dass weder die Elektronenzahl noch die Gerüstbindung konventionellen Regeln folgen. Die gefundene Koordinationssphäre des Übergangsmetalls entspricht eher der einer intermetallischen Phase. Aus diesem Grund wurde $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ eingehend mittels DFT-Rechnungen und NBO-Analysen untersucht, deren Ergebnisse in Abschnitt 7 detailliert beschrieben werden. Der isostere Cluster $[\text{Fe}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ wurde kurze Zeit später erhalten, allerdings ist das zu erwartende paramagnetische Verhalten dieses Anions noch nicht bestätigt worden.^[249]

$[\text{Sn}@\{\text{Sn}_8[\text{SnN}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)_6]\}]$ ist ein bemerkenswertes Beispiel für ein endohedrales metalloides Molekül (Abbildung 14 f).^[260] Ein Sn-Atom befindet sich in einem aus acht ligandfreien und sechs ligandtragenden Sn-Atomen bestehenden Käfig; das eingeschlossene Sn-Atom hat folglich eine Koordinationszahl von 14. Diese hohe Koordinationszahl führt zu bemerkenswert langen Sn-Sn-Kontakten, die eher für Festkörper wie BaSn_5 typisch sind, in dem die Sn-Atome in hexagonale Prismen aus zwölf Sn-Atomen eingelagert sind.^[261] Ein anderes, Na^+ -gefülltes Polyeder aus 14 Sn-Atomen wurde in Abschnitt 4.1 beschrieben.^[90]

Interessanterweise ergeben dieselben Ausgangsverbindungen, die für die Synthese von $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ verwendet wurden, Cluster anderer Größen, wenn sie mit K_4Sn_9 -Lösungen umgesetzt werden. Drei höherkernige Cluster der Zusammensetzungen $[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$,^[253] $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ ^[257] und $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$ ^[255,256] wurden durch Reaktion von K_4Sn_9 mit

$[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ bzw. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in Ethylendiamin erhalten (Abbildungen 15 c,e bzw. f). Wieder verläuft die Clusterbildung unter teilweiser Oxidation der Sn_9 -Einheiten und Reduktion des cod-Liganden, und das Lösungsmittel Ethylendiamin scheint erneut in den Redoxprozess involviert zu sein. In $[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ teilen sich zwei $[\text{Ni}@\text{Sn}_9]^{2-}$ -Untereinheiten ein Apex-ähnliches, zentrales Sn-Atom.^[253] Die Cluster weichen deutlich von deltaedrischen Strukturen ab und haben dieselbe weit geöffnete Gestalt wie die Ge_9 -Käfige im Konformer **B** des Anions $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ (Abbildung 6 e). $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ im Konformer **B** und $[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ sind beide D_{2d} -symmetrisch, und das zentrale Sn-Atom des Sn_{17} -Gerüsts ist genauso wie die Ge-Ge-Hantel in Abbildung 6 e von einem pseudo-Würfel aus acht Sn-Atomen umgeben. Das dynamische Verhalten des Sn-Clusters in DMF wurde durch temperaturabhängige ^{119}Sn -NMR Spektroskopie untersucht (siehe Abschnitt 6).^[253] Der valenzisoelektronische Cluster $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ (Abbildung 15 e) hat mit einem geschlossenen Polyeder aus 17 Sn-Atomen, das zwei endohedrale Pt-Atome umschließt, eine völlig andere Festkörperstruktur, was auf den größeren sterischen Anspruch der eingelagerten Atome zurückgeführt werden kann.^[253] Diese beiden Cluster haben

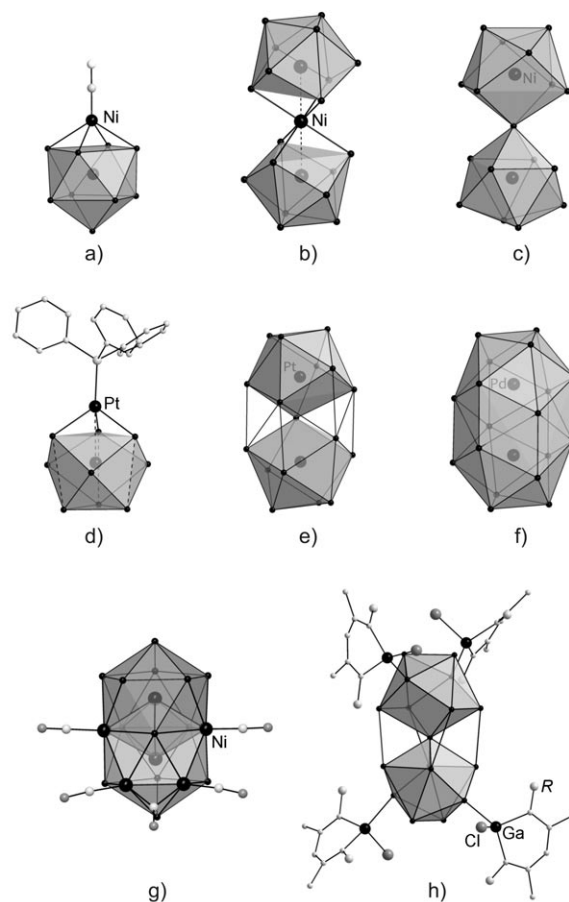


Abbildung 15. Repräsentative Zintl-Ionen mit einem oder zwei endohedralen Metallatomen: a) $[(\text{Ni}@\text{Sn}_9)\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$,^[263] b) $[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$,^[253] c) $[\text{Ni}_3@\text{Ge}_8]^{4-}$,^[247] d) $[(\text{Pt}@\text{Sn}_9)\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^{3-}$,^[263] e) $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$,^[257] f) $[\text{Pd}_2@\text{E}_{18}]^{4-}$ (E = Ge, Sn)^[254-256] g) $[\text{Ni}_6\text{Ge}_{13}(\text{CO})_5]^{4-}$ ^[262] und h) $[\text{Sn}_{17}\{\text{GaCl}(\text{ddp})\}_4]$.^[160] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in Tabelle 6 gegeben.

wiederum ein interessantes Gegenstück unter den ligandstabilisierten Molekülen: Das Sn-Gerüst von $[\text{Sn}_{17}\{\text{GaCl}(\text{ddp})\}_4]^{160-}$ ($\text{ddp} = \text{HC}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)_2$; Abbildung 15h) hat eine ganz ähnliche Struktur wie $[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$, wenngleich die beiden Untereinheiten in diesem Fall kein Übergangsmetall enthalten. Alle gezeigten Sn_{17} -Cluster können als valenzisoelektronische Einheiten angesehen werden, denn $[\text{Sn}_{17}\{\text{GaCl}(\text{ddp})\}_4]^{4-}$ hat vier *exo*-gebundene $\{\text{GaCl}(\text{ddp})\}$ -Liganden, welche die Gerüstelektronenzahl um jeweils eins erhöhen, wohingegen die Atome der 10. Gruppe keine Elektronen zu den vierfach negativen $[\text{M}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ -Anionen beisteuern.

Die isostrukturellen Cluster $[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}]^{4-}$ [254] und $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$ [255, 256] haben eine ellipsoide Form (Abbildung 15f). Bei diesen Deltaedern handelt es sich um die bisher größten endohedralen Cluster der Tetrelemente mit vollständig geschlossener Hülle. In beiden Fällen bilden 18 Tetrelement-Atome einen länglichen deltaedrischen Käfig, der zwei Pd^0 -Atome umschließt, welche sich in den Brennpunkten der Ellipsoide befinden. Mit 2.831 Å ist der Pd-Pd-Abstand im kleineren Ge-Käfig deutlich kleiner [254] als im größeren Sn-Cluster (3.384 Å), [255] aber in beiden Fällen kann nicht von einer bindenden Pd-Pd-Wechselwirkung ausgegangen werden. [254]

Die Struktur des intermetalloiden Clusters $[\text{Ni}_3@\text{Ge}_{18}]^{4-}$ (Abbildung 15b), in dem eine lineare Einheit aus drei Ni-Atomen zwei weit geöffnete, D_{3h} -symmetrische Ge_9 -Cluster verbrückt, ist verwandt mit der der E_{18} -Polyeder. [247] Die beiden einzelnen Ge_9 -Einheiten haben dieselbe Form wie die beiden E_9 -Untereinheiten in $[\text{Pd}_2@\text{E}_{18}]^{4-}$ (Abbildung 15f). Obwohl die Ge-Atome der beiden Clusterhälften nicht in direktem Kontakt miteinander stehen, haben die sechs Atome der offenen Prismengrundflächen bereits die für einen 18-atomigen Käfig geforderte, gestaffelte Konformation. [254]

Ein mit zwei Übergangsmetallen gefüllter, geschlossener deltaedrischer Cluster liegt auch in $[\text{Ni}_6\text{Ge}_{13}(\text{CO})_5]^{4-}$ vor (Abbildung 15g). [262] Der Cluster besteht aus zwei sich durchdringenden Ikosaedern mit einer gemeinsamen zentralen, pentagonal-bipyramidalen Ge_3Ni_3 -Einheit. Der Käfig ist durch 13 Ge-Atome und 4 $\text{Ni}(\text{CO})$ -Fragmente begrenzt. Aufgrund des hohen Ni:Ge-Verhältnisses hat der Cluster intermetallischen Charakter.

Zum Bildungsmechanismus der endohedralen Cluster mit neun oder mehr Gerüstatomen gibt es erste Hinweise, [255, 256] die aus Beobachtungen, die im Verlauf der Herstellung verschiedener leerer Übergangsmetall-überdachter E_9 -Cluster gemacht wurden, abgeleitet werden können. Gleiches gilt für das Auftreten der beiden Anionen $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}i\text{Pr}_3)]^{3-}$ (Abbildung 11h) und $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$ (Abbildung 12a), die beide über die Reaktion von K_4Ge_9 mit $[\text{CuCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ in flüssigem Ammoniak, aber bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden. [221] Bei einer Reaktionstemperatur von -70°C bleibt die Cu-P-Bindung erhalten, und aus diesen Lösungen kristallisieren Salze mit dem Anion $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}i\text{Pr}_3)]^{3-}$. Werden diese Lösungen jedoch bei -40°C gelagert, bildet sich das Anion $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$, in dem der Phosphanligand durch eine σ -Donor-Einheit $\{\eta^1\text{-Ge}_9\}^{4-}$ substituiert wurde; d.h., der Ligand am überdachenden Übergangsmetall kann abgespalten werden.

Danach stehen zwei Reaktionswege offen: a) Das Übergangsmetallatom kann wie im Fall von $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ und $[\text{Ni}@\text{Ge}_9]^{3-}$ in den E_9 -Cluster wandern, oder b) die leere Koordinationsstelle am d-Block-Metall wird durch einen zweiten Cluster unter Bildung von Anionen wie $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$ besetzt, welche sich dann je nach der Art des Heteroatoms und der Reaktionsbedingungen in einen endohedralen Cluster mit einer größeren Zahl an Käfigatomen umlagern können. Die Bildung endohedraler Cluster kann prinzipiell natürlich auch über eine Fragmentierung des Sn_9 -Gerüsts und einer Neuordnung am Kupferatom ablaufen.

Hinweise auf die Bildung größerer Anordnungen mit 17 oder 18 Tetrelement-Atomen gibt eine Serie von E_9 -Clustern, die gefüllt und gleichzeitig von einem Übergangsmetall überdacht sind; Beispiel sind die Anionen $[(\text{Ni}@\text{Sn}_9)\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$ [263] und $[(\text{Pt}@\text{Sn}_9)\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^{3-}$ [263] (Abbildungen 15a bzw. d) sowie die modifizierten Ge_9 -Cluster $[(\text{Ni}@\text{Ge}_9)\text{Ni}(\text{R})]^{4-}$ ($\text{R} = \text{CO}$, $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$, en) [220] und $[(\text{Ni}@\text{Ge}_9)\text{Pd}(\text{PPh}_3)]^{2-}$. [220] Es gibt jedoch noch eine Menge offener Fragen, z.B. ist derzeit nicht verstanden, warum ein Ni-Atom bei Reaktion mit einer Pb_9 -Einheit einen zehnatomigen Cluster bildet, während neun viel kleinere Ge-Atome in der Lage sind, dasselbe Übergangsmetall bequem zu umschließen. Es muss auch erwähnt werden, dass endohedrale Cluster, die aus Lösungen erhalten werden, auf völlig andere Weise entstehen als solche, die in der Gasphase detektiert werden konnten und bei denen sich die Tetrelement-Atome scheinbar nacheinander um das einzuschließende Element anlagern. [224, 264]

5.5. Heteroatomare intermetalloide Pentel-Cluster

Die Koordination von „nackten“ Atomen der Elemente der 15. Gruppe an Übergangsmetalle unter Bildung Intermetalloid-ähnlicher Systeme geht auf von Schnierings $[\text{Nb}(\text{As}_8)]^{3-}$ zurück, welches sich als Komplex eines Nb^V -Kations mit einem cyclischen $[\text{As}_8]^{8-}$ -Anion beschreiben lässt (Abbildung 16a). [265] Die analoge $[\text{Mo}(\text{As}_8)]^{2-}$ -Einheit besteht aus einem Mo^V -Kation, das sich im Zentrum eines $[\text{As}_8]^{8-}$ -Rings befindet. [266] In beiden Fällen hält sich das Übergangsmetallatom im Zentrum eines kronenförmigen Rings aus As-Atomen auf. Wenn jedes As-Atom des $[\text{As}_8]^{8-}$ -Anions als Zwei-Elektronen- σ -Donor agiert, würden 16-Elektronen-Komplexe resultieren. Von Schniering und Mitarbeiter schlugen jedoch eine zusätzliche π -Donierung von der $[\text{As}_8]^{8-}$ -Einheit zum Metall vor, was zu stabilen 18-Elektronen-Komplexen führt. In $[(\text{P}_5)_2\text{Ti}]^{2-}$ liegen zwei planare $[\text{P}_5]^-$ -Ringe vor, die Ferrocen-ähnlich an ein Ti^0 koordinieren, wobei ein 16-Elektronen-Komplex resultiert (Abbildung 16b). [267] Intermetalloide Cluster mit intakten Heptapnikanortricyclan- $[\text{Pn}_7]^{3-}$ -Anionen ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$) werden häufig beobachtet, z.B. in $[(\text{As}_7)\text{Sn}(\text{As}_7)]^{4-}$, $[(\text{P}_7)\text{Cu}_2(\text{P}_7)]^{4-}$, $[(\text{P}_7)\text{Zn}(\text{P}_7)]^{4-}$ und $[(\text{P}_7)\text{Cd}(\text{P}_7)]^{4-}$ (Abbildungen 16c–f), in denen die $[\text{Pn}_7]^{3-}$ -Anionen an M^{2+} bzw. an eine Cu_2^{2+} -Hantel koordinieren. [135, 268] In $[(\text{As}_7)\text{Pd}_2(\text{As}_7)]^{4-}$ hat sich in jeder Nortricyclan-Einheit eine Bindung geöffnet. Betrachtet man die zweifach gebundenen As-Atome als As^- , so sind die resultierenden Norbornan-förmigen Anionen an eine Pd_2 -

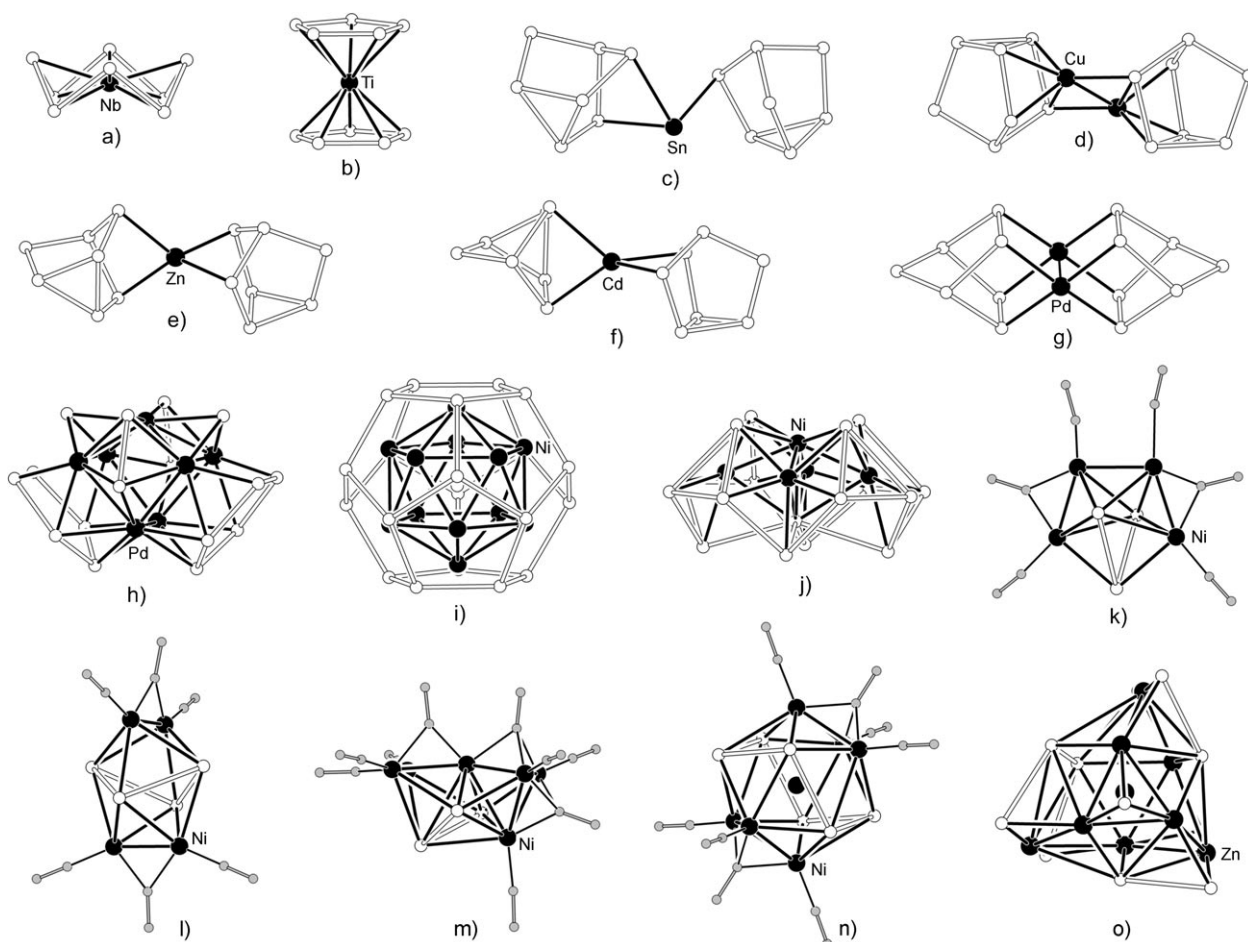


Abbildung 16. a) $[M(As_8)]^{3-}$ ($M = Nb$,^[265] Mo ^[266]), b) $[Ti(P_3)_2]^{2-}$,^[267] c) $[(As_7)Sn(As_7)]^{4-}$,^[135] d) $[(P_7)Cu_2(P_7)]^{4-}$,^[268] e) $[(P_7)Zn(P_7)]^{4-}$,^[268] f) $[(P_7)Cd(P_7)]^{4-}$,^[268] g) $[(As_7)Pd_2(As_7)]^{4-}$,^[269] h) $[Pd_7As_{16}]^{4-}$,^[269] i) $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$,^[270] j) $[Ni_5Sb_{17}]^{4-}$,^[271] k) $[Ni_4Pn_3(CO)_6]^{3-}$ ($Pn = Sb, Bi$),^[272] l) $[Ni_4Bi_4(CO)_6]^{2-}$,^[272] m) $[Ni_6Bi_3(CO)_9]^{3-}$,^[272] n) $[Ni_x@Bi_6Ni_6(CO)_8]^{4-}$,^[272] und o) $[Zn@Zn_8Bi_4@Bi_7]^{5-}$.^[274] Eine vollständige Liste von Verbindungen ist in Tabelle 7 gegeben.

Hantel mit einer formalen Ladung von $6+$ gebunden (Abbildung 16g).^[269] Das Pd-reiche Anion $[Pd_7As_{16}]^{4-}$ enthält ein vollständig umgelagertes $[As_7]^{3-}$ -Anion. Hier ist das Pd_7 -Gerüst in Form eines verzerrten, einfach überdachten trigonalen Prismas an zwei $[As_5]^-$ -Ringe (analog zu $C_5H_5^-$), zwei $[As_2]^{2-}$ -Hanteln und zwei isolierte $[As]^{3-}$ -Ionen koordiniert (Abbildung 16h). Legt man für die As-Atome die genannten Ladungen zugrunde, so besteht das Prisma aus Pd-Atomen aus sechs Pd^I - und einem quadratisch-planar koordinierten Pd^{II} -Ion.^[269] Eichhorn und Mitarbeitern gelang auch die Herstellung eines weiteren, einzigartigen endohedralen Clusters aus Elementen der 15. Gruppe. In $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$ (Abbildung 16i) ist das zentrale As-Atom ikosaedrisch von 12 Ni-Atomen unter Bildung eines $[Ni_{12}(\mu_{12}-As)]$ -Clusters umgeben, der seinerseits von einem Pentagondodekaeder aus 20 As-Atomen eingeschlossen ist.^[270] Für Antimon ist nach unserem Wissen $[Ni_5Sb_{17}]^{4-}$ der einzige bekannte „nackte“ intermetalloide Sb-Cluster (Abbildung 16j). Die zentrale Ni_5 -Einheit hat Ähnlichkeit mit der Anordnung von fünf der sieben Pd-Atome in Abbildung 16h. Obwohl das Anion mit 139 Valenzelektronen paramagnetisch sein sollte, wurde kein ESR-Signal beobachtet.^[271] Das Anion $[Ni_4Sb_3(CO)_6]^{3-}$ mit

einem Ni:Pn-Verhältnis von beinahe 1 besteht aus einem pentagonal-bipyramidalen Sb_3Ni_4 -Gerüst mit zwei Sb-Atomen in apikalen Positionen. Seine Gestalt und seine Elektronenzahl sind im Einklang mit einem *closo*-Deltaeder mit 16 Gerüstbindungselektronen (Abbildung 16k).^[272]

Erwartungsgemäß zeigt das höhere Homologe des Antimons, Bismut, eine größere Neigung zur Bildung intermetalloider Cluster, aber die meisten davon enthalten Übergangsmetallfragmente mit CO-Liganden, wie das pentagonal-bipyramidale $[Ni_4Bi_3(CO)_6]^{3-}$ (Abbildung 16k), das bispheinoide $[Ni_4Bi_4(CO)_6]^{2-}$ (Abbildung 16l; *closo*, 18 Gerüstelektronen), das gekappt-ikosaedrische $[Ni_6Bi_3(CO)_9]^{3-}$ (Abbildung 16m) und das gefüllte ikosaedrische $[Ni_x@Bi_6Ni_6(CO)_8]^{4-}$ (Abbildung 16n) ($x = 0.33$).^[272] Im Anion $[Zn@Zn_8Bi_4@Bi_7]^{5-}$ liegt ein endohedraler Cluster in Form eines Zn-zentrierten verzerrten Zn_8Bi_4 -Ikosaeders vor, welches von sieben Bi-Atomen überdacht ist (Abbildung 16o). Das Zn_8Bi_4 -Ikosaeder weist 36 Elektronen auf, genau wie die Ikosaeder aus Elementen der 13. Gruppe, z. B. Al_{12} oder Ga_{12} . Zusammen mit den zwei Elektronen des Zn-Atoms und weiteren fünf Elektronen aus der Ladung des Clusters ergeben sich 43 Elektronen für das Clustergerüst.

Die für einen *closo*-Käfig mit 50 Gerüstelektronen fehlenden sieben Elektronen stammen offenbar von den sieben Bi-Atomen, die von den Autoren als Ein-Elektronen-Donoren eingestuft werden.^[273]

Mit $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Sn}_3\text{Bi}_5@ \text{Bi}_5]^{4-}$ wurde kürzlich ein strukturverwandtes ternäres intermetalloides Cluster-Anion gefunden. Nimmt man an, dass der stark fehlgeordnete Cluster die Zusammensetzung $\text{Zn}_6\text{Sn}_3\text{Bi}_8$ hat, so besitzt der beobachtete *nido*-Cluster die geforderten 48 Gerüstelektronen, wenn die fünf Bi-Atome wiederum als Ein-Elektronen-Donoren gezählt werden.^[274] Die Beispiele zeigen, dass eine Beschreibung der Bindungssituation in Clustern der Elemente der 15. Gruppe aufgrund des Übergangs zwischen lokalisierter kovalenter und delokalierter Gerüstbindung anhand einfacher Elektronenzählregeln oft schwierig ist, und es ist unklar, wie viele Elektronen von den Pnikogen-Atomen wie Bismut zur Gerüstbindung in einem Cluster zur Verfügung gestellt werden.

6. NMR-Spektroskopie

Im Fall der Tetrelelement-Cluster wurden für die Elemente Zinn und Blei NMR-Experimente durchgeführt. Die beiden magnetisch aktiven Kerne ^{119}Sn und ^{207}Pb mit Kernspin $1/2$ haben eine hohe natürliche Häufigkeit und ausreichende NMR-Empfindlichkeit.^[275,276] Für polyedrische Si-Cluster liegen hingegen bisher keine NMR-Daten vor.

Rudolph und Mitarbeiter haben als erste die strukturellen Eigenschaften von $[\text{Sn}_9]^{4-}$ und $[\text{Pb}_9]^{4-}$ in Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.^[59] Sie lösten verschiedene Legierungen der Systeme Na-Sn-Pb und K-Sn-Pb in geeigneten Lösungsmitteln und in Abwesenheit jeglicher Kryptanden. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der tief orangefarbenen Lösung von $\text{NaSn}_{2.25}$ in Ethylendiamin zeigte bei -40°C nur ein Signal für die $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Einheit mit einer Verschiebung von $\delta = -1230$ ppm, welches aufgrund der ^{119}Sn - ^{117}Sn -Kopplung (256–293 Hz) aufgespalten war.^[59] Nach Lösen der entsprechenden Pb-Phasen wurde für den $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Cluster im ^{207}Pb -NMR-Spektrum ebenfalls nur ein Signal bei $\delta = -4098$ ppm erhalten, was beweist, dass die drei magnetisch nicht-äquivalenten E-Atome der C_{4v} -symmetrischen statischen Struktur in Lösung einem auf der NMR-Zeitskala schnellen Austauschprozess unterliegen.^[278] Dieser Austauschprozess beinhaltet eine Bindungsbildung über die offene quadratische Fläche des C_{4v} -symmetrischen *nido*-Clusters (**V**, Abbildung 2e) und führt über einen C_{2v} -

symmetrischen Übergangszustand (**II** oder **III**, Abbildung 2) zur Bildung des D_{3h} -symmetrischen *closo*-Clusters (**I**, Abbildung 2a).^[65,277]

Mithilfe von NMR-Untersuchungen an Ethylendiamin-Extrakten ternärer Na-Sn-Pb Legierungen wurde zudem die Existenz von Zintl-Clustern der Zusammensetzung $[\text{Sn}_{(9-n)}\text{Pb}_n]^{4-}$ ($n = 0-9$) nachgewiesen.^[59] Die ^{119}Sn -NMR-Signale dieser Cluster werden mit Eintritt jedes weiteren Pb-Atoms um jeweils $\Delta\delta(^{119}\text{Sn}) = 31-60$ ppm zu höherem Feld verschoben, während die ^{207}Pb -NMR-Signale pro Sn-Atom um 185 ppm tieffeldverschoben werden. Es wurde darauf hingewiesen, dass die Substitution von Sn durch Ge einen deutlich geringeren Einfluss auf die ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen hat, und für Cluster der Zusammensetzung $[\text{Sn}_{(8-y)}\text{Pb}_y\text{Ti}]^{5-}$ werden die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen um ca. 45 ppm pro Pb-Atom zu höherem Feld verschoben.^[203] Mittlerweile sind für eine große Anzahl von Clustern, wie $[\text{Sn}_4]^{2-}$ ($\delta = -1895$ ppm) und $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ ($\delta = -1674$ ppm),^[59] NMR-Daten verfügbar. Eine Übersicht ist in Tabelle 5 zusammengestellt.^[278]

NMR-Experimente haben auch die ersten Hinweise auf die Existenz von Komplexen der Zintl-Ionen gegeben. Als Reaktionsprodukte der Umsetzungen von $[\text{E}_9]^{4-}$ mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]^{279}$ bzw. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]^{280}$ wurden auf dieser Basis Cluster des Typs $[\text{E}_9\{\text{M}(\text{PPh}_3)_2\}_2]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) vorgeschlagen. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer Lösung von K_4Sn_9 und $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ in Ethylendiamin zeigt ein in ein Triplett von Quintetts aufgespaltenes Signal bei $\delta(^{119}\text{Sn}) = -736$ ppm, wobei das Triplett aus der Kopplung zwischen ^{119}Sn und ^{195}Pt ($J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt}) = 1544$ Hz) und das Quintett aus der ^{119}Sn -

Tabelle 5: ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Daten für Cluster der Elemente der 14. Gruppe in Lösung.

Polyanion	^{119}Sn , δ [ppm] [$J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$, Hz] (Lösungsmittel)	Polyanion	^{207}Pb , δ [ppm] (Lösungsmittel)
$[\text{Sn}_9]^{4-}$	-1230 [260] (en)	$[\text{Pb}_9]^{4-}$	-4098 (en)
$[(\text{PPh}_3)_2\text{PtSn}_9]^{4-}$	-736 [79] (en)	$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pb}_9]^{4-}$	-2988 (en)
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}_2\text{Sn}_9]^{4-}$	-862 (dmf)	$[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$	+1780 (dmf)
$[\text{Pt}@\text{Sn}_9\text{H}]^{3-}$	-368 [160] (en/tol)	$[\text{Pd}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$	+1520 (dmf)
$[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$	-742 [170] (dmf)	$[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$	+1167 (dmf)
$[(\text{PPh}_3)_2\text{PdSn}_9]^{4-}$	-755 [39] (en)	$[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$	-996 (dmf)
$[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$	-730 (dmf); -751 (en), [<120]		
$[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$	1713, -1049, -1010, +228 (dmf)		
$[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$	-1431 [85] (dmf)	$[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$	-4144 (dmf)
	-1458 [60] (en)		
	-1440 [85] (acn)		
$[(\text{CO})_3\text{M}(\text{Sn}_9)]^{4-[a]}$	$\text{Sn}_{\text{ap.}}^{[d]}$ $\text{Sn}_{\text{M,ü.-q.}}^{[d]}$ $\text{Sn}_{\text{Sn,ü.-q.}}^{[d]}$	$[(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{Pb}_9)]^{4-[a]}$	$\text{Pb}_{\text{ap.}}^{[d]}$ $\text{Pb}_{\text{Mo,ü.}}^{[d]}$ $\text{Pb}_{\text{Pb,ü.}}^{[d]}$
$\text{M} = \text{Cr}$	2493 -213 -521		
Mo	2125 -402 -681		27, -1934, -3450 (NH_3)
W	2448 -496 -735		
	[129–1048] (NH_3)		
$[\text{iPr}(\text{Sn}_9)]^{3-[b]}$	-1413 ^[c] [170] (dmf)		
$[\text{Cy}_3\text{Sn}(\text{Sn}_9)]^{3-[b]}$	-1172 [155] (dmf)		

[a] Messungen wurden auch in en durchgeführt. [b] Die Kopplungskonstanten zwischen den austauschenden Sn-Atomen betragen 115 Hz bzw. 295 Hz für $[\text{iPr}(\text{Sn}_9)]^{3-}$ bzw. $[\text{Cy}_3\text{Sn}(\text{Sn}_9)]^{3-}$. Das *exo*-Sn-Atom koppelt mit $J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 1331$ Hz und $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 1272$ Hz mit dem Sn_9 -Cluster. Zwischen dem Alkyl-gebundenen Sn-Atom und den übrigen acht Sn-Atomen in $[\text{iPr}(\text{Sn}_9)]^{3-}$ treten $J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ - und $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von 1876 Hz bzw. 1793 Hz auf. [c] Multiplett. [d] ap. = apikal, ü. = überdacht, ü.-q. = überdacht-quadratisch.

^{117}Sn -Kopplung ($J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 79\text{ Hz}$) entlang der Gerüstbindungen resultiert. Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum des entsprechenden Pb-Clusters erscheint ein Triplett bei $\delta = -2988\text{ ppm}$ mit einer $^{207}\text{Pb}-^{195}\text{Pt}$ -Kopplung von 4122 Hz . Die ^{119}Sn -NMR-Resonanz des Clusters $[\text{Sn}_9\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\}]^{4-}$ erscheint bei $\delta = -755\text{ ppm}$ mit einer $^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$ -Kopplung von 39 Hz .^[280] Alle Tetrelement-Cluster unterliegen in Lösung auch in Gegenwart eines Übergangsmetallfragments schnellen Gerüstumlagerungen.

20 Jahre später untersuchten Eichhorn et al. erneut die Reaktionen von $[\text{E}_9]^{4-}$ mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, diesmal jedoch in Gegenwart von $[\text{2.2.2}]\text{Krypt}$. Die NMR-Spektren dieser Lösungen zeigten die von Rudolph et al. beschriebenen Signale nur in sehr geringer Intensität. Die Hauptsignale im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Lösungen von $[\text{Sn}_9]^{4-}$ und $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$ waren den Clustern $[\text{Pt}@\text{Sn}_9\text{H}]^{3-}$ ($\delta = -368\text{ ppm}$),^[257] $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ ($\delta = -742\text{ ppm}$)^[257] und $[\text{Pt}@\text{Sn}_9\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ ^[263] ($\delta = -862\text{ ppm}$) für $\text{M} = \text{Pt}$ sowie $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$ ^[255] ($\delta = -730\text{ ppm}$) für $\text{M} = \text{Pd}$ zuzuordnen. Jede dieser Spezies zeigt nur ein Signal, was wiederum ein Beleg für das fluktuierende Verhalten ihrer Clustergerüste in Lösung ist. Die ^{207}Pb -NMR-Resonanzen von $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ($\delta = +1167\text{ ppm}$), $[\text{Pd}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ($\delta = +1520\text{ ppm}$), $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ($\delta = +1780\text{ ppm}$) und $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ ($\delta = -996\text{ ppm}$) in Lösungen von $[\text{Pb}_9]^{4-}$ und $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ wurden ebenfalls beschrieben.^[252]

Bei einer Temperatur von -64°C verursacht das Anion $[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ vier ^{119}Sn -NMR-Signale bei $\delta_1 = -1713\text{ ppm}$, $\delta_2 = -1049\text{ ppm}$, $\delta_3 = -1010\text{ ppm}$ und $\delta_4 = +228\text{ ppm}$ mit relativen Intensitäten von $4:8:4:1$.^[253] Der Zintl-Cluster ist demnach unter diesen Bedingungen in Lösung starr. Auf der Basis seiner Festkörperstruktur (Abbildung 15 c) kann δ_2 den an das zentrale Sn-Atom gebundenen, acht magnetisch äquivalenten Sn-Atomen, und δ_4 dem zentralen Sn-Atom selbst zugeordnet werden. Bei 60°C wird aufgrund der bei höherer Temperatur einsetzenden Fluktuation der Gerüstatome nur ein Signal bei $\delta = -1167\text{ ppm}$ beobachtet.

Für $[\text{Sn}_9\text{M}(\text{CO})_3]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $[\text{Pb}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^{4-}$ werden im ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -NMR-Spektrum als Indiz für eine starre C_{4v} -symmetrische Struktur des E_9 -Gerüsts jeweils drei Signale der Intensitäten $4:4:1$ gefunden, deren Verschiebungswerte in Tabelle 5 angegeben sind. Das Signal geringster Intensität ist dem apikalen Atom zuzuordnen.^[214,216] Die beiden anderen Signale werden durch zwei Gruppen magnetisch äquivalenter Atome an den Ecken der Quadrate erzeugt, wobei die stärker abgeschirmten Resonanzen von den an das Übergangsmetall gebundenen Atomen stammen. Die Sn-Atome koppeln

sowohl entlang der Bindungen als auch durch den Raum, wobei die direkte Wechselwirkung größere Kopplungskonstanten nach sich zieht als die indirekte.^[214]

Die ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -NMR-Spektren der endohedralen Cluster $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) in DMF belegen mit jeweils einer einzigen Resonanz bei $\delta = -1431$ ^[248] bzw. $\delta = -4144\text{ ppm}$ ^[258] wiederum ein fluktuierendes Verhalten des Clustergerüsts bis -60°C . Die im Vergleich zu den leeren $[\text{E}_9]^{4-}$ -Clustern hochfeldverschobenen Signale der Käfigatome zeigen eine erhöhte Elektronendichte für diese Atome in den endohedralen Clustern an.

Da beide NMR-aktiven Kupferkerne, ^{63}Cu und ^{65}Cu , einen Kernspin von $3/2$ und damit ein hohes Quadrupolmoment aufweisen, hängt die Linienbreite ihrer NMR-Signale entscheidend von der Symmetrie der Umgebung der Cu-Atome ab. Um die Linienbreite der ^{63}Cu -NMR-Signale soweit zu reduzieren, dass die Resonanzen beobachtet werden können, ist zumindest eine kubische Umgebung der Cu-Atome erforderlich. Das dynamische Verhalten des E_9 -Gerüsts erzeugt für das endohedrale Cu-Atom in den $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ -Käfigen sogar eine kugelsymmetrische Umgebung, sodass das entsprechende ^{63}Cu -NMR-Signal mit außergewöhnlich scharfen Linien mit Halbwertsbreiten von 9 bzw. 8 Hz bei $\delta = -332\text{ ppm}$ ($\text{M} = \text{Sn}$) bzw. $\delta = +258\text{ ppm}$ ($\text{M} = \text{Pb}$) erscheint (Abbildung 17).^[248]

Kürzlich sind die ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen an funktionalisierten Clustern durchgeführt worden. Für $[\text{iPr}(\text{Sn}_9)]^{3-}$ wurde das ^{119}Sn -NMR-Signal bei $\delta = 170\text{ ppm}$ dem Alkyl-substituierten Sn-Atom zugewiesen, während die übrigen acht Sn-Atome als Multipllett bei $\delta = -1413\text{ ppm}$ erscheinen.^[182] Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von $[\text{Cy}_3\text{Sn}(\text{Sn}_9)]^{3-}$ zeigt ein Signal bei $\delta = 155\text{ ppm}$ für das exoständige Sn-Atom und eines bei $\delta = -1172\text{ ppm}$ für die Atome des fluktuierenden Sn_9 -Käfigs.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Clustern der Elemente der 14. Gruppe zeigen

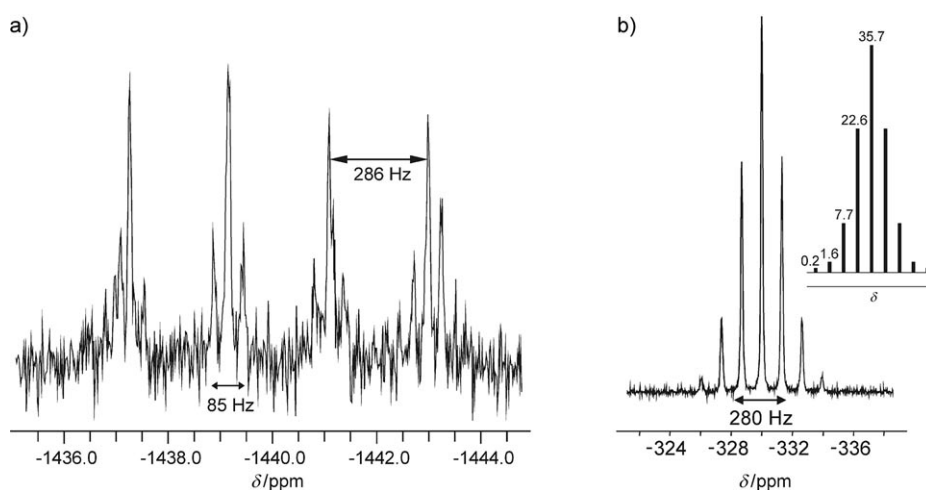


Abbildung 17. NMR-Spektren von $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$: a) Experimentelles ^{119}Sn -NMR-Spektrum ($\delta = -1440\text{ ppm}$, $1:1:1:1$ -Quartett, $J(^{119}\text{Sn}, ^{63/65}\text{Cu}) = 286\text{ Hz}$, zwei Satelliten mit $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 85\text{ Hz}$); b) experimentelles ($\delta = -332\text{ ppm}$, $J(^{119}\text{Sn}-^{63}\text{Cu}) = 280\text{ Hz}$) und simuliertes ^{63}Cu -NMR-Spektrum (Einschub). Die Spektren wurden in Acetonitril bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Simulationen weisen Kopplungen für verschiedene $^{119/117}\text{Sn}$ -Isotopologen $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$ (mit $x = 0, 1, \dots, 4$) aus.^[248]

außerdem deutlich, dass die chemische Verschiebung der Atome stark vom Verhältnis Clusterladung/Clusterecken abhängt. Eine reduzierte Ladung pro Clusteratom bewirkt eine Tieffeldverschiebung des Signals, welche ebenfalls beobachtet wird, wenn das betreffende Clusteratom an einer koordinativen Bindung unter Bildung eines zehnatomigen Clusters mit einem Übergangsmetall in überdachender Position beteiligt ist, oder auch in Gegenwart eines *exo*-gebundenen Liganden. Entsprechend erscheint das Signal eines Clusteratoms bei höherem Feld, wenn die Anzahl seiner Bindungen verringert ist oder die Bindungen stark aufgeweitet sind.

Die überraschend kleinen ^{119}Sn - ^{117}Sn -Kopplungskonstanten in mit Übergangsmetall gefüllten Sn_x -Clustern ($x = 9, 17, 18$) weisen auf eine gehinderte direkte Kopplung hin, sobald das Zentrum des Clusters besetzt ist. Die ganz frühen NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Zintl-Ionen der Elemente der 14. Gruppe haben auch gezeigt, dass die Flexibilität der Gerüste ebenfalls zu reduzierten Kopplungen führt. Cluster wie $[\text{Sn}_2\text{Ge}_7]^{4-}$ zeigen aufgrund direkter Sn-Sn-Kontakte größere Kopplungen, und in $[\text{Cy}_3\text{Sn}(\text{Sn}_9)]^{3-}$ ist die Kopplung zwischen dem *exo*-gebundenen Sn-Atom und den Käfigatomen viel größer als die zwischen den Sn-Atomen innerhalb des Käfigs.^[182] In $[(\text{Sn}_9)\text{M}(\text{CO})_3]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) wird die größte Kopplung zwischen dem apikalen Sn-Atom und den Sn-Atomen der angrenzenden Fläche beobachtet.^[214] Die Kopplungskonstante nimmt folglich zu, wenn statische Bindungen auftreten. Eichhorn et al. haben weiterhin festgestellt, dass die Sn-Sn-Kopplung mit steigender Anzahl an Clusteratomen und zunehmenden Sn-Sn-Bindungslängen innerhalb des Gerüsts abnimmt.

Unter den Elementen der 15. Gruppe ist der ^{31}P -Kern mit einer Häufigkeit von 100 %, einem Kernspin von $\frac{1}{2}$ und einer Empfindlichkeit von 6,6 % verglichen mit der des ^1H -Kerns hervorragend für die NMR-Spektroskopie geeignet. ^{31}P -NMR-Signale decken einen Bereich von ungefähr $\delta = 1000$ ppm ab und liegen zwischen $\delta = -488$ ppm für P_4 und $\delta = +600$ ppm für organisch substituierte Diphosphene. Baudler und Mitarbeiter haben die ^{31}P -NMR-Spektroskopie eingehend und umfassend zur Analyse sehr komplexer Mischungen von offenkettigen, cyclischen und polycyclischen Phosphanen, Hydrogenpolyphosphiden und Polyphosphiden in Lösung genutzt.^[281, 282] Die Verschiebungswerte hängen von der Konzentration, der Temperatur, den Gegenionen im Falle ionischer Verbindungen und dem Lösungsmittel ab. Die Signale offenkettiger, cyclischer und polycyclischer Phosphane liegen zwischen $\delta = -200$ und $\delta = +50$ ppm.^[188, 281, 282] Das polycyclische Anion $[\text{P}_7]^{3-}$ zeigt bei tiefen Temperaturen drei gut separierte Signalgruppen bei $\delta = -160, -100$ und -50 ppm, die bei höheren Temperaturen infolge Valenztautomerisierung zu einem Signal bei $\delta = -120$ ppm koaleszieren.^[48, 281] Baudler und Mitarbeitern gelang mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Techniken außerdem die eindeutige Identifizierung der Polyphosphide $[\text{P}_{21}]^{3-}$ und $[\text{P}_{26}]^{4-}$. $[\text{P}_{21}]^{3-}$ zeigt acht Signalgruppen zwischen $\delta = -169$ und $+72$ ppm. Das Spektrum von $[\text{P}_{26}]^{4-}$ ist dem ähnlich, mit neun Signalgruppen zwischen $\delta = -169$ und $+84$ ppm.^[283, 284]

Die Polyphosphide $[\text{P}_5]^-$ und $[\text{P}_4]^{2-}$ werden als charakteristische Tieffeld-Singulets bei $\delta = +468$ bzw. $+340$ ppm

registriert, was als Indiz für die Aromatizität dieser Anionen gewertet werden kann.^[42, 48, 281] Alkylierung, Arylierung oder Substitution mit Übergangsmetallfragmenten äußern sich in einer Tieffeldverschiebung dieser Signale. Für das Anion $[\text{Et}(\text{P}_7)\text{W}(\text{CO})_3]^{2-}$ werden drei Signalgruppen zwischen $\delta = -180$ und $\delta = +142$ ppm registriert,^[285] und die Signale der Kationen $[\text{P}_7\text{R}_2]^+$, $[\text{P}_7\text{R}_4]^{2+}$ und $[\text{P}_7\text{R}_6]^{3+}$ erscheinen zwischen $\delta = +115$ und $\delta = -280$ ppm.^[188]

In den letzten 30 Jahren hat sich die Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Spektroskopie zu einem unverzichtbaren Werkzeug für die Strukturcharakterisierung insbesondere von amorphen oder fehlgeordneten Feststoffen entwickelt. Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie wird jedoch durch eine schlechte Auflösung aufgrund von ^{31}P - ^{31}P -Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beeinträchtigt, die sich selbst bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten nicht herausmitteln.^[286]

Nach unserem Wissen beschränkt sich die Festkörper- ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie an isolierten molekularen Polyphosphiden auf das cyclische Anion $[\text{P}_6]^{4-}$. Diese Untersuchung bestätigt, dass das Anion nicht aromatisch ist,^[287] denn das Spektrum von Rb_4P_6 zeigt zwei Signale im Verhältnis 2:1 bei $\delta = -55$ und $\delta = -68$ ppm, und für Cs_4P_6 wird nur ein sehr breites Signal bei $\delta = -19$ ppm registriert. Das dreidimensionale kontinuierliche Netzwerk aus Phosphoratomen des $[\text{P}_3]^-$ -Anions in LiP_3 wurde mittels ein- und multidimensionaler NMR-Spektroskopie eingehend untersucht. Die chemischen Verschiebungen liegen zwischen $\delta = -128$ und $\delta = +2$ ppm.^[286]

7. Theoretische Untersuchungen

7.1. Wadesche Regeln, Schalenmodelle, Sphärische Aromatizität und Cluster-MOs

Während eine Beschreibung der Bindungssituation im Falle der Pentelelement-Polyanionen gewöhnlich nach der 8-*N*-Regel (gegebenenfalls unter Einbeziehung von Mehrfachbindungen) erfolgen kann, sind bei den deltaedrischen Tetrelelement-Clustern weiterführende Konzepte erforderlich.

Struktur und chemische Bindung der Zintl-Clusteranionen wurden im Laufe der Zeit mithilfe verschiedener Modelle diskutiert. Bemerkenswerterweise wurde keines davon eigens für Zintl-Cluster entwickelt. Stets wurden Ansätze herangezogen, die sich bereits für andere Spezies bewährt hatten. Dies entspricht dem Anspruch, verschiedenste Cluster-Spezies einheitlich beschreiben zu können.^[288, 289] Besonders hilfreich für Chemiker sind dabei Konzepte, die einen Zusammenhang zwischen Struktur und Elektronenzahl aufzeigen oder zumindest Abzählregeln bereitstellen, die bestimmte „magische Zahlen“ mit besonderer Stabilität verbinden.

Um die Strukturen von Tetrelelement-Clustern zu erklären, werden sicherlich am häufigsten die Wadeschen Regeln^[55, 56, 290] angeführt. Zunächst insbesondere für Borane entwickelt, wurden diese erfolgreich auf andere Hauptgruppenelement-Cluster mit deltaedrischen Strukturen übertragen. Bei homoatomaren Tetrelelement-Clustern besitzt jedes

Atom vier Valenzelektronen. Diese werden als ein freies Elektronenpaar (das entsprechend den B-H-Bindungen in Boranen radial nach außen gerichtet ist) und zwei an der Gerüstbindung beteiligte Elektronen betrachtet. Nach den Wadeschen Regeln besitzt ein geschlossener deltaedrischer (*closo*) Cluster mit n Ecken $n+1$ gerüstbindende Molekülorbitale. Demzufolge wird für einen aus n Atomen bestehenden dianionischen Tetrelement-Cluster $[E_n]^{2-}$ ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) mit $2n+2$ Gerüstbindungselektronen eine *closo*-Struktur mit n Ecken erwartet, analog zur Serie der Borane $[B_nH_n]^{2-}$. Die Zahl der bindenden Gerüstbindungs-MOs hängt nicht davon ab, ob alle Ecken der deltaedrischen Struktur besetzt sind oder nicht. Folglich benötigen *nido*- bzw. *arachno*-Cluster mit n Atomen (deren Strukturen sich von *closo*-Clustern, d.h. geschlossenen deltaedrischen Käfigen durch Entfernen von einer bzw. zwei Ecken ableiten) $2n+4$ bzw. $2n+6$ Gerüstbindungselektronen, und sie liegen als $[E_n]^{4-}$ bzw. $[E_n]^{6-}$ -Anionen vor. Besondere Beachtung verdient die Tatsache, dass die Ladung der Tetrelement-Cluster unabhängig von der Clustergröße n ist, da jedes Clustergestütatom genau zwei Elektronen zur Gerüstbindung beiträgt. Bei den Pentelement-Clustern steigt die Ladung der deltaedrischen *closo*-Cluster $[Pn_n]^{(n-2)+}$ hingegen linear mit der Clustergröße an.^[54]

Die Wadeschen Regeln sind nicht zuletzt deshalb so beliebt, weil sie einen Zusammenhang zwischen der Elektronenzahl und der Struktur eines Clusters herstellen. Verschiedene andere Modelle, die gelegentlich zur Erklärung von Zintl-Clustern herangezogen werden, können als „sphärische Schalenmodelle“ bezeichnet werden. Zu diesen zählen etwa das Jellium-Modell,^[291,292] die Tensor-Surface-Harmonic (TSH)-Theory,^[293–295] und die $2(N+1)^2$ -Regel^[296,297] ($N = 1, 2, 3, \dots$). Diese Modelle liefern „magische Zahlen“ (für besonders stabile Cluster benötigte Elektronenzahlen), die von den genauen Atompositionen und der Zahl der Atome in einem Cluster unabhängig sind. Vereinfacht ausgedrückt beinhalten diese Konzepte eine Näherung, bei welcher der Cluster als Kugel repräsentiert wird und sich die Elektronen in einem sphärischen Potential bewegen. Die resultierenden Cluster-Wellenfunktionen lassen sich als Kugelflächenfunktionen beschreiben und können mit radialen Quantenzahlen und Bahndrehimpuls-Quantenzahlen (Haupt- und Nebenquantenzahlen) bezeichnet werden. Sie sind den Atomorbitalen nicht unähnlich, und die Abfolge der Energieniveaus führt auch für die Cluster zu einer Schalenstruktur – die sich jedoch von derjenigen für Atome unterscheidet. Besondere Stabilität resultiert stets, wenn eine Schale voll und damit eine „magische Zahl“ erreicht ist. Derartige sphärische Modelle sind natürlich nur bedingt zur Beschreibung realer Systeme, die keine Kugelsymmetrie aufweisen, geeignet, und einige der Konzepte wurden weiterentwickelt, um die tatsächliche Struktur der Cluster mit einzubeziehen (siehe z. B. Lit. [299]).

In aktuellen theoretischen Untersuchungen wird die elektronische Struktur anionischer Zintl-Cluster üblicherweise anhand von Dichtefunktional- oder Ab-initio-Molekülorbital-Rechnungen diskutiert. Häufig werden dabei Energieniveau-Diagramme und Molekülorbital-Konturdarstellungen abgebildet. Zur Benennung der Cluster-MOs bedient man sich oft Bezeichnungen, die der Terminologie für

sphärische Modelle entlehnt sind.^[248,291,297,300,301] Die Darstellungen der Cluster-Molekülorbitale lassen wieder ihre Ähnlichkeit zur Gestalt von Atomorbitalen erkennen, und Clusterorbitalen mit keinem, einem, zwei... winkelabhängigen Knoten werden die Symbole S, P, D... zugeordnet. Die erste Serie von Cluster-MOs, S, P, D..., weist keine radialen Knotenflächen auf; die MOs können als 1S, 1P, 1D... bezeichnet werden, alternativ auch als S^+ , P^+ , D^+ ... oder (s,σ) , (p,σ) , (d,σ) ... Die entsprechenden Symbole für die zweite Serie von Cluster-MOs sind 2S, 2P, 2D..., S^- , P^- , D^- ... und (s,π) , (p,π) , (d,π) ... Die Clusteroberfläche (festgelegt durch die Polyederecken) stellt für die MOs 2S, 2P, 2D... eine radiale Knotenfläche dar. Ein Cluster mit n Ecken hat n Molekülorbitale, die im Wesentlichen aus s-Atomorbitalen bestehen. Diese MOs werden als „s-Block“ bezeichnet und mit freien Elektronenpaaren assoziiert. Dementsprechend gibt es auch einen „p-Block“ von MOs, die hauptsächlich auf p-Atomorbitalen basieren, wobei man zwischen mehr radial oder (zur Clusteroberfläche) eher tangential orientierten p-Atomorbitalen unterscheiden kann. Die „p-Block“-MOs können auch als gerüstbindende MOs bezeichnet werden. Zu ihrer Charakterisierung werden Wendungen wie „kernbindend“, „oberflächenbindend“ und „lone-pair-Charakter“ verwendet. Die Beteiligung von radial orientierten p-Atomorbitalen führt zu Cluster-MOs mit kernbindendem und lone-pair-Charakter, tangential p-Atomorbitale tragen zum oberflächenbindenden Charakter von Cluster-MOs bei. Das totalsymmetrische 2S-Cluster-MO ist radial kernbindend. Die 2P-Cluster-MOs basieren ebenfalls im Wesentlichen auf radialen p-Atomorbitalen und besitzen einen gewissen lone-pair-Charakter. Die anderen „p-Block“-MOs können als hauptsächlich oberflächenbindend oder als oberflächenbindend mit lone-pair-Charakter beschrieben werden. Die Symbole σ und π werden gelegentlich auch für MOs mit lone-pair- bzw. oberflächenbindendem Charakter verwendet. Eine eindeutige Zuordnung dieser Bezeichnungen ist natürlich umso besser möglich, je höher die Symmetrie und je sphärischer die Gestalt der Cluster ist.

Im Zusammenhang mit Zintl-Clusteranionen wird häufig von „sphärischer“ oder „dreidimensionaler Aromatizität“ gesprochen^[302,303] – ein verschiedentlich definierter und keineswegs einheitlich verwendeter Begriff. Ein zunächst für Fullerene vorgeschlagenes Konzept von dreidimensionaler Aromatizität, das auch auf homoatomare Tetrelement-Clusteranionen angewendet wurde, ist als die oben bereits erwähnte $2(N+1)^2$ -Regel bekannt.^[296,297] Das gegenwärtig wohl am häufigsten verwendete Aromatizitätskriterium für Tetrelement-Clusteranionen ist die kernunabhängige chemische Verschiebung NICS (nucleus independent chemical shift).^[304,305] Bei einer NICS-Analyse wird die absolute magnetische Abschirmung an bestimmten Punkten des Molekülrums berechnet. Der NICS(0)-Wert ist der NICS-Wert im Zentrum des Clusters. Konventionsgemäß wird das Vorzeichen der berechneten NICS-Werte umgekehrt, um sie der gewohnten NMR-Skala anzupassen. Aromatische Cluster zeigen negative (diatrop) NICS(0)-Werte, Antiaromatische Cluster wird durch positive (paratrop) NICS(0)-Werte angezeigt.

7.2. Leere $[E_n]^{2-}$ -Clusterdianionen mit $n = 10, 12$

$[Pb_{10}]^{2-}$ ^[89] ist der einzige $[E_n]^{2-}$ -Zintl-Cluster der Tetrelelemente mit $n > 9$, der als solcher – nackt und leer – mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde. Die prominentesten Vertreter sind aber $[Sn_{12}]^{2-}$ und $[Pb_{12}]^{2-}$, die in Gasphasen-Experimenten identifiziert wurden.^[91,99,100] Da sie in Größe und Symmetrie (I_h) dem C_{60} -Fulleren ähnlich sind, wurden sie Stannasphären und Plumbasphären getauft. In diesem Abschnitt werden Ergebnisse von Untersuchungen zu leeren Clusterdianionen aus zehn oder zwölf Tetrelelement-Atomen $[E_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) diskutiert. Der folgende Abschnitt befasst sich dann mit endohedralen intermetalloiden Clustern aus neun, zehn oder zwölf Tetrelelement-Atomen und einem weiteren Metallatom $[M@E_n]^q$ ($n = 9, 10, 12$; M = Metallatom; q = Ladung).

Nach den Wadeschen Regeln ist zu erwarten, dass alle Mitglieder der homologen Serie von $[E_{12}]^{2-}$ -Zintl-Anionen ($E = Si, Ge, Sn, Pb$) als ikosaedrische (I_h) *closo*-Cluster vorliegen ($12 \times 2 + 2$ Gerüstelektronen = 26 Gerüstelektronen = $2n+2$ Gerüstelektronen; für $n = 12$) – analog zu $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Ergebnisse verschiedener quantenchemischer Berechnungen zeigen nun aber auch Grenzen der Analogie zwischen dem Boran und den Tetrelelement-Clustern sowie deutliche Unterschiede innerhalb der Serie.

Die 25 höchsten besetzten Molekülorbitale der ikosaedrischen $[E_{12}]^{2-}$ -Cluster^[300,306,307] können in zwei Gruppen eingeteilt werden, 12 „s-Block“- und 13 „p-Block“-MOs. Die zuletzt genannten haben a_g -, g_u -, t_{1u} - und h_g -Symmetrie und können als 2S-, 1F-, 2P- und 1G-Clusterorbitale bezeichnet werden. Ein Vergleich der Valenzorbitale von ikosaedrischen $[E_{12}]^{2-}$ -Clustern und von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ^[99,307] zeigt, dass die Molekülorbitale der Tetrelelement-Zintl-Anionen $[E_n]^{2-}$ den MOs der valenzisoelektronischen Borane $[B_nH_n]^{2-}$ tatsächlich sehr ähnlich sind. Dabei entsprechen die MOs der Tetrelelement-Cluster, die lone-pair-Charakter zeigen, den Boran-MOs mit B-H-bindendem Charakter. Die relative energetische Abfolge der Molekülorbitale ist aber grundlegend anders. Bei den Boranen liegen oberflächenbindende Valenz-MOs energetisch höher als B-H-bindende Orbitale. Die höchsten besetzten MOs der $[E_n]^{2-}$ -Cluster weisen dagegen lone-pair-Charakter auf. Das HOMO von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ist der oberflächenbindende g_u -Satz,^[99,307] und das HOMO der $[E_{12}]^{2-}$ -Anionen ist der h_g -Satz ($E = Si$,^[307] Ge ,^[308] Sn ^[99,309]) oder der t_{1u} -Satz ($E = Pb$ ^[100,300,310]) mit lone-pair-Charakter.

Es ist jedoch anzumerken, dass ein solches Orbitalschema nicht ausreicht, um die beobachteten Photoelektronenspektren von Stannasphären und Plumbasphären zu erklären, da Spin-Bahn-Kopplungseffekte für diese Spezies nicht vernachlässigbar sind.^[99,100] Für die 13 gerüstbindenden MOs von $[Sn_{12}]^{2-}$ und $[Pb_{12}]^{2-}$ wurden unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung MO-Schemata erhalten, die zeigen, dass die entarteten g_u -, t_{1u} - und h_g -MO-Sätze in jeweils zwei Niveaus aufspalten. Die resultierenden MO-Energieniveaudigramme stehen mit den beobachteten Photoelektronenspektren in qualitativer Übereinstimmung.^[99,100]

Strukturoptimierungen für die $[E_{12}]^{2-}$ -Anionen mit $E = Si$,^[306,307,311,312] Ge ,^[306,308,312] Sn ^[99,306,312,313] und Pb ,^[100,300,306,313] zeigen erwartungsgemäß, dass die ikosaedrische Struktur (I_h -

Symmetrie) für alle $[E_{12}]^{2-}$ -Cluster einem Grundzustand entspricht. Dieser stellt aber nur für $[Sn_{12}]^{2-}$ und $[Pb_{12}]^{2-}$ eindeutig das globale Minimum dar. Für $[Ge_{12}]^{2-}$ führten Strukturoptimierungen zu mehreren energetisch kaum unterscheidbaren Minima, und die Struktur mit der niedrigsten Energie lässt sich nicht mit Gewissheit angeben. Der Ikosaeder ist wohl eine der in Frage kommenden Strukturen, anderen liegt ein dreifach überdachtes trigonales Prisma zugrunde, eine kann als zwei gestapelte Sechsringe in Sesselkonformation beschrieben werden. $[Si_{12}]^{2-}$ bevorzugt eindeutig solch weniger symmetrische Strukturen, besonders die auf dem dreifach überdachten trigonalen Prisma basierenden.

Unterschiede zwischen den ikosaedrischen $[E_{12}]^{2-}$ -Clustern für $E = Si, Ge, Sn$ und Pb traten auch bei NICS-Aromatizitätsstudien zu Tage. Für die homologe Serie wurde ein Wandel von antiaromatischem $[Si_{12}]^{2-}$ zu aromatischem $[Pb_{12}]^{2-}$ festgestellt.^[306] Für ikosaedrisches $[Si_{12}]^{2-}$ wurde ein großer positiver (paratroper) NICS(0)-Wert gefunden (die berechneten Werte liegen zwischen $\delta = +46.6$ ppm und $\delta = +56.4$ ppm),^[306,307,311,312] der für Antiaromatizität steht – im Unterschied zu dem als stark aromatisch angesehenen $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, für das ein großer negativer (diatroper) NICS(0)-Wert von $\delta = -27.3$ ppm berechnet wurde.^[307] Positive (paratrope) NICS(0)-Werte wurden auch für den I_h -symmetrischen $[Ge_{12}]^{2-}$ -Cluster erhalten (berechnete Werte von $\delta = +11.8$ ppm^[312] und $\delta = +14.2$ ppm^[306]). Die Aromatizität von ikosaedrischem Stannasphären $[Sn_{12}]^{2-}$ wurde recht kontrovers diskutiert, da die NICS(0)-Werte – abhängig von der Größe der Basissätze und den verwendeten Pseudopotentialen – im Bereich von $\delta = +2.6$ ppm bis $\delta = -5.0$ ppm liegen.^[306,312,313] Plumbasphären $[Pb_{12}]^{2-}$ ist aromatisch mit NICS(0)-Werten zwischen $\delta = -10.8$ ppm und $\delta = -20.7$ ppm.^[300,306,313,314]

Mit Bezug auf die Diskussion ihrer Aromatizität ist es erwähnenswert, dass die $[E_{12}]^{2-}$ -Anionen ($E = Si, Ge, Sn, Pb$) mit ihren 50 Elektronen in 25 Orbitalen nicht der $2(N+1)^2$ -Regel für $N = 4$ genügen.^[300] Die σ - und π -Schalen, d.h. die erste und die zweite Serie von Cluster-Energieniveaus, werden in diesem Konzept getrennt betrachtet, und die Elektronenzahl von $[E_{12}]^{2-}$ ist als $42 + 8$ zu diskutieren. Mit 42 Elektronen tritt für die erste Serie eine offenschalige Situation auf ($1S^2 1P^6 1D^{10} 1F^{14} 1G^{10}$), da die 1G-Orbitale mit g_g -Symmetrie unbesetzt bleiben. Für die zweite Serie (2S, 2P, 2D...) ist aber aufgrund der geschlossenschaligen $2S^2 2P^6$ -Konfiguration mit 8 π -Elektronen die $2(N+1)^2$ -Regel für $N = 1$ erfüllt. Einige Vorsicht ist also geboten, wenn bei der Beschreibung komplexerer Zintl-Anionen „magische Zahlen“, die von Schalenmodellen wie der $2(N+1)^2$ -Regel oder dem Jellium-Modell abgeleitet sind, herangezogen werden.

DFT-Rechnungen für die $[E_{10}]^{2-}$ -Anionen ($E = Si$,^[306,315] Ge ,^[250,306,316] Sn ,^[306] Pb ^[306,317]) haben gezeigt, dass die nach den Wadeschen Regeln erwartete deltaedrische *closo*-Struktur mit zehn Ecken, das D_{4d} -symmetrische zweifach überdachte quadratische Antiprisma, in allen Fällen ein Minimum darstellt. Sehr umfangreiche Untersuchungen wurden zur Struktur von $[Ge_{10}]^{2-}$ durchgeführt.^[250,316] Nach den bekannten Ergebnissen von Strukturoptimierungen stellt das zweifach überdachte quadratische Antiprisma (D_{4d}) das globale Minimum dar. Ob das pentagonale Prisma (D_{5h}) einem Mi-

nimum entspricht oder nicht, hängt von den für die Berechnungen eingesetzten Methoden ab. Eine C_{3v} -symmetrische *isocoso*-Struktur wurde als Triplett-Grundzustand gefunden. Das D_{5d} -symmetrische pentagonale Antiprisma stellt für $[\text{Ge}_{10}]^{2-}$ kein Minimum dar.

Nach den berechneten NICS(0)-Werten sind alle D_{4d} -symmetrischen $[\text{E}_{10}]^{2-}$ -*closo*-Clusteranionen ($\text{E} = \text{Si},^{[306,307]} \text{Ge},^{[306]} \text{Sn},^{[306]} \text{Pb}^{[306,314,317]}$) hoch aromatisch. Im Gegensatz zur $[\text{E}_{12}]^{2-}$ -Serie weist der Si-Cluster $[\text{Si}_{10}]^{2-}$ den größten negativen NICS(0)-Wert auf (berechnete Werte von $\delta = -61.9 \text{ ppm}^{[307]}$ und $\delta = -68.0 \text{ ppm}^{[306]}$), und der diatrophe Charakter nimmt zu den schwereren Homologen hin ab.^[306]

7.3. Intermetalloide endohedrale $[\text{M}@\text{E}_n]^q$ -Cluster mit $n = 9, 10$ und 12

Gasphasen-Untersuchungen und theoretische Studien zu Metallatom-dotierten Tetrelelement-Clustern ME_n^q ($\text{M} = \text{Metallatom}$) umfassen einen weiten Bereich von Clustergrößen n , sind jedoch zumeist auf neutrale oder einfach positiv bzw. einfach negativ geladene Spezies beschränkt. Alle aus Lösung erhaltenen intermetalloiden endohedralen Tetrelelement-Cluster $[\text{M}@\text{E}_n]^q$ sind hingegen zweifach oder dreifach negativ geladene Spezies mit einer Clustergröße von $n = 9, 10$ oder 12. Im Folgenden werden $[\text{M}@\text{E}_n]^q$ -Cluster mit $n = 9, 10, 12$ betrachtet. Soweit es die Cluster mit $n = 9$ betrifft, beschränkt sich die Diskussion auf strukturell charakterisierte Spezies. Bei den Clustern mit $n = 10$ oder 12 werden $[\text{M}^z@(\text{E}_n)^{2-}]$ -Cluster behandelt ($z = \text{Ladung}$), wobei sowohl bekannte als auch hypothetische Beispiele berücksichtigt werden. M^z ist dabei ein Hauptgruppen-, d-Block- oder f-Block-Metal mit s^0p^0 , d^{10} - oder f^6 -Elektronenkonfiguration.

Die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisierten gefüllten deltaedrischen Käfige mit zehn oder zwölf Ecken sind die ikosaedrischen Cluster $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni},^{[252]} \text{Pd},^{[252]} \text{Pt},^{[53,252]}$) und $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ ^[219] (Abbildung 14e) sowie das $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ -Anion (Abbildung 14c), welches als zweifach überdachtes quadratisches Antiprisma auftritt.^[251,252] Diese Cluster können als $[\text{M}^z@(\text{E}_n)^{2-}]$ beschrieben werden, d. h. als $[\text{E}_n]^{2-}$ -Einheiten ($n = 10$ oder 12) mit $2n+2$ Gerüstbindungselektronen und *closo*-Strukturen, gefüllt mit einem Metallatom M^z , das eine Elektronenkonfiguration aufweist, welche die Zahl der gerüstbindenden Elektronen nicht verändert. Von einem eingeschlossenen d-Block-Metallatom M wird folglich eine geschlossenschalige d^{10} -Konfiguration verlangt. Die Übergangsmetalle der Gruppe 10 weisen diese offensichtlich auf. Aber nicht nur $\text{M}^z = \text{Ni}^0$, Pd^0 und Pt^0 , sondern auch $\text{M}^z = \text{Ir}^-$, Co^- , und Cu^+ erfüllen die Anforderung (Tabelle 6). Die formale Beschreibung von $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ als $[\text{Ir}^-@(\text{Sn}_{12})^{2-}]$ wird durch die berechnete NBO-Ladung von -1.07 für Ir unterstützt.^[219] $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ ^[250] nimmt eine nicht-deltaedrische pentagonale prismatische Struktur an, obwohl es valenzisoelektronisch mit $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ ist. Die für Co berechnete NBO-Ladung von -1.05 deutet aber auch für diesen Cluster wieder auf eine d^{10} -Konfiguration des eingeschlossenen Übergangsmetallatoms hin.^[250]

In Bezug auf die bekannten endohedralen Cluster mit neun Ecken ist anzumerken, dass $[\text{Ni}@\text{Ge}_9]^{3-}$ ^[220,247] nicht gut charakterisiert ist, und $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ -Cluster ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$)^[248] wie oben erwähnt eine D_{3h} -symmetrische oder eine C_{4v} -symmetrische Struktur annehmen können (Abbildungen 14a und b). Diese bekannten $[\text{M}@\text{E}_9]^q$ -Cluster lassen sich nicht von *closo*-Clustern $[\text{E}_9]^{2-}$ mit $2n+2$ Gerüstbindungselektronen ableiten. Aber auch in diesen Fällen stützen quantenchemische Rechnungen die Annahme einer d^{10} -Konfiguration für das eingeschlossene d-Block-Metall und lassen somit die Schreibweise $[\text{Cu}^+@(\text{E}_9)^{4-}]$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) gerechtfertigt erscheinen.^[248]

Das Metallatom im Clusterzentrum steuert zwar keine Elektronen zur Gerüstbindung des Clusters bei, aber es stellt Orbitale zur Verfügung, die mit den Clusterorbitalen des $[\text{E}_n]^{2-}$ -Käfigs in Wechselwirkung treten. Diese Wechselwirkung wird für eine Stabilisierung des Clusters verantwortlich gemacht, wobei dem Mischen von leeren s- und p-Atomorbitalen des zentralen Metallatoms mit geeigneten Käfigorbitalen die größte Bedeutung zugeschrieben wird.^[53,220] Gezeigt wurde dies z. B. anhand eines Orbitalwechselwirkungsdiagramms für das D_{3h} -symmetrische $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$.^[248] Alle Cu-Orbitale sind an der Wechselwirkung beteiligt, aber die Stabilisierung resultiert daraus, dass s- und p-Orbitale von Cu mit S- und P-Käfigorbitalen hybridisieren. Entsprechende Argumente gelten auch für die D_{4h} -symmetrischen $[\text{M}^z@(\text{E}_{10})^{2-}]$ - und die I_h -symmetrischen $[\text{M}^z@(\text{E}_{12})^{2-}]$ -Cluster.

Ein eingeschlossenes Hauptgruppenmetall M^z mit s^0p^0 -Elektronenkonfiguration lässt die Valenzelektronenzahl eines $[\text{E}_{12}]^{2-}$ -Clusters ebenfalls unverändert. Bei einem Vergleich ist die Ähnlichkeit der Valenzorbitale von $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^+$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) zu denen von $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$ offensichtlich.^[300] Unterschiede gibt es in der energetischen Abfolge: die 2S- und 2P-Orbitale (a_g und t_{1u}) sind beim gefüllten Cluster energetisch abgesenkt.

DFT-Rechnungen wurden auch für die d-Block-Metallzentrierten Cluster $[\text{Cu}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ ^[309] und $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ ^[219] durchgeführt. Abgesehen vom Einschub eines MO-Satzes mit h_g -Symmetrie für die 3d-Schale des Cu-Atoms stimmt die energetische Abfolge der MOs von $[\text{Cu}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ mit derjenigen der entsprechenden Orbitale von $[\text{Sn}_{12}]^{2-}$ überein. Wie bei $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^+$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) sind aber auch hier die a_g - (2S) und t_{1u} -MOs (2P) für den zentrierten Cluster energetisch deutlich abgesenkt. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich für jeden Satz entarteter Orbitale eine Aufspaltung in zwei Niveaus.

Ein Molekülorbitaldiagramm mit den 18 höchsten besetzten MOs von $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ (ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung) ist in Abbildung 18a gezeigt. In ikosaedrischer Symmetrie (I_h) transformieren s-Orbitale nach a_g , p-Orbitale nach t_{1u} und d-Orbitale nach h_g , die f-Orbitale sind in einen g_u - und einen t_{2u} -Satz und die g-Orbitale in einen h_g - und einen g_g -Satz aufgespalten. Die s-, p- und f-Orbitale eines Zentralatoms können demnach nur mit S-, P- oder F-Käfigorbitalen mischen. Die d-Orbitale eines zentralen Metallatoms können hingegen nicht nur mit D-Käfigorbitalen wechselwirken, sondern auch mit dem h_g -Satz der G-Käfigorbitale. Die abgebildeten MOs von $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ verdeutlichen dies. Der HOMO-Satz mit h_g -Symmetrie etwa hat haupt-

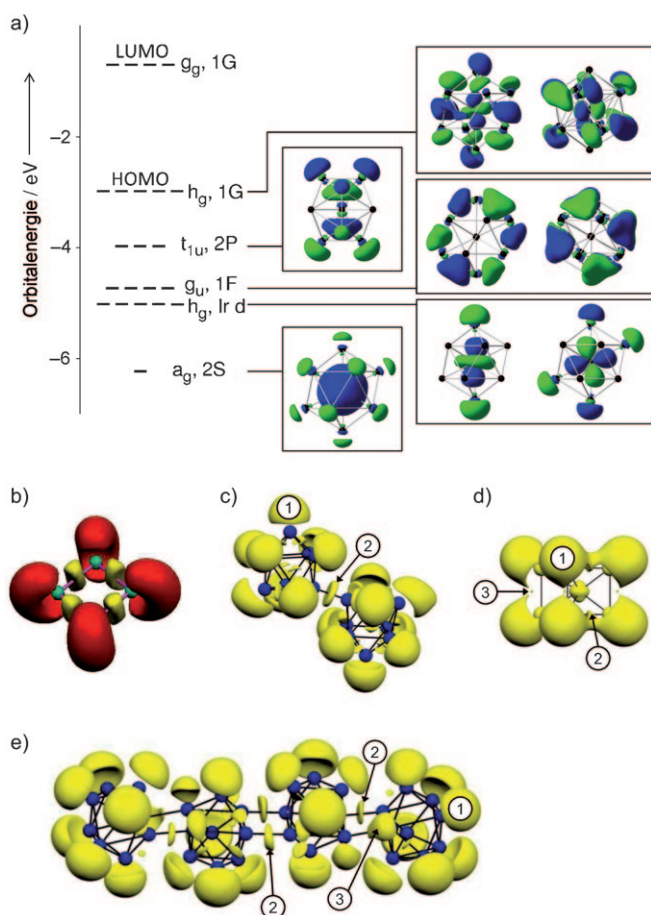


Abbildung 18. Molekülorbitale (MOs) und Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF) einiger Tetrelement- und Pentelement-Polyanionen: a) Gerüstbindende MOs von $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ (von entarteten Sätzen sind repräsentative MOs gezeigt);^[219] b) ELF von $[\text{P}_4]^{2-}$ ^[48] ($\eta(r) = 0.78$, Kernbassins sind grün, disynaptische Valenzbassins gelb und monosynaptische Valenzbassins rot dargestellt); c) ELF von $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ ($\eta(r) = 0.81$);^[329] d) ELF von $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ ($\eta(r) = 0.635$);^[250] e) ELF von $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-Ge}_9]^{8-}$ ($\eta(r) = 0.72$).^[328, 329]

sächlich 1G-Käfigorbital-Charakter, zeigt aber einige Beimischung von Ir-d-Orbitalen. Eine detaillierte MO-Analyse wurde auch für $[\text{Pu}@\text{Pb}_{12}]$ durchgeführt, das als $[\text{Pu}^{2+}@\text{(Pb}_{12})^{2-}]$ aufgefasst werden kann.^[310]

Für viele der $[\text{M}^z(\text{E}_{12})^{2-}]$ -Cluster wurde die I_h -symmetrische endohedrale Struktur als globales Minimum gefunden. In einigen Fällen, insbesondere bei den Si-Clustern, wurden nicht-endohedrale Strukturen als energetisch bevorzugt identifiziert. Ausgewählte Untersuchungsergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst. Strukturoptimierungen führten zu I_h -symmetrischen Grundzustandsstrukturen für $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ ^[219] und für die $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Cluster mit $\text{M} = \text{Ni}$,^[306] Pd ^[306] und Pt .^[252, 306] Die optimierten interatomaren Abstände stimmen gut mit den aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Abständen überein. Ein Vergleich mit den optimierten Strukturen der leeren $[\text{E}_{12}]^{2-}$ -Cluster zeigt, dass die berechneten Sn-Sn- und Pb-Pb-Abstände bei den gefüllten Clustern um weniger als 1 % bzw. 4 % (für $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ^[252]) erweitert sind.

$[\text{Cu}@\text{Sn}_{12}]^-$ und $[\text{Au}@\text{Sn}_{12}]^-$ ^[309] wurden mittels Gasphasen-Experimenten charakterisiert, und Berechnungen haben die Übergangsmetall-zentrierte ikosaedrische Struktur als globales Minimum für $[\text{Cu}@\text{Sn}_{12}]^-$ bestätigt. In beiden Fällen stimmen simulierte Photoelektronenspektren, die auf Berechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung basieren, gut mit den experimentellen Daten überein.

Das wohl bekannteste Beispiel eines Hauptgruppenmetall-zentrierten $[\text{M}^z(\text{E}_{12})^{2-}]$ -Clusters ist die oben bereits erwähnte Gasphasenspezies $[\text{Al}@\text{Pb}_{12}]^+$.^[314] Für die AlE_{12}^+ -Cluster mit $\text{E} = \text{Ge}$,^[306] Sn ^[306] und Pb ^[306] ist die ikosaedrische Struktur mit einem zentralen Al-Atom, $I_h\text{-}[\text{Al}@\text{E}_{12}]^+$, energetisch bevorzugt. $I_h\text{-}[\text{Al}@\text{Si}_{12}]^+$ entspricht nur einem lokalen Minimum, weniger symmetrische, nicht-endohedrale Strukturen liegen für AlSi_{12}^+ energetisch tiefer.^[306] Für alle anderen Trielement-zentrierten $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^+$ -Cluster ($\text{M} = \text{B}$, Al , Ga , In , Tl)^[300] wurde die ikosaedrische Struktur als die stabilste identifiziert. Die neutralen Cluster $[\text{Be}@\text{E}_{12}]$ ($\text{E} = \text{Ge}$, Sn),^[318] $[\text{Mg}@\text{E}_{12}]$ ($\text{E} = \text{Ge}$,^[318] Sn ,^[318] Pb ^[319, 320]), $[\text{Ca}@\text{Sn}_{12}]$,^[318] $[\text{Zn}@\text{E}_{12}]$ ($\text{E} = \text{Ge}$,^[318, 321, 322] Sn ^[318]) und $[\text{Cd}@\text{E}_{12}]$ ($\text{E} = \text{Ge}$,^[318] Sn ^[318, 321]) nehmen ebenfalls I_h -Symmetrie an, BaPb_{12} und SrPb_{12} ^[319] bevorzugen nicht-endohedrale Strukturen. Gasphasen-Experimente gaben keinen Hinweis auf eine besondere Stabilität von ZnGe_{12} ; ZnSn_{12} und ZnPb_{12} traten dagegen mit großer Häufigkeit auf.^[323] Für Mg-dotiertes $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$ gibt es sogar experimentelle Beweise für die I_h -symmetrische Mg-zentrierte ikosaedrische Struktur von $[\text{Mg}@\text{Pb}_{12}]$ in der Gasphase.^[324] Bei den dotierten Si-Clustern entsprechen I_h -symmetrische Strukturen für $[\text{M}^z(\text{Si}_{12})^{2-}]$ mit $\text{M}^z = \text{Li}^+$,^[306] Na^+ ,^[306] Be^{2+} ,^[306, 321] Mg^{2+} ,^[306] Zn^{2+} ,^[325] B^{3+} ^[306] und Al^{3+} ^[306] nur lokalen Minima. Auch für Lanthanoid- oder Actinoid-dotierte Pb-Cluster $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^q$ mit Clusterladungen q von +2 bis -4 wurden Grundzustandsstrukturen berechnet.^[310]

Die Schreibweise $[\text{M}^z(\text{E}_n)^{2-}]$ ist für die Cluster mit $n = 12$ in gewisser Hinsicht ein Formalismus, da noch kein ungefüllter $[\text{E}_{12}]^{2-}$ -Käfig im Festkörper isoliert und strukturell charakterisiert wurde. Für die Cluster mit $n = 10$ wurde dies hingegen bereits verwirklicht: $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$ ^[89] und $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ ^[251, 252] sind das bislang einzige strukturell charakterisierte Paar eines leeren *closo*-Clusteranions eines Tetrelements mit $2n+2$ Gerüstbindungselektronen und seines endohedralen Derivats. Den Wadeschen Regeln entsprechend nehmen beide Cluster mit 22 Gerüstbindungselektronen die Struktur eines zweifach überdachten quadratischen Antiprismas an. Die Pb-Pb-Abstände im endohedralen Cluster sind gegenüber denen im leeren Käfig nur geringfügig elongiert (max. 3 %). Obwohl die Ausdehnung des Clusters nicht isotrop erfolgt, ist der gefüllte Käfig, wie bei den oben erwähnten $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ -Anionen ($\text{E} = \text{Sn}$, Pb), nahezu kugelförmig.

Das zentrierte D_{4d} -symmetrische zweifach überdachte quadratische Antiprisma wurde als Grundzustand für $[\text{Ni}@\text{E}_{10}]^{2-}$ mit $\text{E} = \text{Ge}$, Sn , Pb , wie auch für $[\text{Pd}@\text{Sn}_{10}]^{2-}$, $[\text{Pd}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ und $[\text{Pt}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ identifiziert.^[306] Die Strukturen von $[\text{M}@\text{Ge}_{10}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni}$,^[250, 326, 327] Pd ,^[327] Pt ^[327]) wurden besonders ausgiebig untersucht. Dabei wurde das zentrierte D_{4d} -symmetrische zweifach überdachte quadratische Antiprisma als energetisch günstigste Struktur für $[\text{Ni}@\text{Ge}_{10}]^{2-}$ und als lokales Minimum für $[\text{Pb}@\text{Ge}_{10}]^{2-}$ gefunden. Ein zentriertes

pentagonales Prisma (D_{5h}), das für $[\text{Ni@Ge}_{10}]^{2-}$ einem lokalen Minimum entspricht, wird als die energetisch günstigste Struktur für $[\text{Pb@Ge}_{10}]^{2-}$ und $[\text{Pt@Ge}_{10}]^{2-}$ diskutiert.

DFT-Rechnungen für $[\text{Co@Ge}_{10}]^{3-}$ ^[250] haben das zentrierte nicht-deltaedrische D_{5h} -symmetrische pentagonale Prisma als eine stabile Struktur bestätigt, während der zentrierte D_{4d} -symmetrische deltaedrische Käfig weder einen Grundzustand noch einen Übergangszustand darstellt. Die Energieunterschiede sind allerdings klein. Die D_{5h} - und D_{4d} -symmetrischen stationären Zustände der isoelektronischen Anionen $[\text{Ni@Ge}_{10}]^{2-}$ und $[\text{Co@Ge}_{10}]^{3-}$ unterscheiden sich um 5.33 bzw. 13.3 kcal mol⁻¹.^[250] Trotz der unterschiedlichen Elektronenzahl tritt $[\text{Fe@Ge}_{10}]^{3-}$ wie $[\text{Co@Ge}_{10}]^{3-}$ als zentriertes pentagonales Prisma auf. Dass die beiden Cluster isostrukturell sind überrascht, denn $[\text{Co@Ge}_{10}]^{3-}$ weist einen entarteten (e_2'') HOMO-Satz auf. Es ist also nicht selbstverständlich, dass für den um ein Elektron ärmeren $[\text{Fe@Ge}_{10}]^{3-}$ -Cluster die gleiche unverzerrte D_{5h} -symmetrische pentagonal prismatische Struktur beschrieben wurde. Bislang liegen weder Berechnungen für das offenschalige System noch magnetische Messungen für (paramagnetisches) $[\text{Fe@Ge}_{10}]^{3-}$ vor.

Andere ME_{10}^q -Cluster wurden in Gasphasen-Untersuchungen beobachtet, wobei AlE_{10}^+ -Cluster ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{und Pb}$)^[306] eine besonders große Häufigkeit aufwiesen. Auch MgPb_{10} trat in Gasphasen-Experimenten auf.^[324] Für diese Cluster ($[\text{Al@E}_{10}]^+$, $E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)^[306] $[\text{Mg@Pb}_{10}]$ ^[319], wie auch für $[\text{Zn@Si}_{10}]$,^[325] $[\text{Zn@Ge}_{10}]$ ^[326] und $[\text{Cu@Ge}_{10}]$ ^[326] wurde das zentrierte D_{4d} -symmetrische zweifach überdachte quadratische Antiprisma als globales Minimum identifiziert. SrPb_{10} und BaPb_{10} ^[319] bevorzugen nicht-endohedrale Strukturen. Für AlSi_{10}^+ sind nicht-endohedrale Strukturen mit geringerer Symmetrie eindeutig günstiger.^[306]

7.4. Einige Untersuchungen mit der Elektronenlokalisierungsfunktion

Um die chemische Bindung in Polyanionen der Tetrele und Pentele besser zu verstehen, wurden auch Analysen der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) durchgeführt.

Besonders interessante Einsichten wurden für einige Polyphosphide gewonnen. Spezies wie das aromatische $[\text{P}_4]^{2-}$ -Anion oder das $[\text{P}_6]^{4-}$ -Anion mit einer formalen $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung unterscheiden sich demnach grundlegend von den analogen Kohlenstoffverbindungen: Bei $[\text{P}_4]^{2-}$ findet die Elektronendelokalisation hauptsächlich auf der Außenseite des Rings über die freien Elektronenpaare statt – hierfür wurde der Begriff „Aromatizität der freien Elektronenpaare“ geprägt (Abbildung 18b). Auch die $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung in $[\text{P}_6]^{4-}$ unterscheidet sich von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen – wieder sind es die freien Elektronenpaare der P-Atome, die den π -Anteil der Bindung ausmachen.^[41,42]

Auch für die Beschreibung der Bindungssituation in ho-moatomaren Germanium-Clustern wurde die ELF eingesetzt. Die topologische Analyse der ELF des $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ -Anions (Abbildung 18c) bestätigt, dass die Lokalisation hauptsächlich in den freien Elektronenpaaren und in Form einer lokalisierten Zwei-Zentren-Bindung, welche die beiden Ge_9 -

Einheiten verknüpft, auftritt.^[140,329] Die Lokalisationsdomänen der Gerüstbindung zeigen wie erwartet auch Drei-Zentren-Bindungen an. Die verknüpfende Zwei-Zentren-Bindung zwischen den beiden Ge_9 -Clustereinheiten wird durch das disynaptische Valenzbassin ② zwischen den zwei an der Interclusterbindung beteiligten Ge-Atomen repräsentiert. Mit diesen *exo*-bindenden Ge-Atomen sind keine monosynaptischen Valenzbassins assoziiert, alle anderen Ge-Atome des dimeren Anions weisen monosynaptische Valenzbassins ① auf.

Die ELF des tetrameren $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-Ge}_9]^{8-}$ -Anions beschreibt eine ungewöhnlichere Bindungssituation (Abbildung 18e).^[328,329] Die Bindung zwischen den Ge_9 -Einheiten wird durch die Valenzbassins ② und ③ repräsentiert. Erstere gehören zu den kürzeren Ge_9 -Interclusterbindungen und sehen fast wie normale disynaptische Valenzbassins (Zwei-Zentren-Bindungen) aus. Die mit den längeren Ge_9 -Interclusterbindungen assoziierten Bassins ③ entziehen sich einer eindeutigen Klassifizierung als mono- oder disynaptische Valenzbassins und können als Zwischenstufe zwischen einem disynaptischen Valenzbassin (Zwei-Zentren-Bindung) und einem monosynaptischen Valenzbassin (freies Elektronenpaar) beschrieben werden. Typische monosynaptische Valenzbassins ① weisen nur diejenigen Ge-Atome auf, die nicht an Ge_9 -Interclusterkontakten beteiligt sind.

Auch bei intermetalloiden endohedralen Clustern ist die ELF für die Bindungsanalyse nützlich. Im pentagonal prismatischen Käfig von $[\text{Co@Ge}_{10}]^{3-}$ ^[250] findet sich Ge in einer eher ungewöhnlichen Bindungssituation wieder. Die ELF-Analyse (Abbildung 18d) zeigt an jedem Ge-Atom ein monosynaptisches Valenzbassin ① sowie disynaptische Valenzbassins zwischen benachbarten Ge-Atomen – sowohl entlang der Kanten der Prismengrundflächen (②) als auch entlang der Prismenhöhen (③). Für die Bindung zwischen Ge und Co werden keine Lokalisationsdomänen gefunden. Demgegenüber wurde für $[\text{Pu@Pb}_{12}]$ ein lokales Maximum zwischen dem zentralen Pu-Atom und den Pb-Atomen des ikosaedrischen Käfigs gefunden.^[310]

8. Von Zintl-Ionen zu neuen Materialien – Perspektiven für die Materialwissenschaften

Bereits früh wurde versucht, die topochemische Oxidation von K_4Sn_9 -Lösungen zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Festkörpern zu nutzen.^[330] Über die Oxidation der Hauptgruppenmetallanionen $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ durch Übergangsmetallkationen in Lösung^[331] gelang die Herstellung amorpher metallischer Spin-Gläser der Zusammensetzung M_2SnTe_4 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Kürzlich bediente man sich der Reaktion von Metallchalkogeniden mit Übergangsmetallkationen zur Herstellung von Aerosolen, wobei in Zintl-Phasen vorgeformte gemischte Zintl-Ionen wie $[\text{ECh}_4]^{4-}$, $[\text{E}_2\text{Ch}_6]^{4-}$ und $[\text{E}_4\text{Ch}_{10}]^{4-}$ ($\text{E} = \text{Ge}$ und Sn ; $\text{Ch} = \text{Chalkogen}$) als Bausteine eingesetzt wurden. Die graduelle Polymerisation von Zintl-Ionen in Lösung führte in Gegenwart von Pt^{2+} zu Random-Network-Aerogelen (Chalkogelen).^[332] In der Reaktion zwischen $[\text{Ge}_9]^{4-}$ und $[\text{Sn}_9]^{4-}$ mit elementarem

Tellur wird das Clustergerüst abgebaut, und es entstehen gemischte Ge-Te-^[333] und Sn-Te-Polyanionen.^[334,335]

Eine große Herausforderung ist die Bottom-up-Synthese nanostrukturierter Halbleiter, und es besteht ein schnell wachsendes Interesse an der Verwendung von Zintl-Ionen für diesen Zweck. Kleiner dimensionierte Halbleiterstrukturen sind dabei besonders gefragt, da diese die elektronischen und optischen Eigenschaften diskreter Quantenpunkte zeigen können. Die Oxidation von Zintl-Phasen wie KSi und Mg₂Ge führt zu Si-Nanopartikeln^[336] und mesostrukturiertem Germanium.^[337] Eine weitere und vielleicht sogar effizientere Möglichkeit könnte hier die Verwendung von löslichen Zintl-Ionen anstelle von unlöslichen Zintl-Phasen bieten. Die grundlegende Reaktion der Selbstoxidation von [Ge₉]⁴⁻-Anionen in Ethylendiamin unter Bildung von homoatomaren dimeren, oligomeren und polymeren Einheiten wurde in Abschnitt 3.3 beschrieben. Durch Oxidation mit Au^I wurde sogar ein wohldefinierter Ge₄₅-Cluster erhalten.

Die Oxidation löslicher Zintl-Anionen wurde kürzlich für die vernetzende Polymerisation von Tensid-modifizierten Ge^{IV}-Linkern und [Ge₉]⁴⁻-Anionen zur Produktion von mesostrukturiertem Germanium genutzt. Ähnliche Materialien werden ohne die Zugabe von Oxidationsmitteln erhalten.^[336–339] Die Oxidation von K₄Ge₉ in Flüssigkristallen liefert entweder K_{8,6}Ge₁₃₆ vom Clathrat-II-Typ^[340] oder sogar eine neue einkristalline Germanium-Modifikation vom Clathrat-II-Typ.^[151,341] Die Reaktion der reinen Substrate mit elementarem Quecksilber bei 600 °C liefert die ternäre Phase K₈Hg₃Ge₄₃,^[342] wohingegen die Reaktion in Lösung zur Bildung von polymerem $\frac{1}{\infty} \{[\text{HgGe}_9]^{2-}\}$ ^[182] (Abbildung 12c) führt. Im Fall der Silicide A₄Si₄ (A = Na, K) entstehen bei der Oxidation mit gasförmigem HCl Verbindungen des Clathrat-I-Typs der Zusammensetzung A_{8–x}Si₄₆.^[343]

Diese Oxidationen sollten prinzipiell unter Erhaltung des Ge₉-Gerüsts ablaufen,^[8,341] wovon auch bei der Bildung von mesoporösem Germanium ausgegangen wird.^[337] DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass Polymere, die durch mehrfache oxidative Kupplungsreaktionen gebildet werden, erstaunlich stabil sind. In dem Allotrop $\frac{2}{\infty} \{[\text{Ge}_9]_n\}$ (Abbildung 19a) liegt eine zweidimensionale Verknüpfung von *nido*-Ge₉-Clustern vor. Wenn diese Schicht aufgerollt wird, entsteht eine nur aus Ge₉-Einheiten zusammengesetzte Nanoröhre $\frac{1}{\infty} \{[\text{Ge}_9]_{24n}\}$ (Abbildung 19b), und Fulleren-ähnliche Nanopartikel der Zusammensetzung (Ge₉)₃₀, die durch Überdachen der quadratischen Flächen eines gekappten Ikosidodekaeders mit Ge₉-Clustern resultieren (Abbil-

dung 19c), sind energetisch vergleichbar mit Bulk-ähnlichen Nanostrukturen gleicher Größe.^[344]

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die immensen Fortschritte bei der Synthese und Isolierung von Zintl-Anionen der Elemente der 14. und 15. Gruppe haben zu einer rasanten Entwicklung ihrer Chemie geführt. Das bessere Verständnis von binären Zintl-Phasen ermöglichte die Herstellung von homoatomaren Hauptgruppenelement-Clustern, deren Reaktivität eingehend untersucht werden konnte. Polyedrische Cluster und Käfige können als Liganden in Übergangsmetallkomplexen fungieren und zeigen dort eine große, von η¹ bis η⁶ reichende Koordinationsvielfalt. Die Addition organischer Liganden führt zu ligandstabilisierten Hauptgruppenelement-Systemen auf der Basis von kleinen Molekülen der Elemente der 14. und 15. Gruppe als Ausgangsverbindungen. Funktionalisierte Zintl-Cluster könnten zukünftig als Baueinheiten für die gezielte Bottom-up-Synthese halbleitender Materialien dienen. Die Anwendung dieser Systeme für optoelektronische Bauelemente durch Oxidation homoatomarer Ge-Cluster wurde schon erreicht. Mit der Verfügbarkeit von Si-Clustern in Lösung hat die Chemie der Zintl-Ionen einen weiteren Meilenstein gesetzt, da Materialien auf Siliciumbasis eine noch größere Bedeutung haben als solche auf Germaniumbasis.

Die Reaktionen homoatomarer Zintl-Ionen unter Bildung intermetalloider Cluster zeigen dieser Chemie neue Richtungen auf. Wie die endohedralen, gefüllten Fullerene können auch gefüllte Zintl-Ionen spezifische Eigenschaften der eingeschlossenen Metallatome offenlegen, wie am Beispiel der aufgrund einer hochsymmetrischen Koordinationsumgebung der Kupferatome resultierenden, erstaunlich scharfen ⁶³Cu-NMR-Signale der [Cu@Sn₉]- und [Cu@Pb₉]-Einheiten bereits gezeigt wurde. Anders als Fullerene sind Zintl-Ionen in größerem Maßstab erhältlich. Eine über die Oxidation erreichte Polymerisation intermetalloider Cluster, welche im Fall von reinen Ge-Clustern zu halbleitenden Materialien führt, kann die elektrischen Eigenschaften dieser Materialien noch weiter verbessern.

Ein bedeutender Schritt in Richtung einer kontrollierbaren Synthese von Hauptgruppenelement-Käfigverbindungen wäre getan, wenn die Lücke zwischen homoatomaren Zintl-Clustern und ligandstabilisierten Käfigmolekülen experimentell geschlossen werden könnte. Die Bildung der bis-vinylierten Cluster [Ge₉R₂]²⁻ aus Zintl-Ionen und der tris-vinylierten Cluster [Ge₉R₃]⁻ aus Ge-Vorstufen, welche Ge in niedriger Oxidationszahl enthalten, zeigt die enge Beziehung auf – genau wie das Anion [(MesCu)₂(Si₄)]⁴⁻, das eine Zwischenstufe auf dem Weg von [Si₄]⁴⁻ nach Si₄R₄ repräsentiert und damit eine Verbindung „zwischen Zintl und Wiberg“ ist.^[35] In der Tat gibt es hier noch „viel Platz für die Phantasie“.^[11]

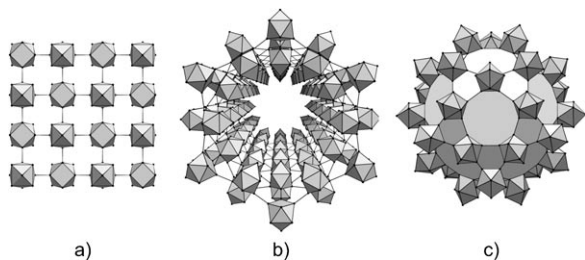


Abbildung 19. Mögliche Ge-Allotrope basierend auf Ge₉-Baueinheiten: a) $\frac{2}{\infty} \{[\text{Ge}_9]_n\}$ -Schicht, b) $\frac{1}{\infty} \{[\text{Ge}_9]_{24n}\}$ -Nanoröhre, c) (Ge₉)₃₀-Käfig.^[344]

Anhang: Tabellen 6 und 7

Tabelle 6: Verbindungen mit Polyedern aus Elementen der 14. Gruppe.

Cluster	Verbindung	Ref.
[Si ₄] ^{4−}	NaSi	[345]
	KSi	[346, 347]
	RbSi, CsSi	[346]
	BaSi ₂	[389]
	K ₃ LiSi ₄	[390]
	K ₇ LiSi ₈	[390]
	Rb ₁₂ Si ₁₇	[348]
	A ₁₂ Si ₁₇ (A = K, Cs)	[34]
	[Rb([2.2.2]Krypt)] ₂ Si ₅ (NH ₃) ₄	[60]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₂ Si ₉	[61]
[Si ₅] ^{2−}	[K([18]Krone-6)] ₂ Si ₉ (py)	[61]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₃ Si ₉ (NH ₃) ₈	[60]
[Si ₉] ^{2−}	[Rb([2.2.2]Krypt)] ₆ Si ₉ Si ₉ (NH ₃) _{6.3}	[60]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₃ Si ₉ (py) _{2.5}	[60]
[Si ₉] ^{3−}	Rb ₁₂ Si ₁₇	[348]
	A ₁₂ Si ₁₇ (A = K, Cs)	[34]
[Si ₉] ^{4−}	Rb ₄ Si ₉ (NH ₃) _{4.75}	[62]
	Rb ₄ Si ₉ (NH ₃) ₅	[391]
	[Rb([18]Krone-6)]Rb ₃ Si ₉ (NH ₃) ₄	[62]
[Ge ₄] ^{4−}	NaGe	[345]
	KGe, RbGe, CsGe	[346]
	SrGe ₂ , BaGe ₂	[392]
	Na ₂ Cs ₂ Ge ₄	[393]
	NaK ₇ Ge ₈ , NaPb ₇ Ge ₈	[394]
	A ₁₂ Ge ₁₇ (A = Na, Rb, Cs)	[33, 34]
[Ge ₅] ^{2−}	[K([2.2.2]Krypt)] ₂ Ge ₅ (thf)	[63]
	[A([2.2.2]Krypt)] ₂ Ge ₅ (NH ₃) ₄ (A = K, Rb)	[64]
[Ge ₉] ^{2−/4−}	[K([2.2.2]Krypt)] ₆ [Ge ₉] ^{2−} [Ge ₉] ^{4−} (en) _{2.5}	[65]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₃ Ge ₉ (PPh ₃)	[66]
[Ge ₉] ^{3−}	[K([2.2.2]Krypt)] ₃ Ge ₉ (en) _{0.5}	[67]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₆ Ge ₉ Ge ₉ (en) _x (x = 0.5, 1.5)	[68]
[Ge ₉] ^{4−}	K ₄ Ge ₉	[93]
	Cs ₄ Ge ₉ , Rb ₄ Ge ₉	[32]
	A ₁₂ Ge ₁₇ (A = Na, Rb, Cs)	[33, 34]
	Rb ₄ Ge ₉ (en)	[69]
	Cs ₄ Ge ₉ (en)	[72]
	K ₄ Ge ₉ (NH ₃) ₉ , Rb ₄ Ge ₉ (NH ₃) ₅	[71]
	[K([2.2]Krypt)]K ₃ Ge ₉ (en) ₂	[70]
	[K([2.2.2]crypt)] ₂ Ge ₁₀	[73]
[Ge ₁₀] ^{2−}		
[Sn ₄] ^{4−}	NaSn	[349, 350]
	KSn	[349, 351]
	RbSn, CsSn	[351, 352]
	Na ₁₂ Sn ₁₇	[34]
	A ₁₂ Sn ₁₇ (A = K, Rb, Cs)	[33, 34]
	A ₅₂ Sn ₈₂ (A = K, Cs)	[353]
	Rb ₄ Sn ₄ (NH ₃) ₂ , Cs ₄ Sn ₄ (NH ₃) ₂	[31]
	A ₁₂ [Sn ₄] ₂ [GeO ₄] (A = Rb, Cs)	[354]
	Cs ₂₀ [Sn ₄] ₂ [SiO ₄] ₃	
	[Na([2.2.2]Krypt)] ₂ Sn ₅	[74]
[Sn ₅] ^{2−}	[K([2.2.2]Krypt)] ₃ Sn ₉ (en) _{1.5}	[75]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₃ Sn ₉	[67]
[Sn ₉] ^{3−}	[K([2.2.2]Krypt)] ₃ Sn ₉ (en) _{0.5}	[77, 78]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₆ Sn ₉ Sn ₉ (en) _{1.5} (tol) _{0.5}	[76]
[Sn ₉] ^{4−}	K ₄ Sn ₉	[92]
	A ₁₂ Sn ₁₇ (A = K, Rb, Cs)	[33, 34]
	Na ₄ Sn ₉ (en) ₇	[22]
	[Li(NH ₃) ₄] ₄ Sn ₉ (NH ₃)	[80]
	[Na([2.2.2]Krypt)] ₄ Sn ₉	[23]

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Cluster	Verbindung	Ref.
	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_3\text{KSn}_9$	[79]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_4\text{Sn}_9(\text{en})$	[29]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_3\text{KSn}_9(\text{en})_{1.5}$	[29]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}_2\text{Sn}_9(\text{en})_{1.5}$	[82]
	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{Sn}_9(\text{en})_{1.5}$	[81]
	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]\text{Cs}_7\text{Sn}_{92}(\text{en})_3$	[84]
	$[K([2.2]\text{Krypt})]_2\text{Cs}_2\text{Sn}_9(\text{en})_2$	[83]
$[\text{Pb}_4]^{4-}$	NaPb	[30]
	KPb	[351, 355]
	RbPb, CsPb	[351, 356]
	LiK_3Pb_4 , LiRb_3Pb_4 , LiCs_3Pb_4 , NaCs_3Pb_4	[395]
	$\text{Rb}_4\text{Pb}_4(\text{NH}_3)_2$	[31]
	$\text{K}_{19}\text{Pb}_8\text{O}_4(\text{OH})_3$	[355]
$[\text{Pb}_5]^{2-}$	$[\text{Na}([2.2.2]\text{Krypt})]_2\text{Pb}_5$	[74, 85]
$[\text{Pb}_9]^{3-}$	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_3\text{Pb}_9$	[86]
	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_3\text{Pb}_9(\text{en})_{0.5}$	[67]
	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_6\text{Pb}_9\text{Pb}_9(\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$	[76]
$[\text{Pb}_9]^{4-}$	A_4Pb_9 (A = K, Rb)	[34, 94]
	Cs_4Pb_9	[95]
	$\text{K}_6\text{Cs}_{10}\text{Pb}_{36}$	[395]
	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Pb}_9](\text{NH}_3)$	[80]
	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_3\text{KPb}_9$	[86]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_4\text{Pb}_9(\text{en})$ (tol)	[87]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}_2\text{Pb}_9(\text{en})_{1.5}$	[88]
$[\text{Pb}_{10}]^{2-}$	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_2\text{Pb}_{10}$	[89]
$[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$	$\text{K}_4[K([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9](\text{en})_6$	[141]
	$\text{Cs}_4[K([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9](\text{en})_6$	[139]
	$[\text{Rb}(\text{Benzo}[18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_4[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9](\text{en})_x$ (x = 4, 6)	[140]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}_4[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9](\text{en})_2$	[140]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_3\text{Cs}_3[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9](\text{en})_2$	[140]
	$\text{A}_6[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9](\text{dmf})_{12}$ (A = K, Rb)	[26]
	$\text{K}_{2.5}\text{Cs}_{3.5}[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9](\text{dmf})_{12}$	[26]
$[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$	$[\text{Rb}([2.2.2]\text{Krypt})]_6[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9](\text{en})_3$	[146]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_6[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9](\text{en})_3(\text{tol})$	[147]
$[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_8[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9](\text{en})_x$ (x = 2, 6)	[148]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_8[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9](\text{en})_8$	[149]
${}^\infty\{[\text{Ge}_9]^{2-}\}$	$[K([18]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_9(\text{en})$	[144]
	$[K([2.2]\text{Krypt})]\text{KGe}_9(\text{en})_3$	[143]
	$[\text{Rb}([2.1.1]\text{Krypt})]_2\text{Ge}_9(\text{en})$	[145]
$[\text{Si}_4(\text{SiMe}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_3]^-$	$\text{K}[\text{Si}_4(\text{SiMe}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_3]$	[152]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Si}_4(\text{SiMe}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_3](\text{pen})_{0.5}$	[152]
$[\text{Si}_4(\text{SiMe}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_4]$	$[\text{Si}_4(\text{SiMe}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_4]$ (C_6H_6) ₃	[152]
$\text{Si}_4(\text{tBu}_3\text{Si})_4$	$[\text{Si}_4(\text{tBu}_3\text{Si})_4]_2(\text{tBu}_3\text{Si-Si-tBu}_3)$ (C_6D_6)	[153]
$\text{Ge}_4(\text{Si}^+\text{tBu}_3)_4$	$[\text{Ge}_4(\text{Si}^+\text{tBu}_3)_4]_2(\text{tBu}_3\text{Si-Si}^+\text{tBu}_3)$	[154]
$\text{Ge}_5\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4$	$\text{Ge}_5\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4$	[358]
$\text{Ge}_5[2,6\text{-}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_4$	$\text{Ge}_5[2,6\text{-}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_4$	[358]
$\text{Ge}_6[2,6\text{-}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2$	$\text{Ge}_6[2,6\text{-}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2$	[176]
$\text{Ge}_8[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_6$	$\text{Ge}_8[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_6$	[179]
$\text{Ge}_8[(\text{OtBu})_2\text{C}_6\text{H}_3]_6$	$\text{Ge}_8[(\text{OtBu})_2\text{C}_6\text{H}_3]_6$	[359]
$[\text{Ge}_9\text{-CH}_2=\text{CH}]^{3-}$	$[K([18]\text{Krone-6})]_6\text{K}(\text{cp})[\text{Ge}_9\text{-CH}=\text{CH}_2]_2(\text{en})_x$	[170]
$[\text{Ge}_9\text{-SnMe}_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-SnMe}_3]$	[164]
$[\text{Ge}_9\text{-SnPh}_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-SnPh}_3](\text{en})$	[164]
$[\text{Ge}_9\text{-(CH=CH}_2)_2]^{2-}$	$[K([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Ge}_9\text{-(CH=CH}_2)_2]$	[168]
	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Ge}_9\text{-(CH=CH}_2)_2](\text{en})_{0.5}$	[167]
	$[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]_2[\text{Ge}_9\text{-(CH=CH}_2)_2]$	[167]
	$[K([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Ge}_9\text{-CH=CH}_2]_2(\text{en})$	[167]
$[\text{Ge}_9\text{-(CD=CD}_2)_2]^{2-}$	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_9\text{-(CD=CD}_2)_2]$	[168]
$[\text{Ge}_9\text{-(C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_3)_2]^{2-}$	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_9\text{-(C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ge}_9\text{-(HC(CH}_3\text{CH}_2\text{)=CH-CH}_3)]_{0.5}(\text{bz})$	[168]
$[\text{Ge}_9\text{-(HC(CH}_3\text{CH}_2\text{)=CH-CH}_3)]^{2-}$	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_9\text{-(C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_3)_2]_{0.5}[\text{Ge}_9\text{-(HC(CH}_3\text{CH}_2\text{)=CH-CH}_3)]_{0.5}(\text{bz})$	[168]
$[\text{Ge}_9\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_2)_2)_2]^{2-}$	$[K([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_9\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_2)_2)_2](\text{en})_3$	[168]

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Cluster	Verbindung	Ref.
$[\text{Ge}_9(\text{CH}=\text{CHFc})_2]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_9(\text{CH}=\text{CHFc})_2](\text{en})_{0.5}(\text{py})_{1.5}$	[169]
$[\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{Ge}_9-\text{GePh}_3]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{Ge}_9-\text{GePh}_3](\text{tol})(\text{en})_{0.5}$	[164]
$[\text{Me}_3\text{Sn}-\text{Ge}_9-\text{SnMe}_3]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Me}_3\text{Sn}-\text{Ge}_9-\text{SnMe}_3](\text{tol})_{3.5}$	[164]
$[\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{Ge}_9-\text{SnPh}_3]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{Ge}_9-\text{SnPh}_3]$	[164]
	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{Ge}_9-\text{SnPh}_3]([18]\text{Krone-6})_{0.25}(\text{en})_2$	[164]
$[\text{Ph}-\text{Ge}_9-\text{SbPh}_2]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ph}-\text{Ge}_9-\text{SbPh}_2](\text{tol})$	[163]
$[\text{Ph}_2\text{Sb}-\text{Ge}_9-\text{SbPh}_2]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2\text{Ge}_9(\text{SbPh}_2)_2(\text{en})$	[162]
$[\text{Ph}_2\text{Bi}-\text{Ge}_9-\text{BiPh}_2]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2\text{Ge}_9(\text{BiPh}_2)_2(\text{en})$	[162]
$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$	$[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3](\text{thf})_3$	[171]
$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$	$\text{Li}(\text{thf})_4[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]$	[172]
$[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8]^{6-}$	$\text{Na}_6[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8](\text{thf})_{18}$	[173]
$[\text{Ge}_{10}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6]^{+}$	$[\text{Ge}_{10}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6][\text{B}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_4)_4](\text{tol})$	[175]
$[\text{Ge}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]^-$	$\text{Li}(\text{thf})_4[\text{Ge}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}](\text{C}_5\text{H}_{12})$	[184]
$[\text{Ge}_{14}\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^{3-}$	$[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_4][\text{Li}_3(\text{thf})_6][\text{Ge}_{14}\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_3](\text{Et}_2\text{O})$	[174]
$[\text{tBu}-\text{Ge}_9-\text{Ge}_9-\text{tBu}]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{tBu}-\text{Ge}_9-\text{Ge}_9-\text{tBu}](\text{en})_7$	[165]
$[\text{Ph}_2\text{Sb}-\text{Ge}_9-\text{Ge}_9-\text{SbPh}_2]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Ph}_2\text{Sb}-\text{Ge}_9-\text{Ge}_9-\text{SbPh}_2](\text{en})_{2.5}$	[163]
$[\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{Ge}_9-\text{Ge}_9\text{SnPh}_3]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{Ge}_9-\text{Ge}_9\text{SnPh}_3](\text{en})_2$	[164]
	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Ge}_9-\text{SnMe}_3](\text{thf})(\text{en})_2$	[164]
$\text{Sn}_4\text{Ge}_2[2,6-(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2$	$\text{Sn}_4\text{Ge}_2[2,6-(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2$	[176]
$[\text{GeSn}_8\text{-CH}=\text{CH}_2]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{GeSn}_8\text{-CH}=\text{CH}_2](\text{en})_3(\text{tol})_3$	[183]
$[\text{GeSn}_8\text{-CH}=\text{CH}^c\text{Pr}]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{GeSn}_8\text{-CH}=\text{CH}^c\text{Pr}](\text{en})_3$	[183]
$[\text{Ge}_2\text{Sn}_7\text{-CH}=\text{CH}_2]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Ge}_2\text{Sn}_7\text{-CH}=\text{CH}_2]_2(\text{en})_3$	[183]
	$[\text{Pr}_4\text{N}]_4[\text{Ge}_2\text{Sn}_7\text{-CH}=\text{CH}_2]_2$	[183]
$[\text{Ge}_2\text{Sn}_7\text{-CH}=\text{CHPh}]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_2\text{Sn}_7\text{-CH}=\text{CHPh}](\text{en})_2$	[183]
$\text{Sn}_7[2,6-(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2$	$\text{Sn}_7[2,6-(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2(\text{hex})$	[177]
$\text{Sn}_7\{\text{GaCl}(\text{ddp})\}$	$\text{Sn}_7\{\text{GaCl}(\text{ddp})\}_2$	[160]
$\text{Sn}_8(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6-(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2)_4$	$\text{Sn}_8(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6-(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6)_{1.5}$	[178]
$[\text{Sn}_8(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6]^{2-}$	$[\text{Na}(\text{thf})_2]_2[\text{Sn}_8(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6]$	[159]
$\text{Sn}_8(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6$	$\text{Sn}_8(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6$	[159]
$[\text{Sn}_9\text{-tBu}]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-tBu}](\text{py})_2$	[181]
$[\text{Sn}_9\text{-iPr}]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-iPr}](\text{py})_2$	[182]
$[\text{Sn}_9\text{-CH}=\text{CH}_2]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-CH}=\text{CH}_2](\text{py})_2$	[181]
$[\text{Sn}_9\text{-CH}=\text{CHPh}]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-CH}=\text{CHPh}](\text{tol})(\text{py})_{0.75}$	[181]
$[\text{Sn}_9\text{-SnCy}_3]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-SnCy}_3](\text{py})_2$	[182]
$\text{Sn}_9[2,6-(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_3$	$\text{Sn}_9[2,6-(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_3(\text{thf})_4$	[158]
$[\text{Sn}_{10}(2,6-(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3]^+$	$[\text{Sn}_{10}(2,6-(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3][\text{AlCl}_4](\text{tol})$	[158]
	$[\text{Sn}_{10}(2,6-(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3][\text{GaCl}_4](\text{tol})$	[158]
$\text{Sn}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6$	$\text{Sn}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6$	[185]
$\text{Sn}_{15}(\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3))_6$	$\text{Sn}_{15}\{\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\}_6$	[260]
$\text{Sn}_{15}(\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph}))_6$	$\text{Sn}_{15}\{\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})\}_6$	[260]
$\text{Sn}_{17}(\text{GaCl}(\text{ddp}))_4$	$\text{Sn}_{17}\{\text{GaCl}(\text{ddp})\}_4$	[160]
$\text{Pb}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6$	$[\text{Pb}_{10}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_6](\text{C}_5\text{H}_{12})$	[180]
$\text{Pb}_{12}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_6$	$[\text{Pb}_{12}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_6](\text{C}_6\text{H}_6)_3$	[180]
$[\text{Si}_4(\text{CuMes})_2]^{4-}$	$\text{Rb}_{1.54}\text{K}_{0.46}[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Si}_4(\text{CuMes})_2](\text{NH}_3)_{12}$	[35]
$[\text{Si}_9\text{-Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Si}_9\text{-Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)](\text{py})_2$	[222]
$[\text{Si}_9\text{-Ni}(\text{CO})_2]_2\text{-Si}_9]^{8-}$	$\text{Rb}_4[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Si}_9\text{-Ni}(\text{CO})_2]_2\text{-Si}_9](\text{NH}_3)_{22}$	[226]
$[\text{Ge}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{Ge}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]$	[209]
$[\text{Ge}_6\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{Ge}_6\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}_6]$	[211]
$[\text{Ge}_6\{\text{W}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{Ge}_6\{\text{W}(\text{CO})_5\}_6]$	[211]
$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$	$\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^{[a]}$	[172]
$[\text{Ge}_9\text{-Ni}(\text{CO})]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-Ni}(\text{CO})]$	[220]
$[\text{Ge}_9\text{-Pd}(\text{PPh}_3)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-Pd}(\text{PPh}_3)](\text{en})$	[224]
$[\text{Ge}_9\text{-Cu}(\text{PCy}_3)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-Cu}(\text{PCy}_3)](\text{dmf})_3$	[221]
$[\text{Ge}_9\text{-Cu}(\text{PiPr}_3)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-Cu}(\text{PiPr}_3)](\text{NH}_3)_{13}$	[221]
$[\text{Ge}_9\text{-Cu}(\text{Ge}_9)]^{7-}$	$\text{K}_4[\text{K}([2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-Cu}(\text{Ge}_9)](\text{NH}_3)_{21}$	[221]
	$\text{K}_5[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_9\text{-Cu}(\text{Ge}_9)](\text{NH}_3)_{14+x}$	[221]
$[\text{Cu}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2]^-$	$[\text{Li}(\text{thf})_6][\text{Cu}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2]$	[231]
$[\text{Ag}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2]^-$	$[\text{Li}(\text{thf})_6][\text{Ag}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2]$	[231]
$[\text{Au}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2]^-$	$[\text{Li}(\text{thf})_6][\text{Au}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2]$	[230]

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Cluster	Verbindung	Ref.
$[\text{Ge}_9\text{Au}_3\text{Ge}_9]^{5-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_5[\text{Ge}_9\text{Au}_3\text{Ge}_9](\text{sol})$	[229]
$[\text{Au}_3\text{Ge}_9]^{9-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_9[\text{Au}_3\text{Ge}_9](\text{sol})_n$	[150]
$[\text{Ge}_9\text{-Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)](\text{en})_2(\text{tol})$	[222]
$[\text{Ge}_9\text{-Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)](\text{en})_2(\text{tol})$	[223]
$[\text{Ge}_9\text{-Zn}(\text{C}_9\text{H}_{11})]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9\text{-Zn}(\text{C}_9\text{H}_{11})]$	[223]
$\text{Zn}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2$	$\text{Zn}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2$	[232]
$\text{Cd}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2$	$\text{Cd}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2$	[232]
$\text{Hg}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2$	$\text{Hg}\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}_2$	[232]
$[\text{Hg}_3(\text{Ge}_9)_4]^{10-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_{10}[\text{Hg}_3(\text{Ge}_9)_4](\text{en})_2(\text{tol})_2$	[228]
${}^1_\infty\{[\text{HgGe}_9]^{2-}\}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{HgGe}_9](\text{en})_2$	[51]
	$[\text{K}([2.2]\text{Krypt})]_2[\text{HgGe}_9](\text{dmf})$	[227]
$[\text{Sn}_6\text{Nb}(\eta^6\text{-tol})_2]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Sn}_6\text{Nb}(\eta^6\text{-tol})_2](\text{en})$	[213]
$[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]$	[210]
	$[\text{PPh}_4]_2[\text{Sn}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]$	[211]
$[\text{Sn}_6\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{Sn}_6\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}_6]$	[211]
$[\text{Sn}_6\{\text{W}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{Sn}_6\{\text{W}(\text{CO})_5\}_6]$	[211]
$[\text{Sn}_9\text{-Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Sn}_9\text{-Cr}(\text{CO})_3](\text{en})_n$	[49]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Sn}_9\text{-Cr}(\text{CO})_3](\text{en})_x$ ($x = 0, 1.5$)	[216]
$[\text{Sn}_9\text{-Mo}(\text{CO})_3]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Sn}_9\text{-Mo}(\text{CO})_3](\text{en})$	[214]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Sn}_9\text{-Mo}(\text{CO})_3](\text{en})_{1.5}$	[216]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Sn}_9\text{-Mo}(\text{CO})_3](\text{en})_2$	[360]
$[\text{Sn}_9\text{-W}(\text{CO})_3]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Sn}_9\text{-W}(\text{CO})_3](\text{en})$	[214]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Sn}_9\text{-W}(\text{CO})_3](\text{en})_{1.5}^{[a]}$	[216]
$[\text{Sn}_9\text{-Ir}(\text{cod})]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-Ir}(\text{cod})]$	[219]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-Ir}(\text{cod})](\text{en})_2(\text{tol})$	[219]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-Ir}(\text{cod})](\text{en})_2$	[218]
$[\text{Ag}(\text{Sn}_9)_2]^{5-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_5[\text{Ag}(\text{Sn}_9)_2](\text{en})_2(\text{tol})$	[142]
$[\text{Sn}_9\text{-Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)](\text{tol})$	[222]
$[\text{Sn}_9\text{-Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)](\text{en})_{0.5}$	[223]
$[\text{Sn}_9\text{-Zn}(\text{C}_9\text{H}_{11})]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-Zn}(\text{C}_9\text{H}_{11})](\text{tol})$	[223]
$[\text{Sn}_9\text{-Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9\text{-Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)](\text{en})$	[225]
$[\text{Sn}_9\text{-Cd}\{\text{Sn}(\text{nBu})_3\}]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6[\text{Sn}_9\text{-Cd}\{\text{Sn}(\text{nBu})_3\}]_2(\text{tol})_6(\text{py})$	[225]
$[\text{Pb}_5\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]^{4-}$	$\text{K}_2[\text{K}([2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_5\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2](\text{en})_3$	[212]
$[\text{Pb}_9\text{-Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Pb}_9\text{-Cr}(\text{CO})_3]$	[215]
$[\text{Pb}_9\text{-Mo}(\text{CO})_3]^{4-}$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{en})_2][\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Pb}_9\text{-Mo}(\text{CO})_3](\text{en})_{2.5}$	[214]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Pb}_9\text{-Mo}(\text{CO})_3]$	[217]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Pb}_9\text{-Mo}(\text{CO})_3]^1$	[217]
$[\text{Pb}_9\text{-W}(\text{CO})_3]^{4-}$	$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{en})_2][\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Pb}_9\text{-W}(\text{CO})_3](\text{en})_{2.5}$	[214]
$[\text{Pb}_9\text{-Ir}(\text{cod})]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Pb}_9\text{-Ir}(\text{cod})](\text{en})_2$	[218]
$[\text{Pb}_9\text{-Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6[\text{Pb}_9\text{-Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2(\text{en})_2(\text{tol})$	[222]
$[\text{Pb}_9\text{-Zn}(\text{C}_7\text{H}_7)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Pb}_9\text{-Zn}(\text{C}_7\text{H}_7)](\text{en})$	[223]
$[\text{Pb}_9\text{-Zn}(\text{C}_9\text{H}_{11})]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Pb}_9\text{-Zn}(\text{C}_9\text{H}_{11})]$	[223]
$[\text{Pb}_9\text{-Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6[\text{Pb}_9\text{-Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2(\text{en})_2(\text{tol})$	[225]
$[\text{Pb}_9\text{-Cd-Cd-Pb}_9]^{6-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6[\text{Pb}_9\text{-Cd-Cd-Pb}_9](\text{en})_2$	[233]
$[\text{Ni}@\text{Ge}_9]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6[\text{Ni}@\text{Ge}_9]_2(\text{en})_3$	[247]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3\{[\text{Ni}@\text{Ge}_9\text{-Ni}(\text{en})]_{0.735}/[\text{Ni}@\text{Ge}_9\text{-en}]_{0.265}\}(\text{en})$	[220]
$[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Co}@\text{Ge}_{10}][\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2](\text{tol})$	[250]
$[\text{Fe}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Fe}@\text{Ge}_{10}](\text{en})_2$	[249]
$[\text{Ni}_3@\text{Ge}_{18}]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Ni}_3@\text{Ge}_{18}](\text{tol})_2$	[247]
$[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}](\text{tol})_2$	[254]
$[\text{Ni}_6\text{Ge}_{13}(\text{CO})_5]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Ni}_6\text{Ge}_{13}(\text{CO})_5]$	[262]
$[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{dmf})_2$	[248]
$[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}](\text{en})_2(\text{tol})_2$	[219]
$[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}](\text{en})$	[253]
$[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}](\text{en})_3$	[255, 256]
$[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}](\text{en})_3$	[257]
$[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_3[\text{Cu}@\text{Pb}_9](\text{dmf})_2$	[248]
$[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_2[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]$	[251]
$[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_2[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}](\text{en})$	[252]

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Cluster	Verbindung	Ref.
$[\text{Pd@Pb}_{12}]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_2[\text{Pd@Pb}_{12}](\text{tol})$	[252]
$[\text{Pt@Pb}_{12}]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_2[\text{Pt@Pb}_{12}]$	[53]
$[\text{Ni@Ge}_9\text{-Ni}(\text{CO})]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_3[\text{Ni@Ge}_9\text{-Ni}(\text{CO})](\text{tol})$	[220]
$[\text{Ni@Ge}_9\text{-Ni}(\text{PPh}_3)]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_2[\text{Ni@Ge}_9\text{-Ni}(\text{PPh}_3)](\text{en})$	[262]
$[\text{Ni@Ge}_9\text{-Ni}(\text{en})]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_3\{[\text{Ni@Ge}_9\text{-Ni}(\text{en})]_{0.735}[\text{Ni@Ge}_9]_{0.265}\}(\text{en})$	[220]
$[\text{Ni@Ge}_9\text{-Ni}(\text{CCPh})]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_3[\text{Ni@Ge}_9\text{-Ni}(\text{CCPh})](\text{en})$	[220]
$[\text{Ni@Ge}_9\text{-Pd}(\text{PPh}_3)]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_2[\text{Ni@Ge}_9\text{-Pd}(\text{PPh}_3)](\text{en})$	[224]
$[\text{Ni@Sn}_9\text{-Ni}(\text{CO})]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_3[\text{Ni@Sn}_9\text{-Ni}(\text{CO})](\text{en})(\text{PPh}_3)_{0.5}$	[263]
$[\text{Pt@Sn}_9\text{-Pt}(\text{PPh}_3)]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_2[\text{Pt@Sn}_9\text{-Pt}(\text{PPh}_3)](\text{en})$	[263]
	$[\text{K}([2.2.2]\text{-Krypt})]_2[\text{Pt@Sn}_9\text{-Pt}(\text{PPh}_3)](\text{tol})$	[263]

[a] E_9 als η^5 -Ligand.

Tabelle 7: Verbindungen mit Polyedern aus Elementen der 15. Gruppe.

Cluster	Verbindung	Ref.
$[\text{P}_4]^{2-}$	$\text{Cs}_2\text{P}_4(\text{NH}_3)_2$	[48]
	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{P}_4(\text{NH}_3)_2$	[106]
$[\text{P}_7]^{3-}$	Li_3P_7	[361]
	Na_3P_7	[10]
	K_3P_7	[10]
	Rb_3P_7	[10]
	Cs_3P_7	[363]
	Sr_3P_{14}	[364]
	Ba_3P_{14}	[364]
	$\text{Rb}_3\text{P}_7(\text{NH}_3)_7$	[42]
	$\text{Cs}_3\text{P}_7(\text{NH}_3)_3$	[115]
	$\text{Ba}_3\text{P}_{14}(\text{NH}_3)_{18}$	[116]
	$[\text{Li}(\text{tmeda})]_3\text{P}_7$	[357]
	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3\text{K}_3[\text{P}_7]_2(\text{NH}_3)_{10}$	[42]
	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{P}_7](\text{NH}_3)_6$	[42]
	$[\text{NMe}_4]_2\text{RbP}_7(\text{NH}_3)$	[113]
	$[\text{NMe}_3\text{Et}]\text{Cs}_2\text{P}_7(\text{NH}_3)_2$	[114]
	$[\text{NMeEt}_3]\text{Cs}_2\text{P}_7(\text{NH}_3)$	[112]
	$[\text{NEt}_4]\text{Cs}_2\text{P}_7(\text{NH}_3)_4$	[112]
$[\text{P}_{11}]^{3-}$	Na_3P_{11}	[10]
	K_3P_{11}	[10]
	Rb_3P_{11}	[10]
	Cs_3P_{11}	[10]
	$\text{Cs}_3\text{P}_{11}(\text{NH}_3)_3$	[121]
	$\text{BaCsP}_{11}(\text{NH}_3)_{11}$	[120]
	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P}_{11}(\text{NH}_3)_5$	[119]
	$[\text{NMeEt}_3]\text{CsP}_{11}(\text{NH}_3)_5$	[118]
	$[\text{NEt}_4]\text{Cs}_2\text{P}_{11}$	[113]
	$[\text{NMe}_3\text{Et}]_3\text{P}_{11}$	[118]
	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3\text{P}_{11}(\text{en})_2$	[396]
$[\text{P}_{14}]^{4-}$	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{P}_{14}(\text{NH}_3)$	[122]
	$\text{Na}_4\text{P}_{14}(\text{dme})_{7.5}$	[123]
	$\text{Na}_4\text{P}_{14}(\text{en})_6$	[123]
$[\text{P}_{21}]^{3-}$	$[\text{Li}([12]\text{Krone-4})]_3\text{P}_{21}(\text{thf})_2$	[124]
$[\text{P}_{22}]^{4-}$	$[\text{NEtMe}_3]_4\text{P}_{22}(\text{NH}_3)_2$	[125]
$[\text{P}_{26}]^{4-}$	$\text{Li}_4\text{P}_{26}(\text{thf})_{16}$	[126]
$[\text{As}_4]^{2-}$	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{As}_4$	[365]
	$[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{As}_4(\text{NH}_3)_3$	[365]
	$[(\text{K}[18]\text{Krone-6})]_2\text{As}_4$	[106]
	$[\text{Cs}_{0.35}\text{Rb}_{0.65}([2.2.2]\text{Krypt})]_2\text{As}_4(\text{NH}_3)_2$	[365]
$[\text{As}_6]^{4-}$	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6(\text{NH}_3)_6$	[41]
$[\text{As}_7]^{3-}$	Li_3As_7	[366]
	Na_3As_7	[367]

Tabelle 7: (Fortsetzung)

Cluster	Verbindung	Ref.
	K ₃ As ₇	[368]
	Rb ₃ As ₇	[368, 369]
	Cs ₃ As ₇	[368, 370]
	Ba ₃ As ₁₄	[371]
	[Li(NH ₃) ₄] ₃ As ₇ (NH ₃)	[129]
	[Li(dme)] ₃ As ₇ (Et ₂ O)	[132]
	[Li(tmEDA)] ₃ As ₇ (Et ₂ O)	[131]
	[Li(tmEDA)] ₃ As ₇ (tol) _{1.5}	[399]
	[K([2.2.2]Krypt)] _{1.5} K _{1.5} As ₇	[400]
	[Rb([18]Krone-6)] ₃ As ₇ (NH ₃) ₈	[129]
	[NMe ₄] ₂ RbAs ₇ (NH ₃)	[130]
	Cs ₃ As ₇ (NH ₃)	[397]
	Cs ₃ As ₇ (NH ₃) ₆	[129]
	[PPh ₄] ₂ CsAs ₇ (NH ₃) ₅	[129]
[As ₁₁] ³⁻	Li ₃ As ₁₁	[372]
	Na ₃ As ₁₁	[372]
	K ₃ As ₁₁	
	Rb ₃ As ₁₁	[373]
	Cs ₃ As ₁₁	[373]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₃ As ₁₁	[133]
	[Cs([18]Krone-6)] ₂ CsAs ₁₁ (NH ₃) ₈	[134]
[As ₁₄] ⁴⁻	[Rb([18]Krone-6)] ₄ As ₁₄ (NH ₃) ₆	[122]
[As ₂₂] ⁴⁻	[K([2.2.2]Krypt)] ₄ As ₂₂ (dmf) ₄	[135]
	[Rb([2.2.2]Krypt)] ₄ As ₂₂ (dmf)	[135]
[Sb ₄] ²⁻	[K([2.2.2]Krypt)] ₂ Sb ₄ (en) ₂	[107]
[Sb ₅] ⁵⁻	[Li(NH ₃) ₄] ₃ [Li ₂ (NH ₃) ₂ Sb ₅](NH ₃) ₂	[110]
[Sb ₇] ³⁻	Cs ₃ Sb ₇	[374]
	Li ₃ Sb ₇ (HNMe ₂) ₆	[401]
	Li ₃ Sb ₇ (tmEDA) ₃ (tol)	[401]
	Na ₃ Sb ₇ (en) ₃	[402]
	Na ₃ Sb ₇ (tmEDA) ₃ (thf) ₃	[399]
	Na ₃ Sb ₇ (pmEDA) ₃ (tol)	[403]
	[Na([2.2.2]Krypt)] ₃ Sb ₇	[398]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₃ Sb ₇	[107]
[Sb ₈] ⁸⁻	K ₁₇ (Sb ₈) ₂ (NH ₃) ₂ (NH ₃) _{17.5}	[136]
[Sb ₁₁] ³⁻	[Na([2.2.2]Krypt)] ₃ Sb ₁₁	[137]
	[K([18]Krone-6)] ₂ (NH ₃) ₂ Sb ₁₁ (NH ₃) _{5.5}	[134]
[Bi ₄] ²⁻	[K([2.2.2]Krypt)] ₂ Bi ₄	[108]
	[Rb([2.2.2]Krypt)] ₂ Bi ₄	[109]
AsP ₃	AsP ₃	[208]
[In ₄ Bi ₃] ³⁻	[Na([2.2.2]Krypt)] ₃ In ₄ Bi ₅	[205]
	[K([2.2.2]Krypt)] ₆ [In ₄ Bi ₅] ₂ (en) _{1.5} (tol) _{0.5}	[205]
[InBi ₃] ²⁻	[K([2.2.2]Krypt)] ₂ [InBi ₃](en)	[205]
	[Rb([2.2.2]Krypt)] ₂ [InBi ₃](en)	[205]
[GaBi ₃] ²⁻	[K([2.2.2]Krypt)] ₂ [GaBi ₃](en)	[205]
[Sn ₂ Bi ₂] ²⁻	[K([2.2.2]Krypt)] ₂ [Sn ₂ Bi ₂](en)	[375]
[P ₃ H ₂] ³⁻	K ₃ (P ₃ H ₂)(NH ₃) _{2.3}	[202]
	Rb ₃ (P ₃ H ₂)(NH ₃)	[202]
[P ₃ H ₃] ²⁻	[Na(NH ₃) ₅][Na(NH ₃) ₃ (P ₃ H ₃)]	[201]
	[Rb([18]Krone-6)] ₂ [P ₃ H ₃](NH ₃) _{7.5}	[202]
	[Cs([18]Krone-6)] ₂ [P ₃ H ₃](NH ₃) ₇	[202]
[{(CO) ₅ W} ₂ P ₃ (Nb{N[Np]Ar} ₃)}] ^{-[a]}	[Na([12]Krone-4)] ₂ [({(CO) ₅ W} ₂ P ₃ (Nb{N[Np]Ar} ₃)})]	[240]
	[Na(Et ₂ O)] [({(CO) ₅ W} ₂ P ₃ (Nb{N[Np]Ar} ₃)})](C ₆ H ₆)	[240]
(P ₃)Mo(NiPr)Ar ₃	(P ₃)Mo(NiPr)Ar ₃	[240]
{(CO) ₅ W}P ₃ (M{N[Pr]Ar} ₃)	{(CO) ₅ W}P ₃ (M{N[Pr]Ar} ₃) (M = Mo, W)	[240]
(M = Mo, W)		
{(CO) ₅ W}(Ph ₃ SnP ₃)(Nb{N[Np]Ar} ₃) ^[a]	(CO) ₅ W(Ph ₃ SnP ₃)(Nb{N[Np]Ar} ₃)(Me ₃ Si) ₂ O	[240]
Mes*NP(W(CO) ₅)P ₃ (Nb{N[Np]Ar} ₃) ^[a]	Mes*NP(W(CO) ₅)P ₃ (Nb{N[Np]Ar} ₃)(Et ₂ O) _{0.75}	[240]
{(CO) ₅ W} ₂ AdC(O)P ₃ (Nb{N[Np]Ar} ₃) ^[a,b]	{(CO) ₅ W} ₂ AdC(O)P ₃ (Nb{N[Np]Ar} ₃)(C ₅ H ₁₀) _{0.5}	[240]
P ₄ (SiR ₂)	P ₄ (SiR ₂)	[187]

Tabelle 7: (Fortsetzung)

Cluster	Verbindung	Ref.
$P_4(SiR_2)_2$	$P_4(SiR_2)_2$	[187]
$Cp^*Nb(CO)_2P_4$	$Cp^*Nb(CO)_2P_4$	[241]
$Tl_2[P_4(ArDipp)_2]$	$Tl_2[P_4(ArDipp)_2]$	[189]
$(CO)_4W[P_4\{W(CO)_5\}_4]$	$(CO)_4W[P_4\{W(CO)_5\}_4]$	[241, 242]
$P_2(CoCp^*)_2P_4(CoCp^*)$	$P_2(CoCp^*)_2P_4(CoCp^*)$	[199]
$[P_5Ph_2]^+$	$[P_5Ph_2][GaCl_4]$	[188]
$[(\eta^5-P_5)\{Fe(\eta^5-C_5Me)\}]$	$[(\eta^5-P_5)\{Fe(\eta^5-C_5Me)\}]$	[387]
$[P_3Fe(Cp^*Fe)_3P_6]$	$[P_3Fe(Cp^*Fe)_3P_6](thf)$	[199]
$[(Cp^*Fe)_3P_6]^+$	$[(Cp^*Fe)_3P_6][FeCl_3(thf)]$	[199]
$(Cp^*Nb)_6(NbCp^*)$	$(Cp^*Nb)_6(NbCp^*)$	[241]
$(Cp^*Mo)_6(MoCp^*)$	$(Cp^*Mo)_6(MoCp^*)$	[246]
$[P_7Cr(CO)_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_3[P_7Cr(CO)_3](en)$	[376]
$[P_7Mo(CO)_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_3[P_7Mo(CO)_3](en)$	[376]
$[P_7W(CO)_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_3[P_7W(CO)_3](en)$	[376]
$[P_7\{FeCp(CO)_2\}_3]$	$[P_7\{FeCp(CO)_2\}_3](thf)$	[199]
$[P_7Ni(CO)]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)][(PnBu_4)_2[P_7Ni(CO)]]$	[196]
$[P_7InPh_2]^{2-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_2[P_7InPh_2]$	[268]
$[HP_7]^{2-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_3K(HP_7)_2(en)$	[195]
	$[K([18]Krone-6)]_2(HP_7)$	[195]
	$[K(db-[18]Krone-6)]_2(HP_7)(tol)$	[195]
	$[PPh_4]_2(HP_7)(NH_3)_3$	[194]
P_7Me_3	P_7Me_3	[191]
$P_7(MMe_3)_3$ (M = Si, Ge, Sn, Pb)	$P_7(MMe_3)_3$ (M = Si, Ge, Sn, Pb)	[191]
$[HP_7Mo(CO)_4]^{2-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_2[HP_7Mo(CO)_4](en)$	[377]
$[HP_7W(CO)_4]^{2-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_2[HP_7W(CO)_4](en)$	[377]
$[P_7PtH(PPh_3)]^{2-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_2[P_7PtH(PPh_3)]$	[196]
$[P_7PH_2]^{2-}$	$[Nb](OC[Ad]Mes)_3(P_7PH_2)[(C_6H_6)_{0.17}]$	[198]
$[P_7H_2]^-$	$[PPh_4](P_7H_2)$	[192]
$[P_7(PhCH)_2]^-$	$[PPh_4][P_7(PhCH)_2]$	[193]
$[P_7Ph_6]^+$	$[P_7Ph_6][Ga_2Cl_7]$	[188]
$[Cp^*_4Fe_4(CO)_6P_8]$	$[Cp^*_4Fe_4(CO)_6P_8]$	[378]
$[Cp^*_4Fe_6(CO)_{13}P_8]$	$[Cp^*_4Fe_6(CO)_{13}P_8]$	[378]
$[(Cp^*Ir\{CO\})_2(Cr\{CO\}_5)_3P_8]$	$[(Cp^*Ir\{CO\})_2(Cr\{CO\}_5)_3P_8]$	[379]
$[(SmCp^*)_4P_8]$	$[(SmCp^*)_4P_8]$	[237]
$[(P_8)(CotBu_3Cp)_3]$	$[(P_8)(CotBu_3Cp)_3]$	[388]
$[HP_{11}]^{2-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_2(HP_{11})$	[380]
	$[Sr(NH_3)_8](HP_{11})(NH_3)$	[381]
	$[NBzMe_3]_2(HP_{11})$	[118]
	$[PBzPh_3]_2(HP_{11})$	[118]
$[Ni(PBu_3)_2]_4P_{14}$	$[Ni(PBu_3)_2]_4P_{14}$	[199]
$As_3(Co\{CO\}_3)$	$As_3(Co\{CO\}_3)$	[238]
$(CpMo)As_5(MoCp)$	$(CpMo)As_5(MoCp)$	[244]
$[As_7Cr(CO)_3]^{3-}$	$[Rb([2.2.2]Krypt)]_3[As_7Cr(CO)_3](tol)_{0.5}$	[50, 376]
$[As_7Mo(CO)_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_3[As_7Mo(CO)_3]$	[376]
$[As_7W(CO)_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_3[As_7W(CO)_3](en)$	[376]
$[As_7PtH(PPh_3)]^{2-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_2[As_7PtH(PPh_3)]$	[197]
$[R_2As_7]^-$	$[K([2.2.2]Krypt)][(PhCH)_2As_7]$	[193]
$Sb_3(MoCp\{CO\}_2)$	$Sb_3(MoCp\{CO\}_2)$	[382]
$Sb_3(MoCp^*\{CO\}_2)$	$Sb_3(MoCp^*\{CO\}_2)$	[382]
$[Sb_3Ni_4(CO)_6]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_4[Bi_3Ni_4(CO)_6](en)(tol)$	[272]
$(Cp^*Mo)Sb_5(MoCp^*)$	$(Cp^*Mo)Sb_5(MoCp^*)$	[245]
$[Sb_7Cr(CO)_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_3[Sb_7Cr(CO)_3]$	[376]
$[Sb_7Mo(CO)_3]^{3-}$	$[Na([2.2.2]Krypt)]_3[Sb_7Mo(CO)_3]$	[383]
$[Sb_7W(CO)_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_3[Sb_7W(CO)_3]$	[376]
$[Sb_7(NiCO)_3]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_3[Sb_7(NiCO)_3](en)$	[236]
$[Bi_3M_2(CO)_6]^{3-}$ (M = Cr, Mo)	$[K([2.2.2]Krypt)]_3[Bi_3M_2(CO)_6](en)_3$	[239]
$[Bi_4Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$	$[NEt_4]_2[Bi_4Fe_4(CO)_{13}]$	[243]
$[Bi_4(Fe\{CO\}_3)_3(FeCp^*\{CO\}_2)]$	$[Bi_4(Fe\{CO\}_3)_3(FeCp^*\{CO\}_2)]$	[384]
$[Bi_3Ni_4(CO)_6]^{3-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_4[Bi_3Ni_4(CO)_6](en)(tol)$	[272]
$[Bi_4Ni_4(CO)_6]^{2-}$	$[K([2.2.2]Krypt)]_4[Bi_4Ni_4(CO)_6](tol)_{0.5}$	[272]
$[Bi_3Ni_6(CO)_9]^{3-}$	$[K([18]Krone-6)]_3[Bi_3Ni_6(CO)_9](en)(tol)_{0.5}$	[272]

Tabelle 7: (Fortsetzung)

Cluster	Verbindung	Ref.
$[\text{Ni}_x @ \text{Bi}_6 \text{Ni}_6 (\text{CO})_8]^{4-}$	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4 [\text{Ni}_x @ \text{Bi}_6 \text{Ni}_6 (\text{CO})_8] (\text{en})_3$	[272]
$[\text{Cu}(\text{P}_4)_2]^+$	$[\text{Cu}(\text{P}_4)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$	[235]
$[\text{Ag}(\text{P}_4)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{P}_4)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$	[385]
$[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{2-}$	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2 [\text{Ti}(\text{P}_5)_2]$	[267]
	$[\text{PPh}_4]_2 [\text{Ti}(\text{P}_5)_2]$	[267]
	$[\text{PPN}]_2 [\text{Ti}(\text{P}_5)_2]$	[267]
$[\text{Zn}(\text{P}_7)_2]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4 [\text{Zn}(\text{P}_7)_2]$	[268]
$[\text{Cd}(\text{P}_7)_2]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4 [\text{Cd}(\text{P}_7)_2] (\text{py})_6$	[268]
$[(\text{As}_6)(\text{As}_3)_2 \{\text{Co}(\text{PET}_2\text{Ph})_6\}]$	$[(\text{As}_6)(\text{As}_3)_2 \{\text{Co}(\text{PET}_2\text{Ph})_6\}]$	[199]
$[\text{Cu}_2(\text{As}_7)_2]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4 [\text{Cu}_2(\text{P}_7)_2]$	[268]
$[\text{NbAs}_8]^{3-}$	$[\text{Rb}([2.2.2]\text{Krypt})]_2 [\text{NbAs}_8]$	[265]
$[\text{MoAs}_8]^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2 [\text{MoAs}_8] (\text{en})$	[266]
$[\text{Pd}_2(\text{As}_7)_2]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4 [\text{Pd}_{32}\text{As}_{14}] (\text{en})_5$	[269]
$[\text{Sn}(\text{As}_7)_2]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4 [\text{SnAs}_{14}]$	[135]
$[\text{Pd}_7\text{As}_{16}]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_8 [\text{Pd}_7\text{As}_{16}] (\text{en})_{3.5}$	[269]
$[\text{As} @ \text{Ni}_{12} @ \text{As}_{20}]^{3-}$	$[\text{PBu}_4]_3 [\text{As} @ \text{Ni}_{12} @ \text{As}_{20}]$	[270]
$[\text{Ni}_5\text{Sb}_{17}]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4 [\text{Ni}_5\text{Sb}_{17}] (\text{en})$	[271]
$[\text{Zn} @ \text{Zn}_8\text{Bi}_4 @ \text{Bi}_7]^{5-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_5 [\text{Zn}_9\text{Bi}_{11}] (\text{en})_2 (\text{tol})$	[273]
$[\text{Zn} @ \text{Zn}_5\text{Sn}_3\text{Bi}_3 @ \text{Bi}_5]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4 [\text{Zn} @ \text{Zn}_5\text{Sn}_3\text{Bi}_3 @ \text{Bi}_5] (\text{en})_{0.5} (\text{tol})_{0.5}$	[274]
$[\text{Eu} @ \text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4 [\text{Eu} @ \text{Sn}_6\text{Bi}_8] (\text{en})_{1.1}$	[362]

[a] Np = Neopentyl. [b] Ad = Adamantyl.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die fortwährende Unterstützung.

Eingegangen am 18. März 2010

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, 350, 600.
- [3] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [4] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 711.
- [5] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3532.
- [6] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344.
- [7] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.
- [8] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 347.
- [9] J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, 87, 158.
- [10] H.-G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [11] H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33.
- [12] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, 328, 1265.
- [13] S. Scharfe, T. F. Fässler in *Nanoparticles—From Theory to Application*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Schmid), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 49.
- [14] M. Joannis, *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, 113, 795.
- [15] C. A. Kraus, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1924**, 45, 175.
- [16] F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1299.
- [17] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 1.
- [18] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 1216.
- [19] E. B. Peck, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 335.
- [20] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 47.
- [21] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 522.
- [22] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3404.
- [23] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [24] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6267.
- [25] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 895.
- [26] A. Nienhaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1752.
- [27] [2.2.2]Krypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan.
- [28] [18]Krone-6 = 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan.
- [29] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 543.
- [30] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 197.
- [31] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508.
- [32] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1754.
- [33] H.-G. von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1037.
- [34] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, 361, 206.
- [35] M. Waibel, F. Kraus, B. Wahl, S. Scharfe, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6611.
- [36] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 211, 113.
- [37] B. Eisenmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1693.

- [38] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 16, 183.
- [39] W. Hönle, H.-G. von Schnering, A. Schmidpeter, G. Burget, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 817.
- [40] H.-G. von Schnering, T. Meyer, W. Hönle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 261.
- [41] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7200.
- [42] F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5945.
- [43] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 1690.
- [44] M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1306.
- [45] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 419.
- [46] M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 49.
- [47] M. Baudler, P. Winzek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 417.
- [48] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4030.
- [49] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8704.
- [50] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1032.
- [51] A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3213.
- [52] M. J. Moses, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, 300, 778.
- [53] E. N. Esenturk, J. Fetting, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2132.
- [54] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6242.
- [55] K. Wade, *Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 559.
- [56] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [57] J. D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, 21, 129.
- [58] J. Rosdahl, T. F. Fässler, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2888.
- [59] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4629.
- [60] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6860.
- [61] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2654.
- [62] S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4641.
- [63] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4078.
- [64] C. Suchentrunk, N. Korber, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1737.
- [65] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7163.
- [66] V. Angilella, C. Belin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 203.
- [67] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380.
- [68] T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1866.
- [69] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1915.
- [70] C. Downie, J.-G. Mao, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4721.
- [71] C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 277.
- [72] W. Carrillo-Cabrera, U. Aydemir, M. Somer, A. Kircali, T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1575.
- [73] C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New J. Chem.* **1991**, 15, 931.
- [74] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903.
- [75] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5715.
- [76] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 837.
- [77] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2000**, 215, 139.
- [78] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2005**, 220, 49.
- [79] R. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1489.
- [80] N. Korber, A. Fleischmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 383.
- [81] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1500.
- [82] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2003**, 218, 458.
- [83] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2003**, 218, 455.
- [84] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2220.
- [85] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 984.
- [86] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5798.
- [87] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3339.
- [88] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4774.
- [89] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3459.
- [90] S.-J. Kim, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3205; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3144.
- [91] T. F. Fässler, H.-J. Muhr, M. Hunziker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1433.
- [92] C. Hoch, M. Wendorff, C. Rohr, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2002**, 58, 145.
- [93] S. Ponou, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 393.
- [94] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1358.
- [95] E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3889.
- [96] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., De Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [97] [2.2]Krypt = 1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan.
- [98] T. F. Fässler, M. Hunziker, M. Spahr, H. Lueken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 692.
- [99] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8390.
- [100] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, J. Li, L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 10169.
- [101] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 198.
- [102] B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 159.
- [103] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2532.
- [104] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1838.
- [105] M. Baudler, S. Akpapgolou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 280.
- [106] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1117.
- [107] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 770.
- [108] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2482.
- [109] A. E. Kuznetsov, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2537.
- [110] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1512.
- [111] K. Pfisterer, Diploma thesis, Universität Regensburg (Regensburg), **1999**.
- [112] N. Korber, J. Daniels, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1653.
- [113] N. Korber, H.-G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 155.
- [114] N. Korber, J. Daniels, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 2454.
- [115] N. Korber, J. Daniels, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 2083.
- [116] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 189.

- [117] N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2681.
- [118] N. Korber, J. Daniels, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1107.
- [119] N. Korber, F. Richter, *Chem. Commun.* **1996**, 2023.
- [120] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1833.
- [121] D. Knettel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 965.
- [122] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6723.
- [123] V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1728.
- [124] G. Fritz, H. W. Schneider, W. Hönle, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *43*, 561.
- [125] N. Korber, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *125*, 339.
- [126] K. F. Tebbe, M. Feher, M. Baudler, *Z. Kristallogr.* **1985**, *170*, 180.
- [127] T. Hanauer, F. Kraus, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 119.
- [128] N. Korber, M. Reil, *Chem. Commun.* **2002**, 84.
- [129] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 950.
- [130] N. Korber, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1997**, *212*, 85.
- [131] M. Driess, K. Merz, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2507.
- [132] K. Hübner, G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 483.
- [133] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6036.
- [134] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1135.
- [135] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. Geib, *Chem. Commun.* **1988**, 1027.
- [136] M. Reil, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1599.
- [137] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 91.
- [138] G. Fritz, H. W. Schneider, W. Hönle, H.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 561.
- [139] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245.
- [140] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2266.
- [141] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2003**, *218*, 461.
- [142] J.-Q. Wang, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6592.
- [143] C. Downie, J.-G. Mao, H. Parmar, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1992.
- [144] C. Downie, C. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 337.
- [145] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1878.
- [146] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990.
- [147] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1149.
- [148] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789.
- [149] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1977.
- [150] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, I. Krossing, U. Preiss, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5310.
- [151] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320.
- [152] M. Ichinohe, M. Toyoshima, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13328.
- [153] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1054.
- [154] N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1333.
- [155] S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678.
- [156] A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745.
- [157] M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 545.
- [158] A. F. Richards, B. E. Eichler, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2546.
- [159] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 877.
- [160] G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7234.
- [161] A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1007.
- [162] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2442.
- [163] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14059.
- [164] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3727.
- [165] M. W. Hull, A. Ugrinov, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2704.
- [166] C. B. Benda, J.-Q. Wang, B. Wahl, T. F. Fässler, **2011**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [167] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10953.
- [168] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9026.
- [169] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6815; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6695.
- [170] C. Benda, Diploma thesis, TU München (Garching), **2009**.
- [171] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2624.
- [172] C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2009**, 3208.
- [173] A. Schnepf, C. Schenk, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5373.
- [174] A. Schnepf, C. Schenk, *Chem. Commun.* **2008**, 4643.
- [175] A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8776.
- [176] A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4205; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4071.
- [177] E. Rivard, J. Steiner, J. C. Fetting, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2007**, 4919.
- [178] B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 796.
- [179] A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 911.
- [180] K. W. Klinkhammer, Y. Xiong, S. Yao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6202.
- [181] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6009.
- [182] F. S. Kocak, P. Y. Zavalij, Y. F. Lam, B. W. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2009**, 4197.
- [183] M. M. Gillett-Kunnath, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 721.
- [184] A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2007**, 192.
- [185] C. Schrenk, I. Schellenberg, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1872.
- [186] M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038.
- [187] Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4511.
- [188] J. J. Weigand, M. Holthausen, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 295.
- [189] A. R. Fox, R. J. Wright, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7729.
- [190] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492.
- [191] G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Hönle, D. Weber, D. Mujica, V. Manriquez, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 63.
- [192] N. Korber, H.-G. von Schnering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1713.
- [193] S. P. Mattamana, K. Promprai, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6222.

- [194] J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630 31.
- [195] F. R. Dai, L. Xu, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4265.
- [196] S. Charles, J. C. Fetting, S. G. Bott, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4713.
- [197] B. Kesanli, S. Charles, Y. F. Lam, S. G. Bott, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11101.
- [198] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 169.
- [199] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 238.
- [200] W. Hönle, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 440, 171.
- [201] N. Korber, J. C. Aschenbrenner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1165.
- [202] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, T. Klamroth, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1911.
- [203] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2480.
- [204] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 979.
- [205] L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5383.
- [206] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2804.
- [207] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15501.
- [208] B. M. Cossairt, M. C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, 323, 602.
- [209] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, G. Renner, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1664.
- [210] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 297.
- [211] G. Renner, P. Kircher, G. Huttner, P. Rutsch, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 973.
- [212] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2092.
- [213] B. Kesanli, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2300.
- [214] J. Campbell, H. P. A. Mercier, H. Franke, D. P. Santry, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 86.
- [215] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937.
- [216] B. Kesanli, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5277.
- [217] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3663.
- [218] D. O. Downing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 890.
- [219] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1793.
- [220] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4155.
- [221] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1207.
- [222] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, 25, 4530.
- [223] B. Zhou, M. S. Denning, C. Jones, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2009**, 1571.
- [224] Z.-M. Sun, Y.-F. Zhao, J. Li, L.-S. Wang, *J. Cluster Sci.* **2009**, 20, 601.
- [225] B. Zhou, M. S. Denning, T. A. D. Chapman, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2899.
- [226] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8770.
- [227] M. B. Boeddinghaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2338.
- [228] M. S. Denning, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2008**, 5882.
- [229] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, F. Kraus, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1638.
- [230] C. Schenk, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5314.
- [231] C. Schenk, F. Henke, G. Santiso-Quinones, I. Krossing, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2008**, 4436.
- [232] F. Henke, C. Schenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2009**, 9141.
- [233] B. Zhou, M. S. Denning, T. A. D. Chapman, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2009**, 7221.
- [234] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1029.
- [235] G. Santiso-Quinones, A. Reisinger, J. Slattery, I. Krossing, *Chem. Commun.* **2007**, 5046.
- [236] S. Charles, B. W. Eichhorn, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5837.
- [237] S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5740.
- [238] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5631.
- [239] L. Xu, A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4091.
- [240] N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9524.
- [241] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershauser, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1355.
- [242] M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 969.
- [243] K. H. Whitmire, M. R. Churchill, J. C. Fetting, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1056.
- [244] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4727.
- [245] H. J. Breunig, N. Burford, R. Rösler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4148.
- [246] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershauser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 351.
- [247] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4026.
- [248] S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4479.
- [249] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2802.
- [250] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, Thomas F. Fässler, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1998.
- [251] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2005**, 247.
- [252] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9178.
- [253] E. N. Esenturk, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12.
- [254] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7676.
- [255] F. S. Kocak, P. Zavalij, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3515.
- [256] Z. M. Sun, H. Xiao, J. Li, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9560.
- [257] B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fetting, Y. F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4567.
- [258] S. Scharfe, Dissertation, TU München (Garching), **2010**.
- [259] C. Schrod, F. Weigend, R. Ahlrichs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2478.
- [260] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. Protchenko, V. A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4333.
- [261] T. F. Fässler, S. Hoffmann, C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2486.

- [262] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *Polyhedron* **2006**, 25, 521.
- [263] B. Kesanli, J. Fetting, D. R. Gardner, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4779.
- [264] X. Zhang, G. Li, Z. Gao, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, 15, 1573.
- [265] H.-G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 353.
- [266] B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, J. C. Fetting, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9708.
- [267] E. Urnez, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von R. Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832.
- [268] C. Knapp, B. Zhou, M. S. Denning, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 426.
- [269] M. J. Moses, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5944.
- [270] Die Bezeichnung „diskret“ steht hier für Anionen oder Cluster in Festkörpern, die abgesehen von Kontakten zu Alkali- oder Erdalkalimetallionen keine Bindungen aufweisen.
- [271] M. J. Moses, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1036.
- [272] J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7885.
- [273] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5147.
- [274] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6435.
- [275] B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 47, Academic Press, **2002**, S. 1.
- [276] B. Wrackmeyer, G. A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 38, Academic Press, **1999**, S. 203.
- [277] L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7221.
- [278] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1535.
- [279] F. Teixidor, M. L. Luetkens, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 149.
- [280] M. L. Luetkens Jr., F. Teixidor, R. W. Rudolph, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 83, L13.
- [281] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623.
- [282] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1273.
- [283] M. Baudler, D. Düster, K. Langerbeins, J. Germeshausen, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 317.
- [284] M. Baudler, R. Heumüller, K. Langerbeins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 514, 7.
- [285] S. Charles, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5303.
- [286] J. Schmedt auf der Günne, S. Kaczmarek, L. van Wüllen, H. Eckert, D. Paschke, A. J. Foecker, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 341.
- [287] F. Kraus, J. Schmedt auf der Günne, B. F. DiSalle, N. Korber, *Chem. Commun.* **2006**, 218.
- [288] D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 68, 29.
- [289] D. M. P. Mingos, T. Slee, L. Zhenyang, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 383.
- [290] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792.
- [291] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, *Dalton Trans.* **2008**, 6083.
- [292] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 611.
- [293] A. J. Stone, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 563.
- [294] A. J. Stone, *Mol. Phys.* **1980**, 41, 1339.
- [295] A. J. Stone, *Polyhedron* **1984**, 3, 1299.
- [296] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4079; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3915.
- [297] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2834.
- [298] A. J. Stone, D. J. Wales, *Mol. Phys.* **1987**, 61, 747.
- [299] Z. Lin, T. Slee, D. M. P. Mingos, *Chem. Phys.* **1990**, 142, 321.
- [300] D.-L. Chen, W. Q. Tian, W.-C. Lu, C.-C. Sun, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 154313.
- [301] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6701.
- [302] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1119.
- [303] Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3613.
- [304] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317.
- [305] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3842.
- [306] Z. Chen, S. Neukermans, X. Wang, E. Janssens, Z. Zhou, R. E. Silverans, R. B. King, P. von R. Schleyer, P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12829.
- [307] R. B. King, T. Heine, C. Corminboeuf, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 430.
- [308] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, M. M. Uta, *Dalton Trans.* **2007**, 364.
- [309] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 742.
- [310] J. P. Dognon, C. Clavaguera, P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1427.
- [311] A. D. Zdetsis, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 244308.
- [312] N. Shao, S. Bulusu, X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 154326.
- [313] D.-L. Chen, W. Q. Tian, J.-K. Feng, C.-C. Sun, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 8277.
- [314] S. Neukermans, E. Janssens, Z. F. Chen, R. E. Silverans, P. von R. Schleyer, P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 163401.
- [315] A. D. Zdetsis, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 014314.
- [316] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, M.-M. Uta, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4974.
- [317] D.-L. Chen, W. Q. Tian, C.-C. Sun, *Phys. Rev. A* **2007**, 75, 013201.
- [318] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 2677.
- [319] C. Rajesh, C. Majumder, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 024308.
- [320] C. Rajesh, C. Majumder, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 430, 101.
- [321] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 859.
- [322] J. Lu, S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 394.
- [323] S. Neukermans, X. Wang, N. Veldeman, E. Janssens, R. E. Silverans, P. Lievens, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 252, 145.
- [324] S. Schäfer, R. Schäfer, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 1925.
- [325] A. D. Zdetsis, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 085409.
- [326] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, M.-M. Uta, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4542.
- [327] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, M. M. Uta, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 113, 527.
- [328] S. Stegmaier, T. F. Fässler, **2010**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [329] S. Stegmaier, Diplomarbeit, TU München (Garching), **2007**.
- [330] R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 558.
- [331] R. C. Haushalter, C. M. O'Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 169.
- [332] S. Bag, I. U. Arachchigea, M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 3628.
- [333] Q. Zhang, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10910.
- [334] T. F. Fässler, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 269.
- [335] J.-Q. Wang, V. Hlukhyy, T. F. Fässler, *Z. Naturforsch. B* **2009**, 64, 1319.
- [336] M. G. Kanatzidis, G. S. Armatas, *Science* **2006**, 313, 817.
- [337] G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 546.
- [338] D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richmann, S. D. Korlann, S. H. Tolbert, *Nature* **2006**, 441, 1126.
- [339] A. P. Z. Clark, K.-F. Shen, Y. F. Rubin, S. H. Tolbert, *Nano Lett.* **2005**, 5, 1647.

- [340] A. M. Guloy, Z. Tang, R. Ramlau, B. Böhme, M. Baitinger, Y. Grin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2455.
- [341] T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2572.
- [342] A. Kaltzoglou, S. Ponou, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 4507.
- [343] B. Böhme, A. Guloy, Z. Tang, W. Schnelle, U. Burkhardt, M. Baitinger, Y. Grin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5348.
- [344] A. J. Karttunen, T. F. Fässler, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1944.
- [345] J. Witte, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 260.
- [346] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90.
- [347] R. Schäfer, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 312, 214.
- [348] V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3263.
- [349] Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1999**, 214, 453.
- [350] W. Müller, K. Volk, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 709.
- [351] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 283.
- [352] M. Baitinger, Y. Grin, R. Kniep, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1999**, 214, 457.
- [353] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2391.
- [354] C. Hoch, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1541.
- [355] C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 802.
- [356] M. Baitinger, K. Peters, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, Y. Grin, R. Kniep, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1999**, 214, 455.
- [357] W. Hönle, H. G. von Schnering, A. Schmidpeter, G. Burget, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 817.
- [358] A. F. Richards, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, 23, 2841.
- [359] A. Schnepf, C. Drost, *Dalton Trans.* **2005**, 3277.
- [360] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2005**, 220, 53.
- [361] V. Manriquez, W. Hönle, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 95.
- [362] F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 960.
- [363] T. Meyer, W. Hönle, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 81.
- [364] W. Dahlmann, H.-G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 429.
- [365] T. Hanauer, F. Kraus, M. Reil, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2006**, 137, 147.
- [366] W. Hönle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 485.
- [367] W. Hönle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 487.
- [368] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 963.
- [369] W. Hönle, J. Buresch, J. Wolf, D. Peters, J. H. Chang, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 489.
- [370] M. Somer, W. Hönle, H.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 296.
- [371] W. Schmeltow, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 857.
- [372] H.-G. von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Hönle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 13.
- [373] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 467.
- [374] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1992.
- [375] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3286.
- [376] S. Charles, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8077.
- [377] S. Charles, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1540.
- [378] M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3052.
- [379] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 721.
- [380] Y. Z. Ye, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2008**, 27, 75.
- [381] N. Korber, J. Daniels, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4906.
- [382] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2819.
- [383] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 217.
- [384] T. Gröer, M. Scheer, *Organometallics* **2000**, 19, 3683.
- [385] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4603.
- [386] D. Rios, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6396.
- [387] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59.
- [388] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershauser, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 53.
- [389] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 372, 325.
- [390] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 566.
- [391] J. Suchentrunk, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2010**, 65, 1059.
- [392] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1968**, 23, 878.
- [393] H. G. von Schnering, J. Llanos, Y. Grin, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, *Z. Krist. NCS*, **1998**, 213.
- [394] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 998.
- [395] S. Bobev, S. C. Sevov, *Polyhedron* **2002**, 21, 641.
- [396] F. R. Dai, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2007**, 26, 45.
- [397] M. Somer, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 296.
- [398] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7234.
- [399] A. Bashall, M. A. Beswick, N. Choi, A. D. Hopkins, S. J. Kidd, Y. G. Lawson, M. E. G. Mosquera, M. McPartlin, P. R. Raithby, A. Wheatley, J. A. Wood, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2000**, 479.
- [400] A. W. Castleman, S. N. Khanna, A. Sen, A. C. Reber, M. Qian, K. M. Davis, S. J. Peppernick, A. Ugrinov, M. D. Merrit, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2734.
- [401] M. A. Beswick, N. Choi, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. McPartlin, D. S. Wright, *Science* **1998**, 281, 1500.
- [402] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 522.
- [403] H. J. Breunig, M. E. Ghesner, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 851.