

# Herkunft und Verbleib von Elektronen und Protonen bei der Bildung des intermetalloiden Clusters $[\text{Sm}@\text{Ga}_{3-x}\text{H}_{3-2x}\text{Bi}_{10+x}]^{3-}$ ( $x = 0, 1$ )\*

Bastian Weinert, Fabian Müller, Klaus Harms, Rodolphe Clérac und Stefanie Dehnen\*

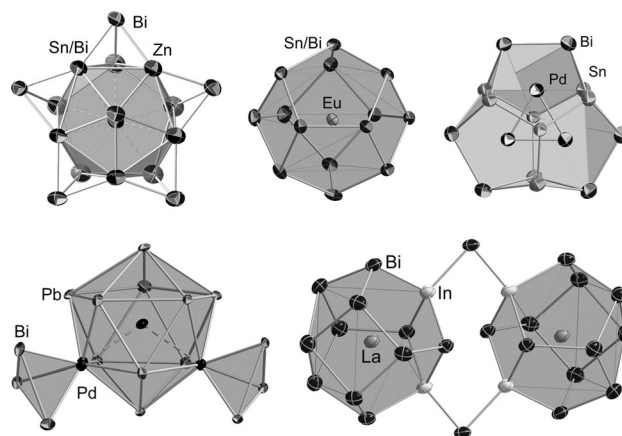
In memoriam John D. Corbett

**Abstract:** Die Reaktion von  $[\text{GaBi}_3]^{2-}$  mit  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$  führte zur Bildung des ersten protonierten ternären intermetalloiden Clusters  $[\text{Sm}@\text{Ga}_{3-x}\text{H}_{3-2x}\text{Bi}_{10+x}]^{3-}$  (**1**;  $x = 0, 1$ ). Die Existenz von Ga-H-Bindungen und der Transfer von Elektronen und Protonen während der Bildung von **1** wurde durch Kombination verschiedener experimenteller und quantenchemischer Methoden beleuchtet, was auch die Rolle des Lösungsmittels 1,2-Diaminoethan als Brønsted-Säure unterstrich. Als organisches Nebenprodukt wurde das bisher nicht bekannte Octamethylfulven (**2**) erhalten, das durch eine C-C-Kupplung aus  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$  hervorging.

Die Chemie intermetalloider Cluster – Hauptgruppen-(Halb)Metall-Käfige mit ein bis drei interstitiellen Übergangsmetallatomen<sup>[1]</sup> – ist inzwischen ein variantenreiches Forschungsfeld. Neben (element)organischen Derivaten<sup>[2]</sup> wurden in jüngster Zeit nichtklassische, nichtdeltaedrische Spezies beschreiben,<sup>[3]</sup> zudem Lanthanoidionen-zentrierte, ternäre Cluster<sup>[4]</sup> und Multimetallkäfige.<sup>[5]</sup> Nicht nur die Ästhetik der Strukturen und ungewöhnliche Bindungssituationen sorgen hierbei für Aufsehen sondern auch mögliche Anwendungsbezüge der zugehörigen, salzartigen Verbindungen und die noch immer unbekannten Bildungswege.<sup>[6]</sup>

Bei unseren Beiträgen zu diesem Gebiet verwenden wir die gut löslichen binären  $[\text{TtPn}_2]^{2-}$ -Anionen mit Atomen der Gruppen 14 und 15 als Reaktanten (Tt = Tetrel, Pn = Pentel). Unter Reorganisationen der Vorstufen werden hierbei sehr komplexe Architekturen erhalten. Durch das Vorhandensein von Atomen zweier unterschiedlicher Hauptgruppenele-

mente lässt sich die Gesamtelektronenzahl für eine jeweils optimale Gesamtladung flexibel einstellen. So konnten zahlreiche ternäre Anionen wie  $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Tt}_3\text{Bi}_3@\text{Bi}_5]^{4-}$ ,  $[\text{Ni}_2@\text{Tt}_7\text{Bi}_5]^{3-}$  (Tt = Sn, Pb),<sup>[5a-c]</sup>  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ ,<sup>[4a]</sup>  $[\text{Pd}_3@\text{Sn}_8\text{Bi}_6]^{4-}$ ,<sup>[5d]</sup>  $[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]^{4-}$ <sup>[5e]</sup> oder  $[\text{Sn}_2\text{Sb}_5(\text{ZnPh})_2]^{3-}$ <sup>[5f]</sup> aus Reaktionen der entsprechenden  $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]^+$ -Salze in 1,2-Diaminoethan (en) erhalten werden (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Ausgewählte Beispiele ternärer intermetalloider Cluster. Von links nach rechts: obere Reihe:  $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Sn}_3\text{Bi}_3@\text{Bi}_5]^{4-}$ ,<sup>[5a]</sup>  $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ ,<sup>[4a]</sup>  $[\text{Pd}_3@\text{Sn}_8\text{Bi}_6]^{4-}$ ,<sup>[5d]</sup> untere Reihe:  $[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]^{4-}$ ,<sup>[5e]</sup>  $[(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})(\mu\text{-Bi})_2(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})]^{6-}$ .<sup>[8]</sup>

Kürzlich haben wir diesen Syntheseweg auf ein isoelektronisches Analogon der Gruppen 13/15,  $[\text{InBi}_3]^{2-}$ , übertragen. In einer Reaktion von  $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_2[\text{InBi}_3]\cdot\text{en}$ <sup>[7]</sup> mit  $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$  entstand der La-zentrierte 13-Atom-Käfig „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ – isoelektronisch mit der zuvor beschriebenen Spezies  $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ .<sup>[4b]</sup> Der Einbau von Trielatomen (Tr) anstelle von Tetrelatomen (mit einer Formalladung von 2– statt 1– pro Atom) führte jedoch zu einer Verbrückung unter Bildung des „dimeren“ Anions  $[(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})(\mu\text{-Bi})_2(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})]^{6-}$  (Abbildung 1).<sup>[8]</sup> Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass es nötig war, den Ladungsüberschuss an den Lewis-basischen „In<sup>2-</sup>“-Positionen durch eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung des Typs  $\text{In}^{2-} \rightarrow \mu\text{-Bi}^+ \leftarrow \text{In}^{2-}$  zu verringern.

Um diesen Effekt noch zu verstärken, haben wir nun das Reaktionsverhalten einer Verbindung des leichteren Homologen,  $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_2[\text{GaBi}_3]\cdot\text{en}$ ,<sup>[7]</sup> gegenüber  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$  getestet. Es zeigte sich, dass das  $\text{Sm}^{3+}$ -Ion tat-

[\*] Dipl.-Chem. B. Weinert, B.Sc. F. Müller, Dr. K. Harms, 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

Dr. R. Clérac  
CNRS, CRPP, UPR 8641  
33600 Pessac (Frankreich)  
und  
Université de Bordeaux, CRPP, UPR 8641  
33600 Pessac (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des GRK 1782, dem Fonds der Chemischen Industrie (Chemiefonds-Stipendium für B.W.), dem CNRS, der Universität Bordeaux und der Région Aquitaine unterstützt. Wir danken Prof. Dr. Rhett Kempe für wertvolle Diskussionen.

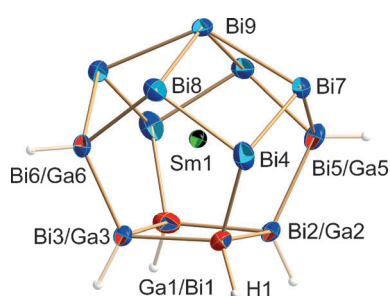
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407288> zu finden.

sächlich in einen entsprechenden 13-Atom-Käfig eingebaut werden kann – jedoch mit ungewöhnlicher Zusammensetzung, was unter anderem Rückschlüsse auf den Bildungsprozess erlaubt.

Mittels Einkristallstrukturanalyse<sup>[9]</sup> konnten drei  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Gegenionen pro Clustereinheit und damit eine Gesamtladung des Anions von 3– nachgewiesen werden; die für diese nahezu sphärischen intermetalloiden Cluster typische Rotationsfehlordnung erschwerte jedoch die kristallographische Bestimmung des Ga/Bi-Atomverhältnisses. Die Kombination einer sorgfältigen Strukturverfeinerung mit EDX-Spektroskopie ergab schließlich ein T:Pn-Verhältnis zwischen der bekannten Zusammensetzung 2:11 (92 %) und einem bislang unbekannten Verhältnis 3:10 (8 %). Die Zuordnung von Formalladungen, wie sie für diesen Typ von 13-Atomkäfig gemäß quantenchemischer Rechnungen typisch sind (siehe Lit. [4b,8,10] sowie die Abbildungen S25 und S26), nämlich  $\text{Ga}^{2-}$  und  $\text{Bi}^0$  neben einer „ $(\text{Bi}_5)^{3-}$ -Kappe“ und  $\text{Sm}^{3+}$  (wie durch magnetische Messungen bestätigt, siehe Abbildung S30), würde jedoch nicht zu der oben genannten Gesamtladung von 3– führen, sondern auf die offenbar falschen Formeln „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ oder „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{Bi}_{10}]^{6-}$ “.

Mit Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) konnte die Situation als Ergebnis einer Brønsted-Säure-Base-Reaktion aufgeklärt werden. Demzufolge enthält  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]_{0.9}[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]_{0.1}$ -en-tol (**1**; stöchiometrische Faktoren auf eine Kommastelle gerundet; tol = Toluol; Abbildung 2) einfach protonierte intermetalloide Cluster  $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$  neben einer Minorität an dreifach protonierten intermetalloiden Clustern  $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ . Wie unten beschreiben finden wir, dass Elektronen und Protonen hierbei von „ $\text{Ga}^{2-}$ “-Atomen beziehungsweise vom Lösungsmittel 1,2-Diaminoethan stammen.

Die Ga/Bi-Architektur in **1** (kristallographische  $C_s$ -Symmetrie) entspricht der Struktur der 13-Atom-Käfige in  $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$  (Ln = La, Ce)<sup>[4b]</sup> oder  $[(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})(\mu\text{-Bi})_2(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})]^{6-}$ .<sup>[8]</sup> Ausgewählte Atomabstände sind Bi9–



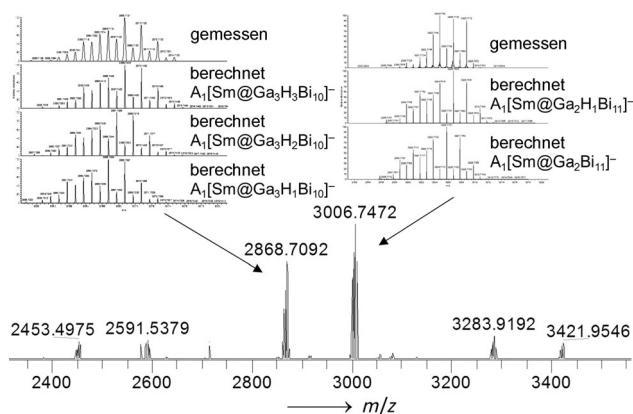
**Abbildung 2.** Molekülstruktur des Anions in **1**, mit gemittelter Zusammensetzung  $[\text{Sm}@\text{Ga}_{2.1}\text{H}_{1.2}\text{Bi}_{10.9}]^{3-}$  (thermische Auslenkungsparameter bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet). Insgesamt 1.2 Protonen wurden auf idealisierten Positionen an sechs angrenzenden Atompositionen berechnet, die mit insgesamt 3.9 Bi- und 2.1 Ga-Atomen besetzt sind (zweifärbig, siehe Tabelle S2). Als Beispiel wurde die Struktur der Majoritätskomponente  $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{H}_1\text{Bi}_{10}]^{3-}$  durch rot-blaue Ga-Atome, nichttransparente H1-Atome und blau-rote Bi-Atome hervorgehoben. Die volle Besetzung der Positionen Bi4 und Bi7–Bi9 mit Bi-Atomen (blau) stimmt mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen überein (siehe Tabellen S7–S9).

Bi 3.3225(4)–3.3313(4) Å, Bi7,8–Ga/Bi 2.9876(4)–3.0178(5) Å, Ga/Bi–Ga/Bi 2.750(4)–3.0100(4) Å, Bi9–Sm1 3.0464(6) Å, Bi7,8–Sm1 3.4050(5)–3.4306(4) Å und Bi/Ga–Sm1 3.2370(3)–3.4134(6) Å.

Eine Strukturverfeinerung unter Verwendung freier Variablen und quantenchemische Untersuchungen stimmen in der Verteilung der zwei beziehungsweise drei Ga-Atome auf die in Abbildung 2 gezeigten Atompositionen in den Clusteranionen überein. Demnach sind die zwei Ga-Atome, die in beiden anionischen Spezies auftreten, innerhalb der basalen Vierecksfläche (Ga1/Bi1–Ga3/Bi3) fehlgeordnet, mit Ga/Bi-Besetzungsfaktoren („site occupation factors“, s.o.f.) von ca. 0.5:0.5 auf allen Positionen. Das dritte Ga-Atom, das nur in 10 % der anionischen Spezies vorliegt, ist über zwei angrenzende Atompositionen fehlgeordnet (Ga5/Bi5, Ga6/Bi6, s.o.f. jeweils 0.03:0.97), während die beiden übrigen angrenzenden Atompositionen nur mit Bi besetzt sind (Bi4). Auch die „Kappe“ des Anions wird zur Energieminimierung durch fünf Bi-Atome ohne Ga-Beitrag gebildet (Tabellen S7–S9, Abbildung S20). Da sich die an fehlgeordnete Ga-Atome bindenden H-Atome nicht über die Fourier-Analyse lokalisieren ließen, wurden sie auf idealisierten Positionen an die genannten Ga-Atome gerechnet; die Besetzungsfaktoren wurden hierbei entsprechend angepasst, so dass sich eine Gesamtzahl von 1.2 H-Atomen ergab. Das Vorliegen von H-Atomen, die Natur des Anions und seine Bildung wurde durch weitere Analysemethoden – ESI-MS, Elektronenionisation-MS (EI-MS), Gaschromatographie-MS (GC-MS), FT-IR-Spektroskopie, Kernresonanzspektroskopie (NMR) und Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) – ausgiebig untersucht und bestätigt.

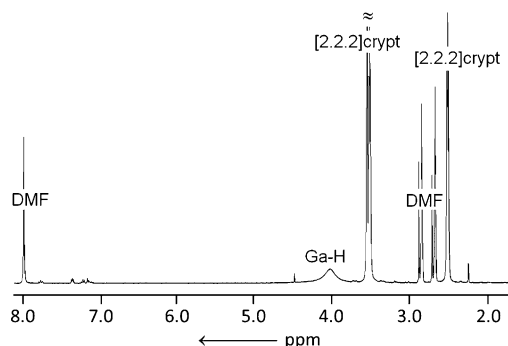
ESI-Massenspektren einer Lösung von **1** in *N,N*-Dimethylformamid (DMF; Abbildung 3) zeigen Signale beider Clusteranionen mit etwa gleichen Intensitäten. Dies weicht von der Beobachtung ab, dass in der Einkristallstruktur eine der beiden,  $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ , dominiert, was aber für ternäre intermetalloide Anionen nicht untypisch ist.<sup>[4,5,8]</sup> Dies ist darauf zurückzuführen, dass in den Einkristallen offenbar eine andere Zusammensetzung vorliegt als im mikrokristallinen oder pulverförmigen Copräzipitat; dies führt zu einer Diskrepanz, da für die Strukturanalyse nur die Einkristalle verwendet werden, während die Bulk-Analysen mit dem gesamten Feststoff erfolgen.

Die ESI-MS-Signale treten in Form dreier Paare auf, die jeweils den beiden Clustern mit Ga/Bi-Verhältnis von 3:10 oder 2:11 entsprechen, daneben aber unterschiedliche Mengen an  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexen beinhalten: entweder keine Gegenionenkomplexe (Abbildung 3 links), einen (dominant; Abbildung 3 Mitte) oder zwei Gegenionenkomplexe (Abbildung 3 rechts). Die Molekülpeaks stimmen perfekt mit den Simulationen von Clusteranionen mit drei Protonen beziehungsweise einem Protonen überein (eingeschobene Spektren in Abbildung 3; die Simulation erfolgte hierbei in beiden Fällen unter Berücksichtigung sehr kleiner Mengen (partiell) deprotonierter Cluster, um die relativen Intensitäten im Isotopenmuster exakt zu modellieren). Die ESI-Massenspektren beweisen somit die Co-Existenz zweier protonierter Cluster, die sich in die Lösung und in die Gasphase transferieren lassen.



**Abbildung 3.** ESI-Massenspektrum einer frischen Lösung von **1** in DMF ( $m/z$  2400–3500; Negativionen-Modus). Die Vergrößerungen der beiden dominanten Peaks zeigen, dass die Signale einer Mischung der in der Formel von **1** angegebenen Anionen mit Spuren weiterer Spezies niedrigerer Protonierungsgrade entsprechen. Alle im Spektrum auftretenden Spezies haben unabhängig von ihrer Originalladung unter ESI-MS-Bedingungen eine Ladung von  $1^-$ , was für entsprechende Experimente mit intermetalloiden Clustern typisch ist; somit können Cluster mit ursprünglich unterschiedlicher Ladung durchaus nebeneinander detektiert werden, solange sie anionischer Natur sind. Übersichtsspektren und Vergrößerungen aller identifizierbaren Peaks werden in den Abbildungen S8–S11 gezeigt.

Die an Ga-Atome bindenden H-Atome wurden mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie einer frischen Lösung von **1** in  $[\text{D}_7]\text{DMF}$  identifiziert (Abbildung 4). Neben scharfen Signalen von  $[\text{2.2.2}]\text{crypt-}$  und DMF-Molekülen beobachtet man



**Abbildung 4.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer frischen Lösung von **1** in  $[\text{D}_7]\text{DMF}$ . Weitere Details einschließlich temperaturabhängiger NMR-Spektren werden in den Hintergrundinformationen gegeben (Abbildungen S2–S7). Infolge der Entgasung und leichten Trocknung der Kristalle vor dem Auflösen treten keine Signale des der Kristallsolventien auf.

ein breites Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 4.03$  ppm, das bei Temperatursenkung schmaler wird (siehe Abbildung S3).  $\text{Sm}^{3+}$ -Ionen sind nur schwach paramagnetisch und rufen daher bekanntermaßen keine relevante Signalverschiebung und Signalverbreiterung hervor; da das interstitielle Ion somit keinen nennenswerten Einfluss auf die  $^1\text{H}$ -Protonenresonanz hat,<sup>[11a–c]</sup> schreiben wir die Verbreiterung des Signals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** der Kupplung mit  $^{69}\text{Ga}$  und  $^{71}\text{Ga}$  (beide  $I = 3/2$ )<sup>[11d]</sup> und dem chemischen Aus-

tausch der Protonenposition zu – in Übereinstimmung mit der beschriebenen Struktur und der Temperaturabhängigkeit des NMR-Signals.

Das FT-IR-Spektrum handverlesener Einkristalle von **1** in trockenem KBr zeigt eine relativ breite, um  $1633.29\text{ cm}^{-1}$  zentrierte Bande zwischen  $1560\text{ cm}^{-1}$  und  $1685\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung S19). Diese lässt sich der Ga-H-Streckschwingung zuordnen, wie quantenchemische Rechnungen unter Anwendung von DFT-Methoden (Programmsystem Turbomole<sup>[12–19]</sup>) an  $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$  ( $1672\text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$  [ $1655\text{ cm}^{-1}$ ,  $1682\text{ cm}^{-1}$ ,  $1694\text{ cm}^{-1}$  (isomer 1H) oder  $1664\text{ cm}^{-1}$ ,  $1694\text{ cm}^{-1}$ ,  $1701\text{ cm}^{-1}$  (isomer 2H)] nahelegen. Anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der gleichen Kristallcharge kann ausgeschlossen werden, dass das beobachtete Signal von den Moden der Scherendeformation von 1,2-Diaminoethan ( $\text{NH}_2$ -Gruppen) oder der Deformation von Toluol (Ring und Methylgruppe) herrührt, die beide im gleichen Wellenzahlenbereich angesiedelt wären (en:  $1600\text{ cm}^{-1}$ , Toluol:  $1605\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[20]</sup>

Die beobachtete Protonierung stellt die zweite Möglichkeit dar, der ausgeprägten Basizität negativ geladener Triel-Atome in intermetalloiden  $\text{M}/\text{E}^{13/15}$ -Clusteranionen zu begegnen. Für die (weniger basischen) „ $\text{In}^{2+}$ “-Positionen in dem genannten La/In/Bi-Cluster diene zum Ladungsausgleich im Feststoff eine „ $\text{Bi}^{+}$ “-Brücke. Eine (partielle) Protonierung, die zuvor als mögliche Alternative postuliert wurde,<sup>[8]</sup> konnte mit der vorliegenden Untersuchung nun bestätigt werden. Die Notwendigkeit der Ladungsreduktion wurde auch in den quantenchemischen Strukturoptimierungen der unprotonierten Cluster „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ und „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{Bi}_{10}]^{6-}$ “ deutlich: Beide konvergieren in Strukturen mit deutlich verlängerten Bi7/8–Bi9-Kanten in der „ $\text{Bi}_5$ -Kappe“, während dieser Effekt bei Berechnungen der protonierten Cluster  $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$  und  $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$  reduziert wird (Tabelle S9).

Offenbar ist die Passgenauigkeit eines 13-Atom-Käfigs dieser speziellen Ga/Bi-Elementkombination mit der Größe eines Lanthanid(3+)-Ions grenzwertig, aber gerade noch groß genug. Die bisher bekannten 13-Atom-Käfige  $[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ ,  $[\text{Ce}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ , und „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ (als Fragment von  $[(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})(\mu\text{-Bi})_2(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})]^{6-}$ ) weisen Durchmesser von  $5.74\text{--}5.86\text{ \AA}$  auf (gemessen vom apikalen Bi-Atom zum Zentrum der basalen Vierecksfläche). In **1** beträgt dieser Durchmesser nur  $5.66\text{ \AA}$ , was auf geringeren Raum um das innere Atom herum hinweist. Entsprechend ist die Elektronendichte des Hauptgruppenmetall-Käfigs stark in Richtung des zentralen  $\text{Sm}^{3+}$ -Kations hin polarisiert (siehe Abbildungen S25 und S26); dies wurde bei den genannten In/Bi- oder Sn/Bi-Clustern nicht in diesem Ausmaß beobachtet. Als zweite Konsequenz scheint es vorteilhaft zu sein, die Elektronendichte über terminale Liganden wie H-Atome zu de-lokalisieren. Wir untersuchen daher zurzeit die Möglichkeit, weitere Lewis-saure Liganden anstelle der Protonen einzuführen.

Nachdem die Existenz der Protonen an den Clusteranionen der Titelverbindung gesichert war, musste eine mögliche Quelle für dieselben gefunden werden. In den kürzlich publizierten Berichten zur Bildung der einzigen weiteren intermetalloiden Cluster mit H-Atomen auf der Oberfläche,

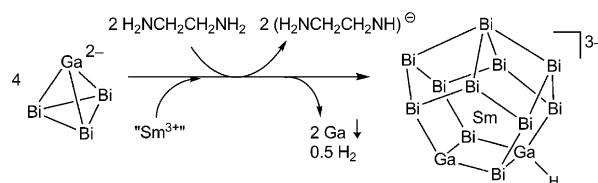


$[M@Sn_9H]^{3-}$  ( $M = Ni, Pt$ ),<sup>[21a,b]</sup> und zu Alkenylierungen von Zintl-Anionen<sup>[22c]</sup> wurde die Deprotonierung des Lösungsmittels 1,2-Diaminoethan diskutiert, was bisher aber nie endgültig nachgewiesen werden konnte.<sup>[22]</sup> Unsere Befunde bestätigen diese Annahme nun. Wir haben überprüft, ob der aus dem eingesetzten  $Sm^{3+}$ -Komplex freigesetzte  $(C_5Me_4H)^-$ -Ligand (zusätzlich als Brønsted-Säure gewirkt haben könnte – was über Deuterierungsexperimente allerdings eindeutig ausgeschlossen werden konnte (siehe auch die Hintergrundinformationen). Zusätzlich wurde die bisher unbekannte Verbindung 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octamethyl-[1,1'-bi(cyclopentyliden)]-2,2',4,4'-tetraen (Octamethylfulven, **2**) als Produkt einer C-C-Kupplung von  $(C_5Me_4H)^-$  in der Mutterlauge der Titelverbindung nachgewiesen. Dies weist auf eine Aktivität der Cluster in **1** bezüglich C-H-Bindungsaktivierung und/oder C-C-Kupplung hin. Details zur experimentellen und quantenchemischen Charakterisierung von **2** finden sich in den Hintergrundinformationen.<sup>[23]</sup> Insgesamt bleibt somit nur 1,2-Diaminoethan als einzig sinnvoll in Frage kommender Protonendonor übrig.

Wie mittels quantenchemischer Rechnungen abgeschätzt wurde, ist die Brønsted-Basizität der protonierten Anionen ähnlich der von  $[H_2SiO_4]^{2-}$  oder  $[HSiO_4]^{3-}$  (siehe Abbildung S21). Da aber auch deren Acidität prinzipiell hoch genug wäre, um umgekehrt 1,2-Diaminoethan zu protonieren, sollte man die Cluster als Ampholyten in 1,2-Diaminoethan betrachten, deren unterschiedlich stark protonierte Varianten aus diesem Grund in bestimmten Konzentrationsbereichen coexistieren (in Übereinstimmung mit den Beobachtungen im ESI-Massenspektrum), von denen aber ganz offensichtlich die Spezies mit einer Gesamtladung von 3– für die Kristallisation bevorzugt werden.

Ein Vergleich der Formalladungen der Atome innerhalb des binären Anions  $[(Ga^{2-})_1(Bi^0)_3]^{2-}$  mit denen innerhalb der ternären Cluster  $[(Sm^{3+})@Ga_2(H^+)_1(Bi^0)_6(Bi^-)_4(Bi^+)_1]^{3-}$  oder  $[(Sm^{3+})@Ga_2(H^+)_3(Bi^0)_5(Bi^-)_4(Bi^+)_1]^{3-}$  zeigt, dass neben dem Protonendonor auch noch eine Quelle für Elektronen benötigt wird: Alle 13-Atom-Käfige haben gegenüber der Elektronenzahl im Reaktanten einen Elektronenüberschuss von drei Elektronen.<sup>[10]</sup> Auch das Verhältnis von Ga- und Bi-Atomen ist nicht ausgeglichen: 1:3 im Reaktanten, aber 2:11 oder 3:10 im Produkt. Folglich müssen während der Reaktion Ga-Atome freigesetzt werden, was durch die Bildung elementaren Galliums bestätigt wurde. Dies stimmt auch mit den Beobachtungen bei der Bildung von  $[Bi_{11}]^{3-}$  aus  $[GaBi_3]^{2-}$  in Pyridin überein.<sup>[24]</sup> Ein zusätzlicher Elektronenüberschuss wird zur reduktiven Bildung von  $H_2$  verwendet, das in der Tat als Nebenprodukt aller entsprechender Reaktionen auftrat.<sup>[4,5,24]</sup> Schema 1 fasst die Beobachtungen in Form eines stöchiometrischen Reaktionsschemas für die Bildung der dominanten Clusterspezies  $[Sm@Ga_2HBi_{11}]^{3-}$  zusammen.

Schema 1 gibt idealisierte Stöchiometrien und quantitative Prozesse wieder, was mit den niedrigen (kristallinen) Ausbeuten, dem Auftreten einer zweiten, untergeordneten Clusterspezies und der Bildung von Bismut-Polyanionen wie dem bekannten  $[Bi_2]^{2-}$ <sup>[25]</sup> (sichtbar im ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung; siehe Abbildungen S8 und S9) nicht übereinstimmt. Es berücksichtigt jedoch alle unter den ge-



**Schema 1.** Stöchiometrisches Reaktionsschema für die Bildung des dominanten Anions in **1**,  $[Sm@Ga_2HBi_{11}]^{3-}$ , unter Elektronentransfer von „Ga<sup>2–</sup>“-Atomen der anionischen Vorstufe und Protonentransfer vom Lösungsmittel en.

gebenen Bedingungen in die Clusterbildung involvierten Reaktanten und Nebenprodukte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Verbindung **1** erstmals ternäre intermetalloide Anionen mit hochgradig basischen „Ga<sup>2–</sup>“-Atomen und zugleich erstmals protonierte ternäre intermetalloide Cluster enthält. Dies veranschaulicht zum einen das große Synthesepotenzial der heterometallischen, stark basischen anionischen Vorstufen mit Atomen der Gruppen 13 und 15, das wir nun in Richtung einer Derivatisierung ternärer Clusteranionen mit (element)organischen Gruppen ausweiten möchten. Des Weiteren konnte die Rolle des Lösungsmittels 1,2-Diaminoethan als Brønsted-Säure bestätigt und tiefergehend untersucht werden. Zuletzt weisen unsere Studien auf ein weiteres reaktives Potenzial der Clusteranionen hin, die offenbar C-H-Bindungsaktivierungen und C-C-Kupplungen von  $(C_5Me_4H)^-$  zur Bildung des zuvor unbekannten Octamethylfulvens (**2**) als organischem Nebenprodukt befördern.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ar-Atmosphäre (Schlenk-Technik oder Glovebox) und Lichtausschluss durchgeführt.  $[K([2.2.2]crypt)]_2[GaBi_3]$ -en wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[7]</sup> Alle Lösungsmittel kamen getrocknet, frisch destilliert und unter Ar-Atmosphäre aufbewahrt zum Einsatz.  $[2.2.2]crypt^{[7]}$  (Merck) und  $[Sm(C_5Me_4H)_3]$  (Aldrich) wurden 13 Stunden lang im Vakuum getrocknet.

Die Datensammlung bei der Einkristallstrukturanalyse erfolgte auf einem STOE-IPDS2T-Diffraktometer bei 100 K mit graphitmonochromatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Die Struktur wurde mithilfe Direkter Methoden gelöst über die Methode kleinster Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert (verwendete Programme: SHELXS-97 und SHELXL-2013<sup>[9]</sup>). Weitere Details können den Hintergrundinformationen entnommen werden. CCDC-969954 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Details zur Synthese von **1**, zu NMR-, IR- und EDX-Spektroskopie, magnetischen Messungen, hochaufgelöster ESI-MS, hochaufgelöster EI-MS und zu GC-MS sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Turbomole<sup>[12]</sup> unter Verwendung des Becke-Perdew-86(BP86)-Funktional<sup>[13,14]</sup> mit def2-TZVP-Basisätzen<sup>[15]</sup> und entsprechenden Auxiliärbasen<sup>[16]</sup> zur Entwicklung der Coulomb-Matrix durchgeführt. Für Sm- und Bi-Atome kamen effektive Kernpotentiale („effective core potentials“; ECP-46<sup>[17]</sup> bzw. ECP-60<sup>[18]</sup>) zum Einsatz. Gegenionen

wurden mittels COSMO unter Verwendung der Standard-Parameter simuliert.<sup>[19]</sup>

Eingegangen am 17. Juli 2014

Online veröffentlicht am 11. September 2014

**Stichwörter:** Intermetalloide Cluster · Massenspektrometrie · NMR-Spektroskopie · Strukturaufklärung · Zintl-Anionen

- [1] a) T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6242–6247; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6400–6406; b) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754; c) S. Scharfe, T. F. Fässler, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, *368*, 1265–1284; d) S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692; e) M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1971–1973; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2059–2062; f) M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1182–1193; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1222–1234; g) B. Wahl, L. Kloo, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3932–3935; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3996–3999.
- [2] a) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14059–14064; b) F. S. Kocak, P. Y. Zavalij, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2009**, 4197–4199; c) F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8581–8584; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8709–8712.
- [3] a) J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998–2002; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2032–2036; b) B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802–2803; c) G. Espinoza-Quintero, J. C. A. Duckworth, W. K. Myers, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1210–1213.
- [4] a) F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 960–964; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 991–995; b) F. Lips, M. Holyńska, R. Clérac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pöttgen, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181–1191.
- [5] a) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6435–6438; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6557–6560; b) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 955–959; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 986–990; c) R. Ababei, J. Heine, M. Holyńska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295–11297; d) F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168–14171 (ein Highlight hierzu: *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 752); e) R. Ababei, W. Massa, K. Harms, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13544–13548; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13786–13790; f) F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968–12973.
- [6] a) N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3216–3217; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3262–3264; b) T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2572–2575; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2624–2628; c) A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schlemme, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320–323; d) M. G. Kanatzidis, G. S. Armatas, *Science* **2006**, *313*, 817–820; e) D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richmann, S. D. Korlann, S. H. Tolbert, *Nature* **2006**, *441*, 1126–1130.
- [7] L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *39*, 5383–5389; [2.2.2]crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan.
- [8] B. Weinert, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13589–13595.
- [9] a) G. W. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; b) Absorptionskorrektur mittels SADABS V2012/1, Bruker AXS Inc. 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719–1173, USA, **2012**.
- [10] Gemäß quantenchemischer Studien an dem hypothetischen 13-Atom-Fragment „[(La@In<sub>2</sub>Bi<sub>11</sub>)]<sup>4–</sup>“ von [(La@In<sub>2</sub>Bi<sub>11</sub>)(μ-Bi)<sub>2</sub>(La@In<sub>2</sub>Bi<sub>11</sub>)]<sup>6–</sup><sup>[8]</sup> und in Übereinstimmung mit der quantenchemischen Betrachtung der Anionen in Verbindung **1** (siehe Abbildungen S25 und S26), werden die Formalladungen der Atome in den hier vorgestellten Anionen folgendermaßen zugeordnet: [(Sm<sup>3+</sup>)@Ga<sup>2–</sup>(H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(Bi<sup>0</sup>)<sub>6</sub>(Bi<sup>–</sup>)<sub>4</sub>(Bi<sup>+</sup>)<sub>1</sub>]<sup>3–</sup> beziehungsweise [(Sm<sup>3+</sup>)@Ga<sup>2–</sup>(H<sup>+</sup>)<sub>3</sub>(Bi<sup>0</sup>)<sub>5</sub>(Bi<sup>–</sup>)<sub>4</sub>(Bi<sup>+</sup>)<sub>1</sub>]<sup>3–</sup>. Verglichen mit den entsprechenden Formalladungen in der Vorstufe [(Ga<sup>2–</sup>)<sub>1</sub>(Bi<sup>0</sup>)<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> beinhaltet die „(Bi<sub>5</sub>)<sup>3–</sup>-Kappe“ (Bi7–Bi9 in Abbildung 1) demnach drei zusätzliche Elektronen per Clustereinheit.
- [11] a) J. Lisowski, J. L. Sessler, V. Lynch, T. D. Mody, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2273–2285; b) N. Ouali, B. Bocquet, S. Rigault, P.-Y. Morgantini, J. Weber, C. Piguet, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1436–1445; c) S. Rigault, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4587–4600; d) W. Uhl, D. Kovert, S. Zemke, A. Hepp, *Organometallics* **2011**, *30*, 4736–4741.
- [12] TURBOMOLE Version 6.4, TURBOMOLE GmbH 2012. TURBOMOLE ist eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe 1989–2007, TURBOMOLE GmbH seit 2007.
- [13] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [14] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822–8824.
- [15] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [16] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [17] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173–194.
- [18] H. Stoll, B. Metz, M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 767–778.
- [19] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [20] B. Schrader: *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, 2ednd edVCH, Weinheim, **1989**, A7-09, F1-08.
- [21] a) F. S. Kocak, D. O. Downing, P. Zavalij, Y.-F. Lam, A. N. Vedernikov, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9733–9740; b) B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fettingner, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567–4574; c) M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9026–9037.
- [22] Wegen der viel größeren Intensität der relativ breiten CH<sub>2</sub>-Signale des Lösungsmittels in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Reaktionslösung (siehe Abbildungen S4 und S5) und aufgrund des im Vergleich zur NMR-Zeitskala zu schnellen protolytischen Austauschs war es bisher nicht möglich, zusätzliche Signale des korrespondierenden Anions (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sup>–</sup> zu detektieren. Siehe auch Lit. [21].
- [23] Fulven selbst ist unter vergleichbaren Bedingungen synthetisiert worden, wobei starke Basen wie BuLi – hier ersetzt durch „Ga<sup>2–</sup>“ – und Sauerstoff oder metallische Lewis-Säuren/Oxidantien wie Cu<sup>2+</sup> – in Analogie zur Gegenwart von Sm<sup>3+</sup>/Bi hier – eingesetzt wurden; a) A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644–1654; b) W. von E. Doering, *Kekulé Symposium, London, 1958*, Butterworth, London, **1959**, S. 35.
- [24] B. Weinert, A. R. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4704–4708; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4792–4797.
- [25] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838–1839.