

Ungewöhnliche 14-Elektronen-Fragmente $[Pd(\eta^3\text{-Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)]^{(x+1)-}$ als Pseudo-Bleiatome in *clos*- $[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]^{4-}$ **

Rodica Ababei, Werner Massa, Klaus Harms, Xiulan Xie, Florian Weigend* und Stefanie Dehnen*

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

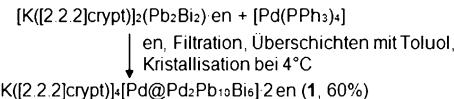
Die aktuelle Forschung auf dem Gebiet der Zintl-Ionen trägt dazu bei, Horizonte der anorganischen Chemie, Materialwissenschaften und Clusterphysik zu erweitern. Speziell im Bereich der Hauptgruppenmetallcluster mit ein bis drei eingeschlossenen d- oder f-Block-Atomen, die man als intermetalloide Cluster bezeichnet, lässt sich innerhalb der vergangenen Dekade eine rasante Entwicklung verzeichnen.^[1]

Ästhetische Anionen wie das zwiebelartige $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$ ^[2] oder dessen Sn/Cu-Analogen^[3] sind spektakuläre Beispiele neben komplexen Deltaedern wie *clos*- $[\text{Ni}_x@(\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8)]^{4-}$ ^[4] oder nicht-deltaedrischen Clustern des Typs $[\text{M}@\text{Ge}_{10}]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$).^[5] Diese sorgen nicht nur aufgrund ihrer Architekturen und Komplexität für Aufsehen, sondern auch, weil man durch sie neue Erkenntnisse bezüglich Clusterbildung, Bindungsmodi und Dynamik in Lösung oder Gasphase erlangt. Auch Oligo- oder Polymere von Zintl-Anionen^[1] sind ein aktuelles Thema – ebenso wie organische Derivate, die zur Ladungsreduktion und Funktionalisierung der Käfige führen, bis hin zu ungeladenen Spezies wie $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{SnPh}_3\}]^{[6]}$.

Da intermetalloide Cluster üblicherweise ausgehend von Zintl-Anionen hergestellt werden, wird der synthesechemische Zugang durch die geringe Löslichkeit vieler Zintl-Phasen limitiert. Aus diesem Grund wurden die meisten Untersuchungen bisher mit den recht gut löslichen Polytetralid- oder Polypniktid-Anionen $(\text{E}^{14})_9^{4-}$ ^[1a,7] $(\text{E}^{15})_7^{3-}$ ^[8] oder $(\text{Bi}_2)^{2-}$ ^[9] durchgeführt; erst kürzlich wurden dies auf Reaktionen mit den tetraedrischen $(\text{E}^{14})_4^{4-}$ -Anionen – allerdings in flüssigem Ammoniak – erweitert.^[10] In dieser Hinsicht ist der

Einsatz heterometallischer Anionen der Gruppen 14/15 oder 13/15 vorteilhaft, die geringere Ladungen und damit höhere Löslichkeiten aufweisen. In Reaktionen mit $(\text{Sn}_2\text{Sb}_2)^{2-}$,^[11] $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$,^[12] oder $(\text{InBi}_3)^{2-}$ ^[13] mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen konnten erste ternäre intermetalloide Anionen wie $[\text{Sn}_2\text{Sb}_5(\text{ZnPh})_2]^{3-}$,^[11] $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Sn}_3\text{Bi}_3@\text{Bi}_5]^{4-}$,^[14] $[\text{Ni}_2@\text{Sn}_7\text{Bi}_5]^{3-}$,^[15] $[\text{Ln}@\text{Sn}_x\text{Bi}_{14-x}]^{4-}$ und $[\text{Ln}@\text{Sn}_x\text{Bi}_{13-x}]^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}$),^[16] $[\text{Pd}_3@\text{Sn}_8\text{Bi}_6]^{4-}$,^[17] oder $[\{\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}\}_2(\mu\text{-Bi})_2]^{6-}$,^[18] hergestellt werden. Vor kurzem haben wir gezeigt, dass mit dem pseudohomoatomaren Anion $(\text{Pb}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ und Ni^0 oder Zn^{2+} analoge Ergebnisse erhalten werden,^[19] allerdings mit wesentlich besseren Löslichkeiten und Ausbeuten. Dies hat uns dazu veranlasst, weitere Untersuchungen mit dem Pb/Bi-Anion durchzuführen.

Im Unterschied zu den vorherigen Beobachtungen entstand in einer Reaktion von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2](\text{Pb}_2\text{Bi}_2)\cdot\text{en}$ ^[19] mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als Pd⁰-Quelle in 1,2-Diaminoethan (en) ein bisher unbekannter intermetalloider Anionentyp, der eine Reihe ungewöhnlicher struktureller und elektronischer Eigenschaften besitzt. Die Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_4\cdot[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]\cdot 2\text{en}$ (**1**), die das schwerste aller bislang bekannten intermetalloiden Anionen enthält, wurde in Form extrem luftempfindlicher, schwarzer Kristallplättchen erhalten (Schema 1). Wir berichten über die Kristallstruktur und das ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum von **1**, über die röntgenspektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung sowie quantenchemische Rechnungen zur Stabilität und elektronischen Struktur des Anions.



Schema 1. Synthese und Kristallisation von Verbindung **1**.

Das K/Pd/Pb/Bi-Verhältnis (4:3:10:6) in **1** wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, Tabelle S3) ermittelt und die Zusammensetzung des Anions durch die Detektion des Massenpeaks im Elektrospray-Ionisations-Massenspektrum (ESI-Massenspektrum) von in Dimethylformamid (DMF) gelösten Einkristallen von **1** (Abbildungen S3–S9) bestätigt; Letzteres zeigte zusätzlich, dass das Anion in Lösung stabil ist und dass sich sein Kalium-Addukt $[\text{K}_1\text{Pd}_3\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]^-$ (m/z 3684.39, Abbildung S4) in die Gasphase überführen lässt.

[*] Dr. R. Ababei, Prof. Dr. W. Massa, Dr. K. Harms, Dr. X. Xie, Prof. Dr. S. Dehnen
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de
Homepage: <http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-dehnen>

Priv.-Doz. Dr. F. Weigend
Institut für Nanotechnologie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
E-Mail: florian.weigend@kit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des GRK 1782 gefördert. Wir danken Dr. U. Linne und J. Bamberger für die Aufnahme von ESI-Massenspektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307795> zu finden.

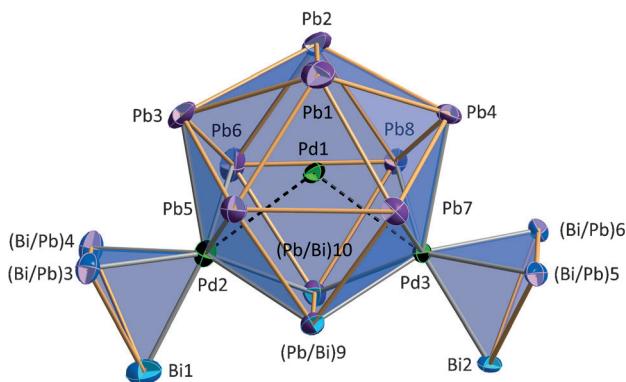


Abbildung 1. Struktur des Anions in **1** (Ellipsoide entsprechend 50% Wahrscheinlichkeit), mit Pb/Bi-Zuordnung entsprechend einer DFT-basierten Störungsrechnung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: Bi-(Bi/Pb) 2.965(2)–3.004(2), (Bi/Pb)-(Bi/Pb) oder (Pb/Bi)-(Pb/Bi) 3.002(2)–3.036(2), Pb-Pb 3.118(2)–3.382(3), Pb-(Bi/Pb) 3.158(2)–3.208(2), Pd-Bi 2.744(3)–2.750(3), Pd-(Bi/Pb) 2.781(3)–2.963(3), Pd1-Pb 2.823(3)–3.035(3), Pd2,3-Pb 2.905(3)–2.938(3), Pd-Pd 2.754(4)–2.769(4); Pd2-Pd1-Pd3 106.4(1).

Bei 4°C kristallisiert Verbindung **1** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wie durch Einkristallstrukturanalyse ermittelt wurde.^[20] Die Struktur des $[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]^{4-}$ -Anions ist in Abbildung 1 dargestellt. Sie stellt ein Pd-zentriertes $[\text{Pd}_2(\text{Pb/Bi})_{10}]$ -Ikosaeder mit zwei seitlich angelagerten Hauptgruppenelement-Dreiecken dar und zeigt keinerlei Molekülsymmetrie. Es lassen sich allerdings je nach Zuordnung von zwei Pb- und vier Bi-Atomen auf die Atompositionen $(\text{Pb/Bi})9,10$ und $(\text{Bi/Pb})3–6$ drei unterschiedliche Pseudosymmetrien erkennen (C_2 , C_s oder C_2), was im Folgenden erörtert wird.

Da sich Pb- und Bi-Atome mittels Röntgenbeugung nicht unterscheiden lassen, erfolgte die Zuordnung der Atome auf die entsprechenden Positionen mithilfe quantenchemischer Rechnungen. Auf Basis der experimentell gesicherten Daten (Ladung $q = -4$, Bi/Pb-Verhältnis 6:10, Atomkoordinaten) wurde eine Wellenfunktion berechnet; mit einer anschließenden Störungsrechnung^[21] wurden bevorzugte Positionen der leichteren und der schwereren Atome bestimmt. Hierzu wurde eine DFT-Rechnung (Dichtefunktionaltheorie mit BP86-Funktional^[22] und dhf-TZVP-Basisätzen,^[23] Ladungskompensation mithilfe des „conductor-like screening model“, COSMO^[24]) unter Verwendung des Programmsystems TURBOMOLE^[25] mit einer mittleren Kernladung von $Z_{\text{av}} = (10Z_{\text{Pb}} + 6Z_{\text{Bi}})/16 = 82.375$ auf allen 16 Pb/Bi-Positionen und $q = -4$ durchgeführt, aus der eine stabile geschlossenschalige Besetzung (HOMO-LUMO-Abstand: 1.2 eV) resultierte. Die Energieänderung erster Ordnung infolge der Änderung der Kernladung einer Atomposition lässt sich in einfacher Weise aus dem elektrostatischen Potential an dieser Position berechnen.^[21] Aus dieser Abschätzung erster Ordnung geht hervor, dass die in Abbildung 1 mit Bi1 und Bi2 bezeichneten Positionen eindeutig für eine Besetzung mit Bi-Atomen bevorzugt sind (um ca. 90 kJ mol^{-1}), wogegen die Positionen Pb1–Pb8 für Pb-Atome günstiger sind (Pb1 und Pb2 um ca. 95 kJ mol^{-1} , Pb3 und Pb4 um ca. 60 kJ mol^{-1} , Pb5–8 um ca. 30 kJ mol^{-1}). Für die sechs Positionen $(\text{Bi/Pb})3–6$ und $(\text{Pb/Bi})9,10$ sind Bi-Atome um ca. $30–50 \text{ kJ mol}^{-1}$ bevorzugt. Aus dieser Betrachtung würde unmittelbar eine Besetzung mit acht Pb- und acht Bi-Atome folgen, die aber mit einer Ladung von -2 einhergehen würde, was im Kristall nicht realisiert wird. Für die tatsächliche Ladung von -4 werden zehn Pb- und sechs Bi-Atome benötigt. Vier dieser Bi-Atome sollten gemäß der Rechnung auf vier der sechs Positionen $(\text{Bi/Pb})3–6$ und $(\text{Pb/Bi})9,10$ platziert sein. In der Tat sind die Gesamtenergien, die aus DFT-Strukturoptimierungen aller möglichen Verteilungen von vier Bi- und zwei Pb-Atomen auf diese sechs Positionen resultieren, ähnlich.

Intuitiv würde man die Atome so verteilen, dass zwei $(\eta^3\text{-Bi}_3)^-$ -Einheiten an ein $(\text{Pd}_2\text{Pb}_{10})^{2-}$ -Ikosaeder angelagert sind (optimiert in C_{2v} -Symmetrie). Es gibt jedoch zwei Isomere, die energetisch etwas günstiger sind (um ca. 20 kJ mol^{-1}). In beiden werden die mit $(\text{Pb/Bi})9$ und $(\text{Pb/Bi})10$ bezeichneten Positionen von Bi-Atomen besetzt. Im einen Isomer sitzen Pb-Atome auf den Positionen $(\text{Bi/Pb})3$ und $(\text{Bi/Pb})5$ [bzw. $(\text{Bi/Pb})4$ und $(\text{Bi/Pb})6$] (C_s -Symmetrie); im anderen Isomer werden die Positionen $(\text{Bi/Pb})3$ und $(\text{Bi/Pb})6$ [bzw. $(\text{Bi/Pb})4$ und $(\text{Bi/Pb})5$] von Pb-Atomen besetzt (C_2 -Symmetrie). Ein Vergleich berechneter mit experimentell bestimmten Atomabständen lässt keinen Vorteil für ein bestimmtes Isomer erkennen; mittlere Werte und Standardabweichungen sind für alle Abstände kleiner 3.50 \AA ähnlich: $(5.2 \pm 4.0) \text{ pm}$ für C_{2v} , $(5.4 \pm 4.4) \text{ pm}$ für C_s und $(5.2 \pm 5.2) \text{ pm}$ für C_2 . Für eine gemittelte Besetzung der sechs fraglichen Positionen mit Pseudoatomen ($Z = 82.666$) resultiert der kleinste Fehler, $(5.0 \pm 3.9) \text{ pm}$. Diese Zahlenwerte müssen allerdings vor dem Hintergrund einer relativ großen Streuung experimenteller Bindungslängen bewertet werden, z. B. 2.870 – 2.969 \AA für $\text{Pd}_2,3(\text{Pb/Bi})9,10$ oder 2.967 – 3.039 \AA innerhalb der $(\eta^3\text{-Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)$ -Ringe.

Wir halten daher eine Koexistenz all dieser Isomere für die wahrscheinlichste Variante, was sich mit der Formel $\{\text{Pd}@\text{Pb}_{10-2x}\text{Bi}_{2x}[\text{Pd}(\eta^3\text{-Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)]_2\}^{4-}$ ($x = 0, 1$) zusammenfassen lässt. Vorausgesetzt, dass die Situation im Festkörper und die Dynamik in Lösung ähnlich sind, was nicht notwendigerweise der Fall sein muss, lässt sich diese Interpretation auch mit den ESI-Massenspektren der Einkristalle von **1** in Einklang bringen. Hier findet man neben Bi_3 -Fragments (von ersten Isomer) auch Bi_2Pb -Einheiten (Fragmente der beiden anderen Isomere) mit ähnlichen relativen Intensitäten (Abbildung S8; die Vorstufe, die potenziell als Verunreinigung auftreten könnte, bildet keine nennenswerten Mengen solcher Fragmente unter ESI-MS-Bedingungen^[19]). Zusätzlich könnte auch eine Spezies mit einem $(\text{Bi}_3)^-$ - und einem $(\text{Bi}_2\text{Pb})^{2-}$ -Ring (C_1 -Symmetrie) als Mischform aller genannten Situationen auftreten. Auch die im ^{207}Pb -NMR-Spektrum beobachteten chemischen Verschiebungen weisen auf ein Isomerengemisch hin.

Das zentrale $(\text{Pd}_2\text{Pb}_{10-2x}\text{Bi}_{2x})^{2-}$ -Ikosaeder, das ein drittes Pd-Atom einschließt, hat eine ähnliche Topologie wie die bekannten $[\text{M}@\text{E}_{12}]^{4-}$ -Anionen ($\text{M}/\text{E}/q = \text{Ir}/\text{Sn}/3$;^[26a] $\text{Ni}/\text{Pb}/2$,^[26b] $\text{Pd}/\text{Pb}/2$,^[26b] $\text{Pt}/\text{Pb}/2$ ^[26b,c]), die in Reaktionen der $(\text{E}_0)^{4-}$ -Anionen ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) entstanden waren und homoatomare Stannasphären- oder Plumbasphären-Käfige darstellen, die sich gemäß den Wade-Mingos-Regeln^[27] als 26-Elektronen-closo-Cluster verstehen lassen. In **1** ist das Ikosaeder selbst

ein Pallada-Plumbaspheren (oder ein Pallada-Bisma-Plumbaspheren im Fall der beiden anderen Isomere) und demnach heterometallisch, was bisher nur für die Ni/Bi- oder Zn/Bi-Ikosaeder in *closo*-[Ni_{0,334}@[Bi₆Ni₆(CO)₈]₄]⁴⁻[⁴] oder [Zn₉Bi₁₁]⁵⁻[^{28a}] und für das zentrale, kationische [Bi₁₀Au₂]⁶⁺-Heteroikosaeder in [Bi₁₀Au₂](SbBi₃Br₉)₂[^{28b}] beschrieben wurde. Infolge der Substitution zweier Ikosaederpositionen durch Pd-Atome weicht die Elektronenzahl naturgemäß von der in den Plumbaspheren ab, weshalb es nötig ist, elektronendonierende Gruppen einzuführen, um eine isoelektronische Situation herbeizuführen.

Die Pb-Pb-Abstände (3.118(2)–3.382(3) Å) stimmen gut mit denen überein, die in anderen Polyplumbid-Käfigen wie [M@Pb₉(CO)₃]⁴⁻ (M=Cr, Mo, W; Pb-Pb 3.03–3.41 Å),^[29] [Ni@Pb₁₀]²⁻,^[30a] [Cu@Pb₉]³⁻,^[30b] oder [M@Pb₁₂]²⁻ (M=Ni, Pd, Pt; Pb-Pb 3.02–3.23 Å)^[26b,c] gefunden wurden. Die Bi-Bi/Pb-Abstände (2.965(2)–3.004(2) Å) liegen im Bereich derer, die für andere Bi-haltige Polyanionen, wie Bi/Ni- (2.954(1)–3.1204(6) Å)^[4] oder Zn/Bi-Heteratomcluster (3.1072(8)–3.3121(9) Å),^[28a] den zitierten La/In/Bi-Cluster (2.9724(9)–3.3847(7) Å),^[18] oder den (Bi₄)²⁻-Ring (2.936(2)–2.967(2) Å),^[31] berichtet wurden, und sind etwas kürzer als in Bi-haltigen Polykationen wie [M@Bi₁₀]^{q+} (M/q=Pd/4, Au/5; 3.082(2)–3.198(2) Å).^[28b,32] Zusammen mit dem interstitiellen Atom nehmen die drei Pd-Atome eine gewinkelte Anordnung ein (Pd-Pd-Pd 106.4(1)°, Pd···Pd 2.754–2.769(4) Å). Die Abstände entsprechen denen, die für [Pd₂@Ge₁₈]⁴⁻ (2.831(1) Å)^[33] oder [Pd₃@Sn₈Bi₆]⁴⁻ (2.756(2)–2.774(2) Å)^[17] beschrieben wurden; anders als in **1** bildet die Pd₃-Einheit in [Pd₃@Sn₈Bi₆]⁴⁻ ein gleichseitiges Dreieck, das komplett im Innern des Sn/Bi-Käfigs eingeschlossen ist. Das einzige weitere Beispiel für eine offene Anordnung von drei Atomen der Gruppe 10 innerhalb eines intermetalloiden Clusters stellt [(Ni-Ni-Ni)@(Ge₉)₂]⁴⁻ dar, in dem die drei Nickelatome linear angeordnet sind und den Schwerpunkt sowie die gemeinsame Ecke zweier Ni-überdachter (Ge₉)²⁻-Käfige bilden.^[34]

Der auffälligste Unterschied des Anions in **1** zu allen bekannten, homoatomaren, heteroatomaren oder intermetalloiden Zintl-Anionen ist das Vorliegen einer dreieckigen (Bi_{3-x}Pb_x)^{(x+1)-}-Einheit, bei der es sich gemäß den ESI-MS-Daten sowohl um (Bi₃)⁻ und damit das zweite monocyclische Polybis-mutid-Anion neben dem quadratischen (Bi₄)²⁻ handeln kann, als auch um (Bi₂Pb)²⁻. In beiden Fällen besitzt der Zyklus insgesamt 16 Valenzelektronen und damit zwei mehr als ein hypothetisches (Bi₃)⁺⁻-Kation, welches mit dem 2-Elektronen-Hückel-Aromat (C₃H₃)⁺ (Cyclopropenium-Kation) isoelektronisch wäre.^[35,36] Demzufolge sollte er einen η³-4-Elektronen-Liganden darstellen, der zur Bildung eines 14-Elektronen-Fragments [Pd(η³-Bi_{3-x}Pb_x)^{(x+1)-}] beiträgt, das wiederum die Vervollständigung der für einen Wade-Mingos-*closo*-Cluster notwendigen Elektronenzahl ermöglicht. Dies lässt sich am einfachsten anhand des Isomers mit zwei (Bi₃)⁻-Ringen (x=0) erklären: beim Vorliegen zweier Übergangsmetallatome muss das Ikosaeder insgesamt 70 Valenzelektronen enthalten, um nach Abzug der *exo*-Elektronen außerhalb des Clusterkerns auf

2n+2=26 Gerüstelektronen zu kommen. In der Tat ergeben 10 Pb-Atome + 2 [Pd(Bi₃)⁻]-Fragmente + 1 interstitielles Pd⁰-Atom + 2 zusätzliche negative Ladungen 10×4+2×14+0+2=70 Valenzelektronen. Identische Zahlen erhält man für die Isomere nach Pb/Bi-Austausch (x=1).

Mithilfe quantenchemischer Rechnungen (BP86/dhf-TZVP) wurde untersucht, ob es gerechtfertigt ist, das Isomer mit Pb-Atomen auf den Positionen (Pb/Bi)9,10 (x=0) als „[Pd@Pb₁₂]²⁻, in dem zwei Pb-Atome durch [Pd(η³-Bi₃)⁻-Einheiten ersetzt wurden“ aufzufassen, und ob es möglich ist, für die Isomere mit Bi-Atomen auf diesen Positionen eine analoge Beschreibung zu formulieren. Zuerst wurden hierzu Strukturparameter des ersten Isomers optimiert, dann die [Pd(η³-Bi₃)⁻]-Einheiten gegen Pb-Atome ausgetauscht und schließlich Ladungen der Atome in den drei betreffenden Systemen (für [Pd@Pb₁₂]²⁻ und [Pd(η³-Bi₃)⁻ ohne weitere Optimierung der Strukturparameter) berechnet. Es kam die Methode von Bader^[37] in einer vorläufigen Implementierung in eine lokale Version von TURBOMOLE^[25] zum Einsatz.

In [Pd@Pb₁₂]²⁻ trägt das zentrale Pd-Atom eine verhältnismäßig hohe Ladung (0.61e⁻); für die zwei Pb-Atome, welche die beiden [Pd(Bi₃)⁻]-Einheiten ersetzt haben (mit Pb11 und Pb12 bezeichnet) beträgt die Ladung jeweils 0.26e⁻, für Pb1 und Pb2 0.14e⁻; die Ladungen der anderen Atome sind kleiner als 0.1e⁻. In der isolierten [Pd(Bi₃)⁻]-Einheit sind 0.42e⁻ am Pd-Atom und ca. 0.2e⁻ an jedem der Bi-Atome zu finden. Ein Austausch eines Pb-Atoms gegen diese Einheit ohne neue Berechnung der Dichte und Ladungen entspricht einer Summation der Zahlenwerte der beiden rechten Spalten in Tabelle 1. Folglich ergibt sich eine

Tabelle 1: Atomladungen gemäß einer Bader-Analyse auf Basis der BP86/dhf-TZVP-Dichte für das Isomer {Pd@Pb₁₀[Pd(η³-Bi₃)₂]₂}⁴⁻ in **1** (x=0; Strukturparameter in C_{2v}-Symmetrie optimiert), für das modifizierte Ion [Pd@Pb₁₂]²⁻ und für das [Pd(η³-Bi₃)⁻]-Fragment.

Atome	Atomladungen [e ⁻] (negative Elementarladungen)		
	[Pd@Pb ₁₀ [Pd(η ³ -Bi ₃) ₂] ₂] ⁴⁻	[Pd@Pb ₁₂] ^{2-[a]}	[Pd(η ³ -Bi ₃) ⁻] ^{-[a]}
Pb1,2	-0.27	-0.14	-
Pb3-8	-0.09...0.10	-0.08...0.09	-
Pb9,10	-0.01	-0.04	-
Pd2,3/Pb11,12	-0.58	-0.26	-0.42
Pd1	-0.52	-0.61	-
Bi	-0.18...0.22	-	-0.19...0.20

[a] Ohne weitere Strukturoptimierung.

Ladung von -0.68e⁻ für das entsprechende Pd-Atom; die Ähnlichkeit dieses Wertes mit dem, der aus der Berechnung des Gesamtsystems resultiert (zweite Spalte in Tabelle 1) belegt die Plausibilität dieser Beschreibung. Die Ladungen an den drei Pd-Atomen sind um ca. 0.1e⁻ kleiner, die an Pb1 und Pb2 um ca. 0.15e⁻ größer; die Unterschiede zwischen den andern Atomen betragen maximal 0.03e⁻; alle Änderungen der Ladungen zusammen betragen 0.77e⁻. Diese nur kleinen Unterschiede unterstützen die oben gegebene Beschreibung des C_{2v}-symmetrischen Anions in **1**.

Für die Isomere {Pd@Pb₈Bi₂[Pd(η³-Bi₂Pb)]₂}⁴⁻ (x=1), bei denen es auf den Positionen (Pb/Bi)9,10 und (Bi/Pb)3,5 [oder (BiPb)3,6] zu einem Pb/Bi-Austausch kam, wäre die ent-

sprechende Beschreibung „ $[Pd@Pb_{10}Bi_2]^{±0}$, bei dem zwei Pb-Atome durch zwei $[Pd(\eta^3\text{-Bi}_2\text{Pb})]^{2-}$ -Einheiten ausgetauscht wurden“. Dies würde aber offensichtlich eine sehr inhomogene Verteilung der negativen Ladung bedeuten, welche bei einem Polyanion aus Elementen ähnlicher Elektronegativitäten nicht zu erwarten wäre. Tatsächlich ergibt eine entsprechende Berechnung der Ladungsunterschiede zwischen den Fragmenten $[Pd(\eta^3\text{-Bi}_2\text{Pb})]^{2-}$ plus $[Pd@Pb_{10}Bi_2]$ und dem gesamten Cluster $\{Pd@Pb_8\text{Bi}_2[Pd(\eta^3\text{-Bi}_2\text{Pb})]_2\}^{4-}$ (für beide Isomere C_s und C_2) akkumulierte Ladungsdifferenzen von ca. 3.1 e^- , was einen Ladungsausgleich im „realen“ Cluster und damit eine deutliche Abweichung von diesem einfachen Modell anzeigen.

Während die Pb-Atome in dem zitierten bimetalлических Plumbasphären $[Pd@Pb_{10}]^{2-}$ auf der NMR-Zeitskala alle äquivalent sind, lässt sich der deutliche Unterschied der Pb-Atome in **1** anhand der ^{207}Pb -NMR-Spektren von Lösungen der Einkristalle in DMF bei -5°C nachvollziehen (Abbildung S10). Es werden vier Peaks beobachtet, von denen einer der Vorstufe zuzuordnen ist (-3870 ppm). Dies röhrt daher, dass die Probe Spuren mikrokristallinen oder pulverförmigen Startmaterials enthielt, welche häufig zusammen mit dem Produkt ausfallen.^[14-17] Die drei Produktpeaks sind sehr breit, was auf eine Überlagerung verschiedener Signale von Pb-Atomen mit ähnlicher chemischer Umgebung hinweist.

Um die chemischen Verschiebungen und die Zahl und Breite der Signale im ^{207}Pb -NMR-Spektrum mit der Anionenstruktur zu korrelieren, wurde für alle drei Isomeren das elektrostatische Potential an jeder Position i (ohne den Beitrag des Kerns bei i) berechnet (Abbildung 2).

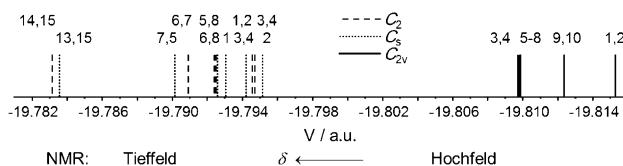


Abbildung 2. Elektrostatisches Potential der (möglichen) Pb-Position i ($i=1-15$), ohne Beitrag des betreffenden Kerns bei i , in den drei beschriebenen Isomeren von $\{Pd@Pb_{10-2x}Bi_{2x}[Pd(\eta^3\text{-Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)]_2\}^{4-}$.

Die chemische Verschiebung und das elektrostatische Potential am Kern reagieren in ähnlicher Weise auf die chemische Umgebung, sodass letzteres zumindest eine qualitative Interpretation des gemessenen ^{207}Pb -NMR-Spektrums erlaubt. Prinzipiell sind hierbei zwei Erklärungen möglich: 1) Man beobachtet nur das C_{2v} -symmetrische Isomer, wobei die drei Signalgruppen nahezu äquidistant voneinander auftreten; in diesem Fall ließe sich jedoch nicht die Breite aller drei Signale erklären. 2) Man beobachtet die Koexistenz der drei Isomere, wobei die drei Signalgruppen drei „Pakete“ an elektrostatischen Potentialen widerspiegeln, die in Abbildung 2 gezeigt werden; in diesem Fall wären die Verschiebungen der Signalgruppen nicht exakt äquidistant aber dennoch klar voneinander separiert. Auch ließe sich so erklären, warum die Signale einen gewissen Bereich überstreichen und so zu einem breiten Peak verschmelzen – mit dem schmalsten Peak im tiefsten Feld, dem breitesten weniger Tieffeld-ver-

schenen und einem mittelbreiten Peak im Hochfeld (Abbildung S10). Diese Indizien bestätigen erneut unsere Annahme der Koexistenz der Isomere.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Verwendung eines pseudohomoatomaren Vorstufenanions ($Pb_2\text{Bi}_2]^{2-}$ anstelle des homoatomaren ($Pb_9]^{4-}$ für Reaktionen mit $[Pd(\text{PPh}_3)_4]$ die Produktbildung signifikant beeinflusst: Es bildet sich ein trimetallisches Clusteranion mit 19 Atomen, das ein höchst ungewöhnliches 14-Elektronenfragment $[Pd(\eta^3\text{-Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)]^{(x+1)-}$ ($x=0, 1$) enthält, welches formal zwei Pb-Atome des Pd-zentrierten Plumbaspherens ersetzt, das beim Einsatz von ($Pb_9]^{4-}$ entsteht. Wenngleich ein intuitiv angemommener Ersatz der Pb-Atome durch $[Pd(\eta^3\text{-Bi}_3)]^-$ im Vergleich zu $[Pd@Pb_{12}]^{2-}$ nur kleine Unterschiede in der Ladungsverteilung hervorrufen würde, so weist eine Kombination umfassender experimenteller und quantenchemischer Studien eher auf eine Koexistenz mehrerer Isomere mit unterschiedlicher Besetzung von sechs Atompositionen mit Pb- oder Bi-Atomen hin.

Experimentelles

Synthesen: Alle Arbeiten wurden unter Ar-Atmosphäre (Schlenk-Technik oder Glovebox) unter Verwendung trockener, frisch destillierter und unter Ar aufbewahrter Lösungsmittel durchgeführt. [2.2.2]crypt (Cryptofix, Merck) wurde 13 Stunden lang am Vakuum getrocknet. Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (99 %, Aldrich) wurde verwendet wie erhalten. Details zu Synthesen und Analysen von **1** finden sich in den Hintergrundinformationen.

Einkristallstrukturanalyse: Die Datensammlung erfolgte bei 100 K auf einem D8-Quest-Flächendetektorsystem (Bruker AXS) mit $Mo_K\alpha$ -Strahlung. Eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte auf Basis vermessener Kristallflächen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit SHELX-Software verfeinert.^[38] Details sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen. CCDC-951743 (**1**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Quantenchemische Methoden: DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem TURBOMOLE^[25] unter Verwendung des BP86-Funktionalen,^[22] mit dhf-ECPs^[39] und dhf-TZVP-Basisätzen^[23] sowie entsprechenden Auxiliar-Basisätzen^[40] durchgeführt. Spin-Bahn-Kopplungseffekte wurden selbst-konsistent innerhalb der DFT-Prozedur erfasst.^[41] Das COSMO-Solvatationsmodell^[24] wurde mit Standardeinstellungen verwendet. Atomladungen wurden in Anlehnung an die Methode von Bader^[37] in einer vorläufigen Implementierung in eine lokale Version von TURBOMOLE angewendet, wobei weitgehend der von Rodriguez et al.^[42] vorgeschlagenen Technik gefolgt wurde.

Eingegangen am 4. September 2013
Online veröffentlicht am 7. November 2013

Stichwörter: ^{207}Pb -NMR-Spektroskopie · Intermetalloide Cluster · Isolobalanalogie · Kristallstrukturanalyse · Störungsrechnung

- [1] a) J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670; b) T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6242; c) S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678;

- d) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630; e) T. F. Fässler, *Zintl Ions, Principles and Recent Developments*, Springer, Berlin, **2011**, S. 91.
- [2] M. J. Moses, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, *300*, 778.
- [3] S. Stegmaier, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19758.
- [4] J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7885.
- [5] a) B. Zhou, M. S. Denning, L. D. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802; b) J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998.
- [6] F. Li, A. Munos-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8581.
- [7] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347.
- [8] H.-G. von Schnerring, W. Höhne, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243.
- [9] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838.
- [10] a) M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6611; b) M. Waibel, T. Henneberger, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8676; c) S. Stegmaier, M. Waibel, A. Henze, L.-A. Jantke, A. J. Karttunen, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14450.
- [11] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968.
- [12] a) S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286; b) F. Lips, M. Raupach, W. Massa, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 859; c) U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10544.
- [13] L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383.
- [14] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6435.
- [15] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 955.
- [16] a) F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 960; b) F. Lips, M. Hołyńska, R. Clérac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pöttgen, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181.
- [17] F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168.
- [18] B. Weinert, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13589.
- [19] R. Ababei, J. Heine, M. Hołyńska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295.
- [20] Durch Kristallisation bei Raumtemperatur entsteht selektiv ein anderes Polymorph von **1** (monoklin, $P2_1/n$) mit demselben Anion; da es sich hierbei jedoch um einen Reflexionszwillling in (100) mit starker Fehlordnung der pseudosphärischen Gegegnionen-Komplexe handelt, ist die Qualität des Ergebnisses geringer als für das Polymorph, über das wir hier berichten.
- [21] a) F. Weigend, C. Schrodt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10380; b) F. Weigend, C. Schrodt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3559.
- [22] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [23] F. Weigend, A. Baldes, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174102.
- [24] A. Klamt, G. J. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, *5*, 799.
- [25] TURBOMOLE V6.4 2012, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; zu beziehen unter <http://www.turbomole.com>.
- [26] a) J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1793; b) E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178; c) E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2132.
- [27] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1; b) D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99; c) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311.
- [28] a) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5147; b) B. Wahl, L. Kloos, M. Ruck, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3932.
- [29] a) L. Yong, S. D. Hoffman, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3663; b) J. Campbell, H. P. A. Mercier, H. Franke, D. P. Santry, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 86; c) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937.
- [30] a) E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2005**, 247; b) S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479.
- [31] a) N. Kuznetsov, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Chem.* **2002**, *628*, 2537; b) A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2482.
- [32] a) M. Ruck, V. Dubenskyy, T. Söhnel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2978; b) V. Dubenskyy, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2458; c) B. Wahl, M. Erbe, A. Gerisch, L. Kloos, M. Ruck, *Z. Anorg. Chem.* **2009**, *635*, 743.
- [33] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7676.
- [34] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4026.
- [35] Die Tendenz von $[Bi_i]^{q-}$ -Einheiten, isolelektronische Aggregate zu bilden, kennt man für das 40-Elektronen-Kation $[Bi_5]^{5+}$ ^[36] oder das 18-Elektronen-Fragment $[Bi_3]^{3-}$ mit Ozon-artiger Struktur, das in dem heteroatomaren *closo*-Cluster $[Bi_3M_2(CO)_6]^{3-}$ ($M = Cr, Mo$)^[4] auftritt.
- [36] a) R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1134; b) H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 53; c) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 521.
- [37] R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
- [38] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- [39] a) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563; b) K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101.
- [40] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [41] a) M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wüllen, W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1748; b) A. Baldes, F. Weigend, *Mol. Phys.* **2013**, DOI: 10.1080/00268976.2013.802037.
- [42] J. Rodriguez, A. Köster, P. W. Ayers, A. Santo-Valle, A. Vela, G. Merino, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1082.