

# UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON ZINTL-ANIONEN DER TETRELE IN LÖSUNG

Umsetzungen von neunatomigen Germanium-, Zinn- und  
Bleiclustern mit Kupfer(I)verbindungen

Sandra Scharfe

DISSERTATION



**Technische Universität München**



**Technische Universität München**

Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien

# **Untersuchungen zur Reaktivität von Zintl-Anionen der Tetrelle in Lösung**

**Umsetzungen von neunatomigen Germanium-, Zinn- und  
Bleiclustern mit Kupfer(I)verbindungen**

**Sandra Scharfe**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Lukas Hintermann

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Thomas F. Fässler
2. Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Domcke

Die Dissertation wurde eingereicht am 25. März 2010 bei der Technischen Universität München und durch die Fakultät für Chemie am 29. April 2010 angenommen.



*Es ist sicher deutlich geworden, wie unterschiedlich die Bindung in Clustern betrachtet werden kann. Die Phantasie kommt hier nicht zu kurz, und abweichende Resultate lassen auch der nächsten Generation noch die Hoffnung auf Neues.*

H. G. VON SCHNERING, 1981

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Januar 2006 und März 2010 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien der Technischen Universität München und unter wissenschaftlicher Anleitung durch Prof. Dr. Thomas F. Fässler angefertigt.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitates gekennzeichnet.

Garching, 25. März 2010 .....

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer

Prof. Dr. Thomas F. Fässler

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das spannende, ertragreiche Promotionsthema in einem faszinierenden Forschungsgebiet und seine wissenschaftliche Betreuung, die von großem Vertrauen, Interesse und Wohlwollen geprägt war.

Prof. Dr. Wolfgang Domcke danke ich für seine spontane Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.

Ich bedanke mich bei Dr.-Ing. Stephan D. Hoffmann für die Einführung in die Einkristallstrukturanalyse und für seine zahlreichen fachlichen Ratschläge. Dr. Bernhard Wahl danke ich für seine unterstützende Hilfe bei kristallographischen Problemen. Weiterhin gilt mein Dank Dr. Florian Kraus, der mich in die Techniken zum Arbeiten mit flüssigem Ammoniak und thermolabilen Ammoniakaten eingewiesen hat und Fachgesprächen gegenüber stets interessiert und aufgeschlossen war. Prof. Dr. Klaus Ruhland danke ich für seine Geduld bei der Aufnahme der NMR-Spektren und für erkenntnisreiche Diskussionen zu den magnetischen Messungen und anderen Fragestellungen.

Bei Dipl. Chem. Saskia Stegmaier möchte ich mich für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen zu meinen Clustern bedanken. Dipl. Chem. M. Bele Boedinghaus danke ich für die Messungen am SQUID-Magnetometer. Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Kollegen des Chemie Departments der TU München beigetragen. Ein herzliches Dankeschön gilt daher den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors, allen voran Frau Ulrike Amari, für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau Georgeta Krutsch für zahlreiche NMR-Messungen, Frau Rodica Dumitrescu für die Aufnahme der Massenspektren sowie Frau Ingrid Werner für die EDX-Untersuchungen. Gedankt sei ferner den Damen und Herren der Materialverwaltung, der Werkstätten und der Glasbläserei für ihre Kooperation und ihre zügige und hilfreiche Unterstützung. Manuela Donaubauer danke ich für ihre zuverlässige Arbeit und ihr großes Engagement bei organisatorischen Problemen und Verwaltungsangelegenheiten.

Besonderen Dank verdient mein Laborkollege M. Sc. Markus Waibel, der mit seiner unkomplizierten und aufgeschlossenen Art zu einer harmonischen Arbeitsatmosphäre beigetragen und mit wertvollen Gesprächen meinen Alltag sehr bereichert hat.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe um Prof. Fässler sei an dieser Stelle für das durchgängig freundliche und angenehme Arbeitsklima gedankt. Ich danke Dipl. Chem. Sebastian Baer, M.Sc. Volodymyr Baran, Dipl. Chem. Christian Benda, Dipl. Chem. M. Beile Boeddinghaus, Dr. Daniel Bräunling, Dr. Michael Evans, Dr. Frank Gäbler, Dr. Viktor Hlukhyy, Dr. Andreas Kaltzoglou, Dr. Antti Karttunen, M. Sc. Florian Kiefer, Dr. Sung-Jin Kim, Dr. Florian Kraus, Dr. Annette Schier, Ursula Madan-Singh, Dipl.-Chem. Lisa Siggelkow, Dr. Annette Spiekermann, Dipl. Chem. Saskia Stegmaier, Dr. Bernhard Wahl, Dr. Jian-Qiang Wang und Ingrid Werner für Rat und Tat in etlichen Momenten, in denen ich ihre Hilfe in Anspruch nehmen durfte.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei meinen Praktikanten Yves Fukamori, Jan Samson und Yi Tan für ihre engagierte Mitarbeit an Teilbereichen dieser Arbeit.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden für Unterstützung, Anteilnahme und Rückhalt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>X</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Kenntnisstand</b>	<b>3</b>
2.1 Chemische Bindung und elektronische Struktur der Tetrelcluster $[E_n]^{x-}$ . . . . .	5
2.2 Kristallstrukturen homoatomarer Tetrel-ZINTL-Anionen $[E_9]^{x-}$ . . . . .	6
2.2.1 Strukturparameter der $[E_9]^{x-}$ ( $E = \text{Si-Pb}$ ; $x = 2, 3, 4$ ) . . . . .	6
2.2.2 Verbindungen von homoatomaren $[E_9]^{x-}$ -Clustern ( $E = \text{Si-Pb}$ ; $x =$ 2, 3, 4) aus Lösung . . . . .	8
2.3 Funktionalisierte ZINTL-Anionen der Tetrele . . . . .	16
2.4 $[E_9]^{x-}$ -Ionen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen . . . . .	23
2.5 Intermetalloide Tetrelatomcluster . . . . .	32
2.6 NMR-Untersuchung an Verbindungen mit Gruppe 14-ZINTL-Clustern in Lösung . . . . .	39
<b>3 Motivation und Zielsetzung</b>	<b>49</b>
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>51</b>
4.1 Auswahl und Synthesen der Kupfer(I)edukte . . . . .	51
4.1.1 Triphenylphosphankupfer(I)halogenid und Bistriphenylphosphan- kupfer(I)halogenid . . . . .	58
4.1.2 Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid . . . . .	60

4.1.3	Tri- <i>iso</i> -propylphosphankupfer(I)chlorid und Bistri- <i>iso</i> -propylphosphankupfer(I)chlorid . . . . .	61
4.1.4	Mesitylkupfer . . . . .	67
4.2	Kupfer(I)edukte in Ethylendiamin, N,N-Dimethylformamid und flüssigem Ammoniak . . . . .	69
4.2.1	Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)chlorid und -bromid . . . . .	72
4.2.2	N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid und -bromid . . . . .	76
4.3	Kupferüberkappte Ge <sub>9</sub> -Cluster . . . . .	78
4.3.1	[K([2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu(η <sup>4</sup> -Ge <sub>9</sub> )(PCy <sub>3</sub> )](dmf) <sub>2.5</sub> und [K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu(η <sup>4</sup> -Ge <sub>9</sub> )(P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )](NH <sub>3</sub> ) <sub>13</sub> . . . . .	79
4.3.2	K <sub>4</sub> [K([2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu(η <sup>4</sup> -Ge <sub>9</sub> )(η <sup>1</sup> -Ge <sub>9</sub> )](NH <sub>3</sub> ) <sub>21</sub> und K <sub>5</sub> [K([2.2.2]crypt)] <sub>2</sub> [Cu(η <sup>4</sup> -Ge <sub>9</sub> )(η <sup>1</sup> -Ge <sub>9</sub> )](NH <sub>3</sub> ) <sub>15</sub> . . . . .	86
4.3.3	Vergleichende Diskussion der kupferüberkappten Ge <sub>9</sub> -Clusteranionen . . . . .	93
4.4	Kupferzentrierte Tetrelatomcluster Cu@E <sub>9</sub> (E = Sn, Pb) . . . . .	97
4.4.1	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@E <sub>9</sub> ](dmf) <sub>2</sub> mit E = Sn, Pb . . . . .	97
4.4.2	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu <sub>0.3</sub> @Sn <sub>9</sub> ](dmf) <sub>3</sub> . . . . .	116
4.4.3	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu <sub>n</sub> @E <sub>9</sub> ](en) <sub>1.5</sub> (tol) <sub>0.5</sub> mit E = Sn (n = 0.5, 1), Pb (n = 1) . . . . .	122
4.4.4	[K([18]Krone-6)] <sub>3</sub> [Cu@E <sub>9</sub> ](en) <sub>2</sub> (E = Sn, Pb) . . . . .	143
4.4.5	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@Sn <sub>9</sub> ](NH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> . . . . .	154
4.4.6	[K([18]Krone-6)] <sub>3</sub> [Cu@Sn <sub>9</sub> ](NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> . . . . .	157
4.4.7	Vergleichende Diskussion der Verbindungen mit kupferzentrierten Sn <sub>9</sub> - und Pb <sub>9</sub> -Clusteranionen . . . . .	161
4.5	Ge <sub>9</sub> -Dimere aus flüssigem Ammoniak . . . . .	168
4.5.1	K <sub>n</sub> [K([2.2.2]crypt)] <sub>(6-n)</sub> [Ge <sub>9</sub> -Ge <sub>9</sub> ](NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> mit n = 2, 3 und 4 . . . . .	169
4.5.2	Vergleichende Diskussion der Strukturen der dimeren Anionen [Ge <sub>9</sub> -Ge <sub>9</sub> ] <sup>6-</sup> -Clusteranionen . . . . .	174
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b> . . . . .	<b>179</b>
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	179
5.1.1	Inertgastechnik . . . . .	179
5.1.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak . . . . .	180

5.1.3	Rohrofen . . . . .	180
5.1.4	Reagenzien . . . . .	181
5.2	Methoden zur Charakterisierung . . . . .	183
5.2.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	183
5.2.2	Pulverdiffraktometrie . . . . .	185
5.2.3	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) . . . . .	186
5.2.4	Elementaranalyse . . . . .	187
5.2.5	Kernresonanzspektroskopie . . . . .	187
5.2.6	Bestimmung der magnetischen Eigenschaften . . . . .	188
5.2.7	Massenspektrometrie . . . . .	188
5.2.8	Theoretische Untersuchungen . . . . .	188
5.3	Synthesen . . . . .	189
5.3.1	Ausgangsverbindungen . . . . .	189
5.3.1.1	Zintlphasen $K_4E_9$ . . . . .	189
5.3.1.2	Triphenylphosphankupfer(I)chlorid, -bromid und -iodid so- wie Bistriphenylphosphanchlorid und -bromid . . . . .	190
5.3.1.3	Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid . . . . .	193
5.3.1.4	Tri- <i>iso</i> -propylphosphankupfer(I)chlorid und Bistri- <i>iso</i> -propylphosphankupfer(I)chlorid . . . . .	194
5.3.1.5	Mesitylkupfer . . . . .	195
5.3.1.6	Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)chlorid und -bromid . . . . .	196
5.3.1.7	N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)- chlorid und -bromid . . . . .	197
5.3.2	Syntheserouten zu kupferüberkappten $Ge_9$ -Clustern . . . . .	198
5.3.3	Syntheserouten zu kupferzentrierten Tetrelatomclustern . . . . .	200
5.3.3.1	Aus N,N-Dimethylformamid . . . . .	200
5.3.3.2	Aus Ethylendiamin . . . . .	201
5.3.3.3	Aus flüssigem Ammoniak . . . . .	202
5.3.4	Synthesen der $Ge_9$ -Dimere . . . . .	203

<b>7 Anhang</b>	<b>213</b>
7.1 Kristallographische Daten der Eduktverbindungen . . . . .	213
7.2 Kristallographische Daten der Verbindungen mit kupferüberkappten Germaniumclustern . . . . .	218
7.3 Kristallographische Daten der Verbindungen mit kupferzentrierten Tetrelatomclustern . . . . .	220
7.4 Kristallographische Daten der Verbindungen mit dimeren Germaniumclustern . . . . .	225
7.5 Übersicht über den Inhalt der beiliegenden CD . . . . .	226

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>i</b>
-----------------------------	----------

# Abkürzungsverzeichnis

<b>[18]Krone-6</b>	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
<b>[2.2]crypt</b>	1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan
<b>[2.2.2]crypt</b>	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
<b>A</b>	Alkalimetall
<b>An</b>	Anion
<b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>tert</i> -Buthyl
<b>bzw.</b>	beziehungsweise
<b>cif</b>	Datenformat zum Austausch kristallographischer Daten (engl.: <i>crystallographic information file</i> )
<b>cod</b>	Cylcooctadien
<b>coe</b>	Cylcoocten
<b>Cy</b>	Cyclohexyl
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>dmf</b>	N,N-Dimethylformamid
<b>E</b>	Element der 14. Gruppe
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenanalyse (engl.: <i>energie dispersive X-ray analysis</i> )
<b>en</b>	Ethylendiamin
<b>EPR</b>	Elektronenspinresonanz, auch <i>ESR</i> (engl.: <i>electron paramagnetic resonance</i> )
<b>Et</b>	Ethyl
<b>FAB</b>	Beschuss mit schnellen Atomen (engl.: <i>fast atomic bombardment</i> )
<b>Goof</b>	engl.: <i>Goodness of Fit</i>
<b>HOMO</b>	Höchstes vollbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i> )
<b>L</b>	Ligand

---

<b>LUMO</b>	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
<i>M</i>	Metallatom
<b>Me</b>	Methyl
<b>Mes</b>	Mesityl
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>MO</b>	Molekülorbital
<b>NBO</b>	Natürliche Bindungsorbitale (engl.: <i>natural bond orbital</i> )
<b>NMR</b>	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i> )
<b>NS</b>	Normschliff
<b>pdf</b>	transportables Datenformat (engl.: <i>portable document format</i> )
<b>Ph</b>	Phenyl
<b>Pn</b>	Element der 15. Gruppe (Pentel)
<b>ppm</b>	engl.: <i>parts per million</i>
<b><sup>i</sup>Pr</b>	<i>iso</i> -Propyl
<i>R</i>	Ligand, meist organische Gruppe
<b>SOMO</b>	Höchstes einfach besetztes Molekülorbital (engl.: <i>singly occupied molecular orbital</i> )
<b>SQUID</b>	engl.: <i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
<b>thf</b>	Tetrahydrofuran
<b>tol</b>	Toluol
<b>vs.</b>	gegen (lat.: <i>versus</i> )
<b>z. B.</b>	zum Beispiel

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Tetrelatomcluster . . . . .	3
2.2	Idealisierte Polyeder . . . . .	7
2.3	Strukturdetail der Verbindungen $[K([18]\text{Krone-6})]_4E_9$ ( $E = \text{Sn, Pb}$ ) . . . . .	11
2.4	Beispiele zur Kristallpackung von Verbindungen mit $E_9$ -Clustern ( $E = \text{Si-Pb}$ ) . . . . .	12
2.5	Beide Konformere der dimeren Anionen $[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9]^{6-}$ . . . . .	14
2.6	$\text{Ge}_9$ -Polymer ${}_{\infty}^1[(\text{Ge}_9)^{2-}]$ . . . . .	15
2.7	Oligomere der $\text{Ge}_9$ -Cluster . . . . .	15
2.8	Funktionalisierte $\text{Ge}_9$ -Cluster mit Hauptgruppenelementliganden . . . . .	17
2.9	$\text{Ge}_9$ -Cluster mit $\text{Ge-C-}exo$ -gebundenen Liganden . . . . .	19
2.10	Funktionalisierte Germaniumcluster aus $\text{Ge(I)Br}$ . . . . .	20
2.11	$\text{Sn}_9$ -Cluster mit $exo$ -gebundenen Liganden . . . . .	21
2.12	Zinncluster aus niedervalenten Organozinnverbindungen . . . . .	22
2.13	Übergangsmetallkomplexe der ZINTL-Ionen . . . . .	24
2.14	Ligandenfreie ZINTL-Cluster der 12. Gruppe . . . . .	26
2.15	Gold- $\text{Ge}_9$ -Cluster . . . . .	27
2.16	Übergangsmetallkomplexe des Clusters $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ . . . . .	29
2.17	Kleinere ligandenstabilisierte $[E_n]^{x-}$ -Ionen . . . . .	30
2.18	Endohedrale Cluster mit einem Zentralatom . . . . .	34
2.19	Endohedrale Cluster mit zwei Zentralatomen . . . . .	36
2.20	Endohedrale Cluster mit Heteroatomkappe . . . . .	37
4.1	Redoxpotentiale von Kupfer . . . . .	54
4.2	Phosphankomplexe von Kupfer(I)halogeniden . . . . .	56
4.3	Triphenylphosphankomplexe von Kupfer(I)halogeniden . . . . .	59
4.4	Tricyclohexylphosphankomplexe von Kupfer(I)chlorid . . . . .	61

4.5	Tri- <i>iso</i> -propylphosphankomplexe von Kupfer(I)chlorid . . . . .	64
4.6	Kubische Struktureinheit in Cu(I)Cl-Phosphankomplexen . . . . .	65
4.7	Kristallstrukturen von Mesitylkupfer . . . . .	68
4.8	Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)bromid und der Kationkomplex $[\text{Cu}(\text{CO})(\text{en})_2]^+$ . . . . .	75
4.9	N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid . . . . .	78
4.10	Clusteranionen der Verbindungen $[\text{K}([2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)](\text{dmf})_{2.5}$ und $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{NH}_3)_{13}$ . . . . .	82
4.11	Koordination der Kaliumatome an den Cluster $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)]^{3-}$ . . . . .	83
4.12	Kristallpackung der Verbindung $[\text{K}([2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)](\text{dmf})_{2.5}$ . . . . .	84
4.13	Kristallpackung der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{NH}_3)_{13}$ . . . . .	85
4.14	Clusteranionen der Verbindungen $\text{K}_5[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{15}$ und $\text{K}_4[\text{K}([2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{21}$ . . . . .	89
4.15	Anordnung der Cluster der Verbindungen $\text{K}_5[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{15}$ und $\text{K}_4[\text{K}([2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{21}$ in Strängen . . . . .	91
4.16	Packungen der Verbindungen $\text{K}_5[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{15}$ und $\text{K}_4[\text{K}([2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{21}$ . . . . .	92
4.17	Clusteranionen der Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$ ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) . . . . .	100
4.18	Lagerung von neun Punkten auf einer Kugeloberfläche . . . . .	101
4.19	Clusteratom auf einer Kugeloberfläche . . . . .	102
4.20	Kristallpackung der Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$ am Beispiel von $E = \text{Sn}$ . . . . .	103
4.21	$^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$ ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) . . . . .	106
4.22	$^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{dmf})_2$ . . . . .	110
4.23	$^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}@\text{Pb}_9](\text{dmf})_2$ . . . . .	111
4.24	Temperaturabhängige $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$ ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) . . . . .	112
4.25	Temperaturabhängige $^{119}\text{Sn}$ - bzw. $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$ mit $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ . . . . .	113

4.26 MO-Schema von $[\text{Cu@Sn}_9]^{3-}$ . . . . .	115
4.27 Clusteranion der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9](\text{dmf})_3$ . . . . .	118
4.28 Kristallpackung der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9](\text{dmf})_3$ . . . . .	121
4.29 Anordnung der Kaliumatome K1 und K2 in der Kristallpackung der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9](\text{dmf})_3$ . . . . .	122
4.30 Geordnete Cluster der Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_n\text{@E}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$ ( $E = \text{Sn}$ ( $n = 0.5, 1$ ), $\text{Pb}$ ( $n = 1$ )) . . . . .	127
4.31 Fehlgeordnete Cluster der Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_n\text{@E}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$ ( $E = \text{Sn}$ ( $n = 0.5, 1$ ), $\text{Pb}$ ( $n = 1$ )) . . . . .	130
4.32 Fehlgeordnete $E_9$ -Cluster in der binären Phasen $\text{K}_4\text{Ge}_9$ und $\text{Rb}_{12}\text{Sn}_{17}$ . . . . .	131
4.33 Kristallpackung der isotypen Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_n\text{@E}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$ am Beispiel von $E = \text{Sn}$ und $n = 0$ . . . . .	133
4.34 Auswertung der SQUID-Messungen an den Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_n\text{@Sn}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$ ( $n = 0.5, 1$ ) . . . . .	135
4.35 Verteilung der magnetischen Momente . . . . .	140
4.36 $^{63}\text{Cu}$ - und $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu@Pb}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$ . . . . .	141
4.37 Geordnete Cluster der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{en})_2$ . . . . .	146
4.38 Fehlgeordnete Cluster der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{en})_2$ . . . . .	147
4.39 Kontakte der Kaliumatome zu den $[\text{Cu@Sn}_9]^{3-}$ -Clustern in der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{en})_2$ . . . . .	149
4.40 Kristallpackung der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{en})_2$ . . . . .	151
4.41 $^{63}\text{Cu}$ - und $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Pb}_9](\text{en})_2$ . . . . .	152
4.42 Clusteranion der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{NH}_3)_7$ . . . . .	156
4.43 Kristallpackung der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{NH}_3)_7$ . . . . .	157
4.44 Clusteranion der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{NH}_3)_8$ . . . . .	160
4.45 Koordination der Kaliumatome in der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{NH}_3)_8$ . . . . .	162
4.46 Kristallpackung der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{NH}_3)_8$ . . . . .	163
4.47 Clusterdimere in den Verbindungen $\text{K}_x[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_{6-x}[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9](\text{NH}_3)_n$ . . . . .	172

---

4.48 Schichtstrukturen der Verbindungen $K_n[K([2.2.2]crypt)_{6-n}[Ge_9-Ge_9]-$ $(NH_3)_m$ . . . . .	175
4.49 Kristallpackungen der Verbindungen $K_n[K([2.2.2]crypt)_{6-n}[Ge_9-Ge_9]-$ $(NH_3)_m$ . . . . .	176
4.50 Schichtstrukturen literaturbekannter $Ge_9$ -Dimere . . . . .	177
5.1 Schutzgasanlage zum Arbeiten mit flüssigem Ammoniak. . . . .	181
5.2 Anlage zur Präparation von Ammoniakatkrystallen. . . . .	185
5.3 Pulverdiffraktogramm von $K_4Ge_9$ . . . . .	191
6.1 Die Komplexe Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)bromid und N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid . . . . .	206
6.2 Überblick über die vorgestellten Tetrelatomcluster. . . . .	207

# Tabellenverzeichnis

2.1	Bindungsabstände der Tetrele in ihren Elementen . . . . .	8
2.2	Magnetische Eigenschaften NMR-aktiver Isotope von Zinn und Blei . . . .	39
2.3	Literaturbekannte <sup>119</sup> -Sn-NMR-Daten von Zinnclustern . . . . .	41
2.4	Literaturbekannte <sup>207</sup> Pb-NMR-Daten von Bleiclustern . . . . .	43
4.1	Eigenschaften der Lösemittel N,N-Dimethylformamid, Ethylendiamin und flüssiges Ammoniak . . . . .	52
4.2	Einkristallstrukturdaten der Verbindungen CuCl(P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> ) und CuCl(P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	63
4.3	Strukturparameter des tetrameren Komplexes [CuCl(P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	65
4.4	Strukturparameter des monomeren Komplexes CuCl(P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	67
4.5	Gemessene <sup>31</sup> P-NMR-Verschiebungen verwendeter Kupfer(I)phosphan- komplexe und der freien Liganden . . . . .	71
4.6	Einkristallstrukturdaten der Verbindung CuBr(PPh <sub>3</sub> )(en) <sub>2</sub> . . . . .	73
4.7	Einkristallstrukturdaten der isotypen Verbindungen CuCl(PPh <sub>3</sub> )(dmf) und CuBr(PPh <sub>3</sub> )(dmf) . . . . .	76
4.8	Einkristallstrukturdaten der Verbindungen [K([2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu(η <sup>4</sup> -Ge <sub>9</sub> )- (PCy <sub>3</sub> )](dmf) <sub>2.5</sub> und [K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu(η <sup>4</sup> -Ge <sub>9</sub> )(PiPr <sub>3</sub> )](NH <sub>3</sub> ) <sub>13</sub> . . . . .	81
4.9	Einkristallstrukturdaten der Verbindungen K <sub>5</sub> [K([2.2.2]crypt)] <sub>2</sub> [Cu(η <sup>4</sup> -Ge <sub>9</sub> )- (η <sup>1</sup> -Ge <sub>9</sub> )](NH <sub>3</sub> ) <sub>15</sub> und K <sub>4</sub> [K([2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu(η <sup>4</sup> -Ge <sub>9</sub> )(η <sup>1</sup> -Ge <sub>9</sub> )](NH <sub>3</sub> ) <sub>21</sub> . .	87
4.10	Einkristallstrukturdaten der Verbindungen [K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@Sn <sub>9</sub> ]- (dmf) <sub>2</sub> und [K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@Pb <sub>9</sub> ](dmf) <sub>2</sub> . . . . .	99
4.11	Strukturparameter der [Cu@E <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> -Cluster der Verbindungen [K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@E <sub>9</sub> ](dmf) <sub>2</sub> . . . . .	100
4.12	Einkristallstrukturdaten der Verbindung [K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu <sub>0.3</sub> @Sn <sub>9</sub> ]- (dmf) <sub>3</sub> . . . . .	116
4.13	Strukturparameter des Clusters [Cu <sub>0.3</sub> @Sn <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> . . . . .	119

4.14	Einkristallstrukturdaten der Verbindungen $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_n@E_9]-(en)_{1.5}(tol)_{0.5}$ mit $E = Sn$ ( $n = 0.5, 1$ ), $Pb$ ( $n = 1$ ) . . . . .	125
4.15	Elementarzellvolumina der Kristalle der Verbindungen $[K([2.2.2]crypt)]_3-[Cu_n@E_9](sol)$ mit $E = Sn$ ( $n = 0, 0.5, 1$ ), $Pb$ ( $x = 0, 1$ ) . . . . .	126
4.16	Strukturparameter der geordneten Cluster der Verbindungen $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_n@E_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$ mit $E = Sn$ ( $n = 0.5, 1$ ), $Pb$ ( $n = 1$ ) . . . . .	128
4.17	Bindungslängen in den fehlgeordneten Clustern der Verbindungen $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_n@E_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$ mit $E = Sn$ ( $n = 0, 0.5, 1$ ), $Pb$ ( $x = 0, 1$ ) . . . . .	132
4.18	Einkristallstrukturdaten der Verbindung $[K([18]Krone-6)]_3[Cu@Sn_9](en)_2$ .	144
4.19	Strukturparameter der geordneten Cluster der Verbindung $[K([18]Krone6)]_3[Cu@Sn_9](en)_2$ . . . . .	146
4.20	Einkristallstrukturdaten der Verbindung $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9](NH_3)_7$	155
4.21	Strukturparameter des Clusters der Verbindung $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9](NH_3)_7$ . . . . .	156
4.22	Einkristallstrukturdaten der Verbindung $[K([18]Krone-6)]_3[Cu@Sn_9](NH_3)_8$	158
4.23	Strukturparameter des Clusters der Verbindung $[K([18]Krone-6)]_3[Cu@Sn_9](NH_3)_8$ . . . . .	159
4.24	Einkristallstrukturdaten der Verbindungen $K_n[K([2.2.2]crypt)]_{(6-n)}[Ge_9-Ge_9](NH_3)_m$ mit $m = 2, 3, 4$ . . . . .	170
4.25	Strukturparameter der Clusterdimere in den Verbindungen $K_n[K([2.2.2]crypt)]_{6-n}[Ge_9-Ge_9](NH_3)_m$ . . . . .	172
5.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	182
5.2	Herstellung der ZINTL-Phasen . . . . .	190
5.3	Herstellung der Verbindungen $CuX(PPh_3)_n$ ( $X = Cl, Br, I; n = 1, 2$ ) . . . . .	192

# 1 Einleitung

Die vierte Hauptgruppe umfasst die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn und Blei und ist die Gruppe des Periodensystems, in der sich die Eigenschaften zwischen den einzelnen Homologen am stärksten unterscheiden. Während Kohlenstoff als Nichtmetall vorwiegend zur Ausbildung kovalenter Bindungen tendiert, überwiegt in Verbindungen des halbleitenden Siliciums bereits der polare Bindungscharakter. Das schwerste Element dieser Gruppe, Blei ist ein Metall, das in kubisch-dichtester Packung kristallisiert und mit elektronegativen Reaktionspartnern Salze bildet. Gemäß den allgemeinen Regeln des Periodensystems nimmt die Elektronegativität der Elemente mit steigender Ordnungszahl ab. Dennoch vermögen alle Tetrele Verbindungen zu bilden, in denen sie eine negative Ladung tragen.<sup>[1]</sup> In einigen intermetallischen Verbindungen mit den elektropositiven Metallen der ersten Hauptgruppe (*A*) entstehen für Silicium, Germanium, Zinn und Blei (*E*) polyhedrale Tetreleidanionen, die im Festkörper als isolierte Struktureinheiten vorliegen. Die Strukturen und Eigenschaften dieser Verbindungen  $A_mE_n$  lassen sich am besten durch Annahme eines heteropolaren Bindungsaufbaus im Sinne von  $A_m^+E_n^{m-}$  verstehen, bei dem *A* seine Valenzelektronen vollständig auf die Atome *E* überträgt. Damit gehören die Verbindungen  $A_mE_n$  zu den ZINTL-Phasen. Diese posthum nach EDUARD ZINTL benannten Phasen<sup>[2]</sup> entstehen bei der Reaktion von Metallen mit starken Elektronegativitätsunterschieden und sind im Hinblick auf ihre elektronische Bindungssituation zwischen Metall- und Ionenbindung einzuordnen. Die Anionen der ZINTL-Phasen bilden elektronenpräzise Teilgitter, deren Aufbau sich unter Verwendung der  $(8-N)$ -Regel<sup>[3, 4]</sup> oder anderer Bindungskonzepte, wie den WADESchen Regeln<sup>[5, 6]</sup> erklären lässt.

Polyanionen der Tetrele wurden zuerst von ALBERT JOANNIS synthetisiert, der bereits 1891 feststellte, dass die typisch dunkelblauen Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak in der Lage sind, elementares Blei unter Entstehung einer grünen Lösung aufzulösen.<sup>[7]</sup> Dabei entstehen Plumbidanionen, deren Zusammensetzung ZINTL spä-

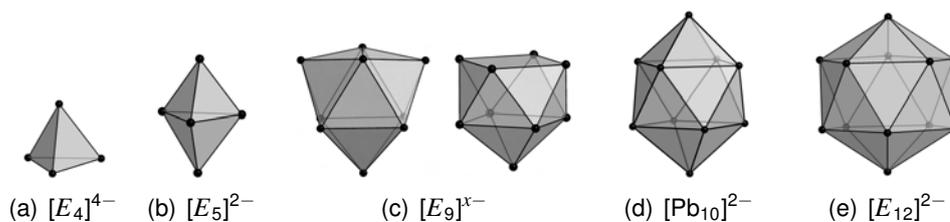
ter mit Hilfe potentiometrischer Titrations zu  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  ermittelte.<sup>[8]</sup> Inzwischen sind auf festkörperchemischem Wege durch Umsetzung mit Alkalimetallen für alle Elemente Sili- cium bis Blei Verbindungen synthetisiert worden, die isolierte  $[\text{E}_9]^{4-}$ -Anionen enthalten. In polaren, aprotischen Lösemitteln gehen diese Verbindungen aufgrund ihrer ionischen Struktur in Lösung und verknüpfen damit die sonst getrennt behandelten Gebiete der Festkörper- und der Molekülchemie miteinander. Die löslichen Tetrelidionen gehören zur Klasse der ZINTL-Anionen. Sie sind Elektronenmangelverbindungen, die über ein de- lokalisiertes Elektronensystem verfügen, das mit Hilfe der WADESchen Regeln erklärt werden kann.

In den frühen Untersuchungen an Polyanionen der Tetrele diente flüssiges Ammoniak als Solvens. Ihre strukturelle Charakterisierung gelang erst, nachdem KUMMER et al. Ethylendiamin als Lösemittel für die intermetallischen Verbindungen  $A_4E_9$  ( $E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) einführten und das Solvat  $\text{Na}_4\text{Sn}_9(\text{en})_7$  in kristalliner Form isolierten.<sup>[9]</sup> In der Folge wurden den Reaktionslösungen Kryptanden<sup>[10]</sup> und Kronenether<sup>[11]</sup> zugesetzt, was den Zugang zu kristallinem Material erleichterte und in der Entdeckung und Charakterisie- rung zahlreicher Verbindungen mit  $E_9$ -Clustern mündete.

Die Polyanionen der Tetrele galten in der Folgezeit zunächst als zu hoch reduziert, um Reaktionen mit anderen Verbindungen unzersetzt zu überstehen. In protischen Lösemit- teln erwiesen sie sich als instabil und bildeten im Gegensatz zu den Anionen des Kohlen- stoffs keine protonierten Moleküle, sondern wurden unter Entstehung von Wasserstoff in ihre Elemente überführt. Inzwischen wurde die Reaktivität der Tetrelidionen intensiv un- tersucht, und die binären intermetallischen Phasen  $A_4E_9$  wurden mit diversen Haupt- und Nebengruppenelementverbindungen zur Reaktion gebracht. Die meisten Versu- che fanden in Ethylendiamin statt, später wurden außerdem N,N-Dimethylformamid<sup>[12]</sup> und flüssiges Ammoniak<sup>[13]</sup> eingesetzt. In diesen Experimenten zeigten die  $[\text{E}_9]^{4-}$ - Ionen eine unerwartet hohe Vielseitigkeit in Hinblick auf ihr chemisches Verhalten. Viele neue funktionalisierte und intermetalloide Tetrelatomcluster gingen aus den Umsetzun- gen hervor, die den enormen strukturellen Reichtum dieser Substanzklasse offenba- ren.  $E_9$ -Polyeder finden sich wieder in Übergangsmetallkomplexen, können kovalente *exo*-Bindungen ausbilden oder zu größeren heteroatomgefüllten, ligandenfreien Clus- tern reagieren.

## 2 Kenntnisstand

Ligandenfreie homoatomare Cluster der Elemente der 14. Gruppe wurden bisher als  $[E_4]^{4-}$ ,  $[E_5]^{2-}$  und  $[E_9]^{x-}$ -Anionen ( $E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ;  $x = 2, 3, 4$ ) strukturell charakterisiert. Durch die kontrollierte Oxidation einer Lösung der binären Phase  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  in Ethylendiamin mit  $\text{Au(I)Cl(PPh}_3\text{)}$  wurde außerdem der Cluster  $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$  in Form seines  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Salzes isoliert.<sup>[14]</sup>  $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$  ist der größte ungefüllte ZINTL-Cluster, der bis heute in fester Phase erhalten wurde. Die Anionen  $[\text{Sn}_{12}]^{2-}$ <sup>[15]</sup> und  $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$ <sup>[16]</sup>



**Abbildung 2.1.** Tetrelatomcluster. (a)–(c)  $E = \text{Si–Pb}$ , isoliert in fester Phase; (d)  $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$  erhalten in  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Pb}_{10}]^{14}$ ; (e)  $E = \text{Sn, Pb}$ , in der Gasphase nachgewiesen.

wurden in der Gasphase massenspektrometrisch nachgewiesen und mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Im Gegensatz zu Clustern mit geringerer oder höherer Tetrelatomzahl zeigen die Photoelektronenspektren von  $\text{K}^+[\text{Sn}_{12}]^{2-}$  und  $\text{K}^+[\text{Pb}_{12}]^{2-}$  wenige Banden im Bereich einer Bindungsenergie von 3–4 eV bzw. 2.5–4 eV, was für eine hochsymmetrische Struktur der Cluster  $[\text{Sn}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$  spricht. Quantenchemische Rechnungen bestätigen eine  $I_h$ -symmetrische Polyederstruktur.<sup>[15, 16]</sup> Im Gegensatz dazu wurden zwölffatomige Cluster der Elemente Silicium und Germanium mit  $I_h$ -Symmetrie experimentell bisher nicht nachgewiesen; für sie werden weniger symmetrische Strukturen und geringere Stabilität erwartet.<sup>[17–19]</sup> Nach klassischen Bindungskonzepten bevorzugen Silicium und Germanium Strukturen, in denen sie wie Kohlenstoff vorwiegend vierbindig vorliegen, während in einem Icosaeder jedes Atom fünf Bindungspartner hat. Quantenchemische Rechnungen sagen für die  $I_h$ -Polyeder  $[\text{Si}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{Ge}_{12}]^{2-}$  sphärische Antiaromatizität voraus (positive NICS-Werte).<sup>[20]</sup>

Cluster mit vier Tetrelatomen und tetraedrischer Form  $[E_4]^{4-}$  wurden zuerst in binären 1:1 Phasen  $AE$  gefunden, die sich aus stöchiometrischen Mischungen von Alkalimetallen ( $A = \text{Na} - \text{Cs}$ ) und Gruppe 14-Elementen ( $E = \text{Si} - \text{Pb}$ ) in der Schmelze bilden.<sup>[21–30]</sup> Nach dem Konzept von ZINTL, KLEMM und BUSMANN überträgt in diesen Verbindungen das elektropositive Alkalimetall sein Valenzelektron vollständig auf das weniger elektropositive Tetrelelement.<sup>[3, 4, 22]</sup> Die entstehenden Anionen sind strukturbestimmend und bilden Substrukturen aus, die denen eines isoelektronischen Elements entsprechen. Im Falle der  $AE$ -Phasen werden aus vier formal einfach negativen  $E^-$ -Ionen Tetraeder gebildet – analog zum weißen Phosphor, dessen tetraedrische  $\text{P}_4$ -Moleküle ebenfalls aus vier Atomen mit jeweils fünf Elektronen bestehen. Aufgrund ihrer hochgeladenen Anionen galten die 1:1 Phasen  $AE$  lange als unlöslich in polaren, aprotischen Lösemitteln bis vor kurzem KORBER et al. die Kristallstrukturen der ersten Ammoniakate veröffentlichten, die  $[E_4]^{4-}$ -Anionen enthalten.<sup>[31]</sup>  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4(\text{NH}_3)_2$  und  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4(\text{NH}_3)_2$  wurden in flüssigem Ammoniak aus elementarem Rubidium und Zinn bzw. aus elementarem Cäsium und Tetraphenylzinn synthetisiert.  $\text{Rb}_4\text{Pb}_4(\text{NH}_3)_2$  wurde aus einer Lösung der intermetallischen Phase  $\text{RbPb}$  in flüssigem Ammoniak erhalten. In den drei isostrukturellen Ammoniakaten sind die Clusteranionen in zahlreichen koordinativen Kontakten dicht von Alkalikationen umgeben, und es entstehen dreidimensionale Netzwerke ähnlich denen, die in den korrespondierenden intermetallischen Verbindungen gefunden werden.<sup>[31]</sup>

In den intermetallischen Phasen der Zusammensetzung  $A_{12}E_{17}$  liegen  $[E_4]^{4-}$ -Tetraeder neben  $[E_9]^{4-}$ -Clustern im Verhältnis 2:1 und zwölf Alkalikationen vor.<sup>[32–34]</sup>  $E_9$ -Cluster der Tetrele werden seit langem sowohl in Lösung als auch in Festkörperphasen intensiv untersucht.<sup>[35–37]</sup> Obwohl die  $E_9$ -Cluster erstmalig durch die direkte Reaktion der Elemente in flüssigem Ammoniak synthetisiert wurden,<sup>[7]</sup> sind sie durch Extraktion der intermetallischen Phasen  $A_4E_9$  mit aprotischen, unpolaren Lösemitteln leichter zugänglich. 1997 wurden  $[E_9]^{4-}$ -Cluster erstmalig im Festkörper nachgewiesen und die Kristallstruktur der ZINTL-Phase  $\text{Cs}_4\text{Ge}_9$  vorgestellt.<sup>[38]</sup> In der Folgezeit wurden die Strukturen der intermetallischen Phasen  $\text{K}_4\text{Ge}_9$ <sup>[39]</sup>,  $\text{K}_4\text{Sn}_9$ <sup>[40]</sup> und  $A_4\text{Pb}_9$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )<sup>[34, 41, 42]</sup> aufgeklärt. Binäre Verbindungen der Zusammensetzung  $A_4\text{Si}_9$  sind bisher nicht bekannt, und Untersuchungen zur Reaktivität von  $\text{Si}_9$ -Clustern gehen stets von Lösungen der Phasen  $A_{12}\text{Si}_{17}$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{K/Rb}$ ) in flüssigem Ammoniak aus. Aus diesen Lösungen konnten mehrere Verbindungen mit  $[\text{Si}_9]^{x-}$  und  $x = 2, 3, 4$  kristallisiert werden (siehe Kapitel 2.2.2).<sup>[43–45]</sup> Aus Ethylendiaminlösungen von  $A_4E_9$  ( $A = \text{Na} - \text{Cs}$ ;  $E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ )

oder ternären 2:2:9 Phasen mit zwei Alkalimetallen wurden unter Zusatz von Kronenethern oder Kryptanden verschiedene Salze isoliert und strukturell charakterisiert, die  $E_9$ -Cluster mit der Ladung  $3-^{[46-53]}$  oder  $4-^{[11,51,54-67]}$  enthalten (siehe Kapitel 2.2.2).

Die ZINTL-Anionen  $[Sn_5]^{2-}$  und  $[Pb_5]^{2-}$  wurden bereits 1976 durch EDWARDS et al. aus Lösungen von  $Na_4E_9$  ( $E = Sn, Pb$ ) in Ethylendiamin gewonnen.<sup>[68]</sup> Zur Kristallisation wurde den Reaktionslösungen [2.2.2]crypt mit stöchiometrischem Unterschuss beigelegt.  $[Ge_5]^{2-}$  wurde 1997 zunächst auf analogem Wege synthetisiert<sup>[69]</sup> und später in zwei weiteren Verbindungen aus Lösungen von  $K_4Ge_9$  und  $Rb_4Ge_9$  in flüssigem Ammoniak kristallisiert<sup>[70]</sup>. Zusätzliche Oxidationsmittel waren zur Synthese dieser  $E_5$ -Anionen nicht notwendig, obwohl die formale Oxidationsstufe der Tetrelatome bei der Bildung von  $[E_5]^{2-}$  aus  $[E_9]^{4-}$ -Clustern steigt. Im Gegensatz dazu wurde zur Darstellung des homologen ZINTL-Anions  $[Si_5]^{2-}$  eine Lösung von  $Rb_{12}Si_{17}$  in flüssigem Ammoniak in der Gegenwart von [2.2.2]crypt durch Zugabe von Triphenylphosphan vorsichtig oxidiert.<sup>[43]</sup>

## 2.1 Chemische Bindung und elektronische Struktur der Tetrelcluster $[E_n]^{x-}$

ZINTL-Cluster der allgemeinen Zusammensetzung  $[E_n]^{x-}$  ( $E = Si-Pb$ ;  $n = 4, 5, 9, 10, 12$ ;  $x = 2, 3, 4$ ) sind Elektronenmangelverbindungen, deren Bindungssituation am besten durch ein delokalisiertes Elektronensystem beschrieben wird. Jedes Tetrelatom verfügt über vier Valenzelektronen, von denen die beiden energetisch tief liegenden s-Elektronen als nichtbindendes Elektronenpaar am jeweiligen Kern lokalisiert sind, während die Elektronen der p-Orbitale die Clustergerüstbindung bewirken. Das s-Orbital mischt an jedem Kern mit einem auf das Käfigzentrum gerichteten p-Orbital, weshalb die nichtbindenden Elektronenpaare in radialer Anordnung außerhalb des Clustergerüsts liegen.<sup>[71]</sup> Die Äquivalenz dieses elektronischen Zustands zu dem der Borane wird offensichtlich, wenn die freien Elektronenpaare als Analogon des B-H-Bindungselektronenpaares betrachtet werden.<sup>[71]</sup> Demzufolge bilden  $[E_n]^{x-}$ -ZINTL-Ionen wie die isovalenzelektronischen Borane  $[(BH)_n]^{x-}$  deltaedrische Clustergerüste, deren Bindungsverhältnisse mit Hilfe der WADESchen Regeln erklärt werden können.<sup>[5,6]</sup> Die WADESchen Regeln beschreiben die elektronische Struktur der deltaedrischen Anionen und stellen gleichzeitig den Zusammenhang zu ihrem räumlichen Erscheinungsbild her. Sie lassen sich auf Cluster anwenden, in denen die d-Orbitale nicht an den Gerüstbindungen be-

teiligt sind. Statt dessen überlappen die p-Orbitale von  $n$  Clusteratomen zu  $n+1$  bindenden Clusterorbitalen, die für einen stabilen  $n$ -eckigen *closo*-Cluster mit  $2n+2$  Bindungselektronen gefüllt werden müssen.  $2n+4$  Bindungselektronen führen dann zu einem  $n$ -eckigen *nido*-Cluster, der aus einem *closo*-Cluster hervorgeht, der über  $n+1$  Ecken verfügt, von denen eine unbesetzt bleibt.

Die ZINTL-Anionen  $[E_5]^{2-}$  und  $[E_{12}]^{2-}$  ( $E = \text{Si-Pb}$ ), sowie  $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$  folgen streng den WADESchen Regeln und bilden *closo*-Cluster mit  $2n+2 = 12, 26$  bzw.  $22$  Gerüstbindungselektronen. Die Cluster  $[E_5]^{2-}$  erscheinen als trigonale Bipyramiden<sup>[43,68–70]</sup>,  $[E_{12}]^{2-}$  bilden Ikosaeder<sup>[15,16]</sup>, und die zehn Bleiatome des  $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$  besetzen die Ecken eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas<sup>[14]</sup>. Die tetraedrischen Cluster  $[E_4]^{4-}$  verfügen über  $2n+4 = 12$  Gerüstbindungselektronen und haben eine *nido*-Struktur abgeleitet von einer trigonalen Bipyramide, der eine apikale Ecke fehlt.<sup>[21–30]</sup>

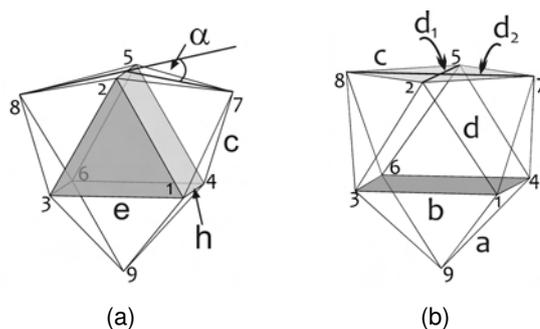
Im Gegensatz dazu zeigen  $[E_9]^{x-}$ -Cluster ( $E = \text{Si-Pb}$ ;  $x = 2, 3, 4$ ) in ihren Kristallstrukturen eine erheblich größere strukturelle Flexibilität. Für neun Ecken ergibt sich als *closo*-Polyeder das dreifach überkappte trigonale Prisma mit  $D_{3h}$ -Symmetrie, für dessen Bildung  $2n+2 = 20$  Gerüstelektronen notwendig sind. Diese Struktur ist für einen zweifach negativ geladenen Cluster  $[E_9]^{2-}$  zu erwarten. Die vierfach negativ geladenen  $[E_9]^{4-}$  sollten mit  $2n+4 = 22$  Bindungselektronen den WADESchen Regeln entsprechend als *nido*-Cluster auftreten und einfach überkappte quadratische Antiprismen mit  $C_{4v}$ -Symmetrie bilden.

Die Cluster  $[E_9]^{3-}$  lassen sich mit Hilfe der WADESchen Regeln keiner eindeutigen Gerüststruktur zuordnen. Sie sind paramagnetisch und besitzen  $2n+3 = 21$  Elektronen für die Clustergerüstbindung, weshalb ihre Form zwischen den Grenzstrukturen mit  $D_{3h}$ - bzw.  $C_{4v}$ -Symmetrie liegen sollte.

## 2.2 Kristallstrukturen homoatomarer Tetrel-ZINTL-Anionen $[E_9]^{x-}$

### 2.2.1 Strukturparameter der $[E_9]^{x-}$ ( $E = \text{Si-Pb}$ ; $x = 2, 3, 4$ )

Der erste  $E_9$ -Cluster wurde 1976 von DIEHL et al. im Solvat  $\text{Na}_4\text{Sn}_9(\text{en})_7$  erhalten und strukturell charakterisiert.<sup>[60]</sup> Inzwischen wurden zahlreiche Verbindungen mit  $E_9$ -Clustern in unterschiedlichen Oxidationsstufen isoliert, selten jedoch in idealer  $D_{3h}$ - oder  $C_{4v}$ -Symmetrie. Statt dessen sind die Anionen in der Regel von Verzerrungen und häufig



**Abbildung 2.2.** Idealisierte Polyeder. a) dreifach überkapptes trigonales Prisma (*closo*-Cluster,  $D_{3h}$ -Symmetrie); b) einfach überkapptes quadratisches Antiprisma (*nido*-Cluster,  $C_{4v}$ -Symmetrie).

zusätzlich von Fehlordnungen betroffen. Ihre Form wird anhand charakteristischer Strukturparameter eingeordnet. In einem idealen dreifach überkappten trigonalen Prisma sind alle Kanten gleich lang, und das Verhältnis der Prismahöhe  $h$  zur Prismakante  $e$  ist gleich eins. Die drei Diederwinkel  $\alpha$ , die von jeweils zwei über eine Prismahöhe verknüpften Dreiecksflächen eingeschlossen werden, sind gleich groß (Abbildung 2.2(a)). In einem idealen einfach überkappten quadratischen Antiprisma bildet die offene Vierecksfläche ein planares Quadrat mit gleichlangen Diagonalen und einem Torsionswinkel von  $\alpha = 180^\circ$  (Abbildung 2.2(b)).

Durch Verlängerung einer Höhe im trigonalen Prisma und gegenseitige Annäherung der benachbarten Kappenatome (Kante  $\overline{25}$  bzw. Ecken 7 und 8 in Abbildung 2.2) geht der  $D_{3h}$ -symmetrische Deltaeder in das einfach überkappte quadratische Antiprisma über. Dabei wird ein Übergangszustand mit  $C_{2v}$ -Symmetrie durchlaufen.

Das LUMO des idealisierten  $D_{3h}$ -symmetrischen  $[E_9]^{2-}$ -Clusters ist  $\pi$ -bindend innerhalb der Prismagrundflächen und  $\sigma$ -antibindend entlang der Prismahöhen. Durch Reduktionsreaktionen wird das LUMO des  $[E_9]^{2-}$ -Clusters mit Elektronen gefüllt, weshalb sich die Höhen des Prismas ausdehnen. In der Tat werden für  $E_9$ -Cluster mit 21 Gerüst-elektronen häufig Kristallstrukturen gefunden, in denen eine Höhe verlängert ist. Daneben existieren Verbindungen, deren Cluster zwei oder drei elongierte Höhen aufweisen. Die Verlängerung einer oder zweier Prismahöhen führt zu Strukturen mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, während bei gleichzeitiger Erweiterung aller Prismahöhen die  $D_{3h}$ -Symmetrie erhalten bleibt.

In  $E_9$ -Clustern, deren Form eher einem dreifach überkappten trigonalen Prisma entspricht, sind die  $E-E$ -Kontakte entlang der Prismahöhen ( $h$ , Abbildung 2.2(a)) in der

**Tabelle 2.1.** Bindungsabstände der Tetrele in ihren Elementen<sup>[1]</sup>.

<i>E</i>	<i>KZ</i>	<i>E–E-Abstand</i> / [Å]
α-Si	4	2.352
α-Ge	4	2.445
α-Sn	4	2.810
β-Sn	4+2	3.016, 3.175
Pb	12	3.49

Regel länger als die innerhalb der Prismabasisflächen (*e*) und zu den Kappenatomen (*c*). Die längsten *E–E*-Kontakte in Clustern mit genäherter  $C_{4v}$ -Symmetrie treten innerhalb der überkappten Quadratfläche auf (*b*, Abbildung 2.2(b)), die Abstände zum Kappenatom (*a*), innerhalb der offenen Quadratfläche (*c*) und zwischen den Quadratflächen (*d*) liegen in etwa im selben Bereich. Lange Abstände ergeben sich in beiden Clusterformen demnach zwischen fünfbindigen Tetrelatomen. Aufgrund des Elektronendefizits innerhalb des Clustergerüsts sind die *E–E*-Abstände in  $E_n$ -Polyanionen oftmals größer als in den entsprechenden Elementen (Tabelle 2.1).

### 2.2.2 Verbindungen von homoatomaren $[E_9]^{x-}$ -Clustern ( $E = Si–Pb$ ; $x = 2, 3, 4$ ) aus Lösung

KUMMER et al. berichteten 1970 erstmals über Lösungen von intermetallischen Verbindungen aus dem binären System Na-Sn mit einem Elementverhältnis Na:Sn von 2:4 bis 2:5 in verschiedenen Aminen, von denen sich insbesondere Ethylendiamin als Standardlösemittel in der ZINTL-Ionenchemie bis heute bewährt hat.<sup>[9]</sup> CORBETT et al. zeigten 1977, dass sich die Löslichkeit von Phasen der nominellen Zusammensetzung  $A_4E_9$  ( $A = Na–Cs$ ,  $E = Ge–Pb$ ) in Ethylendiamin verbessert, wenn den Lösungen Kryptanden zugefügt werden.<sup>[54]</sup> In den neunziger Jahren zeigten FÄSSLER et al., dass zu diesem Zweck ebenso cyclische Kronenether geeignet sind.<sup>[11]</sup> Beide Alkalimetallkomplexbildner unterstützen zudem die Kristallisation der extrahierten  $E_9$ -Cluster und ihrer Reaktionsprodukte, was die Isolation zahlreicher neuer Verbindungen ermöglichte. Neben Ethylendiamin und flüssigem Ammoniak kommt inzwischen auch N,N-Dimethylformamid vermehrt zum Einsatz, um die Reaktivität von Polyanionen zu untersuchen.<sup>[72]</sup> Die Chemie der  $Si_9$ -Cluster beschränkt sich nach wie vor auf das Solvens flüssiges  $NH_3$ , da die ZINTL-Phasen  $A_{12}Si_{17}$  ( $A = K, Rb, K/Rb$ ) weder in Ethylendiamin noch in N,N-Dime-

thylformamid löslich sind.<sup>[43–45, 73]</sup>

$E_9$ -Cluster mit zweifach negativer Ladung konnten bisher nur für  $E = \text{Si}$  zweifelsfrei strukturell identifiziert werden.<sup>[44]</sup> Sie wurden nach der Reaktion einer Lösung von  $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$  in flüssigem Ammoniak mit  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  in Gegenwart von [18]Krone-6 erhalten und anschließend aus Pyridin als Verbindung  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Si}_9(\text{py})$  kristallisiert. Der Cluster  $[\text{Si}_9]^{2-}$  besitzt  $2n+2 = 20$  Gerüstbindungselektronen, so dass nach den WADESchen Regeln eine *closo*-Form zu erwarten wäre. Dennoch ist das Anion in der Kristallstruktur durch eine stark verlängerte Prismahöhe in Richtung  $C_{2v}$ -Symmetrie verzerrt, was auf die Koordination durch zwei  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]$ -Fragmente zurückgeführt wird.<sup>[44]</sup>

$[\text{Ge}_9]^{2-}$ -Cluster wurden vielfach und unter unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen als  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Salz isoliert. Allerdings sind die Anionen in dieser Kristallstruktur mit hexagonaler Raumgruppe stark verzerrt und mehrfach fehlgeordnet, so dass ihre Strukturverfeinerung bis jetzt nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die literaturbeschriebene Verbindung, die bei gleichen Zellparametern  $[\text{Ge}_{10}]^{2-}$ -Spezies neben  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Ionen enthält, konnte bisher nicht reproduziert werden.<sup>[74]</sup> In der gemischtvalenten Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6[\text{Ge}_9]^{2-}[\text{Ge}_9]^{4-}(\text{en})_{2.5}$  liegt in der Elementarzelle ein  $\text{Ge}_9$ -Käfig als stark verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma vor, für den aus diesem Grund eine zweifach negative Ladung angenommen wird.<sup>[75]</sup> Die Ladungsverteilung in dieser Verbindung wurde nicht durch magnetische Messungen geprüft und kann daher wegen der strukturellen Flexibilität der  $E_9$ -Anionen nicht als gesichert bewertet werden.

Tetrelatomcluster  $[E_9]^{3-}$  mit dreifach negativer Ladung wurden für alle schweren Gruppe 14-Elemente in fester Phase gefunden, allerdings niemals in intermetallischen Verbindungen. Die aus Lösungen gewonnenen Solvatverbindungen können eingeteilt werden in zwei Serien mit entweder einem<sup>[43, 48–50, 53]</sup> oder zwei<sup>[43, 46, 52]</sup> symmetrieunabhängigen Anionen pro Elementarzelle. Alle  $[E_9]^{3-}$  kristallisieren mit  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Kationen und unterschiedlichen Mengen an Lösemittel. Sie bilden stets verzerrte dreifach überkappte trigonale Prismen; ausgenommen  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ , das nahezu ideal  $D_{3h}$ -symmetrisch ist. Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen den  $[E_9]^{3-}$ -Clustern und den Kaliumkationen wurden in keiner dieser Verbindungen entdeckt. In den Kristallstrukturen, deren Elementarzellen zwei symmetrieunabhängige  $E_9$ -Käfige beinhalten, ist jeweils einer der Cluster wohlgeordnet, während für den zweiten im Zuge der Verfeinerung ein Splitmodell

für einige Tetrelpositionen eingeführt werden muss.

Die Ladung der Cluster kann anhand der Anzahl von Kationen in der Elementarzelle nicht zuverlässig zugeordnet werden, wie die Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6[\text{Ge}_9]^{2-}[\text{Ge}_9]^{4-}(\text{en})_{2.5}$ <sup>[75]</sup> zeigt. Daher wurden detaillierte magnetische Untersuchungen an pulverisierten Proben der Verbindungen  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6[\text{E}_9][\text{E}_9](\text{sol})_x$  durchgeführt.<sup>[47,52]</sup> Es wurde ein paramagnetischer Anteil gefunden, dessen Umfang darauf hindeutet, dass nur die Hälfte der enthaltenen ZINTL-Anionen über eine ungerade Elektronenzahl verfügt. Daraus wurde abgeleitet, dass der geordnete Cluster dieser Verbindungen ein  $[\text{E}_9]^{3-}$ -Anion ist, während der zweite besser als Mischbesetzung der durch Disproportionierung von  $[\text{E}_9]^{3-}$  entstandenen Ionen  $[\text{E}_9]^{2-}$  und  $[\text{E}_9]^{4-}$  zu verstehen ist.

Kristallstrukturen, in denen die ZINTL-Cluster als  $[\text{E}_9]^{4-}$  vorliegen, sind in der Literatur vielfach zu finden. Die Alkalikationen in diesen Verbindungen sind oft nur teilweise durch [2.2.2]crypt bzw. Kronenether komplexiert und koordinieren an die Polyanionen. Dadurch bilden sich ein-, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke aus, die umso ausgedehnter sind, je mehr unkomplexierte Kationen vorliegen – bis hin zu Strukturen, die große Ähnlichkeit zu denen der binären ZINTL-Phasen aufweisen. Die Wechselwirkungen erfolgen über Ecken, Kanten und Dreiecksflächen der Polyeder und in  $\eta^4$ -Koordination zur offenen Quadratfläche der *nido*-Cluster.

Verbindungen, in denen die Alkalimetall-Kationen nicht mit den  $[\text{E}_9]^{4-}$ -Anionen wechselwirken, wurden mit  $[\text{Na}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4[\text{Sn}_9]$ <sup>[54]</sup> und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{E}_9(\text{NH}_3)$  ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[55]</sup> erhalten. Die Kationen sind in diesen Kristallstrukturen komplett von Kryptand- oder Solvensmolekülen umgeben und dennoch hinreichend klein, um mit den vierfach negativ geladenen ZINTL-Clustern eine stabile Kristallpackung zu bilden. Die  $[\text{E}_9]^{4-}$ -Cluster dieser Verbindungen liegen in der  $C_{4v}$ -symmetrischen *nido*-Form vor.

Germaniumcluster  $[\text{Ge}_9]^{4-}$  wurden in Solvatverbindungen aus flüssigem Ammoniak mit  $\text{K}^+$ - oder  $\text{Rb}^+$ -Gegenionen<sup>[56]</sup> und aus Ethylendiamin mit  $\text{Rb}^+$ <sup>[57]</sup> oder  $\text{Cs}^+$ <sup>[58]</sup> Gegenionen gefunden. Die Solvatmoleküle sind an die Alkalimetallionen gebunden und werden bereits bei Raumtemperatur abgegeben. Vielseitige Kontakte zwischen den *nido*-Clustern und den unkomplexierten Kationen führen zur Entstehung von dreidimensionalen Netzwerken in den Kristallstrukturen.

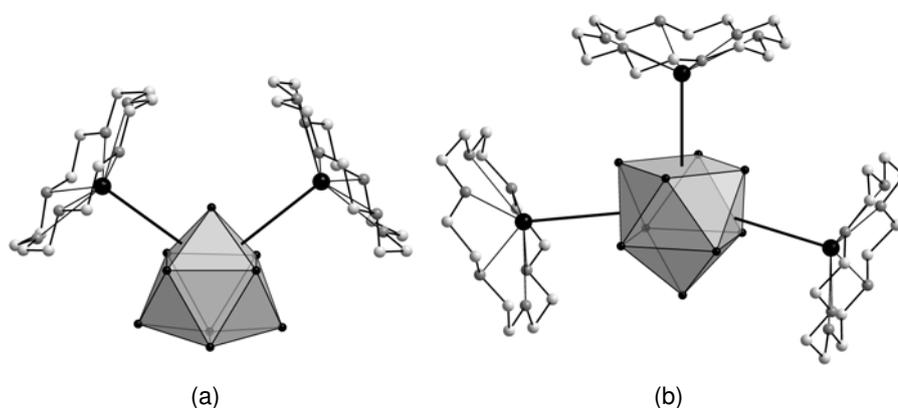
Die einzige  $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Verbindung mit komplexierten Kationen wurde aus Ethylendiamin in Anwesenheit von [2.2]crypt kristallisiert. In  $\text{K}_3[\text{K}([\text{2.2}]\text{crypt})]\text{Ge}_9(\text{en})_2$ <sup>[59]</sup> werden Schichten von  ${}^2_\infty[(\text{K}_3\text{Ge}_9)^-]$  durch  $[\text{K}([\text{2.2}]\text{crypt})]$ -Einheiten von einander abgeschirmt, die in

$\eta^4$ -Koordination an die Cluster binden (Abbildung 2.4(d)).

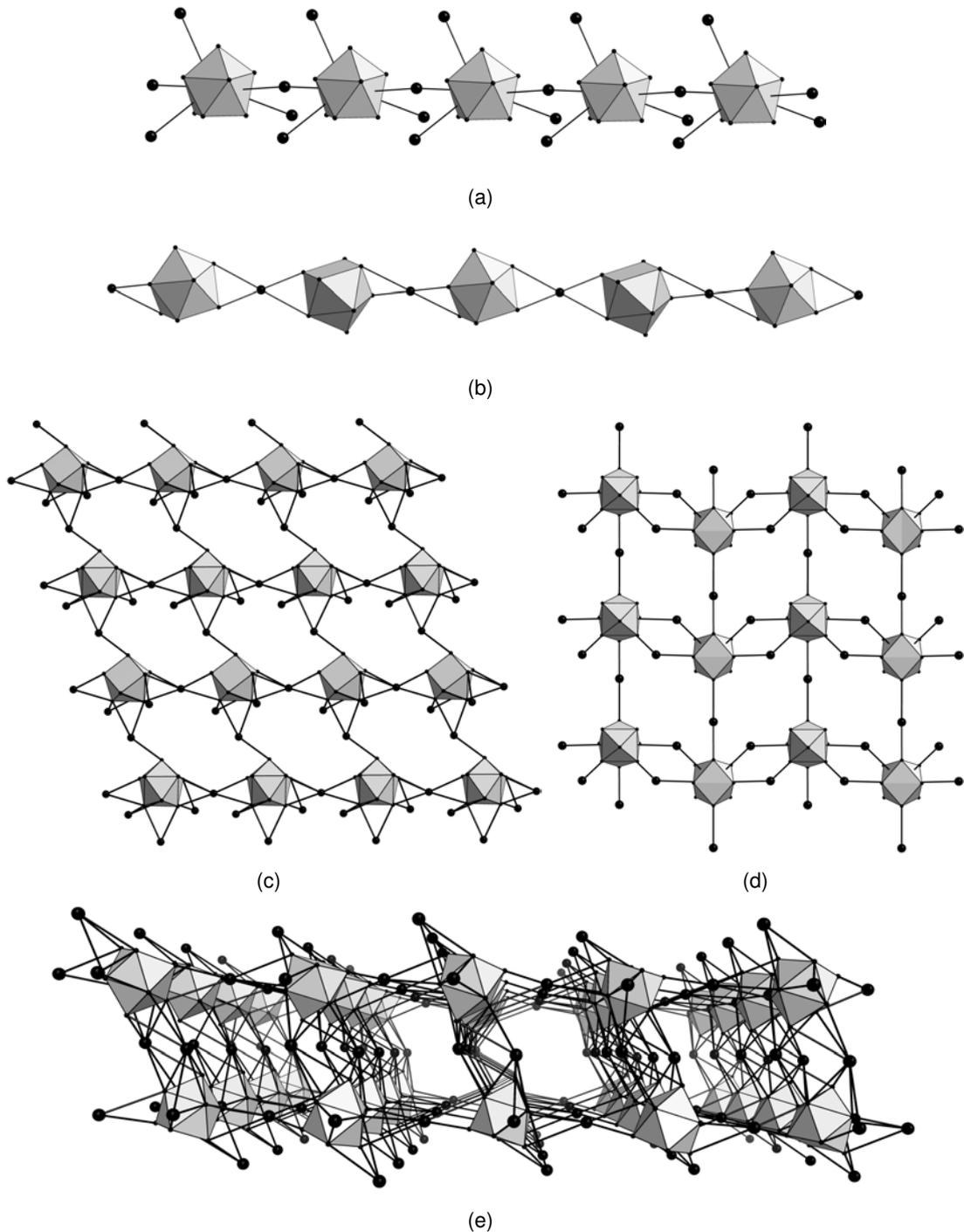
Die ZINTL-Anionen  $[Sn_9]^{4-}$  und  $[Pb_9]^{4-}$  kristallisieren aus Lösung in Verbindungen mit enger struktureller Verwandtschaft. Für  $[Sn_9]^{4-}$  wurde mit  $Na_4Sn_9(en)_7$  eine Solvatverbindung gefunden, in der keine Kryptand- oder Kronenether-komplexierten Kationen vorkommen, da zum Zeitpunkt ihrer Entdeckung im Jahre 1970 die Komplexbildner noch nicht in die Chemie der ZINTL-Ionen implementiert waren.<sup>[9]</sup> Die  $Sn_9$ -Polyeder haben hierin im Widerspruch zu den WADESchen Regeln die Form eines dreifachüberkappten trigonalen Prismas und bilden Kontakte zu jeweils zwei Natriumionen aus.

Unter Verwendung eines stöchiometrischen Unterschuss an Kryptanden oder durch Einsatz von Kronenethern in den Lösungen der  $E_9$ -ZINTL-Ionen ( $E = Sn, Pb$ ) wurden die isotypen Verbindungen  $K[K([2.2.2]crypt)]_3E_9$ <sup>[51,61]</sup> und eine Verbindungsreihe mit der allgemeinen Formel  $K_x[K([18]Krone-6)]_{4-x}E_9(sol)$  ( $x = 0-2$  für  $E = Sn$ <sup>[11,65]</sup>;  $x = 0, 2$  für  $E = Pb$ <sup>[66,67]</sup>) entdeckt. In diesen Verbindungen treten zwischen anionischer und kationischer Teilstruktur vielfältige Wechselwirkungen auf, die je nach Anzahl freier und komplexierter Kationen zu isolierten, monomeren Struktureinheiten führen oder zur Entstehung von Strängen und Schichten. Die  $[E_9]^{4-}$  erscheinen in den meisten Kristallen entsprechend den Regeln von WADE als – ggf. leicht verzerrte –  $C_{4v}$ -*nido*-Cluster; allerdings liegt die Form der  $[Sn_9]^{4-}$  in  $[K([18]Krone-6)]_4Sn_9$  und  $K[K([18]Krone-6)]_3Sn_9(en)$  aus bisher unerklärter Ursache näher an der  $D_{3h}$ -Symmetrie.

Die Verbindungen  $[K([18]Krone-6)]_4E_9(sol)_x$ <sup>[11,67]</sup> ( $E = Sn: x = 0; E = Pb: (sol)_x = (en)(tol)$ ) haben identische Stöchiometrie und ähnliche Zellparameter, kristallisieren jedoch in verschiedenen Raumgruppen ( $E = Sn: P2_1; E = Pb: P2_1/m$ ) und mit unter-



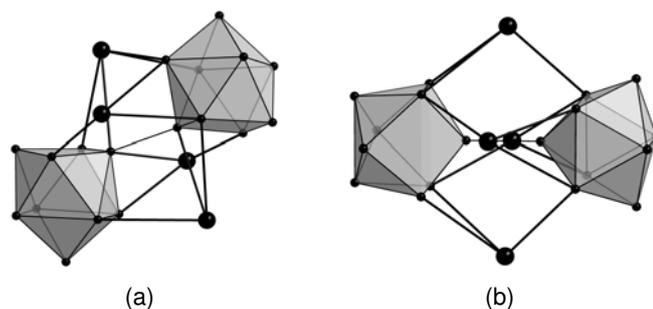
**Abbildung 2.3.** Koordination der  $[K([18]Krone-6)]^+$ -Kationen an die  $Sn_9$ -Cluster in den Verbindungen a)  $[K([18]Krone-6)]_4Sn_9(en)(tol)$ <sup>[11]</sup> und b)  $[K([18]Krone-6)]_4Pb_9(en)(tol)$ <sup>[67]</sup>.



**Abbildung 2.4.** Beispiele zur Kristallpackung von Verbindungen mit  $E_9$ -Clustern ( $E = \text{Si-Pb}$ ). a) linearer Strang  $^1_\infty[\text{K}_4\text{Sn}_9]$  in  $\text{K}[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Sn}_9^{[11]}$ , b) linearer Strang  $^1_\infty[(\text{KPb}_9)^{3-}]$  in  $\text{K}[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3\text{Pb}_9^{[51]}$ , c) Schicht von  $^2_\infty[\text{K}_4\text{Sn}_9]$  in  $\text{K}_2[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Sn}_9(\text{en})_{1.5}^{[65]}$  und d) Schicht von  $^2_\infty[(\text{K}_3\text{Ge}_9)^-]$  in  $\text{K}_3[\text{K}([\text{2.2}]\text{crypt})]\text{Ge}_9(\text{en})_2^{[59]}$ , e) Doppelschicht von  $^2_\infty[(\text{Rb}_4\text{Si}_9)_2]$  in  $\text{Rb}_3[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Si}_9(\text{NH}_3)_4^{[45]}$ .

schiedlichen Struktureinheiten (Abbildung 2.3). Während für  $E = \text{Sn}$  zwei  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]$ -Einheiten an einen  $D_{3h}$ -symmetrischen Cluster koordinieren, bilden die *nido*-Cluster für  $E = \text{Pb}$  Kontakte zu drei  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]$ -Einheiten aus. Anhand ihrer Form kann in diesen Kristallstrukturen nicht entschieden werden, welche Ladung die Cluster tragen. ROSDAHL et al. haben gezeigt, dass der Zusammenhang zwischen Erscheinungsbild und Ladung im Falle der  $[E_9]^{x-}$  generell nicht zuverlässig entsprechend den WADESchen Regeln abgeleitet werden kann, da selbst in fester Phase und unabhängig von der Gerüstelektronenzahl die Energiebarriere für den Übergang vom *nido*- zum *closo*-Cluster und umgekehrt sehr klein ist.<sup>[76]</sup> In den isotypen Verbindungen  $\text{K}[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3E_9$  ( $E = \text{Sn}^{[61]}$ ,  $\text{Pb}^{[51]}$ ) und in  $\text{K}[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Sn}_9(\text{en})^{[11]}$  führen Kation-Anion-Wechselwirkungen zu polymeren, linearen Strängen der Formel  ${}^\infty[(\text{KE}_9)^{3-}]$  mit je zwei Kalium-Clusterkontakten (Abbildung 2.4(b)) bzw. zu  ${}^\infty[\text{K}_4\text{Sn}_9]$  (Abbildung 2.4(a)), worin an jeden Cluster vier Kaliumatome koordinieren. In  $\text{K}_2[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2E_9(\text{en})_{1.5}^{[65,66]}$  und der isotypen Verbindung  $\text{Rb}_2[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Sn}_9(\text{en})_{1.5}^{[63]}$  sind die *nido*-Cluster in zwei Dimensionen über Alkaliatome verknüpft; es bilden sich Schichten von  ${}^2[A_4E_9]$  (Abbildung 2.4(c)). Vor kurzem berichteten JOSEPH et al. über die ersten Strukturen mit vierfach negativ geladenen  $\text{Si}_9$ -Clustern in den Verbindungen  $\text{Rb}_4\text{Si}_9(\text{NH}_3)_{4.75}$  und  $\text{Rb}_3[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Si}_9(\text{NH}_3)_4$ .<sup>[45]</sup> In  $\text{Rb}_4\text{Si}_9(\text{NH}_3)_{4.75}$  ist jeder der vier symmetrieunabhängigen *nido*-Cluster von 10 bis 13 Rubidiumatomen über seine Kanten, Dreiecksflächen und die offene Quadratfläche koordiniert; es entsteht ein dreidimensionales Netzwerk. Durch die Komplexierung eines Rb-Atoms wird dieses Netzwerk in der Verbindung  $\text{Rb}_3[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Si}_9(\text{NH}_3)_4$  in Doppelschichten von  ${}^\infty[(\text{Rb}_4\text{Si}_9)_2]$  aufgebrochen, in denen für jedes Anion noch sieben Rb-Cluster-Kontakte bestehen (Abbildung 2.4(e)). Beide Verbindungen wurden aus der ternären Phase  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  in flüssigem Ammoniak dargestellt.

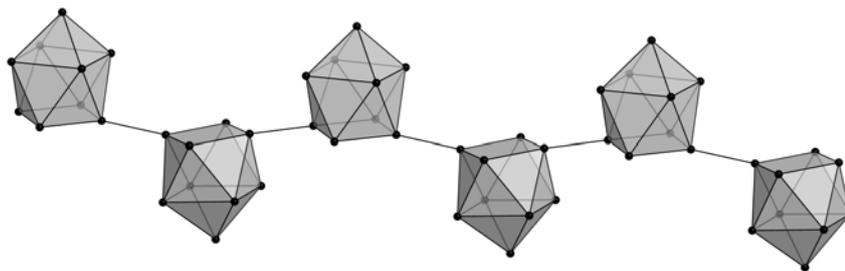
Die Oxidation der  $E_9$ -Cluster kann wie im  $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$  zu Polyanionenspezies mit größerer Gerüstatomanzahl führen oder zu kleineren Clustern wie  $[E_5]^{2-}$  ( $E = \text{Si-Pb}$ ). Werden anstelle der Gerüstbindungselektronen die nichtbindenden Elektronen oxidiert, so können Clusterradikale entstehen und zu Dimeren oder Polymerketten rekombinieren. Die  $E_9$ -Polyeder sind in den entstehenden Anionen miteinander durch kovalente *exo*-Bindungen verknüpft, was bisher nur für das Tetrelelement Germanium gefunden wurde. Die nichtbindenden Elektronen der  $E_9$ -Cluster besetzen Orbitale, deren Charakter durch das s-Valenzorbital des entsprechenden Elements dominiert wird. Diese Orbitale liegen für Zinn und vor allem für Blei bei tiefen Energien und sind daher für Oxidationsprozesse



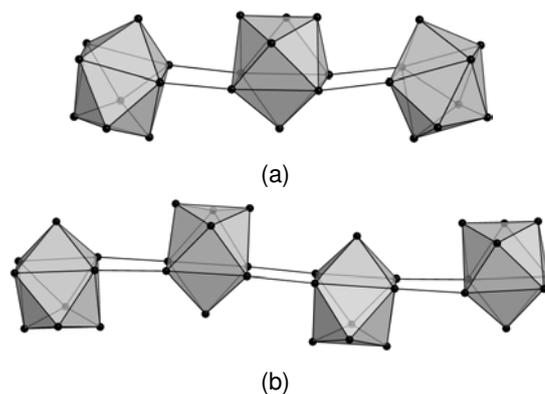
**Abbildung 2.5.** Beide Konformere der dimeren Anionen  $[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9]^{6-}$  der Verbindung  $\text{K}_6[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9](\text{dmf})_{12}$  mit den koordinierenden Kaliumionen.

se weniger leicht zugänglich als im Falle des Germaniums. Die Oxidation von  $\text{Sn}_9$ - und  $\text{Pb}_9$ -Clustern wird aus diesem Grund vorwiegend die Gerüstelektronen betreffen.

Im Falle der Germaniumcluster wurde eine Reihe von Verbindungen strukturell charakterisiert, in denen zwei  $\text{Ge}_9$ -Einheiten in ihrer *nido*-Form miteinander über eine *exo*-Bindung an einer Ecke der offenen Vierecksfläche verbunden sind. An das Clusterdimer sind jeweils mehrere Alkalikationen koordiniert. Die Anzahl der Gerüstelektronen wird in den beiden  $\text{Ge}_9$ -Käfigen der entstehenden  $[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9]^{6-}$ -Anionen nicht geändert, wenn sich mit der Ausbildung der *exo*-Bindung die Ladung des Clusters um eins verringert. Das substituierte Ge-Atom trägt zur *exo*-Bindung ein Elektron bei, so dass es das andere Elektron seines nichtbindenden Elektronenpaars der Clustergerüstbindung zur Verfügung stellen kann. Mit einer Clusterladung von  $3-$  enthält jeder  $\text{Ge}_9$ -Cluster in  $[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9]^{6-}$   $2 \times 8 + 3 + 3 = 22 = 2n + 4$  Gerüstelektronen und sollte nach den WADESchen Regeln als einfach überkapptes quadratisches Antiprisma vorliegen. In der Regel weichen ihre Strukturen von der  $C_{4v}$ -Symmetrie ab, da die Diagonale der offenen Vierecksfläche, die sich in Verlängerung der *exo*-Bindung befindet, kürzer ist als die andere (Abbildung 2.5(a)). Derartige Konformere kristallisierten in den Verbindungen  $A_4[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9](\text{en})_6$  ( $A = \text{K}^{[77]}, \text{Cs}^{[78]}$ ),  $\text{Cs}_3[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9](\text{en})_2$  und  $\text{Rb}_4[\text{Rb}(\text{Benzo}[18]\text{Krone-6})]_2[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9](\text{en})_x$ <sup>[63]</sup>, sowie ohne Alkalimetallkomplexbildner in  $A_6[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9](\text{dmf})_{12}$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{K/Cs}$ )<sup>[72]</sup> und in  $\text{Cs}_6[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9](\text{NH}_3)_4$ <sup>[56]</sup>. In der Verbindung  $\text{K}_6[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9](\text{dmf})_{12}$  wurde ein weiteres dimeres  $\text{Ge}_9$ -Konformer mit zwei spiegelsymmetrischen  $\text{Ge}_9$ -Einheiten gefunden, die  $C_{2v}$ -symmetrische dreifach überkappte trigonale Prismen mit zwei stark verlängerten Höhen bilden (Abbildung 2.5(b)).<sup>[72]</sup> Dadurch entsteht eine weiter geöffnete Clusterstruktur mit zwei über eine Ecke verknüpften viereckigen Flächen. Die *exo*-Bindung erfolgt über das



**Abbildung 2.6.** Ge<sub>9</sub>-Polymer  ${}^1_{\infty}[(\text{Ge}_9)^{2-}]$  aus Verbindung  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})\text{Ge}_9](\text{en})^{[79]}$ .



**Abbildung 2.7.** Oligomere der Ge<sub>9</sub>-Cluster. a)  $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$  aus  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_6^{6-}[(\text{Ge}_9)_3](\text{en})_3(\text{tol})^{[83]}$ , b)  $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$  aus  $(\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6}))_8[(\text{Ge}_9)_4](\text{en})_6^{[84]}$ .

apikale Germaniumatom, das zu beiden Vierecksflächen gehört und weist nahezu auf das Clusterzentrum.

Im Clusterpolymer  ${}^1_{\infty}[(\text{Ge}_9)^{2-}]$  sind formal zweifach negativ geladene Ge<sub>9</sub>-*nido*-Cluster über zwei diagonal gegenüberliegende Ge-Atome der offenen Vierecksfläche miteinander verknüpft (Abbildung 2.6). Die Cluster-*exo*-Bindungen sind in Verlängerung der Flächendiagonale orientiert, die ihrerseits gestaucht ist. Diese Polymere wurden gefunden in den Verbindungen  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_9(\text{en})^{[79]}$ ,  $\text{K}[\text{K}([\text{2.2}]\text{crypt})]\text{Ge}_9(\text{en})_3^{[80]}$  und  $[\text{Rb}([\text{2.1.1}]\text{crypt})]_2\text{Ge}_9(\text{en})^{[81]}$  und sind stets von Alkalimetallatomen koordiniert.

Durch die kontrollierte Oxidation von Ge<sub>9</sub>-Clustern wurden außerdem die beiden oligomeren Anionen  $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ <sup>[82, 83]</sup> und  $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ <sup>[84, 85]</sup> in fester Phase isoliert (Abbildung 2.7). In beiden Oligomeren haben die Ge<sub>9</sub>-Käfige die Form von verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prismen, die in Verlängerung ihrer Höhen über jeweils zwei *exo*-Bindungen miteinander verknüpft sind. Die *exo*-Bindungen sind länger als in den literaturbekannten Ge<sub>9</sub>-Dimeren (Durchschnitt: 2.477 Å) und im elementaren  $\alpha$ -Germanium (2.445 Å), da ihre Bindungsordnung kleiner als eins ist. Sie können nicht als 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen betrachtet werden, sondern als Teil

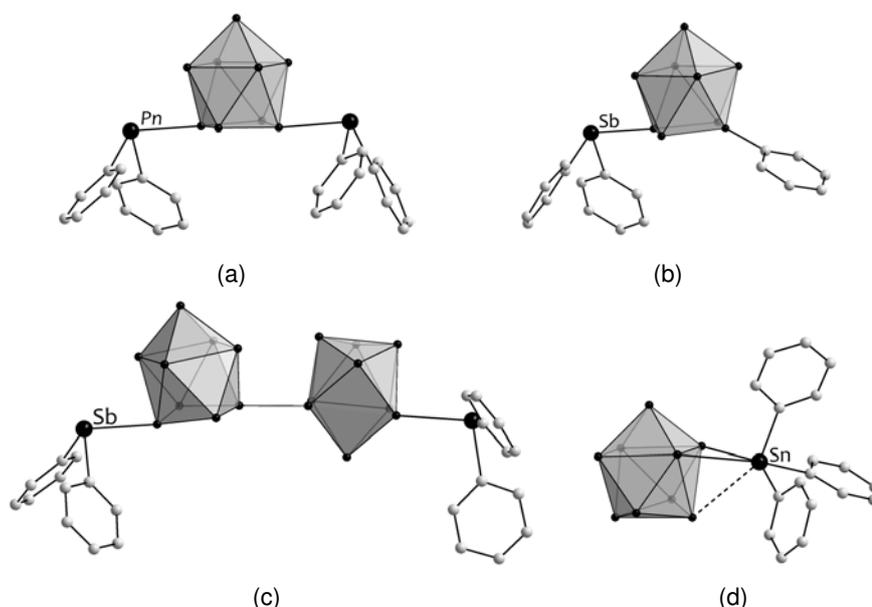
eines delokalisierten Elektronensystems, das jeweils das komplette Anion umfasst. Diese Bindungssituation spiegelt sich in der Gesamtladung von 6– bzw. 8– der Cluster wider und wurde durch quantenchemische Rechnungen bestätigt.<sup>[85]</sup> Durch die parallele Anordnung der *exo*-Bindungen kommt es an den verknüpfenden Ge-Atomen zu ungewöhnlichen Bindungswinkeln von nahezu 90°.

Die oligomeren und polymeren Ge<sub>9</sub>-Derivate wurden in späteren Untersuchungen erhalten, ohne dass den Reaktionslösungen Oxidationsmittel zugegeben wurden.<sup>[86]</sup>

### 2.3 Funktionalisierte ZINTL-Anionen der Tetrele

Die Entdeckung der dimerisierten und polymerisierten Ge<sub>9</sub>-Cluster verdeutlichte, dass Tetrelatom-ZINTL-Cluster trotz ihrer ungewöhnlichen Bindungssituation in der Lage sind, *exo*-Liganden zu binden. Zuvor war davon ausgegangen worden, dass sich diese hochgeladenen, stark reduzierten Spezies in Redox- und Substitutionsreaktionen zu den entsprechenden Elementen umsetzen würden. Inzwischen wurden zahlreiche Verbindungen isoliert, in denen Ge<sub>9</sub>- und Sn<sub>9</sub>-Cluster kovalente *exo*-Bindungen mit Hauptgruppenelementfragmenten eingehen. Funktionalisierte Pb<sub>9</sub>-Cluster sind bis jetzt nicht beschrieben. Die Ge<sub>9</sub>- oder Sn<sub>9</sub>-*nido*-Cluster tragen zumeist zwei Liganden, die sich an ihrer offenen Quadratfläche diagonal gegenüberstehen. In Analogie zu den für Germaniumcluster gefundenen Dimeren und Polymeren ist die zu den *exo*-Bindungen kollinear angeordnete Diagonale verkürzt und die Vierecksfläche rhomboedrisch verzerrt.

Die Oxidation einer Lösung von K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> in Ethylendiamin mit SbPh<sub>3</sub> oder BiPh<sub>3</sub> führte zu den isostrukturellen Verbindungen [K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Ph<sub>2</sub>Pn–Ge<sub>9</sub>–PnPh<sub>2</sub>](en) (Pn = Sb, Bi) in Abbildung 2.8(a).<sup>[87]</sup> Die Reaktion wird eingeleitet durch die reduktive Bildung von Ph<sub>2</sub>Pn<sup>–</sup>-Spezies, die anschließend an den oxidierten [Ge<sub>9</sub>]<sup>2–</sup>-Käfig binden. Die entsprechenden Umsetzungen mit PPh<sub>3</sub> oder AsPh<sub>3</sub> führten nicht zu funktionalisierten Clustern, weil die intermediär entstehenden Ph<sub>2</sub>Pn<sup>–</sup>-Anionen chemisch zu stabil sind und aufgrund ihrer enormen Basizität leicht durch das Lösemittel protoniert werden. Statt dessen wurden die oligomeren Anionen [Ge<sub>9</sub>=Ge<sub>9</sub>=Ge<sub>9</sub>]<sup>6–</sup><sup>[82]</sup> und [Ge<sub>9</sub>=Ge<sub>9</sub>=Ge<sub>9</sub>=Ge<sub>9</sub>]<sup>8–</sup><sup>[84]</sup> isoliert, die beweisen, dass während der Versuche [Ge<sub>9</sub>]<sup>2–</sup>-Spezies gebildet wurden. Aus Reaktionslösungen von K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> und SbPh<sub>3</sub> in Ethylendiamin wurden in geringeren Ausbeuten zudem die beiden Verbindungen [K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Ph–Ge<sub>9</sub>–SbPh<sub>2</sub>](tol) und [K([2.2.2]crypt)]<sub>4</sub>[Ph<sub>2</sub>Sb–Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>–SbPh<sub>2</sub>](en)<sub>2.5</sub> gewon-



**Abbildung 2.8.** Funktionalisierte  $\text{Ge}_9$ -Cluster mit Hauptgruppenelementliganden. a)  $[\text{Ph}_2\text{-Pn-Ge}_9\text{-PnPh}_2]^{2-}$  ( $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ )<sup>[87]</sup>, b)  $[\text{Ph}_2\text{Sb-Ge}_9\text{-Ph}]^{2-}$ <sup>[86]</sup>, c)  $[\text{Ph}_2\text{Sb-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-SbPh}_2]^{4-}$ <sup>[86]</sup>, d)  $[\text{Ge}_9\text{-SnPh}_3]^{3-}$ <sup>[88]</sup>.

nen (Abbildung 2.8(b) und 2.8(c)).<sup>[86]</sup> Die drei verschiedenen antimonfunktionalisierten  $\text{Ge}_9$ -Cluster bilden sich je nach Reaktionsbedingungen in unterschiedlichen Verhältnissen aus den Reaktionsansätzen neben  $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_2\text{Ge}_9$  mit stark fehlgeordneten und verzerrten  $\text{Ge}_9$ -Anionen. Aus dem gleichzeitigen Auftreten aller dieser Reaktionsprodukte schlossen UGRINOV et al. auf eine nukleophile Substitution als Mechanismus für die Bildung der funktionalisierten Cluster. Demzufolge gibt  $[\text{Ge}_9]^{4-}$  zunächst ein oder zwei Elektronen ab, um die  $\text{Sb-C}$ -Bindung des  $\text{SbPh}_3$  reaktiv zu spalten. Die entstehenden Anionen  $[\text{SbPh}_2]^-$  und  $[\text{Ph}]^-$  reagieren anschließend als Nukleophile mit dem LUMO des zweifach oder dem SOMO des einfach oxidierten  $\text{Ge}_9$ -Clusters.<sup>[86]</sup> UGRINOV et al. vermuten ferner, dass in einer Lösung von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  in Ethylendiamin neben Clustern mit den Ladungen  $4-$ ,  $3-$  und  $2-$  auch freie, durch Ethylendiamin solvatisierte Elektronen vorliegen.<sup>[86]</sup>

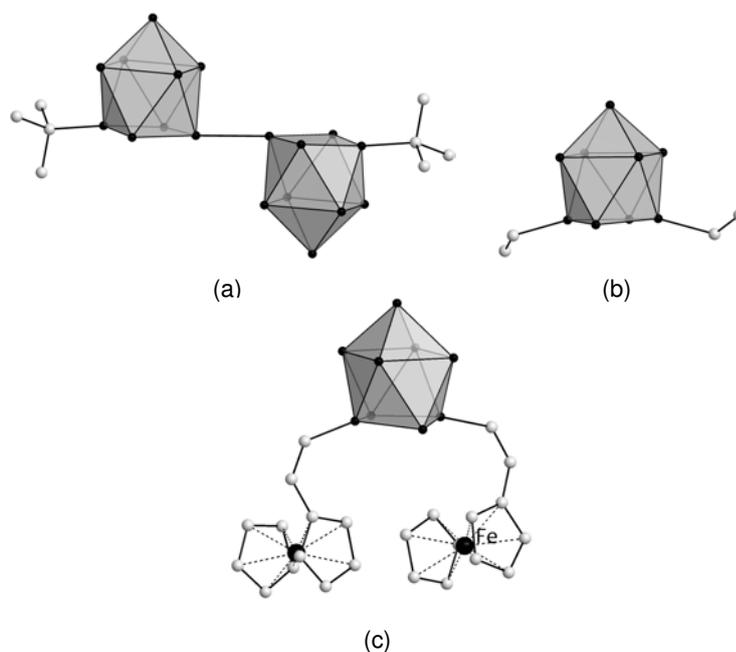
Der vorgeschlagene Mechanismus der Funktionalisierungsreaktionen wurde durch analoge Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen der Tetrele bestätigt. Aus der Reaktion von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  mit  $\text{SnPh}_4$  in Ethylendiamin wurde  $[\text{Ph}_3\text{Sn-Ge}_9\text{-SnPh}_3]^{2-}$  als  $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]$ -Salz isoliert.<sup>[88]</sup> Die reaktive Spezies  $[\text{SnPh}_3]^-$  wurde mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die analoge Reaktion mit  $\text{GePh}_4$  führte nicht zum gewünschten Produkt, was auf die stabileren  $\text{Ge-Ph}$ -Bindung zurückgeführt wurde.

Umsetzungen mit  $R_3ECl$  ( $E = \text{Ge}, \text{Sn}; R = \text{Me}, \text{Ph}$ ) und separat – durch Reaktion mit elementarem Kalium – erzeugten  $[R_3E]^-$ -Ionen erlaubten die Synthese von  $[R_3\text{Sn}-\text{Ge}_9-\text{Sn}R_3]^{2-}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{Ge}_9-\text{Ge}_9-\text{SnPh}_3]^{4-}$  bzw.  $[\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{Ge}_9-\text{GePh}_3]^{2-}$  und  $[\text{Ge}_9-\text{Sn}R_3]^{3-}$  (Abbildung 2.8(d)).<sup>[88]</sup> Als gemeinsames Zwischenprodukt dieser Reaktionen wurde ein einfach substituierter, radikalischer Cluster vorgeschlagen, der entweder als stabile Spezies kristallisieren, nach erneuter Elektronenabgabe mit weiteren Nucleophilen reagieren oder mit anderen Clusterradikalen dimerisieren kann.<sup>[37]</sup>

Die Entstehung phenylsubstituierter Cluster auf dem Wege einer nukleophilen Substitution ist fraglich, weil  $[\text{Ph}]^-$ -Ionen starke Basen sind und vermutlich augenblicklich Protonen vom Lösemittel Ethylendiamin abstrahieren würden. Für den Cluster  $[\text{Ph}-\text{Ge}_9-\text{SbPh}_2]^{2-}$  wurde daher ein radikalischer Mechanismus hergeleitet, bei dem  $[\text{Ph}\cdot]$  und  $[\text{SbPh}_2]^-$  durch Aufnahme eines einzelnen Elektrons aus  $\text{SbPh}_3$  hervorgehen.<sup>[86]</sup> Auf analogem Wege soll laut HULL et al. der Cluster  $[\text{tBu}-\text{Ge}_9-\text{Ge}_9-\text{tBu}]^{2-}$  (Abbildung 2.9(a)) aus  $\text{Ge}_9$ -Anionen und  $[\text{tBu}\cdot]$ -Radikalen entstehen, die durch reduktive Spaltung leicht aus  $\text{tBuCl}$  hervorgehen.<sup>[89]</sup>

Organische Reste wurden außerdem durch Vinylierungsreaktionen an ZINTL-Cluster gebunden (Abbildung 2.9(b)).<sup>[90,91]</sup> Dabei wird die Dreifachbindung eines Alkyls durch die Elektronen des Clusters und die Protonen des Lösemittels zur Doppelbindung hydriert. Eine Vielzahl verschiedener zweifach funktionalisierter  $\text{Ge}_9$ -Cluster wurde auf diese Weise hergestellt, deren Alkenylreste funktionelle Gruppen enthalten. Diese machen interessante Folgereaktionen, wie Polymerisationen oder Metallkomplexbildungen denkbar. Die Salze der vinylierten  $\text{Ge}_9$ -Anionen sind aufgrund ihrer geringeren Ladung und ihrer unpolaren Substituenten unter Zusatz von Tetraalkylammonium-Gegenionen in gängigen organischen Lösemitteln wie Tetrahydrofuran oder Toluol löslich, was das Spektrum ihrer Einsatzmöglichkeiten erheblich vergrößert.<sup>[90]</sup> Die geringere effektive Ladung pro Germaniumatom führt zu einer höheren Stabilität der funktionalisierten Cluster gegenüber Oxidationsmitteln. Inzwischen wurden mittels Vinylierung verschiedene organische Reste an  $\text{Ge}_9$ -Cluster gebunden, und es gelang die zweifache Funktionalisierung von  $[\text{Ge}_9]^{4-}$  mit dem metallorganischen Komplex  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH})$  (Abbildung 2.9(c)).<sup>[91]</sup>

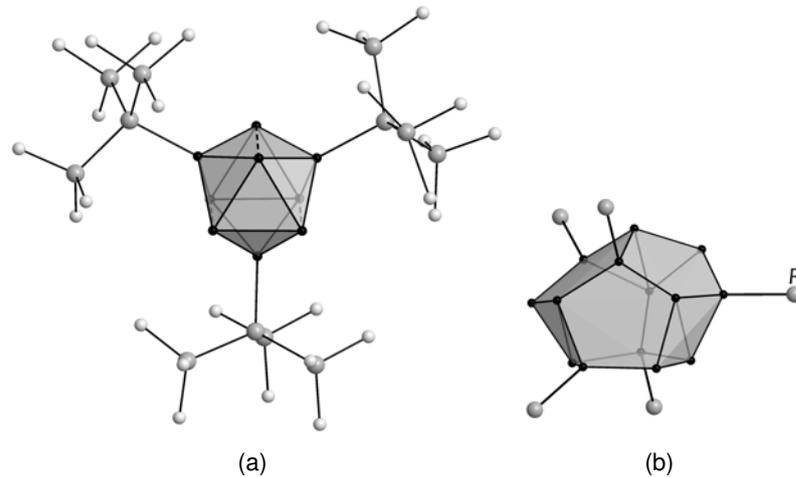
Der Mechanismus der Vinylierungsreaktion wurde in darauffolgenden Studien durch HULL et al. intensiv untersucht und schließlich als *anti*-Addition an eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung beschrieben.<sup>[92]</sup> Für terminale und interne Dreifachbindungen wurden ver-



**Abbildung 2.9.**  $\text{Ge}_9$ -Cluster mit Ge-C-*exo*-gebundenen Liganden. a)  $[\text{tBu-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-tBu}]^{4-}$ <sup>[89]</sup>, b)  $[\text{CH}_2=\text{CH-Ge}_9\text{-CH=CH}_2]^{2-}$ <sup>[90]</sup>, c)  $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}\text{-CH=CH-Ge}_9\text{-CH=CH-}\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}]^{2-}$ <sup>[91]</sup>.

schiedene Reaktionswege vorgeschlagen. Demnach überträgt der  $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Cluster als Nukleophil ein nichtbindendes Elektronenpaar in das  $\pi^*$ -Orbital einer terminalen Dreifachbindung, wodurch ein Alkenylion entsteht, das ein Proton des Lösemittels bindet. Interne Dreifachbindungen werden zunächst durch ein solvatisiertes Elektron reduziert, das ihr  $\pi^*$ -Orbital besetzt. Es entsteht ein relativ stabiles Alkenylradikal, dessen ungepaartes Elektron in das LUMO eines  $[\text{Ge}_9]^{2-}$ - bzw. das SOMO eines  $[\text{Ge}_9]^{3-}$ -Clusters übertragen wird. Anschließend abstrahiert das entstandene Alkenylion ein Proton eines Ethylendiaminmoleküls. Da sich der negativ geladene  $\text{Ge}_9$ -Cluster und das freie Elektronenpaar des Alkenylions abstoßen, werden stets *cis*-Produkte erhalten. HULL et al. schlussfolgerten, dass der Reaktionsmechanismus zur Bildung funktionalisierter Cluster von der Stabilität der entstehenden reaktiven Spezies und der Stärke der Nukleophile abhängt.<sup>[89]</sup> Sowohl nukleophile als auch radikalische Reaktionen sind am ZINTL-Cluster möglich.<sup>[92]</sup>

Dreifach funktionalisierte  $E_9$ -Cluster wurden ausgehend von gelösten  $[E_9]^{4-}$ -ZINTL-Ionen bisher nicht erhalten. Ihre Herstellung erfolgt neben einer Reihe weiterer sogenannter *metalloider* Cluster aus monomeren niedervalenten Precursoren. Metalloide Cluster enthalten neben ligandentragenden Metallatomen auch solche die ausschließ-



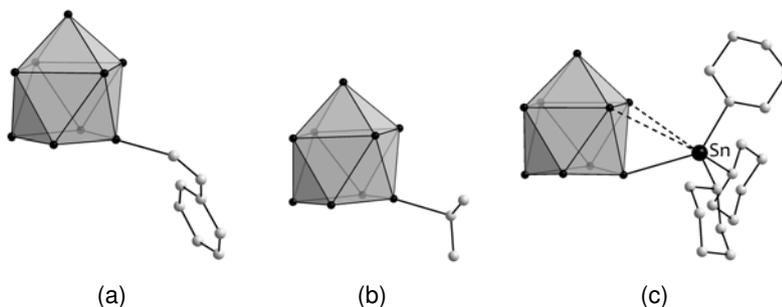
**Abbildung 2.10.** Funktionalisierter Germaniumcluster aus Ge(I)Br. Die Liganden sind zugunsten der Übersichtlichkeit nur teilweise gezeigt; die genaue Zusammensetzung der Cluster ist den Formeln zu entnehmen: a)  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^{3-}$ <sup>[93]</sup>, b)  $[\text{Ge}_{14}\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_5]^{3-}$ <sup>[94]</sup>

lich an Metall–Metall-Bindungen teilhaben.<sup>[95]</sup> In der Regel werden diese Atome als „nackt“ bezeichnet. SCHNEPF et al. erzeugen niedriggeladene Germaniumcluster mit unterschiedlichen Atomzahlen aus Germanium(I)bromid, das sie durch Reaktion des geschmolzenen Metalls mit HBr bei 1550 °C erhalten. Lösungen von Ge(I)Br in Toluol werden durch Kokondensation bei –196 °C und unter Zusatz Tripropylamin gewonnen.<sup>[96]</sup> Bei Temperaturen von –78 °C entstehen unter Anwesenheit von geeigneten Liganden – in der Regel Silylgruppen – Clusterstrukturen, in denen ligandentragende und nackte Ge-Atome gleichzeitig vorliegen. Unter anderem wurde das Clusteranion  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^{3-}$  erhalten und strukturell charakterisiert (Abbildung 2.10(a)).<sup>[93]</sup> Die elektronische Struktur des dreifach funktionalisierten Clusteranions leitet sich von  $[\text{Ge}_9]^{4-}$  ab mit  $2n+4 = 22$  delokalisierten Bindungselektronen. Die Germaniumatome bilden im Widerspruch zu den WADEschen Regeln keinen  $C_{4v}$ -symmetrischen *nido*-Cluster sondern in guter Näherung ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, dessen Höhe stark verlängert ist. Reaktionen von Ge(I)Br mit  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  und  $\text{Li}[2,6-(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3]$  führten zur Synthese der Clustermoleküle  $\text{Ge}_8\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6$  und  $\text{Ge}_8\{2,6-(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6$ . Die Germaniumatome besetzen hierin die Ecken eines Würfels, der im Falle des Amid-Liganden stark verzerrt ist. Die Umsetzung von Ge(I)Br mit dem Lithiumgermanyli  $\text{Li}[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]$  ermöglichte die Isolation des bisher größten ungefüllten, ligandenstabilisierten Tetrelatomclusters  $[\text{Ge}_{14}\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_5]^{3-}$ <sup>[94]</sup>, der eine  $D_{3h}$ -symmetrische Struktur aus kantenverknüpften, gleichseitigen Fünfecken und konvexen Vierecken aufweist (Abbildung 2.10(b)).

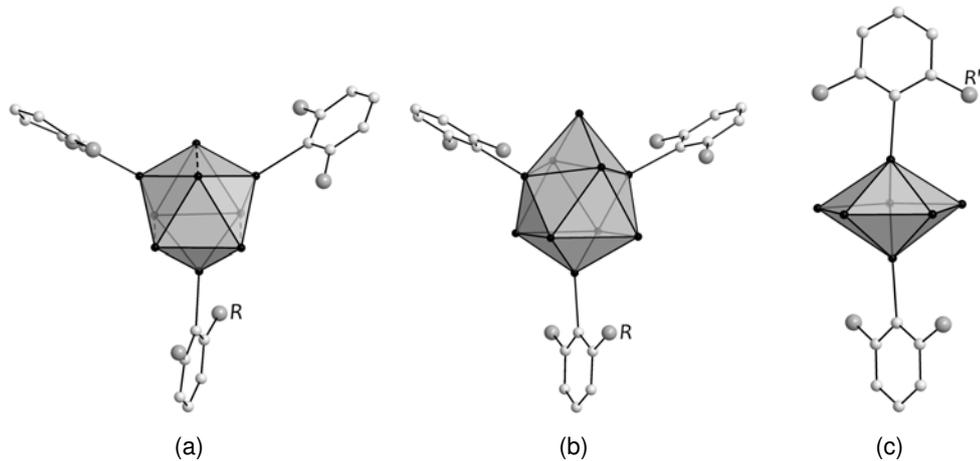
CHAPMAN et al. gelang die Funktionalisierung von  $\text{Sn}_9$ -Clustern sowohl mittels Alkylierungs- als auch mittels Vinylierungsreaktion. Im Falle der  $\text{Sn}_9$ -Cluster entstehen ausschließlich monosubstituierte Polyanionen, selbst wenn der Ligand im stöchiometrischen Überschuss zugegeben wird.<sup>[97,98]</sup> Die Umsetzung von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  mit  $^t\text{BuCl}$  in Ethylendiamin und in Anwesenheit von [2.2.2]crypt führte in einer radikalischen Reaktion zum Cluster  $[\text{Sn}_9 - ^t\text{Bu}]^{3-}$ .<sup>[97]</sup> Die Vinylierung des  $\text{Sn}_9$ -Anions mit  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  bzw.  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  ermöglichte die Isolierung von  $[\text{Sn}_9 - \text{CH}=\text{CH}_2]^{3-}$  und  $[\text{Sn}_9 - \text{CH}=\text{CHPh}]^{3-}$  (Abbildung 2.11(a)). Die Funktionalisierung der  $\text{Sn}_9$ -Cluster erfolgt analog zu den für  $\text{Ge}_9$ -Spezies beschriebenen Mechanismen.

Kürzlich wurden zwei weitere substituenten tragende  $\text{Sn}_9$ -Cluster hergestellt. Das Anion  $[\text{Sn}_9 - ^i\text{Pr}]^{3-}$  wurde äquivalent zu  $[\text{Sn}_9 - ^t\text{Bu}]^{3-}$  synthetisiert, und  $[\text{Sn}_9 - \text{SnCy}_3]^{3-}$  entstand bei der Reaktion von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  und  $\text{Cy}_3\text{SnCl}$  in Ethylendiamin mit [2.2.2]crypt (Abbildungen 2.11(b) und 2.11(c)).<sup>[98]</sup> Hervorzuheben ist die ungewöhnliche Konformation des Sn-substituierten Clusters, die ebenso in den Kristallstrukturen der einfach substituierten Polyanionen  $[\text{Ge}_9 - \text{SnR}_3]^{3-}$  ( $R = \text{Me}, \text{Ph}$ ) (Abbildung 2.8(d)) gefunden wurde. Hierin befinden sich die *exo*-Liganden nicht wie sonst in Verlängerung einer Diagonale der offenen Quadratfläche des *nido*-Clusters. Statt dessen sind die Sn-Substituenten oberhalb einer Kante angeordnet und in Richtung einer Dreiecksfläche gekippt, so dass Wechselwirkungen zu jeweils drei Sn-Atomen bestehen.

Cluster der allgemeinen Formel  $[\text{E}_9\text{R}_3]^{x-}$  entstehen für  $E = \text{Sn}$  nicht aus Lösungen von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  sondern aus Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{RSnX}$ , in denen das Gruppe 14 Element einwertig vorliegt. Während der reduktiven Abspaltung der Liganden werden die Zinnatome zu Polyedergerüsten gekoppelt.  $R$  ist in diesen Verbindungen ein großer, sperriger, organischer Substituent; typischer Weise ein Aryl-Rest.  $X$  ist meist ein



**Abbildung 2.11.**  $\text{Sn}_9$ -Cluster mit *exo*-gebundenen Liganden. a)  $[\text{Sn}_9 - \text{CH}=\text{CHPh}]^{3-}$ <sup>[97]</sup>, b)  $[\text{Sn}_9 - ^i\text{Pr}]^{3-}$ <sup>[98]</sup>, c)  $[\text{Sn}_9 - \text{SnCy}_3]^{3-}$ <sup>[98]</sup>.



**Abbildung 2.12.**  $\text{Sn}_9$ -Cluster aus niedervalenten Organozinnverbindungen. Die Liganden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur zu Teilen abgebildet; die genaue Zusammensetzung ist den Formeln zu entnehmen: a)  $\text{Sn}_9\{2,6-(2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3$ <sup>[99]</sup>, b)  $[\text{Sn}_{10}\{2,6-(2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3]^+$ <sup>[99]</sup>, c)  $\text{Sn}_7\{2,6-(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ <sup>[100]</sup>.

Halogenid- seltener ein Hydridion.

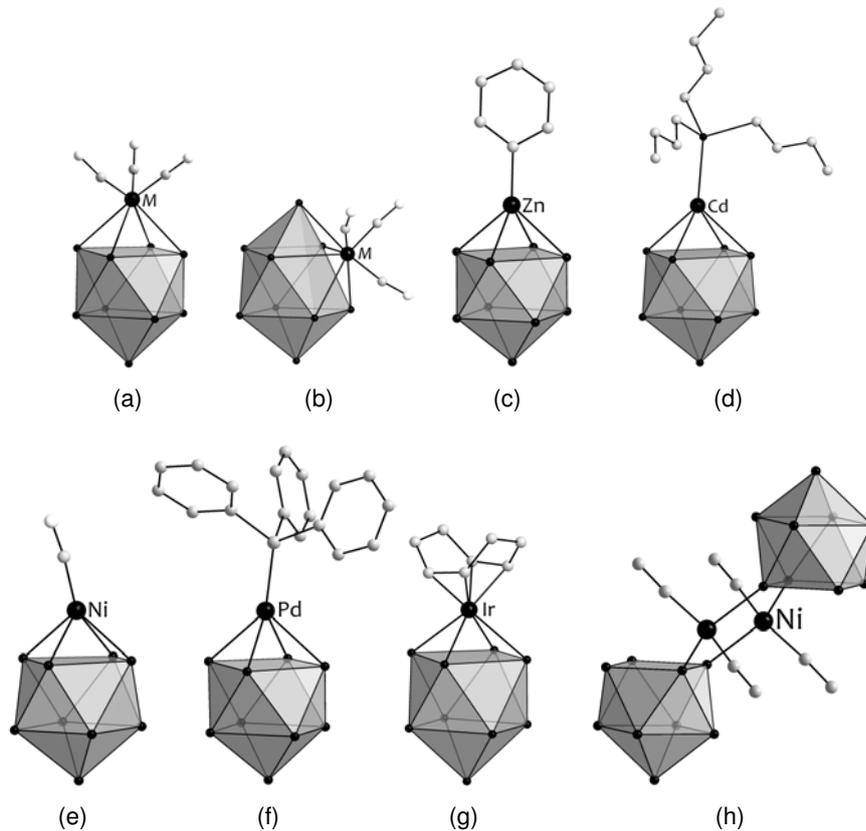
Auf diesem Weg wurden der paramagnetische Cluster  $\text{Sn}_9\text{Ar}_3$ , das diamagnetische Kation  $[\text{Sn}_{10}\text{Ar}_3]^+$  ( $\text{Ar} = 2,6-(2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ )<sup>[99]</sup> und  $\text{Sn}_7\text{Ar}'_2$  ( $\text{Ar}' = 2,6-(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ )<sup>[100]</sup> synthetisiert (Abbildung 2.12), deren Gerüstbindungen delokalisiert sind. Die Verbindung  $\text{Sn}_8\text{Ar}''_4$  ( $\text{Ar}'' = 2,6-(2,4,6\text{-}\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) mit Sn-Atomen auf den Ecken eines verzerrten rhomboedrischen Prismas ging ebenfalls aus solchen Versuchen hervor.<sup>[101]</sup> Im neutralen Molekül  $\text{Sn}_9\text{Ar}_3$  besetzen die Sn-Atome die Ecken eines dreifach überkappten trigonalen Prismas, das entlang seiner Höhe stark gestreckt ist.  $\text{Sn}_9\text{Ar}_3$  verfügt über 21 Gerüstbindungselektronen, ist isovalenzelektronisch zu  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  und nicht mit Hilfe der WADESchen Regeln zu beschreiben. Während die Sn–Sn-Bindungen zu den Kappenatomen und innerhalb der Prismabasisflächen im erwarteten Bereich liegen, sind die Sn–Sn-Kontakte entlang der Prismahöhe um etwa 37 % länger als in anderen literaturbekannten  $\text{Sn}_9$ -Clustern mit ähnlicher Gerüstsymmetrie. Die gleiche Atomanordnung wurde für  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$  mit 22 Gerüstelektronen gefunden. DFT-Rechnungen an der Modellverbindung  $\text{Sn}_9\text{Me}_3$  ergeben eine um 27 % gestreckte Prismahöhe.<sup>[99]</sup> Der Effekt wird mit der Besetzung des antibindenden LUMO des  $D_{3h}$ -symmetrischen  $[\text{Sn}_9]^{2-}$ -Ions und dem sterischen Anspruch der Liganden begründet. Das Kation  $[\text{Sn}_{10}\text{Ar}_3]^+$  leitet sich vom bisher nicht in fester Phase isolierten  $[\text{Sn}_{10}]^{2-}$  ab. Wie in den einfach und zweifach funktionalisierten Clustern reduziert sich die Clusterladung mit jedem zusätzlichen Substituenten um eins. Drei Liganden führen

dann zu einer positiven Ladung am Cluster.  $[\text{Sn}_{10}\text{Ar}_3]^+$  verfügt über  $2n+2 = 22$  Gerüstelektronen und bildet den WADESchen Regeln entsprechend einen *closo*-Cluster. Das zweifach überkappte quadratische Antiprisma ist stark verzerrt, so dass sich das Kappenatom mit *exo*-Bindung deutlich näher am Clusterzentrum befindet als die nackte Sn-Kappe, deren benachbarte Quadratlfläche von der Planarität erheblich abweicht ( $\delta = 156.24(4)^\circ$ ). Im Cluster  $\text{Sn}_7\text{Ar}'_2$  bilden sieben Zinnatome eine pentagonale Bipyramide, deren Spitzen Liganden tragen. Der *closo*-Cluster verfügt über  $2 \times 5 + 3 \times 2 = 16 = 2n+2$  Gerüstbindungselektronen und erfüllt die Regeln von WADE.<sup>[100]</sup> Das analoge unfunktionalisierte  $[\text{Sn}_7]^{2-}$  wurde bisher nicht gefunden.

## 2.4 $[E_9]^{x-}$ -Ionen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen

Metallorganische Verbindungen der Hauptgruppenelemente reagieren mit ZINTL-Anionen der Tetrele unter Ausbildung von kovalenten *exo*-Bindungen. Im Gegensatz dazu findet bei Umsetzungen von  $E_9$ -Clustern ( $E = \text{Si}-\text{Pb}$ ) mit Übergangsmetallkomplexen ein Ligandenaustausch statt. In den entstehenden Komplexen liegen in der Regel  $[E_9]^{4-}$ -*nido*-Cluster mit  $2n+2 = 22$  Gerüstelektronen vor, deren offene Quadratlfläche von einem Heteroatom überkappt wird – Ausnahmen sind die beiden 21-Elektronen-Cluster in  $[\text{Ni}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{CO})]^{3-}$ <sup>[102]</sup> und  $[\text{Pd}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PPh}_3)]^{3-}$ <sup>[103]</sup>. Die  $E_9$ -Anionen füllen in einer  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen die Orbitale des Übergangsmetalls mit sechs Elektronen auf und können als isolobal zum Cyclopentadienyl-Anion oder anderen aromatischen 6-Elektronen-Donoren betrachtet werden.<sup>[37, 73]</sup> Es bietet sich aus diesem Grund eine ganze Reihe von Übergangsmetallfragmenten an, die als Kappenatom eines  $E_9$ -*nido*-Clusters geeignet erscheinen; all diejenigen, die ein Defizit von sechs Elektronen durch Ausbildung eines  $\eta^5$ -Komplexes mit einem Cyclopentadienyl-Anion auszugleichen vermögen. Dennoch ist bisher nur eine begrenzte Anzahl von Übergangsmetall- $E_9$ -Komplexen strukturell charakterisiert worden, was einerseits an der Redox-Instabilität der ZINTL-Ionen liegt, die ausschließlich den Einsatz von Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen erlaubt. Andererseits existieren für die Käfigionen oftmals alternative Reaktionswege.

Das Übergangsmetallfragment steuert keine Elektronen zur Clustergerüstbindung bei, ist aber Teil des Clusterkäfigs. Es entsteht ein zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma; ein *closo*-Cluster mit zehn Ecken. Diese Clusterform ist nach den WADESchen



**Abbildung 2.13.** Übergangsmetallkomplexe der ZINTL-Ionen. a)  $[M(\eta^4-E_9)(CO)_3]^{4-}$  ( $E = \text{Sn, Pb}; M = \text{Cr, Mo, W}$ )<sup>[13, 104–107]</sup>, b)  $[M(\eta^5-E_9)(CO)_3]^{4-}$  ( $E = \text{Sn}: M = \text{W}; E = \text{Pb}: M = \text{Mo}$ )<sup>[106, 107]</sup>, c)  $[\text{Zn}(\eta^4-E_9)(\text{Ph})]^{3-}$  ( $E = \text{Si–Pb}$ )<sup>[73]</sup>, d)  $[\text{Cd}(\eta^4-\text{Sn}_9)(\text{Sn}^n\text{Bu}_3)]^{3-}$ <sup>[108]</sup>, e)  $[\text{Ni}(\eta^4-\text{Ge}_9)(\text{CO})]^{3-}$ <sup>[102]</sup>, f)  $[\text{Pd}(\eta^4-\text{Ge}_9)(\text{PPh}_3)]^{3-}$ <sup>[103]</sup>, g)  $[\text{Ir}(\eta^4-E_9)(\text{cod})]^{3-}$  ( $E = \text{Sn}$ <sup>[109]</sup>,  $\text{Pb}$ <sup>[110]</sup>), h)  $[[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu-\text{Si}_9)_2]^{8-}$ <sup>[111]</sup>.

Regeln zu erwarten, da sich die Anzahl der Clusterecken gegenüber dem unsubstituierten  $[E_9]^{4-}$ -*nido*-Cluster um eins erhöht, während die Anzahl der Gerüstbindungselektronen identisch bleibt.

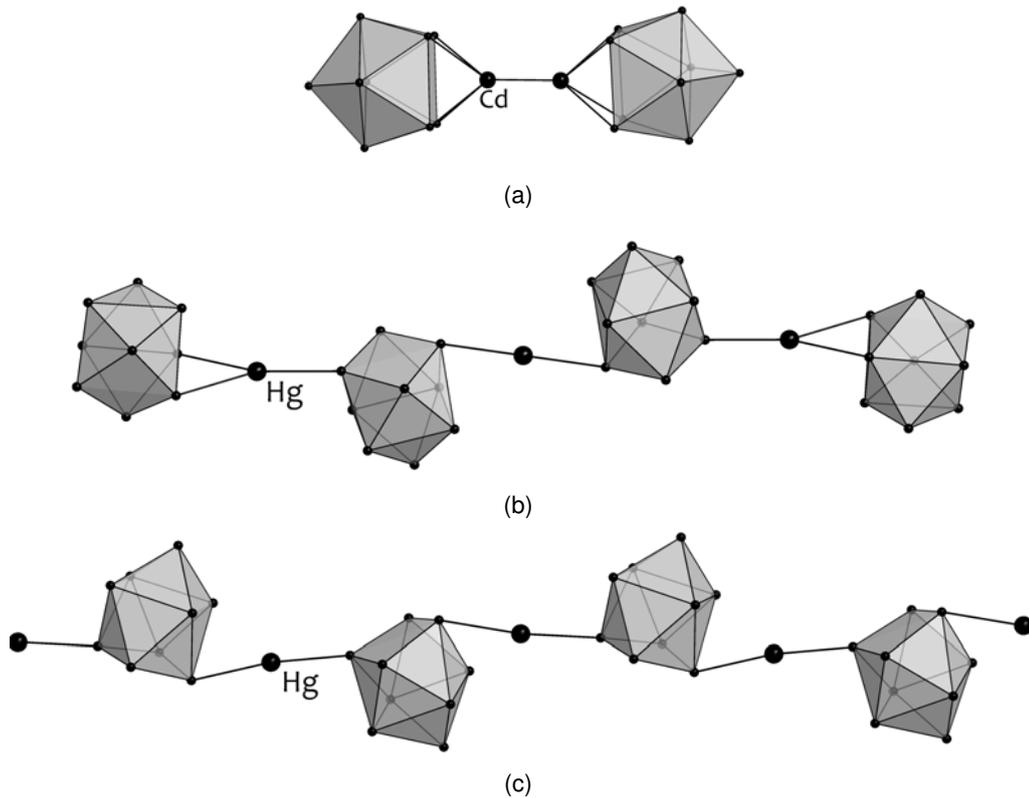
Der erste Komplex eines  $E_9$ -Clusters mit einem Übergangsmetall wurde 1988 von EICHORN et al. vorgestellt. Die Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{mes})$  mit  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  führte in Ethylendiamin und in der Gegenwart von  $[\text{2.2.2}]\text{crypt}$  zu der Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4[\text{Cr}(\eta^4-\text{Sn}_9)(\text{CO})_3]$ .<sup>[104]</sup> In der Folgezeit wurden in analogen Umsetzungen alle Cluster der Gruppe 6-Serie  $[M(\eta^4-E_9)(\text{CO})_3]^{4-}$  ( $E = \text{Sn, Pb}; M = \text{Cr, Mo, W}$ ) synthetisiert (Abbildung 2.13(a)).<sup>[13, 105–107]</sup> In diesen Clustern koordiniert der  $E_9$ -Käfig in  $\eta^4$ -Koordination an das Metall. Mit den Anionen  $[\text{W}(\eta^5-\text{Sn}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ <sup>[106]</sup> und  $[\text{Mo}(\eta^5-\text{Pb}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ <sup>[107]</sup> wurde ein weiteres Konformer gefunden, in dem das Heteroatom anstelle einer apikalen Position eine Ecke einer der überkappten Quadratflächen besetzt (Abbildung 2.13(b)). Während in den Clustern  $[M(\eta^4-E_9)(\text{CO})_3]^{4-}$  die  $M-E$ -Kontakte nur über einen sehr kleinen

Bereich variieren, passt sich das jeweilige Heteroatom in den  $\eta^5$ -Komplexen dem Koordinationsumfeld an. Es bildet zwei lange Bindungen zu den  $E$ -Nachbaratomen in der Quadratfläche aus und zwei kürzere zum  $E$ -Kappenatom.

Inzwischen wurden weitere zu  $M(\text{CO})_3$ -Fragmenten isolobale metallorganische Gruppen an  $E_9$ -Cluster koordiniert. Die Anionen  $[\text{Zn}(\eta^4\text{-}E_9)(\text{Ph})]^{3-}$  existieren für  $E = \text{Si}$  bis  $\text{Pb}$  und wurden als  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Salze aus Reaktionen von  $\text{ZnPh}_2$  mit  $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$  in flüssigem Ammoniak bzw. mit  $\text{K}_4E_9$  ( $E = \text{Ge} - \text{Pb}$ ) in Ethylendiamin erhalten (Abbildung 2.13(c)).<sup>[73]</sup>  $[\text{Zn}(\eta^4\text{-Si}_9)(\text{Ph})]^{3-}$  ist bisher der einzige überkappte  $\text{Si}_9$ -Cluster, der strukturell charakterisiert wurde. Mit  $\text{ZnR}_2$  ( $R = \text{Mes}, {}^i\text{Pr}$ ) konnten für  $E = \text{Ge}$  bis  $\text{Pb}$  entsprechende Derivate dargestellt werden.<sup>[108]</sup> Umsetzungen mit der isovalenzelektronischen Verbindung des schwereren Zinkhomologen  $\text{CdPh}_2$  führten in Ethylendiamin mit  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  und  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  zu den analogen Clustern  $[\text{Cd}(\eta^4\text{-}E_9)(\text{Ph})]^{3-}$ , an denen durch Einsatz von  ${}^n\text{BuSnH}$  der Ligand am  $\text{Cd}$ -Atom ausgetauscht werden konnte.<sup>[112]</sup> Der Cluster  $[\text{Cd}(\eta^4\text{-Sn}_9)(\text{Sn}{}^n\text{Bu}_3)]^{3-}$  kristallisierte als  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Salz (Abbildung 2.13(d));  $[\text{Cd}(\eta^4\text{-Pb}_9)(\text{Sn}{}^n\text{Bu}_3)]^{3-}$  wurde in Ethylendiaminlösung mittels  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.<sup>[108]</sup> Der Mechanismus des Ligandenaustauschs wurde nicht zweifelsfrei aufgeklärt, sowohl ein radikalischer als auch ein konzertierter Prozess wurden vorgeschlagen.

Der Austausch des Phenylrings des  $\text{Cd}$ -Eduktes gegen einen Mesitylrest führte zur Entdeckung des dimeren, ligandenfreien Clusters  $[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cd} - \text{Cd}(\eta^4\text{-Pb}_9)]^{6-}$  bei der Reaktion von  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  mit  $\text{CdMes}_2$  in Ethylendiamin und unter Anwesenheit von  $[2.2.2]\text{crypt}$  als Kationenkomplexbildner (Abbildung 2.14(a)).<sup>[113]</sup> Bei der Reaktion wird der Mesitylrest vom Übergangsmetall vermutlich homolytisch abgespaltet, und zwei  $[\text{Cd}(\eta^4\text{-Pb}_9)]^{3-}$ -Radikale dimerisieren unter Ausbildung einer  $\text{Cd} - \text{Cd}$ -Einfachbindung, deren Stabilität auf die elektronischen Eigenschaften der  $\text{Pb}_9$ -Cluster zurückgeführt wurde.

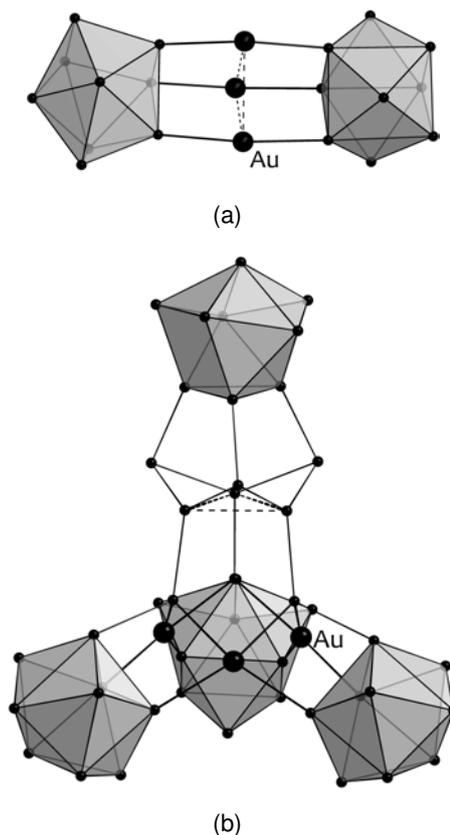
Analoge Umsetzungen wurden mit  $\text{HgPh}_2$  durchgeführt und resultierten in einem vollkommen anderen Ergebnis. Aufgrund des stärkeren Hauptgruppenelementcharakters des Elements  $\text{Hg}$  wurde kein  $\eta^4$ -Komplex gebildet, sondern es entstand mit  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  ein lineares  $\text{Ge}_9$ -Tetramer, dessen Clustereinheiten kovalent über  $\text{Hg}$ -Atome verknüpft sind (Abbildung 2.14(b)).<sup>[114]</sup> Die organischen Liganden wurden während der Reaktion abgegeben, so dass ein ligandenfreier Cluster entstehen konnte. Dieses Tetramer kann als Strukturausschnitt des bereits 2002 von NIENHAUS et al. beschriebenen linearen Polymers  ${}^1_\infty[(\text{Hg} - \text{Ge}_9)^{2-}]$  betrachtet werden. Das Clusterpolymer wurde zuerst durch Um-



**Abbildung 2.14.** Ligandenfreie ZINTL-Cluster der schweren Elemente der 12. Gruppe. a)  $[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cd}-\text{Cd}(\eta^4\text{-Pb}_9)]^{6-}$ <sup>[113]</sup>, b)  $[\text{Hg}_3(\text{Ge}_9)_4]^{10-}$ <sup>[114]</sup>, c)  ${}^\infty_1[(\text{Hg}-\text{Ge}_9)^{2-}]$  aus der Verbindung  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Hg}-\text{Ge}_9](\text{en})_2$ <sup>[12]</sup>.

setzung von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  mit elementarem Quecksilber in Ethylendiamin und in der Gegenwart von  $[2.2.2]\text{crypt}$  synthetisiert (Abbildung 2.14(c))<sup>[12]</sup> und später in ähnlicher Konformation aus N,N-Dimethylformamid als  $[\text{K}([2.2]\text{crypt})]$ -Salz kristallisiert<sup>[117]</sup>. Die mittleren Cluster des Tetramers bilden wie die  $\text{Ge}_9$ -Käfige der Polymere einfach überkappte quadratische Antiprismen, deren Grundflächen rhomboedrisch verzerrt sind. Die Hg-Atome binden an zwei gegenüberliegende Ecken der offenen Vierecksfläche, sind allerdings nicht in Verlängerung der Flächendiagonale angeordnet, sondern in Richtung einer Kante verschoben.<sup>[12, 117]</sup> Diese Anordnung findet sich bei den endständigen  $\text{Ge}_9$ -Clustern des Tetramers verstärkt wieder, wo die Hg-Atome jeweils eine Bindung überkappen und zwei nahezu äquivalente Hg-Ge-Kontakte ausbilden. Diese  $\text{Ge}_9$ -Käfige haben die Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas und binden zum Quecksilber über eine Kante einer Prismabasis. Zwei Prismahöhen sind jeweils verlängert und die äußeren Cluster in Richtung  $C_{2v}$ -Symmetrie verzerrt.<sup>[114]</sup>

Eine ähnliche lineare Clusterverknüpfung zeigt sich in  $[(\text{Ge}_9)\text{Au}_3(\text{Ge}_9)]^{5-}$ , das in Form



**Abbildung 2.15.** Au-Ge<sub>9</sub>-Cluster. a)  $[(Ge_9)Au_3(Ge_9)]^{5-}$ <sup>[115]</sup>, b)  $[Au_3Ge_{45}]^{9-}$ <sup>[116]</sup>.

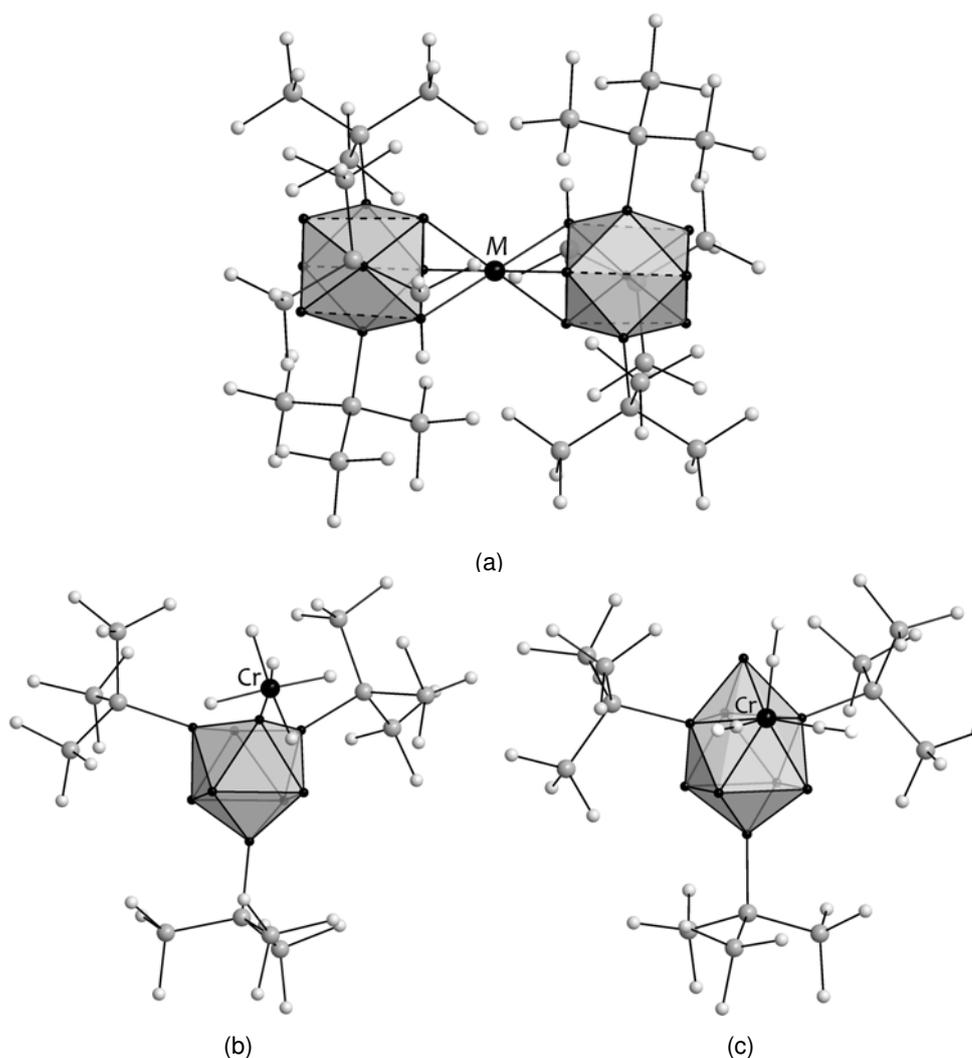
seines  $[K([2.2.2]crypt)]$ -Salzes isoliert wurde.<sup>[115]</sup> Das zu Quecksilber benachbarte Gruppe 11-Element Gold bildet ebenfalls keinen  $\eta^4$ -Cluster-Komplex, obwohl der Cluster  $[(Ge_9)Au_3(Ge_9)]^{5-}$  durch die Umsetzung von  $K_4Ge_9$  mit der Verbindung  $Au(I)Cl(PPh_3)$  dargestellt wurde, die das zu  $[M(CO)_3]$  isolobale Fragment  $[Au(I)(PPh_3)]^+$  enthält. Wieder werden im Falle dieses schweren Übergangsmetalls alle Liganden abgegeben und es entsteht aufgrund aurophiler Wechselwirkungen<sup>[118]</sup> ein gleichseitiges  $Au_3$ -Dreieck, das in *face-to-face*-Koordination zu jeweils einer Dreiecksfläche der beiden  $Ge_9$ -Deltaeder bindet. Jedes Gold-Atom ist näherungsweise linear von zwei Ge-Atomen umgeben. Die gleiche Reaktion führt in verdünnterer Ethylendiaminlösung zum größten bisher gefundenen Zintl-Clusteranion  $[Au_3Ge_{45}]^{9-}$ , in dem vier  $Ge_9$ -Käfige mit delokalisierten Clustergerüstbindungen über neun weitere Ge-Atome und drei Au-Atome kovalent miteinander verknüpft sind.<sup>[116]</sup> Die Vielseitigkeit von Ge-Ge-Bindungen wird in  $[Au_3Ge_{45}]^{9-}$  eindrucksvoll verdeutlicht. Neben delokalisierten Bindungen werden kovalente Bindungen gebildet, und es entsteht ein Dreieck aus fünfbindigen Ge-Atomen, die miteinander über eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung verknüpft sind. Das kova-

lente Bindungsgerüst enthält zudem planare Fünfringe, wie sie gewöhnlich in Clathrat-Strukturen der Alkali- und Erdalkalimetallgermanide vorkommen.<sup>[119]</sup>

Im Gegensatz zu den schweren Elementen der Gruppen 11 und 12 wurden für das Gruppe 9-Element Iridium kürzlich zwei  $E_9$ -Komplexe gefunden. In den Anionen  $[\text{Ir}(\eta^4\text{-}E_9)(\text{cod})]^{3-}$  überkappt ein  $[\text{Ir}(\text{cod})]^+$ -Fragment die offene Quadratfläche des  $E_9$ -*nido*-Clusters (Abbildung 2.13(g)). Die Cluster wurden für  $E = \text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  aus Ethylendiamin durch die Umsetzung von  $\text{K}_4E_9$  mit  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  in Gegenwart von [2.2.2]crypt isoliert.<sup>[109, 110]</sup>

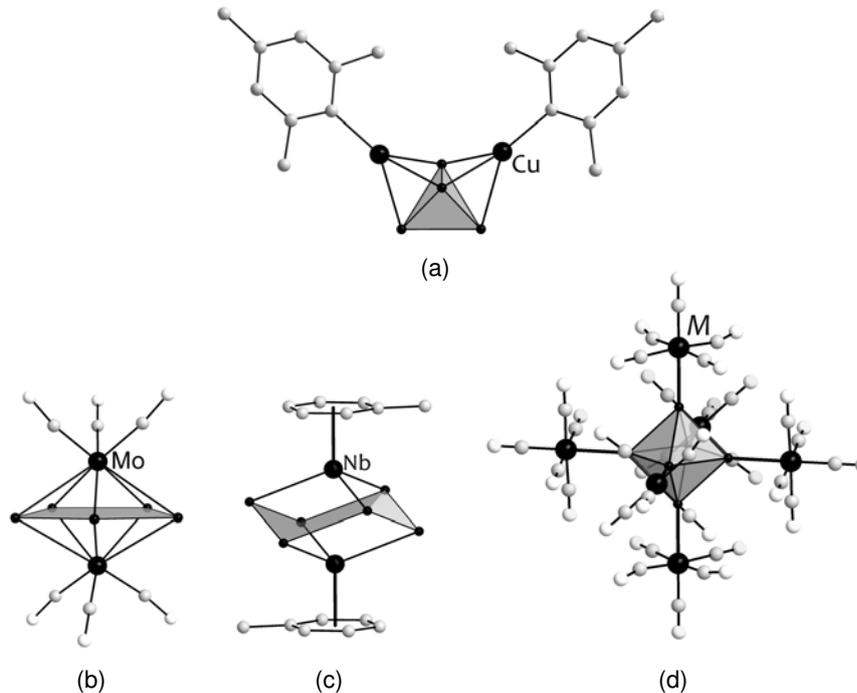
Komplexverbindungen der Elemente der Gruppe 10 wurden bereits 1983 durch RUDOLPH et al. mit  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  und  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  in Ethylendiamin zur Reaktion gebracht. In Lösungen mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  wurden Farbumschläge beobachtet und mittels  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie Verbindungen der vermeintlichen Zusammensetzung  $[M(\eta^4\text{-}E_9)(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) detektiert, in denen dem Übergangsmetall eine clusterüberkappende Position zugeschrieben wird (siehe Kapitel 2.6).<sup>[120, 121]</sup> Dennoch wurden diese Verbindungen nicht in kristalliner Form erhalten. Der Cluster  $[\text{Ni}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{CO})]^{3-}$  wurde 2006 von GOICOECHEA et al. aus der Reaktion von  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$  mit  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  in Ethylendiamin isoliert und strukturell charakterisiert (Abbildung 2.13(e)).<sup>[102]</sup> Inzwischen wurde außerdem der isovalenzelektronische Cluster  $[\text{Pd}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PPh}_3)]^{3-}$  vorgestellt, der in Ethylendiamin aus  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  entstanden ist (Abbildung 2.13(f)).<sup>[103]</sup> Es sind die einzigen übergangsmetallüberkappenden  $E_9$ -Cluster mit ungerader Elektronenzahl. Die Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$  mit der ternären Phase  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  in flüssigem Ammoniak ermöglichte kürzlich die Charakterisierung des dimeren Clusters  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$  (Abbildung 2.13(h)).<sup>[111]</sup> Darin koordinieren jeweils zwei benachbarte Si-Atome der offenen Quadratfläche der *nido*- $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Cluster an zwei Nickelatome; jedes Ni-Atom ist an zwei Si-Atome von zwei verschiedenen  $\text{Si}_9$ -Einheiten gebunden. Es entsteht ein planarer Sechsring mit zwei  $\text{Ni}^0(\text{CO})_2$ -Fragmenten in *para*-Position.

Mit dem dreifach substituierten  $E_9$ -Cluster  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ , der von der Arbeitsgruppe um SCHNEPF in Toluol aus  $\text{Ge}(\text{I})\text{Br}$  erhalten wurde (Abbildung 2.10(a)), wurden in den vergangenen drei Jahren die ersten Übergangsmetallkomplexe funktionalisierter  $E_9$ -Cluster synthetisiert.<sup>[93]</sup> Es stellte sich heraus, dass trotz der sterischen Abschirmung durch drei große Liganden, ein Metallatom der Gruppe 11 an die Prismabasisfläche des  $\text{Ge}_9$ -Käfigs koordinieren kann. Umsetzungen von  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]^-$  mit den



**Abbildung 2.16.** Übergangsmetallkomplexe des Clusters  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ . a)  $[M(\eta^3\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)_2]^-$  ( $M = \text{Au}^{[122]}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}^{[123]}$ ), b)  $[\text{Cr}(\eta^1\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)(\text{CO})_5]^-$ <sup>[124]</sup>, c)  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)(\text{CO})_3]^-$ <sup>[124]</sup>.

Verbindungen  $\text{Au}(\text{I})\text{Cl}(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  und  $\text{Cu}[\text{Al}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_4]$  ermöglichten die strukturelle Charakterisierung von  $[M(\eta^3\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)_2]^-$  mit  $M = \text{Au}$ ,  $\text{Ag}$  und  $\text{Cu}$  in drei isotypen  $[\text{Li}(\text{thf})_6]^+$ -Salzen (Abbildung 2.16(a)).<sup>[122, 123]</sup> Für  $M = \text{Au}$  bildet sich trotz identischem Gold(I)Edukt nicht das für  $[(\text{Ge}_9)\text{Au}_3(\text{Ge}_9)]^{5-}$  gefundene  $\text{Au}_3$ -Dreieck, sondern ein Goldatom ist von sechs Germaniumatomen im Koordinationspolyeder eines verzerrten trigonalen Antiprismas umgeben. Bei der Reaktion von  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$  mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{coe})$  wurde der Cluster  $[\text{Cr}(\eta^1\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)(\text{CO})_5]^-$  entdeckt, in dem der  $\text{Ge}_9$ -Käfig eine zwei Elektronen- $\sigma$ -Donorbindung zum Übergangsmetall ausbildet (Abbildung 2.16(b)).<sup>[124]</sup> Ein solche  $\eta^1$ -Koordination wurde vorher für  $E_9$ -Polyeder nicht gefunden. Unter Verwendung der Verbindung  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  mit drei labilen Aceto-



**Abbildung 2.17.** Kleinere ligandenstabilisierte  $[E_x]^{n-}$ -Ionen. a)  $[\text{Si}_4(\text{Cu-Mes})_2]^{4-}$ <sup>[125]</sup> b)  $[\text{Pb}_5\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]^{4-}$ <sup>[126]</sup>, c)  $[\text{Sn}_6\{\text{Nb}(\eta^6\text{-tol})\}_2]^{2-}$ <sup>[127]</sup>, d)  $[\{ME(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$  ( $E = \text{Ge}, \text{Sn}; M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[128]</sup>.

nitrilliganden gelang die Synthese des Clusters  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3)(\text{CO})_3]^-$  (Abbildung 2.16(c)).<sup>[124]</sup> Darin bildet sich ein verzerrtes, zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma, in dem eine Ecke einer Quadratfläche vom Cr-Atom besetzt ist; analog zu  $[\text{W}(\eta^5\text{-Sn}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ <sup>[106]</sup> und  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-Pb}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ <sup>[107]</sup>. Der *closo*-Cluster erfüllt die WAD-ESchen Regeln ( $2n+2 = 22$  Gerüstelektronen) und besitzt eine ähnliche Struktur wie  $[\text{Sn}_{10}\text{Ar}_3]^+$  (Abbildung 2.12(b))<sup>[99]</sup>.

Über kleinere Struktureinheiten mit weniger als neun Tetrelatomen, die an Übergangsmetalle binden, wird in der Fachliteratur selten berichtet. Prominente Beispiele sind in Abbildung 2.17 dargestellt. Bemerkenswert ist die kürzliche Entdeckung des ersten funktionalisierten tetraedrischen  $[E_4]^{4-}$ -Clusters. Das Anion  $[\text{Si}_4(\text{Cu-Mes})_2]^{4-}$  entsteht in flüssigem Ammoniak aus einer Lösung der ternären Phase  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  und Mesitylkupfer.<sup>[125]</sup> Darin werden zwei Dreiecksflächen des aus der intermetallischen Phase gelösten Siliciumpolyeders durch Kupferatome überkappt. In der Folge verlängert sich die Bindung zwischen den fünfmal koordinierten Tetrelatomen. Andere ligandenfreie oder -stabilisierte  $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Ionen wurden aus Lösung bisher nicht erhalten.

Im Anion  $[\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2(\eta^5\text{-Pb}_5)]^{4-}$  (Abbildung 2.17(b)) wird eine ähnliche Koordination

gefunden wie in den Komplexen  $[M(\eta^5-E_9)(CO)_3]^{4-}$  (Abbildung 2.13(b)), in denen ein Mo- oder ein W-Atom Kontakte zu fünf Pb- bzw. Sn-Atomen ausbildet. In diesem einzigartigen Anion, das in Ethylendiamin aus der Reaktion von  $K_4Pb_9$  mit  $Mo(CO)_3(mes)$  in Gegenwart von [2.2]crypt hervorgeht, bindet ein planarer Fünfring aus Pb-Atomen in  $\eta^5, \eta^5$ -Koordination zu zwei  $Mo(CO)_3$ -Fragmenten. DFT-Rechnungen zufolge hat der Fünfring eine zweifach negative Ladung; die  $Mo(CO)_3$ -Fragmente sind jeweils einfach reaktiv geladen. Ein Anion mit fünf Pb-Atomen wurde bereits mit dem ZINTL-Cluster  $[Pb_5]^{2-}$  gefunden, der keine Liganden aber ebenso eine Ladung von 2- trägt. Im Gegensatz zum planaren Fünfring in  $[[Mo(CO)_3]_2(\eta^5-Pb_5)]^{4-}$  ist  $[Pb_5]^{2-}$  mit  $2n+2 = 12$  Gerüstelektronen entsprechend den Regeln von WADE trigonal bipyramidal gebaut. Die Schweratome in  $[[Mo(CO)_3]_2(\eta^5-Pb_5)]^{4-}$  besetzen die Ecken einer pentagonalen Bipyramide, sie bilden einen *closo*-Cluster mit sieben Ecken. Für die Clustergerüstbindungen müssten demnach  $2 \times 7 + 2 = 16$  Gerüstelektronen zur Verfügung stehen. Angenommen die  $Mo(CO)_3$ -Fragmente steuern wie im  $[Mo(\eta^5-Pb_9)(CO)_3]^{4-}$  keine Elektronen zum Clustergerüst bei, so stehen unter Berücksichtigung der vierfach negativen Clusterladung in  $[[Mo(CO)_3]_2(\eta^5-Pb_5)]^{4-}$   $2 \times 5 + 4 = 14$  Elektronen für die Bindung zur Verfügung. Der Heteroatomcluster erfüllt im Gegensatz zum neutralen Cluster  $Sn_5\{Sn(2,6-[2,6-{}^iPr_2C_6H_3]_2C_6H_3)\}_2$ <sup>[100]</sup> mit analoger Gerüststruktur (Abbildung 2.12(c)) nicht die WADESchen Regeln.

Das ZINTL-Ion  $[Sn_6]^{12-}$  ist isovalenzelektronisch zu Cyclohexan und zur Schwefelmodifikation  $S_6$ . Dieses hochgeladene Anion wurde in Ethylendiaminlösung durch die Reduktion des  $[Sn_9]^{4-}$ -Käfigs der binären Phase  $K_4Sn_9$  mit  $Nb(\eta^6-tol)_2$  in Form des Clusters  $[Sn_6\{Nb(\eta^6-tol)\}_2]^{2-}$  als  $[K([2.2.2]crypt)]$ -Salz erhalten. In dem Komplex bildet es einen Sechsring in Sesselkonformation, der durch  $\eta^3, \eta^3$ -Koordination von zwei  $[Nb(\eta^6-tol)]^{5+}$ -Fragmenten stabilisiert wird (Abbildung 2.17(c)).<sup>[127]</sup> Die Sn–Sn-Bindungslängen in  $[Sn_6\{Nb(\eta^6-tol)\}_2]^{2-}$  entsprechen kovalenten 2-Zentren-2-Elektronenbindungen.

Außerdem konnten die *closo*-Cluster der allgemeinen Formel  $[E_6]^{2-}$  für  $E = Ge, Sn$  ligandenstabilisiert synthetisiert werden. Die Anionen  $[[ME(CO)_5]_6]^{2-}$  ( $M = Cr, Mo, W$ ; Abbildung 2.17(d)) entstehen nicht aus größeren ZINTL-Clustern, sondern durch die Reaktion von  $Na_2[M_2(CO)_{10}]$  mit  $GeI_2$  in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin ( $E = Ge$ ) bzw. mit  $SnCl_2$  ( $E = Sn$ ).<sup>[128]</sup> Die Bindungssituation in diesen Clustern lässt sich mit Hilfe der erweiterten WADESchen Regeln beschreiben, wenn die Valenzelektronen der Tetrelatome der  $[E_6]^{2-}$ -Oktaeder in nichtbindende und bindende Elektronenpaare unterteilt werden.

Jedes nichtbindende Elektronenpaar vervollständigt als  $\sigma$ -Donor die äußere Elektronenschale eines  $M(\text{CO})_5$ -Fragments auf 18 Valenzelektronen, während die bindenden Elektronenpaare der Clustergerüstbindung zur Verfügung stehen. Unter Berücksichtigung der Clusterladung ergeben sich  $2n+2 = 14$  Gerüstelektronen und damit oktaedrische *closo*-Käfige, die ligandenfrei bisher nicht erhalten wurden.

## 2.5 Intermetalloide Tetrelatomcluster

Ligandenfreie Cluster mit mindestens zwei verschiedenen Metall- oder Halbmetallatomsorten werden *intermetalloid* genannt.<sup>[129]</sup> Der Begriff leitet sich ab von der Bezeichnung *metalloid*, die SCHNÖCKEL für Cluster einführte, die mehr Metall–Metall-Kontakte aufweisen als Metall–Ligand-Kontakte und die in ihrer Struktur den korrespondierenden Metallen ähneln.<sup>[95]</sup> FÄSSLER et al. erweiterten diesen Begriff auf metallatomzentrierte Heteroatomcluster, die strukturelle Verwandtschaft zu entsprechenden intermetallischen Phasen zeigen.<sup>[129]</sup>

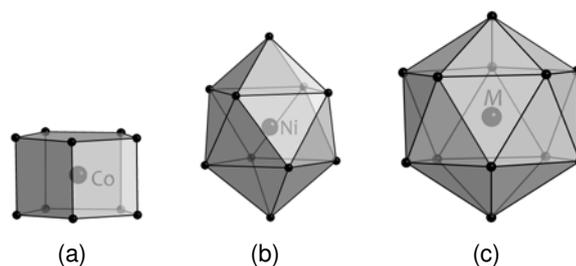
In den vergangenen Jahren wurde eine beachtliche Reihe endohedral gefüllter Tetrelatomcluster publiziert, die sich nicht nur in ihrem Zentralatom sondern auch in der Anzahl ihrer Gerüstatome unterscheiden. Die endohedralen Atome liegen in allen beschriebenen Strukturen in  $d^{10}$ -Konfiguration vor und steuern keine Elektronen zur Clustergerüstbindung bei. Dennoch scheinen sie zur Stabilisierung großer Tetrelatom-Käfigstrukturen notwendig zu sein und Einfluss auf die Form des Clustergerüsts zu haben, da für die meisten endohedral gefüllten Cluster keine leeren Analoga gefunden wurden. Hauptgruppenelementgefüllte Tetrelatomcluster wurden in fester Phase bisher nicht isoliert. Die Kationen  $[\text{AlPb}_{10}]^+$  and  $[\text{AlPb}_{12}]^+$  konnten allerdings nach Laserablation an Al/Pb-Substraten in hoher Ausbeute in der Gasphase nachgewiesen werden. Diese Ionen lassen sich mit Hilfe der WADESchen Regeln beschreiben und DFT-Rechnungen sprechen ihnen eine hohe Symmetrie und Stabilität zu.<sup>[130]</sup> In einer aktuellen Publikation wird darüber hinaus berichtet, dass durch Laserverdampfungstechnik an Mg/Pb-Substraten zwei Serien von Clustern massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten, die je nach Mg:Pb-Verhältnis entweder ein oder zwei Magnesiumatome enthalten.<sup>[131]</sup> Cluster mit weniger als zehn Bleiatomen, die ein Mg-Atom enthalten, wurden nicht detektiert. Weiterhin wurde basierend auf Ergebnissen massenspektrometrischer Studien ange-

nommen, dass die Ionen Stannasphären  $[\text{Sn}_{12}]^{2-}$  und Plumbasphären  $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$  aufgrund ihrer inneren Durchmesser von 6.1 Å bzw. 6.3 Å eine Vielzahl von Übergangsmetallatomen, f-Block-Elementen oder Hauptgruppenelementen aufzunehmen vermögen.<sup>[132]</sup> In der Gasphase wurde bereits eine beachtliche Anzahl endohedraler Cluster  $[\text{M}\text{Sn}_{12}]^-$  nachgewiesen, bei denen ein  $\text{M}^+$ -Ion von zwölf Zinnatomen eingeschlossen wird.<sup>[132]</sup> CUI et al. vermuten, dass eine ganze Verbindungsklasse mit solchen Cluster in fester Phase synthetisiert werden kann, deren magnetische und elektronische Eigenschaften über das Zentralatom gesteuert werden können. Die Auswahl der heteroatomgefüllten Ikosaeder, die in fester Phase charakterisiert werden konnten, ist jedoch noch immer begrenzt.

Mehrfach wurde aufgrund der Häufigkeitsverteilung von Clusterspezies in der Gasphase während massenspektrometrischer Untersuchungen abgeleitet, dass mindestens zehn Tetrelatome notwendig sind, um ein Heteroatom vollständig zu umschließen und eine stabile, in sich geschlossene Clusterhülle zu bilden.<sup>[20, 133–136]</sup> Der kleinste endohedrale ZINTL-Cluster in fester Phase wurde dennoch mit  $[\text{Ni}@\text{Ge}_9]^{3-}$  erhalten. Er geht aus der Reaktion von  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  mit  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  in Ethylendiamin hervor und wurde in zwei verschiedenen  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Salzen isoliert.<sup>[102, 137]</sup> Der Cluster liegt in beiden Kristallstrukturen als verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma vor und ist mehrfach fehlgeordnet. EPR-Messungen zeigen den paramagnetischen Charakter des Anions, das demnach als  $[\text{Ni}^0@\text{Ge}_9]^{3-}$  formuliert werden kann.

Vor einigen Monaten wurden die Kristallstrukturen von zwei weiteren isostrukturellen, endohedralen Germaniumclustern veröffentlicht.  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  reagierte mit  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{13})$  in Ethylendiamin zu  $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ <sup>[138]</sup>; analog führte die Umsetzung von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  mit dem Eisenkomplex  $\text{Fe}(\text{2,6-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  zum Cluster  $[\text{Fe}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ <sup>[139]</sup>. Beide Cluster bilden neue, unvorhergesehene  $D_{5h}$ -symmetrische Polyeder. Die Germaniumatome besetzen die Ecken eines pentagonalen Prismas, das im Gegensatz zu allen bisher vorgestellten Tetrelatomclustern keine einzige Dreiecksfläche enthält. Die elektronische Struktur der beiden neuartigen Cluster lässt sich aufgrund ihrer ungewöhnlichen Form nicht gradlinig ableiten. NBO-Analysen an  $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$  ergaben für das zentrale Co-Atom eine natürliche Ladung von 1.05–, also eine  $d^{10}$ -Konfiguration.<sup>[138]</sup> Dem Clustergerüst kommt eine Ladung von 2– zu, und nach den Regeln von WADE wäre für zehn Germaniumatome und  $2n+2 = 22$  Gerüstelektronen die  $D_{4d}$ -symmetrische *closo*-Struktur eines zwei-

fach überkappten quadratischen Antiprismas zu erwarten. In DFT-Rechnungen wurde für  $[\text{Co}@Ge_{10}]^{3-}$  eine flache Potentialfläche gefunden, in der die stationären Punkte nur



**Abbildung 2.18.** Endohedrale Cluster mit einem Zentralatom. a)  $[\text{Co}@Ge_{10}]^{3-}$ <sup>[138]</sup>, b)  $[\text{Ni}@Pb_{10}]^{2-}$ <sup>[140]</sup>, c)  $[M@Pb_{12}]^{2-}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ )<sup>[141,142]</sup>.

13.3 kcal/mol auseinanderliegen, so dass ein Übergang vom  $D_{5h}$ -symmetrischen Grundzustand zur  $D_{4d}$ -Form energetisch einfach zu realisieren ist.<sup>[138]</sup> Im Vergleich dazu wurde für den Cluster  $[\text{Ni}@Ge_{10}]^{2-}$ , der in dieser Form bisher nicht in fester Phase isoliert wurde, ein globales Energieminimum in  $D_{4d}$ -Symmetrie gefunden, während das pentagonale Prisma einem Grundzustand entspricht, der um 5.33 kcal/mol höher liegt. Die bevorzugte Struktur der Cluster in kondensierter Phase lässt sich somit anhand der Rechnungen nicht glaubwürdig vorhersagen. Im Gegensatz dazu ist nach DFT-Rechnungen für leere  $[Ge_{10}]^{2-}$ -Cluster im Grundzustand die  $D_{4d}$ -symmetrische Form energetisch bevorzugt<sup>[143]</sup>, was ebenso für  $[\text{Cu}@Ge_{10}]^{-}$  und  $[\text{Zn}@Ge_{10}]$  gefunden wurde<sup>[144]</sup>.

Für den Cluster  $[\text{Fe}@Ge_{10}]^{3-}$  liegen weder magnetische Messungen noch NBO-Analysen vor. Die Ladungsverteilung ist daher nicht erklärt. Für eine  $d^{10}$ -Konfiguration, die bei den bekannten endohedralen Übergangsmetallen stets gefunden wurde, müsste das Eisenatom eine Ladung von 2- haben wie im Eisenkomplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ . Es wäre dann von einem  $[Ge_{10}]^{-}$ -Käfig umgeben. Zumindest für deltaedrische Tetrelatom-Cluster ist literaturbekannt, dass sie zwischen verschiedenen Oxidationsstufen leicht wechseln können, ohne ihre Gerüstform wesentlich zu ändern.

Im Cluster  $[\text{Ni}@Pb_{10}]^{2-}$  wird ebenso ein  $d^{10}$ -Übergangsmetallatom von zehn Tetrelatomen umschlossen (Abbildung 2.18(b)).<sup>[140]</sup> Die Bleiatome besetzen in diesem Anion mit  $2n+2 = 22$  Gerüstelektronen entsprechend den WADESchen Regeln die Ecken eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas. Diese Clusterform wurde von DFT-Rechnungen vorhergesagt<sup>[145]</sup> und findet sich im leeren  $[Pb_{10}]^{2-}$ <sup>[14]</sup> wieder. Der Entstehungsprozess des zehnatomigen Pb-Käfigs während der Reaktion von  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  mit  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  in Ethylendiamin mit [2.2.2]crypt ist bis jetzt nicht zufriedenstellend erklärt. Die

Bleiatome erfahren eine Oxidation, bei der die cod-Liganden des Eduktes reduziert werden und Protonen vom Lösemittel aufnehmen. Entsprechende Nebenprodukte wurden mittels GC-MS nachgewiesen.<sup>[140,141]</sup>

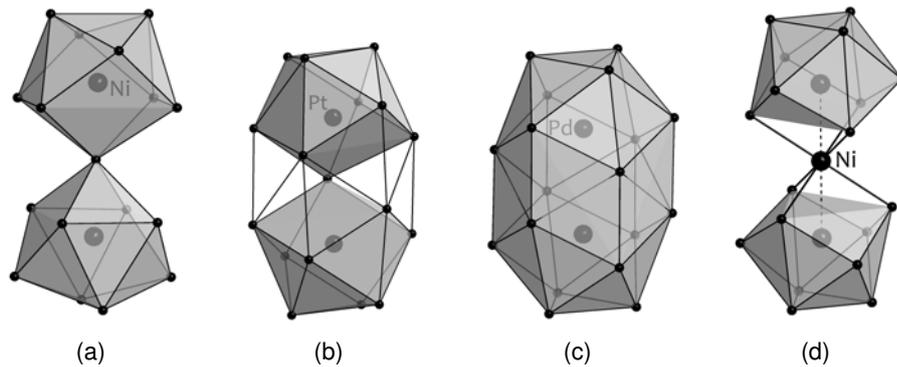
$[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$  wird in moderaten Ausbeuten erhalten, als ein Nebenprodukt entsteht der ikosaedrische Cluster  $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$  ebenfalls als  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Salz (Abbildung 2.18(c)).<sup>[141]</sup> Für die schweren Nickelhomologen, Paladium und Platin wurden die isostrukturellen Anionen  $[\text{Pd}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$  durch Reaktion von  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  mit den Komplexen  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  bzw.  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  in Ethylendiamin und unter der Anwesenheit von  $[2.2.2]\text{crypt}$  synthetisiert, wobei die  $\text{PPh}_3$ -Liganden als Oxidationsmittel dienten.<sup>[141,142]</sup> Die *closo*-Struktur der  $\text{Pb}_{12}$ -Käfige folgt mit  $2n+2 = 26$  Gerüstelektronen den WADESchen Regeln; das Zentralatom steuert keine Elektronen zur Clustergerüstbindung bei. Die zu  $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$  analogen Paladium- und Platincluster wurden in Lösung oder fester Phase nicht erhalten, konnten aber in LDI-tof-massenspektrometrischen Untersuchungen an N,N-Dimethylformamidlösungen von Kristallen der  $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Cluster ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) nachgewiesen werden. Darin wurden außerdem die leeren Bleicluster  $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$  und  $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$  detektiert. Die Ikosaeder der  $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$  sind im Kristall umso stärker verzerrt, je kleiner das zentrale Atom ist. Während das Platinatom von einem nahezu perfekten Ikosaeder umgeben ist, dessen Pb–Pb- und Pt–Pb-Kontakte über einen sehr schmalen Bereich variieren, treten für  $M = \text{Ni}$  und Pd größere Abweichungen auf. Die Clusterverzerrung weist auf die zunehmende Instabilität der großen Bleiikosaeder hin, und für Nickel ist der  $\text{Pb}_{10}$ -Cluster bevorzugt.

WANG et al. synthetisierten vor kurzem den ersten ikosaedrischen Zinncluster. Der Cluster  $[\text{Sn}_9 - \text{Ir}(\text{cod})]^{3-}$  gibt bei 80 °C in Ethylendiamin seinen cod-Liganden ab und reagiert unter Oxidation zu  $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ .<sup>[109]</sup> Die Umwandlung wird durch Zusatz von  $\text{PPh}_3$  beschleunigt, vermutlich aufgrund der oxidierenden Wirkung des Phosphans. Das zentrale Iridiumatom liegt in  $d^{10}$ -Konfiguration vor und der Cluster kann als  $[\text{Ir}^- @ (\text{Sn}_{12})^{2-}]$  formuliert werden. Die Varianz der Sn–Sn- und Ir–Sn-Abstände ist gering, aber größer als bei den korrespondierenden Kontakten in  $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ .

Umsetzungen von  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  mit  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  führten zu vollkommen anderen und unerwarteten Ergebnissen. Anstelle von gefüllten Zinnikosaedern bildeten sich größere Polyeder, die jeweils zwei Übergangsmetallatome enthalten. Aus Reaktionslösungen in Ethylendiamin wurden in Form ihrer  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Salze die Anionen

$[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ <sup>[146]</sup>,  $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$ <sup>[147, 148]</sup> und  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ <sup>[149]</sup> isoliert (Abbildung 2.19(a) bis 2.19(c)).

Im Cluster  $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$  wird jedes der Nickelatome von neun Zinnatomen umgeben.<sup>[146]</sup> Beide  $[\text{Ni}@\text{Sn}_9]$ -Einheiten sind über ein gemeinsames Sn-Atom verknüpft. Die  $D_{2d}$ -symmetrische Clusterform unterscheidet sich deutlich von anderen Deltaedern. Die WADESchen Regeln sagen für jede  $[\text{Ni}@\text{Sn}_9]$ -Einheit mit  $2n+2 = 22$  Gerüstelektronen eine *closo*-Struktur voraus. Da das apikale Sn-Atom mit acht Clustergerüstatomen verbunden

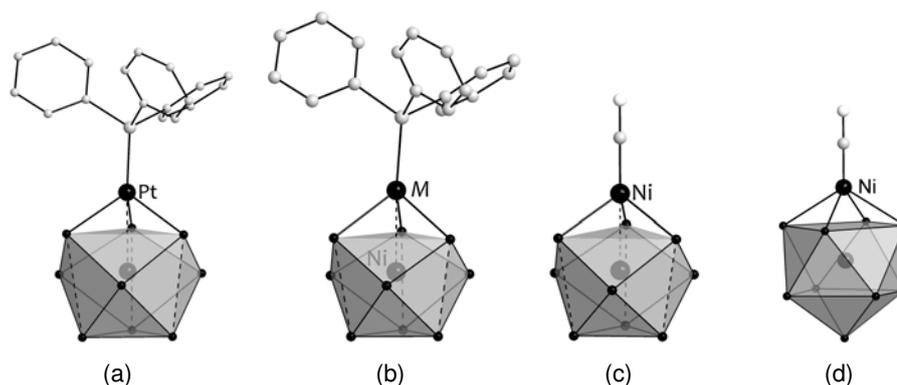


**Abbildung 2.19.** Endohedrale Cluster mit zwei Zentralatomen. a)  $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ <sup>[146]</sup>, b)  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ <sup>[148]</sup>, c)  $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$ <sup>[149]</sup>, d)  $[\text{Ni}_3@\text{Ge}_{18}]^{4-}$ <sup>[137]</sup>.

ist, entstehen lange Sn–Sn-Kontakte, wie sie für Festkörperstrukturen mit hohen Koordinationszahlen wie  $\text{BaSn}_5$ <sup>[150]</sup> typisch sind. Der Cluster hat aus diesem Grund eine offenerere Struktur mit zwei stark verlängerten Höhen pro  $[\text{Ni}@\text{Sn}_9]$ -Einheit, wodurch jeweils zwei Vierecksflächen gebildet werden wie im Dimerkonformer in Abbildung 2.5(b)<sup>[72]</sup>.

Der isovalenzelektronische Cluster  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$  erscheint in fester Phase mit deltaedrischer Struktur (Abbildung 2.19(b)).<sup>[149]</sup> Zwei Platinatome besetzen die Brennpunkte eines ellipsoiden Deltaeders aus 17 Zinnatomen. Darin teilen sich zwei  $[\text{Pt}@\text{Sn}_9]$ -Einheiten eine gemeinsame Ecke, während jeweils vier weitere Zinnatome jedes  $\text{Sn}_9$ -Käfigs Bindungen zum anderen  $\text{Sn}_9$ -Käfig eingehen. Es entsteht ein Fünfring entlang der Clustermitte. Obwohl in  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$  von delokalisierten Gerüstbindungen ausgegangen werden kann, lässt sich die Struktur des Clusters nicht mit Hilfe der WADESchen Regeln ableiten, da diese nur für Cluster gelten, die einen Fokus besitzen. Hinweise auf eine Pt–Pt-Bindung gibt es in diesem Cluster nicht.

Eine ähnliche ellipsoide Clusterform wurde für die Anionen  $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$ <sup>[147, 148]</sup> und  $[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}]^{4-}$ <sup>[151]</sup> gefunden (Abbildung 2.19(c)). Diese isostrukturellen Deltaeder sind die größten, die bisher aus Lösungen für Elemente der Gruppe 14 isoliert worden sind.



**Abbildung 2.20.** Endohedrale Cluster mit Heteroatomkappe. a)  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-}\{\text{Pt@Sn}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$ <sup>[154]</sup>, b)  $[\text{M}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$  ( $M = \text{Ni}$ <sup>[152, 153]</sup>,  $\text{Pd}$ <sup>[103]</sup>), c)  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{(CO)}]^{2-}$ <sup>[102]</sup>, d)  $[\text{Ni}(\eta^4\text{-}\{\text{Ni@Sn}_9\})\text{(CO)}]^{3-}$ <sup>[154]</sup>.

Die Pd-Atome mit  $d^{10}$ -Konfiguration liegen in den Brennpunkten der Ellipsoide und sind aneinander nicht chemisch gebunden. Im Germaniumdeltaeder beträgt ihr Gleichgewichtsabstand  $2.831 \text{ \AA}$ <sup>[151]</sup> und ist im Zinndeltaeder auf  $3.384 \text{ \AA}$  vergrößert.<sup>[148]</sup>

Aus einem Reaktionsansatz von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  in Ethylendiamin mit einem dreifachen Überschuss an  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  wurde der Cluster  $[\text{Ni}_3\text{@Ge}_{18}]^{4-}$  isoliert.<sup>[137]</sup> Darin wird ein lineares Ni-Trimer von zwei weit geöffneten  $\text{Ge}_9$ -Clustern umfasst (Abbildung 2.19(d)). Das Ni-Trimer ist zu lang, um vollständig von 18 Ge-Atomen umhüllt zu werden. Daher ist der Ge-Käfig in zwei Hälften geteilt, die zueinander gestaffelt angeordnet sind. Für jede  $\text{Ge}_9$ -Hälfte ergibt sich die gleiche Konformation wie für die analogen Hälften in  $[\text{Pd}_2\text{@Ge}_{18}]^{4-}$ , einzig ihr Abstand zueinander ist zu groß, um eine Verschmelzung der delokalisierten Clusterbindungen zu erlauben.<sup>[151]</sup>

Neben ligandenfreien endohedralen ZINTL-Clustern existieren  $E_9$ -Polyeder ( $E = \text{Ge}, \text{Sn}$ ), die mit einem Übergangsmetallatom gefüllt sind und gleichzeitig eine metallorganische Kappe tragen. Bereits im Jahr 1996 fanden GARDNER et al. den Cluster  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$  nach der Reaktion von  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  mit  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  in Ethylendiamin in Anwesenheit von [2.2.2]crypt.<sup>[152]</sup> Seine Festkörperstruktur wurde erst zehn Jahre später zuverlässig gelöst (Abbildung 2.20(b)).<sup>[153]</sup> In der Zwischenzeit führte die analoge Umsetzung mit  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  zu  $[\text{Ni}(\eta^4\text{-}\{\text{Ni@Sn}_9\})\text{(CO)}]^{3-}$  mit einem zusätzlichen Elektron und anderer Clustergerüststruktur (Abbildung 2.20(d)), während  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  mit  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  und [2.2.2]crypt in Ethylendiamin zu  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-}\{\text{Pt@Sn}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$  reagierte (Abbildung 2.20(a)), dass zu  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$  isostrukturell ist.<sup>[154]</sup> Die Verbindung des

Anions  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-}\{\text{Pt@Sn}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$  wird in ca. 40 %iger Ausbeute gewonnen, und gleichzeitig entsteht zu etwa 10 % die des intermetalloiden Clusters  $[\text{Pt}_2\text{@Sn}_{17}]^{4-}$ . Während der Bildung von  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-}\{\text{Pt@Sn}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$  und  $[\text{Ni}(\eta^4\text{-}\{\text{Ni@Sn}_9\})\text{(CO)}]^{3-}$  werden die  $\text{Sn}_9$ -Cluster oxidiert und die Protonen des Lösemittels zu elementarem Wasserstoff reduziert; es wurde eine Gasentwicklung beobachtet.

$\text{K}_4\text{Ge}_9$  reagierte in Ethylendiamin mit  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  oder  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  außerdem zu den nickelzentrierten und nickelüberkappten Clustern  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{(R)}]^{2-}$  ( $R = \text{en}, \text{CO}$ ) (Abbildung 2.20(c)).<sup>[102]</sup> Die anschließende Umsetzung von  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{(CO)}]^{2-}$  mit  $\text{KC}\equiv\text{CPh}$  führte unter Austausch des Liganden zum Polyanion  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{-(C}\equiv\text{CPh)}]^{2-}$ .<sup>[102]</sup> Mit dem Cluster  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$  wurde vor kurzer Zeit der erste  $E_9$ -ZINTL-Cluster entdeckt, der zwei verschiedene Übergangsmetalle enthält.<sup>[103]</sup> Er entstand in einer Ethylendiaminlösung von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  in der Anwesenheit von [2.2.2]crypt.

Bemerkenswert ist die strukturelle Verwandtschaft der Ionen  $[\text{M}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{(R)}]^{2-}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}; R = \text{en}, \text{CO}, \text{PPh}_3$ ) und  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-}\{\text{Pt@Sn}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$ , die alle über 20 Gerüstelektronen verfügen. Für die  $\text{Ge}_9$ -Käfige bzw. den  $\text{Sn}_9$ -Käfig wäre demnach eine *closo*-Struktur zu erwarten. Durch die Zentrierung und die Insertion einer Heteroatomkappe werden die idealisierten  $D_{3h}$ -symmetrischen  $E_9$ -Käfige entlang ihrer Höhen gestreckt und die überkappten Prismabasisflächen zusätzlich aufgeweitet. Die Cluster haben ein verzerrtes, weit geöffnetes Clustergerüst mit genäherter  $C_{3v}$ -Symmetrie. Im Gegensatz dazu behält der  $\text{Sn}_9$ -Käfig mit 21 Gerüstelektronen im paramagnetischen  $[\text{Ni}(\eta^4\text{-}\{\text{Ni@Sn}_9\})\text{(CO)}]^{3-}$  seine  $C_{4v}$ -Symmetrie. Die Ursachen für die strukturellen Unterschiede und Parallelen sind derzeit nicht eindeutig erklärt. Möglicherweise sind endohedrale Platinatome für das  $\text{Sn}_9$ -Gerüst in  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-}\{\text{Pt@Sn}_9\})\text{(PPh}_3\text{)}]^{2-}$  bzw. Nickelatome für das  $\text{Ge}_9$ -Gerüst in  $[\text{M}(\eta^3\text{-}\{\text{Ni@Ge}_9\})\text{(R)}]^{2-}$  zu groß und die Pt–Pt-, Ni–Ni- bzw. Ni–Pd-Abstände aufgrund der Repulsion der d-Orbitale zu lang für die Entstehung eines weniger verzerrten Deltaeders.<sup>[154]</sup> Andererseits könnten 20 Gerüstelektronen schlicht nicht ausreichen, um einen stabilen 10-Ecken-*closo*-Cluster zu bilden, so dass die Bindungen zwischen einigen Tetrelatomen geschwächt, also verlängert werden. Interessant sind die Parallelen zu den Clustern  $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$  und  $[\text{Pt}_2\text{@Sn}_{17}]^{4-}$ . Ni stabilisiert in  $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$  die kleineren  $\text{Sn}_9$ -Cluster und bildet den unverzerrten  $D_{4d}$ -*closo*-Cluster in  $[\text{Ni}(\eta^4\text{-}\{\text{Ni@Sn}_9\})\text{(CO)}]^{3-}$ . Andererseits führen die Pt-Atome, die in  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-}$

**Tabelle 2.2.** Magnetische Eigenschaften NMR-aktiver Isotope von Zinn und Blei<sup>[155, 156]</sup>

Kern	natürliche Häufigkeit 1/[%]	gyromagnetisches Verhältnis $\gamma/[10^{-7}\text{radT}^{-1}\text{s}^{-1}]$	Empfindlichkeit relativ zu $^{13}\text{C}$	NMR-Frequenz $\Omega/[\text{MHz}]$	Standardreferenz
$^{115}\text{Sn}$	0.35	−8.8014	0.71	32.718780	SnMe <sub>4</sub>
$^{117}\text{Sn}$	7.61	−9.5958	19.9	35.632295	SnMe <sub>4</sub>
$^{119}\text{Sn}$	8.58	−10.0318	25.7	37.290665	SnMe <sub>4</sub>
$^{207}\text{Pb}$	22.6	5.6264	11.9	20.920597	PbMe <sub>4</sub>

{Pt@Sn<sub>9</sub>}(PPh<sub>3</sub>)<sup>2−</sup> geöffnete Sn<sub>9</sub>-Cluster bewirken, ebenso in [Pt<sub>2</sub>@Sn<sub>17</sub>]<sup>4−</sup> zu einer „geräumigeren“ Käfigstruktur.

## 2.6 NMR-Untersuchung an Verbindungen mit Gruppe 14-ZINTL-Clustern in Lösung

Die Elemente Zinn und Blei enthalten NMR-aktive Spin 1/2-Kerne in hoher natürlicher Häufigkeit und mit ausreichender NMR-Empfindlichkeit. Zinn-NMR-Studien beschränken sich in der Regel auf  $^{119}\text{Sn}$ , über  $^{117}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wird selten berichtet.<sup>[155]</sup> Das dritte NMR-aktive Zinnisotop  $^{115}\text{Sn}$  wird aufgrund seines geringen Vorkommens im Prinzip nicht untersucht. Elementares Blei besitzt nur ein NMR-aktives Isotop,  $^{207}\text{Pb}$ .<sup>[156]</sup> Die magnetischen Eigenschaften der NMR-aktiven Zinn- und Bleikerne sind in der Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Nachdem  $E_9$ -Polyanionen 1976 erstmalig in fester Phase strukturell charakterisiert worden waren<sup>[60]</sup>, begannen RUDOLPH et al. in den Folgejahren damit, homo- und heteroatomare ZINTL-Cluster der Elemente Sn und Pb in Lösungen mittels  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie intensiv zu untersuchen<sup>[157]</sup>. Sie lösten verschiedene Verbindungen aus den ternären Systemen Na-Sn-Pb und K-Sn-Pb zumeist in Ethylendiamin.<sup>[157, 158]</sup> Die intensiv orange gefärbte Lösung der intermetallischen Phase NaSn<sub>2,25</sub> ergab im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von −1230 ppm, die – wie spätere Untersuchungen zeigten – in Abhängigkeit von Lösemittel und Kation leicht variiert.<sup>[158, 159]</sup> Anhand der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse an Verbindungen mit [Sn<sub>9</sub>]<sup>4−</sup>-Clustern wäre ein Set aus drei Signalen zu erwarten gewesen. Die Untersuchungen in Lösung zeigten, dass die drei nicht-äquivalenten Zinnatompositionen der in fester Phase starren *nido*-Cluster in Lösung rasch austauschen, was wegen

der kleinen Energiebarriere für den Übergang  $C_{4v} \rightleftharpoons D_{3h}$  zuvor bereits von CORBETT postuliert worden war.<sup>[54,75]</sup> Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal war durch die Kopplung von  $^{119}\text{Sn}$  mit  $^{117}\text{Sn}$  aufgespalten in fünf Linien mit einer Kopplungskonstante  $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 256$  bis  $293$  Hz je nach Lösemittel und Gegenion, wodurch bestätigt wurde, dass der Atomaustausch intramolekular erfolgt.<sup>[157-159]</sup> Das Anion  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  aus  $\text{NaPb}_{2,25}$  erzeugt in Ethylendiamin im  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $-4152$  ppm.

Ethylendiaminextrakte ternärer Na-Sn-Pb-Verbindungen enthalten neben den homooatomaren ZINTL-Clustern  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  und  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  isoelektronische, heteroatomare Spezies der allgemeinen Formel  $[\text{Sn}_{9-n}\text{Pb}_n]^{4-}$  mit  $n = 1$  bis  $8$ .<sup>[157]</sup> Ihre Resonanzen verschieben sich im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum um  $\Delta\delta(^{119}\text{Sn}) = 31$  bis  $60$  ppm zu höherem Feld mit jedem zusätzlichen – im Vergleich zu Zinn elektropositiveren – Bleiatom und im  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum um  $\Delta\delta(^{207}\text{Pb}) \approx 185$  ppm zu tieferem Feld mit jedem zusätzlichen – im Vergleich zu Blei elektronegativeren – Zinnatom.

RUDOLPH et al. erweiterten ihr Forschungsfeld auf die Phasensysteme  $A\text{-Sn-Ge}$  und  $A\text{-Sn-Pb-Tl}$ , deren Ethylendiaminlösungen Polyanionen der Serien  $[\text{Sn}_{9-n}\text{Ge}_n]^{4-}$  bzw.  $[\text{Sn}_{8-m}\text{Pb}_m\text{Tl}]^{5-}$  ( $A = \text{Na, K}; n = 0 \dots 8; m = 0 \dots 4$ ) enthalten.<sup>[158,159]</sup> Sie stellten fest, dass in  $E_9$ -Clustern die Substitution von Zinnatomen durch Germaniumatome einen wesentlich geringeren Einfluss auf die chemische Verschiebung hat als für Sn-Pb-gemischte Cluster gefunden wurde. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanzen der Zinn/Germanium-Cluster verschieben sich zu tieferem Feld für steigende  $x$  bis  $x = 4$  und bewegen sich dann im Spektrum zurück. Alle Signale treten zwischen  $-1237$  ppm ( $x = 8$ ) und  $-1180$  ppm ( $x = 4$ ) auf. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanzen der Polyanionen  $[\text{Sn}_{8-y}\text{Pb}_y\text{Tl}]^{5-}$  erscheinen nacheinander um  $\Delta\delta(^{119}\text{Sn}) = 45$  ppm zu höherem Feld verschoben mit steigendem  $y$ .

Für alle gemischten Clusterserien wurde festgestellt, dass die  $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten mit wachsender Heteroatomanzahl zunehmen. Aus diesem Ergebnis wurde geschlossen, dass die Zinnatome der heteroatomaren Cluster intramolekulare Aggregate bilden, so dass jedes Zinnatom möglichst viele Zinnnachbarn hat. Aus der Größe der Kopplungskonstanten und den Erscheinungsbildern der verschiedenen Multipletts im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum konnte die Zusammensetzung der gemischten Cluster sehr genau bestimmt werden, und sie bestätigen, dass der intramolekulare Atomaustausch in allen  $E_9$ -verwandten Clustern funktioniert.<sup>[157-159]</sup>

Die rotgefärbten Ethylendiaminextrakte der binären Phasen  $\text{Na}_{1-2}\text{Sn}$  ergaben jeweils

**Tabelle 2.3.** Literaturbekannte NMR-Daten von Zinnclustern. Für die Literaturstellen wird auf den Text verwiesen.

Cluster	Chemische Verschiebung $\delta$ / [ppm]			$J(^{119}\text{Sn} - ^{117}\text{Sn})$ / [Hz]
$[\text{Sn}_9]^{4-}$	-1230			260
$[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$	+228	-1010	-1049	-1713
$[\text{Pd}(\eta^4\text{-Sn}_9)(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$	-755			39
$[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$	-734 (dmf); -751 (en)			<120
$[\text{Pt}(\eta^4\text{-Sn}_9)(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$	-736			79
$[\text{Pt}(\eta^4\text{-}\{\text{Pt}@\text{Sn}_9\})(\text{PPh}_3)]^{4-}$	-860			
$[\text{Pt}@\text{Sn}_9\text{H}]^{3-}$	-365			160
$[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$	-740			170
$[M(\text{Sn}_9)(\text{CO})_3]^{4-a}$	2493 (Cr)	-213 (Cr)	-521 (Cr)	129...1048
	2125 (Mo)	-402 (Mo)	-681 (Mo)	
	2448 (W)	-496 (W)	-735 (W)	
	(Sn1)	(Sn6...9)	(Sn2...5)	
$\{[\text{Sn}M(\text{CO})_5]_6\}^{2-}$	508 (Cr)			1848(Cr)
	561 (Mo)			1780 (Mo)
	198 (W)			1803 (W)
$[\text{Sn}_9 - \text{Pr}]^{3-}$	-1413	170	1793, 115	
$[\text{Sn}_9 - \text{SnCy}_3]^{3-}$	-1172	155	1272, 295	
$\text{Sn}_7\text{Ar}'_2^b$	530	420		
$[\text{Sn}_6\{\text{Nb}(\eta^6\text{-tol})\}_2]^{2-}$	-149			1975

<sup>a</sup> Verschiebungen in flüssigem  $\text{NH}_3$ , Ref. [13]

<sup>b</sup>  $\text{Ar}' = 2,6\text{-}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$

ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal bei  $-1895$  ppm, das dem  $[\text{Sn}_4]^{2-}$ -Ion zugeschrieben wurde.<sup>[159]</sup> Bisher wurde dieses Anion nicht in fester Phase isoliert, jedoch wurde aufgrund des NMR-Tripletts mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{119}\text{Sn} - ^{117}\text{Sn}) = 1224$  Hz für  $[\text{Sn}_4]^{2-}$  die Form eines starren Tetraeders vorausgesagt. Strukturell verwandt ist das tetraedrische Anion  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ , das über zwei zusätzliche Elektronen verfügt und in der Kristallstruktur  $[\text{K}(\{2.2.2\}\text{crypt})]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2](\text{en})$  identifiziert wurde.<sup>[160]</sup> In Ethylendiamin erzeugt es eine Resonanz im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bei  $-1674$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{119}\text{Sn} - ^{117}\text{Sn}) = 1606$  Hz.<sup>[158]</sup> In beiden Tetraedern treten aufgrund der starren Clustergerüstbindungen starke Kopplungen auf.

RUDOLPH und seine Mitarbeiter waren auch die ersten, die  $E_9$ -ZINTL-Ionen mit Übergangsmetallkomplexen zur Reaktion brachten.<sup>[120]</sup> Sie beobachteten für Lösungen von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  und  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  in Ethylendiamin einen Farbwechsel nach der Zugabe einer äquimolaren Menge  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  oder  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ . In den nachfolgenden NMR-Messungen fan-

den sie  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -Resonanzen, die im Vergleich zu den unveränderten  $[E_9]^{4-}$ -Clustern deutlich tieffeldverschoben waren. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  und  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  zeigte ein Triplett von Quintetts bei  $-736$  ppm. Das Triplett konnte der  $^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt}$ -Kopplung zugeordnet werden ( $^1J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt}) = 1544$  Hz), während das Quintett durch die  $^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$ -Kopplung entlang der Clustergerüstbindungen verursacht wurde ( $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 79$  Hz). Das Triplett im  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum des analogen Versuchs erschien bei  $-2988$  ppm mit um  $4122$  Hz aufgespalteten Linien wegen der  $^{207}\text{Pb}-^{195}\text{Pt}$ -Kopplung. Zusätzliche  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen bewiesen, dass der Phosphan-Ligand an das Pt-Atom gebunden ist, und eine Zusammensetzung der neuen Clusterspezies von  $[\text{Pt}(\eta^4-E_9)(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) wurde deduziert, deren Tetrelatome in Lösung auf der NMR-Zeitskala äquivalent sind.<sup>[120]</sup> Später wurde für die Reaktionslösung von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  in Ethylendiamin eine  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanz bei  $-755$  ppm detektiert mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 39$  Hz.<sup>[121]</sup>

Beinahe 20 Jahre vergingen, bis dieses Forschungsgebiet von der Arbeitsgruppe um EICHHORN wieder aufgenommen wurde. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungen führten sie die Reaktionen der  $\text{K}_4E_9$  ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) mit  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  oder  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  in der Gegenwart von [2.2.2]crypt aus. Für  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  mit  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  erschien im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum das Signal des Clusters  $[\text{Pt}(\eta^4-\text{Sn}_9)(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  mit geringer Intensität neben drei weiteren NMR-Signalen, die dem nur in Lösung charakterisierten Cluster  $[\text{Pt}@\text{Sn}_9\text{H}]^{3-}$  ( $-386$  ppm)<sup>[149]</sup>, sowie den ebenso kristallin isolierten Polyanionen  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$  ( $-742$  ppm)<sup>[149]</sup> und  $[\text{Pt}(\eta^4-\{\text{Pt}@\text{Sn}_9\})(\text{PPh}_3)]^{2-}$  ( $-826$  ppm)<sup>[154]</sup> zugeordnet werden konnten (siehe Kapitel 2.5). Alle drei Cluster fluktuieren in Lösung. Für  $[\text{Pt}(\eta^4-\{\text{Pt}@\text{Sn}_9\})\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^{2-}$  wurde keine  $^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$ -Kopplung gefunden<sup>[154]</sup>, aber die Signale von  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$  und  $[\text{Pt}@\text{Sn}_9\text{H}]^{3-}$  spalteten mit  $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 160$  bzw.  $170$  Hz<sup>[149]</sup> auf. KESANLI et al. betonten, dass in Probelösungen ohne [2.2.2]crypt, nur der von TEIXIDOR et al. publizierte Cluster  $[\text{Pt}(\eta^4-\text{Sn}_9)(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  detektiert werden kann.

Die Reaktion von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  mit  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  führte in Gegenwart von [2.2.2]crypt zu dem endohedralen Cluster  $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ , der mit  $+1780$  ppm eine  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Resonanz bei wesentlich tieferem Feld als  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  erzeugte (siehe Kapitel 2.5),<sup>[142]</sup> was auf das geringere Verhältnis von Ladung zu Gerüstatomanzahl und damit auf eine Entschirmung der Bleikerne zurückgeführt werden kann. Für die isostrukturellen Cluster  $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$

**Tabelle 2.4.** Literaturbekannte  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Daten von Bleiclustern. Die Literaturstellen sind im Text angegeben.

Cluster	Chemische Verschiebung $\delta$ / [ppm]		
$[\text{Pb}_9]^{4-}$	−4098		
$[\text{Pt}(\eta^4\text{-Pb}_9)(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$	−2988		
$[\text{Pt}@Pb_{12}]^{2-}$	+1780		
$[\text{Pd}@Pb_{12}]^{2-}$	+1520		
$[\text{Ni}@Pb_{12}]^{2-}$	+1176		
$[\text{Ni}@Pb_{10}]^{2-}$	−996		
$[\text{Mo}(\text{Pb}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$	27 (Pb1)	−1934 (Pb6...9)	−3450 (Pb2...5)

und  $[\text{Pd}@Pb_{12}]^{2-}$  wurden Signale im selben Verschiebungsbereich bei +1167 ppm und +1520 ppm detektiert.<sup>[141]</sup> Das kleinere  $[\text{Ni}@Pb_{10}]^{2-}$  erscheint aufgrund der größeren effektiven Elektronendichte an den Bleikernen mit −996 ppm bei deutlich höherem Feld als die gefüllten Bleiikosaeder.<sup>[140]</sup> Für diesen Cluster wären laut Kristallstruktur zwei Signale zu erwarten, aber seine Gerüstatome tauschen in Lösung ihre Position innerhalb des NMR-Zeitfensters.

Mit  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  reagierte  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  zu  $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ , und für diesen Cluster wurden im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum vier Signale bei  $\delta_1 = -1713$  ppm,  $\delta_2 = -1049$  ppm,  $\delta_3 = -1010$  ppm und  $\delta_4 = +228$  ppm gefunden mit einem Intensitätsverhältnis von 4:8:4:1.<sup>[146]</sup> Kopplungen zwischen den verschiedenen Zinnpositionen und -kernen wurden nicht aufgelöst. Der Cluster ist bei Raumtemperatur starr in Lösung. Aufgrund der relativen Intensität konnte das Signal  $\delta_2$  den acht Zinnatomen zugewiesen werden, die mit dem am stärksten abgeschirmten apikalen Zinnatom verbunden sind, das seinerseits Signal  $\delta_4$  hervorruft. Die beiden anderen Resonanzen konnten den verbleibenden Zinnatomen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden, da jedes von ihnen zu einer Gruppe von vier Atomen gehört. Beim Erhitzen der Lösung wurde das Signal des apikalen Zinnatoms schmaler, während sich die anderen Linien verbreiterten bis sie bei 44 °C akkumulierten. Das resultierende Signal erschien bei −1176 ppm in der Nähe des gewichteten Schwerpunkts der gefalteten Resonanzen (−1205 ppm).<sup>[146]</sup> Ab einer Temperatur von 60 °C nahm auch das apikale Sn-Atom am intramolekularen Atomaustausch teil, und der Cluster erzeugte eine NMR-Resonanz bei −1167 ppm (gewichteter Schwerpunkt: −1120 ppm). Möglicherweise treten dabei Clusterformen auf, die der Kristallstruktur von  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$  gleichen.

Der Cluster  $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$  zeigte fluktuierendes Verhalten, und es wurde im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum für eine Lösung in N,N-Dimethylformamid ein breites Signal gefunden bei  $-734$  ppm, dessen Verschiebung abhängig von Temperatur und Lösemittel ist.<sup>[148]</sup> Ein Kopplungsmuster wurde nicht aufgelöst, aber aus der Breite des Peaks bei halber Höhe wurde der Schluss gezogen, dass die  $^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante maximal 120 Hz betragen kann.

Neben  $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$  sind die Cluster der Reihe  $[\text{M}(\text{E}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in Lösung starr.<sup>[13, 106]</sup> Untersuchungen in den Lösemitteln Ethylendiamin<sup>[106]</sup>, N,N-Dimethylformamid<sup>[106]</sup> und flüssigem Ammoniak<sup>[13]</sup> führten zu übereinstimmenden Ergebnissen. Für die Cluster wurden im  $^{119}\text{Sn}$ - bzw.  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum jeweils drei Resonanzen im Verhältnis 4:4:1 gefunden. Die Verschiebungen sind den Tabellen 2.3 und 2.4 zu entnehmen. Die Cluster behalten in Lösung ihr  $\text{C}_{4v}$ -*nido*-Gerüst, über dessen offener Quadratfläche die  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe ungehindert rotiert. Für jeden Cluster ist das Signal mit der geringsten Intensität dem apikalen  $E$ -Atom zuzuordnen. Diese Resonanz ist durch die Koordination des Clusters an das Übergangsmetallfragment von einer außergewöhnlichen Tieffeldverschiebung betroffen, was auf den *antipodischen* Effekt zurückgeführt wurde. Dieser Effekt ist wohlbekannt für zweifach überkappte antiprismatische Heteroborane, in denen das einem apikalen elektronenziehenden Heteroatom gegenüberliegende apikale Bor-Atom besonders stark entschirmt wird.<sup>[161]</sup> Die anderen beiden NMR-Signale der  $[\text{M}(\text{E}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$  gehören zu den jeweils vier Atomen der beiden Quadratflächen. Die Koordination des  $\text{E}_9$ -Clusters an einen Elektronenakzeptor der sechsten Gruppe führt insgesamt zur Entschirmung aller Tetrelatomkerne. Die Resonanzen der Atome der offenen Quadratfläche sind stärker tieffeldverschoben als die der Kerne, die an das apikale Zinn- bzw. Bleiatom binden, weil ihre Elektronen in den koordinativen Bindungen zum Übergangsmetall lokalisiert sind.

CAMPBELL et al. erzielten für die Zinncluster  $[\text{M}(\text{Sn}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) hoch aufgelöste NMR-Spektren, denen sie die Kopplungskonstanten zwischen den strukturell verschiedenen Tetrelpositionen entnehmen konnten.<sup>[13]</sup> Sie stellten fest, dass Kopplungen in  $\text{Sn}_9$ -Clustern sowohl indirekt entlang einer oder zweier Clustergerüstbindungen erfolgen als auch direkt durch das Clusterzentrum hindurch. Die stärksten Kopplungen treten zwischen dem apikalen Zinnatom und der benachbarten Quadratfläche auf (1048 Hz für  $M = \text{Cr}$ , 1042 Hz für  $M = \text{Mo}$ , 1043 Hz für  $M = \text{W}$ ), während die Kopplungen über zwei Sn-Sn-Bindungen zur oberen Quadratfläche erheblich kleiner sind

(328 Hz für  $M = \text{Cr}$ , 351 Hz für  $M = \text{Mo}$ , 342 Hz für  $M = \text{W}$ ). Innerhalb des quadratischen Antiprismas koppeln die Zinnatome indirekt entlang der Quadratanten und der Bindungen zwischen den Antiprismagrundflächen. Deutlich intensiver sind die direkten Kopplungen durch das Antiprismazentrum und über die Diagonalen der Quadrate. In der zinnüberkappten Quadratfläche liegen die indirekten Kopplungen im Bereich von  ${}^1J({}^{119}\text{Sn} - {}^{117}\text{Sn}) = 129 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Cr}$ )  $-165 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Mo}$ ) und die direkte Kopplung deutlich höher zwischen  $J({}^{119}\text{Sn} - {}^{117}\text{Sn}) = 621 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Cr}$ )  $-700 \text{ Hz}$  ( $M = \text{W}$ ). Für die übergangsmetallüberkappte Quadratfläche liegen diese Werte zwischen  ${}^1J({}^{119}\text{Sn} - {}^{117}\text{Sn}) = 238 \text{ Hz}$  ( $M = \text{W}$ )  $-544 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Cr}$ ) bzw.  $J({}^{119}\text{Sn} - {}^{117}\text{Sn}) = 656 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Cr}$ )  $-745 \text{ Hz}$  ( $M = \text{W}$ ). Die Konstanten der Kopplung entlang der Bindungen zwischen den Basisflächen betragen  ${}^1J({}^{119}\text{Sn} - {}^{117}\text{Sn}) = 363 \text{ Hz}$  ( $M = \text{W}$ )  $-393 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Cr}$ ); durch das Clusterzentrum koppeln die Atome mit  $J({}^{119}\text{Sn} - {}^{117}\text{Sn}) = 783 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Cr}$ )  $-975 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Mo}$ ).<sup>[13]</sup>

Starke  ${}^1J$ -Kopplung entlang der Clustergerüstbindungen wurden im  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der starren oktaedrischen Cluster  $[\{\text{Sn}M(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$  gefunden: 1848 Hz ( $M = \text{Cr}$ ), 1780 Hz ( $M = \text{Mo}$ ), 1803 Hz ( $M = \text{W}$ ).<sup>[128]</sup> Die Zinnatome sind im Vergleich zum  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  deutlich entschirmt und erzeugen Resonanzen bei 508 ppm ( $M = \text{Cr}$ ), 561 ppm ( $M = \text{Mo}$ ) und 198 ppm ( $M = \text{W}$ ). Für das ZINTL-Anion  $[\text{Sn}_6]^{12-}$  im Cluster  $[\text{Sn}_6\{\text{Nb}(\eta^6\text{-tol})\}_2]^{2-}$  wurde erwartungsgemäß eine große Kopplungskonstante für die Kopplung über die kovalenten 2-Zentren-2-Elektronenbindungen gemessen ( ${}^1J({}^{119}\text{Sn} - {}^{117}\text{Sn}) = 1975 \text{ Hz}$ ).<sup>[127]</sup> Daneben konnte die  ${}^2J$ -Kopplung bestimmt werden zu 630 Hz. Das  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal von  $[\text{Sn}_6\{\text{Nb}(\eta^6\text{-tol})\}_2]^{2-}$  erschien bei einer chemischen Verschiebung von  $-149 \text{ ppm}$ .

Vor kurzem berichteten KOCAK et al. über die ersten Untersuchungen zum Verhalten von funktionalisierten  $\text{Sn}_9$ -Clustern in Lösung.<sup>[98]</sup> Lösungen von Verbindungen mit den Clustern  $[\text{Sn}_9 - {}^i\text{Pr}]^{3-}$  und  $[\text{Sn}_9 - \text{SnCy}_3]^{3-}$  in N,N-Dimethylformamid ergaben jeweils zwei Multipletts im  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum. Für  $[\text{Sn}_9 - {}^i\text{Pr}]^{3-}$  wurde eine Resonanz bei 170 ppm dem Sn-Atom zugeordnet, an das die Alkylgruppe gebunden ist, während die übrigen acht Clustergerüstatome durch intramolekularen Austausch äquivalent auf der NMR-Zeitskala sind und ein Signal bei  $-1413 \text{ ppm}$  erzeugen, das im Vergleich zu  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  hochfeldverschoben erscheint. Das  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des Clusters  $[\text{Sn}_9 - \text{SnCy}_3]^{3-}$  zeigte bei 155 ppm das Signal der *exo*-gebundenen Zinngruppe und bei  $-1172 \text{ ppm}$  das von neun äquivalenten Clusteratomen. KOCAK et al. postulierten einen intramolekularen Austauschprozess für jede Clusterspezies, der in  $[\text{Sn}_9 - {}^i\text{Pr}]^{3-}$  über ei-

ne relativ weit geöffnete Zwischenstufe verläuft. Dadurch ist die Kopplungskonstante im alkylsubstituierten Cluster mit  $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 115$  Hz deutlich kleiner als im Cluster mit der Zinngruppe ( $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 295$  Hz). Die *exo*-Zinngruppe koppelt mit dem Clustergerüst mit  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 1331$  Hz und  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 1272$  Hz. Kopplungskonstanten von  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 1876$  Hz und  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 1793$  Hz treten zwischen dem Zinnatom mit Alkylgruppe und den restlichen Clusteratomen in  $[\text{Sn}_9 - \text{iPr}]^{3-}$  auf.<sup>[98]</sup>

$^{119}\text{Sn}$ -NMR-Studien an  $\text{Sn}_7\text{Ar}'_2$  ( $\text{Ar}' = 2,6-(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) zeigten, dass diese Clusterverbindung im Gegensatz zu den funktionalisierten  $\text{Sn}_9$ -Clustern in Lösung starr ist.<sup>[100]</sup> Es wurden zwei Resonanzen im Intensitätsverhältnis 5:2 gefunden mit chemischen Verschiebungen von 530 ppm für die „nackten“ Zinnatome des Fünfrings und 420 ppm für die apikalen, ligandentragenden Zinnatome. Kopplungskonstanten wurden für diese Verbindung nicht berichtet.

Die NMR-Ergebnisse der Untersuchungen an Tetrelatomclustern zeigen, dass die chemische Verschiebung stark von der effektiven Ladung pro Clustergerüstatom abhängt. Wird das Verhältnis der Ladung zur Anzahl der Clusterecken kleiner, erscheinen die Resonanzen im  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR bei tieferem Feld. Eine Tieffeldverschiebung wird außerdem erreicht, wenn ein  $E_9$ -Cluster Elektronen entweder in eine koordinative Bindung abgibt und einen zehneckigen Cluster mit Übergangsmetallkappe bildet oder in eine kovalente *exo*-Bindung zu einer funktionellen Gruppe. Schließlich verschieben sich die NMR-Signale zu höherem Feld, wenn die Anzahl der Clustergerüstbindungen reduziert wird bzw. wenn mehrere Bindungen deutlich verlängert werden, wodurch die Gerüstbindungselektronen stärker an den Tetrelatomen lokalisiert sind.

In flexiblen Clustergerüsten ergeben sich die Kopplungskonstanten als Mittelwert der verschiedenen Konstanten aller möglichen Kopplungspfade.<sup>[157]</sup> Dazu zählen sowohl die indirekten Kopplungen entlang der Clustergerüstbindungen zum nächsten ( $^1J$ ) oder übernächsten Nachbarn ( $^2J$ ) als auch die direkten Kopplungen durch das Clusterzentrum hindurch. Die durchgehend kleinen Kopplungskonstanten übergangsmetallgefüllter  $\text{Sn}_n$ -Cluster deuten auf eine Störung der direkten Sn–Sn-Kopplung hin, wenn sich im Clusterzentrum ein Heteroatom befindet. Im Gegensatz dazu wurden für leere, starre Cluster große direkte Kopplungskonstanten gemessen. Bereits die frühen NMR-Studien an Gruppe 14-ZINTL-Ionen verdeutlichen, dass der dynamische, intramolekulare Atomaustausch in Lösung die Kopplung schwächt, während sie intensiviert wird, wenn Heteroato-

me am Clustergerüst beteiligt sind und die Flexibilität einschränken. So wurden beispielsweise für die Cluster  $[\text{Sn}_2\text{Ge}_7]^{4-}$  oder  $[\text{Sn}_4]^{2-}$  deutlich größere Kopplungskonstanten ermittelt, wie auch für die Wechselwirkung zum *exo*-Zinnatom in  $[\text{Sn}_9 - \text{SnCy}_3]^{3-}$ . Demnach steigt die Kopplungskonstante, wenn starre Bindungen auftreten. KOCAK et al. postulierten außerdem, dass die Kopplung umso kleiner ist, je mehr Clusteratome am intramolekularen Atomaustausch beteiligt sind.<sup>[98]</sup> Dadurch wird jedoch nicht der enorme Unterschied zwischen den Kopplungskonstanten in den Clusterkomplexen  $[\text{M}(\text{E}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) und dem leeren  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfig erklärt.



### 3 Motivation und Zielsetzung

In den vergangenen Jahren und Jahrzehnten wurde die Reaktivität von ZINTL-Ionen in Lösung intensiv untersucht. Dennoch waren zuverlässige Vorhersagen darüber, wie die eine oder andere Verbindung eines Haupt- oder Nebengruppenelements mit einem  $E_9$ -Cluster reagiert, zu Beginn meiner Promotionszeit nur selten oder gar nicht möglich. Ähnliche Edukte homologer Elemente führten oftmals zu sehr verschiedenen Ergebnissen, gezielte Synthesen waren selten. Der Einfluss des Lösemittels und der Kationenkomplexbildner war nicht zufriedenstellend erklärt.

Inzwischen wurden in unserer Arbeitsgruppe und in anderen Forschungsteams neue Verbindungen entdeckt, die oftmals überraschten und stets weitere Hinweise auf die Reaktivität der Tetrelatompolyeder lieferten. Viele Fragen sind trotzdem bis heute unbeantwortet, und die Chemie der  $E_9$ -Cluster ist und bleibt ein spannendes Forschungsgebiet, dessen Potential als ausgesprochen hoch einzuschätzen ist.

Der Beitrag meiner Forschungstätigkeit zur Aufklärung der Reaktivität der ZINTL-Ionen in Lösung wurzelt in den Ergebnissen, die durch die Umsetzung der intermetallischen Phasen  $K_4E_9$  mit phosphanstabilisiertem Gold(I)chlorid erzielt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass  $Au(I)Cl(PPh_3)$  in Ethylendiamin geeignet ist, um  $[Pb_9]^{4-}$ -Anionen zum  $[Pb_{10}]^{2-}$ -*closo*-Polyeder zu oxidieren.<sup>[14]</sup> Mit  $K_4Ge_9$  konnten aus Ethylendiamin die  $[K([2.2.2]crypt)]$ -Salze der einzigartigen intermetalloiden Cluster  $[(Ge_9)Au_3(Ge_9)]^{5-}$  und  $[Au_3Ge_{45}]^{9-}$  isoliert und strukturell charakterisiert werden.<sup>[115,116]</sup>

Diese Untersuchungen sollen auf das leichtere Gruppe 11-Element Kupfer erweitert werden. Kupfer zeigt im Gegensatz zu Gold in Lösemitteln mit Elektronendonorcharakter ein vielseitiges Redoxverhalten. Die Stabilität der Oxidationsstufen Cu(I) und Cu(II) hängt stark von den im Reaktionsgleichgewicht vorhandenen Komplexbildnern ab. Die Entstehung von  $Cu^{2+}$ -Ionen in der Gegenwart von  $[E_9]^{4-}$ -Polyanionen ist problematisch und führt zur Oxidation der Tetrelatome zu ihren Elementen. Im Rahmen des Promotionsvorhabens werden demzufolge zunächst geeignete Cu(I)-Verbindungen identifiziert und

synthetisiert, die in den für  $E_9$ -Cluster verwendeten Lösemitteln Ethylendiamin, N,N-Dimethylformamid und flüssiges Ammoniak hinreichend redoxstabil sind.

Die verschiedenen Cu(I)-Verbindungen sollen im Anschluss in systematischen Versuchen mit Lösungen der ZINTL-Phasen  $K_4E_9$  ( $E = \text{Ge, Sn, Pb}$ ) zur Reaktion gebracht werden. Hauptsächlich geht es dabei um die Isolierung und strukturelle Charakterisierung neuer Cu-Tetrelatom-Polyanionen in kristalliner Form mit dem Ziel, Einblicke in die Reaktionsgleichgewichte zu gewinnen und die Reaktivität der ZINTL-Ionen im Redoxsystem von Cu-Verbindungen zu verstehen. Dazu sind Umsetzungen in den Lösemitteln Ethylendiamin, N,N-Dimethylformamid und flüssiges Ammoniak mit unterschiedlichen Kationenkomplexbildnern vorgesehen, um die Einflüsse auf das Reaktionsverhalten zu ergründen. Die chemische Bindung neuer Clusterspezies soll mit den Regeln von WADE beschrieben werden, um das Verständnis für den Zusammenhang zwischen elektronischer und räumlicher Struktur von ZINTL-Anionen weiter zu vertiefen. DFT-Rechnungen dienen als Hilfsmittel zur Beschreibung der Clusterbindung. Wenn möglich sollen die Strukturen neuer Cluster in Lösung mittels  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{207}\text{Pb}$ - und  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Auswahl und Synthesen der Kupfer(I)edukte

ZINTL-Phasen der Zusammensetzung  $A_4E_9$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $E = \text{Ge, Sn, Pb}$ ) können nach dem Konzept von ZINTL, KLEMM und BUSMANN als salzartige Verbindungen beschrieben werden, die aus positiv geladenen Alkalkationen  $A^+$  und negativ geladenen Tetrelatom-Polyanionen  $[E_9]^{4-}$  aufgebaut sind.<sup>[3,4,22]</sup> Sie lösen sie sich gut in polaren Lösemitteln, sind aber aufgrund des Oxidationszustandes der  $E_9$ -Cluster nur beständig gegenüber nicht oxidierenden und aprotischen Solventien. Stabile Lösungen der ZINTL-Anionen werden in Ethylendiamin, N,N-Dimethylformamid und flüssigem Ammoniak erhalten, also in Lösemitteln, die als hervorragende  $\sigma$ -Elektronendonoren ausgesprochen stabile Übergangsmetallkomplexe zu bilden vermögen. Tabelle 4.1 fasst ihre Eigenschaften zusammen und stellt sie denen des Wassers gegenüber. Ethylendiamin, N,N-Dimethylformamid und flüssiges Ammoniak besitzen aufgrund ihrer dipolaren Moleküle eine hohe Permittivität, aber gleichzeitig eine geringe Tendenz zur Autoprotolyse. Das außergewöhnlich hohe Dipolmoment des N,N-Dimethylformamids kann durch die Verschiebung der nichtbindenden Elektronen am N-Atom in Richtung des Carbonyl-Sauerstoffs aufgrund von Mesomerieeffekten erklärt werden. Die Autoprotolysekonstante des Ethylendiamins weist auf dessen Tendenz zur Abgabe von Lösemittelprotonen hin, die von SEVOV und seinen Mitarbeitern für den Mechanismus der Vinylierungsreaktionen vorausgesetzt wird.<sup>[92]</sup> Sie erscheint im Vergleich zur Autoprotolysekonstante des flüssigen Ammoniaks zu groß, da anschaulich nicht zu erwarten ist, dass Ethylendiamin einer deutlich stärkeren Eigendissoziation unterliegt als  $\text{NH}_3$ . Möglicherweise werden die durch Autoprotolyse entstehenden Ionen  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  und  $\text{HN}^- - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  intramolekular durch Chelatbildung stabilisiert. Die Fähigkeit eines Lösemittels zur Solvatisierung von protonierten und deprotonierten Molekülen ist im Falle der Amine entscheidend für deren Basizität und das Ausmaß an Eigendissoziation.<sup>[169]</sup>

**Tabelle 4.1.** Eigenschaften der Lösemittel N,N-Dimethylformamid, Ethylendiamin und flüssiges Ammoniak im Vergleich zu denen des Wassers.

	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Ethylendiamin	flüssiges Ammoniak	Wasser
<b>Formel</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Siedepunkt, $K_P$ /[°C] <sup>a</sup>	153	117	-33	100
Schmelzpunkt, $F_P$ /[°C] <sup>a</sup>	-60.48	11.14	-77.73	0
Dichte $\rho$ /[g·cm <sup>-3</sup> ]	0.9445 <sup>b</sup>	0.8979 <sup>b</sup>	0.6814 <sup>c</sup>	0.9970 <sup>b</sup>
Viskosität $\eta$ /[mPa·s]	0.794 <sup>b</sup>	1.290 <sup>d</sup>	0.254 <sup>c</sup>	0.890 <sup>b</sup>
Relative Permittivität $\epsilon/\epsilon_0$	38.25 <sup>e</sup>	13.82 <sup>e</sup>	22.70 <sup>f</sup>	80.10 <sup>e</sup>
Dipolmoment $\vec{p}$ /[D]	3.86 <sup>g</sup>	1.89 <sup>h</sup>	1.49 <sup>i</sup>	1.84 <sup>i</sup>
Autoprotolysekonst. $K_{AP}$	4.0·10 <sup>-30,k</sup>	5.0·10 <sup>-16,l</sup>	1.9·10 <sup>-33,f</sup>	1·10 <sup>-14,i</sup>

<sup>a</sup> Ref. [162]; <sup>b</sup>  $\theta = 25$  °C, Ref. [162]; <sup>c</sup>  $\theta = -33$  °C, Ref. [163]; <sup>d</sup>  $\theta = 30$  °C, Ref. [164]; <sup>e</sup>  $\theta = 0$  °C, Ref. [162]; <sup>f</sup>  $\theta = -50$  °C, Ref. [163]; <sup>g</sup> Ref. [165]; <sup>h</sup> in Benzol, Ref. [166]; <sup>i</sup> Ref. [163]; <sup>k</sup> Ref. [167]; <sup>l</sup> Ref. [168]

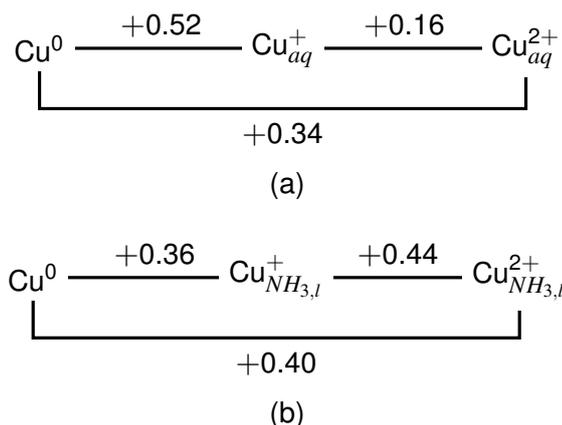
Die Funktionalisierung der  $E_9$ -Cluster gelingt mit niedervalenten Hauptgruppenmetallverbindungen oder mit Komplexen in denen Übergangsmetalle in niedrigenen Oxidationsstufen – vorwiegend  $\pm 0$  und  $+1$  – vorliegen (Kapitel 2). Oxidierende Verbindungen überführen die ZINTL-Ionen in ihre Elemente.

Kupfer ist das leichteste Element der 11. Gruppe des Periodensystems. Es zählt zu den Edelmetallen und betätigt in seinen Verbindungen vorwiegend die Oxidationsstufen  $+1$  und  $+2$ . Metallorganische Verbindungen mit Cu(0)-Atomen, z. B. [Cu<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>[170]</sup> sind bei tiefen Temperaturen metastabil und tauchen mitunter als reaktive Übergangsspezies in chemischen Reaktionen auf. Mit starken Oxidationsmitteln gelingt die Synthese von dreiwertigem Kupfer, das durch geeignete Komplexbildner trotz seines hohen Oxidationspotentials stabilisiert werden kann. Koordiniert an Peptide mit Enzymfunktion wurde Cu(III) in biologischen Systemen gefunden. Die Redoxeeigenschaften der Cu(I)- bzw. Cu(II)-Ionen unterscheiden sich in Abhängigkeit von Gegenion, Ligandensphäre und Solvens zum Teil ganz erheblich. Nicht zuletzt aus diesem Grund ist Kupfer als Spurenelement im menschlichen Körper am Sauerstofftransport beteiligt und an zahlreichen Prozessen, die mit dem Austausch von Elektronen einhergehen.<sup>[171]</sup> Kupfer verfügt in der Oxidationsstufe  $+1$  über eine gefüllte d-Elektronenschale, weshalb Cu(I)-Verbindungen generell farblos sind, wenn keine Charge-Transfer-Übergänge möglich sind. Das Cu<sup>+</sup>-Kation ist in seinen Komplexen häufig von vier  $\sigma$ -Donoren umgeben und hat dann einen Ionenradius von 0.74 Å.<sup>[1]</sup> Die Koordinationszahl zwei betätigt Cu(I) in Komplexen mit hohem kovalenten Bindungsanteil, also gegenüber starken  $\sigma$ -Donoren und schwachen

$\pi$ -Akzeptoren.<sup>[172]</sup> Lineare bzw. trigonale Anordnungen können außerdem durch sterisch anspruchsvolle Liganden erzwungen werden. Die Komplexe des  $\text{Cu}^{2+}$ -Kations sind farbig, denn seine d-Orbitale sind mit neun Elektronen nicht vollständig gefüllt. Das ungepaarte Elektron führt zu einem entarteten Grundzustand, wenn sich Cu(II) in einem oktaedrischen Ligandenfeld befindet. In Übereinstimmung mit dem JAHN-TELLER-Theorem kommt es zu einer Verzerrung des Koordinationspolyeders entlang der z-Achse, um diese Entartung aufzuheben – in der Regel entsteht ein gestrecktes Oktaeder mit 4+2-Koordination am Übergangsmetall, das dann einen Ionenradius zwischen 0.71 Å und 0.87 Å hat.<sup>[1]</sup>

In wässriger Lösung ist Kupfer in der Oxidationsstufe +1 nicht stabil und disproportioniert den Potentialen der Redoxpaare  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  entsprechend in Cu(0) und Cu(II) (Abbildung 4.1(a)).<sup>[1]</sup> Angetrieben wird diese Reaktion durch die hohe Hydrationsenthalpie des  $\text{Cu}^{2+}$ -Kations (2100 kJ/mol, dagegen 582 kJ/mol für Cu(I))<sup>[1]</sup>. Cu(II) ist wegen seines größeren Ladung-zu-Radius-Verhältnisses nach dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (*HSAB = Hard and Soft Acids and Bases*) von PEARSON eine härtere Säure als Cu(I) und kann mit einem harten Lösemittel wie Wasser starke Solvatkomplexe und unter hohem Energiegewinn bilden.<sup>[173]</sup> In der Gasphase würde die hohe zweite Ionisierungsenergie die spontane Bildung von zweiwertigem Kupfer verhindern. In flüssigem Ammoniak ist Cu(I) in Abwesenheit von Oxidationsmitteln nicht von der Disproportionierung zu Cu(II) betroffen (Abbildung 4.1(b)).<sup>[174]</sup> Das  $\text{Cu}^+$ -Kation bildet in flüssigem Ammoniak laut EXAFS-Untersuchung einen Triamminkomplex, obwohl keine sterische Hinderung vorliegt und eine tetraedrische Koordination für Cu(I) erwartet worden wäre.<sup>[175]</sup> Die ungewöhnliche Koordination begründen NILSSON et al. elektronisch; sie weist auf hohe kovalente Bindungsanteile im  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Ion hin. Die Komplexbildungskonstante  $K_3$  ist sehr klein, und der dritte Ligand kann leicht unter Bildung des sehr stabilen Diamminkomplexes abgespalten werden.<sup>[176]</sup> Die Solvation des zweiwertigen Kupfers in flüssigem Ammoniak wurde jahrzehntelang kontrovers diskutiert,<sup>[177]</sup> und erst kürzlich konnte durch Röntgenuntersuchungen an Einkristallen der Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]An_2$  ( $An = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-$ ) zweifelsfrei gezeigt werden, dass  $\text{Cu}^{2+}$  hierin als Hexaamminkomplex in tetragonaler JAHN-TELLER-Verzerrung vorliegt.<sup>[178]</sup> Die  $\text{NH}_3$ -Moleküle in axialer Position sind schwach an das Übergangsmetall gebunden und leicht durch andere Liganden ersetzbar.

Durch Zugabe von Ammoniak gelingt die Stabilisierung des einwertigen Kupfers in

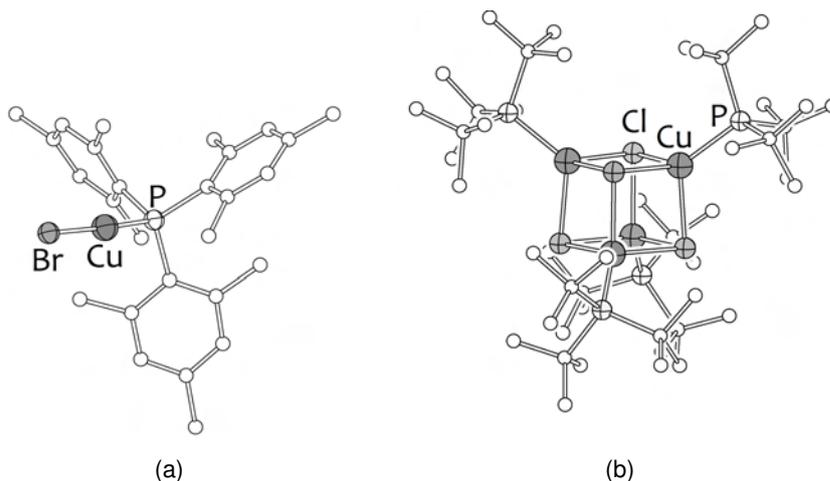


**Abbildung 4.1.** Redoxpotentiale von Kupfer in a) Wasser und b) flüssigem Ammoniak.

wässriger Lösung; Cu(II)-Salzlösungen und elementares Kupfer komproportionieren in Wasser in Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  zum farblosen Kupfer(I)diamminkomplex  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Ebenso kann Cu(I) durch andere Liganden in Wasser stabilisiert werden. Geeignet sind starke  $\pi$ -Akzeptoren und mittelweiche bis weiche Lewisbasen, zu denen z. B. Halogenid-Ionen und Pseudohalogenide zählen, da sie wegen des geringeren Ladungs-zu-Radius-Verhältnis und der hohen Elektronendichte des einwertigen Kupferatoms stärkere Cu(I)- als Cu(II)-Komplexe bilden oder weniger lösliche Cu(I)-Salze. Im Gegensatz dazu bevorzugt das härtere Cu(II)-Ion in seinen Komplexen Liganden mit geringer Polarisierbarkeit und starkem  $\sigma$ -Donorcharakter. Diese Eigenschaften charakterisieren die in der Chemie der ZINTL-Anionen verwendeten Lösemittel Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid, in denen einwertiges Kupfer augenblicklich unter Bildung intensiv blau bzw. gelb gefärbter Lösungen disproportioniert. In polarographischen Untersuchungen an Quecksilbertropfenelektroden wurden für das Kupferredoxsystem sowohl in wasserfreiem Ethylendiamin als auch in wasserfreiem N,N-Dimethylformamid zwei dicht beieinander liegende Potentialwellen gefunden.<sup>[179,180]</sup> Die Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  erfolgt in zwei Schritten, und das  $\text{Cu}^+$ -Kation ist in diesen Lösemitteln etwas stärker stabilisiert als in Wasser aber deutlich weniger als in flüssigem Ammoniak. In Ethylendiamin wird die Disproportionierung von Cu(I)-Verbindungen durch die Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  mit dynamischer, tetragonal JAHN-TELLER-verzerrter Struktur angetrieben, der Dank des Chelateffekts sehr beständig ist.<sup>[181]</sup> Aufgrund der Verlängerung der Bindungen entlang der z-Achse, ist der Trisethylendiaminkomplex des Cu(II) im Gegensatz zu analogen Komplexen anderer Übergangsmetalle weniger stabil und geht leicht in Bisethylendiaminkomplexe über, deren axiale Positionen ge-

benenfalls durch andere einzähnige Liganden besetzt sind. Dieser Ligandenaustausch erfolgt z. B. bei Eintragen eines  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ -Salzes in Wasser, was für analoge Komplexe des Ni(II) oder Zn(II) nicht beobachtet wird.<sup>[182]</sup> In N,N-Dimethylformamid werden die Ethylendiaminmoleküle am Kupfer nicht ausgetauscht.<sup>[181]</sup> Das Cu(I)-Kation kann durch Ethylendiamin schlecht chelatisierend komplexiert werden, weil dessen bevorzugte Koordinationspolyeder zu große Öffnungswinkel am Übergangsmetall erfordern, die durch die Ethylenbrücke nicht bequem überspannt werden können. Kristallographisch wurden bisher zwei Cu(I)-Ethylendiaminkomplexe mit chelatisierendem Liganden charakterisiert, in beiden wird das elektronenreiche Kupferatom durch eine Carbonylgruppe stabilisiert.<sup>[183]</sup> Daneben existieren einige Berichte über trigonal planare und verzerrt tetraedrische Strukturen, in denen einwertiges Kupfer durch sekundäre bzw. tertiäre 1,2-Diamine chelatisiert wird, die entsprechend sterisch anspruchsvoller und weicher sind.<sup>[184–186]</sup> Sekundäre und tertiäre Amine koordinieren im Vergleich zu primären Aminen oder Ammoniak leichter an elektronenreiche Übergangsmetallatome in niedrigen Oxidationsstufen.<sup>[187]</sup> Diaminkupferchelatekomplexe sind bekannt für ihre ausgesprochen hohe Affinität zu Disauerstoff, mit dem sie zu den korrespondierenden, blauen Cu(II)-Verbindungen reagieren<sup>[186]</sup> und werden als Zwischenstufen in kupferkatalysierten ULLMANN- und GOLDBERG-Reaktionen diskutiert, die der Arylierung von Aminen bzw. Amiden am Stickstoffatom dienen.<sup>[188, 189]</sup> N,N-Dimethylformamid koordiniert über das Sauerstoffatom an Übergangsmetalle. Cu(II) erreicht in diesem Lösemittel eine Koordinationszahl von sechs (tetragonal), während für Cu(I) ein tetraedrischer Komplex vorhergesagt wurde; Einkristallstrukturdaten liegen nicht vor.<sup>[190]</sup> Die Stabilität von Kupfer in der Oxidationstufe eins kann in wasserfreiem Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid durch die Zugabe von weichen Liganden erhöht werden. In N,N-Dimethylformamid führen – wie im Wasser – beispielsweise Halogenide zu höheren Redoxpotentialen für  $\text{Cu}^+$ .<sup>[191]</sup> Dabei werden Cu(I)- bzw. Cu(II)-Komplexe gebildet, in denen einige Lösemittelmoleküle durch Halogenidionen ersetzt sind, sowie verschiedene Halogenidkomplexe der Zusammensetzungen  $[\text{CuX}_n]^{n-1}$  bzw.  $[\text{CuX}_m]^{m-2}$  ( $n = 1, 2; m = 1-4$ ). Auch in diesen Lösungen liegt stets ein großer Anteil des Kupfers zweiwertig vor. In der Tat sind in der Literatur keine Berichte zu finden, in denen Cu(I)-Komplexe erwähnt werden, die als stabil in Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid gelten.

Die Mechanismen der Disproportionierungsreaktionen der verschiedenen Kupferkomplexe sind bislang nicht zufriedenstellend verstanden. Während dieser Reaktionen wird die



**Abbildung 4.2.** Phosphankomplexe von  $\text{Cu(I)X}$ . Wasserstoffatome sind nicht gezeigt, Kohlenstoffatome als weiße Kugeln. a)  $\text{CuBr(PMes}_3\text{)}^{[193]}$ , das Kupferatom ist linear koordiniert, b)  $[\text{CuCl(P}^t\text{Bu}_3\text{)}_4]^{[194]}$ , das Kupferatom ist tetraedrisch koordiniert.

Koordinationssphäre des Metallzentrums stark verändert; sie geht von einer zumeist tetraedrischen Anordnung am  $\text{Cu(I)}$  in eine verzerrte, oktaedrische am  $\text{Cu(II)}$  über. Der Verlauf des Redoxprozesses hängt daher in großem Ausmaß von der Wahl der Liganden ab. Sterisch anspruchsvolle Komplexbildner reduzieren die Tendenz an Redoxprozessen teilzunehmen, weil die Änderung der räumlichen Anordnung mit einem größeren Energieaufwand verbunden ist.<sup>[192]</sup>

Umsetzungen von wasserfreiem Kupfer(II)chlorid  $\text{Cu(II)Cl}_2$  mit Lösungen der ZINTL-Cluster  $[\text{E}_9]^{4-}$  in Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid führen aufgrund des hohen Oxidationspotentials der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zur vollständigen Oxidation der Polyanionen zu den Elementen Germanium, Zinn und Blei. Die gleichen Resultate werden für Reaktionslösungen beobachtet, in denen einwertige Kupferhalogenide  $\text{Cu(I)X}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) zum Einsatz kommen. Dabei zieht die Disproportionierung der  $\text{Cu(I)}$ -Verbindungen die Zersetzung der ZINTL-Cluster nach sich. Bei der Auswahl der Kupferedukte für die Synthese neuer kupferfunktionalisierter Tetrelatomcluster steht die Suche nach  $\text{Cu(I)}$ -Verbindungen im Vordergrund, die in Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid nicht von Ligandenaustausch und  $\text{Cu(II)}$ -Bildung betroffen sind.

$\text{Cu(I)}$  bildet im Gegensatz zum  $\text{Cu(II)}$  sehr stabile Phosphankomplexe und ist in diesen in der Regel gegenüber Oxidationsreaktionen weitgehend inert. Phosphankupferhalogenide sind umfassend erforscht, leicht zugänglich und unter Luftausschluss über Monate hinweg haltbar. Reaktionen der ZINTL-Ionen mit Phosphankomplexen anderer Über-

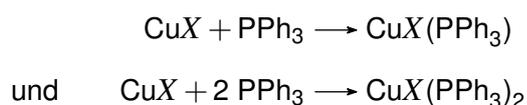
gangsmetalle, z.B.  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)^{[14, 115, 116]}$ , lieferten in den vergangenen Jahren eine Vielzahl neuer Tetrelatom-Polyanionen (Kapitel 2). Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{CuX}(\text{PR}_3)$  werden daher in Hinblick auf ihre Reaktivität mit den Lösemitteln Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid untersucht. Die Eigenschaften der phosphan-stabilisierten Kupfer(I)halogenide hängen vorrangig von der Wahl des Phosphanliganden ab und weniger vom Gegenion. Je nach sterischem Anspruch des Phosphans werden Komplexe gebildet, in denen das Kupfer zwei, drei oder vier Liganden trägt, und es entstehen im Festkörper monomere, dimere oder tetramere Moleküle, in denen den Halogenidionen eine verbrückende Funktion zukommt. Bei Einsatz des Phosphans im stöchiometrischen Überschuss ist die Bindung zum Phosphor bevorzugt gegenüber der Bindung zum  $\text{X}^-$ -Ion.<sup>[195]</sup> Lineare Koordination wie in  $\text{CuBr}(\text{PMes}_3)$  wird durch besonders sperrige Reste am Phosphoratom hervorgerufen (Abbildung 4.2(a)).<sup>[193]</sup> Viele Phosphane, z. B.  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  bilden mit  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  im Kristall einen tetrameren, kubusförmigen Komplex, in dem jedes Kupferatom tetraedrisch koordiniert ist (Abbildung 4.2(b)).<sup>[194, 196]</sup>

Inspiziert durch die Umsetzungen der  $E_9$ -Cluster ( $E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) mit  $\text{ZnPh}_2$ <sup>[73]</sup> wird nach stabilen Verbindungen mit Cu–C-Bindungen gesucht, um ihr Verhalten gegenüber den Polyanionen zu testen. Die meisten metallorganischen Kupferverbindungen sind thermolabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur, nur wenige sind im Festkörper isoliert und strukturell charakterisiert.<sup>[197]</sup> In der organischen Synthese ist die Verwendung von Lithiumalkylcupraten stärker verbreitet als der Einsatz von reinen Kupferorganen. In den wenigen stabilen Vertretern dieser Substanzklasse ist das Kupferatom an einen Arylrest gebunden. Für die Reaktionen mit den ZINTL-Clustern wird Mesitylkupfer ausgewählt.

Parallel zu den Experimenten in Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid werden Versuche durchgeführt, in denen flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium dient, um die erhöhte Stabilität des einwertigen Kupfers in diesem Lösemittel zu nutzen. Es werden sowohl reines Kupferchlorid und einige seiner phosphan-stabilisierten Komplexe als auch Mesitylkupfer mit den ZINTL-Anionen umgesetzt.

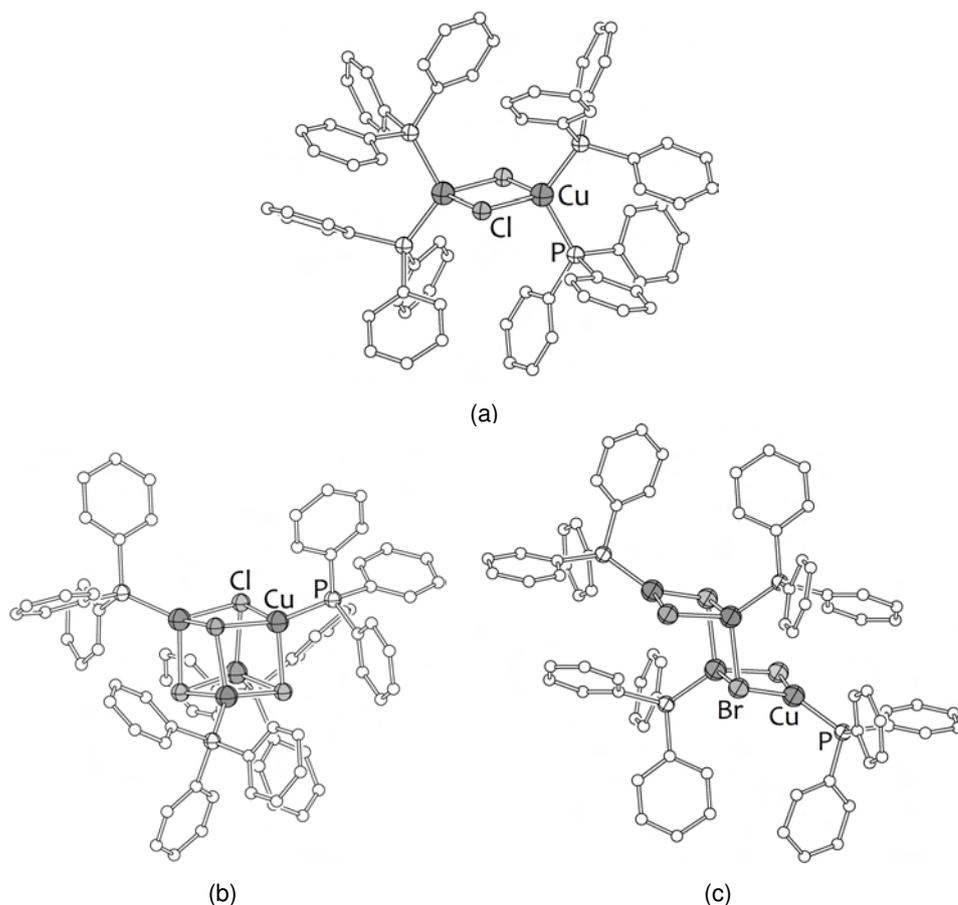
#### 4.1.1 Triphenylphosphankupfer(I)halogenid und Bistriphenylphosphankupfer(I)halogenid

**Synthese und Charakterisierung.** Die Synthesen der Kupfer(I)halogenidkomplexe der Zusammensetzungen  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)_x$  sind für  $x = 1, 2$  und  $3$  sowie für  $(\text{CuX})_2(\text{PPh}_3)_3$  in der Literatur beschrieben.<sup>[195, 198, 199]</sup> Zur Herstellung von  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)$  und  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)_2$  nach den Reaktionsgleichungen



wird  $\text{Cu(I)X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur mit einem bzw. mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan umgesetzt. Nach dreißig Minuten entsteht in der zwischenzeitlich klaren Lösung ein farbloses Präzipitat. Die Produkte werden durch Filtration gewonnen, nacheinander mit Dichlormethan und Hexan gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und bis zur Verwendung im Handschuhkasten aufbewahrt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)_x$  ( $x = 1, 2$ ) in allen herkömmlichen Lösemitteln, können die Zielverbindungen nicht  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Identifizierung erfolgt mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie (Details siehe Kapitel 5.3.1.2).

**Struktur.** Kupfer(I)verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)_x$  wurden in den 1970 iger Jahren intensiv untersucht und ihre Kristallstrukturen sind für  $x = 1, 2$  und  $3$  in der Literatur vorgestellt. Tristriphenylphosphankupfer(I)halogenide ( $x = 3$ ) treten im Kristall und in Lösung monomer auf, Kupfer ist tetraedrisch koordiniert.<sup>[199, 200]</sup> Bistriphenylphosphankupferhalogenide ( $x = 2$ ) sind in fester Phase monomer<sup>[199, 201]</sup>, und Kupfer hat aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden die energetisch wenig begünstigte Koordinationszahl drei. Für  $X = \text{Cl}$  und  $x = 2$  existiert wegen des geringeren Raumbedarfs des Chloridions zusätzlich eine dimere Form<sup>[202]</sup>, in der zwei tetraedrisch koordinierte Kupferatome über zwei Chloridatome verbrückt sind, so dass ein  $(\text{CuCl})_2$ -Viereck entsteht (Abbildung 4.3(a)). Monophosphankomplexe bilden tetramere Einheiten, in denen die Cu- und X-Atome entweder wie in Heterokubanstrukturen die diagonal gegenüberliegenden Ecken eines Würfels besetzen<sup>[203, 204]</sup> oder eine sessel- bzw. stufenförmige Struktur<sup>[205, 206]</sup> einnehmen (Abbildungen 4.3(b) und 4.3(c)). Der Kupfer-



**Abbildung 4.3.** Strukturen literaturbekannter Triphenylphosphankomplexe von  $\text{Cu(I)X}$ . Wasserstoffatome sind nicht gezeigt, Kohlenstoffatome als weiße Kugeln. a)  $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ <sup>[202]</sup>, b)  $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_4]_4$ <sup>[203]</sup>, c)  $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_4]_4$ <sup>[205]</sup>.

Halogenid-Kubus ist mit zunehmender Größe des Gruppe 17-Elements stärker verzerrt, wobei die  $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Abstände kürzer und die  $\text{X}-\text{Cu}-\text{X}$ -Winkel größer werden. Die Winkel am Kupferatom kommen dem stabilen Tetraederwinkel immer näher, weil die weiche- ren  $\text{X}^-$ -Ionen eine größere Deformation der Würfel tolerieren. Im kubischen Tetramer ist jedes Kupferatom von vier Liganden genähert tetraedrisch umgeben; in der stufenförmigen Konformation haben zwei Kupferatome die Koordinationszahl vier und zwei Kupferatome die Koordinationszahl drei. Die zentrale Struktureinheit der Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{CuX})_2(\text{PPh}_3)_3$  ist wie in  $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  ein  $(\text{CuX})_2$ -Viereck, je ein Kupferatom trägt zusätzlich einen bzw. zwei Phosphanliganden in trigonal planarer bzw. tetraedrischer Koordination.

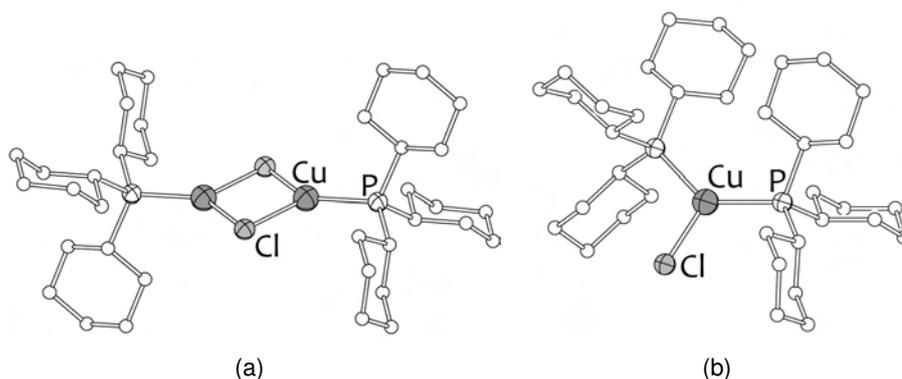
#### 4.1.2 Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid

**Synthese und Charakterisierung.** Für die Verbindung  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  sind zwei Syntheseverfahren literaturbekannt. MOERS et al. erhielten die Kupfer(I)komplexverbindung durch die Umsetzung von  $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$  mit 2.1 Äquivalenten Tricyclohexylphosphan in ethanolischer Lösung.<sup>[207]</sup> Das Phosphan dient in dieser Reaktion gleichzeitig zur Reduktion des zweiwertigen Kupfers und zur Komplexbildung, weshalb es in der doppelten stöchiometrischen Menge zur Verfügung gestellt wird. Im Rahmen dieses Promotionsvorhabens wird  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  nach der Vorschrift von BOWMAKER et al. hergestellt.<sup>[208]</sup>



Dazu werden äquimolare Mengen Kupfer(I)chlorid und Tricyclohexylphosphan in N,N-Dimethylformamid gelöst. Durch Disproportionierung des einwertigen Kupfers färbt sich die Reaktionslösung zunächst gelb und metallisches Kupfer fällt aus. Das Phosphan löst sich beim Erhitzen der Lösung und führt zur Komproportionierung und Komplexbildung. Die farblose Lösung wird heiß filtriert, und beim Erkalten kristallisiert  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  aus. Nach vollständiger Kristallisation wird die Verbindung durch Filtration von der überstehenden Lösung getrennt, am Hochvakuum getrocknet und bis zur Verwendung im Handschuhkasten aufbewahrt. Die Verbindung wird mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, durch Elementaranalyse sowie massenspektrometrisch identifiziert (Details siehe Kapitel 5.3.1.3).

**Struktur.** Tricyclohexylphosphan wird verbreitet als sperriger Ligand in Übergangsmetallkomplexe eingeführt, der das Zentralatom von seiner chemischen Umgebung weitgehend abschirmt und damit Struktur und Reaktivität des Komplexes signifikant beeinflusst. Andererseits ist Tricyclohexylphosphan als Alkylphosphan weniger oxidationsbeständig als analoge Arylverbindungen. Die Komplexe dieses Liganden mit Kupfer(I)halogeniden sind weniger erforscht worden als die des Triphenylphosphans. Für die drei isostrukturellen Monotricyclohexylphosphankupfer(I)halogenide wurden in der Literatur zentrosymmetrische, dimere Kristallstrukturen vorgestellt, in denen das Kupferatom die Koordinationszahl drei hat (Abbildung 4.4(a)),<sup>[207–209]</sup> obwohl der Kegelwinkel des  $\text{PCy}_3$  nach TOLMAN kleiner ist als der des  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ ,<sup>[210]</sup> das im tetrameren  $[\text{CuBr}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_4$  einen

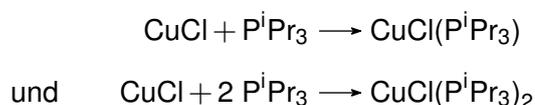


**Abbildung 4.4.** Bekannte Molekülstrukturen der Tricyclohexylphosphankomplexe von Kupfer(I)chlorid im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt, Kohlenstoffatome als weiße Kugeln. a)  $[\text{CuCl}(\text{PCy}_3)]_2$ <sup>[209]</sup>, b)  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)_2$ <sup>[208]</sup>.

tetraedrischen Koordinationspolyeder am Kupferatom erlaubt.<sup>[196]</sup> In Benzollösungen der  $\text{CuX}(\text{PCy}_3)$  wurde eine sehr geringe Dissoziation der  $\text{X}^-$ -Ionen nachgewiesen.<sup>[207]</sup> Die Struktur der Bistricyclohexylphosphankupfer(I)halogenide ist in kondensierter Phase monomer.<sup>[208]</sup> Kupfer hat in  $\text{CuX}(\text{PCy}_3)_x$  für  $x = 1$  und 2 sowie  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$  eine trigonal planare Koordination.

#### 4.1.3 Tri-iso-propylphosphankupfer(I)chlorid und Bistri-iso-propylphosphankupfer(I)chlorid

**Synthese und Charakterisierung.** Synthesewege zu den beiden Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_x$  ( $x = 1, 2$ ) wurden 1984 von WERNER et al. vorgeschlagen.<sup>[211]</sup>



Wird zu einer Suspension von Kupfer(I)chlorid in Toluol die toluolische Lösung einer äquimolaren Menge an Tri-iso-propylphosphan zugetropft, so erwärmt sich das Reaktionsgemisch, während sich das Salz auflöst. Nach der Filtration wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und das erhaltene Tri-iso-propylphosphankupfer(I)chlorid aus Hexan umkristallisiert. Die Verbindung löst sich in Hexan nach gelindem Erwärmen rückstandslos auf und kristallisiert bei  $-70^\circ\text{C}$  in Form großer, farbloser und zur Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle, die durch Filtration gewonnen und anschließend im Hoch-

vakuum von Lösemittelresten befreit werden. Bistri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid wird durch Verwendung der doppelten Menge an Tri-*iso*-propylphosphan hergestellt. Die Verbindung hat bei Raumtemperatur eine außergewöhnlich hohe Löslichkeit in Hexan und Toluol. Aus entsprechenden Lösungen kristallisiert es bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  in großen, farblosen Nadeln, deren Kristallstruktur durch Röntgenbeugung bestimmt wird. Dazu wird ein Kristall unter Stickstoffkühlung wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben selektiert. Das Lösemittel wird daraufhin durch Filtration der kalten Lösung entfernt. Die Lösemittelreste an der Oberfläche der Kristalle genügen, um nach Auftauen auf Raumtemperatur eine Lösung von öliger Konsistenz zu erhalten. Nach mehreren Stunden am dynamischen Hochvakuum wird die Verbindung der Zusammensetzung  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  als farbloses Pulver erhalten. Beide Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)komplexe werden durch Aufnahme von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren charakterisiert. Elementaranalysen und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen die Synthese der Zielverbindungen (Details siehe Kapitel 5.3.1.4).

**Kristallstrukturbeschreibung.** Der Monotri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid,  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp  $Ccca$  mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen, und die asymmetrische Einheit umfasst eine Formeleinheit. Solvensmoleküle kristallisieren nicht mit. Bistri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  kristallisiert – ebenfalls solvattfrei – im triklinen Kristallsystem mit Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

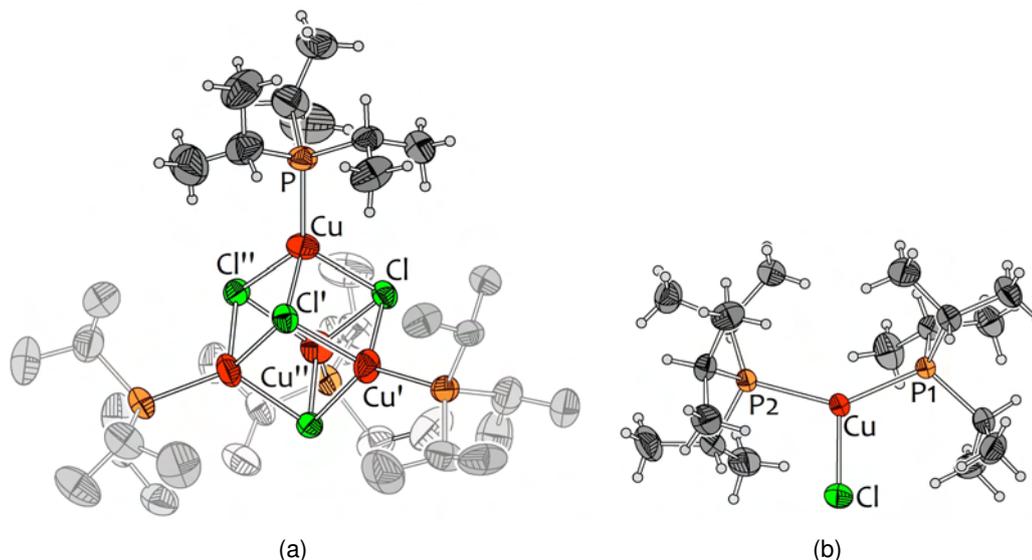
Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid bildet in seiner Kristallstruktur ein würfelförmiges Tetramer und ist isostrukturell zu den Verbindungen  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)^{[203,204]}$  und  $\text{CuCl}(\text{P}^t\text{Bu}_3)^{[194]}$  sowie weiteren analogen Phosphankupfer(I)komplexen (Abbildung 4.5(a)). Die Ecken des Heteroborangerüsts sind abwechselnd von symmetrieäquivalenten Kupfer- bzw. Chloratomen besetzt. Jedes Kupferatom ist durch drei  $\text{Cl}^-$ - und einen  $\text{P}^i\text{Pr}_3$ -Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Cu–P-Bindung ist  $2.1926(5)\text{ \AA}$  lang; die Cu–Cl-Abstände entlang der Würfelkanten betragen  $2.3981(5)\text{ \AA}$ ,  $2.4197(5)\text{ \AA}$  und  $2.5282(5)\text{ \AA}$ .

**Tabelle 4.2.** Einkristallstrukturdaten der Verbindungen  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  und  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ .

Name	$\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$	$\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$
<b>Empirische Formel</b>	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ClCuP}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{ClCuP}_2$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	259.22	419.45
Messtemperatur $[\text{K}]$	150(2)	150(2)
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.60 \times 0.20 \times 0.20$	$0.30 \times 0.10 \times 0.05$
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$Ccca$	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 15.7533(5) \text{ \AA}$	$a = 8.6620(3) \text{ \AA}$
	$b = 23.6504(6) \text{ \AA}$	$b = 9.9213(4) \text{ \AA}$
	$c = 13.1617(3) \text{ \AA}$	$c = 14.1937(6) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 77.776(3)^\circ$
	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 85.239(3)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 71.181(3)^\circ$
Volumen $[\text{\AA}^3]$ , Z	4903.7(2), 16	1128.26(8), 2
berechnete Dichte $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.404	1.235
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	2.083	1.225
F(000)	2176	452
$\theta$ -Bereich $[\text{^\circ}]$	3.10 bis 30.09	3.31 bis 27.57
$hkl$ -Bereich	$0 \leq h \leq 22, 0 \leq k \leq 33,$ $0 \leq l \leq 18$	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12,$ $0 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	42779	16535
unabhängige Reflexe	3606 [ $R_{int} = 0.040$ ]	5173 [ $R_{int} = 0.047$ ]
Datenvollständigkeit $[\text{\%}]$	99.8	99.2
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von $F^2$	
Daten / restraints / Parameter	3606 / 0 / 182	5173 / 0 / 367
Goodness-of-fit gegen $F^2$	0.926	0.868
R-Werte $[\text{>}2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.032, wR_2 = 0.080$	$R_1 = 0.053, wR_2 = 0.055$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.052, wR_2 = 0.084$	$R_1 = 0.057, wR_2 = 0.059$
Max./min. Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	0.902 (0.77 $\text{\AA}$ neben P) -0.467 (0.66 $\text{\AA}$ neben P)	0.361 (1.19 $\text{\AA}$ neben Cl) -0.414 (0.77 $\text{\AA}$ neben Cu)

Weitere Strukturparameter der Verbindung  $[\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_4$  sind in Tabelle und 4.4 zusammengefasst und mit denen isostruktureller Cu(I)-Phosphankomplexe verglichen. Alle Werte stehen im Einklang mit denen der literaturbekannten Verbindungen.

Die Bindungen zu den Phosphanliganden weisen nahezu radial auf das Würfelzentrum. Die Bindungswinkel am Kupferatom weichen deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab; die Form des Würfels wird im Gegenzug durch die sterischen und elektronischen Ansprüche des Komplexes verzerrt. Die P-Cu-Cl-Winkel sind größer als im ungestörten Tetraeder und betragen zwischen  $113.26(2)^\circ$  und  $128.33(2)^\circ$ . Die Chloratome schließen am Kupfer Winkel im Bereich von  $92.53^\circ$  bis  $96.23^\circ$  ein. Demgemäß sind die Cu-Cl-



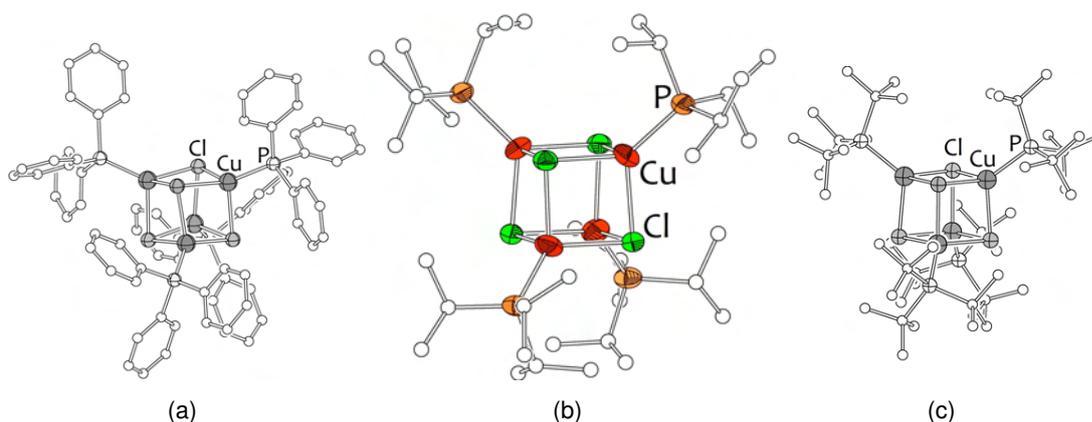
**Abbildung 4.5.** Molekülstrukturen der Tri-*iso*-propylphosphankomplexe des Cu(I)Cl. Kohlenstoffatome sind als graue Ellipsoide dargestellt. Wasserstoffatome werden jeweils nur für eine asymmetrische Einheit als graue Kugeln gezeigt. Die Ellipsoide der Nichtwasserstoffatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % der Atome. a)  $[\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_4]$ , b)  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ .

Cu-Winkel kleiner als im idealen Würfel und auf  $83.77(2)^\circ$  bis  $87.07(2)^\circ$  gestaucht. Die Vierecksflächen sind nicht planar, sondern haben über den Diagonalen, die die Kupferatome verbinden, Torsionswinkel von  $170.53(2)^\circ$ ,  $172.31(2)^\circ$  und  $179.51(2)^\circ$ . Die Cu–Cu-Abstände betragen zwischen  $3.3017(4) \text{ \AA}$  und  $3.3943(4) \text{ \AA}$  und sind kürzer als die Cl–Cl-Abstände ( $3.5000(6) \text{ \AA}$  bis  $3.6841(6) \text{ \AA}$ ). Der doppelte Kovalenzradius der Kupferatome beträgt  $2.64 \text{ \AA}$ , so dass nicht von bindenden Wechselwirkungen zwischen den Übergangsmetallatomen ausgegangen werden kann. Im Gegensatz zu seinen höheren Homologen Silber und vor allem Gold neigt Kupfer nicht zur Ausbildung von Metall–Metall-Bindungen. Die Strukturparameter in Tabelle 4.3 ermöglichen den Vergleich von  $[\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_4]$  mit den analogen Phosphankupfer(I)chloridkomplexen  $[\text{CuCl}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4]$ <sup>[194]</sup> und  $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_4]$ <sup>[203]</sup> (dazu Abbildung 4.6). Die Intervalle, in denen die experimentell ermittelten interatomaren Abstände und Bindungswinkel des  $(\text{CuCl})_2$ -Würfels der tetrameren Komplexe liegen, werden für  $\text{PR}_3$  größer in der Reihenfolge  $R = {}^t\text{Bu} < {}^i\text{Pr} < \text{Ph}$ . Die kubische Struktur ist im  $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_4]$  am stärksten gestört, was sich beispielsweise in der großen Varianz der diagonalen Cu–Cu- und Cl–Cl-Abstände sowie der Winkel an den Würfecken dokumentiert. Der Würfel im  $[\text{CuCl}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4]$  kommt der idealen unverzerrten Struktur am nächsten. Für  $R = \text{Ph}$  sind die Phosphanreste nicht radial angeordnet.

**Tabelle 4.3.** Strukturparameter des tetrameren Komplexes  $[\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_4]$  im Vergleich zu  $[\text{CuCl}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4]$  und  $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_4]$ .

		$[\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_4]$	$[\text{CuCl}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4]$ <sup>[194]</sup>	$[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_4]$ <sup>[203]</sup>
$d(\text{Cu}-\text{P})/[\text{\AA}]$		2.1926(5)	2.2016(8)	2.192(2)
$d(\text{Cu}-\text{Cl})/[\text{\AA}]$	min.	2.3981(5)	2.4224(8)	2.363(2)
	max.	2.5282(5)	2.4668(8)	2.505(2)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})/[\text{\AA}]$	min.	3.3017(4)	3.2760(5)	3.1179(13)
	max.	3.3943(4)	3.3401(6)	3.4298(18)
$d(\text{Cl}-\text{Cl})/[\text{\AA}]$	min.	3.5000(6)	3.5417(11)	3.0596(34)
	max.	3.6841(6)	3.6366(10)	3.7223(26)
$\alpha(\text{P}-\text{Cu}-\text{Cl})/[\text{\circ}]$	min.	113.26(2)	119.85(3)	112.73(7)
	max.	128.33(2)	124.68(3)	131.06(8)
$\alpha(\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl})/[\text{\circ}]$	min.	92.53(2)	92.53(3)	88.94(6)
	max.	96.23(2)	95.83(3)	101.11(7)
$\alpha(\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu})/[\text{\circ}]$	min.	83.77(2)	84.02(2)	79.71(6)
	max.	87.07(2)	86.93(2)	90.19(6)
$\delta/[\text{\circ}]^a$	min.	170.53(2)	171.61(4)	163.21(1)
	max.	179.51(2)	178.98(4)	171.40(1)

<sup>a</sup>  $\delta$  = Torsionwinkel der Würfelflächen

**Abbildung 4.6.** Kubische Struktureinheit in Cu(I)Cl-Phosphankomplexen. Kohlenstoffatome sind als weiße Kugeln dargestellt, Wasserstoffatome werden zugunsten einer erhöhten Übersichtlichkeit nicht gezeigt. a)  $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_4]$ , b)  $[\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_4]$ , c)  $[\text{CuCl}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4]$ .

Der sterische Anspruch eines Phosphanliganden lässt sich mittels seines Kegelwinkels vorhersagen.<sup>[210]</sup> Nach TOLMAN nehmen die Kegelwinkel in der Reihe  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  ( $182^\circ$ ) >  $\text{P}^i\text{Pr}_3$  ( $160^\circ$ ) >  $\text{PPh}_3$  ( $145^\circ$ ) ab. Die Verzerrungen in den Tetrameren  $[\text{CuCl}(\text{PR}_3)_4]$  lässt sich auf die zunehmende strukturelle Flexibilität durch kleiner werdende Reste  $R$  zurückführen. Die sterische Repulsion der großen  $^t\text{Bu}$ -Reste zwingt das Heterokubangerüst in eine genähert ideale Würfelform, da Abweichungen in keiner Richtung zu einem Raumgewinn führen. Dementsprechend unterscheidet sich die Anordnung der Kupfer- und

Chloratome im analogen Komplex  $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)]_4$  ganz erheblich von einem Kubus, und die  $\text{Cu}-\text{PMe}_3$ -Bindungen weisen nicht auf den geometrischen Schwerpunkt der Kupfer- und Chloratome.<sup>[212]</sup>

Bistri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid liegt in seiner Kristallstruktur monomer vor (Abbildung 4.5(b)). Das Kupferatom ist genähert trigonal planar von zwei Phosphan- und einem Chloridliganden umgeben, was für eine Vielzahl analoger Komplexverbindungen mit großen Resten  $R$  am  $\text{PR}_3$  berichtet wurde.<sup>[199,201,208]</sup> Der  $\text{Cu}-\text{Cl}$ -Abstand beträgt  $2.2592(6)$  Å, die  $\text{Cu}-\text{P}$ -Abstände  $2.2419(6)$  Å und  $2.2652(6)$  Å. In dem Molekül schließen die Tri-*iso*-propylphosphanreste am Kupfer einen Winkel von  $137.41(2)^\circ$  ein. Die beiden  $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{P}$ -Winkel ergeben sich zu  $105.73(2)^\circ$  und  $116.52(2)^\circ$ . Weitere Strukturparameter der Verbindung  $[\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$  sind in Table 4.4 denen isostruktureller Cu(I)-Phosphankomplexe gegenübergestellt. Die ermittelten Daten stimmen mit den Literaturwerten gut überein.

Das Molekül ist im Festkörper nicht spiegelsymmetrisch und strebt zudem abweichend von der trigonal planaren hin zu einer pyramidalen Struktur. Der Winkel zwischen der Ebene ( $\text{P1,Cu,P2}$ ) und der  $\text{Cu}-\text{Cl}$ -Bindung beträgt  $172.11(5)^\circ$ . Im analogen  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)_2$  ist der  $\text{P}-\text{Cu}-\text{P}$ -Winkel um  $2.84^\circ$  kleiner bei gleicher Pyramidalität ( $172.05(9)^\circ$ ),<sup>[208]</sup> obwohl Tricyclohexylphosphan einen größeren Kegelwinkel ( $170^\circ$ <sup>[210]</sup>) hat. Vermutlich nehmen die freien Elektronenpaare am Chloridion sterisch Einfluss auf die Position der Phosphanreste. Der kleinere Raumbedarf des Triphenylphosphans führt in der Verbindung der Zusammensetzung  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2$  zur gegenseitigen Annäherung der  $\text{PPh}_3$ -Liganden und zu einem Bindungswinkel am Kupferatom von  $125.48(6)^\circ$ .<sup>[201]</sup> Die Koordinationszahl drei ist in der Chemie der Übergangsmetallkomplexe generell selten vertreten, da sie keine elektronischen Vorteile bietet. Sie kommt bei großen Liganden vor, die eine höhere Koordinationszahl nicht zulassen.

Die  $\text{Cu}-\text{P}$ -Bindungslängen sind in den monomeren Bisphosphankomplexen  $\text{CuCl}(\text{PR}_3)_2$  länger als in den tetrameren Verbindungen  $[\text{CuCl}(\text{PR}_3)]_4$ , in denen an jedes Kupferatom drei Chloridionen binden. Aus elektronischer Sicht ist diese Tendenz zu erwarten. Eine Abhängigkeit von den Resten  $R$  ist in den Tabellen 4.3 und 4.4 nicht eindeutig zu erkennen. Für  $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)]_4$  wurde ein kurzer  $\text{Cu}-\text{P}$ -Abstand von  $2.169(2)$  Å gefunden. Mit den Werten der isostrukturellen Komplexe für  $R = {}^i\text{Pr}$  und  ${}^t\text{Bu}$  lässt sich erkennen, dass sich die Bindung dehnt, wenn der Ligand größer wird. Die  $\text{Cu}-\text{P}$ -Bindung

**Tabelle 4.4.** Strukturparameter des monomeren Komplexes  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  im Vergleich zu  $\text{CuCl}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  und  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2$ .

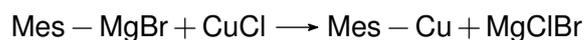
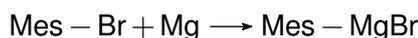
	$\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	$\text{CuCl}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ <sup>[208]</sup>	$\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2$ <sup>[201]</sup>
$d(\text{Cu}-\text{P})/[\text{\AA}]$	2.2419(6) 2.2652(6)	2.260(2) 2.281(2)	2.260(2) 2.272(2)
$d(\text{Cu}-\text{Cl})/[\text{\AA}]$	2.2592(6)	2.247(2)	2.208(3)
$\alpha(\text{P}-\text{Cu}-\text{Cl})/[\text{\textcircled{C}}]$	105.73(2) 116.52(2)	109.27(6) 115.79(7)	113.73(6) 120.75(7)(8)
$\alpha(\text{P}-\text{Cu}-\text{P})/[\text{\textcircled{C}}]$	137.41(2)	134.57(8)	125.49(6)
$\delta/[\text{\textcircled{C}}]^a$	172.11(5)	172.06(9)	177.8(1)

<sup>a</sup>  $\delta$  entspricht dem Winkel zwischen der Ebene (PCuP) und der Cu–Cl-Bindung

in  $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)]_4$  ist genauso lang wie in  $[\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_4$ , obwohl Triphenylphosphan einen deutlich kleineren Kegelwinkel hat als Tri-*iso*-propylphosphan und ein besserer  $\pi$ -Akzeptor ist. Andererseits ist  $\text{P}^i\text{Pr}_3$  aufgrund des elektronenschiebenden Effekts der Alkylgruppen ein stärkerer  $\sigma$ -Donor als  $\text{PPh}_3$  und ermöglicht eine engere Bindung des Liganden an das Kupferatom.<sup>[213–215]</sup>

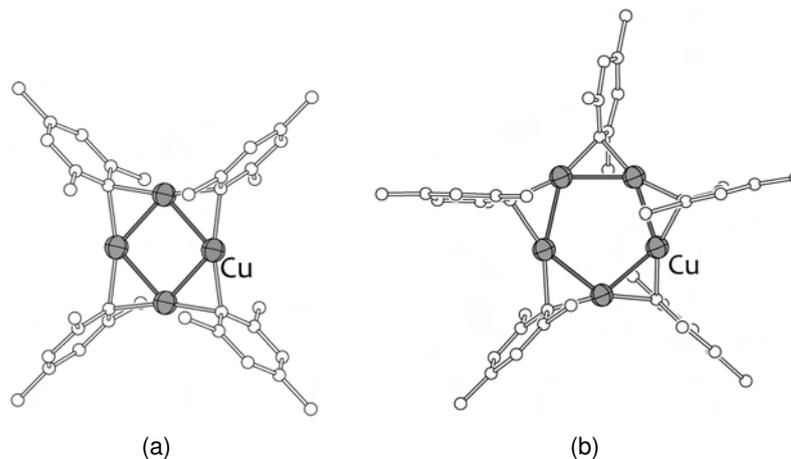
#### 4.1.4 Mesitylkupfer

**Synthese und Charakterisierung.** Mesitylkupfer entsteht nach folgendem Reaktionsschema aus Kupfer(I)chlorid und Mesitylbromid.



In der Literaturvorschrift werden Grignard-Verbindung und Kupfer(I)chlorid bei einer Temperatur von  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran quantitativ vereint, anschließend gemeinsam aufgetaut und bei Raumtemperatur zwanzig Stunden gerührt.<sup>[216]</sup> Eigene Versuche entlang dieser Syntheseroute führen zu einer großen Menge an grauweißem Pulver, das entgegen den Angaben in der Versuchsbeschreibung weder in Toluol noch in Benzol löslich ist. Vermutlich werden durch die hohe Konzentration an  $\text{CuCl}$  gemischte Cuprate gebildet, die dafür bekannt sind, sich mit weiteren Nukleophilen nicht umzusetzen.<sup>[217]</sup>

Für die erfolgreiche Herstellung von  $\text{Mes}-\text{Cu}$  wird eine Lösung der GRIGNARD-Verbindung  $\text{Mes}-\text{MgBr}$  in Tetrahydrofuran auf eine Temperatur von ca.  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und eine  $\text{CuCl}$ -Suspension unter Beachtung der Temperaturkonstanz zugetropft. Nach drei Stun-



**Abbildung 4.7.** Literaturbekannte Strukturen von Mesitylkupfer im Kristall. a) Tetramer  $(\text{Mes}-\text{Cu})_4$ <sup>[218]</sup>, b) Pentamer  $(\text{Mes}-\text{Cu})_5$ <sup>[219]</sup>.

den ist die Reaktion beendet und die erkaltete Lösung wird nach der Filtration vom ausgefallenen  $\text{MgClBr}$  vollständig am Vakuum eingeengt. Das erhaltene hellgelbe Pulver wird aus Toluol umkristallisiert, mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert und bis zur Verwendung im Handschuhkasten gelagert (Details zu Synthese und Charakterisierung siehe Kapitel 5.3.1.5).

**Struktur.**  $\text{Cu}-\text{C}$ -Bindungen sind wenig stabil und führen nur mit sterisch anspruchsvollen, elektronenreichen Liganden zu beständigen Verbindungen. Mesitylkupfer ist ein hellgelber Feststoff, der unter Luftausschluss beim Raumtemperatur über Monate unzerstört aufbewahrt werden kann. Allerdings nimmt die Löslichkeit des  $\text{Mes}-\text{Cu}$ -Pulvers in Toluol innerhalb weniger Tage nach der Synthese rapide ab. Vermutlich kann dieses Verhalten auf Oligomerisierung zurückgeführt werden. Für Mesitylkupfer sind in der Literatur zwei Kristallstrukturen beschrieben, in denen das Molekül als Tetramer<sup>[218]</sup> oder als Pentamer<sup>[219]</sup> vorliegt. Darin nehmen die Arylliganden eine überbrückende Position ein, so dass cyclische Strukturen mit kurzen  $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Abständen von durchschnittlich  $2.423(3) \text{ \AA}$  (Tetramer, Abbildung 4.7(a)) und  $2.460(9) \text{ \AA}$  (Pentamer, Abbildung 4.7(b)) entstehen. In Lösung werden diese oligomeren Komplexe teilweise in eine dimere Form umgewandelt, die nach Einstellung des Gleichgewichts überwiegt.<sup>[219]</sup> In aromatischen Lösungen findet eine  $(\text{Mes}-\text{Cu})_n$ -Lösung ihr Gleichgewicht innerhalb von einer Stunde, in aliphatischen Lösemitteln ist es erst nach einigen Tagen erreicht.

## 4.2 Verhalten der Kupfer(I)verbindungen in Ethylendiamin, N,N-Dimethylformamid und flüssigem Ammoniak

Die ausgewählten Kupfer(I)phosphankomplexe lösen sich in flüssigem Ammoniak nicht vollständig auf, die überstehenden Lösungen bleiben farblos. Ebenso wird Cu(I)Cl nicht rückstandslos in flüssigem Ammoniak gelöst, allerdings zeigt die überstehende, blau gefärbte Lösung die Entstehung von Cu(II)-Ionen an, was bei hohen Konzentrationen aufgrund der Redoxgleichgewichtskonstante ( $K_D = 0.044 \text{ l/mol}$ ) zu erwarten ist.<sup>[174]</sup> Umsetzungen von Cu(I)Cl mit  $K_4Ge_9$  führen im Reaktionsmedium  $NH_3$  zu Lösungen, die innerhalb einiger Wochen ihre zunächst dunkelrote Farbe verlieren, was auf die Zersetzung der ZINTL-Cluster hinweist. Im vorwiegend metallisch schwarzem Rückstand werden wenige orangefarbene Kristalle mit dimeren  $[Ge_9 - Ge_9]^{6-}$ -Anionen gefunden (siehe Kapitel 4.5). Mesitylkupfer nimmt unter flüssigem Ammoniak eine dunkelgelbe Farbe an, ohne erkennbar in Lösung zu gehen. Nach einer Woche hat sich der Feststoff zu elementarem Kupfer zersetzt.

Die Reaktivitäten der Kupfer(I)phosphankomplexe  $CuX(PR_3)_n$  ( $R = Ph, ^iPr, Cy; n = 1,2$ ) gegenüber Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid hängen von den organischen Resten  $R$  am Phosphanliganden ab. Die Stabilisierung des Cu(I) erfordert beständige Cu–P-Bindungen, damit kein Austausch mit den Lösemittelmolekülen stattfindet. Hilfreich ist zudem eine weitgehende räumliche Abschirmung des Übergangsmetallzentrums durch sterisch anspruchsvolle Liganden. In der Reihe der untersuchten Kupfer(I)phosphankomplexe nimmt die Größe der Reste  $R$  vom Phenyl- über den *iso*-Propyl- zum Cyclohexylrest zu. Entsprechend wachsen die Kegelwinkel der Phosphane  $PR_3$  nach TOLMAN in der Richtung  $PPh_3$  ( $145^\circ$ ) <  $P^iPr_3$  ( $160^\circ$ ) <  $PCy_3$  ( $170^\circ$ ),<sup>[210]</sup> und das Kupferatom sollte im Komplex  $CuCl(PCy_3)$  besser vor koordinativen Angriffen des Lösemittels geschützt sein als in  $CuCl(PPh_3)$ . Andererseits unterscheiden sich die Festkörperstrukturen dieser beiden Komplexe ganz erheblich, da  $CuCl(PCy_3)$  dimer vorliegt, während  $CuCl(PPh_3)$  ein Tetramer bildet. In Lösemitteln mit Donoreigenschaften lassen sich über den Grad der Dissoziation in monomere Struktureinheiten und der Substitution einzelner Halogenidionen durch Solvensmoleküle keine zuverlässigen Voraussagen treffen. Die Strukturen der in Lösung vorhandenen Komplexe müssen denen der Kristallstruktur nicht zwangsläufig gleichen. In Triarylphosphanen treten  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Phosphoratom und Arylringen auf, wodurch die Elektronen des Pentelatoms

stärker delokalisiert und somit weniger basisch sind.<sup>[213]</sup> Dadruch wird die  $\sigma$ -Donorstärke der  $PR_3$  für  $R = Ar$  reduziert, gleichzeitig nimmt die  $\pi$ -Akzeptorstärke zu.

Die Verbindungen  $CuX(PPh_3)_n$  lösen sich in Ethylendiamin für  $X = I$  vollständig bei Raumtemperatur und für  $X = Cl$  oder  $Br$  nach Erhitzen; die Löslichkeit nimmt von  $n = 1$  nach  $n = 2$  zu. Alle Lösungen färben sich sofort tiefblau, was auf die Entstehung des Cu(II)-Komplexes  $[Cu(en)_3]^{2+}$  hinweist. Für  $X = Cl$  oder  $Br$  und  $n = 1$  fallen aus den Lösungen beim Erkalten farblose Kristalle der Verbindungen  $CuX(PPh_3)(en)_2$  aus. Im anschließenden Abschnitt 4.2.1 werden die isostrukturellen Verbindungen vorgestellt. Das Kupferatom trägt darin die Ladung  $+1$ . In N,N-Dimethylformamid werden  $CuBr(PPh_3)_n$  und  $CuI(PPh_3)_n$  rückstandsfrei gelöst,  $CuCl(PPh_3)_n$  geht erst nach Wärmezufuhr in Lösung. Die Bisphosphankomplexe sind leichter löslich als die Monophosphankomplexe. Die Lösungen nehmen eine intensive gelbe Farbe an aufgrund der Entstehung von Cu(II)-Halogenidkomplexen und Cu(II)-Solvaten. Beim Erkalten fallen aus den Lösungen für  $n = 1$  farblose Kristalle an. Laut Einkristallstrukturanalyse entstehen für  $X = Cl$  und  $Br$  die Verbindungen  $CuX(PPh_3)(dmf)$ , in denen Kupfer einwertig vorliegt (siehe Abschnitt 4.2.2). Im Präzipitat des Kupferiodidkomplexes konnten keine Einkristalle zur Strukturbestimmung gefunden werden. Die Elementaranalyse des Niederschlags ergibt für  $X = I$  ein Stoffmengenverhältnis Cu:P von 1:1 sowie ein Gehalt an N,N-Dimethylformamid von etwa einem Äquivalent; Iod kann neben Kupfer aufgrund der Bildung von sehr schwer löslichem  $CuI$  nicht bestimmt werden. Die Triphenylphosphankomplexe des Cu(I) sind in den Lösemitteln Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid nicht stabil gegenüber Disproportionierung. In den Lösungen treten vielfältige Komplex- und Redoxgleichgewichte auf, in denen Kupfer in unterschiedlichen Oxidationstufen vorkommt und von verschiedenen Liganden koordiniert wird. NMR-Untersuchungen können aufgrund des paramagnetischen Cu(II) nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Die Umsetzungen von  $CuX(PPh_3)_n$  mit den  $E_9$ -Clustern ( $E = Ge, Sn, Pb$ ) führen in Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid zur Reduktion der Kupferedukte unter Oxidation der ZINTL-Cluster. Die Filtration der Reaktionslösungen verläuft schleppend aufgrund großer Mengen schwarzen Niederschlags. Im Filtrationsrückstand wird mittels EDX-Analyse Kupfer gefunden. In den farbigen Filtraten wird im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ein scharfes Signal für das ungebundene Triphenylphosphan detektiert (bei etwa  $-6$  ppm, abhängig vom Lösemittel)<sup>[220]</sup>. EDX- und Elementaranalyse können nach vollständigem Entfernen des Lösemittels kein Kupfer im Filtrat nachweisen. Die Farbe der Reaktionslö-

**Tabelle 4.5.** Gemessene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der verwendeten Kupfer(I)phosphan-komplexe und der freien Liganden. Alle Angaben in  $\delta$ /[ppm].

	<i>Ethylendiamin</i>	<i>N,N-Dimethylformamid</i>
$\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$	–	–
$\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$	16.84	–
$\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$	25.78	29.58
$\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	–	22.52
$\text{PPh}_3$	–6.04	–5.76
$\text{PCy}_3$	10.10	–
$\text{P}^i\text{Pr}_3$	20.21	20.50

sungen nimmt ab, wenn  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)_n$  in zunehmendem stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird. Bei der Verwendung von drei Äquivalenten an Kupferedukt können keine gefärbten Reaktionslösungen erhalten werden. Das Disproportionierungsgleichgewicht liegt für die Triphenylphosphankupfer(I)komplexe in Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid soweit auf der Seite des zweiwertigen Kupfers, dass dessen Konzentration ausreicht, um die ZINTL-Cluster zu oxidieren und dabei selbst in metallisches Kupfer überzugehen. Neue Tetrelatom-Polyanionen können aus diesen Versuchen nicht isoliert werden. Aus Reaktionen mit  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  kristallisieren teilweise oxidierte  $\text{Ge}_9$ -Käfige in Form von Dimeren aus oder als  $[\text{Ge}_{9/10}]^{2-}$  in Form eines fehlgeordneten  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Salzes.

$\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  wird in N,N-Dimethylformamid hergestellt durch Komproportionierung von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen mit elementarem Kupfer nach Zugabe des Phosphans. Die Verbindung bildet in der Wärme in diesem Lösemittel eine stabile farblose Lösung und fällt beim Erkalten in Form großer farbloser Kristalle an. In Ethylendiamin löst sich  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  vollständig bereits bei Raumtemperatur. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt das breite Signal des Komplexes bei 16.8 ppm; ungebundenes Tricyclohexylphosphan (10.1 ppm) wird nicht gefunden. Das Kupfer(I)edukt ist stabil in den Lösemitteln Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid. Seine Umsetzungen mit den verschiedenen ZINTL-Phasen lieferte eine Reihe von neuen Verbindungen, die in den Kapiteln 4.4 und 4.3 vorgestellt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden außerdem mit dem Trialkylphosphankomplex  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  erzielt. Diese Verbindung bildet bei Raumtemperatur farblose Lösungen in Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  wird jeweils eine breite Resonanz bei 25.78 ppm (en) bzw. 29.58 ppm (dmf) für das koordinieren-

de Phosphoratom gemessen. Signale für das dissoziierte Tri-*iso*-propylphosphan, die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 20.21 ppm (en) und 20.50 ppm (dmf) erwartet werden, erscheinen nicht. Die große Halbwertsbreite der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale kann für beide Alkylphosphankupfer(I)komplexe durch die Bildung kurzlebiger Komplexe mit den Lösemittelmolekülen verursacht werden. Die Bisphosphanverbindung  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  löst sich in Ethylendiamin bei geringer Wärmezufuhr unter Bildung einer schwach hellblau gefärbten Lösung; im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden aufgrund der Verunreinigung durch paramagnetisches Cu(II) keine Signale gemessen. In N,N-Dimethylformamid löst sich der Bisphosphan-komplex rückstandslos auf, wobei eine farblose Lösung entsteht, für die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 22.52 ppm gefunden wird. Andere Signale werden nicht detektiert, so dass davon ausgegangen werden kann, dass  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  unzersetzt in Lösung geht.

Mesitylkupfer löst sich bei Raumtemperatur nicht erkennbar in Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid. Beim Erhitzen in Ethylendiamin verliert die Kupferverbindung ihre Farbe. Rückstand und Lösung werden nicht untersucht. In N,N-Dimethylformamid führt die Temperaturzufuhr zu einer braun gefärbten Lösung von Cu(II)-Komplexen, und es scheidet sich metallisches Kupfer ab.

#### 4.2.1 *Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)chlorid und -bromid*

**Synthese und Charakterisierung.** Beim Lösen von Triphenylphosphankupfer(I)chlorid oder -bromid in Ethylendiamin unter Temperaturzufuhr werden blaue Lösungen erhalten, aus denen beim Abkühlen große, farblose Kristalle der Verbindungen Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)chlorid,  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  bzw. Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)bromid,  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  in moderaten Ausbeuten entstehen. Im Falle des Bromids sind die Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet. Für  $X = \text{Cl}$  wird die gleiche Elementarzelle gemessen, allerdings kann die Strukturverfeinerung aufgrund der Verwachsungen der Kristalle nicht erfolgreich beendet werden. Die Zusammensetzungen beider Verbindungen werden mittels Elementaranalyse bestätigt. In den Massenspektren werden zahlreiche Fragmente detektiert, die Kupferatome, Triphenylphosphan und Ethylendiamin beinhalten (Details siehe Kapitel 5.3.1.6).

**Kristallstrukturbeschreibung.** Die beiden isotypen Verbindungen Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)chlorid  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  und Bisethylendiamin-triphenylphos-

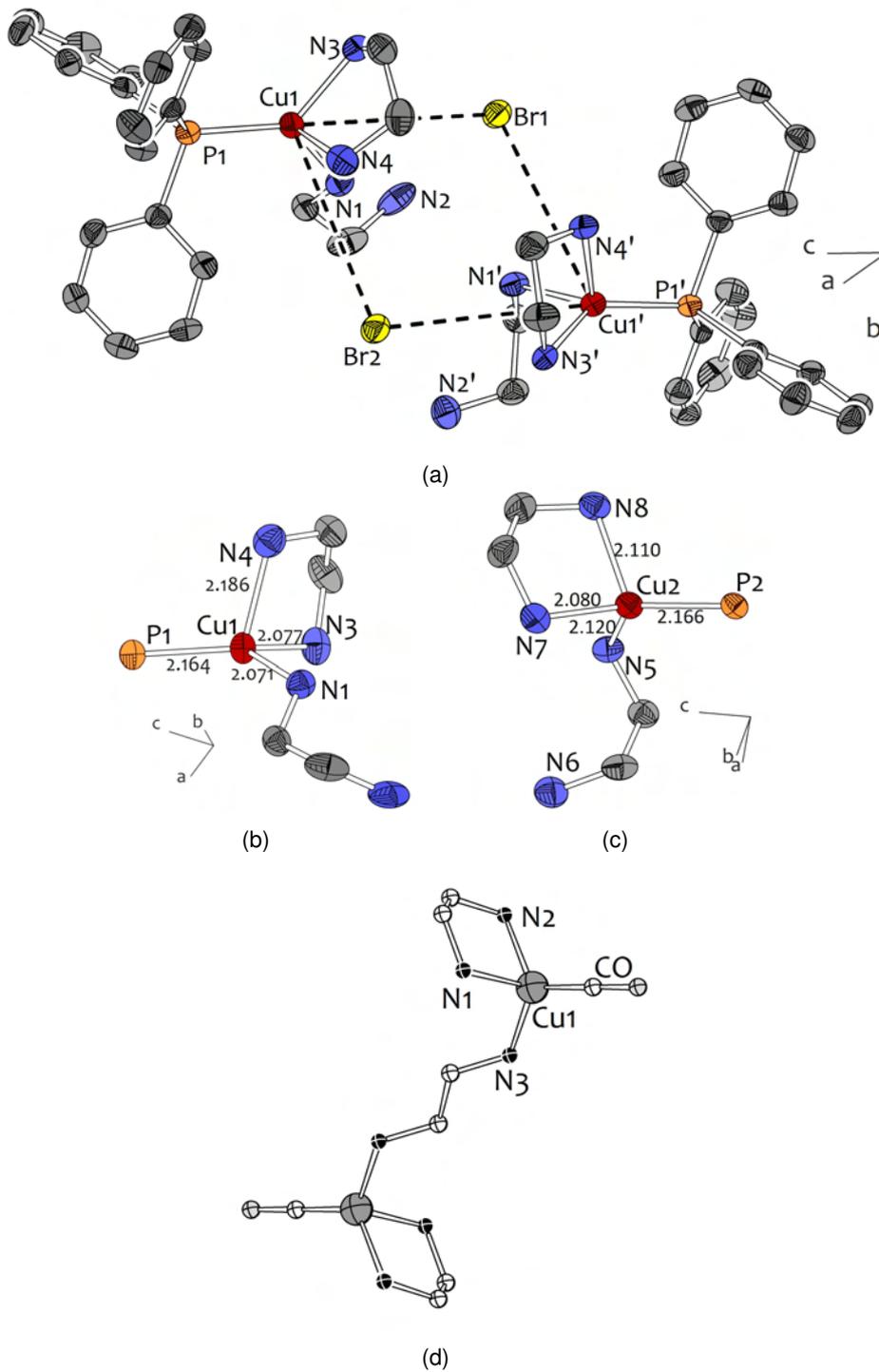
phankupfer(I)bromid  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  kristallisieren im triklinen, asymmetrischen Raumgruppentyp  $P1$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturdiskussion beschränkt sich auf die Verbindung  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  (Abbildung 4.8), da nur hierfür eine vollständige Strukturverfeinerung möglich ist.  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  kristallisiert im azentrischen Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 8.376(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.205(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.521(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 84.64(1)^\circ$ ,  $\beta = 81.64(1)^\circ$ ,  $\gamma = 64.82(2)^\circ$  und  $V = 1139.7(3) \text{ \AA}^3$ . Tabelle 4.6 fasst die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  zusammen.

**Tabelle 4.6.** Einkristallstrukturdaten der Verbindung  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$ .

Name	$\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$	
<b>Empirische Formel</b>	$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{BrCuN}_4\text{P}$	
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	525.93	
Messtemperatur $[\text{K}]$	150(2)	
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.2 \times 0.2 \times 0.1$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P1$	
Elementarzelle	$a = 8.3788(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 84.554(5)^\circ$
	$b = 9.2655(6) \text{ \AA}$	$\beta = 81.489(6)^\circ$
	$c = 16.7654(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 65.177(7)^\circ$
Volumen $[\text{\AA}^3]$ , $Z$	1167.5(1), 2	
berechnete Dichte $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.496	
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	2.731	
F(000)	540	
$\theta$ -Bereich $[\text{^\circ}]$	2.87 bis 30.51	
$hkl$ -Bereich	$-11 \leq h \leq 6, -13 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 23$	
gemessene Reflexe	20595	
unabhängige Reflexe	11802 [ $R_{int} = 0.030$ ]	
Datenvollständigkeit $[\%]$	99.6	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von $F^2$	
Daten / restraints / Parameter	11802 / 3 / 524	
Goodness-of-fit gegen $F^2$	0.888	
R-Werte $[\text{>}2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.030, wR_2 = 0.057$	
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.048, wR_2 = 0.060$	
Max./min. Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	0.52 (0.69 $\text{\AA}$ neben Br2) -0.87 (0.85 $\text{\AA}$ neben Cu1')	

Der Flackparameter für  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  ergibt sich zu 0.380(5) und deutet auf das Vorliegen beider Isomere hin, so dass eine Zwillingsverfeinerung vorgenommen wird. Die

Raumgruppe der Elementarzelle wird mit dem Programmpaket PLATON<sup>[221]</sup> überprüft, wobei keine weiteren Symmetrieelemente gefunden werden. Die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit sind nicht über ein Inversionszentrum miteinander verknüpft, die genaue Strukturbetrachtung offenbart erhebliche konformelle Unterschiede an den Übergangsmetallzentren Cu1 und Cu2 (Abbildung 4.8). Jedes Cu(I)-Atom wird von einem Triphenylphosphan und zwei Ethylendiaminmolekülen koordiniert. Je ein Ethylendiamin komplexiert die Kupferatome chelatisierend, während das andere nur eine Koordinationsstelle am Übergangsmetall besetzt. Das Halogenidion wurde durch die Aminliganden aus der Koordinationssphäre des Kupfers verdrängt. Es wechselwirkt mit mehreren Kupferkomplexmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen zu deren NH<sub>2</sub>-Gruppen. Ein ähnliches Substitutionsmuster wurde im Kationenkomplex der Cu(I)-Verbindung [Cu<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(en)<sub>3</sub>][CuCl<sub>2</sub>] gefunden. Darin ersetzt das sterisch weniger anspruchsvolle Kohlenstoffmonoxid den Phosphanliganden (Abbildung 4.8(d)).<sup>[183]</sup> Das *end on*-koordinierende Ethylendiaminmolekül verbrückt in diesem Komplex zwei Cu(I)-Ionen, seine Amingruppen stehen antiperiplanar zueinander. Im Gegensatz dazu bleibt für Cu1 und Cu2 in den Komplexen [Cu(PPh<sub>3</sub>)(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> die zweite Koordinationsstelle des einfach gebundenen Diamins frei, und die Stickstoffatome befinden sich in synklinaler Stellung. Abweichungen von der tetraedrischen Symmetrie werden in allen Cu(I)-Ethylendiaminkomplexen gefunden. Sie werden einerseits durch den eingeschränkten Bisswinkel des Chelatliganden hervorgerufen und sind andererseits den Erwartungen entsprechend größer, wenn das Kupferatom einen Phosphoranrest trägt. Die Phosphoratome schließen mit zwei der Stickstoffdonoren an den Kupferatomen je zwei große Winkel von 123.28(8)° (N1-Cu1-P1) und 131.93(8)° (N3-Cu1-P1) bzw. 116.68(8)° (N5-Cu2-P2) und 135.52(8)° (N7-Cu2-P2) ein. Die Atome P1, N1 und N3 sowie P2, N5 und N7 spannen jeweils eine Ebene auf, aus der Cu1 bzw. Cu2 nur wenig ausgelenkt sind. Die zweiten Stickstoffatome der chelatisierenden Ethylendiaminmoleküle, N4 und N8 koordinieren an das entsprechende Zentralatom nahezu senkrecht zu dieser Ebene, so dass sich in den entstehenden Fünfringen N-Cu-N-Winkel Winkel von 83.36(10)° (N4-Cu1-N3) und 84.17(10)° (N8-Cu2-N7) ergeben. Die Winkel N1-Cu1-N4 und N5-Cu2-N8 betragen 97.36(10)° und 100.55(10)°. Den größten Abstand haben N4 und N8 zu P1 (107.23(8)°) bzw. P2 (111.06(8)°). Die Struktur des literaturbekannten Komplexes [Cu<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(en)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> kommt der tetraedrischen Symmetrie deutlich näher mit Bindungswinkeln im Bereich von 105.7(1)° bis 123.3(1)° neben einem Chelatwinkel von 83.8(1)°.<sup>[183]</sup> Die



**Abbildung 4.8.** Molekülstruktur von Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)bromid im Kristall. Kohlenstoffatome sind als graue Ellipsoide abgebildet, Wasserstoffatome werden nicht dargestellt. Alle Ellipsoide sind mit einer Atomaufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % gezeigt. a) Die symmetrieunabhängige Einheit, b) und c) Koordinationspolyeder von Cu1 bzw. Cu2 mit Bindungslängenangaben in Å. d) Zum Vergleich der Kationenkomplex der Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{CO})_2(\text{en})_3][\text{CuCl}_2]$ .<sup>[183]</sup> Wasserstoffatome werden nicht gezeigt, Kohlenstoffatome als weiße und Sauerstoffatome als hellgraue Kugeln.

Bindungslängen in den Kationen  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2]^+$  liegen für Cu1 und Cu2 im erwarteten Bereich koordinativer Cu–P- und Cu–N-Kontakte (Abbildung 4.8(b) und 4.8(c)). Die Abstände zu den Stickstoffdonoren streuen von 2.071(3) Å bis 2.186(2) Å. Die große Varianz der Bindungswinkel und Cu–N-Abstände an Cu1 und Cu2 spiegelt die sterische Spannung in den Komplexen wider.

#### 4.2.2 *N,N*-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid und -bromid

**Synthese und Charakterisierung.** In *N,N*-Dimethylformamid bilden die Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)$  für  $X = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$  gelbe Lösungen, aus denen nach wenigen Tagen große, farblose Kristalle in guter Ausbeute isoliert werden, die zur Einkristallstrukturanalyse entsprechend Kapitel 5.2.1 geeignet sind. Sie bestehen aus den Kupfer(I)komplexen *N,N*-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid,  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$  bzw. *N,N*-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)bromid,  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$ , die zusätzlich mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert werden (Details siehe Kapitel 5.3.1.7).

**Kristallstrukturbeschreibung.** Die beiden Verbindungen *N,N*-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid,  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$  und *N,N*-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)bromid,  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$  kristallisieren isotyp im triklinen Kristallsystem mit Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Tabelle 4.7 enthält die Daten der Kristallstrukturanalyse.

**Tabelle 4.7.** Einkristallstrukturdaten der isotypen Verbindungen  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$  und  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$ .

Name	$\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$	$\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$
<b>Empirische Formel</b>	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClCuNOP}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BrCuNOP}$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	434.36	478.82
Messtemperatur $[\text{K}]$	150(2)	150(2)
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.5 \times 0.2 \times 0.2$	$0.3 \times 0.2 \times 0.1$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 8.6891(7) \text{ \AA}$ $b = 9.0503(7) \text{ \AA}$	$a = 8.6270(5) \text{ \AA}$ $b = 9.1832(4) \text{ \AA}$

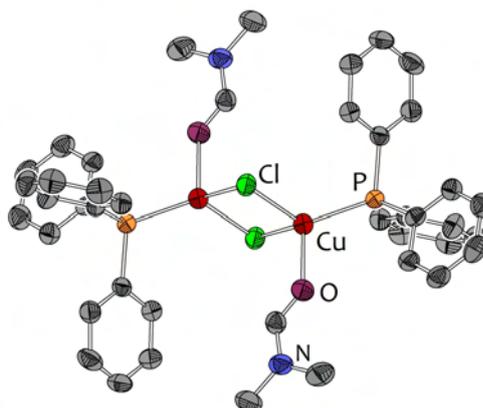
weiter auf der nächsten Seite

Fortsetzung

	$c = 14.262(1) \text{ \AA}$	$c = 14.3124(7) \text{ \AA}$
	$\alpha = 83.373(7)^\circ$	$\alpha = 83.350(4)^\circ$
	$\beta = 74.899(7)^\circ$	$\beta = 74.481(5)^\circ$
	$\gamma = 64.443(8)^\circ$	$\gamma = 64.946(5)^\circ$
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ], $Z$	976.8(1), 2	989.74(9), 2
berechnete Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.477	1.607
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.731	3.212
F(000)	540	484
$\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	2.67 bis 26.37	2.80 bis 32.62
$hkl$ -Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11,$ $0 \leq l \leq 17$	$-12 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13,$ $0 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	30156	30342
unabhängige Reflexe	3991 [ $R_{int} = 0.072$ ]	6529 [ $R_{int} = 0.035$ ]
Datenvollständigkeit [%]	99.9	99.4 (bis $\theta = 27.5^\circ$ )
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von $F^2$	
Daten / restraints / Parameter	3991 / 0 / 300	6529 / 0 / 301
Goodness-of-fit gegen $F^2$	0.945	1.027
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.043, wR_2 = 0.104$	$R_1 = 0.029, wR_2 = 0.071$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.064, wR_2 = 0.110$	$R_1 = 0.049, wR_2 = 0.074$
Max./min. Restelektronendichte /[ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.93 (0.03 $\text{\AA}$ neben Cu) -0.42 (1.50 $\text{\AA}$ neben Cu)	0.77 (0.87 $\text{\AA}$ neben Br) -0.63 (0.67 $\text{\AA}$ neben Cu)

Das Inversionszentrum befindet sich im Mittelpunkt eines planaren Vierecks, dessen Ecken – typisch für Cu(I)-Komplexe – abwechselnd mit Cu- und X-Atomen besetzt sind (Abbildung 4.9). Die Verbindung liegt in fester Phase dimer vor. Ausgehend von der tetrameren Kubanstruktur der Edukte  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)$  wurden vier Cu–X- $\sigma$ -Donorbindungen gespaltet, die jeweils zwei gegenüberliegende Würfelflächen verbinden. Die freien Koordinationstellen an den Cu-Atomen werden durch N,N-Dimethylformamidmoleküle besetzt. Der Phosphanligand verbleibt am Kupfer und trägt durch seine Fähigkeit zur  $\pi$ -Rückbindung zur Stabilisierung der Oxidationsstufe +1 am Übergangsmetall bei. Trotz intensiver Literaturrecherche konnten keine Komplexverbindungen gefunden werden, in denen ein N,N-Dimethylformamidmolekül an ein Cu(I)-Kation bindet.

Die Kanten des zentralen Vierecks sind für  $X = \text{Cl}$  durchschnittlich  $2.3780(9) \text{ \AA}$  lang und für  $X = \text{Br}$  erwartungsgemäß im Schnitt etwas größer mit  $2.4975 \text{ \AA}$ . Sie sind kürzer als in den tetrameren Edukten.<sup>[200,203]</sup> Das Viereck hat aufgrund der bevorzugt tetraedrischen Koordinationssphäre am Cu(I) die Form einer Raute, in der wie in den Komplexen  $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)]_4$  der Cu–Cu-Abstand ( $X = \text{Cl}$ :  $3.1676(5) \text{ \AA}$ ;  $\text{Br}$ :  $3.2444(4) \text{ \AA}$ ) kürzer ist als der X–X-Abstand ( $X = \text{Cl}$ :  $3.547(1) \text{ \AA}$ ;  $\text{Br}$ :  $3.7977(4) \text{ \AA}$ ). An den Kupferatomen schließen



**Abbildung 4.9.** Molekülstruktur von N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid im Kristall. Kohlenstoffatome sind als graue Ellipsoide abgebildet, Wasserstoffatome werden nicht dargestellt. Die gezeigten Ellipsoide entsprechen einer Atomaufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. Die Verbindung N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)bromid ist isostrukturell.

die  $X$ -Atome Winkel von  $96.47(3)^\circ$  ( $X = \text{Cl}$ ) und  $98.99(1)^\circ$  ( $X = \text{Br}$ ) ein, die im Vergleich zum Tetraederwinkel erheblich gestaucht sind. Der sterische anspruchsvolle Phosphanligand bildet im Gegenzug große Bindungswinkel von  $121.95(3)^\circ$  und  $122.64(3)^\circ$  zu den  $\text{Cl}^-$ -Ionen bzw. von  $119.85(2)^\circ$  und  $121.62(2)^\circ$  zu den  $\text{Br}^-$ -Ionen. Die  $\text{Cu}-\text{P}$ -Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich ( $X = \text{Cl}$ :  $2.1887(7) \text{ \AA}$ ;  $\text{Br}$ :  $2.1975(5) \text{ \AA}$ ). N,N-Dimethylformamid koordiniert über das Sauerstoffatom an das Kupferzentrum; die  $\text{Cu}-\text{O}$ -Abstände betragen  $2.131(2) \text{ \AA}$  ( $X = \text{Cl}$ ) und  $2.115(2) \text{ \AA}$  ( $X = \text{Br}$ ).

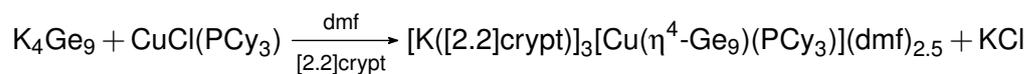
### 4.3 Kupferüberkappte $\text{Ge}_9$ -Cluster

Aus den Reaktionen von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  mit Mesitylkupfer oder Kupfer(I)chloridphosphanen  $\text{CuCl}(\text{PR}_3)$  ( $R = \text{Cy}, \text{}^i\text{Pr}$ ) in Ethylendiamin werden bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen oxidierte  $\text{Ge}_9$ -Cluster erhalten, die entweder als Monomere, in dimerer Form als  $[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9]^{6-}$ - oder als polymere  $[\text{Ge}_9]^{2-}$ -Ionen in fester Phase isoliert werden. Die monomeren  $\text{Ge}_9$ -Cluster kristallisieren als  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Salz im hexagonalen Kristallsystem, und ihnen kann aufgrund der Anzahl an Kationen eine Ladung von  $2-$  zugeordnet werden. Die Kristallstruktur lässt sich wegen massiver Fehlordnung der Anionen nicht vollständig lösen. Die  $\text{Ge}_9$ -Dimere werden kristallin als Verbindung der Zusammensetzung  $\text{K}_4[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[\text{Ge}_9-\text{Ge}_9](\text{en})_6$  gewonnen.<sup>[77]</sup> Das Clusterpolymer wird in den Verbindungen  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_9(\text{en})$ <sup>[79]</sup> und  $[\text{K}([\text{2.2}]\text{crypt})]\text{Ge}_9(\text{en})_3$ <sup>[80]</sup> erhalten. Die analogen Versuche in N,N-Dimethylformamid führen für Mesitylkupfer zu keinen

kristallinen Produkten. Dagegen können mit Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid und Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid in N,N-Dimethylformamid bzw. flüssigem Ammoniak überkappte *nido*-Ge<sub>9</sub>-Käfige synthetisiert werden, die ein Cu(PR<sub>3</sub>)-Fragment tragen. In flüssigem Ammoniak gelingt der Austausch des Phosphanligandens am Kupferatom durch einen zweiten Ge<sub>9</sub>-Cluster in *nido*-Form, der als σ-Donor an das Übergangsmetall bindet.

#### 4.3.1 $[K([2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(PCy_3)](dmf)_{2.5}$ und $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(P^iPr_3)](NH_3)_{13}$

**Synthese und Charakterisierung.** Aus der Reaktion der binären intermetallischen Phase K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> mit Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid und [2.2]crypt in N,N-Dimethylformamid können nach Überschichten mit Toluol innerhalb weniger Tage orangefarbene, säulenförmige Kristalle der Verbindung  $[K([2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(PCy_3)](dmf)_{2.5}$  (**1**) isoliert werden, die für die Röntgenbeugung geeignet sind.



In der Kristallstruktur treten für alle untersuchten Kristalle Fehlorderungen sowohl an den Cyclohexylringen des Phosphanrestes als auch an zwei Solvensmolekülen auf, die zu einer schlechten Datenqualität führen. Für die betroffenen Atome werden Splitpositionen eingeführt und die C–C-Bindungen innerhalb der Cyclohexylringe auf 1.45(3) Å festgelegt. Die fehlgeordneten N,N-Dimethylformamidmoleküle werden mit dem Befehl SAME im Programm SHELXL an ein geordnetes Solvensmolekül angepasst.<sup>[222]</sup> Alle leichten Atome werden mit isotropen Auslenkungsparametern gerechnet. Das Strukturmodell lässt in der Elementarzelle Hohlräume übrig, in denen mit Hilfe des PLATON SQUEZZE Formalismus Elektronendichte gefunden wird, die auf das Vorhandensein eines weiteren Lösemittelmoleküls hindeutet.<sup>[221, 223]</sup> Die Zusammensetzung der Kristalle der Verbindung **1** wird mittels Elementaranalyse ermittelt und bestätigt das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse (Kapitel 5.3.2). Kristalle von **1** können unter dem Mikroskop leicht vom wenigen anhaftenden schwarzgrauen Niederschlag befreit und anschließend in N,N-Dimethylformamid aufgenommen werden. Diese Lösung erzeugt ein breites Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum mit einer Verschiebung von 6.7 ppm, dass durch den Cluster  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(PCy_3)]^{3-}$  (**1a**) entsteht. Daneben wird bei 10.3 ppm das Signal des freien

Tricyclohexylphosphans detektiert; in N,N-Dimethylformamid bildet sich ein Gleichgewicht zwischen gebundenem und freiem Liganden. Die Intensität des Signals von **1a** nimmt innerhalb eines Tages deutlich ab, während das Integral unter dem PCy<sub>3</sub>-Peak wächst. Innerhalb der ersten Stunde wird ein Verhältnis PCy<sub>3</sub>:**1a** von 1:0.31 gefunden, das nach sieben Stunden auf 1:0.1 sinkt. Dieser Wert wird für die Lösung bei einer <sup>31</sup>P-NMR-Messung nach 24 Stunden wieder ermittelt, das System befindet sich im Gleichgewicht.

Analoge Umsetzungen in N,N-Dimethylformamid mit Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)-chlorid führen mit [2.2.2]crypt, [2.2]crypt und [18]Krone-6 zu keinem Ergebnis. Es werden weder Einkristalle einer isostrukturellen Verbindung gewonnen, noch liefern <sup>31</sup>P-NMR-Messungen an den Reaktionslösungen Hinweise auf die Existenz eines Clusters der Zusammensetzung [Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)]<sup>3-</sup>. Nach Ersetzen des Lösemittels durch flüssiges Ammoniak werden aus Reaktionsansätzen mit K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub>, CuCl(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>) und [2.2.2]crypt bei einer Lagerungstemperatur von -70 °C nach einigen Wochen orangefarbene Kristalle der Verbindung [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)](NH<sub>3</sub>)<sub>13</sub> (**2**) isoliert, deren Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelt werden kann.



Aus der Reaktionslösung werden als Nebenprodukt orangegelbe Kristalle der Verbindung [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>K<sub>3</sub>[Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>18</sub> (**16**) mit einem Anion aus zwei kovalent verbundenen Ge<sub>9</sub>-Clustern erhalten.

**Kristallstrukturbeschreibung.** [K([2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(PCy<sub>3</sub>)](dmf)<sub>2.5</sub> (**1**) kristallisiert im trigonalen Kristallsystem mit Raumgruppentyp  $P\bar{3}$  und sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Pro Clusteranion [Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(PCy<sub>3</sub>)]<sup>3-</sup> (**1a**) werden drei [K([18]Krone-6)]<sup>+</sup>-Kationen gefunden sowie drei Lösemittelmoleküle, von denen eines um die speziellen Lage 3*f* fehlgeordnet ist und dessen Besetzungsfaktor auf 0.5 festgelegt wird.

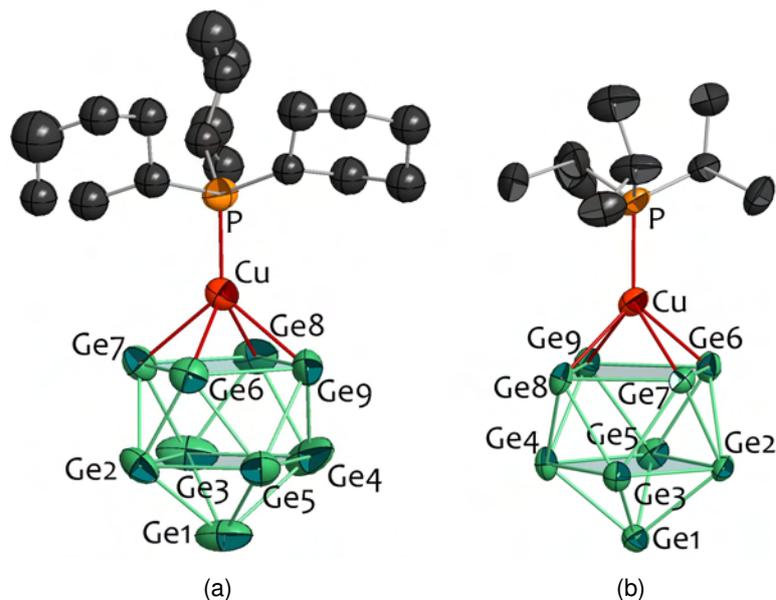
Die Verbindung der Zusammensetzung [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)](NH<sub>3</sub>)<sub>13</sub> (**2**) kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp *C2/c* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Clusteranion [Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)]<sup>3-</sup> (**2a**), drei wohlgeordnete [K([2.2.2]crypt)]-Einheiten und fünf Ammoniakmoleküle. Das Stickstoffatom eines Ammoniakmoleküls liegt auf der WYCKOFF-Position 4*e* und ein an-

deres daneben. Beide werden mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert. Ein weiteres Ammoniakmolekül ist fehlgeordnet und wird daher mit isotropen Splitpositionen gerechnet.

**Tabelle 4.8.** Einkristallstrukturdaten der Verbindungen  $[K([2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(PCy_3)](dmf)_{2.5}$  (**1**) und  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(P^iPr_3)](NH_3)_{13}$  (**2**).

Name	$[K([2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(PCy_3)](dmf)_{2.5}$	$[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(P^iPr_3)](NH_3)_{13}$
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>61.5</sub> H <sub>128.5</sub> CuGe <sub>9</sub> K <sub>3</sub> N <sub>8.5</sub> O <sub>14.5</sub> P	C <sub>63</sub> H <sub>168</sub> CuGe <sub>9</sub> K <sub>3</sub> N <sub>19</sub> O <sub>18</sub> P
Formelmass / [g]·mol <sup>-1</sup>	2084.35	2345.28
Messtemperatur / [K]	150(2)	120(2)
Kristallgröße / [mm <sup>3</sup> ]	0.30 × 0.20 × 0.10	0.30 × 0.20 × 0.10
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{3}$	$C2/c$
Elementarzelle	$a = 33.5215(4) \text{ \AA}$ $b = 33.5215(4) \text{ \AA}$ $c = 14.4673(3) \text{ \AA}$	$a = 24.7708(7) \text{ \AA}$ $b = 18.3780(5) \text{ \AA}$ $c = 47.251(2) \text{ \AA}$ $\beta = 101.88(1)^\circ$
Volumen / [Å <sup>3</sup> ], Z	14078.8(4), 6	21049.7(11), 8
berechnete Dichte / [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.475	1.480
Absorptionskoeffizient / [mm <sup>-1</sup> ]	3.264	2.924
F(000)	6372	9696
$\theta$ -Bereich / [°]	2.81 bis 25.03	2.75 bis 24.71
$hkl$ -Bereich	$-39 \leq h \leq 19, 0 \leq k \leq 39, 0 \leq l \leq 17$	$-29 \leq h \leq 28, 0 \leq k \leq 21, 0 \leq l \leq 55$
gemessene Reflexe	283883	176134
unabhängige Reflexe	16563 [ $R_{int} = 0.103$ ]	17919 [ $R_{int} = 0.095$ ]
Datenvollständigkeit / [%]	99.8	99.8
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von $F^2$	
Daten / restraints / Parameter	6563 / 75 / 527	17919 / 0 / 1038
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1.085	0.958
R-Werte [ $ >2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.074, wR_2 = 0.194$	$R_1 = 0.055, wR_2 = 0.138$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.142, wR_2 = 0.208$	$R_1 = 0.095, wR_2 = 0.148$
Max./min. Restelektronendichte / [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.139 (0.94 Å neben C1A ) -0.641 (0.58 Å neben O1)	1.998 (0.96 Å neben Ge9) -0.761 (0.60 Å neben Cu)

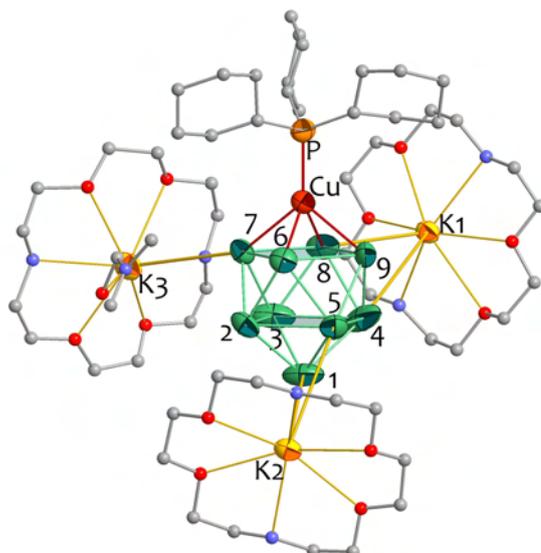
In den Clusteranionen **1a** und **2a** wird die offene Quadratfläche eines *nido*-[Ge<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Clusters von einem [Cu(PR<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>-Fragment überdacht, so dass ein zweifach überkapptes, quadratisches Antiprisma entsteht, das die Ladung 3- trägt. Die erfolgreichen <sup>31</sup>P-NMR-Messungen an Lösungen der Verbindung **1** zeigen diamagnetisches Verhalten für den Cluster [Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(PCy<sub>3</sub>)]<sup>3-</sup> an; Kupfer hat darin die Oxidationsstufe +1 und eine voll-



**Abbildung 4.10.** Clusteranionen der Verbindungen  $[K([2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)]\text{-}(\text{dmf})_{2.5}$  und  $[K([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{NH}_3)_{13}$ . Die Ellipsoide zeigen die Atome mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 60 %. a) Cluster  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)]^{3-}$  (**1a**), b) Cluster  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^{3-}$  (**2a**).

ständig gefüllte d-Schale. Mit dem Elektronenpaar des Phosphanligandens enthält die Valenzschale des Kupfers zwölf Elektronen, was bisher für alle Übergangsmetallatome gefunden wurde, die Tetrelatomcluster überkappen (Kapitel 2.4). Die gleiche elektronische Situation ist für das Kupferatom in  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^{3-}$  anzunehmen, obwohl dessen elektronischer Zustand nicht mit Hilfe magnetischer Messungen verifiziert werden kann, da die Selektion einzelner, thermisch extrem instabiler Ammoniakatkrystalle zu einer einheitlichen Probe mit den implementierten Methoden nicht möglich ist.

In den Anionen  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)]^{3-}$  und  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^{3-}$  liegen alle Ge–Ge-Abstände im für delokalisierte Clustergerüstbindungen erwarteten Bereich.<sup>[102, 151, 153]</sup> Die längsten Ge–Ge-Bindungen treten in beiden Clustern zwischen den fünfbindigen Atomen der Quadrattflächen Ge2 bis Ge5 (**1a**:  $\varnothing 2.815(2)$  Å, **2a**:  $\varnothing 2.814(1)$  Å) und Ge6 bis Ge9 (**1a**:  $\varnothing 2.732(2)$  Å, **2a**:  $\varnothing 2.739(1)$  Å) auf. Die übergangsmetallüberkappede Fläche ist jeweils etwas kleiner, was ebenso für andere Ge<sub>9</sub>-Käfige gefunden wurde, die an ein d-Blockelement binden.<sup>[73, 102, 103]</sup> Die Kontakte zum Germaniumkappenatom liegen in **1a** zwischen  $2.548(2)$  Å und  $2.586(2)$  Å und in **2a** zwischen  $2.562(1)$  Å und  $2.591(1)$  Å. Die Cu–Ge-Bindungen sind in beiden Clustern signifikant kürzer (**1a**:  $2.479(1)$ – $2.497(1)$  Å, **2a**:  $2.466(1)$ – $2.522(1)$  Å). Die Längen der Cu–P-Bindungen betragen  $2.225(2)$  Å und  $2.241(2)$  Å für **1a** bzw. **2a**. Sie liegen im Bereich typischer Cu–P-Donorbindungen wie

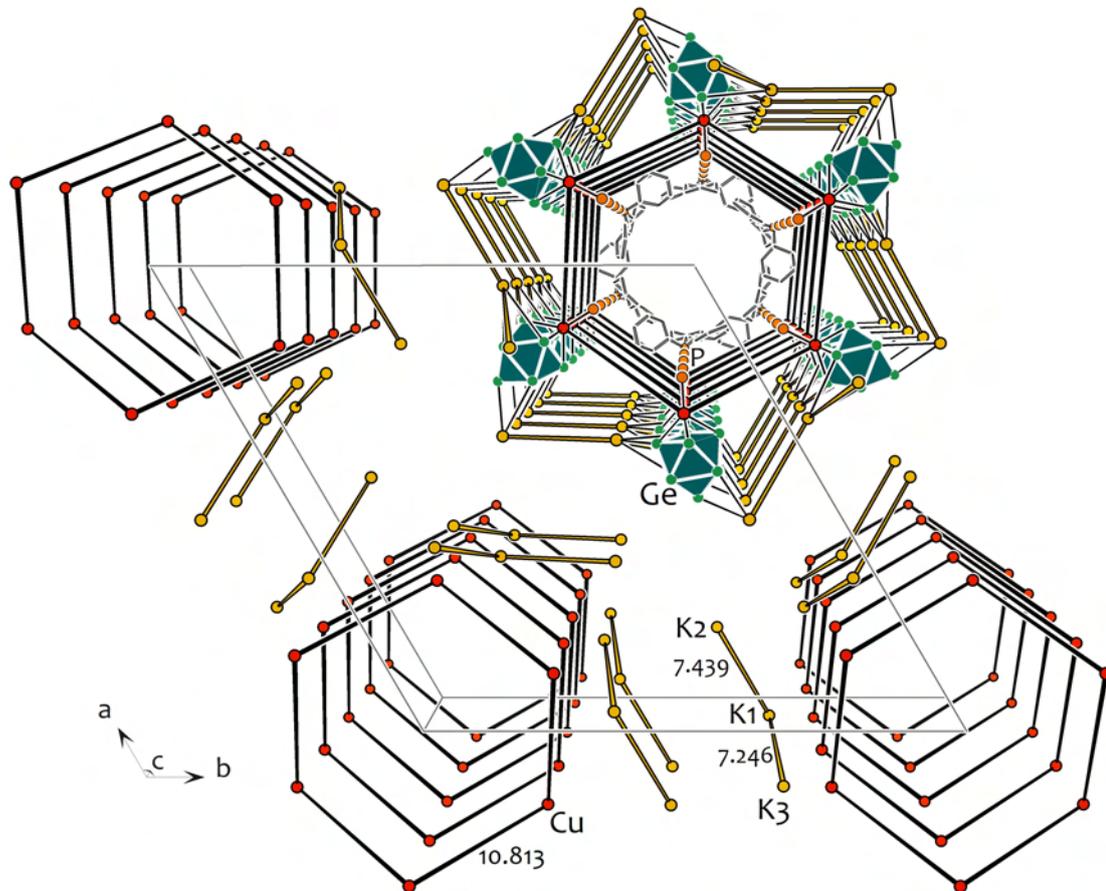


**Abbildung 4.11.** Koordination der Kaliumatome an den Cluster  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)]^{3-}$  (**1a**). Kohlenstoffatome sind als graue, Sauerstoffatome als rote und Stickstoffatome als blaue Kugeln abgebildet. Die Schweratome sind mit 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, Germaniumatome werden durch die Atomnummer identifiziert. Wasserstoffatome und die Fehlordnung der Cyclohexylringe werden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

sie z. B. in  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  (2.183(2) Å)<sup>[209]</sup> und  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  (2.1926(5) Å; siehe Kapitel 4.1.3) bestehen.

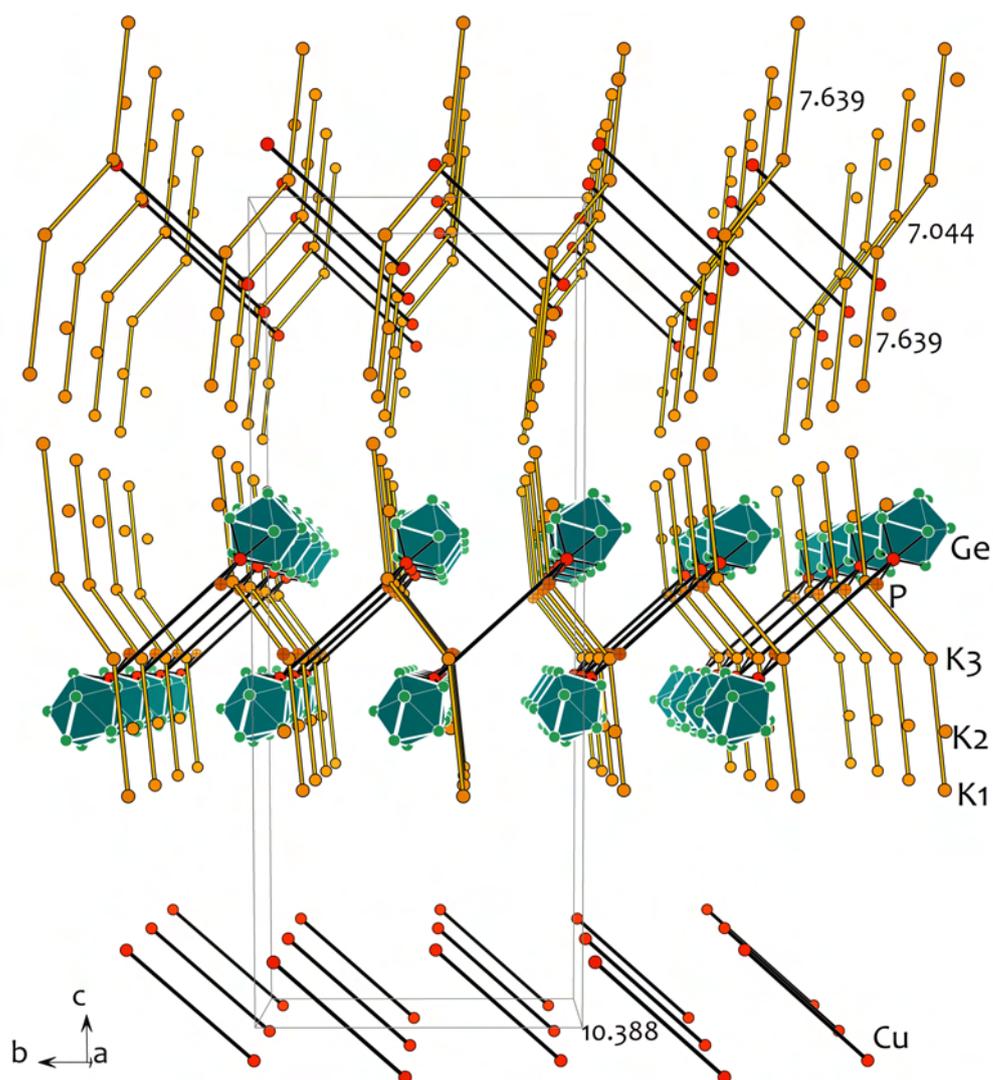
In Verbindung **1** sind alle Kaliumatome vom cyclischen Kryptanden [2.2]crypt komplexiert und daher nicht vollständig umhüllt. Über ihre freien Koordinationsstellen wechselwirken sie mit den Anionen  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)]^{3-}$  (Abbildung 4.11). K1 koordiniert zur Kante Ge4–Ge9 – eine Bindung zwischen den parallelen Quadratflächen, während sich K2 über der Bindung zwischen Ge5 und dem Kappenatom Ge1 befindet. Die K–Ge-Abstände betragen 3.500(4) Å und 3.907(3) Å für K1 sowie 3.508(3) Å und 4.024(3) Å für K2. Das Atom K3 steht in Kontakt mit Ge7 über eine Distanz von 4.231(3) Å und wird zusätzlich von einem N,N-Dimethylformamidmolekül koordiniert, das sich zwischen dem Ge<sub>9</sub>-Cluster und der [K([2.2]crypt)]-Einheit befindet.

In der Kristallpackung von Verbindung **1** ordnen sich die Anionen derart um die dreizählige Achse an, dass gewellte Sechsringe entstehen (Abbildung 4.12). In ihrem Inneren befinden sich die Tricyclohexylphosphanreste, während die Ge<sub>9</sub>-Käfige nach außen gerichtet sind. Entlang der *z*-Achse entsteht durch die Anreicherung der Ringe ein Kanal, der, wird seine Grenze durch die Kupferatome festgelegt, einen Durchmesser von 18 Å hat und in dem mit Hilfe des PLATON SQUEZZE Formalismus' genügend Restelektronendichte gefunden wird, um anzunehmen, dass sich dort pro Cluster ein



**Abbildung 4.12.** Kristallpackung der Verbindung  $[K([2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4\text{-Ge}_9)(PCy_3)](dmf)_{2.5}$  (**1**) mit Blick entlang der  $z$ -Achse. Um die Struktur erfassung zu erleichtern, werden Verbindungslinien zwischen Kupfer und Kaliumatomen und die  $\text{Ge}_9$ -Käfige als Polyeder gezeigt. Leichte Atome sind bis auf einige Cyclohexylringe (Stabmodell) nicht dargestellt. Die Sechsringe sind gewellt.

$N,N$ -Dimethylformamidmolekül befindet.<sup>[221,223]</sup> Der kürzeste  $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Abstand verläuft entlang der Sechsringkanten ( $10.813(2)$  Å). Gegeneinander abgeschirmt werden die Sechsringkanäle durch die an die Cluster koordinierten Kaliumatome K1 und K2. K3 befindet sich in  $z$ -Richtung zwischen den Anionclustern. Die Kaliumatome sind voneinander mindestens  $7.246(3)$  Å (K1–K3) entfernt. Der kürzeste, intermolekulare  $\text{Ge}-\text{Ge}$ -Abstand beträgt  $8.807(1)$  Å (Ge1–Ge1) und besteht zwischen den Kappenatomen von Clustern verschiedener Kanäle. In Verbindung **2** sind alle Kaliumionen vollständig von  $[2.2.2]crypt$ -Molekülen umschlossen. Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den  $[Cu@Sn_9]^{3-}$ -Clustern treten nicht auf, der kürzeste  $\text{K}-\text{Cluster}$ -Abstand beträgt  $6.539(2)$  Å (K2–Ge3). Die Polyanionen bilden hantelförmige  $[Cu(\eta^4\text{-Ge}_9)(P^iPr_3)]_2^{6-}$ -Paare, die sich in Doppelschichten parallel zur  $xy$ -Ebene mit der Schichtfolge  $ABA$  so



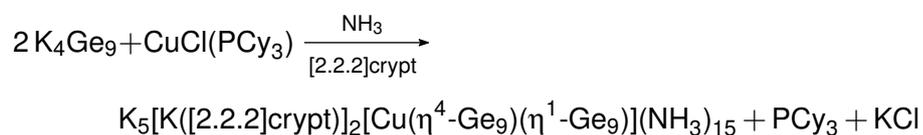
**Abbildung 4.13.** Kristallpackung mit Blick in Richtung  $[-100]$  für die Verbindung  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{NH}_3)_{13}$  (**2**). Um die Struktur erfassung zu erleichtern, werden Verbindungslinien zwischen Kupfer- und Kaliumatomen und die  $\text{Ge}_9$ -Käfige als Polyeder gezeigt. Leichte Atome sind nicht dargestellt.

anordnen, dass die  $\text{Ge}_9$ -Käfige nach außen weisen und die  $[\text{Cu}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ -Fragmente in die Mitte (Abbildung 4.13). Innerhalb der Doppelschichten trennen die  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Einheiten um K2 und K3 die Clusterpaare voneinander; K1 ragt aus der Schicht heraus. Die geometrischen Schwerpunkte der  $\text{Ge}_9$ -Käfige sind innerhalb der Clusterpaare  $14.3292(3)$  Å voneinander entfernt, innerhalb der Doppelschichten beträgt dieser Abstand  $13.3640(3)$  Å und dazwischen  $14.3638(6)$  Å. Die K–K-Abstände betragen mindestens  $7.044(2)$  Å (K3–K3').

### 4.3.2 $K_4[K([2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{21}$ und $K_5[K([2.2.2]crypt)]_2[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{15}$

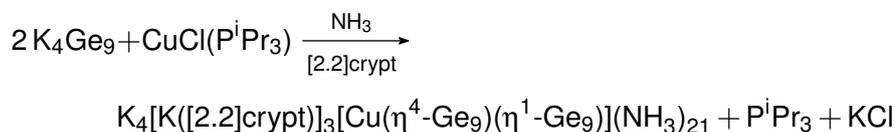
Die Reaktion der binären intermetallischen Phase  $K_4Ge_9$  mit Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid führt in N,N-Dimethylformamid zu Verbindung **1** mit dem anionischen Cluster  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(PCy_3)]^{3-}$ . In analoger Weise kann aus der Umsetzung von  $K_4Ge_9$  mit Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid in flüssigem Ammoniak bei Lagerung der Reaktionslösung bei einer Temperatur von  $-70$  °C Verbindung **2** mit dem den Cluster  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(P^iPr_3)]^{3-}$  isoliert werden. Unter Variation der Reaktionsbedingungen konnten aus den selben Edukten in flüssigem Ammoniak Verbindungen synthetisiert werden, die das Clusteranion  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)]^{7-}$  enthalten. Darin ist der Phosphanligand durch einen  $Ge_9$ -Käfig mit  $\sigma$ -Donorfunktion ersetzt worden.

**Synthese und Charakterisierung.** Die Umsetzung von stöchiometrisch äquivalenten Mengen an  $K_4Ge_9$  und Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid oder Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid in flüssigem Ammoniak führt bei einer Reaktionstemperatur von  $-40$  °C zum Clusteranion  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)]^{7-}$ . Durch Zugabe von [2.2.2]crypt zu den Reaktionsgemischen werden nach der Gleichung



innerhalb von etwa drei Wochen kleine, orangefarbene, plättchenförmige Kristalle der Verbindung  $K_5[K([2.2.2]crypt)]_2[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{15}$  (**3**) gewonnen, die zur Bestimmung der Struktur durch Röntgenbeugung am Einkristall nur bedingt geeignet sind. Es werden für alle untersuchten Kristalle schlechte Datensätze mit sehr schwachen Reflexen insbesondere bei hohen Beugungswinkeln und niedrigem Signal/Rauschen-Verhältnis erhalten. Die Positionen der Schweratome können dennoch zweifelsfrei identifiziert und anschließend anisotrop verfeinert werden. Im Gegensatz dazu führt die anisotrope Verfeinerung der Kryptanden an den Kaliumatomen zu uneinheitlichen Ellipsoiden mit teils sehr großen oder gar negativen Auslenkungsparametern, was auf eine Fehlordnung dieser Moleküle hinweist und Ursache für die geringe Datenqualität sein kann. Alle leichten Atome außer den Stickstoffatomen der  $NH_3$ -Moleküle werden daher isotrop gerechnet. Die halbquantitative EDX-Analyse bestätigt die Zusammensetzung von **3** aus

den Schwerelementen Kalium, Germanium und Kupfer. Wird in den Ammoniaklösungen anstelle von [2.2.2]crypt der Kationenkomplexbildner [2.2]crypt verwendet, können bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  entsprechend der Reaktionsgleichung



nach einem Monat orangefarbene Prismen der Verbindung  $\text{K}_4[\text{K}(\text{[2.2]crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{21}$  (**4**) gewonnen werden, die zur Einkristalldiffraktion gut geeignet sind. Wegen ihrer großen Temperaturempfindlichkeit werden die Ammoniakate **3** und **4** keiner weiteren Charakterisierung unterzogen.

**Kristallstrukturbeschreibung.** Das ZINTL-Anion  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$  liegt in den aus flüssigem Ammoniak erhaltenen Verbindungen  $\text{K}_5[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_2[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{15}$  (**3**) und  $\text{K}_4[\text{K}(\text{[2.2]crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{21}$  (**4**) vor, die beide triklin im Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren. Die asymmetrische Einheit von **3** umfasst zwei  $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]$ -Einheiten, fünf kryptandenfreie Kaliumkationen, einen Cluster  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$  (**3a**) sowie fünfzehn Ammoniakmoleküle. In Verbindung **4** enthält die asymmetrische Einheit drei wohlgeordnete  $[\text{K}(\text{[2.2]crypt})]$ -Einheiten, vier freie Kaliumionen, einen Cluster  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$  (**4a**) und 21 Ammoniakmoleküle. Die Kristallstrukturdaten beider Verbindungen sind in der Tabelle 4.9 zusammengefasst.

**Tabelle 4.9.** Einkristallstrukturdaten der Verbindungen  $\text{K}_5[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_2[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{15}$  (**3**) und  $\text{K}_4[\text{K}(\text{[2.2]crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{21}$  (**4**).

Name	$\text{K}_5[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_2[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{15}$	$\text{K}_4[\text{K}(\text{[2.2]crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{21}$
<b>Empirische Formel</b>	$\text{C}_{36}\text{H}_{117}\text{CuGe}_{18}\text{K}_7\text{N}_{19}\text{O}_{12}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{135}\text{CuGe}_{18}\text{K}_7\text{N}_{27}\text{O}_{12}$
Formelmass / $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	2652.35	2782.50
Messtemperatur / $[\text{K}]$	120(2)	120(2)
Kristallgröße / $[\text{mm}^3]$	$0.20 \times 0.20 \times 0.10$	$0.30 \times 0.15 \times 0.15$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 10.6977(7)\text{ \AA}$	$a = 14.5267(8)\text{ \AA}$

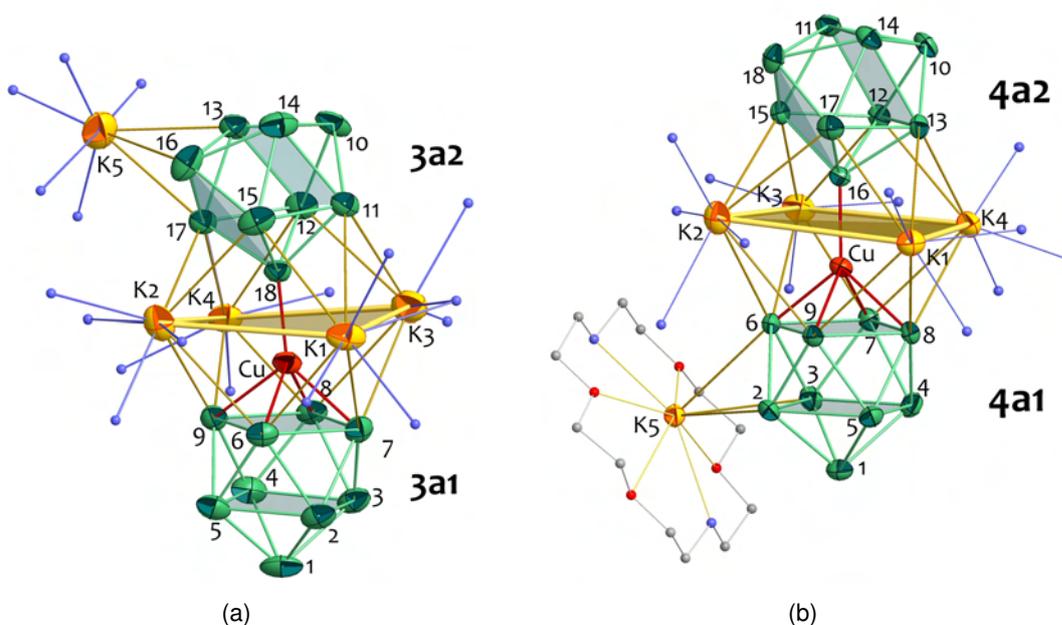
weiter auf der nächsten Seite

Fortsetzung

	$b = 20.336(1) \text{ \AA}$	$b = 17.175(1) \text{ \AA}$
	$c = 21.850(2) \text{ \AA}$	$c = 20.869(1) \text{ \AA}$
	$\alpha = 84.960(6)^\circ$	$\alpha = 89.731(5)^\circ$
	$\beta = 78.049(6)^\circ$	$\beta = 88.787(5)^\circ$
	$\gamma = 86.199(6)^\circ$	$\gamma = 87.971(5)^\circ$
Volumen / [ $\text{\AA}^3$ ], $Z$	4626.7(5), 2	5202.4(5), 2
berechnete Dichte / [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.904	1.771
Absorptionskoeffizient / [ $\text{mm}^{-1}$ ]	6.338	5.643
F(000)	2600	2730
$\theta$ -Bereich / [ $^\circ$ ]	2.95 bis 23.26	2.97 bis 26.73
$hkl$ -Bereich	$-11 \leq h \leq 11, -22 \leq k \leq 22, 0 \leq l \leq 24$	$-18 \leq h \leq 18, -21 \leq k \leq 21, 0 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	49343	89672
unabhängige Reflexe	13026 [ $R_{int} = 0.209$ ]	21666 [ $R_{int} = 0.051$ ]
Datenvollständigkeit / [%]	99.8	98.0
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von $F^2$	
Daten / restraints / Parameter	13026 / 6 / 578	21666 / 0 / 925
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1.190	1.054
R-Werte [ $ I > 2\sigma(I) $ ]	$R_1 = 0.153, wR_2 = 0.435$	$R_1 = 0.051, wR_2 = 0.149$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.221, wR_2 = 0.455$	$R_1 = 0.090, wR_2 = 0.157$
Max./min. Restelektronendichte / [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	2.018 (1.11 A neben Ge8) -1.718 (1.15 A neben Ge12)	1.426 ( 1.01 \AA neben Ge15 ) -0.904 (0.44 \AA neben N2B )

Die Cluster **3a** und **4a** bestehen jeweils aus zwei miteinander verbundenen Polyedern, die im folgenden mit **3a1** und **3a2** bzw. **4a1** und **4a2** bezeichnet werden. Die Kupferatome bilden in **3a1** und **4a1** mit einem  $\text{Ge}_9$ -Cluster in *nido*-Form ein zweifach überkappedes, quadratisches Antiprisma, wie es für die Anionen **1a** und **2a** in Kapitel 4.3.1 beschrieben ist. An die *closo*-Cluster ist über die Kupferatome jeweils ein weiterer  $\text{Ge}_9$ -Käfig (**3a2** bzw. **4a2**) als  $\sigma$ -Donor koordiniert (Abbildung 4.14). Die Phosphanliganden sind abgespaltet. Für das Übergangsmetallatom in den Anionen **3a** und **4a** kann ein zu **1a** und **2a** analoger Valenzzustand angenommen werden. Mit einem  $\text{Cu}^+$ -Ion und zwei vierfach negativ geladenen  $\text{Ge}_9$ -Clustern ergibt sich eine Gesamtladung von  $7^-$  für die ZINTL-Anionen  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$ .

Alle Ge–Ge-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für delokalisierte Germaniumclustergerüstbindungen<sup>[36,73,102,153]</sup> Die längsten Ge–Ge-Kontakte treten in allen vier  $\text{Ge}_9$ -Käfigen **3a1/a2** und **4a1/a2** entlang der germaniumüberkappeden Quadratflächen auf und betragen gemittelt  $2.822(7) \text{ \AA}$  (**3a1**),  $2.830(7) \text{ \AA}$  (**3a2**),  $2.823(1) \text{ \AA}$  (**4a1**) und  $2.820(1) \text{ \AA}$  (**4a2**). Die kupferüberkappeden Quadrate sind etwas kleiner mit Ge–Ge-Abständen von durchschnittlich  $2.734(7) \text{ \AA}$  für **3a1** und  $2.729(1) \text{ \AA}$  für **4a1**, was für an-

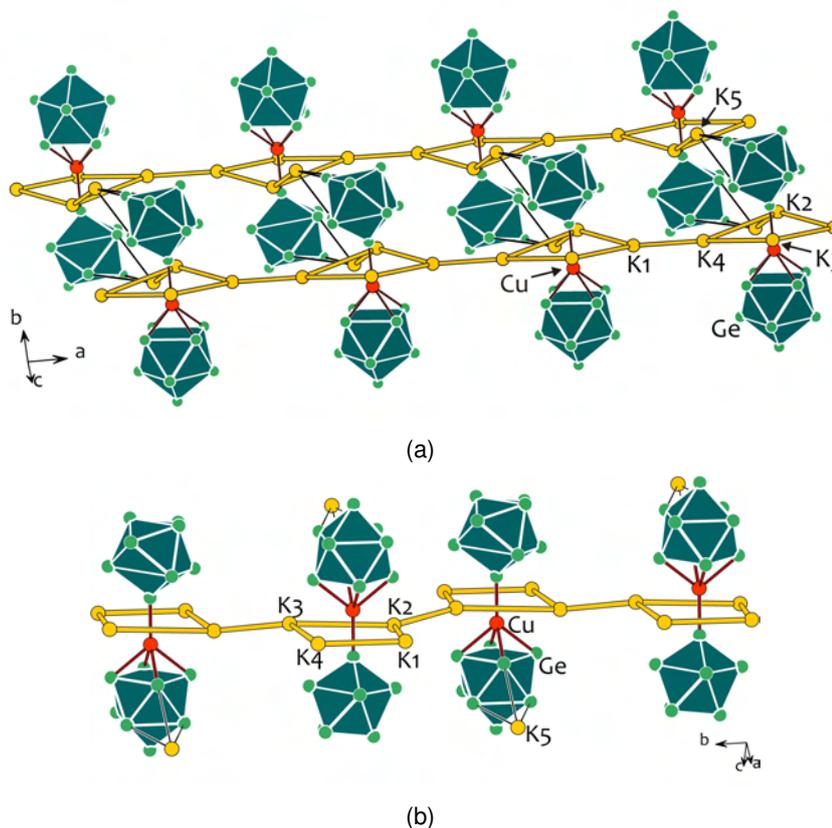


**Abbildung 4.14.** Clusteranionen der Verbindungen a)  $K_5[K([2.2.2]crypt)_2][Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{15}$  (**3**) und b)  $K_4[K([2.2]crypt)_3][Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{21}$  (**4**) mit koordinierenden Kaliumatomen. Die Schweratome sind mit 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt, die Kohlenstoffatome als graue, Sauerstoffatome als rote und Stickstoffatome als blaue Kugeln. Die Germaniumatome werden durch ihre Atomnummer identifiziert.

dere heteroatomüberkappte Ge<sub>9</sub>-Cluster ebenfalls berichtet wurde.<sup>[73,102,103]</sup> Die Längen der Bindungen zu den Germaniumkappen betragen gemittelt 2.576(7) Å in **3a1** und 2.566(7) Å in **3a2** sowie 2.571(1) Å in **4a1** und 2.574(1) Å in **4a2**. Signifikant kürzer sind die Kontakte zur Kupferkappe von **3a1** und **4a1**, die zwischen 2.473(7) Å (Cu–Ge<sub>9</sub>) und 2.518(8) Å (Cu–Ge<sub>7</sub>) bzw. 2.493(1) Å (Cu–Ge<sub>6</sub>) und 2.509(1) Å (Cu–Ge<sub>8</sub>) liegen. Die  $\sigma$ -Donorbindungen Cu–Ge<sub>18</sub> in **3a** und Cu–Ge<sub>16</sub> in **4a** sind mit 2.369(7) Å und 2.362(1) Å erwartungsgemäß deutlich kürzer, da es sich um lokalisierte Cu–Ge-Bindungen handelt. Die Cluster **3a2** und **4a2** bilden in guter Näherung *nido*-Käfige. Das Verhältnis der Diagonalen der offenen Quadratfläche ergibt sich zu 1.04 für **3a2** und zu 1.00 für **4a2**; die Torsionswinkel betragen 172.3(3)° bzw. 175.69(5)°. Der Cluster **3a2** weicht von der idealen  $C_{4v}$ -Symmetrie stärker ab als **4a2**. Die Deformationen der Clustergrundflächen werden durch die Ausbildung der  $\sigma$ -Donorbindungen über das freie Elektronenpaar einer der Ecken der Vierecksfläche (Ge<sub>18</sub> in **3a2**, Ge<sub>16</sub> in **4a2**) hervorgerufen. Die Bindungen Ge<sub>18</sub>–Ge<sub>15</sub> und Ge<sub>18</sub>–Ge<sub>17</sub> in **3a2** sind mit 2.564(6) Å bzw. 2.550(7) Å kürzer als die beiden anderen Grundflächenkanten ( $\varnothing d = 2.604(6)$  Å); entsprechend sind die Bindungen Ge<sub>16</sub>–Ge<sub>15</sub> und Ge<sub>16</sub>–Ge<sub>17</sub> auf 2.551(1) Å bzw.

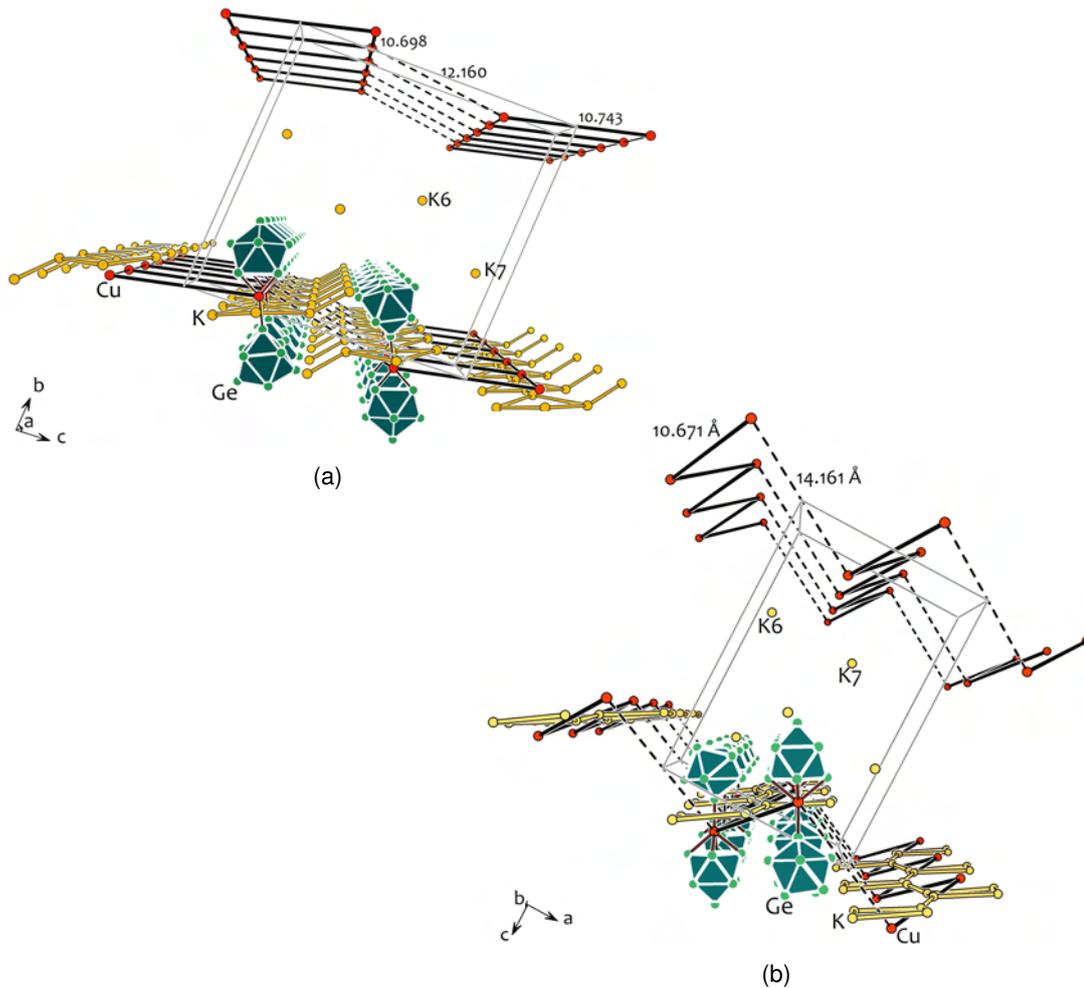
2.556(1) Å verkürzt, gegenüber  $\sigma d = 2.606(1)$  Å für Ge18–Ge15 und Ge18–Ge17. Diese Form der Verzerrung ist in der Literatur für andere Ge<sub>9</sub>-Cluster mit *exo*-Bindungen beschrieben<sup>[37]</sup>, obwohl die höhere Koordinationszahl des *exo*-gebundenen Germaniumatoms an sich eine Verlängerung der Ge–Ge-Bindungen hervorrufen sollte. Im Falle der bisher in der Literatur beschriebenen kovalenten *exo*-Bindungen zu Hauptgruppenelementliganden steuert das ligandentragende Tetrelatom ein zusätzliches Elektron zur Clustergerüstbindung bei, da nur eines seiner einsamen Elektronen zur Bindungsbildung benötigt wird. Das zusätzliche Gerüstelektron stärkt die Bindung und verkürzt die Atomabstände. Für die Anionen [Cu( $\eta^4$ -Ge<sub>9</sub>)( $\eta^1$ -Ge<sub>9</sub>)]<sup>7-</sup> kann diese Begründung nicht herangezogen werden, da von einer koordinativen Bindung ausgegangen werden muss, für die ein vollständiges Elektronenpaar benötigt wird. Die verkürzten Bindungen des Atoms Ge18 können daher ein Hinweis darauf sein, dass das elektronenreiche Kupferatom im Sinne einer  $\pi$ -Rückbindung einen Teil seiner d-Elektronendichte auf das Clustergerüst des  $\eta^1$ -gebundenen Ge<sub>9</sub>-Käfigs überträgt. Einwertiges Kupfer ist dafür bekannt, dass es Bindungen zu  $\pi$ -Akzeptorliganden bevorzugt. Möglicherweise erklärt die Fähigkeit des Elektronenmangelsystems [Ge<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> zur Aufnahme weiterer Elektronendichte die Stabilität der Cu–Ge<sub>9</sub>-Bindung in den Clustern **4a** und **3a**.

Die Anionen **3a** und **4a** sind in ihren Kristallpackungen dicht von den kryptandenfreien Kationen umgeben (Abbildung 4.14). In beiden Clustern steht die Cu–Ge-Einfachbindung senkrecht auf einem Viereck aus Kaliumatomen (jeweils K1 bis K4). Diese Art der Kationenkoordination ist in der Fachliteratur bekannt aus den Festkörperstrukturen der dimeren [Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>-Anionen.<sup>[72,78]</sup> Die K–Ge-Kontakte liegen in **3** zwischen 3.45(1) Å (K4–Ge8) und 3.99(1) Å (K4–Ge18) und in **4** zwischen 3.418(2) Å (K3–Ge15) und 3.978(2) Å (K2–Ge15). Die K–K-Abstände innerhalb dieser Vierecke reichen von 4.18(2) Å (K1–K3) bis 5.28(2) Å (K3–K4) in **3** und von 4.268(3) Å (K1–K4) bis 5.245(3) Å (K1–K2) in **4**. Das Kaliumviereck weicht in der Kristallpackung von **3** mit einem Torsionswinkel von 167.7(4)° deutlich stärker von der Planarität ab als in **4** mit einem Torsionswinkel von 175.51(6)°. Zusätzlich wechselwirken die Anionen der beiden Verbindungen mit jeweils einem weiteren Kaliumatom (K5), das an eine Clusterseitenfläche koordiniert. K5 wechselwirkt mit dem offenen *nido*-Cluster in **3a** bzw. mit dem überkappten Cluster in **4a**. Die drei Abstände K5–Ge betragen für **3** durchschnittlich 3.56(2) Å und für **4** im Mittel 3.658(2) Å. Nur in Verbindung **4** ist K5 von einem Kryptanden umhüllt und koordinativ abgesättigt.



**Abbildung 4.15.** Anordnung der Cluster der Verbindungen a)  $K_5[K([2.2.2]crypt)]_2[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{15}$  (**3**) und b)  $K_4[K([2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{21}$  (**4**) in Strängen. Leichte Atome sind nicht abgebildet. Die eingezeichneten Linien zwischen den Kaliumatomen sind nicht als Bindungen zu verstehen.

In der Verbindung **3** ist K5 kryptandenfrei und bindet an fünf Ammoniakmoleküle. Drei von diesen bilden Amminbrücken zu K2 im Kaliumviereck K1 bis K4, das die Verbindungsachse des benachbarten  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)]^{7-}$ -Clusters umgibt, der seinerseits auf gleiche Weise zurückbindet (Abbildung 4.15(a)). Es entstehen Clusterpaare, deren monomere Struktureinheiten jeweils über zwei K2–K5-Kontakte ( $d = 3.65(2)$  Å) verknüpft sind. Die Clusterachse durch Ge1, Cu und Ge18 ist aufgrund dieser Wechselwirkungen in der Kristallpackung um  $7.3(2)^\circ$  geneigt. Daneben sind jeweils zwei gegenüberliegende Ecken der Kaliumvierecke um **3a** über drei Ammoniakmoleküle verbunden, so dass in Richtung der *x*-Achse Kaliumvierringketten entstehen, die sich mit den Anionen **3a** zu Doppelsträngen zusammenlagern (Abbildung 4.15(a)). Die Doppelstränge ordnen sich in der (101)-Ebene parallel in Schichten an, die durch die  $[K([2.2.2]crypt)]$ -Einheiten um K6 und K7 voneinander isoliert werden (Abbildung 4.16(a)). Der Cu–Cu-Abstand innerhalb eines  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)]^{7-}$ -Clusterpaares ist mit  $12.160(8)$  Å län-



**Abbildung 4.16.** Packung der Verbindungen a)  $K_5[K([2.2.2]crypt)_2][Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{15}$  (3) und b)  $K_4[K([2.2]crypt)_3][Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{21}$  (4). Leichte Atome sind nicht abgebildet. Zwischen den Kaliumatomen und Kupferatomen bestehen keine Bindungen, die Linien dienen der Strukturveranschaulichung.

ger als entlang der Stränge (10.698(9) Å) und zwischen ihnen (10.743(9) Å).

Die Kaliumvierecke um die Cu–Ge-Bindungen in den Anionen **4a** sind ebenfalls miteinander über Amminbrücken verknüpft. K2 und K3 stehen über vier bzw. zwei Ammoniakmoleküle mit seinen Symmetrieäquivalenten K2' und K3' in Kontakt. Der Abstand zwischen K2 und K2' beträgt 3.646(4) Å; K3 und K3' sind voneinander 3.731(4) Å entfernt. Es entsteht eine Kaliumkette in Richtung der  $y$ -Achse, bei der alle Atome in einer Ebene liegen. Die Cluster bilden eine Zick-Zack-Kette mit einem Cu–Cu-Abstand von 10.671(2) Å, der der analogen Distanz in Strangrichtung in Verbindung **3** sehr ähnlich ist. Kurze Kaliumabstände zu Atom K5 treten nicht auf. Die Anordnung der Kaliumatome um die Anionen  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)]^{7-}$  führt dazu, dass die Clusterachse durch

Ge1, Cu und Ge16 in **4a** um nur 1.3331(4) Å von der Linearität abweicht. Die Clusterstränge richten sich im Kristall parallel aus und bilden gewellte Schichten, in denen die Kupferatome verschiedener Stränge Distanzen von 14.161(2) Å einschließen (Abbildung 4.16(b)). Die Schichten werden durch die Kationen K6 und K7 voneinander abgeschirmt, die beide von einem [2.2]crypt- und zwei Ammoniakmolekülen komplexiert werden.

### 4.3.3 Vergleichende Diskussion der kupferüberkappten Ge<sub>9</sub>-Clusteranionen

Die Fähigkeit der Ge<sub>9</sub>-Cluster an Übergangsmetallkomplexe zu binden, ist durch eine Reihe von Beispielen belegt (Kapitel 2.4). Darin wechselwirkt der Ge<sub>9</sub>-Käfig zumeist über seine offene Quadratfläche als η<sup>4</sup>-Ligand mit dem d-Blockelement. Andere Koordinationsgeometrien treten vereinzelt auf, etwa im Cluster [Au<sub>3</sub>(Ge<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sup>5-</sup>, in dem zwei Ge<sub>9</sub>-Einheiten über jeweils eine Dreiecksfläche mit einem zentralen, koplanaren Au<sub>3</sub>-Dreieck wechselwirken (Abbildung 2.15(a)).<sup>[115]</sup> Ein zentrales Goldatom wird außerdem im Cluster [Au(Ge<sub>9</sub>R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (R = Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) gefunden und darin jeweils von einer Prismabasisfläche der D<sub>3h</sub>-symmetrischen Ge<sub>9</sub>-Polyeder koordiniert (Abbildung 2.16(a)).<sup>[122]</sup> Für die sterisch anspruchsvollen Cluster [Ge<sub>9</sub>R<sub>3</sub>]<sup>-</sup> existiert zudem mit [Cr(η<sup>1</sup>-Ge<sub>9</sub>{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> die einzige Struktur, in der ein Übergangsmetallfragment koordinativ über ein freies Elektronenpaar an einen E<sub>9</sub>-*nido*-Käfig gebunden ist, und es komplexiert in [Cr(η<sup>5</sup>-Ge<sub>9</sub>{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ein d-Blockelement in η<sup>5</sup>-Koordination (Abbildung 2.16(b) und 2.16(c)),<sup>[124]</sup> für die ebenfalls jeweils ein Beispiel für E = Sn und Pb strukturell beschrieben ist.

Die Anionen [Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(PCy<sub>3</sub>)]<sup>3-</sup> und [Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)]<sup>3-</sup> sind typische Vertreter von E<sub>9</sub>-*nido*-Clustern, die von einem Übergangsmetallfragment überkappt werden. Die einwertigen Kupferatome verfügen sowohl in **1a** als auch in **2a** über eine vollbesetzte d-Schale. Durch ihre Wechselwirkung mit den Ge<sub>9</sub>-Polyedern entstehen zweifach überkappte quadratische Antiprismen – *closo*-Cluster, zu deren Clustergerüstbindung die Kupferatome keine Elektronen beisteuern. Beide Anionen erfüllen die Regeln von WADE, denn sie verfügen über 2n+2 = 22 Bindungselektronen und bilden mit n = 10 geschlossene Deltaeder. [Cu(PR<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> mit R = Cy oder <sup>i</sup>Pr bzw. allgemein bisher alle metallorganischen Fragmente M(L)<sub>n</sub>, die an E<sub>9</sub>-Cluster koordinieren, sind mit ihren zwölf Valenzelektronen und einer Elektronenkonfiguration von d<sup>10</sup>s<sup>2</sup> isolobal zu CH<sup>3+</sup>

und  $\text{BH}^{2+}$ . Sie besitzen leere p-Orbitale, die für die Clusterbindung bereitstehen. Der Cluster  $[\text{Ge}_9]^{4-}$  überträgt bei der Anlagerung an  $M(L)_n$  durch Ausbildung einer  $\sigma$ - und zweier  $\pi$ -Donorbindungen sechs Elektronen aus den Grenzorbitalen an seiner offenen Quadratfläche auf das Übergangsmetallatom.<sup>[73]</sup> Die Donoreigenschaften eines  $\eta^4$ -koordinierenden  $[\text{E}_9]^{4-}$ -Clusters ( $E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) entsprechen somit denen eines aromatischen  $\pi$ -Donoren mit sechs Elektronen, zu denen neben zahlreichen anderen das Cyclopentadienylanion und seine Derivate sowie Benzol zählen. Die Kupferatome in **1a** und **2a** besitzen eine mit 18 Elektronen gefüllte Valenzschale.

Bei der Entstehung von **1a** und **2a** verliert das Kupfer(I)atom seinen Halogenidliganden. Er wird ersetzt durch einen  $\eta^4$ -gebundenen  $\text{Ge}_9$ -*nido*-Käfig. Cu–P-Bindungen sind gegenüber Cu–Halogen-Bindungen deutlich bevorzugt und wesentlich stabiler; Cu(I)-Verbindungen gelten als klassische Phosphanfänger. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen an Lösungen von Verbindung **1** in N,N-Dimethylformamid belegen allerdings, dass der Phosphanrest des  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)]^{3-}$ -Ions teilweise dissoziiert. In der Lösung kann neben der breiten Resonanz des Clusters **1a** das Signal des freien Phosphans nachgewiesen werden. Diese Dissoziation erfolgt in flüssigem Ammoniak bereits bei einer Temperatur von  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Dann entsteht aus **1a** und **2a** der Cluster  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$ , in dem der  $\text{PR}_3$ -Rest durch einen  $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Cluster substituiert ist. Es ist anzunehmen, dass das hochgeladene Anion in  $\text{NH}_3$  eine reduzierte Löslichkeit hat und zügig in Form der Verbindungen **3** und **4** auskristallisiert. Damit steht es für eine erneute Bindung zum Phosphan nicht mehr zur Verfügung und wird dem Komplexbildungsgleichgewicht entzogen.

Das Kupferatom behält beim Ligandenaustausch seinen Valenzzustand bei. Die elektronische Situation der überkappten Polyedern **3a1** und **4a1** bleibt unverändert und ihre Strukturen stehen in völligem Einklang mit den  $[\text{Cu}(\text{PR}_3)]^+$ -überkappten Analoga. Die  $\text{Ge}_9$ -Käfige **3a2** und **4a2** binden über ein freies Elektronenpaar an ihr Übergangsmetallatom und übernehmen in dieser  $\eta^1$ -Koordination die Rolle eines klassischen  $\sigma$ -Donors analog zu den substituierten Phosphanresten, so dass die Valenzschale der Kupferatome erneut mit 18 Elektronen vollständig besetzt ist. Diese Art der koordinativen Bindung eines ligandenfreien  $\text{E}_9$ -*nido*-Clusters an ein d-Blockelement ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Strukturelle Verwandtschaft besteht zu den polymeren Anionen  $^{1-}_\infty[(\text{Hg}-\text{Ge}_9)^{2-}]$ , in denen  $\text{Ge}_9$ -Einheiten in *nido*-Form über Quecksilberatome verknüpft sind, die an zwei gegenüberliegende Ecken der Grundfläche gebunden sind

(Abbildung 2.14(c)). Im Unterschied zu **3a** und **4a** sind die Hg–Ge-Bindungen in diesem Polyanion keine reinen  $\sigma$ -Donor–Akzeptor-Wechselwirkungen, denn die Hg-Atome sind derart in Richtung einer Clusterseitenfläche verschoben, dass sie zwei weitere kurze Hg–Ge-Kontakte ausbilden können. In **3a** und **4a** ist die Cu–Ge-Bindung entsprechend der Lage des freien Elektronenpaars am Ge<sub>9</sub>-Cluster eher radial orientiert; weitere Cu–Ge-Wechselwirkungen können ausgeschlossen werden. Die Cluster **3a2** und **4a2** tragen jeweils eine vierfach negative Ladung und verfügen über  $2n+4 = 22$  Gerüstbindungselektronen. Sie entsprechen den WADESchen Regeln und bilden in guter Näherung *nido*-Deltaeder, deren geringe Verzerrung durch die Bindung zum Kupferatom hervorgerufen wird. Insbesondere sind die beiden Ge–Ge-Bindungen verkürzt, die das  $\sigma$ -Donor-Germaniumatom mit seinen benachbarten Tetrelatomen in der jeweiligen Clustergrundfläche verbinden. Diese Verformung der offenen Quadratfläche wird stets gefunden in *E*<sub>9</sub>-*nido*-Clustern, die einen kovalent gebundenen Liganden tragen und fällt dort wesentlich stärker aus als bei den reinen koordinativen Bindungen in **3a** und **4a**.<sup>[97,98,224]</sup> Für diese Polyeder kann die Verkürzung der Ge–Ge-Bindungen als Hinweis auf ein  $\pi$ -Rückbindung verstanden werden, die Elektronendichte vom d<sup>10</sup>-Übergangsmetallatom Cu(I) auf das Clustergerüst überträgt.

Der Cluster  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$  ist nicht nur aus strukturemischer und elektrochemischer Sicht interessant. Seine Existenz gibt wichtige Hinweise darauf, wie ZINTL-Anionen in Lösung mit Übergangsmetallatomen reagieren. Demnach können die Fragmente  $M(L)_n$  nach der Bindung an einen *E*<sub>9</sub>-Cluster ihre Liganden abstreifen. Die *M*-Atome können anschließend unter Bildung endohedral gefüllter *E*<sub>9</sub>-Spezies in das Zentrum des Tetrelatomkäfigs wandern, wie im Beispiel der  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  (Kapitel 4.4), oder sie binden an einen weiteren ZINTL-Cluster. Auf diese Weise entstehen anionische Komplexe die neben einem Übergangsmetallatom mehr als neun Atome eines Gruppe 14-Elements umfassen. Es ist vorstellbar, dass aus solchen Zwischenstufen Anionen wie  $[\text{Ni}@Pb_{10}]^{2-}$  und  $[\text{M}@Pb_{12}]^{2-}$  (Abbildung 2.18 Seite 34) hervorgehen, wenn geeignete milde Oxidationsmittel zur Verfügung stehen. Für den Cluster  $[\text{Ir}@Sn_{12}]^{3-}$  wird eine Vorstufe vorgestellt, in der ein Ir(cod)-Fragment einen Sn<sub>9</sub>-Cluster überkappt (Abbildung 2.13(g) Seite 24), ein Anion, in dem zudem der cod-Ligand durch einen Tetrelatomkäfig ersetzt ist, wird allerdings nicht isoliert, da es sich vermutlich schnell und unter Oxidation zum zentrierten Sn<sub>12</sub>-Käfig umsetzt.

Der Austausch eines metallorganischen Liganden gegen einen *E*<sub>9</sub>-Polyeder kann glei-

chermaßen für Anionen in Betracht gezogen werden, die endohedral gefüllt und gleichzeitig überkappt sind, z. B.  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-}\{\text{Pt@Sn}_9\})(\text{PPh}_3)]^{2-}$  und  $[\text{Ni}(\eta^m\text{-}\{\text{Ni@E}_9\})(\text{CO})]^{n-}$  ( $E = \text{Ge}$ ,  $n = 2$ ,  $m = 3$ ;  $E = \text{Sn}$ ,  $n = 3$ ,  $m = 4$ ). Dann entstehen intermetallische Komplexe mit zwei d-Blockelementatomen und 18 Tetrelatomen. Die hohe strukturelle Flexibilität der  $E_9$ -Gerüste lässt für diese Spezies die Vorstellung zu, dass sich durch intramolekulare Umlagerung aus zwei getrennten Tetrelatomeinheiten ein gemeinsamer Polyeder bildet, der beide Übergangsmetallatome einschließt und durch diese stabilisiert wird.

Der Aufbau der endohedralen ZINTL-Anionen in Lösung vollzieht sich dieser Idee folgend auf ganz und gar anderem Weg, als er für intermetallische Cluster vorgeschlagen wird, die durch Laserablationstechniken an bimetallicen Substraten erzeugt und massenspektrometrisch analysiert werden. Demnach dienen die Heteroatome bei den Reaktionen in der Gasphase als Template, um die sich die Tetrelatomkäfige aus einzelnen Atomen aufbauen.<sup>[20, 134–136, 225]</sup> Schon aus diesem Grund unterscheiden sich die Ergebnisse der Untersuchungen in der Gasphase oftmals ganz erheblich von denen, die bei Experimenten in kondensierter Phase erzielt werden. Beispielsweise kann eine ganze Reihe endohedraler Cluster  $[\text{MSn}_{12}]^-$  erzeugt und massenspektroskopisch analysiert werden, die ein einfach positiv geladenes  $M^+$  Übergangsmetallatom beinhalten.<sup>[132]</sup> In kondensierter Phase ist die Stabilität der verschiedenen  $M^+$ -Ionen abhängig von der jeweiligen Elektronenkonfiguration und für jedes d-Blockelement spezifisch. Die meisten dieser Ionen sind in Lösung gegenüber Redoxreaktionen ausgesprochen empfindlich oder gar nicht stabil. Sie eignen sich nicht für Umsetzungen mit den ebenfalls redoxlabilen ZINTL-Anionen. Die Darstellung von endohedralen Clustern der Form  $[\text{MSn}_{12}]^-$  kann für die meisten Übergangsmetalle auf diesem Reaktionsweg vermutlich nicht erfolgen. Ebenso ist es fragwürdig, dass aus  $E_9$ -Anionen Cluster gebildet werden können, die ein Hauptgruppenelementatom umschließen. Für  $[\text{Al@Pb}_{10}]^+$  und  $[\text{Al@Pb}_{12}]^+$  sowie für magnesiumzentrierte Bleicluster wird auf der Grundlage von Versuchen in der Gasphase eine große Stabilität vorhergesagt. Die Entstehung von endohedralen Clustern in Lösung setzt nach dem oben vorgeschlagenen Konzept die Ausbildung eines Heteroatom- $E_9$ -Komplexes voraus. Hauptgruppenelemente zeigen allerdings generell eine sehr geringe Tendenz zur Komplexbildung. Insbesondere existieren keine stabilen Koordinationsverbindungen zwischen einem Hauptgruppenmetall und einem cyclischen  $\pi$ -Donor, wie dem Cyclopentadienylion oder seinen Derivaten.<sup>[1, 197]</sup> Aus diesem Grund ist es nicht überraschend, dass durch Umsetzungen von Hauptgruppenelementverbin-

dungen mit ZINTL-Ionen bisher zwar funktionalisierte Cluster entdeckt werden konnten, aber weder überkappte Strukturen und noch endohedrale Deltaeder.

#### 4.4 Kupferzentrierte Tetrelatomcluster $\text{Cu}@E_9$ ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ )

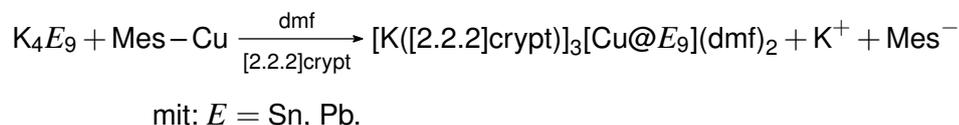
Die ersten Verbindungen kupferzentrierter  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ - und  $[\text{Cu}@Pb_9]^{3-}$ -Cluster werden in N,N-Dimethylformamid aus Reaktionen von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  bzw.  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  mit Mesitylkupfer erhalten (Kapitel 4.4.1), während analoge Versuche in Ethylendiamin zu keinen neuen Reaktionsprodukten führen. Bei Umsetzungen der intermetallischen Phasen mit Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid und Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid werden bei Verwendung von N,N-Dimethylformamid als Lösemittel die gleichen Ergebnisse erzielt wie mit Mesitylkupfer. Aus Ethylendiamin werden je zwei weitere Verbindungen isoliert, in denen die  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Anionen mit  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ - oder  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ -Kationen kristallisieren (Kapitel 4.4.3 und 4.4.4). Ferner können in N,N-Dimethylformamid und Ethylendiamin paramagnetische Verbindungen erhalten werden, in denen  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Cluster neben leeren  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Clustern vorliegen (Kapitel 4.4.2 und 4.4.3). Versuche mit Triphenylphosphankupfer(I)halogeniden liefern in beiden Lösemitteln keine isolierbaren Produkte. Die sieben neuen Clusterverbindungen werden mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen der NMR-aktiven Kerne  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  und  $^{63}\text{Cu}$  der Anionen  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  und  $[\text{Cu}@Pb_9]^{3-}$  werden in N,N-Dimethylformamid und Ethylendiamin NMR-spektroskopisch bestimmt.

In flüssigem Ammoniak werden bei Umsetzungen von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  mit verschiedenen Kupfer(I)verbindungen aus den intensiv rot gefärbten Reaktionslösungen zwei Ammoniakate kristallin erhalten und durch Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert (Kapitel 4.4.5 und 4.4.6).  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  zeigt in flüssigem Ammoniak eine geringere Löslichkeit und schnelle Zersetzung; bei den Versuchen mit verschiedenen Kupferedukten und Kationenkomplexbildnern entstehen weder gefärbte Lösungen noch kristalline Produkte.

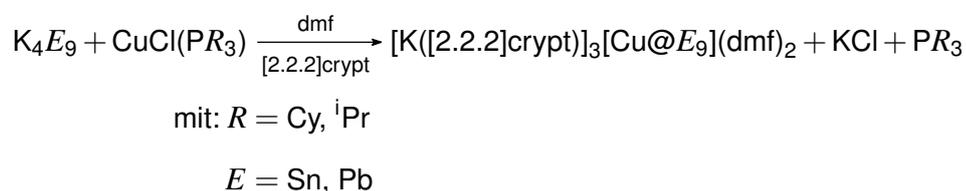
##### 4.4.1 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$ mit $E = \text{Sn}, \text{Pb}$

**Synthese und Charakterisierung.** Die Synthesen der Verbindungen der Zusammensetzungen  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$  (**5**) und  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@Pb_9](\text{dmf})_2$  (**6**) gelingen zuerst durch Umsatz stöchiometrischer Mengen der intermetallischen Phasen  $\text{K}_4E_9$  (mit  $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) und Mesitylkupfer in Gegenwart von  $[2.2.2]\text{crypt}$  aus N,N-

Dimethylformamid. Aus den filtrierten und mit Toluol überschichteten Reaktionslösungen kristallisiert **5** in großen, dunkelroten Prismen, während **6** große, schwarze, blockförmige Kristalle bildet. Die Verbindungen entstehen formal nach folgender Gleichung:



Der Verbleib des Mesitylanions wird nicht untersucht. Die Zielverbindungen werden in der Folgezeit außerdem ausgehend von Tricyclohexylphosphankupferchlorid und Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid unter analogen Bedingungen erhalten.



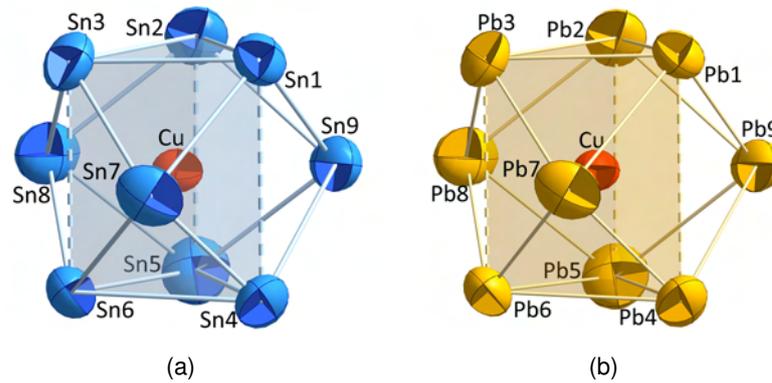
Die freien Phosphanreste werden in den Reaktionslösungen mit Hilfe von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen nachgewiesen. Die Strukturen der Clusterverbindungen können durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen ermittelt werden. EDX-Messungen und Elementaranalysen bestätigen ihre Zusammensetzung aus den Schweratomelementen Kalium, Kupfer und Zinn bzw. Blei. Magnetische Messungen zeigen, dass die Verbindungen diamagnetisch sind, daher werden Kristalle von **5** bzw. **6** in N,N-Dimethylformamid und in Acetonitril aufgelöst und  $^{63}\text{Cu}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ - bzw.  $^{207}\text{Pb}$ -Kernresonanzspektren aufgenommen (Details in Kapitel 5.3.3.1).

**Kristallstrukturbeschreibung.** Für die hier beschriebenen Festkörperstrukturen werden Messungen an Kristallen herangezogen, die bei der Umsetzung der in Ethylendiamin gelösten intermetallischen Phasen  $\text{K}_4\text{E}_9$  mit  $\text{Mes} - \text{Cu}$  entstehen. Aus Reaktionen mit den Kupferphosphankomplexen werden qualitativ gleichwertige Kristalle erhalten. Die isotypen Verbindungen  $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_3[\text{Cu}@Sn_9](\text{dmf})_2$  (**5**) und  $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_3[\text{Cu}@Pb_9](\text{dmf})_2$  (**6**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterparameter der Bleiverbindung sind im Schnitt um  $0.07 \text{ \AA}$  länger als die der Zinnverbindung; die Volumina der Elementarzellen von **5** und **6** unterscheiden sich um weniger als 1 %.

**Tabelle 4.10.** Einkristallstrukturdaten der Verbindungen [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu@Sn<sub>9</sub>](dmf)<sub>2</sub> (**5**) und [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu@Pb<sub>9</sub>](dmf)<sub>2</sub> (**6**).

Name	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@Sn <sub>9</sub> ]- (dmf) <sub>2</sub>	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@Pb <sub>9</sub> ]- (dmf) <sub>2</sub>
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>60</sub> H <sub>122</sub> CuK <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>20</sub> Sn <sub>9</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>122</sub> CuK <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>20</sub> Pb <sub>9</sub>
Formelmasse /[g·mol <sup>-1</sup> ]	2524.71	3321.21
Messtemperatur /[K]	150(2)	150(2)
Kristallgröße /[mm <sup>3</sup> ]	0.30 × 0.20 × 0.10	0.30 × 0.20 × 0.10
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 17.6901(2) Å	<i>a</i> = 17.7509(2) Å
	<i>b</i> = 14.4382(2) Å	<i>b</i> = 14.4890(1) Å
	<i>c</i> = 35.6145(5) Å	<i>c</i> = 35.7038(3) Å
	$\beta$ = 92.307(1)°	$\beta$ = 92.316(1)°
Volumen /[Å <sup>3</sup> ], <i>Z</i>	9089.0(2), 4	9175.3(2), 4
berechnete Dichte /[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.845	2.404
Absorptionskoeffizient /[mm <sup>-1</sup> ]	2.856	16.872
F(000)	4936	6088
$\theta$ -Bereich /[°]	2.70 bis 25.26	2.95 bis 23.26
<i>hkl</i> -Bereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 17, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 42	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 16, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 39
gemessene Reflexe	70380	108597
unabhängige Reflexe	16408 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.032]	13142 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.056]
Datenvollständigkeit /[%]	99.5	99.8
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / restraints / Parameter	16408 / 0 / 914	13142 / 0 / 914
Goodness-of-fit gegen <i>F</i> <sup>2</sup>	1.125	1.078
R-Werte [ <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.033, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.082	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.029, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.069
R-Werte für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.052, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.096	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.045, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.081
Max./min. Restelektronendichte /[e·Å <sup>-3</sup> ]	1.032 und -0.915	1.363 und -1.395

Die asymmetrische Einheit enthält einen Metallatomcluster und drei wohlgeordnete [K([2.2.2]crypt)]-Einheiten sowie zwei Lösemittelmoleküle. Alle Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen, und die Polyanionen [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (**5a**) und [Cu@Pb<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (**6a**) tragen eine dreifach negative Ladung. Wechselwirkungen zwischen den anionischen Clustern und den [K([2.2.2]crypt)]-Einheiten sind aufgrund der großen K–E-Abstände (*d*<sub>min</sub>(K3–E3), **5a**: 6.188(1) Å, **6a**: 6.133(2) Å) auszuschließen. Neun Zinn- bzw. Bleiatome besetzen jeweils die Ecken eines verlängerten dreifach überkappten trigonalen Prismas mit genäherter *D*<sub>3h</sub>-Symmetrie, das ein Kupferatom umschließt. Wichtige Strukturparameter zur Beschreibung der Form der ZINTL-Cluster sind in der Tabelle 4.11 zusam-

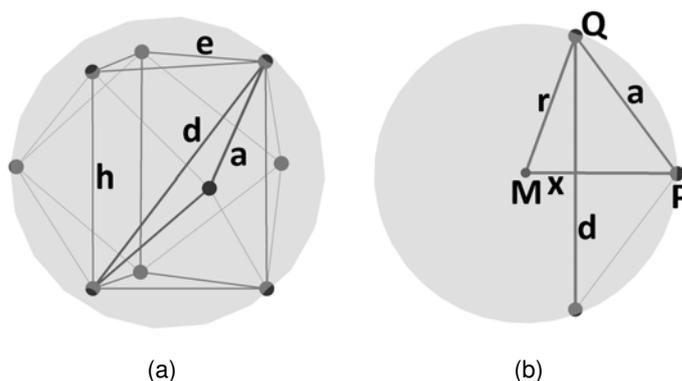


**Abbildung 4.17.** Clusteranionen der Verbindungen  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@E_9](dmf)_2$  mit  $E = Sn, Pb$ . Die Atome sind gezeigt mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. a) Cluster **5a**, b) Cluster **6a**.

**Tabelle 4.11.** Strukturparameter der Cluster  $[Cu@E_9]^{3-}$  der Verbindungen  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@E_9](dmf)_2$ ,  $E^K$ : Kappenatom und  $E^P$ : Atom auf Prismaecke,  $E = Sn, Pb$ ; sonstige Abkürzungen wie in Abbildung 2.2(a), Kapitel 2.2.1.

	$[Cu@Sn_9]^{3-}$ (5a)	$[Cu@Pb_9]^{3-}$ (6a)
$\varnothing e$ / [Å]	3.097(1)	3.224(1)
$\varnothing h$ / [Å]	3.837(1)	3.977(1)
$\varnothing c$ / [Å]	3.052(1)	3.163(1)
$\varnothing h / \varnothing e$	1.24	1.23
$\varnothing c / \varnothing e$	0.99	0.98
$h/h_1$	1 (abs. 3.757(1) Å) 1.02 1.05	1 (abs. 3.873(1) Å) 1.02 1.06
$d_1/d_2$	1.25 1.23 1.17	1.25 1.22 1.17
Diederwinkel $\alpha$ / [°]	156.56(2) 157.01(2) 162.02(2)	155.53(2) 156.69(2) 162.18(2)
$\varnothing d(Cu-E^K)$ / [Å]	2.691(1)	2.787(1)
$\varnothing d(Cu-E^P)$ / [Å]	2.623(1)	2.724(1)

mengefasst. Die  $E-E$ -Bindungen entlang der Dreiecksflächen der Prismen sind durchschnittlich 3.097(1) Å (**5**) und 3.224(1) Å (**6**) lang; die Abstände zu den Kappenatomen  $E_7$ ,  $E_8$  und  $E_9$  betragen im Mittel 3.052(1) Å für **5a** und 3.163(1) Å für **6a**. Die  $E-E$ -Bindungslängen sind typisch für delokalisierte Zinn- und Bleiclustergerüstbindungen und gegenüber den ungefüllten Clustern  $[E_9]^{3-}$  um ca. 0.1 Å vergrößert.<sup>[13,48,50,53,107]</sup> Allerdings führt die Zentrierung der Cluster zu einer beachtlichen Verlängerung der Pris-

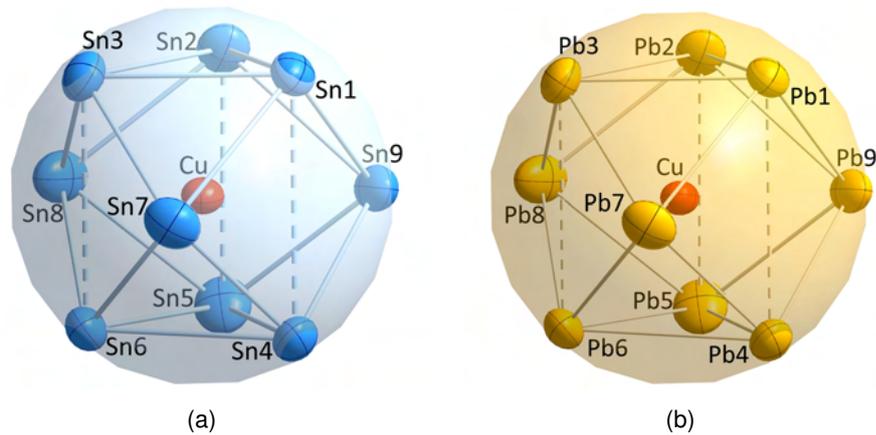


**Abbildung 4.18.** Lagerung von neun Punkten auf einer Kugeloberfläche. a) Eingezeichnet sind die Abstände zwischen den Punkten, das verlängerte dreifach überkappte trigonale Prisma sowie die Diagonale einer Prismaseitenfläche. b) Zur Herleitung des Verhältnisses  $h/e$  für das trigonale Prisma.

menhöhen um 17 % in  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  ( $\varnothing h = 3.837(1) \text{ \AA}$ ) bzw. 15 % in  $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$  ( $\varnothing h = 3.977(1) \text{ \AA}$ ). Die durchschnittlichen Verhältnisse  $\varnothing h/\varnothing e$  betragen aus diesem Grund 1.239 für **5a** bzw. 1.234 für **6b** und sind deutlich größer als in anderen  $E_9$ -Clustern mit ansonsten ähnlicher Clusterform.<sup>[48,50,53]</sup> Grund- und Deckfläche der trigonalen Prismen sind gegeneinander um  $3.38^\circ$  (**5a**) und  $3.98^\circ$  (**6a**) gekippt, da alle Prismahöhen eines Clusters in etwa im gleichen Maß von der Verlängerung betroffen sind. Durch die Elongation der Prismen rücken die Kappenatome  $E_7$ ,  $E_8$  und  $E_9$  näher an das Clusterzentrum.

Das Kupferatom befindet sich jeweils ca.  $0.02 \text{ \AA}$  neben dem geometrischen Schwerpunkt der  $E_9$ -Cluster. Seine Abstände zu den Tetrelatomen unterscheiden sich kaum voneinander und liegen im schmalen Bereich von  $2.661(1)$  bis  $2.700(1) \text{ \AA}$  für **5a** und von  $2.707(1)$  bis  $2.802(1) \text{ \AA}$  für **6a**, wobei die Kappenatome um weniger als  $0.07 \text{ \AA}$  weiter vom zentralen Kupfer entfernt sind als Atome auf den Prismaecken. Alle Zinn- bzw. Bleiatome eines Clusters liegen nahezu auf der Oberfläche einer Kugel, in deren Mittelpunkt sich das Kupferatom befindet. Im Vergleich dazu sind die Kappenatome der ungefüllten, nahezu  $D_{3h}$ -symmetrischen  $[E_9]^{3-}$ -Cluster mit durchschnittlich  $2.800(1) \text{ \AA}$  für  $E = \text{Sn}$  und  $2.895(1) \text{ \AA}$  für  $E = \text{Pb}$  um  $0.384$  bzw.  $0.357 \text{ \AA}$  weiter vom Clusterzentrum entfernt als die Prismaecken; diese Cluster sind nicht kugelförmig.

Für eine konkrete Anzahl von Punkten  $n$ , die sich auf einer Kugeloberfläche mit dem Radius  $r$  befinden, kann mathematisch exakt angegeben werden, welchen minimalen Abstand  $a$  sie zueinander einnehmen, wenn sie voneinander gleich weit entfernt sind (siehe Abbildung 4.18(a)).<sup>[226–228]</sup> Neun Punkte müssen unter diesen Voraussetzungen

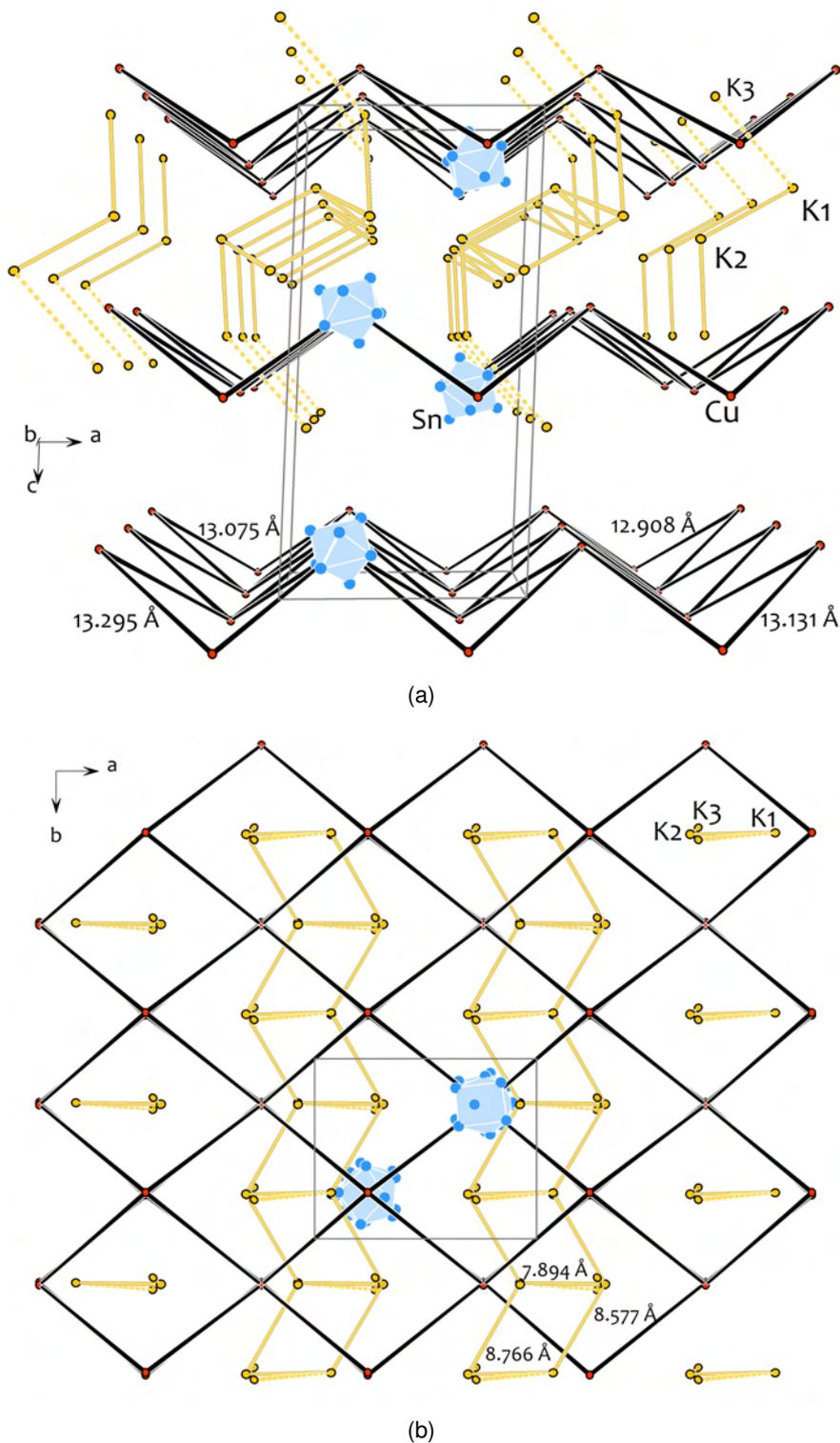


**Abbildung 4.19.** Tetrelatome der Cluster a) **5a** und b) **6a** auf einer Kugeloberfläche, die Atome sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

die Ecken eines elongierten dreifach überkappten Prismas besetzen, und das Verhältnis von  $r/a$  ergibt sich zu  $1/2\sqrt{3}$ . Im Falle der  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  bestimmen die mittleren Cu–E-Abstände den Kugelradius zu 2.645(1) Å für **5a** und 2.759(1) Å für **6a**. Die idealisierten E–E-Abstände ergeben sich zu 3.054 Å und 3.186 Å für E = Sn und Pb und liegen damit dicht an den mittleren experimentell ermittelten Tetrelatomabständen, wenn man die Kontakte entlang der Prismenhöhen nicht berücksichtigt (**5a**: 3.067(1) Å, **6a**: 3.183(1) Å). Das Verhältnis  $h/e$  eines dreifach überkappten trigonalen Prismas, dessen Ecken auf einer Kugeloberfläche liegen, lässt sich über die Diagonale  $d$  der Prismaseitenflächen und unter Betrachtung des in Abbildung 4.18(b) eingezeichneten Dreiecks  $MPQ$  geometrisch herleiten. Es ergibt sich:  $h/e = \sqrt{5/3} = 1.29$ . Dieser Wert weicht von den experimentell ermittelten  $\varnothing h/\varnothing e$ -Verhältnissen um 0.06 für **5a** und um 0.05 für **6a** ab.

Abbildung 4.20 zeigt die Packung der  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Cluster und der Kaliumatome in den Verbindungen **5** und **6** am Beispiel der Zinnverbindung. Gezeigt sind die endohedraalen Kupferatome der Anionencluster und die Kaliumatome. Die Kupferatome sind in der Ebene (110) in Doppelschichten mit rechteckigem Gitter derart angeordnet, dass die Atome der einen Schicht über den Mittelpunkten der Rechtecke der anderen Schicht liegen. Die Cu–Cu-Abstände innerhalb der Doppelschichten betragen in Verbindung **5** zwischen 12.908(1) Å und 13.295(1) Å und in Verbindung **6** zwischen 12.935(2) Å und 13.353(2) Å. Zwischen den Kupferatomen verschiedener Schichten liegen mindestens 15.667(1) Å für **5** und 15.713(2) Å für **6**.

Die Kaliumatome K1 und K2 sind mit Abständen von 7.894(2) Å (**5**) bzw. 7.917(3) Å



**Abbildung 4.20.** Kristallpackung der Verbindungen  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$  am Beispiel von  $E = \text{Sn}$ . Kryptand- und Lösemittelmoleküle werden im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt, ebenso die meisten Zinnatome. Verbindungslinien zwischen Kupferatomen und Kaliumatomen dienen einer erleichterten Strukturerrfassung und sind nicht als Bindungen zu verstehen. Blick in Richtung a)  $y$ -Achse, b)  $z$ -Achse.

(6) entlang eines zickzackförmigen Strangs in Richtung  $y$ -Achse angeordnet (Abbildung 4.20(b)). K3 hat einen Abstand von 7.211(2) Å bzw. 7.224(3) Å zu K2. Die Stränge verlaufen zwischen den Schichten der  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Cluster und der kürzeste Abstand zu einem Kaliumatom der nächsten Schicht beträgt 9.008(1) Å bzw. 9.045 Å (K1 – K3). Der Abstand zwischen benachbarten Strängen einer Schicht beträgt mindestens 9.008(1) Å (5) bzw. 10.001(3) Å (6).

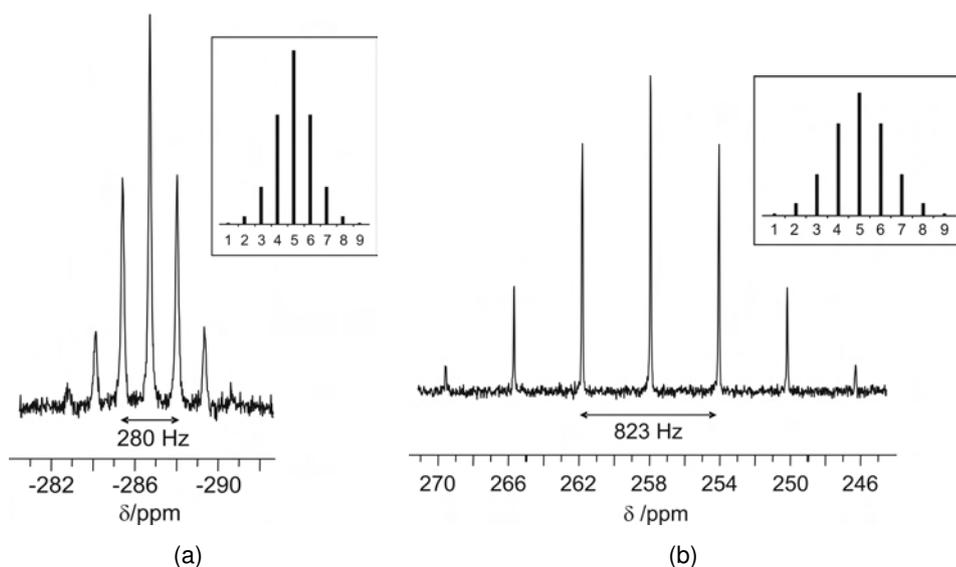
**Magnetische Untersuchungen.** SQUID-Messungen an Kristallen der Verbindungen 5 und 6 beweisen den diamagnetischen Charakter der Verbindungen; es werden keine ungepaarten Elektronen detektiert. Für das Kupferatom kann eine geschlossene  $d^{10}$ -Schale angenommen werden, was eine Ladung von  $1+$  am Kupfer erfordert. Entsprechend der Gesamtladung der Anionen  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  von  $3-$  tragen die neun Zinn- bzw. Bleiatome des Clustergerüsts eine Ladung von  $4-$ . Mit 22 Elektronen wird für die Cluster nach den WADESchen Regeln eine  $C_{4v}$ -symmetrische *nido*-Form erwartet, was durch die Kristallstrukturanalyse nicht bestätigt wird. Die Cluster 5a und 6a belegen die literaturbekannte Tatsache, dass die Ladung der ZINTL-Anionen der Tetrele nicht zwangsläufig Rückschlüsse auf die Clusterform zulässt.<sup>[76]</sup> In endohedral gefüllten  $E_9$ -Käfigen treten zudem Wechselwirkungen mit dem Zentralatom auf, die Verzerrungen in der Struktur verursachen können.

**NMR-Untersuchungen.** Kristalle der Verbindungen 5 und 6 werden in N,N-Dimethylformamid gelöst und  $^{63}\text{Cu}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ - bzw.  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Das Element Kupfer besteht aus den beiden NMR-aktiven Kernen  $^{63}\text{Cu}$  (69.2 % natürliche Häufigkeit,  $\gamma(^{63}\text{Cu}) = 7.1088 \cdot 10^7 \text{ rad}/(\text{T}\cdot\text{s})$ ) und  $^{65}\text{Cu}$  (30.8 % natürliche Häufigkeit,  $\gamma(^{65}\text{Cu}) = 7.6104 \cdot 10^7 \text{ rad}/(\text{T}\cdot\text{s})$ )<sup>[229]</sup>, deren gyromagnetische Verhältnisse ähnlich dem des Kerns  $^{13}\text{C}$  sind und demnach eine hohe Empfindlichkeit für NMR-Untersuchungen vorhersehen lassen. Allerdings besitzen Kupferkerne den Kernspin  $I = 3/2$  und damit ein stark ausgeprägtes Quadrupolmoment ( $Q = -0.220 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$  für  $^{63}\text{Cu}$  und  $Q = -0.204 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$  für  $^{65}\text{Cu}$ ).<sup>[230]</sup> Trotz des kleineren Quadrupolmoments von  $^{65}\text{Cu}$  werden wegen der größeren natürlichen Häufigkeit von  $^{63}\text{Cu}$  in der Regel  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Untersuchungen vorgenommen.<sup>[231]</sup>

Als Quadrupolkern hat  $^{63}\text{Cu}$  eine ungleichmäßige Ladungsverteilung. In einem unsymmetrischen Ligandenfeld mit hohem elektrischen Feldgradienten wird an einem Cu(I)-Atom daher ein Quadrupolmoment auftreten, das seinerseits eine schnelle Relaxation ei-

ner NMR-Anregung herbeiführt. Je schneller diese Relaxation verläuft, umso breiter werden die Signale im NMR-Spektrum, was schließlich dazu führen kann, dass die Resonanzen vom Untergrund nicht mehr unterschieden werden können.  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektren können an Verbindungen erfolgreich gemessen werden, in denen die Kupferatome von einem Koordinationspolyeder mit zumindest kubischer Symmetrie ( $T_d$  oder  $O_h$ ) umgeben sind, die in Lösung nicht verzerrt oder z. B. durch zusätzliche Koordination von Lösemittelmolekülen gestört wird.<sup>[229–235]</sup> Aufgrund der großen Empfindlichkeit des  $\text{Cu(I)}$ -Quadrupolkerns gegenüber Symmetriefluktuationen in der Ligandensphäre zeigen sogar tetraedrische Kupferkomplexe vom Typ  $\text{CuL}_4$  in NMR-Untersuchungen an Lösungen in der Regel Linienbreiten von einigen hundert bis tausend Hertz. Die Halbwertsbreiten der  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Resonanzen hängen stark von den Parametern Temperatur und Konzentration, von der Wahl des Gegenions und des Lösemittel sowie von Verunreinigungen der  $\text{Cu(I)}$ -Probelösungen durch paramagnetische  $\text{Cu(II)}$ -Ionen ab.<sup>[175, 232, 233, 236]</sup> Nichtsdestotrotz konnten von einigen  $C_3$ -symmetrischen  $\text{Cu(I)}$ -Komplexen mit dreizähligen Stickstoffliganden und Kohlenstoffmonoxid als viertem Koordinationspartner Signale im  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektrum gefunden werden. Die Halbwertsbreiten der Signale dieser Verbindungen liegen im Bereich von 70 bis einigen tausend Hertz und sinken mit zunehmender  $\pi$ -Rückbindung zum CO-Liganden. Die  $\pi$ -Rückbindung verschiebt die d-Elektronen des Übergangsmetalls zum Liganden und führt generell zur Tieffeldverschiebung der  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Resonanzen.<sup>[234, 235, 237, 238]</sup> Die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Kohlenmonoxids gleicht im Falle dieser Komplexe die Donorwirkung der drei gegenüberliegenden N-Atome gerade aus, so dass am  $\text{Cu(I)}$ -Zentrum ein geringer elektrischer Feldgradient vorherrscht. In den Anionen  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  sind die Kupferatome von einem  $E_9$ -Gerüst umgeben, dessen Atome auf der Oberfläche einer Kugel liegen.  $E_9$ -Cluster zeigen in Lösung allgemein eine hohe strukturelle Flexibilität, und die Tetrelatomkäfige erzeugen ein nahezu sphärisches Ligandenfeld für das Zentralatom. Dadurch wird die Aufnahme hochauflöser  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektren für  $[\text{Cu}@Sn_9]^{3-}$  und  $[\text{Cu}@Pb_9]^{3-}$  möglich.

Konsistent zu den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse wird für beide untersuchten Verbindungen **5** und **6** jeweils ein Signal im  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektrum gefunden (siehe Abbildung 4.21). Das Kupferatom im  $\text{Sn}_9$ -Cluster erzeugt eine Resonanz mit einer Verschiebung von  $-287$  ppm; das  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Signal der Bleiverbindung liegt mit  $258$  ppm im Vergleich dazu bei deutlich tieferem Feld. Beide  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Resonanzen erscheinen im für  $\text{Cu(I)}$ -Verbindungen in Lösung typischen Bereich von etwa  $-430$  bis  $700$  ppm



**Abbildung 4.21.**  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$  mit a)  $E = \text{Sn}$  und b)  $E = \text{Pb}$ . Aufgenommen bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{N,N}$ -Dimethylformamid gegen  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\delta = 0\text{ ppm}$ ) als externen Standard. Die berechneten Kopplungsmuster sind als Einschübe gezeigt.

und belegen für die Kupferatome den formellen Oxidationszustand  $+1$ .<sup>[231,239]</sup> Das Signal für Verbindung **5** ist zu verhältnismäßig hohem Feld verschoben, was einer starken Abschirmung des Kupferatoms, also einer großen Ladungsdichte entspricht. Dennoch wurde keine extreme Hochfeldverschiebung gefunden, wie sie in früher untersuchten Kupfer-Eisen-Carbonyl-Clustern mit  $\delta \approx -2400\text{ ppm}$  beobachtet wurde. In diesen Verbindungen wird für das Kupferatom ein Oxidationszustand angenommen, der deutlich kleiner als eins ist.<sup>[240]</sup> Die Resonanz der Verbindung **5** liegt mit denen von Suspensionen der  $\text{Cu(I)}$ -Halogenide in Wasser im selben Verschiebungsbereich<sup>[239]</sup>, die Resonanz der Verbindung **6** mit denen der Tetrakistrialkylphosphankupfer(I)komplexe<sup>[241]</sup>. Die Signale erscheinen bei auffallend unterschiedlichen Verschiebungen, obwohl die elektronischen Strukturen der beiden Cluster  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  im Wesentlichen übereinstimmen. Dennoch ist das Kupferatom im  $\text{Pb}_9$ -Cluster deutlich entschirmt.

Die chemische Verschiebung von Übergangsmetallen wird nach RAMSEY durch dia- und paramagnetische Abschirmungsterme,  $\sigma_{\text{dia}}$  und  $\sigma_{\text{para}}$ , beschrieben.<sup>[242,243]</sup> Der diamagnetische Feldeffekt wird im Wesentlichen durch die Werte der kernnahen Elektronen für  $\langle r^{-1} \rangle$  bestimmt und ist daher – unabhängig von der konkreten Bindungssituation – spezifisch für jede NMR-aktive Kernsorte.<sup>[244–246]</sup> Demgegenüber wird die paramagnetische Abschirmung durch lokale, anisotrope Valenzelektronenbewegungen dominiert.<sup>[244,246,247]</sup> Bei ähnlichen Ligandenfeldern bzw. ähnlicher elektronischer Umgebung hängt die Stär-

ke des paramagnetischen Feldeffekts am untersuchten Kern in erster Näherung vom Radius der Valenzorbitale und der Anregungsenergie der Elektronen ab.

$$\delta \sim -\sigma_{para} \sim \frac{\langle r^{-3} \rangle}{\Delta E}$$

Allgemein haben stets nur solche Orbitale einen Einfluss auf den paramagnetischen Abschirmungsterm, deren Magnetquantenzahl verschieden von Null ist. Je größer der Bahndrehimpuls ist, umso stärker wirken elektronische Veränderungen in einem Orbital auf die chemische Verschiebung. Mit seiner  $d^{10}s^0p^0$ -Elektronenkonfiguration folgt für das Kupfer(I)atom, dass in erster Linie Elektronendichte und Radius der d-Orbitale die Lage der NMR-Resonanzen bestimmen; der Einfluss der p-Orbitale ist sekundär<sup>[239,247]</sup> – damit lässt sich die bereits erwähnte starke Abhängigkeit der Tieffeldverschiebung von der  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Liganden erklären.

Beim Auftreten von kovalenten Wechselwirkungen wird der Radius der Valenzorbitale und damit der paramagnetische Abschirmungsterm stark vom Bindungspartner beeinflusst. Entscheidend ist hierbei der *nephelauxetische Effekt*, der für Übergangsmetallkomplexe insbesondere in Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften intensiv untersucht wurde.<sup>[248–252]</sup> Der Begriff leitet sich ab aus den griechischen Worten *νεφος* (Wolken) und *αυξηση* (Erweiterung) und beschreibt die Ausdehnung der Orbitale eines Übergangsmetalls durch das Überlappen mit den Orbitalen der Liganden, die im Vergleich zum freien Atom zur Abnahme der interelektronischen Wechselwirkungen führt. Die Größe dieses Effekts wird durch das Verhältnis der RACAH-Parameter des komplexierten Metallatoms  $B$  und des freien Metallatoms  $B_0$  vorgegeben. Bereits in den 1950er Jahren stellte JØRGENSEN für metallorganische Komplexverbindungen eine zur spektrochemischen analoge nephelauxetische Reihe auf. Besonders stark werden die interelektronischen Wechselwirkungen am Übergangsmetall demnach einerseits durch solche Liganden reduziert, die starke kovalente Bindungen auszubilden vermögen (z. B. Cyanidionen und Kohlenmonoxid) oder andererseits durch große, leicht polarisierbare Elektronendonoren (z. B. Iodidionen und Stibane). Der nephelauxetische Effekt steigt mit der Koordinationszahl des Zentralatoms und mit sinkender Elektronegativität der Liganden, die ihrerseits einen höheren kovalenten Bindungsanteil zur Folge hat.<sup>[246,251]</sup>

Der Einfluss des nephelauxetischen Effekts auf die chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum von Metallkernen wurde zuerst an Vanadiumkomplexverbindungen<sup>[245]</sup>

und später an oktaedrischen Komplexen anderer NMR-aktiver Übergangsmetalle<sup>[253–255]</sup> untersucht. Durch die Ausdehnung der Orbitale wird die paramagnetische Abschirmung am Übergangsmetall reduziert. Für nach dem HSAB-Konzept sehr weiche Liganden kann im paramagnetischen Abschirmungsterm  $\sigma_{para}$  der radiale Term den energetischen dominieren, so dass chemische Verschiebungen auftreten, die mit den gängigen Konzepten der  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptorbeziehungen nicht erklärt werden können.<sup>[245, 253]</sup>

Die  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Verschiebungen der Kupferhalogenide folgen aus genau diesen Gründen nicht der nach den Elektronegativitäten der Elemente Chlor, Brom und Iod erwarteten Reihe  $\delta(\text{CuCl}) > \delta(\text{CuBr}) > \delta(\text{CuI})$ . Statt dessen ist das Kupferatom in CuBr wesentlich stärker abgeschirmt als in CuCl und CuI ( $\delta(\text{CuCl}) \approx \delta(\text{CuI}) \gg \delta(\text{CuBr})$ ).<sup>[239, 256]</sup> Dieser Gang der Verschiebungen liegt für CuCl vs. CuBr an der höheren Elektronendichte am Kupferatom aufgrund der geringeren Elektronegativität des Broms im Vergleich zum Chlor. Für CuBr vs. CuI lässt er sich ebenso auf die unterschiedlichen Elektronegativitäten zurückführen, die in diesem Fall höhere kovalente Bindungsanteile im CuI und damit wegen der Größe des Iodatoms eine starke Ausbreitung der Valenzorbitale bewirken. In Übereinstimmung mit diesen Argumenten wurde für Cu(I)-Chalkogenide eine Abnahme der paramagnetischen Abschirmung mit zunehmender Ordnungszahl des Gruppe 16-Elements gefunden.<sup>[257]</sup>

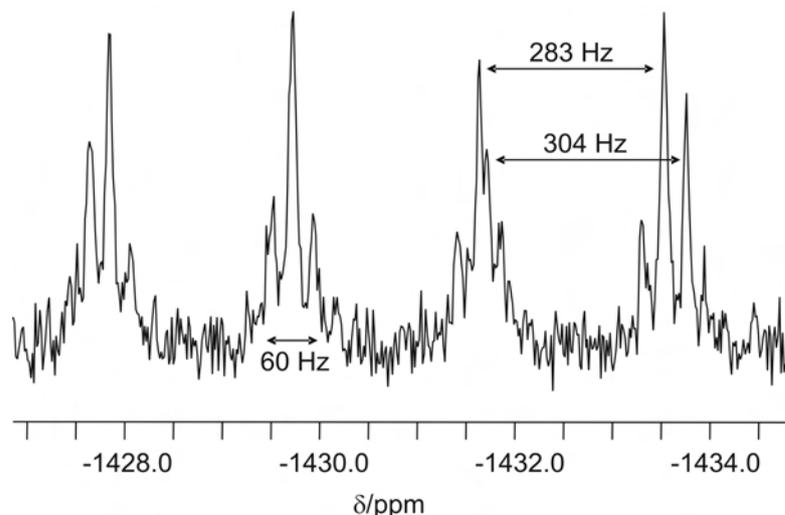
In den Clustern  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  liegen laut DFT-Rechnungen (siehe unten) Orbitalwechselwirkungen zwischen dem zentralen Kupferatom und den umgebenden Tetrelatomen vor. In  $[\text{Cu}@Sn_9]^{3-}$  ist der mittlere Cu–Sn-Abstand nur um 0.114 Å kürzer als der mittlere Cu–Pb-Abstand in  $[\text{Cu}@Pb_9]^{3-}$ . Gleichzeitig ist der Atomradius der Bleiatome mit 1.75 Å deutlich größer als der der Zinnatome (1.58 Å).<sup>[1]</sup> Aus diesen Gründen ist anzunehmen, dass die Orbitale der Bleiatome und des Kupferatoms in  $[\text{Cu}@Pb_9]^{3-}$  deutlich stärker überlappen und die Valenzelektronen im  $[\text{Cu}@Pb_9]^{3-}$  stärker delokalisiert sind als in der Zinnverbindung. Es kommt zu einem nephelauxetischen Effekt, der die Entschirmung des Kupferatoms zur Folge hat, und für Verbindung **6** eine Verschiebung verursacht, die gegenüber Verbindung **5** um 545 ppm tieffeldverschoben ist.

Die Kupferatome sind, wie die Einkristallstrukturanalyse und die nachfolgend diskutierten Ergebnisse der  $^{119}\text{Sn}$ - bzw.  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie belegen, in beiden Clustern  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  von neun Sn- oder Pb-Atomen nahezu sphärisch umgeben. Die hohe Symmetrie und die damit verbundene außergewöhnlich homogene Ladungsverteilung am

$^{63}\text{Cu}$ -Quadrupolkern verhindern eine schnelle Relaxation der NMR-Anregung und führen zu bemerkenswert kleinen Halbwertsbreiten von 9 Hz für  $E = \text{Sn}$  und 8 Hz für  $E = \text{Pb}$ . Die beiden NMR-Signale spalten durch die Kopplung des zentralen Kupferatoms mit den Zinnatomen  $^{117}\text{Sn}$  ( $I = 1/2$ , 7.61 % natürliche Häufigkeit,  $\gamma(^{117}\text{Sn}) = -9.596 \cdot 10^7 \text{ rad}/(\text{T}\cdot\text{s})$ )<sup>[155]</sup> und  $^{119}\text{Sn}$  ( $I = 1/2$ , 8.58 % natürliche Häufigkeit,  $\gamma(^{119}\text{Sn}) = -10.032 \cdot 10^7 \text{ rad}/(\text{T}\cdot\text{s})$ )<sup>[155]</sup> bzw. den Bleiatomen  $^{207}\text{Pb}$  ( $I = 1/2$ , 22.6 % natürliche Häufigkeit,  $\gamma(^{207}\text{Pb}) = 5.626 \cdot 10^7 \text{ rad}/(\text{T}\cdot\text{s})$ )<sup>[156]</sup> des Clusters in sieben Linien auf. Die Kopplungskonstanten betragen  $^1J(^{63}\text{Cu}-^{117/119}\text{Sn}) = 276 \text{ Hz}$  und  $^1J(^{63}\text{Cu}-^{207}\text{Pb}) = 823 \text{ Hz}$ . Für  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  werden die einzelnen Kopplungen zu den beiden NMR-aktiven Kernen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  nicht aufgelöst, da ihre gyromagnetischen Verhältnisse nahezu identisch sind ( $\gamma(^{117}\text{Sn})/\gamma(^{119}\text{Sn}) = 0.955$ ). Die Linienintensitäten der Kopplungsmuster entsprechen der natürlichen Verteilung der NMR-aktiven Spezies in den isotopomeren Clustern  $[\text{Cu}@\text{Sn}_{9-n}^{117/119}\text{Sn}_n]^{3-}$  und  $[\text{Cu}@\text{Pb}_{9-n}^{207}\text{Pb}_n]^{3-}$  und stimmen mit den theoretischen gut überein.

Für die Verbindung  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{dmf})_2$  wird bei Raumtemperatur im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ein Signal mit einer Verschiebung von  $-1431 \text{ ppm}$  gefunden, das in Abbildung 4.22 gezeigt ist. Alle Zinnatome des Clusters sind in Lösung auf der NMR-Zeitskala äquivalent. In der Kristallstruktur von Verbindung **5** werden zwei verschiedene Zinnatomsorten – sechs Atome auf den Prismaecken und drei Kappenatome – gefunden, die zwei  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale im Verhältnis 2:1 erwarten lassen. Entweder fallen die chemischen Verschiebungen der beiden Resonanzen zusammen oder die Sn-Atome des Clustergerüsts tauschen in der Lösung ihre Positionen. Für  $\text{Sn}_9$ -Clusteranionen wurde bisher über Verschiebungen in einem breiten Bereich von  $-1700$  bis  $2500 \text{ ppm}$  berichtet.<sup>[13, 106, 146, 148, 149, 154]</sup> Die chemische Verschiebung des Clusters  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  liegt bei etwas höherem Feld als die des ungefüllten  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  ( $\delta = -1230 \text{ ppm}$ ).<sup>[76, 157, 158]</sup> Die elektronische Abschirmung der Zinnatome ändert sich durch die Zentrierung des  $\text{Sn}_9$ -Käfigs im Vergleich zum ungefüllten  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ . Durch die extreme Verlängerung der Clusterhöhen reduziert sich die Anzahl der Sn–Sn-Bindungen im Cluster, was zu einer größeren Elektronenkonzentration an den Sn-Atomen führt und damit die Hochfeldverschiebung der NMR-Resonanzen erklärt.

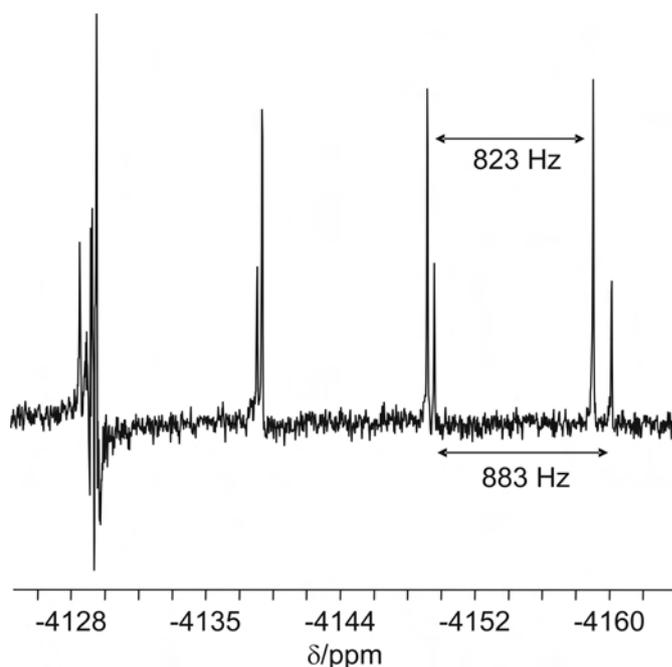
Die Kopplung zum zentralen  $^{63}\text{Cu}$ - oder  $^{65}\text{Cu}$ -Atom führt zur Aufspaltung des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals in zwei Quartetts mit den Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{63}\text{Cu}) = 283 \text{ Hz}$  und  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{65}\text{Cu}) = 304 \text{ Hz}$ , deren Quotient (0.931) in guter Näherung dem Quoti-



**Abbildung 4.22.**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{dmf})_2$  gemessen bei Raumtemperatur in N,N-Dimethylformamid gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$  ( $\delta = 0$  ppm) als externen Standard.

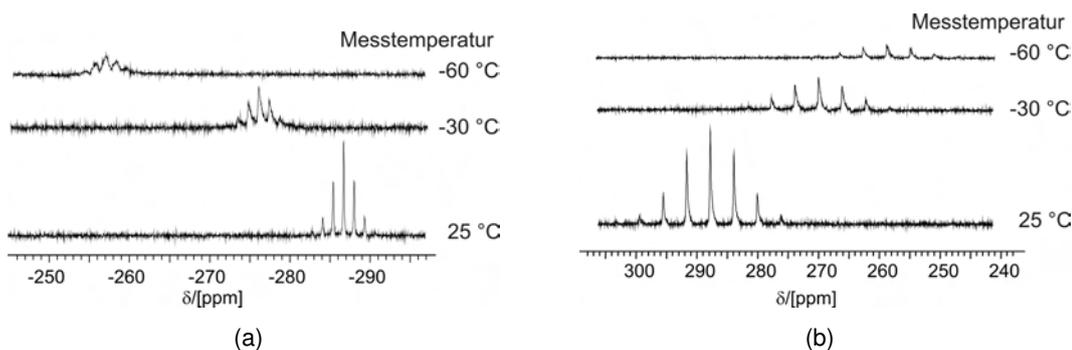
enten der gyromagnetischen Verhältnisse der Kupferkerne  $\gamma(^{63}\text{Cu})/\gamma(^{65}\text{Cu}) = 0.934$  entspricht. Jede Quartettlinie wird von zwei Satelliten begleitet, die durch die Kopplung zu  $^{117}\text{Sn}$ -Kernen zustandekommen. Die Kopplungskonstante  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$  beträgt etwa 60 Hz, lässt sich allerdings aufgrund der Überlagerung der Linien nur ungenau bestimmen. Die Kopplungskonstante ist vergleichsweise klein, da die direkten Kopplungen in Clustern mit dynamischem Atomaustausch gehemmt sind und durch ein zentrales Heteroatom weiter geschwächt werden. Ähnliche Ergebnisse werden für die in Lösung stark fluktuierenden und endohedral gefüllten Cluster  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 170$  Hz)<sup>[149]</sup> und  $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$  mit ( $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) \leq 120$  Hz)<sup>[148]</sup> gefunden. Die geringe Satellitenaufspaltung des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals des Clusters **5a** lässt sich dementsprechend einerseits durch die Zentrierung der Cluster erklären und weist andererseits auf eine sehr hohe Fluktuation der Anionen in Lösung hin. Weiterhin trägt vermutlich der Verlust der Sn–Sn-Kontakte entlang der Prismenhöhen des Clusters zur kleinen Kopplungskonstante bei.

Im  $^{207}\text{Pb}$ -Spektrum der Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Pb}_9](\text{dmf})_2$  erscheint eine Resonanz bei einer Verschiebung von  $\delta = -4144$  ppm. Alle Bleiatome des Clustergerüsts sind in Lösung im zeitlichen Mittel äquivalent. Analog zur entsprechenden Zinnverbindung ist das Signal gegenüber dem ungefüllten Cluster  $[\text{Pb}_9^{4-}]$  ( $\delta = -4098$  ppm) hochfeldverschoben.<sup>[157]</sup> Die relative Verschiebung ist deutlich geringer; die Kupferzentrierung beeinflusst die elektronische Abschirmung der Bleiatome weniger als die der



**Abbildung 4.23.**  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Pb}_9](\text{dmf})_2$  gemessen bei Raumtemperatur in N,N-Dimethylformamid gegen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta = -2961$  ppm) als externen Standard. Das Kopplungsschema wird auf der linken Seite von einem Störsignal überlagert.

Zinnatome in  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$ . Die Hochfeldverschiebung des  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Signals für Verbindung **6** zeigt, dass die Zentrierung des  $\text{Pb}_9$ -ZINTL-Anions durch ein Kupferatom zu einer leichten Erhöhung der Elektronendichte an den Bleizentren führt. Dieser Effekt wird wie beim  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  durch den Verlust der Pb–Pb-Bindungen entlang der Prismahöhen des Clusters bewirkt, und er fällt wegen des größeren Bleiatomradius im Falle des  $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$  wesentlich geringer aus ( $\Delta\delta = 200$  ppm für **5** und  $\Delta\delta = 46$  ppm für **6**). Die  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Resonanz ist durch die Kopplung zum zentralen  $^{63}\text{Cu}$ - bzw.  $^{65}\text{Cu}$ -Atom in zwei überlagerte Quartetts aufgespalten ( $^1J(^{207}\text{Pb}-^{63}\text{Cu}) = 824$  Hz und  $^1J(^{207}\text{Pb}-^{65}\text{Cu}) = 887$  Hz). Wieder stimmt der Quotient der Kopplungskonstanten (0.929) mit dem der gyromagnetischen Verhältnisse der Kupferkerne ( $\gamma(^{63}\text{Cu})/\gamma(^{65}\text{Cu}) = 0.934$ ) in guter Näherung überein. Da Blei nur ein einziges NMR-aktives Isotop enthält<sup>[229]</sup> und alle Bleiclusteratome von **6a** auf der NMR-Zeitskala äquivalent sind, treten keine Satelliten durch Pb–Pb-Kopplungen auf, und die beiden Quartetts sind so präzise voneinander unterscheidbar, dass ihre Intensitäten verglichen werden können. In der Tat stimmt das Verhältnis der Quartettintensitäten (0.41) mit dem Quotienten der natürlichen Häufigkeiten von  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  (0.44) gut überein.

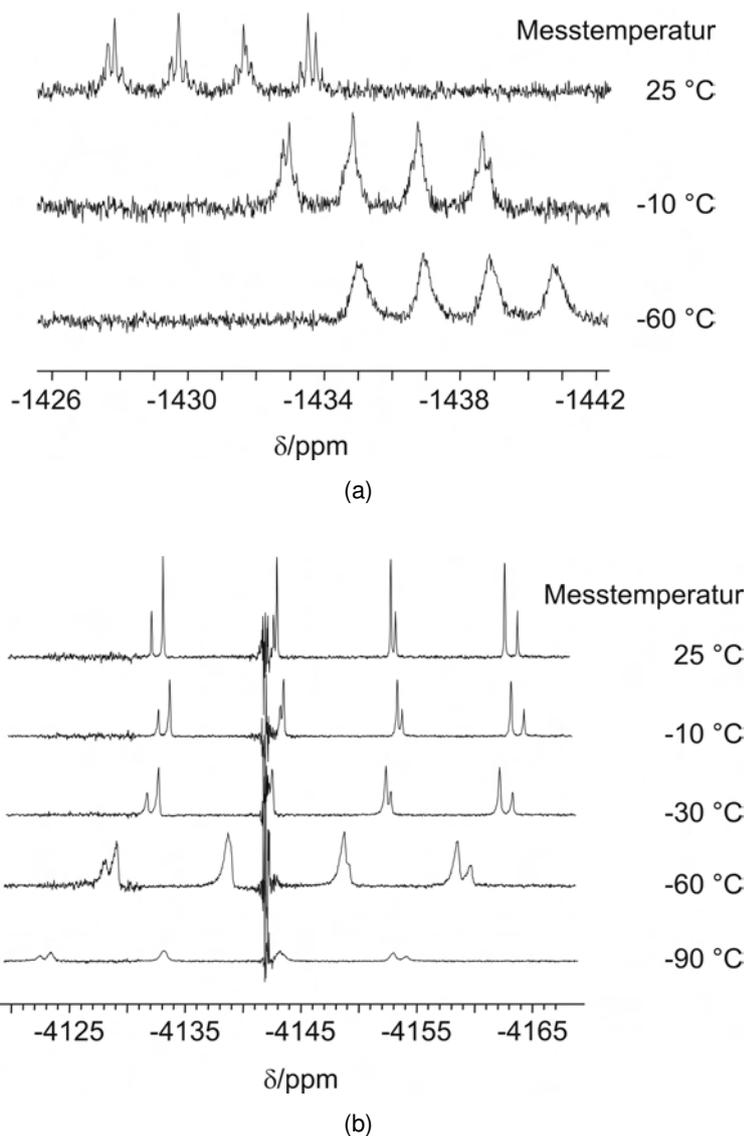


**Abbildung 4.24.** Temperaturabhängige  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektren von  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2]$  mit a)  $E = \text{Sn}$  und b)  $E = \text{Pb}$ , gemessen in N,N-Dimethylformamid.

NMR-Untersuchungen der Verbindungen **5** und **6** bei Temperaturen bis zu  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  zeigen, dass die Tetrelatome der  $E_9$ -Cluster beim Abkühlen weiter austauschen (Abbildungen 4.24 und 4.25). Die Linien der NMR-Signale ( $^{63}\text{Cu}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR) verbreitern sich für alle Probelösungen und verschieben sich im NMR-Spektrum maximal um die Signalbreite. Einzig das  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Signal des Anions  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  erfährt eine etwas größere Verschiebung. Die Lage des  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Signals bleibt nahezu unverändert. Eine Aufspaltung der NMR-Resonanzen in mehrere Signale mit verschiedenen chemischen Verschiebungen für Tetrelatome an unterschiedlichen Clusterpositionen wird nicht gefunden.

Für weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen werden Kristalle der Verbindungen **5** und **6** in Acetonitril gelöst. Für den Cluster  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  erscheint im  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $-330\text{ ppm}$ , hochfeldverschoben zum Signal der N,N-Dimethylformamidlösung und wieder bestehend aus sieben Linien mit einer Kopplungskonstante von  $^1J(^{63}\text{Cu} - ^{119/117}\text{Sn}) = 280\text{ Hz}$ . Die Halbwertsbreite beträgt  $17\text{ Hz}$  und ist damit etwa doppelt so groß wie im  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektrum der N,N-Dimethylformamidlösung. Die chemische Verschiebung des Signals im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum liegt bei  $-1440\text{ ppm}$  und damit nur  $9\text{ ppm}$  neben der, die für Verbindung **5** in N,N-Dimethylformamid gefunden wurde. Die Erscheinungsbilder beider Signale sind identisch und die Kopplungskonstanten betragen in Acetonitril  $^1J(^{119}\text{Sn} - ^{63}\text{Cu}) = 285\text{ Hz}$ ,  $^1J(^{119}\text{Sn} - ^{65}\text{Cu}) = 310\text{ Hz}$  und  $J(^{119}\text{Sn} - ^{117}\text{Sn}) = 85\text{ Hz}$ . Wieder stimmt das Verhältnis der Kopplungskonstanten zu den Kernen  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  ( $0.919$ ) gut mit dem der gyromagnetischen Verhältnisse überein ( $0.934$ ).

Verbindung **6** unterliegt in Acetonitril der Zersetzung, und es erscheinen im NMR-



**Abbildung 4.25.** Temperaturabhängige a)  $^{119}\text{Sn}$ - bzw. b)  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{dmf})_2$  mit  $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ , gemessen in N,N-Dimethylformamid.

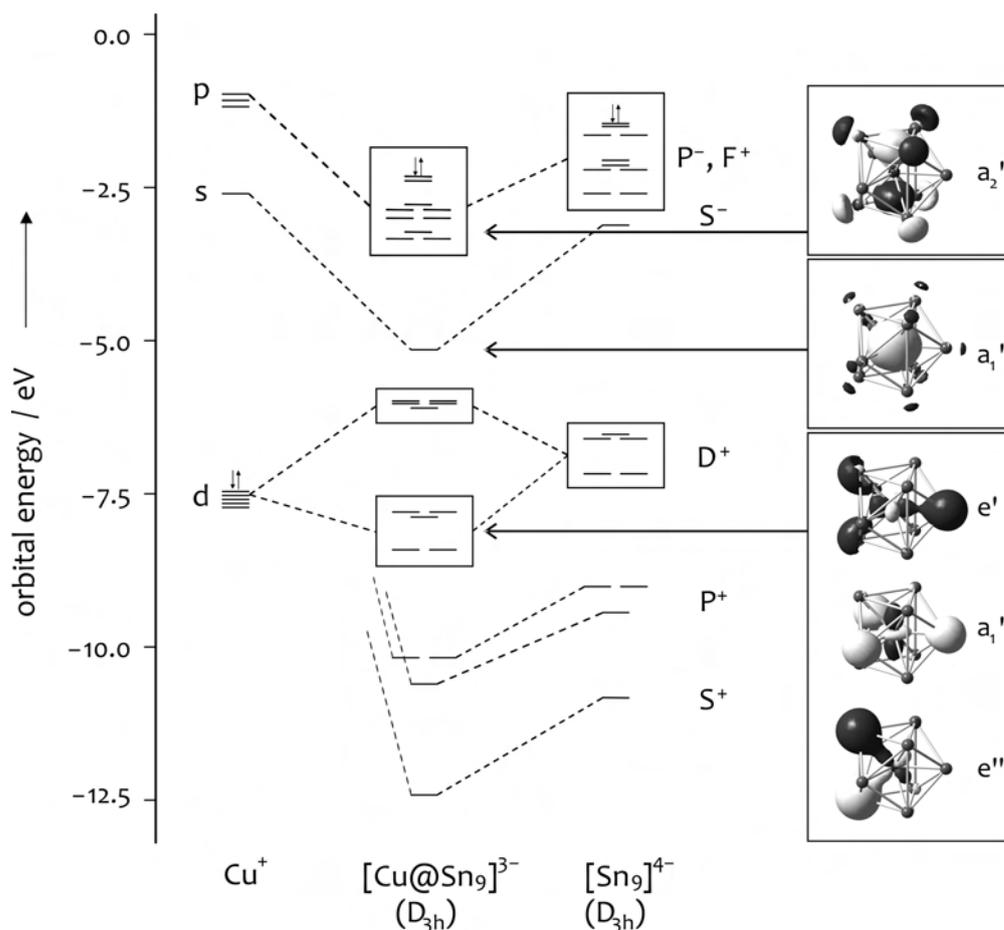
Spektrum nur schwache Signale vor einem starken Rauschen. Die chemische Verschiebung des  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Signals liegt bei 154 ppm, im Vergleich zur Lösung in N,N-Dimethylformamid also deutlich hochfeldverschoben. Es sind fünf Linien zu erkennen, aus denen die Kopplungskonstante zu  $^1J(^{63}\text{Cu} - ^{207}\text{Pb}) = 828 \text{ Hz}$  ermittelt werden kann. Ein  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum wird nicht gemessen.

**DFT-Rechnungen.** Für das ZINTL-Anion  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  werden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt; zum Zweck des Vergleichs werden in analoger Weise die ungefüllten Cluster  $[\text{Sn}_9]^{x-}$  ( $x = 2, 3, 4$ ) berechnet (Details zu den Rechnungen siehe Kapitel

5.2.8). Die Strukturen werden ausgehend von den kristallographisch bestimmten Atompositionen ohne Einschränkungen optimiert. Es wird auf B3LYP-Niveau zunächst der Basissatz cc-pVDZ mit einem *small core*-Potential (*PP*) verwendet und anschließend um diffuse Funktionen (*aug*) erweitert (Abkürzung: aug-cc-pVDZ-PP). Beide Verfahren führen zu nahezu identischen Strukturparametern. Die Schwingungsfrequenzanalysen der Schwingungsmodi der Cluster  $[\text{Cu@Sn}_9]^{3-}$  und  $[\text{Sn}_9]^{x-}$  ( $x = 2, 3, 4$ ) enthalten keine imaginären Frequenzen und weisen die erreichten stationären Punkte als Minima aus. Die Strukturoptimierung auf B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP-Niveau ergibt sowohl für **5a** als auch für  $[\text{Sn}_9]^{2-}$  und  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  im Grundzustand Strukturen, die nur wenig vom  $D_{3h}$ -symmetrischen dreifach überkappten trigonalen Prisma abweichen, während die Form des  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  im Grundzustand sehr nahe am  $C_{4v}$ -symmetrischen einfach überkappten quadratischen Antiprisma liegt. Aus diesen Gründen werden die Strukturen der Anionen im weiteren Verlauf der Strukturoptimierungen auf die Symmetriepunktgruppen  $D_{3h}$  bzw.  $C_{4v}$  beschränkt und die entsprechenden Grundzustandsstrukturen werden gefunden. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass alle ZINTL-Anionencluster in der Realität stark fluktuieren und ihre Strukturen zwischen verschiedenen Symmetrien wechseln. Ergebnisse früherer DFT-Rechnungen an  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  beweisen eindeutig, dass zwischen seinen Grundzuständen in  $D_{3h}$ - bzw.  $C_{4v}$ -Symmetrie nur geringe Energieunterschiede bestehen und dass deren Ausmaß erheblich von der Wahl der Rechenmethode und der Größe des verwendeten Basissatzes abhängt.<sup>[76]</sup>

Die für  $[\text{Cu@Sn}_9]^{3-}$  berechneten Atomabstände sind insgesamt etwas länger (max. 0.09 Å) als die kristallographisch ermittelten und stimmen in ihren Trends gut mit dem Experiment überein (berechnete Sn–Sn-Abstände:  $\sigma_h = 3.930$  Å,  $\sigma_e = 3.171$  Å,  $\sigma_c = 3.129$  Å; berechnete Cu–Sn-Abstände: 2.763 Å zu den Kappenatomen, 2.686 Å zu den Prismaecken; Abkürzungen wie in Abbildung 2.2(a)). Die Strukturoptimierung führt exakt zum experimentell bestimmten  $h/e$ -Verhältnis.

An den optimierten Strukturen werden die elektronischen Verhältnisse des Clusters mittels Einzelpunktsrechnungen auf B3LYP-Niveau und unter Verwendung eines triple- $\zeta$ -Basissatzes analysiert. Der HOMO–LUMO-Abstand für  $[\text{Cu@Sn}_9]^{3-}$  wird zu 2.93 eV berechnet und ist größer als in den  $D_{3h}$ -symmetrischen Clustern  $[\text{Sn}_9]^{2-}$  (1.90 eV) und  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  (2.56 eV für  $\alpha$ -HOMO– $\alpha$ -LUMO) und im Käfig des  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  (2.70 eV), wenn es die geometrieoptimierte Struktur des  $\text{Sn}_9$ -Gerüsts in **5a** annimmt. Im  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anion mit  $C_{4v}$ -symmetrischer Struktur ist der HOMO–LUMO-Abstand mit 3.11 eV größer als



**Abbildung 4.26.** MO-Schema von  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  ausgehend von den Fragmenten  $\text{Cu}^+$  und  $D_{3h}\text{-}[\text{Sn}_9]^{4-}$ . Wesentliche Orbitalwechselwirkungen sind durch gepunktete Linien gekennzeichnet. Auf der rechten Seite sind wichtige Molekülorbitale des  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  abgebildet.

in  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$ .

Für das Kupferatom wird eine NBO-Ladung von +0.20 ermittelt. Die für Vergleichszwecke bestimmte NBO-Ladung des linearen Komplexes  $[\text{CuCl}_2]^-$  beträgt +0.58, und für beide Systeme kann der gleiche Oxidationszustand angenommen werden.

Die Molekülorbitale von  $E_9$ -Clustern können anhand ihrer Kugelflächenfunktionen unterteilt werden in S-, P-, D- und F-Orbitale, die in ihrer Form und in der Lage und Anzahl ihrer Knotenflächen denen der entsprechenden Atomorbitale gleichen.<sup>[258–261]</sup> In der Symmetriepunktgruppe  $D_{3h}$  transformieren sowohl die s-, p- und d-Orbitale des endohedralen Kupferatoms als auch die S-, P- und D-Orbitale des dreifach überkappten trigonalen  $E_9$ -Prismas unter den irreduziblen Darstellungen  $a_1'$  (s,  $d_{z^2}$ ),  $a_2''$  ( $p_z$ ),  $e'$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ) und  $e''$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ). Die F-Orbitale haben die Symmetrien  $a_1'$ ,  $a_2'$ ,  $a_2''$ ,  $e'$  und  $e''$ . Die höchsten besetzten Molekülorbitale des Clusters  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  entstehen im We-

sentlichen durch Wechselwirkungen der  $\text{Sn}_9$ -Clusterorbitale mit den s- und p-Orbitalen des Kupferatoms (Abbildung 4.26).

#### 4.4.2 $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9](\text{dmf})_3$

**Synthese und Charakterisierung.** Bei einer Umsetzung der binären, intermetallischen Phase  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  mit Mesitylkupfer im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 wird die Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9](\text{dmf})_3$  (**7**) erhalten. Die Reaktion findet unter Anwesenheit des Kryptandmoleküls  $[\text{2.2.2}]\text{crypt}$  statt. Sowohl vom Cu(I)-Edukt als auch vom Kationenkomplexbildner werden im Vergleich zur Synthese der Verbindung **5** die doppelten Mengen eingesetzt. Dennoch wird eine Verbindung isoliert, in der die  $\text{Sn}_9$ -Polyeder der Anionenteilstruktur nur teilweise durch ein Kupferatom zentriert sind. Für die Röntgendiffraktion geeignete Kristalle der Verbindung **7** werden nach dem Überschichten der filtrierten Lösung mit Toluol innerhalb weniger Wochen erhalten. In der EDX-Analyse der Kristalle werden die Schwerelemente Kalium und Zinn gefunden, Kupfer kann nicht nachgewiesen werden. Trotz wiederholter Versuche kann Verbindung **7** nicht reproduziert werden.

**Kristallstrukturbeschreibung.**  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9](\text{dmf})_3$  (**7**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält einen anionischen Cluster **7a**, drei  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Einheiten sowie drei Lösemittelmoleküle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen, und der Cluster trägt eine dreifach negative Ladung.

**Tabelle 4.12.** Einkristallstrukturdaten der Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9](\text{dmf})_3$  (**7**).

Name	$[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9](\text{dmf})_3$	
<b>Empirische Formel</b>	$\text{C}_{63}\text{H}_{129}\text{Cu}_{0.31}\text{K}_3\text{N}_9\text{O}_{21}\text{Sn}_9$	
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	2553.96	
Messtemperatur $[\text{K}]$	150(2)	
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.20 \times 0.20 \times 0.10$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 16.0599(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 89.9390(10)^\circ$
	$b = 16.4203(3) \text{ \AA}$	$\beta = 77.202(2)^\circ$
	$c = 18.5129(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 86.4460(10)^\circ$

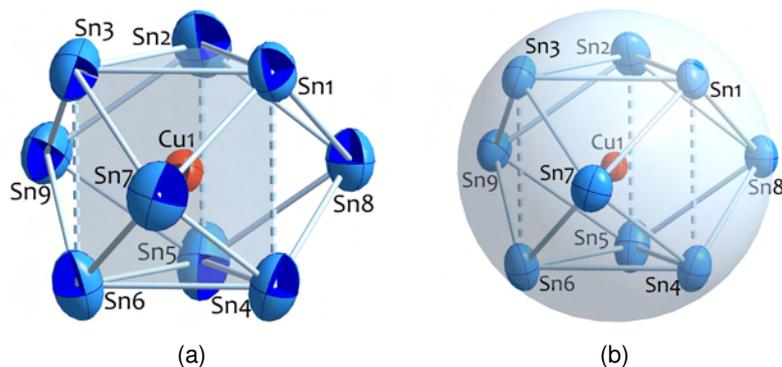
weiter auf der nächsten Seite

Fortsetzung

Volumen /[Å <sup>3</sup> ], Z	4751.2(2), 2
berechnete Dichte /[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.785
Absorptionskoeffizient /[mm <sup>-1</sup> ]	2.585
F(000)	2509
θ-Bereich /[°]	2.9654 bis 32.6536
hkl-Bereich	-23 ≤ h ≤ 24, -24 ≤ k ≤ 24, 0 ≤ l ≤ 28
gemessene Reflexe	88776
unabhängige Reflexe	31613 [R <sub>int</sub> = 0.0309]
Datenvollständigkeit bis θ = 28.00 ° /[%]	99.6
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von F <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	31613 / 0 / 962
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	0.960
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.038, wR <sub>2</sub> = 0.083
R-Werte für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.080, wR <sub>2</sub> = 0.091
Max./min. Restelektronendichte /[e·Å <sup>-3</sup> ]	2.33 (0.79 Å neben Sn6) -2.42 (0.70 Å neben Sn6)

Die Formeleinheiten der beiden Zinnverbindungen **5** und **7** unterscheiden sich – abgesehen vom Clusterzentralatom – um ein N,N-Dimethylformamidmolekül. Da die Elementarzelle von **7** zwei Formeleinheiten, die der Verbindung **5** aber vier Formeleinheiten umfasst, sollten die zugehörigen Elementarzellvolumina in etwa ein Verhältnis von 1:2 bilden. Experimentell wird ein Voluminerhältnis von 4751.2:9089.0 = 1:1.91 ermittelt; die Elementarzelle von Verbindung **7** ist um 206.7 Å<sup>3</sup> (5 %) größer als nach der Kristallstruktur von **5** erwartet werden würde. Mit fünf Nichtwasserstoffatomen nimmt ein N,N-Dimethylformamidmolekül nach der 18 Å<sup>3</sup>-Regel einen Raum von 90 Å<sup>3</sup> ein. Der Volumenzuwachs ist demnach nicht allein durch das zusätzliche Solvensmolekül zu erklären. Während der Strukturverfeinerung werden keine Hohlräume in der Struktur gefunden, in denen Platz für weitere Lösemittelmoleküle vorhanden wäre. Ebenso spricht die geringe Restelektronendichte gegen das Vorhandensein weiterer, bisher nicht lokalisierter Atome. Die Verbindungen **5** und **7** kristallisieren mit sehr verschiedenen Packungen, was vermutlich durch die zusätzlichen N,N-Dimethylformamidmoleküle verursacht wird und die Unterschiede in den Elementarzellvolumina hervorruft.

Der frei verfeinerte Besetzungsfaktor des Kupferatoms im Cluster **7a** ergibt sich zu 0.308, so dass 30.8 % der Sn<sub>9</sub>-Käfige durch ein Kupferatom zentriert sind. Die leeren Cluster liegen entsprechend den drei [K([2.2.2]crypt)]-Kationen als [Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>-Ionen vor, die über 21 Clustergerüstelektronen verfügen und paramagnetisch sind. Im Röntgenbeugungsex-



**Abbildung 4.27.** Clusteranion der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)_3[Cu_{0.3}@Sn_9](dmf)_3]$  (**7**). Die Atome sind gezeigt mit a) 90 % bzw. b) im Kugelmodell mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

periment wird das gemittelte Bild beider Cluster in Mischbesetzung beobachtet. Unterschiedliche Versuche, die beiden überlagerten Cluster durch ein Splitmodell zu trennen, führen zu stark verzerrten Clusterformen mit unregelmäßigen Sn–Sn-Abständen und großen Korrelationen zwischen den Parametern der gesplitteten Atome. Teilweise liegt das Kupferatom nicht mehr im geometrischen Schwerpunkt des Clusters  $[Cu@Sn_9]^{3-}$ , was die Realität mit großer Wahrscheinlichkeit nicht richtig wiedergibt. Für  $[Cu@Sn_9]^{3-}$  kann kein Modell gefunden werden, das mit den Ergebnissen für den wohlgeordneten Cluster **5a** konsistent ist; der  $[Sn_9]^{3-}$ -Käfig zeigt große strukturelle Abweichungen von den nach Literaturberichten erwarteten Clusterformen<sup>[53]</sup>. Es gelingt nicht, die mischbesetzten Positionen sinnvoll in zwei Cluster zu trennen. Im Bild des Clusters in anisotroper Darstellung (90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Abbildung 4.27(a)) sind keine elongierten Ellipsoide zu finden, die Anhaltspunkte für Splitpositionen einzelner Atome geben könnten. Anders als in Cluster **5a** sind die Schwingungsellipsoide der Zinnatome zwar wesentlich größer als das des zentralen Kupferatoms, aber kristallographische Fehlorderungen, die durch die Überlagerung der Cluster  $[Cu@Sn_9]^{3-}$  und  $[Sn_9]^{3-}$  zu erwarten wären, treten in **7a** nicht auf. Daher wird die Strukturverfeinerung ohne Splitmodell durchgeführt. Im Zuge der Strukturbeschreibung wird das gemittelte Bild beider Cluster  $[Cu@Sn_9]^{3-}$  und  $[Sn_9]^{3-}$  vorgestellt, und die Zusammensetzung der Anionenteilstruktur durch die Formel  $[Cu_{0.3}@Sn_9]^{3-}$  zum Ausdruck gebracht.

Der Cluster **7a** ähnelt denen der Verbindungen **5** und **6** (Tabelle 4.11, Seite 100) und hat die Form eines elongierten, dreifach überkappten trigonalen Prismas mit nahezu idealer  $D_{3h}$ -Symmetrie, dessen Zentrum durch ein Kupferatom besetzt wird. Einige Strukturpa-

**Tabelle 4.13.** Strukturparameter des Clusters [Cu<sub>0.3</sub>@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (**7a**), Sn<sup>K</sup>: Kappenatom und Sn<sup>P</sup>: Atom auf Prismaecke, sonstige Abkürzungen wie in Abbildung 2.2(a), Kapitel 2.2.1.

[Cu <sub>0.3</sub> @Sn <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> ( <b>7a</b> )	
$\varnothing e$ /[Å]	3.1026(4)
$\varnothing h$ /[Å]	3.4312(4)
$\varnothing c$ /[Å]	2.9674(4)
$\varnothing h/\varnothing e$	1.16
$\varnothing c/\varnothing e$	0.96
$h/h_1$	1 (abs. 3.4178(3) Å), 1, 1.01
$d_1/d_2$	1.39, 1.39, 1.38
Diederwinkel $\alpha$ /[°]	159.75(1), 160.34(1), 160.81(1)
$\varnothing d(\text{Cu}-\text{Sn}^{\text{K}})$ /[Å]	2.755(1)
$\varnothing d(\text{Cu}-\text{Sn}^{\text{P}})$ /[Å]	2.481(1)

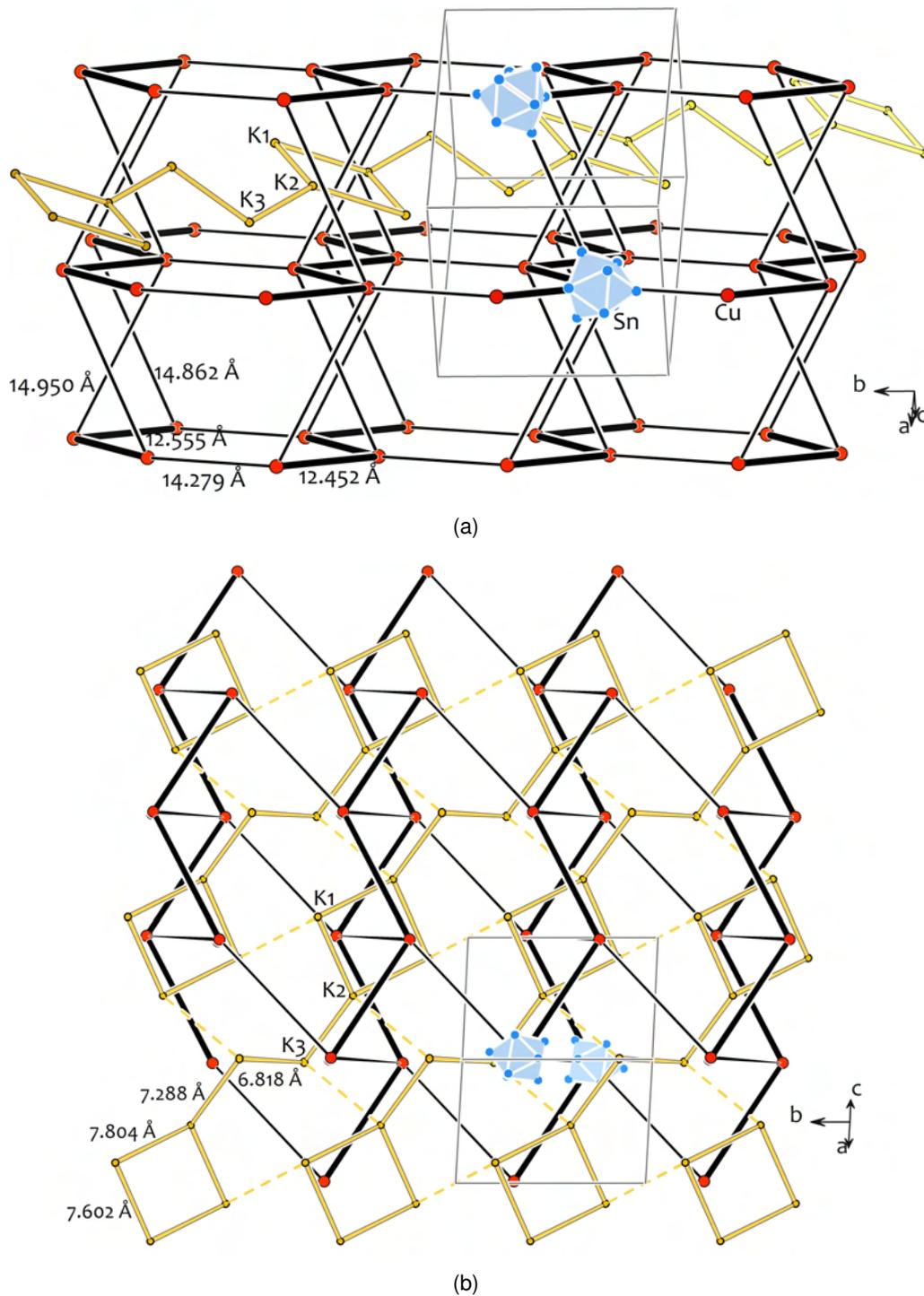
parameter für **7a** sind in der Tabelle 4.13 zusammengefasst. Der Cluster weicht geringfügig von der  $D_{3h}$ -Symmetrie eines  $E_9$ -*closo*-Clusters ab. Die Sn–Sn-Kontakte innerhalb der Grund- und Deckfläche des trigonalen Prismas und zu den Kappenatomen liegen im für Zinnclusterverbindungen typischen Bereich.<sup>[40,48,52,53]</sup> Die Kanten der Prismadreiecksflächen sind mit durchschnittlich 3.1026(4) Å etwas länger als im [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> der Verbindung **5** (3.097(1) Å) und im leeren Cluster [Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (3.070(1) Å<sup>[53]</sup>), während die Bindungen zu den Kappenatomen mit 2.9674(4) Å kürzer als in [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (3.052(1) Å) aber länger als in [Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (2.952(1) Å<sup>[53]</sup>) sind. Die durchschnittliche Höhe des trigonalen Prismas liegt bei 3.4313(3) Å und ist erheblich weniger aufgeweitet als in den Anionenclustern der Verbindung **5**. In der Tat weicht diese Länge um nur ein Prozent vom entsprechend dem Cluster-Besetzungsgrad gewichteten Mittel der Höhen des leeren und des gefüllten Clusters (3.283(1) Å<sup>[53]</sup> bzw. 3.837(1) Å) ab, das seinerseits 3.468 Å beträgt. Das Verhältnis  $\varnothing h/\varnothing e$  ergibt sich zu 1.16 und ist signifikant kleiner als im idealisierten dreifach überkappten Prisma, das sich bei der Lagerung von neun Punkten auf einer Kugelfläche ergibt (Seite 101). Die Tetrelatome des Clusters [Cu<sub>0.3</sub>@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> liegen nicht auf der Oberfläche einer Kugel, und die Kappenatome Sn<sup>7</sup>, Sn<sup>8</sup> und Sn<sup>9</sup> sind aufgrund der geringen Streckung des trigonalen Prismas weniger weit in Richtung Clusterzentrum verschoben, als das in den Verbindungen **5** und **6** der Fall ist (Abbildung 4.27(b)). Die Cu–Sn-Abstände variieren über einen Bereich von 2.445(1) Å bis 2.785(1) Å und die überkappenden Atome liegen im Durchschnitt 0.274 Å weiter entfernt als die Prismaecken. Das Kupferatom befindet sich 0.03 Å neben dem Schwerpunkt der Zinnatome.

Die Höhen des trigonalen Prismas in  $[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9]^{3-}$  unterscheiden sich kaum voneinander, so dass seine beiden Dreiecksflächen nur um  $0.7^\circ$  gegeneinander gekippt sind. Die nahezu ideale  $D_{3h}$ -Symmetrie des Clusters  $[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9]^{3-}$  manifestiert sich zudem in den geringen Unterschieden zwischen den Diederwinkeln über den Höhen – kleiner als sechs Prozent – und den nahezu identischen Verhältnissen  $d_1/d_2$ , die sich aus dem Abstand zweier Kappenatome ( $d_1$ ) über der zugehörigen Höhe ( $d_2$ ) ergeben.<sup>1</sup>

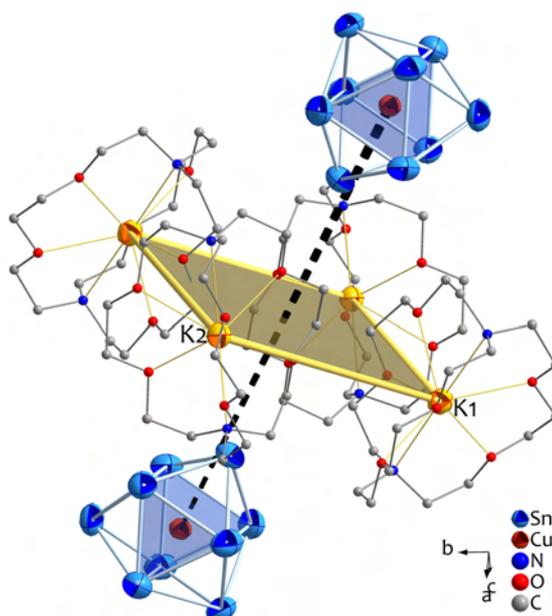
Die Kristallpackung der Verbindung **7** ist in der Abbildung 4.28 dargestellt. Gezeigt werden die endohedralen Kupferatome und die  $\text{K}^+$ -Kationen. Es sind keine Parallelen zur monoklinen Kristallstruktur der Verbindung **5** (Abbildung 4.20, Seite 103) zu erkennen, die Kristallpackungen beider Zinnverbindungen sind grundverschieden. Die Kupferatome in **7** sind im Abstand von  $12.452(1) \text{ \AA}$  und  $12.555(1) \text{ \AA}$  und im Winkel von  $119.99(1)^\circ$  entlang von Zickzack-Ketten angeordnet. In Richtung des kürzesten Abstands zwischen zwei Kupferatomen verschiedener Ketten ( $14.279(2) \text{ \AA}$ ) entstehen planare Sechsringe, die eine verzerrte, graphitähnliche Wabenstruktur ausbilden. Es bilden sich Schichten parallel zur kristallographischen Ebene (101) in der Schichtfolge *AB*. Die Sechsringe der Schichten *A* und *B* sind gegeneinander verschoben, so dass ihre Kupferatome mindestens  $14.862(2) \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind, obwohl der orthogonale Schichtabstand  $13.531(2) \text{ \AA}$  beträgt.

Die K–Sn-Abstände betragen mindestens  $7.015(1) \text{ \AA}$  (K2–Sn8), und die Kaliumkationen ordnen sich in Ketten zwischen den Clusterschichten an. Die Kaliumketten bestehen aus nahezu quadratischen Vierecken (K1, K2), die über zwei weitere Kaliumatome (K3) miteinander verbunden sind. Sie kommen vermutlich aufgrund von VAN DER WAALS-Kräften zwischen den [2.2.2]crypt-Molekülen zustande, denn die Abstände zwischen benachbarten Wasserstoffatomen verschiedener Kryptanden sind kleiner als der doppelte VAN DER WAALS-Radius des Wasserstoffatoms (je nach Verbindung zwischen  $1.2 \text{ \AA}$  und  $1.45 \text{ \AA}$ ).<sup>[262]</sup> Das führt zu K–K-Abständen innerhalb einer Kette, die zwischen  $6.818(1) \text{ \AA}$  (K3–K3) und  $7.804(1) \text{ \AA}$  (K1–K2) liegen. Die Kaliumvierecke ordnen sich senkrecht um die kürzeste Verbindungslinie zwischen den Clustern übereinanderliegender Schichten an und sind planar (Diederwinkel  $180^\circ$ ) und rechteckig ( $7.602(1) \text{ \AA} \times 7.804(1) \text{ \AA}$ , siehe Abbildung 4.29). Benachbarte Ketten sind voneinander mindestens  $9.082(1) \text{ \AA}$  (K1–K1) entfernt. Der kleinste Abstand zu den Kaliumatomen der nächsten Schicht beträgt

<sup>1</sup>Die Bezeichnungen leiten sich vom Diagonalenverhältnis der offenen Quadratfläche eines *nido*-Clusters ab. Beim Übergang von  $C_{4v}$  nach  $D_{3h}$  wird die kürzere Diagonale zur Prismahöhe.



**Abbildung 4.28.** Kristallpackung der Verbindung  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.3}\text{@Sn}_9](\text{dmf})_3$  (**7**). Lösemittel- und Kryptandmoleküle werden zugunsten der Übersichtlichkeit nicht gezeigt, ebenso die meisten Zinnatome. Verbindungslinien zwischen Kupfer- und Kaliumatomen dienen einer erleichterten Struktur erfassung und sind nicht als Bindungen zu deuten. Die gestrichelten Linien illustrieren K–K-Abstände von mindestens 9 Å. Blickrichtung: a)  $[-101]$ , b)  $[101]$ .



**Abbildung 4.29.** Anordnung der Kaliumatome K1 und K2 in der Kristallpackung der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9](dmf)_3$  (**7**). Zwischen den Kaliumatomen und den Kupferatomen bestehen keine Bindungen, die Verbindungslinien werden zur erleichterten Erfassung der Struktur gezeigt, die Wasserstoffatome der Kryptandmoleküle werden nicht abgebildet. Wechselwirkungen zwischen den Kationenkomplexen und den Polyanionen treten nicht auf.

9.433(1) Å.

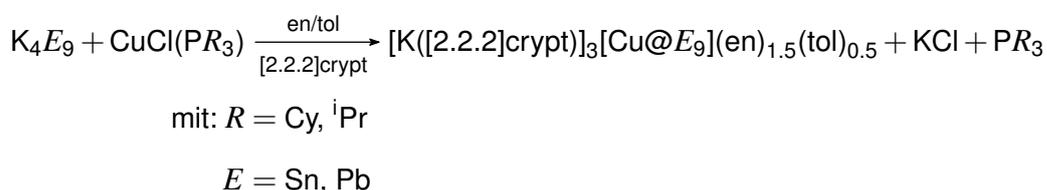
In der  $[K([2.2.2]crypt)]$ -Einheit um das Kaliumatom K3 treten bei einem Stickstoffatom (N6) sowie seinen benachbarten Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen große anisotrope Auslenkungsparameter auf. Die Ellipsoide sind in Bindungsrichtung elongiert und weisen auf eine leichte Fehlordnung hin. Ein Splitmodell wurde für den Kryptanden nicht gerechnet.

#### 4.4.3 $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_n@E_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$ mit $E = Sn$ ( $n = 0.5, 1$ ), $Pb$ ( $n = 1$ )

Die Synthesen in N,N-Dimethylformamid, die zur Entdeckung der Verbindungen **5** bis **7** führen, werden in Ethylendiamin wiederholt, um den Einfluss des Lösemittels zu untersuchen. Mit Mesitylkupfer werden bei der Reaktion mit  $K_4E_9$  in Anwesenheit unterschiedlicher Kationenkomplexbildner keine kristallinen Produkte erhalten. Der Einsatz von Kupfer(I)phosphankomplexen ermöglicht die Synthese neuer Verbindungen mit kup-

ferzentrierten Tetrelatomclustern.

**Synthese und Charakterisierung.** Aus Umsetzungen stöchiometrischer Mengen der binären, intermetallischen Phasen K<sub>4</sub>E<sub>9</sub> (E = Sn, Pb) mit CuCl(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>) oder CuCl(PCy<sub>3</sub>) in Gegenwart von [2.2.2]crypt können unabhängig vom eingesetzten Kupfer(I)komplex drei Verbindungen isoliert werden. Die Verbindung [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu<sub>0.5</sub>@Sn<sub>9</sub>](en)<sub>1.5</sub>(tol)<sub>0.5</sub> (**8**), in der die Hälfte der Sn<sub>9</sub>-Cluster durch ein Kupferatom zentriert ist, entsteht im Reaktionsgemisch aus K<sub>4</sub>Sn<sub>9</sub>, wenn im Laufe der Reaktion ein Teil der Cluster [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> durch Spuren von Luftsauerstoff zu [Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> oxidiert wird. Dazu werden die Reaktionsgefäße, die für die Filtration genutzt werden (Kapitel 5.3.3.2 im Experimentaltteil) und in denen anschließend die Kristalle entstehen, nur unvollständig evakuiert und mit Argon bestückt, so dass sie Reste von Sauerstoff enthalten. Der Mechanismus der Oxidationsreaktion wird nicht untersucht, in der Literatur werden für andere Tetrelatomcluster verschiedene Oxidationswege vorgeschlagen (siehe Kapitel 2.3 und 2.5). Unter Einhaltung strikter Schutzgasbedingungen und unter sicherem Luftausschuss können die Sn<sub>9</sub>-Cluster vor der partiellen Oxidation bewahrt werden. Es entsteht dann nach der Gleichung



die Zinnverbindung [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu@Sn<sub>9</sub>](en)<sub>1.5</sub>(tol)<sub>0.5</sub> (**9**), deren Anionenteilstruktur ausschließlich aus [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> besteht. Alle Versuche, in denen den Reaktionslösungen unter Inertgasatmosphäre gezielt milde Oxidationsmittel wie z. B. Triphenylphosphan<sup>[86,141]</sup> zugefügt werden und/oder in denen die Kupferquelle im stöchiometrischen Unterschuss vorgelegt wird, führen nicht zur Isolierung von Verbindungen mit teilbesetzter Kupferposition; es entsteht stets **9**. Daneben werden teilweise Kristalle gefunden, deren Elementarzellparameter mit denen der literaturbekannten Verbindung K[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>Sn<sub>9</sub><sup>[51]</sup> mit [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Clustern übereinstimmen. Beide Produkte lassen sich anhand ihres äußeren Erscheinungsbildes am Mikroskop nicht voneinander unterscheiden. <sup>119</sup>Sn-NMR-Untersuchungen an Lösungen der kristallinen Rückstände solcher Versuche zeigen neben dem Signal des Clusters [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (δ = -1457 ppm) das Triplet des

ungefüllten  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  ( $\delta = -1208$  ppm, der Literaturwert beträgt  $\delta = -1230$  ppm<sup>[157]</sup>). Aus Reaktionen von  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  mit  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  oder  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  wird noch obiger Gleichung die Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu@Pb}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$  (**10**) mit Vollbesetzung der  $\text{Pb}_9$ -Cluster isoliert. Die Kristallstrukturen aller drei Verbindungen können durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen aufgeklärt werden. Kupfer kann mittels EDX-Analyse nur für Verbindung **9**, Kalium und Zinn bzw. Blei für alle Verbindungen gefunden werden; vollständige Elementaranalysen bestätigen für alle Verbindungen die mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelten Zusammensetzungen (Details in Kapitel 5.3.3.2).

**Kristallstrukturbeschreibung.** Beide Zinnverbindungen  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.5}\text{@Sn}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$  (**8**) und  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$  (**9**) sowie die Bleiverbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu@Pb}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$  (**10**) kristallisieren im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/c$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ihre Kristallstrukturen sind isotyp zueinander und – bis auf den Gehalt an Lösemittel – zu den literaturbekannten Verbindungen  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3E_9(\text{en})_{0.75}(\text{tol})_{0.25}$  mit  $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ .<sup>[52]</sup> Die asymmetrische Einheit umfasst in all diesen Verbindungen jeweils sechs wohlgeordnete  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Einheiten und zwei Clusteranionen, von denen stets eines geordnet (**a**) und eines ungeordnet (**b**) vorliegt, sowie drei Moleküle Ethylendiamin und ein Toluolmolekül. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen, und jedem der beiden ZINTL-Cluster in den Verbindungen **8**, **9** und **10** kommt die Ladung  $3-$  zu. In den isotypen Verbindungen  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3E_9(\text{en})_{0.75}(\text{tol})_{0.25}$  mit  $E = \text{Sn}, \text{Pb}$  führten die Verfeinerungen zu Besetzungsgraden von 0.5 für alle Lösemittelmolekülatome und wurden schließlich im letzten Verfeinerungszyklus auf diesen Wert festgelegt.<sup>[52]</sup> Die Kristallstrukturen der Verbindungen **8** bis **10** werden diesbezüglich geprüft. Die Besetzungsparameter verfeinern für alle Atome der Lösemittelmoleküle in Richtung einer Vollbesetzung. Die asymmetrischen Einheiten der Verbindungen  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3E_9(\text{en})_{0.75}(\text{tol})_{0.25}$  enthalten wie **8** bis **10** jeweils einen geordneten und einen ungeordneten  $E_9$ -Cluster. Die geordneten Cluster liegen als verzerrte *closo*-Form vor, was für ihre kupferzentrierten Analoga in **8** bis **10** nicht gefunden wird, wohl aber für die Anionen  $[\text{Cu}_n\text{@E}_9]^{3-}$  in den N,N-Dimethylformamidsolvaten **5** bis **7**.

In Tabelle 4.15 sind die Elementarzellvolumina der insgesamt fünf isotypen Verbindungen zusammengefasst. Ein eindeutiger Trend ist daraus nicht abzuleiten. Für  $E = \text{Pb}$

**Tabelle 4.14.** Einkristallstrukturdaten von [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu<sub>n</sub>@E<sub>9</sub>](en)<sub>1.5</sub>(to)<sub>0.5</sub> mit E = Sn (n = 0.5, 1), Pb (n = 1); (sol) = (en)<sub>1.5</sub>(to)<sub>0.5</sub>.

Name	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu <sub>0.5</sub> @Sn <sub>9</sub> ](sol)	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@Sn <sub>9</sub> ](sol)	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@Pb <sub>9</sub> ](sol)
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>60.50</sub> H <sub>124</sub> Cu <sub>0.5</sub> K <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>18</sub> Sn <sub>9</sub>	C <sub>60.50</sub> H <sub>124</sub> CuK <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>18</sub> Sn <sub>9</sub>	C <sub>60.50</sub> H <sub>124</sub> CuK <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>18</sub> Pb <sub>9</sub>
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	2482.97	2514.74	3311.24
Messtemperatur [K]	150(2)	150(2)	150(2)
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.30 × 0.30 × 0.10	0.30 × 0.20 × 0.20	0.15 × 0.15 × 0.10
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Elementarzelle	a = 28.0371(3) Å b = 23.2930(2) Å c = 27.5709(3) Å β = 93.149(1)°	a = 28.2439(2) Å b = 23.3853(2) Å c = 27.7199(2) Å β = 93.208(1)°	a = 28.3373(4) Å b = 23.4347(3) Å c = 27.7606(3) Å β = 93.259(1)°
Volumen[Å <sup>3</sup> ], Z	17978.5(3), 8	18280.1(2), 8	18405.3(4), 8
berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.835	1.827	2.390
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.771	2.838	16.820
F(000)	9724	9840	12144
θ-Bereich [°]	2.72 bis 24.71	2.87 bis 24.71	2.90 bis 23.26
hkl-Bereich	-32 ≤ h ≤ 32, -27 ≤ k ≤ 27, -32 ≤ l ≤ 32	-33 ≤ h ≤ 33, -27 ≤ k ≤ 27, -30 ≤ l ≤ 32	-31 ≤ h ≤ 31, -26 ≤ k ≤ 26, -30 ≤ l ≤ 30
gemessene Reflexe	206378	219652	203540
unabhängige Reflexe	30598 [R <sub>int</sub> = 0.064]	31120 [R <sub>int</sub> = 0.064]	26352 [R <sub>int</sub> = 0.108]
Datenvollständigkeit [%]	99.8	99.8	99.7
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von F <sup>2</sup>		
Daten/restraints/Parameter	30598/13/1800	31120/13/1798	26352/37/1778
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	0.973	0.974	0.834
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.052, wR <sub>2</sub> = 0.125	R <sub>1</sub> = 0.045, wR <sub>2</sub> = 0.107	R <sub>1</sub> = 0.047, wR <sub>2</sub> = 0.087
R-Werte für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.115, wR <sub>2</sub> = 0.147	R <sub>1</sub> = 0.102, wR <sub>2</sub> = 0.127	R <sub>1</sub> = 0.119, wR <sub>2</sub> = 0.099
Max./min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.077 (0.48 Å neben Sn8A) -2.186 (0.90 Å neben Sn1)	2.145 (0.91 Å neben Sn10) -2.163 (0.92 Å neben Sn12)	2.987 (1.07 Å neben Pb17) -3.224 (1.11 Å neben Pb15)

**Tabelle 4.15.** Elementarzellvolumina der Kristalle der isotypen Verbindungen  $[K([2.2.2]\text{-crypt})_3[\text{Cu}_n@E_9](\text{sol})]$  in  $[\text{\AA}^3]$ .

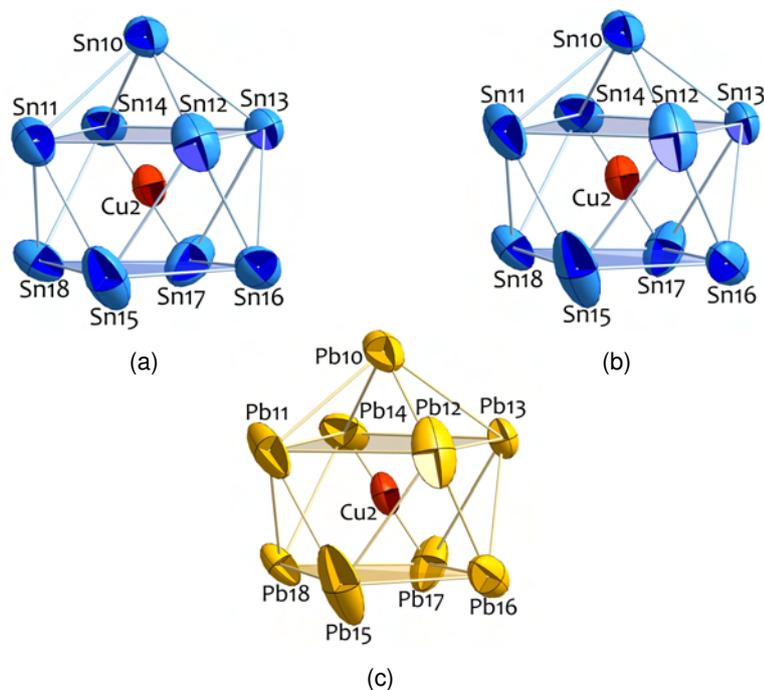
$n \backslash E$	Sn	Pb
0	18244	18739
0.5	17978.5(3)	–
1	18280.1(2)	18405.3(4)

reduziert sich die Größe der Elementarzelle von  $n = 0$  nach  $n = 1$ , für  $E = \text{Sn}$  nimmt sie geringfügig zu. Verbindung **8** hat das kleinste Elementarzellvolumen, und die Volumina der  $\text{Pb}_9$ -Salze sind größer als die der entsprechenden  $\text{Sn}_9$ -Salze. Aufgrund der größeren Menge an Solvensmolekülen und der durch das zentrale Kupferatom aufgeweiteten Anionencluster wäre ein Volumenzuwachs für die Verbindungen **8** bis **10** gegenüber den analogen  $[E_9]^{3-}$ -Verbindungen zu erwarten, der im Experiment nicht gefunden wird.

In der Verbindung **8** ist für beide symmetrieunabhängigen Anionen **8a** und **8b** jeweils etwa die Hälfte aller Cluster durch ein Kupferatom zentriert. Die Besetzungsparameter für Cu2 in **8a** und für Cu1 in **8b** werden frei verfeinert und führen zu Werten von 0.497(4) bzw. 0.572(4).<sup>2</sup> Die unbesetzten  $\text{Sn}_9$ -Anionen müssen ebenfalls dreifach negativ geladen sein, damit die Ladungsbilanz der Verbindung stimmt. Die Anionenteilstruktur der Verbindung **8** besteht demnach jeweils zu ungefähr 50 % aus Clustern der Zusammensetzung  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  und  $[E_9]^{3-}$ -Ionen. Die Mischbesetzung wird im Weiteren mit der Formel  $[\text{Cu}_{0.5}@E_9]^{3-}$  zu Ausdruck gebracht.

Die Cluster **8a**, **9a** und **10a** sind wohlgeordnet mit jeweils neun kristallographisch unabhängigen Tetrelatompositionen. Sie alle haben die Form eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas, das nur wenig verzerrt und nahezu ideal  $C_{4v}$ -symmetrisch ist. In Abbildung 4.30 ist zu erkennen, dass für alle drei Kristallstrukturen die Zinn- bzw. Bleiatome  $E15$  und  $E17$  eine große Auslenkung erfahren. Vermutlich ließe sich dieses Problem durch ein Splitmodell beheben, wie es für die binäre Phase  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  von RÖHR et al. vorgeschlagen wird.<sup>[34]</sup> Aufgrund der geringen Streukraft der Kristalle der Verbindungen **8** bis **10** und der kleinen Unterschiede in den Lageparametern ihrer Clusteratome

<sup>2</sup>Kristalle der Verbindung **8** werden erfolgreich reproduziert, wobei die Besetzung der Kupferpositionen zu 42.1(3) % (Cu2) und 51.2(3) % (Cu1) bestimmt wird. In der Elementaranalyse der Verbindung wird ein Verhältnis Cu:K von 1:6 gefunden, wonach die Hälfte aller  $\text{Sn}_9$ -Käfige ein Cu-Atom beinhaltet (siehe Kapitel 5).



**Abbildung 4.30.** Die geordneten Cluster der Verbindungen  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_n@E_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$ . Anisotrope Auslenkungsparameter sind dargestellt für eine Atomaufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. a) Cluster **8a** mit  $E = \text{Sn}$ ,  $n = 0.5$ , b) Cluster **9a** mit  $E = \text{Sn}$ ,  $n = 1$  sowie c) Cluster **10a** mit  $E = \text{Pb}$ ,  $n = 1$ .

wird in der Strukturverfeinerung kein Splitmodell berücksichtigt. Wichtige Strukturparameter der Cluster **8a**, **9a** und **10a** sind in der Tabelle 4.16 zusammengefasst.

Die Schwingungsellipsoide des Clusters **8a** haben qualitativ die gleiche Form wie die von **9a**, obwohl das kristallographisch bestimmte Bild der Anionenteilstruktur der Verbindung **8** die Überlagerung der Cluster  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  und  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  widerspiegelt. Der geordnete Cluster  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  der literaturbekannten Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3\text{Sn}_9(\text{en})_{0.75}(\text{tol})_{0.25}$  hat die Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas, während der geordnete Cluster  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  in Verbindung **9** am besten als einfach überkapptes quadratisches Antiprisma zu beschreiben ist. Aufgrund dieser großen strukturellen Unterschiede wäre für Verbindung **8**, in der beide Anionen  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  und  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  die gleiche Position in der Elementarzelle besetzen, ein Fehlordnungsproblem zu erwarten. Es tritt – wie in Verbindung **7** – nicht auf; das Erscheinungsbild des Clusters in Abbildung 4.30(a) liefert keine Anhaltspunkte für die Einführung eines Splitmodells, mit dem die Anionen  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  und  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  unterschieden werden könnten. Das gemittelte Clusterbild für **8a** und der Cluster **9a** sind weitgehend identisch. Die Abweichungen von der idealisierten  $C_{4v}$ -Symmetrie sind für **8a** geringfügig größer als für **9a** und **10a**.

**Tabelle 4.16.** Strukturparameter der geordneten Cluster der Verbindungen  $[K([2.2.2]crypt)]_3-[Cu_n@E_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$  mit  $E = Sn$  und  $n = 0.5$  für **8a**,  $E = Sn$  und  $n = 1$  für **9a** sowie  $E = Pb$  und  $n = 1$  für **10a**;  $E^A$  = Kappenatom,  $E^B$  = Atom der überkappten und  $E^C$  der offenen Quadratfläche, sonstige Abkürzungen wie in Abbildung 2.2(b), Kapitel 2.2.1.

	$[Cu_{0.5}@Sn_9]^{3-}$ ( <b>8a</b> )	$[Cu@Sn_9]^{3-}$ ( <b>9a</b> )	$[Cu@Pb_9]^{3-}$ ( <b>10a</b> )
$\varnothing a$ /[Å]	2.964(1)	3.012(1)	3.121(1)
$\varnothing b$ /[Å]	3.275(1)	3.407(1)	3.540(1)
$\varnothing c$ /[Å]	2.981(1)	3.046(1)	3.145(1)
$\varnothing d$ /[Å]	3.007(1)	3.050(1)	3.173(1)
$h/h_1$	1 (abs: 3.246(1) Å) 1.02 1.22	1 (abs: 3.356(1) Å) 1.04 1.26	1 (abs: 3.469(1) Å) 1.05 1.26
$d_1/d_2$	1.490 1.441 1.113	1.437 1.364 1.035	1.441 1.355 1.035
Diederwinkel $\alpha$ /[°]	150.10(3) 154.17(3) 174.64(4)	145.54(3) 150.98(3) 176.28(3)	144.44(3) 150.89(3) 175.91(4)
$d(Cu-E^A)$ /[Å]	2.801(2)	2.772(1)	2.868(2)
$\varnothing d(Cu-E^B)$ /[Å]	2.504(2)	2.595(1)	2.697(2)
$\varnothing d(Cu-E^C)$ /[Å]	2.599(2)	2.638(1)	2.733(2)

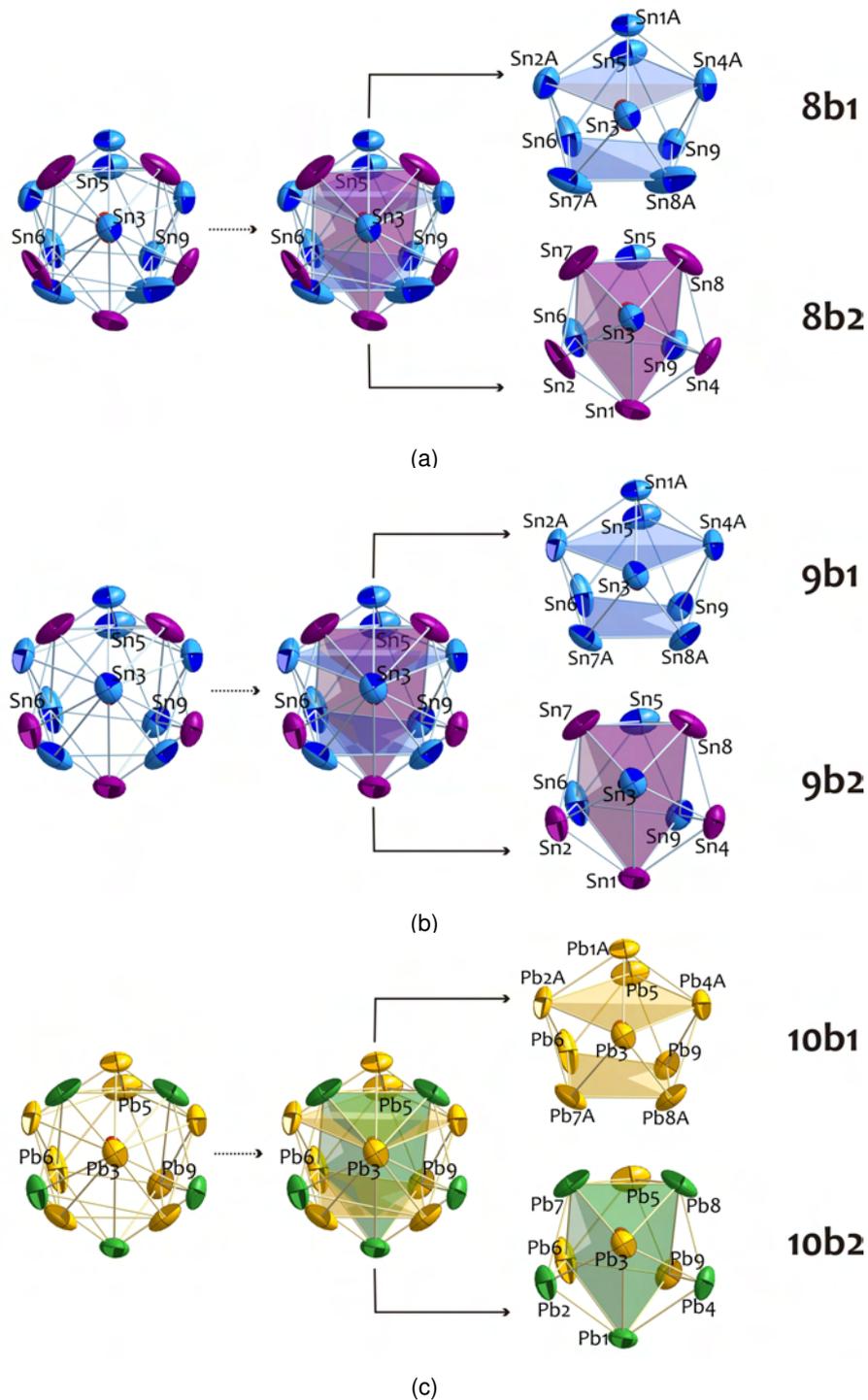
Das Verhältnis der Diagonalen der offenen Vierecksfläche  $E15$  bis  $E18$  beträgt 1.113 für **8a** und 1.035 für **9a** und **10a**; ihr Diederwinkel liegt in allen drei Verbindungen nahe bei  $180^\circ$  ( $174.6^\circ$ ,  $176.1^\circ$  bzw.  $175.9^\circ$ ). Jedes der Vierecke kann in guter Näherung als quadratisch planar angesehen werden. Die durchschnittliche Sn–Sn-Bindungslänge der nur zur Hälfte mit Kupfer gefüllten  $Sn_9$ -Cluster **8a** ist signifikant kürzer als in Verbindung **9**, in der sich in jedem Clusteranion ein Kupferatom befindet ( $3.047(1)$  Å vs.  $3.113(1)$  Å). Darin zeigt sich der Anteil des kleineren  $[Sn_9]^{3-}$  an der Struktur von **8a**. Die gemittelten Pb–Pb-Kontakte in **10a** betragen  $3.231(1)$  Å. In den isotypen Verbindungen  $[K([2.2.2]crypt)]_3E_9(en)_{0.75}(tol)_{0.25}$  betragen die Bindungslängen durchschnittlich  $3.015(2)$  Å ( $[Sn_9]^{3-}$ ) und  $3.158(2)$  Å ( $[Pb_9]^{3-}$ ).<sup>[52]</sup>

Der Vergleich mit den ungefüllten ZINTL-Anionen in  $C_{4v}$ -Symmetrie  $[Sn_9]^{4-}$  und  $[Pb_9]^{4-}$  aus den binären Phasen  $K_4Sn_9$ <sup>[40]</sup> und  $Cs_4Pb_9$ <sup>[42]</sup> verdeutlicht, dass in **8a** bis **10a** die  $E$ – $E$ -Bindungslängen zum Kappenatom ( $a$ , Tabelle 4.16 sowie Abbildung 2.2(b) auf Seite 7), entlang der Kanten der offenen Quadratfläche  $E15$  bis  $E18$  ( $c$ ) und zwischen den beiden Quadratflächen ( $d$ ) um maximal 2.4 % bzw. 2.0 % gestreckt und typisch für delokalisierte Clustergerüstbindungen sind.<sup>[13,48,50,53,107]</sup> Insbesondere in **9a** und **10a** sind im

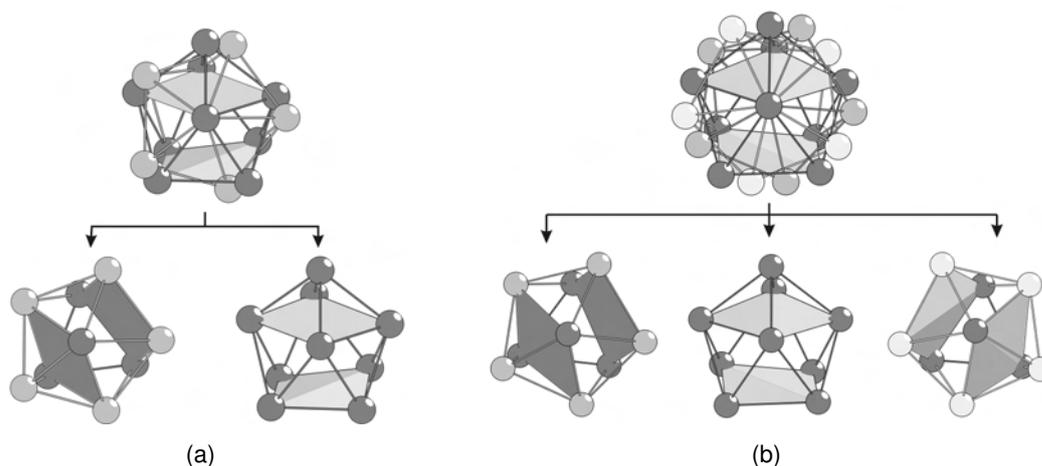
Gegensatz dazu die Bindungslängen entlang der überkappten Quadratfläche um 5.9 % bzw. 5.1 % vergrößert; für **8a** fällt der Effekt geringer aus. Zwischen den fünfbindigen  $E$ -Atomen  $E11$  bis  $E14$  treten bereits im leeren  $[E_9]^{4-}$  die längsten Clustergerüstbindungen auf.

Die Zunahme der Bindungslängen ist bedingt durch den Raumbedarf des Cu-Atoms und das Bestreben der ZINTL-Anionen  $[\text{Cu}_n@E_9]^{3-}$  möglichst äquivalente Cu– $E$ -Abstände zu realisieren. Für alle drei Verbindungen **8** bis **10** tritt im Cluster **a** der längste Cu– $E$ -Abstand zum Kappenatom  $E^A$  auf, während die Atome der überkappten Fläche  $E11$  bis  $E14$  ( $E^B$ ) stets die geringste Entfernung zum endohedralen Übergangsmetallatom aufweisen ( $\Delta d(\text{Cu}–\text{Sn}) = 0.297(2)$  Å für **8a**,  $\Delta d(\text{Cu}–\text{Sn}) = 0.177(1)$  Å für **9a**,  $\Delta d(\text{Cu}–\text{Pb}) = 0.171$  Å für **10a**). Die Varianzen der Cu–Sn-Bindungslängen sind in den Verbindungen **8**, **9** und **10**, in denen die Tetrelatome der Cluster  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  bzw.  $[\text{Cu}_{0.5}@\text{Sn}_9]^{3-}$  auf den Ecken eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas liegen, größer als in den Verbindungen **5** bis **7**, in denen die  $E$ -Atome einen Käfig in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas bilden.

Die Cluster **8b**, **9b** und **10b** zeigen die gleiche Fehlordnung (Abbildung 4.31). Die Beugungsbilder der Röntgeneinkristalldiffraktion liefern für keine der drei Kristallstrukturen einen Hinweis auf eine Überstruktur. Statt dessen werden die Cluster stets gut beschrieben, wenn für je fünf der neun Tetrelatome Splitpositionen angenommen werden;  $E1$ ,  $E2$ ,  $E4$ ,  $E7$  und  $E8$  (mit  $E = \text{Sn}$  für **8b** und **9b**,  $E = \text{Pb}$  für **10b**). Das eingeführte Splitmodell zeigt keine Ähnlichkeiten zu dem der ungeordneten Cluster in den analogen Verbindungen  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3E_9(\text{en})_{0.75}(\text{tol})_{0.25}$ , in denen für die ungefüllten Polyanionen eher eine  $D_{3h}$ -symmetrische Struktur beschrieben wird.<sup>[52]</sup> Die fünf fehlgeordneten Zinn- bzw. Bleiatome bilden jeweils zwei gewellte Fünfringe, die in Abbildung 4.31 für alle Cluster  $[\text{Cu}_{0.5}@\text{Sn}_9]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  und  $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$  durch verschiedene Farben hervorgehoben sind. Die beiden Fünfringe werden in jeder der drei Strukturen als Gruppe mit gemeinsamem Besetzungsfaktor verfeinert. Sie lassen sich durch eine Drehung um  $120^\circ$  ineinander überführen, wobei die Drehachse durch das Zinn- bzw. Bleiatom  $E3$  und das endohedrale Kupferatom verläuft. Neben  $E3$  sind die Atome  $E5$ ,  $E6$  und  $E9$  nicht fehlgeordnet; sie bilden in allen drei Kristallstrukturen ein Dreieck unterhalb des Fünfringes und senkrecht zur Drehachse, durch die sie aufeinander abgebildet werden. Cluster **b** nimmt in den Kristallstrukturen der Verbindungen **8** bis **10** demnach zwei Orientierungen an, die im weiteren Text mit **b1** und **b2** bezeichnet werden sollen.



**Abbildung 4.31.** Die fehlgeordneten Cluster der isotypen Verbindungen  $[K([2.2.2]crypt)]_3-[Cu_n@E_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$ . Die zentralen Kupferatome sind in rot dargestellt und teilweise durch die Atome  $E3$  verdeckt. Die anisotropen Auslenkungsparameter betragen in der Abbildung 70 % für a) Cluster **8b** mit  $E = Sn$ ,  $n = 0.5$ , b) Cluster **9b** mit  $E = Sn$ ,  $n = 1$  sowie c) Cluster **10b** mit  $E = Pb$ ,  $n = 1$ .



**Abbildung 4.32.** Fehlgeordnete  $E_9$ -Cluster a) in  $Rb_{12}Sn_{17}$ <sup>[34]</sup> und b) in  $K_4Ge_9$ <sup>[39]</sup>. Die Cluster sind in allen Orientierungen annähernd  $C_{4v}$ -symmetrisch.

Die Form der Fehlordnung der Cluster **8b** bis **10b** wird in der Literatur für die  $E_9$ -ZINTL-Cluster der intermetallischen Verbindungen  $Rb_{12}Sn_{17}$  und  $K_4Ge_9$  beschrieben (Abbildung 4.32).<sup>[34,39]</sup> Die binäre Phase  $Rb_{12}Sn_{17}$  enthält pro Formeleinheit zwei wohlgeordnete  $[Sn_4]^{4-}$ -Anionen und ein  $[Sn_9]^{4-}$ -Anion, das durch die Überlagerung zweier durch Rotation ineinander überführbarer  $Sn_9$ -*nido*-Cluster beschrieben wird.<sup>[34]</sup> Wie in den Verbindungen **8** bis **10** werden fünf Zinnatome entlang eines Ringes mit Splitpositionen gerechnet. Weitere vier Zinnatome gehören zu beiden Clustern, eines von ihnen liegt wie  $E3$  auf der dreizähligen Drehachse, drei bilden wie  $E5$ ,  $E6$  und  $E9$  senkrecht dazu ein Dreieck.

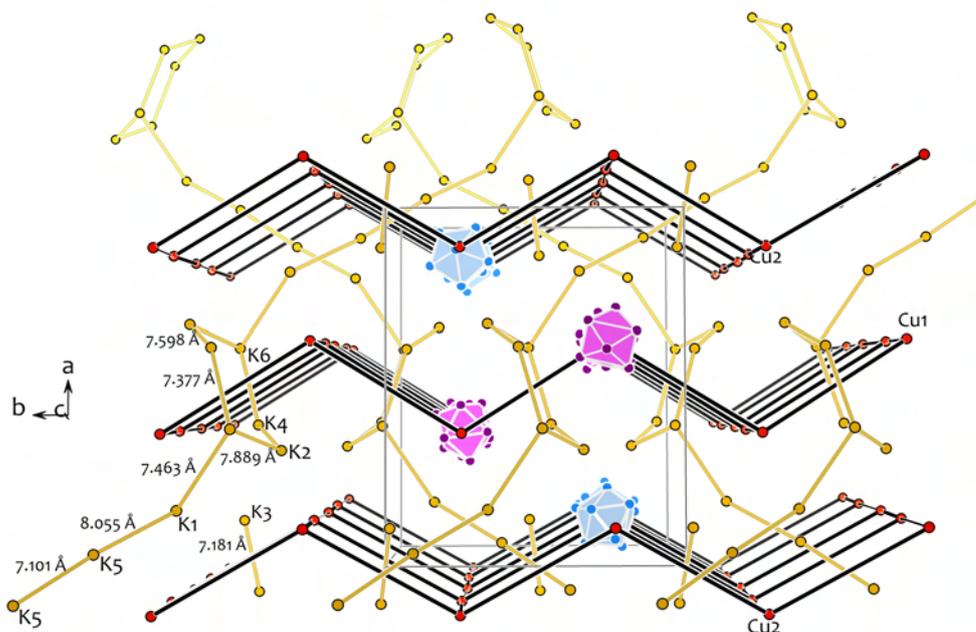
In der intermetallischen Verbindung  $K_4Ge_9$  ist einer der beiden symmetrieunabhängigen  $[Ge_9]^{4-}$ -Cluster fehlgeordnet. Die ZINTL-Phase kristallisiert in der Raumgruppe  $R3c$ .<sup>[39]</sup> Eines der Germaniumatome des fehlgeordneten Clusters in  $K_4Ge_9$  – das Äquivalent zu  $E3$  in **8b**, **9b** und **10b** – kommt in dieser Kristallstruktur auf der speziellen Lage  $6a$  entlang der dreizähligen Achse zum liegen, um die herum fünf jeweils zu  $1/3$  besetzte Germaniumatome, die sich auf allgemeinen Lagen  $18b$  befinden, entsprechend der  $C_3$ -Symmetrie fehlgeordnet sind. Das zur Drehachse senkrecht stehende Dreieck wird durch ein weiteres Germaniumatom auf der allgemeinen Lage  $18b$  und mit Besetzungsfaktor 1 erzeugt. Die entstehenden drei ineinanderliegenden  $Ge_9$ -Cluster sind symmetrieäquivalent und bilden ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma in  $C_{4v}$ -Symmetrie.

Im Gegensatz zu den teilbesetzten Clustern der Verbindungen  $Rb_{12}Sn_{17}$  und  $K_4Ge_9$  un-

**Tabelle 4.17.** Bindungslängen in den fehlgeordneten Clustern **b** der isotypen Verbindungen  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_n@E_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$  mit  $E = Sn$  ( $n = 0.5, 1$ ),  $Pb$  ( $n = 1$ ).

	$[Cu_{0.5}@Sn_9]^{3-}$ ( <b>8b</b> )	$[Cu@Sn_9]^{3-}$ ( <b>9b</b> )	$[Cu@Pb_9]^{3-}$ ( <b>10b</b> )
Verhältnis von <b>b1/b2</b>	0.789(2):0.211(2)	0.666(1):0.334(1)	0.615(1):0.385(1)
$d(E-E)/[Å]$ in <b>b1</b>	2.902(2)–3.457(1)	2.992(1)–3.445(1)	3.096(1)–3.881(1)
$d(E-E)/[Å]$ in <b>b2</b>	2.890(7)–3.339(4)	2.963(3)–3.386(2)	3.087(2)–3.530(2)
Höhen in <b>b2</b> ; $h/[Å]$	3.538(5) 3.843(4) 3.855(4)	3.572(2) 3.866(2) 3.899(2)	3.675(2) 4.022(2) 4.052(2)
$d(Cu-E)/[Å]$ in <b>b1</b>	2.375(3)–2.853(2)	2.571(1)–2.834(1)	2.654(2)–2.953(2)
$d(Cu-E)/[Å]$ in <b>b2</b>	2.404(5)–2.816(4)	2.412(3)–2.833(2)	2.507(3)–2.927(3)

terscheiden sich in den Verbindungen **8** bis **10** die Formen von **b1** und **b2** wesentlich. Die Atome der fehlgeordneten Cluster konnten für alle Verbindungen anisotrop verfeinert werden, doch ergeben sich trotz des Splitmodells teilweise große Auslenkungsparameter von bis zu 0.15 Å für Verbindung **8** und 0.1 Å für **9b** und **10b**. Die Ellipsoide sind nicht entlang typischer Clustergerüstschwingungsmodi elongiert. Alle fehlgeordneten Cluster weichen von der idealen  $C_{4v}$ - oder  $D_{3h}$ -Symmetrie stark ab. Die Zuordnung der Cluster **8b1/8b2**, **9b1/9b2** bzw. **10b1/10b2** zur  $D_{3h}$ -symmetrischen *nido*- bzw.  $C_{4v}$ -symmetrischen *closo*-Form kann aus diesen Gründen nur mehr oder weniger willkürlich erfolgen und ist für Abbildung 4.31 eher als Hilfsmittel der Visualisierung zu werten. Hervorgehoben wird für alle drei Verbindungen jeweils die Form der Cluster **b1** bzw. **b2**, die den gemessenen Strukturen – teilweise nur geringfügig – besser entspricht. In den Clustern **b1** der Verbindungen **8** bis **10** werden vier kurze  $Cu1-E$ -Abstände gefunden und ein relativ langer Abstand. Die Form des Anions entspricht in allen drei Verbindungen eher der der geordneten Cluster **a**, also einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma. Dagegen haben die Cluster **b2** in **8** bis **10** jeweils drei erheblich verlängerte  $E-E$ -Kontakte, während allen anderen Tetrelatomabstände im Bereich typischer Clustergerüstbindungen liegen. Die drei langen Kontakte kommen entlang der Höhen eines verzerrten, dreifach überkappten trigonalen Prismas zustande. Die Cluster **b2** nehmen eher die *closo*-Form mit verlängerter Prismahöhe ein, wie sie für die Verbindungen **5** bis **7** beschrieben wird (Kapitel 4.4.1 und 4.4.2). Auf eine detaillierte Diskussion der Clusterparameter wird aufgrund der relativ großen Schwingungsellipsoide der Tetrelatome verzichtet. Tabelle 4.17 fasst die wichtigsten Bindungsabstände der Cluster **8b1/8b2**, **9b1/9b2** und **10b1/10b2** zusammen.



**Abbildung 4.33.** Kristallpackung der Verbindungen  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_n@E_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$  für  $E = \text{Sn}$  und  $n = 0$ . Die Verbindungslinien zwischen Kalium- und Kupferatomen dienen zur erleichterten Strukturveranschaulichung. Kryptand- und Lösemittelmoleküle sowie die meisten Zinnatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt. Blaue Polyeder stehen für die geordneten  $\text{Sn}_9$ -Käfige, violette für die ungeordneten.

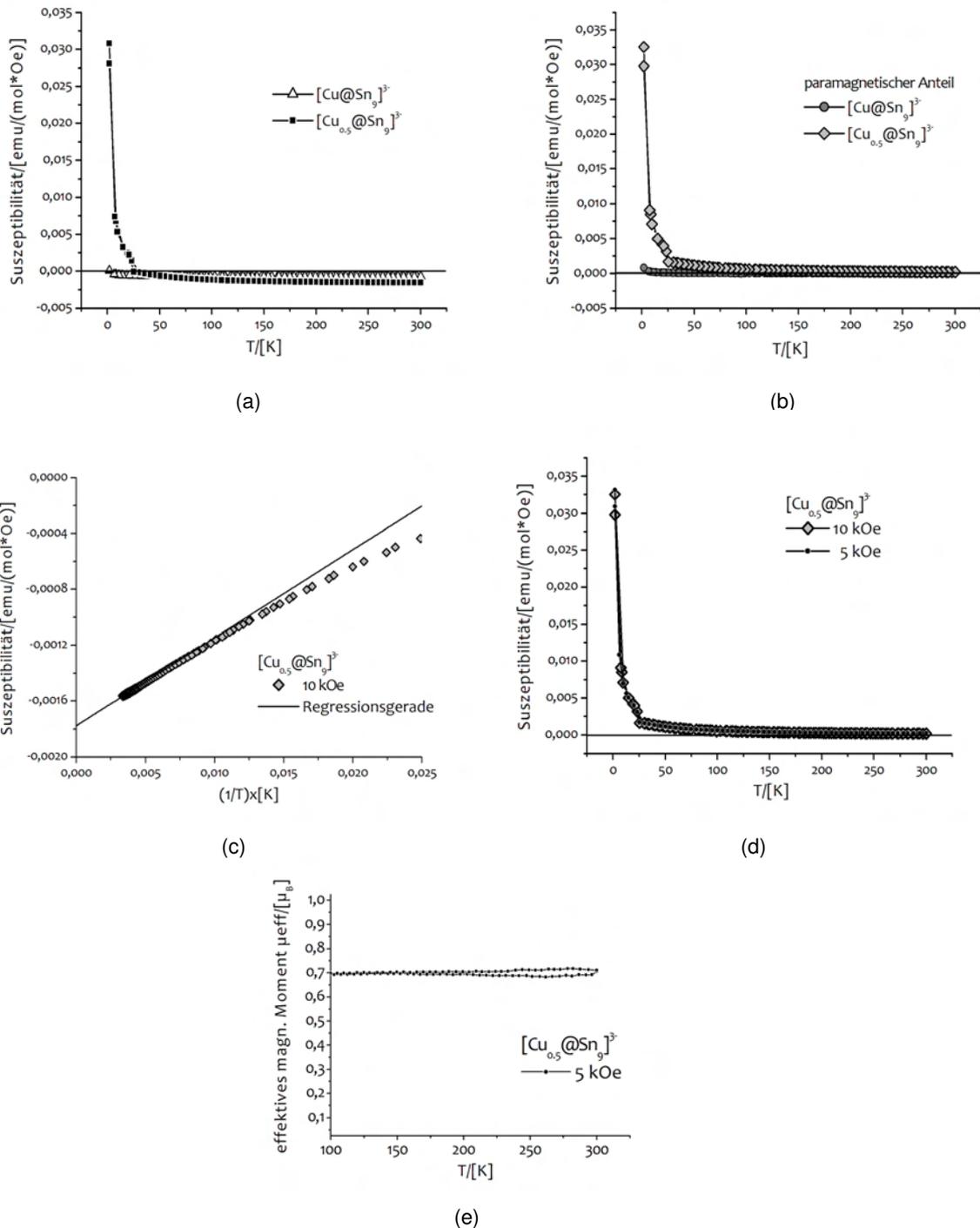
In der Kristallstruktur der Verbindungen **8** bis **10** ordnen sich die Clusteranionen in gewellten Schichten senkrecht zu  $[100]$  und in der Schichtfolge  $AB$  an. Abbildung 4.33 zeigt die Kristallpackung am Beispiel der Verbindung **9**. Die Schichten bestehen jeweils ausschließlich aus einer Clusterart **a** oder **b**, und wechseln sich in  $[100]$ -Richtung ab. Für Verbindung **9** liegen die Cu–Cu-Abstände innerhalb der Schichten im schmalen Bereich von  $13.801(1) \text{ \AA}$  ( $\text{Cu}_2\text{--Cu}_2$ ) bis  $14.116(1) \text{ \AA}$  ( $\text{Cu}_1\text{--Cu}_1$ ). In  $[001]$ -Richtung sind die Schichten gegeneinander verschoben, so dass ihr orthogonaler Abstand für **9**  $14.122(1) \text{ \AA}$  beträgt, während benachbarte Atome  $\text{Cu}_1$  und  $\text{Cu}_2$  mindestens  $14.683(1) \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind.

Die Kaliumkationen ordnen sich in Strängen an, die schräg zu den Clusterschichten verlaufen und diese durchkreuzen. In der Tat treten in diesen Verbindungen die kürzesten K–K-Abstände zwischen Kaliumatomen unterschiedlicher Schichtzwischenräume oberhalb und unterhalb von Cluster **b** auf (für **9**:  $d(\text{K}_5\text{--K}_5) = 7.101(1) \text{ \AA}$  und  $d(\text{K}_3\text{--K}_3) = 7.181(1) \text{ \AA}$ ). Bemerkenswert ist, dass sich die Lagen der Kaliumatome im Bereich der ungeordneten und der geordneten Cluster deutlich unterscheiden. Während sich um jede zweite  $\text{Cu}_1\text{--Cu}_1$ -Verbindungsachse ein Sechsring aus  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Einheiten in

Sesselkonformation bildet, verlaufen durch die Schichten der geordneten Cluster unverzweigte Kaliumatomketten oder Hanteln. Jedes Anion ist von zwölf nächsten Kaliumnachbarn umgeben. Dabei liegen die Abstände der Kaliumatome zu den zentralen Kupferatomen für Cu2 (Cluster **a**) in der Verbindung **9** zwischen 8.556(2) Å (Cu2–K1) und 9.735(2) Å (Cu2–K1') und für Cu1 (Cluster **b**) zwischen 8.951(2) Å (Cu1–K6) und 10.513(2) Å (Cu1–K4). Der Position des ungeordneten Cluster steht ein größerer Raum zur Verfügung, wodurch die Fehlordnung verursacht sein kann. Die Atomabstände in den isotypen Verbindungen **8** und **10** folgen denen von **9**.

**Magnetische Untersuchungen.** Durch den Anteil an  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Clustern in ihrer Anionenteilstruktur enthält Verbindung **8** eine paramagnetische Komponente. Der Cluster  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  kann beschrieben werden als  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfig mit 22 Gerüstbindungselektronen und einem  $\text{Cu}^+$ -Ion mit abgeschlossener  $d^{10}$ -Schale. Er ist diamagnetisch. Demgegenüber verfügen  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Cluster, die etwa 50 % der Polyanionen in Verbindung **8** ausmachen, über 21 Gerüstbindungselektronen; also über ein ungepaartes Elektron und paramagnetische Eigenschaften. Kristalle der Verbindungen **8** und **9** wurden unter dem Mikroskop ausgelesen, so weit wie möglich von oberflächlichen Verunreinigungen befreit und in einem SQUID-Magnetometer bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht.

Die Verbindung **9** erzeugt gemäß den Erwartungen ein diamagnetisches Signal; es werden wie für die Verbindungen **5** und **6** keine ungepaarten Elektronen detektiert. Bei Temperaturen unter 20 K wird ein Anstieg der magnetischen Suszeptibilität gemessen, der durch Verunreinigungen der Probe durch elementares Zinn verursacht wird. Die Kristalle von **9** sind in der Reaktionslösung von elementarem Zinn umgeben, das unter dem Mikroskop nicht vollständig entfernt werden kann. Bei niedrigen Temperaturen dominiert das paramagnetische Signal dieser Verunreinigungen das Signal der Probensubstanz. Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Temperatur zeugt zunächst auch für **8** von diamagnetischem Charakter. Der Vergleich der beiden Kurven verdeutlicht jedoch, dass der Anstieg von  $\chi$  bei niedrigen Temperaturen  $T$  für Verbindung **8** sehr viel stärker ausfällt als für Verbindung **9** und nicht allein auf Spuren von elementarem Zinn zurückgehen kann (Abbildung 4.34(a)). Wird die molare Suszeptibili-



**Abbildung 4.34.** Auswertung der SQUID-Messungen an den isotypen Clusterverbindungen  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3[\text{Cu}_n@\text{Sn}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}]$  mit  $n = 0.5$  (**8**) und 1 (**9**). a) Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur, b) Suszeptibilität nach Abzug der statischen Anteile, c) CURIE-Paramagnetismus der Verbindung **8**, d) feldunabhängiger Verlauf der Suszeptibilität für **8**, e) temperaturkonstantes magnetisches Moment **8**.

tät  $\chi_{\text{mol}}$  gegen die inverse Temperatur aufgetragen, zeigt sich eine lineare Abhängigkeit (Abbildung 4.34(c));  $\chi_{\text{mol}}$  folgt dem Gesetz von CURIE und WEISS

$$\chi_{\text{mol}} = C/(T - \Theta) + \chi_0$$

mit :  $C$  = CURIE-Konstante

$\Theta$  = WEISS-Konstante

$\chi_0$  = statische Suszeptibilität.<sup>[263]</sup>

Die WEISS-Konstante  $\Theta$  ist klein für Verbindungen, in denen die magnetischen Zentren nicht miteinander wechselwirken. Sie ist für ferro- und antiferromagnetische Stoffe von Bedeutung und kann für die Verbindungen **8** und **9** vernachlässigt werden. Die statische Suszeptibilität  $\chi_0$  hängt ab von den diamagnetischen Inkrementen, also vom Einfluss der abgeschlossenen Schalen der Rumpfelektronen auf das Magnetfeld und enthält zudem den temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil.  $\chi_0$  ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt der Gerade  $\chi_{\text{mol}}$  vs.  $1/T$  und beträgt für Verbindung **8**  $1.78 \cdot 10^{-3}$  emu/mol.<sup>3</sup> Zu Vergleichszwecken wird  $\chi_0$  für Verbindung **9** formal zu  $7.0 \cdot 10^{-4}$  emu/mol bestimmt. Nach Abzug der statischen Suszeptibilität nimmt die korrigierte molare Suszeptibilität für Verbindung **8** positive Werte an (Abbildung 4.34(b)) und hat für verschiedene magnetische Feldstärken den gleichen Verlauf (Abbildung 4.34(d)). Aus dem Anstieg der Gerade  $\chi_{\text{mol}}$  vs.  $1/T$  ergibt sich die CURIE-Konstante  $C$  zu 0.064, woraus sich das magnetische Moment  $\mu$  pro Formeleinheit berechnen lässt.

$$\mu = \frac{\sqrt{3R \cdot C}}{N_A} = \mu_{\text{eff}} \cdot \mu_B$$

mit :  $R$  = Gaskonstante

$N_A$  = AVOGRADRO-Zahl

$\mu_B$  = BOHRsches Magneton ( $9.27 \cdot 10^{-21}$  G/cm<sup>3</sup>).<sup>[263]</sup>

Für Verbindung **8** beträgt  $\mu = 0.70 \cdot \mu_B$  und ist über die Temperatur  $T$  konstant (Abbildung 4.34(e)). Die Abweichungen vom linearen Verlauf der  $\chi_{\text{mol}}$  vs.  $1/T$ -Kurve bei Temperaturen unterhalb von etwa 60 K ( $1/T = 0.016$  1/K) werden durch die Verunreinigungen mit elementarem Zinn verursacht. Für die diamagnetische Verbindung **9** kann auf analogem Rechenweg formal ein  $\mu$  von  $0.12 \mu_B$  bestimmt werden, was die Abschätzung der

<sup>3</sup>Alle magnetischen Größen werden nach dem GAUSSschen CGS-Einheitensystem angegeben.

Genauigkeit der SQUID-Messungen an den untersuchten Proben erlaubt. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  der Verbindung **8** kann demnach angegeben werden als 0.7(1). Es spiegelt den Spinzustand der Probe wieder. Die Kristallstrukturanalyse und die Elementaranalyse ergeben, dass die Verbindung **8** pro Formeleinheit ein halbes ungepaartes Elektron enthält, da die Hälfte der Cluster als paramagnetische [Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>-Ionen vorliegen. Bei reinem Spinparamagnetismus wird für die Probe nach

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_s / \mu_B = g_s \sqrt{S(S+1)}$$

mit :  $\mu_s$  = magnetisches Moment des freien Elektrons

$g_s$  = LANDÉ-Faktor

ein  $\mu_{\text{eff}}$  von 1.11 pro Formeleinheit erwartet.<sup>[263]</sup> Darin ist  $g_s$  der LANDÉ-Faktor, der aus der Lösung der DIRAC-Gleichung<sup>4</sup> hervorgeht und für das magnetische Moment des freien Elektrons 2 beträgt. Das gemessene magnetische Moment der Verbindung **8** ist wesentlich kleiner, nach dieser Formel werden pro Formeleinheit 0.22(6) einsame Elektronen detektiert; also etwa die Hälfte. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den magnetischen Untersuchungen, die in der Literatur für die isotypen Verbindungen [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>E<sub>9</sub>(en)<sub>0.75</sub>(tol)<sub>0.25</sub> (E = Sn, Pb) beschrieben werden.<sup>[47]</sup> Hierin wurde unter Annahme eines reinen Spinmagnetismus' ebenfalls stets nur die Hälfte der ungepaarten Elektronen gefunden, die laut Einkristallstruktur vorhergesagt worden waren. Daher wurde angenommen, dass der fehlgeordnete Cluster in der asymmetrischen Einheit als Überlagerung zweier E<sub>9</sub>-Anionen betrachtet werden kann, die entweder zweifach oder vierfach negativ geladen sind, so dass in Summe die Ladungsbilanz erhalten bleibt. Dem ist gegenüberzustellen, dass die gravierenden Ladungsunterschiede zwischen den Clustern [E<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> und [E<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>, wenn sie dieselbe kristallographische Position besetzen, zu Fehlorderungen an den Lagen der Kationen führen sollten, was kristallographisch nicht gefunden wurde. Ferner existieren bis heute keine Berichte über Kristallstrukturen, in denen [E<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Cluster neben [K([2.2.2]crypt)]-Einheiten vorliegen, ohne dass gleichzeitig kryptandenfreie Kationen an die Anionen koordinieren. Für die diamagnetischen Verbindungen **9** und **10**, deren Anionengitter ausschließlich aus dreifach negativ geladenen Polyedern bestehen, werden jeweils an derselben Position Fehlorderungen gefunden,

<sup>4</sup>DIRAC beschrieb 1928 das Verhalten von Fermionen mit Hilfe der Quantenmechanik und unter Berücksichtigung der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung.

obwohl eine Disproportionierung der  $E_g$ -Käfige in unterschiedliche Oxidationsstufen aufgrund der magnetischen Messungen (SQUID und NMR) sicher ausgeschlossen werden kann. Angenommen, das für die Verbindungen  $[K([2.2.2]crypt)]_3E_9(en)_{0.75}(tol)_{0.25}$  vorgeschlagene Modell mit Clustern verschiedener Ladung erklärt das magnetische Moment der Verbindung **8**, dann würden in dieser Kristallstruktur an der Position des fehlgeordneten Clusters drei Polyeder überlagern:  $[Sn_9]^{2-}$  und  $[Sn_9]^{4-}$  zu jeweils 25 % sowie  $[Cu@Sn_9]^{3-}$  zu 50 %. Die Vermutung liegt nahe, dass das beobachtete magnetische Verhalten andere Ursachen haben muss. Eine alternative Erklärung bietet sich unter Berücksichtigung des Bahnmagnetismus der Elektronen und der Spin-Bahn-Kopplung an.

Zum magnetischen Moment eines Elektrons, das frei in einem Atom- oder Molekülorbital kreist, trägt neben dem Spin  $\hat{s}$  der Drehimpuls der Bahnbewegung  $\hat{l}$  bei.<sup>[263]</sup> In Verbindungen mit 3d-Elementen mit ungepaarten Elektronen wird durch die chemische Umgebung der Liganden meist ein inhomogenes elektrisches Feld induziert, das die Bahndrehimpulskomponenten auslöscht. Das magnetische Moment dieser Komplexe ist als reiner Spinparamagnetismus zufriedenstellend zu erklären. Anders verhält es sich für Ionen, deren f-Schale ungepaarte Elektronen enthält. Die f-Orbitale werden durch das Feld der Liganden wenig gestört und zum magnetischen Moment tragen sowohl  $\hat{s}$  als auch  $\hat{l}$  bei. Das magnetische Bahnmoment kann klassisch nach dem Modell der stromdurchflossenen Leiterschleife abgeleitet werden und ergibt sich für ein einzelnes Elektron zu

$$\mu_l = iA = -e(v/2\pi r)\pi r^2 = -(e/2m_e)(m_e r v) = -e/2m_e \hat{l} = g_l \cdot \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

mit :  $v$  = Bahngeschwindigkeit

$r$  = Bahnradius

$m_e$  = Masse des Elektrons ( $9.11 \cdot 10^{-31}$  kg)

$e$  = Elementarladung ( $1.60 \cdot 10^{-19}$  C)

$g_l$  = LANDÉ-Faktor des Bahnmoments.<sup>[263]</sup>

Der LANDÉ-Faktor des Bahnmoments beträgt  $g_l = 1$ . In einem Mehrelektronensystem wechselwirken die individuellen Spin- und Bahnmomente der einzelnen Elektronen miteinander; Elektron-Elektron- und Spin-Bahn-Kopplung nehmen Einfluss auf das Gesamtmoment des Atoms oder Moleküls. Ist die interelektronische Wechselwirkung größer als

die Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahnmoment der Elektronen, so kann der Gesamtdrehimpuls des Systems nach dem Kopplungsschema von RUSSEL und SAUNDERS bestimmt werden. Demnach koppeln alle Elektronenspins zu einem Gesamtspin  $\hat{S}$  und alle Bahnmomente zum Gesamtbahndrehimpuls  $\hat{L}$ .  $\hat{S}$  und  $\hat{L}$  wechselwirken dann zum Gesamtdrehimpuls  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ . Das resultierende magnetische Moment  $\vec{\mu}_j$  ergibt sich aus der Vektorsumme der Momente  $\vec{\mu}_l$  und  $\vec{\mu}_s$ , die mit ihren Spinmomenten  $\vec{S}$  und ihren Bahnmomenten  $\vec{L}$  um  $\vec{J}$  kreisen. Aufgrund der unterschiedlichen Proportionalitäten von  $\vec{\mu}_l$  zu  $\vec{L}$  und  $\vec{\mu}_s$  zu  $\vec{S}$  sind  $\vec{\mu}_j$  und  $\vec{J}$  nicht parallel orientiert. Das magnetische Moment  $\mu_{\text{ges.}}$  in Richtung  $\vec{J}$  lässt sich berechnen nach

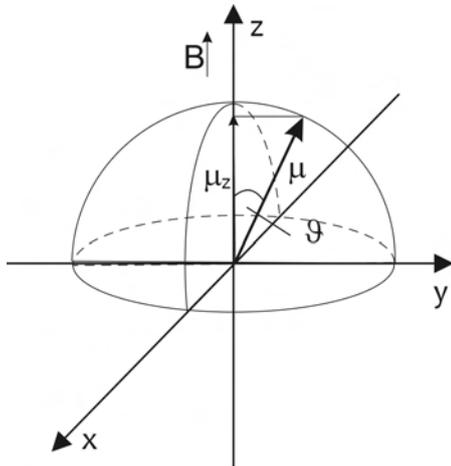
$$\mu_{\text{ges.}} = g_j \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

$$\text{mit : } g_j = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Im Falle der schweren Elemente nimmt die Spin-Bahn-Kopplung der individuellen Elektronen rasant zu. Wenn sie die interelektronischen Wechselwirkungen übersteigt, bricht das RUSSEL-SAUNDERS-Kopplungsschema zusammen. Dann verursacht jedes Elektron einen Drehimpuls  $\hat{j}_i$ , der zum Gesamtdrehimpuls des Systems  $\hat{J}$  beiträgt. Es wird von  $j-j$ -Kopplung gesprochen.

In der Kristallstruktur der Verbindung **8** sind die paramagnetischen Anionen [Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> voneinander hinreichend weit entfernt, um eine Kopplung der ungepaarten Elektronen unterschiedlicher magnetischer Zentren auszuschließen. Jedes ungepaarte Elektron ist isoliert von den anderen in einem Clusterorbital über einen Käfig aus neun Zinnatomen delokalisiert. Die Größe dieses Orbitals ist gewaltig, wenn es mit den bisher betrachteten Atomorbitalen verglichen wird. Ein intramolekulares elektromagnetisches Feld vergleichbar mit dem Ligandenfeld der 3d-Elementkomplexe ist nicht vorhanden. Daher wird der Bahndrehimpuls des SOMO jedes Clusters zum magnetischen Moment beitragen, und die Näherung des reinen Spinparamagnetismus verliert ihre Gültigkeit. Aufgrund der Größe des Orbitals ist von einer starken Spin-Bahn-Kopplung auszugehen, die durch das äußere Magnetfeld  $\vec{B}$  nicht aufgehoben werden kann. In Richtung  $\vec{B}$  ausrichten kann sich nunmehr nicht länger der Elektronenspin sondern der Drehimpuls  $\hat{j}_i$  jedes Elektrons, der sich als Summe von Elektronenspin und Bahndrehimpuls ergibt:  $\hat{j}_i = \hat{s}_i + \hat{l}_i$ . Die Quantisierungsachse von  $\hat{j}_i$  ist hierbei mit der Struktur des Clusters verbunden und liegt parallel zu dessen Hauptdrehachse. Die energetischen

Unterschiede zwischen den bei Kugelsymmetrie entarteten Clusterorbitalen gleicher Haupt- und Drehimpulsquantenzahl können für  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  durch das Magnetfeld nicht überwunden werden, um eine Quantisierung der Bahnmomente entlang  $\vec{B}$  zu erreichen.



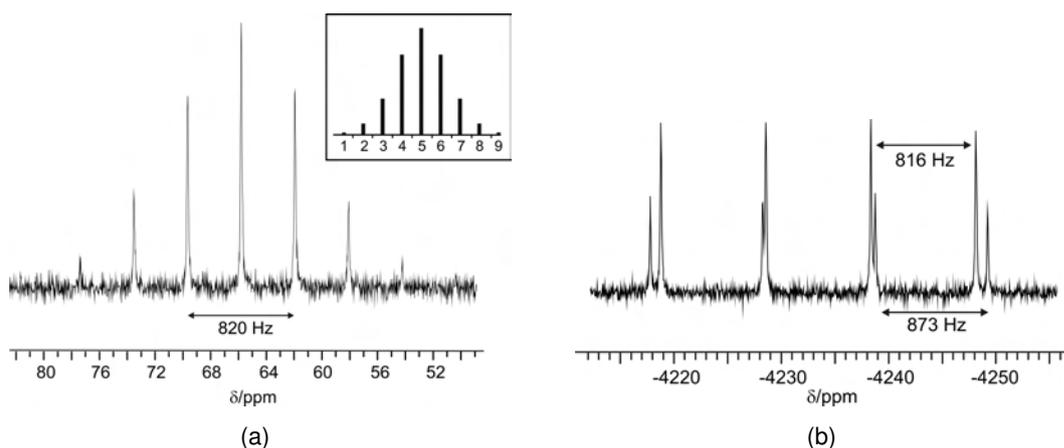
**Abbildung 4.35.** Zur Berechnung der Verteilung der magnetischen Momente.

Unter dieser Voraussetzung können die magnetischen Momente  $\vec{\mu}_{j,i}$  der Elektronen in der pulverisierten Probe nicht in Richtung der Feldlinien kippen, da sie an die Symmetrie der  $\text{Sn}_9$ -Käfige gebunden sind. Sie werden sich allerdings so orientieren, dass alle  $\mu_{z,i}$  (mit  $\vec{B}$  parallel zur  $z$ -Achse) ein positives Vorzeichen haben, da das „Umklappen“ der Drehimpulse  $\hat{j}_i$  der einzelnen Elektronen keine Änderung der Orbitalsymmetrie erfordert. Die Drehimpulse und damit die magnetischen Momente  $\vec{\mu}_{j,i}$  der Elektronen sind dann in einer Halbkugel isotrop verteilt. Als  $\mu_{\text{eff}}$  wird das mittlere magnetische Moment aller Elektronen in  $z$ -Richtung gemessen. Wenn der Winkel, den  $\vec{\mu}_{j,i}$  mit der  $z$ -Achse einschließt,  $\vartheta$  heißt, so ist  $\mu_{z,i} = |\vec{\mu}_{j,i}| \cos \vartheta$  für den Drehimpuls  $\hat{j}_i$  jedes Elektrons. Durch die Integration über alle Orientierungen der  $\vec{\mu}_{j,i}$  und die Normierung auf die Halbkugeloberfläche wird das durchschnittliche  $\mu_{\text{eff}}$  pro Formeleinheit erhalten.

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} |\vec{\mu}_{j,i}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}$$

Die Rechnung ergibt, dass  $\mu_{\text{eff}} = 1/2\mu_{j,i}$ . Das tatsächliche magnetische Moment  $\mu_{j,i}$  pro Formeleinheit ist doppelt so groß wie der gemessene Wert und beträgt 1.4. Bezogen auf die paramagnetischen  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Cluster ergibt sich ein magnetisches Moment pro einsames Elektron von  $\mu_{\text{eff},i} = \sqrt{2}\mu_{\text{eff}} = 2.0 \mu_{\text{B}}$ , da eine Hälfte der Anionen in **8** mit Kupferatomen gefüllt ist und keinen Anteil am Gesamtmoment hat.

Die gleichen Überlegungen führen für die  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Cluster in der analogen Verbindung ohne kupferzentrierte Cluster  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3\text{Sn}_9(\text{en})_{0.75}(\text{tol})_{0.25}]$  zu einem  $\mu_{\text{eff},i}$  von  $2.5 \mu_{\text{B}}$ . Die Ergebnisse weichen nicht unwesentlich voneinander ab, was zum Teil auf die Verunreinigungen durch elementares Zinn zurückgeführt werden kann. Zudem werden zur Messung der Suszeptibilität der Verbindung **8** kleine Einkristalle verwendet, kein



**Abbildung 4.36.** NMR-Spektren der Verbindung  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$  in Ethylendiaminlösung bei Raumtemperatur. a)  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektrum aufgenommen gegen  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\delta = 0$  ppm; externer Standard), b)  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum aufgenommen gegen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta = -2961.2$  ppm; externer Standard).

Pulver. Eine vollständig isotrope Verteilung der magnetischen Momente wie im Modell angenommen ist daher nicht zuverlässig gewährleistet. Die Werte für  $\mu_{\text{eff},i}$  weisen hin auf einen Clustergrundzustand mit  $l = 3$ ,  $s = 1/2$  und entsprechend der 3. HUNDSchen Regel  $j = l - s = 5/2$ . Damit werden  $g_j = 6/7$  und  $\mu_{\text{eff}} = 2.54$ . Das ungepaarte Elektron befindet sich demnach in einem Clusterorbital mit f-Charakter.

**NMR-Untersuchungen.** Die diamagnetischen Verbindungen **9** und **10** können mittels  $^{63}\text{Cu}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ - bzw.  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Dazu werden Kristalle der Verbindungen unter dem Lichtmikroskop im Handschuhkasten ausgewählt, von anhaftenden Verunreinigungen befreit und in Ethylendiamin gelöst. Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit kann von der Zinnverbindung nur eine wenig konzentrierte Lösung erhalten werden, weshalb die gemessenen NMR-Signale schwach und von einem starken Rauschen überlagert sind. Die Kopplungsmuster sind im Gegensatz zu den NMR-Spektren der Verbindung **5** für **9** nicht vollständig aufgelöst. Die Bleiverbindung zeigt in Ethylendiamin eine ausgezeichnete Löslichkeit; die konzentrierte Lösung führt zu scharfen Signalen (Abbildung 4.36).

Für die gelösten, anionischen Cluster  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  der Verbindungen **9** bzw. **10** wird den Erwartungen entsprechend jeweils eine Resonanz im  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektrum detektiert ( $\delta = -330$  ppm für  $E = \text{Sn}$ ;  $\delta = 66$  ppm für  $E = \text{Pb}$ ). Wie für die Verbindungen **5** bzw. **6** liegt das  $^{63}\text{Cu}$ -Signal des  $\text{Sn}_9$ -Clusters am Rand des negativen Verschiebungsbereichs typischer Cu(I)-Verbindungen, und das Kupferatom im  $\text{Pb}_9$ -Cluster tritt bei deutlich tiefe-

rem Feld in Resonanz. Dieser Effekt wird wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben auf die stärkere Delokalisierung der Valenzelektronen des Übergangsmetalls durch die Wechselwirkung seiner Orbitale mit den sehr diffusen Valenzorbitalen der umliegenden Bleiatome zurückgeführt. Die Elektronendichte am Kupferatom wird dadurch stärker herabgesetzt als im analogen  $\text{Sn}_9$ -Käfig mit weniger ausladenden Clusterorbitalen; es kommt zur Tieffeldverschiebung der  $^{63}\text{Cu}$ -Resonanz. Die Kopplung der zentralen  $^{63}\text{Cu}$ -Kerne mit den umliegenden NMR-aktiven Isotopen der Tetrelatome bewirkt die Aufspaltung der beiden  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Signale. Die geringe Auflösung des  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektrums der Ethylendiaminlösung von Verbindung **9** führt dazu, dass von den sieben für Verbindung **5** gefundenen Linien nur fünf deutlich vom Rauschen zu unterscheiden sind. Die Kopplungskonstante ergibt sich zu  $^1J(^{63}\text{Cu}-^{119/117}\text{Sn}) = 276$  Hz. Die Intensitäten der einzelnen Linien sollten die natürliche Verteilung der NMR-aktiven Zinnkerne im Cluster  $[\text{Cu}@\text{Sn}_{9-n}^{119/117}\text{Sn}_n]^{3-}$  widerspiegeln, ihr Verhältnis lässt sich aufgrund des schlechten Signal/Rauschen-Verhältnis' nicht zuverlässig ermitteln. Die  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Resonanz des analogen Bleiclusters zeigt die erwarteten sieben Linien mit einer Kopplungsaufspaltung von  $^1J(^{63}\text{Cu}-^{207}\text{Pb}) = 820$  Hz. Die relativen Intensitäten der Signallinien stimmen mit dem theoretischen Kopplungsmuster überein, das aufgrund der natürlichen Häufigkeit des Kerns  $^{207}\text{Pb}$  für die Isotopomere  $[\text{Cu}@\text{Pb}_{9-n}^{207}\text{Pb}_n]^{3-}$  zu erwarten ist. Die aus den  $^{63}\text{Cu}$ -Signalen ermittelten Kopplungskonstanten für **9** und **10** passen in guter Näherung zu denen, die für **5** und **6** bestimmt werden. Das  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Signal der Verbindung **10** spiegelt aufgrund der geringen Halbwertsbreite der Peaks von ca. 13 Hz die hochsymmetrische Umgebung wider, die der in Lösung fluktuierende  $\text{Pb}_9$ -Käfig um das Zentralatom herum schafft. Für **9** werden die Linien durch die Überlagerung mit dem Hintergrundsignal verbreitert.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **9** in Ethylendiamin zeigt ein schwaches Signal bei  $-1457$  ppm, das wie für Verbindung **5** hochfeldverschoben ist im Vergleich zu dem des ungefüllten  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ . Die Resonanzen der meisten bisher in der Literatur vorgestellten ZINTL-Cluster des Elements Zinn sind dagegen zu tieferem Feld verschoben; einzige Ausnahme ist das Signal der acht äquivalenten Zinnatome des funktionalisierten Clusters  $[\text{Sn}_9-^i\text{Pr}]^{3-}$  bei  $-1413$  ppm (Kapitel 2.6). Für einen starren *nido*-Cluster sollten wegen der drei strukturell unterscheidbaren Atompositionen drei Resonanzen im NMR-Spektrum erscheinen. Die Detektion eines einzigen Signals spricht für einen intramolekularen Austausch der Zinnatome. Das Kopplungsmuster erlaubt die Bestimmung

der Kopplungskonstante  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{63/65}\text{Cu}) = 276 \text{ Hz}$  aus der Quartettaufspaltung. Die Satelliten der  $^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$ -Kopplung, die für die N,N-Dimethylformamidlösung der Verbindung **5** gut zu erkennen sind, werden für **9** in Ethylendiamin vom Rauschen überdeckt. Das  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Signal der Verbindung **10** erscheint in Ethylendiamin bei  $-4234 \text{ ppm}$ ; die Bleitome des im Festkörper starren *nido*-Clusters sind in Lösung auf der NMR-Zeitskala äquivalent. Wieder wird eine geringe Hochfeldverschiebung der Resonanz gegenüber der des ungefüllten  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  gefunden, was für  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an anderen Blei-ZINTL-Cluster nicht berichtet wird (Kapitel 2.6). Das NMR-Signal besteht aus zwei überlagerten Quartetts, die durch die Kopplung zu den zentralen Quadrupolkernen  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  zustandekommen ( $^1J(^{207}\text{Pb}-^{63}\text{Cu}) = 816 \text{ Hz}$ ,  $^1J(^{207}\text{Pb}-^{65}\text{Cu}) = 873 \text{ Hz}$ ). Das Verhältnis der beiden Kopplungskonstanten (0.935) stimmt gut überein mit dem der gyromagnetischen Verhältnisse von  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  ( $\gamma(^{63}\text{Cu})/\gamma(^{65}\text{Cu}) = 0.934$ ). Die relativen Intensitäten der beiden Quartetts ( $I(^{207}\text{Pb}-^{63}\text{Cu})/I(^{207}\text{Pb}-^{65}\text{Cu}) \approx 1/0.44$ ) entsprechen genau den natürlichen Häufigkeiten der Kupferisotope ( $N(^{63}\text{Cu})/N(^{65}\text{Cu}) = 1/0.44$ ).

#### 4.4.4 $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{en})_2$ ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ )

**Synthese und Charakterisierung.** Die binären intermetallischen Phasen  $\text{K}_4E_9$  bilden für  $E = \text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  mit einer stöchiometrisch äquivalenten Menge an  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  oder  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  im Lösemittel Ethylendiamin kupferzentrierte Tetrelatomcluster, die in Anwesenheit von  $[\text{18}]\text{Krone-6}$  in den Verbindungen  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{en})_2$  (**11**) und  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{en})_2$  (**12**) isoliert und charakterisiert werden können. Sie entstehen formal nach folgender Reaktionsgleichung:



mit:  $R = \text{Cy}, ^i\text{Pr}$

$E = \text{Sn}, \text{Pb}$ .

**11** kristallisiert in Form roter, **12** in Form schwarzer Säulen (Details in Kapitel 5.3.3.2). Für die Kristallstruktur der Zinnverbindung kann ein sinnvolles Strukturmodell gefunden und verfeinert werden, in dem fehlgeordnete Zinnpositionen vorkommen. Die Kristalle der Bleiverbindung sind ebenfalls von einem intrinsischen Fehlordnungsproblem betroffen. Die Elementarzelle wird bestimmt zu  $a = 31.772(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 36.4994(3) \text{ \AA}$ ,  $c =$

24.445(2) Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 28\,347.9(4)$  Å<sup>3</sup>. Die Strukturverfeinerung für **12** gelingt nicht, weil im Beugungsbild bei niedrigen Beugungswinkeln starke Überstrukturreflexe auftreten, die auf doppelte Gitterkonstanten in Richtung [100] und [001] hinweisen. Aufgrund der starken Absorption der Probe reicht die Datenmenge zur Lösung der Überstruktur nicht aus. Die Reflexe haben insgesamt ein sehr kleines Signal/Rauschen-Verhältnis. Die Strukturlösung mit einem zu Verbindung **11** analogen Strukturmodell lässt sich in diesem Fall nicht reproduzierbar verfeinern. Die Parameter der Elementarzellen von **11** und **12** (ohne Überstrukturreflexe) unterscheiden sich kaum und geben Anlass zu der Annahme, dass deren Strukturen isotyp sind. Für Kristalle der beiden Verbindungen, die am Lichtmikroskop ausgelesen werden, ergeben die vollständigen Elementaranalysen identische stöchiometrische Zusammensetzungen. Die kupferzentrierten Cluster [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> und [Cu@Pb<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> können nach Auflösen von Kristallen der Verbindungen **11** und **12** in Ethylendiamin während NMR-Untersuchungen an den Kernen <sup>63</sup>Cu, <sup>119</sup>Sn und <sup>207</sup>Pb nachgewiesen werden.

**Kristallstrukturbeschreibung.** Die Verbindung [K([18]Krone-6)]<sub>3</sub>[Cu@Sn<sub>9</sub>](en)<sub>2</sub> (**11**) kristallisiert im azentrischem, orthorhombischen Raumgruppentyp *Pca*2<sub>1</sub> mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Flackparameter ergibt sich zu 0.51(2), und es wird eine Zwillingsverfeinerung vorgenommen. Die asymmetrische Einheit umfasst vier Formeleinheiten mit vier [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>-Clustern, zwölf wohlgeordneten [K([18]Krone-6)]-Fragmenten und acht Ethylendiaminmolekülen. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen, und den Polyanionen kann eine Ladung von 3- zugeordnet werden. Tabelle 4.18 fasst die Einkristallstrukturdaten der Verbindung [K([18]Krone-6)]<sub>3</sub>[Cu@Sn<sub>9</sub>](en)<sub>2</sub> zusammen.

**Tabelle 4.18.** Einkristallstrukturdaten der Verbindung [K([18]Krone-6)]<sub>3</sub>[Cu@Sn<sub>9</sub>](en)<sub>2</sub>.

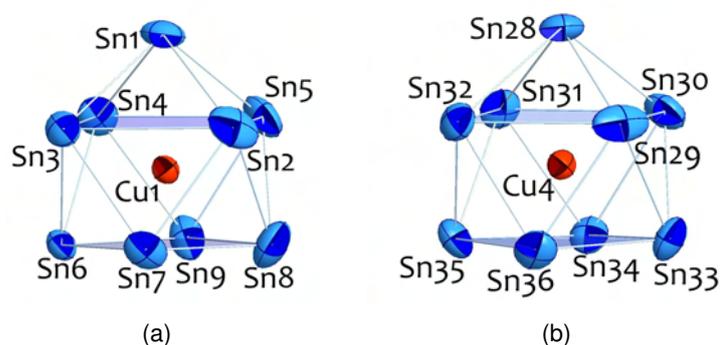
Name	[K([18]Krone-6)] <sub>3</sub> [Cu@Sn <sub>9</sub> ](en) <sub>2</sub>
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>88</sub> CuK <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Sn <sub>9</sub>
Formelmasse /[g]·mol <sup>-1</sup>	2162.19
Messtemperatur /[K]	150(2)
Kristallgröße /[mm <sup>3</sup> ]	0.50×0.40×0.30
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
Elementarzelle	<i>a</i> = 31.7123(3) Å
	<i>b</i> = 36.4887(3) Å
	<i>c</i> = 24.2900(2) Å
Volumen /[Å <sup>3</sup> ], Z	28107.5(4), 16

weiter auf der nächsten Seite

Fortsetzung	
berechnete Dichte /[g·cm <sup>-3</sup> ]	2.044
Absorptionskoeffizient /[mm <sup>-1</sup> ]	3.672
F(000)	16576
$\theta$ -Bereich /[°]	2.69 bis 26.56
$hkl$ -Bereich	$-39 \leq h \leq 39, -44 \leq k \leq 45, -30 \leq l \leq 30$
gemessene Reflexe	582983
unabhängige Reflexe	57797 [ $R_{int} = 0.054$ ]
Datenvollständigkeit /[%]	97.4
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von $F^2$
Daten / restraints / Parameter	57797 / 6 / 2773
Goodness-of-fit gegen $F^2$	0.960
R-Werte [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.038, wR_2 = 0.087$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.055, wR_2 = 0.091$
Max./min. Restelextronendichte /[e·Å <sup>-3</sup> ]	2.38 (1.56 Å neben Sn17) -1.61 (0.77 Å neben Sn10)

Die Kanten der Elementarzelle von Verbindung **11** sind um durchschnittlich 0.1 Å kürzer als die der isotypen Bleiverbindung, ihre Volumina unterscheiden sich um 1 %. Die symmetrieunabhängigen Cluster **11a** und **11b** liegen im Kristallgitter geordnet vor. Dagegen lassen sich die Sn<sub>9</sub>-Käfige der beiden Anionen **11c** und **11d** erst nach Einführung eines Splitmodells sinnvoll beschreiben.

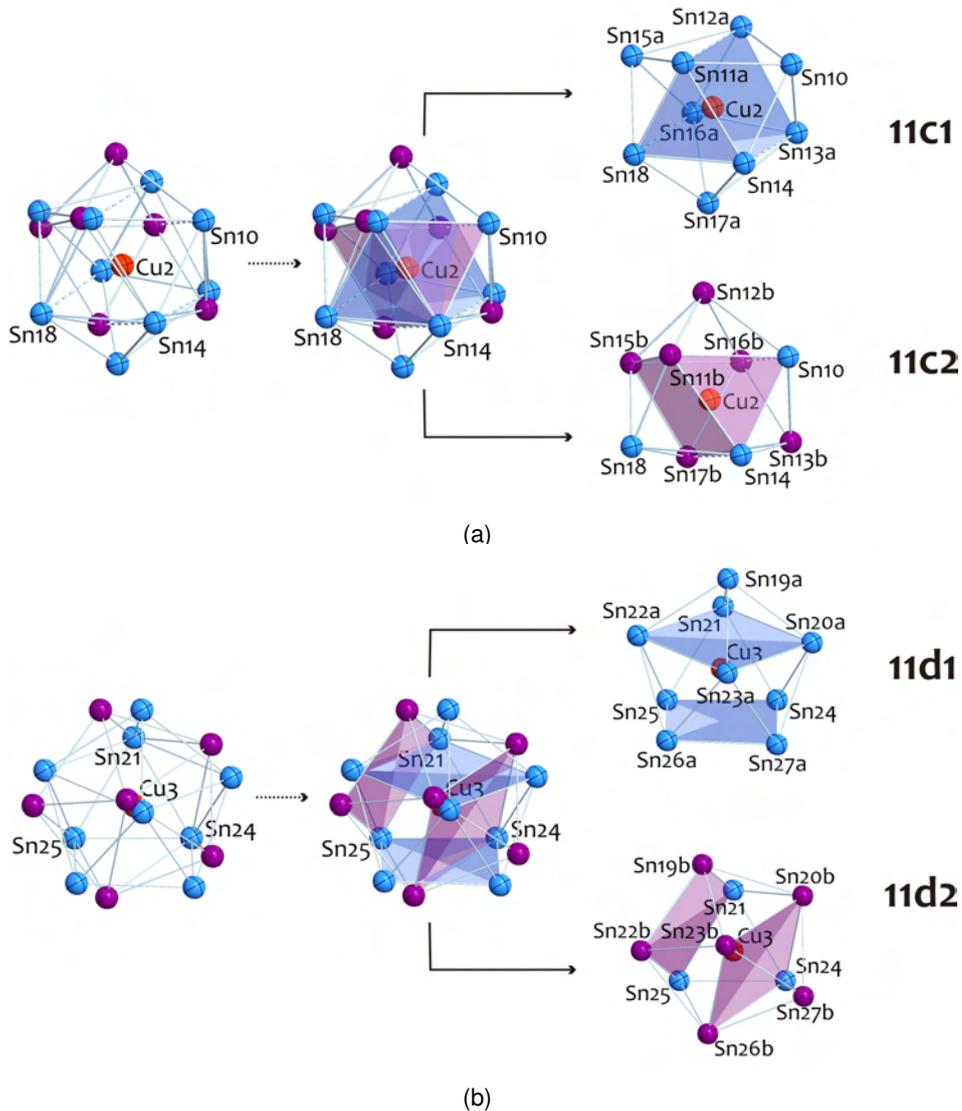
In **11a** und **11b** bilden neun Zinnatome ein wenig verzerrtes einfach überkapptes quadratisches Antiprisma, dessen Zentrum durch ein Kupferatom besetzt ist (Abbildung 4.37 und Tabelle 4.19). Die Verhältnisse der Diagonalen der offenen Vierecksfläche liegen für beide Cluster nahe bei eins (**11a**: 1.004, **11b**: 1.037); die Diederwinkel betragen 179.04(3)° über Sn7–Sn9 in **11a** bzw. 175.99(3)° über Sn34–Sn36 in **11b**. Für beide Sn<sub>9</sub>-Käfige kommt die Grundfläche einer quadratisch planaren Form sehr nahe, obwohl im Cluster **11b** die Abweichungen etwas größer sind. Die durchschnittliche Sn–Sn-Bindungslänge beträgt in **11a** und in **11b** 3.117(1) Å und liegt im für delokalisierte Clustergerüstbindung typischen Bereich.<sup>[13, 48, 50, 53, 107]</sup> Gegenüber dem leeren C<sub>4v</sub>-symmetrischen [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Cluster der binären intermetallischen Verbindung K<sub>4</sub>Sn<sub>9</sub><sup>[40]</sup> sind die Sn–Sn-Bindungen zum Kappenatom E<sub>A</sub> (*a*), entlang der Kanten der offenen Quadratfläche (*c*) und zwischen den beiden Quadratflächen (*d*) um durchschnittlich 1.0 % verlängert. Dagegen bewirkt die Zentrierung der Cluster eine enorme Erweiterung der Sn–Sn-Abstände entlang der überkappten Flächen Sn2 bis Sn5 und Sn29 bis Sn32 um 6.2 % bzw. 6.3 %, obwohl bereits im ungefüllten [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Käfig mit C<sub>4v</sub>-Symmetrie die



**Abbildung 4.37.** Die geordneten Cluster der Verbindung  $[K([18]Krone-6)]_3[Cu@Sn_9](en)_2$ . Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. a) Cluster **11a**, b) Cluster **11b**.

**Tabelle 4.19.** Strukturparameter der Cluster **a** und **b** der Verbindung  $[K([18]Krone-6)]_3[Cu@Sn_9](en)_2$  (**11**);  $E^A$  = Kappenatom,  $E^B$  = Atom der überkappten und  $E^C$  der offenen Quadratfläche, sonstige Abkürzungen wie in Abbildung 2.2(b), Kapitel 2.2.1.

	$[Cu@Sn_9]^{3-}$ (11a)	$[Cu@Sn_9]^{3-}$ (11b)
$\varnothing a$ /[Å]	3.011(1)	3.009(1)
$\varnothing b$ /[Å]	3.418(1)	3.422(1)
$\varnothing c$ /[Å]	3.061(1)	3.049(1)
$\varnothing d$ /[Å]	3.047(1)	3.053(1)
$h/h_1$	1 (abs: 3.376(1) Å) 1.04 1.28	1 (abs: 3.460(1) Å) 1.02 1.22
$d_1/d_2$	1.427 1.360 1.004	1.387 1.346 1.037
Diederwinkel	146.00(2)	147.56(2)
$\alpha$ /[°]	148.70(3) 179.04(3)	150.02(3) 175.99(3)
$d(Cu-E^A)$ /[Å]	2.758(1)	2.745(1)
$\varnothing d(Cu-E^B)$ /[Å]	2.601(1)	2.603(1)
$\varnothing d(Cu-E^C)$ /[Å]	2.644(1)	2.643(1)



**Abbildung 4.38.** Die fehlgeordneten Cluster der Verbindung  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9]-(\text{en})_2$  als Kugel-Stab-Modell. a) Cluster **11c**, b) Cluster **11d**.

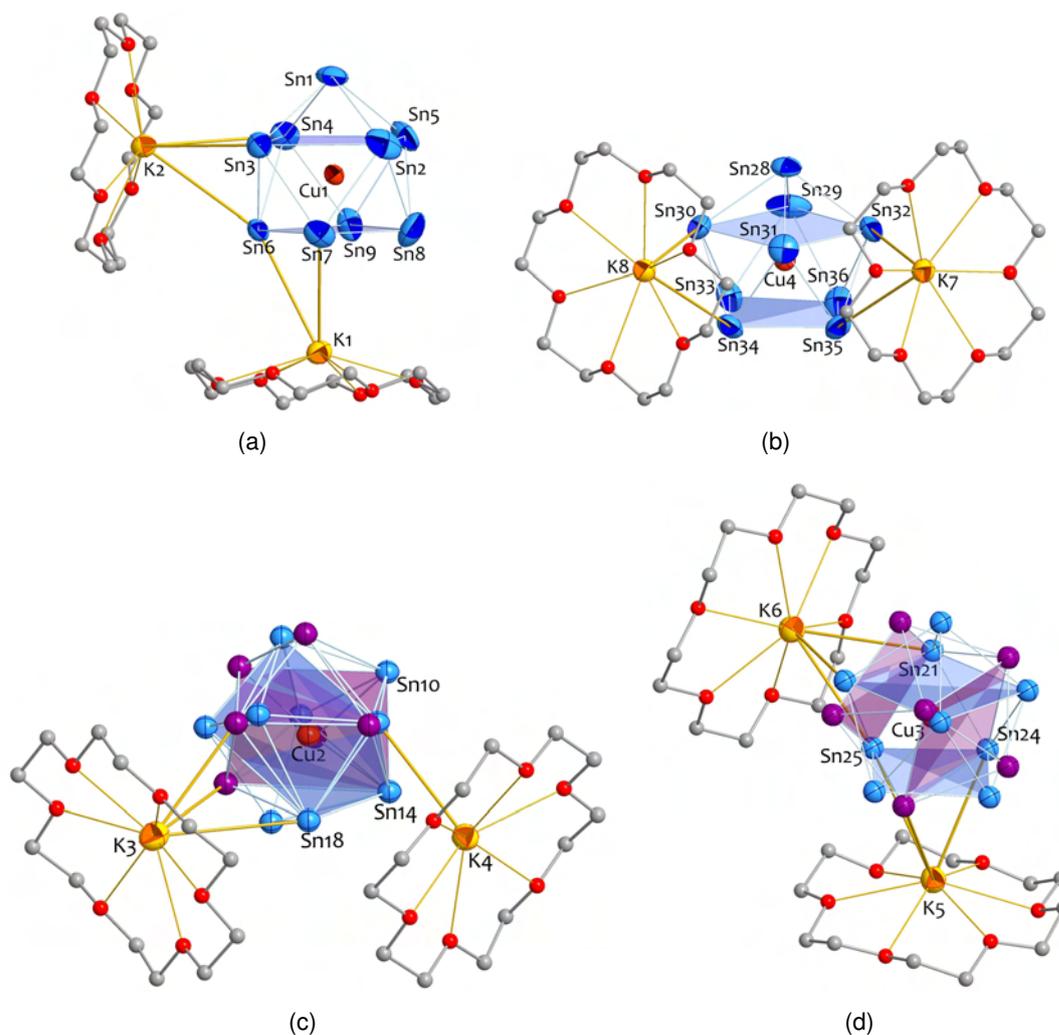
längsten Tetrelatomkontakte zwischen den entsprechenden fünfbindigen Atomen auftreten. Der gleiche Effekt wird beim Cluster **9a** beobachtet (Dehnung der äquivalenten Bindungen um 5.9 %) und wird wie dort zurückgeführt auf den Raumbedarf des Kupferatoms und die Tendenz des Anions  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  zur Ausbildung möglichst gleichförmiger Cu–Sn-Abstände. Der längste Cu–Sn-Kontakt besteht in den Clustern **11a** und **11b** zu den Kappenatomen Sn1 und Sn28, am dichtesten liegen die Kupferatome jeweils an den Atomen der überkappten Quadratflächen. Die Cu–Sn-Abstände variieren über einen Bereich von 0.174 Å in **11a** und von 0.153(1) Å in **11b**.

Die Anionen **11c** und **11d** sind in der Kristallstruktur fehlgeordnet. Die Beugungsbilder

der Röntgeneinkristalldiffraktion liefern für **11** keine Hinweise auf eine Überstruktur. Im Gegensatz dazu werden für die Verbindung **12** starke Überstrukturreflexe gemessen. Durch Einführung von Splitpositionen für jeweils sechs der neun Zinnatome der beiden Clustergerüste lässt sich ein Strukturmodell entwickeln, in dem jedes Anion **11c** und **11d** durch die Überlagerung zweier  $Sn_9$ -Käfige beschrieben wird. Die fehlgeordneten Atompositionen werden jeweils als Gruppe mit gemeinsamem Besetzungsfaktor verfeinert, wodurch sich Besetzungsverhältnisse für die Clusterorientierungen **11c1/c2** und **11d1/d2** von 0.690(1)/0.310(1) bzw. 0.630(2)/0.370(2) ergeben. Die gefundenen Clustergerüste für die verschiedenen Orientierungen sind stark verzerrt und lassen sich weder der  $D_{3h}$ -symmetrischen *closo*-Form noch der  $C_{4v}$ -symmetrischen *nido*-Form eindeutig zuordnen. Die gezeigten Polyeder für **11c1** und **11c2** sowie **11d1** und **11d2** in Abbildung 4.38 sollen als Hilfsmittel zur Strukturerrfassung dienen und basieren auf einer wenig präzisen Abschätzung der strukturellen Parameter der einzelnen Spezies. **11c** lässt sich demzufolge grob durch die Überlagerung zweier dreifach überkappter, trigonaler Prismen **11c1** und **11c2** beschreiben. Eine einfache Symmetrieoperation, die beide  $Sn_9$ -Käfige ineinander überführt, ist nicht gradlinig erkennbar; erst durch zweifache Spiegelung lassen sie sich zur Deckung bringen. Die Cluster **11d1** und **11d2** entsprechen eher zwei einfach überkappten quadratischen Antiprismen, die sich in etwa wie in **8b** bis **10b** (Kapitel 4.4.3) durch Rotation um eine  $C_3$ -Achse aufeinander abbilden lassen. Dabei ist in **11d** neben den fünf Zinnatomen entlang des gewellten Fünfrings zusätzlich das Atom, das für **8b** bis **10b** auf der dreizähligen Achse liegt ( $E3$ ;  $E = Sn, Pb$ ), in zwei separate Positionen aufgeteilt ( $Sn_{23a}$  und  $Sn_{23b}$ ), was die Dreizähligkeit der Fehlordnung durchbricht.

Die Sn–Sn-Abstände in **11c1** und **11c2** liegen zwischen 2.895(4) Å ( $Sn_{12a}$ – $Sn_{15a}$ ) und 3.315(7) Å ( $Sn_{11b}$ – $Sn_{14}$ ), wenn die längsten Kontakte entlang der Prismahöhen ( $\varnothing h = 3.741(5)$  Å) nicht berücksichtigt werden. In **11d1** und **11d2** werden Sn–Sn-Abstände von 2.873(3) Å ( $Sn_{19b}$ – $Sn_{21}$ ) bis 3.525(2) Å ( $Sn_{20a}$ – $Sn_{21}$ ) gefunden, sowie ein weiterer Kontakt zwischen  $Sn_{26b}$  und  $Sn_{24}$ , der mit 3.709(3) Å deutlich von diesem Bereich abweicht und besser vergleichbar ist mit den verlängerten Prismahöhen in den  $D_{3h}$ -symmetrischen Clustern **5a** bis **7a**. Die Cu–Sn-Abstände betragen durchschnittlich 2.630(3) Å für **11c** und 2.633(3) Å für **11d**.

Die Kaliumionen sind durch Kronenethermoleküle koordinativ nicht vollständig gesättigt. Jeder der  $Sn_9$ -Käfige **11a** bis **11d** steht mit zwei  $[K([18]Krone-6)]$ -Einheiten in Kontakt. In

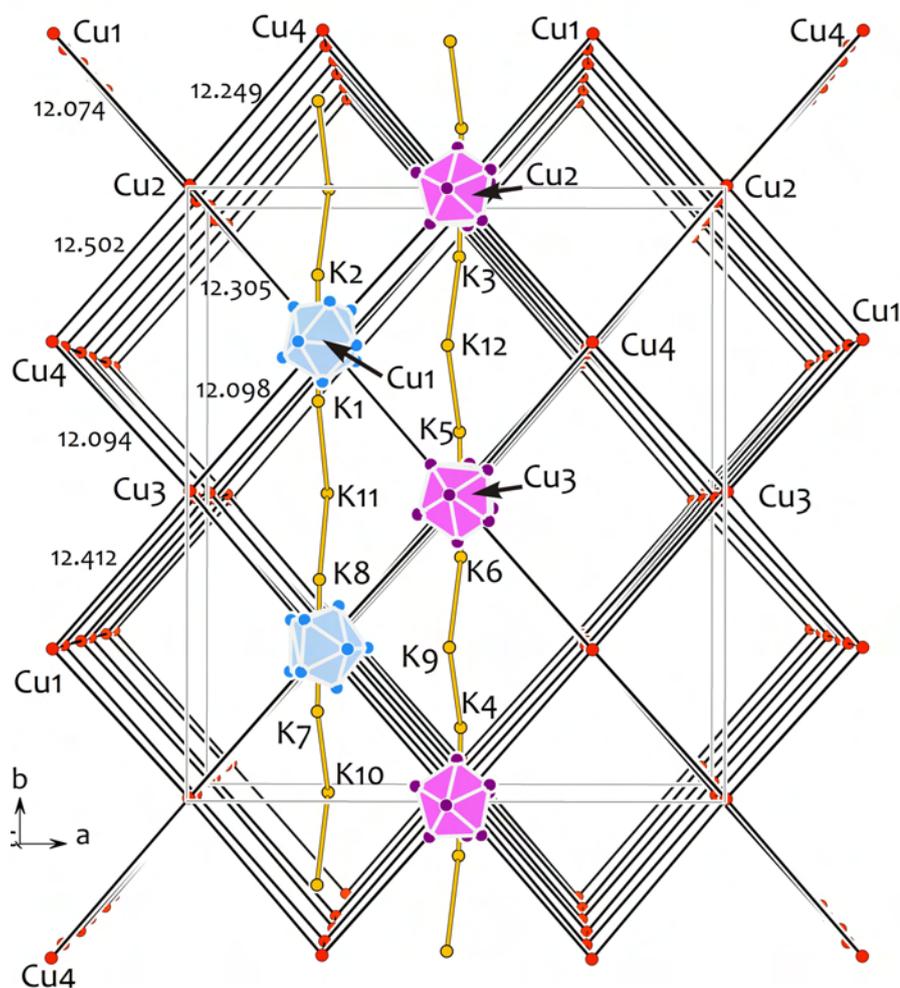


**Abbildung 4.39.** Kontakte der Kaliumatome zu den  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$ -Clustern in der Verbindung  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{en})_2]$ . Die Kaliumatome sind mit anisotropen Auslenkungsparametern von 70 % gezeigt, alle anderen Atome als starre Kugeln. a) Cluster **11a** mit K1 und K2, b) Cluster **11b** mit K7 und K8, c) Cluster **11c** mit K3 und K4, Zinn- und Kupferatome als starre Kugeln, d) Cluster **11d** mit K5 und K6.

**11a** werden eine Dreiecksfläche der Clustertaille ( $\triangle \text{Sn3-Sn4-Sn6}$ ) durch K2 und eine Kante der offenen Quadrattfläche ( $\text{Sn6-Sn7}$ ) durch K1 überkappt. Über der Dreiecksfläche ergeben sich K-Sn-Kontakte im Bereich von  $3.936(2) \text{ \AA}$  ( $\text{K2-Sn3}$ ) bis  $4.031(2) \text{ \AA}$  ( $\text{K2-Sn4}$ ). K1 befindet sich im Abstand von  $3.837(2) \text{ \AA}$  ( $\text{K1-Sn6}$ ) und  $3.859(2) \text{ \AA}$  ( $\text{K1-Sn7}$ ) zu seinen benachbarten Zinnatomen. Die Kaliumatome sind wegen der elektrostatischen Anziehung durch das Anion aus der Ebene der Sauerstoffatome des [18]Krone-6-Liganden um  $0.885(3) \text{ \AA}$  (K1) und  $0.834(2) \text{ \AA}$  (K2) herausgerückt. Im Cluster **11b** koordinieren die beiden Kaliumatome K7 und K8 an die Kanten  $\text{Sn32-Sn35}$  bzw.  $\text{Sn30-Sn34}$ , die die beiden Grundflächen des quadratischen Antiprismas verbinden. Die K-

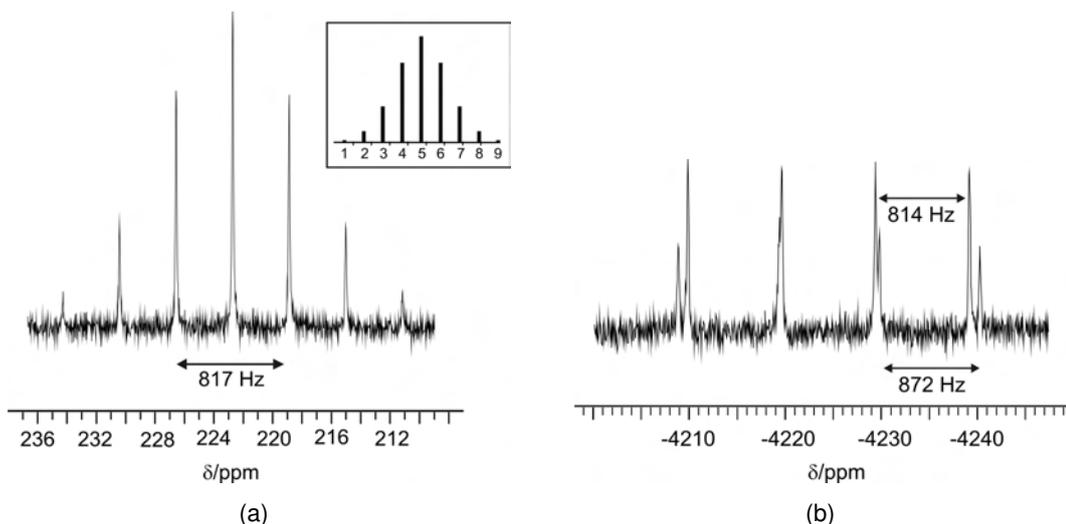
Sn-Abstände liegen für K7 bei 3.851(2) Å (Sn35) und 3.927(2) Å (Sn32) und für K8 bei 3.966(2) Å (Sn34) und 3.984(2) Å (Sn30). Zudem besteht für beide Kaliumatome K7 und K8 jeweils ein etwas längerer Kontakt zu Sn31 von 4.146(2) Å bzw. 4.147(2) Å. K7 ist durch die Wechselwirkung mit **11b** um 0.787(2) Å und K8 um 0.833(2) Å aus der Ebene der umliegenden O-Atome der Kronenether verschoben. Der Cluster **11c** ist benachbart zu K3 und K4 mit K–Sn-Abständen von mindestens 3.995(2) Å (K3–Sn18) bzw. 3.729(2) Å (K4–Sn11a); alle anderen K–Sn-Distanzen liegen für K3 und K4 bei mehr als 4 Å. K3 und K4 sind von den Zentren ihrer umgebenden Kronenether um 0.885(2) Å bzw. 0.797 Å entfernt. Die minimalen Abstände von K5 und K6 zum Anion **11d** betragen 3.818(2) Å (K5–Sn24) bzw. 3.870(2) Å (K6–Sn21). Sie sind aus der Ebene der koordinierenden Sauerstoffatome des [18]Krone-6-Liganden um 0.840(2) Å bzw. 0.807(2) Å in die Richtung des Zinncluster verschoben.

In der Kristallpackung ordnen sich die Anionen **11a** bis **11d** in einem dreidimensionalen Netzwerk an. Benachbarte Kupferatome schließen in allen Richtungen Distanzen von 12.074(1) Å (Cu1–Cu2) bis 12.502(1) Å (Cu2–Cu4) ein (Abbildung 4.40) und bilden ein verzerrt kubisch-primitives Gitter ( $\alpha$ -Polonium Strukturtyp). Die symmetrieunabhängigen Kupferatome Cu1 bis Cu4 sind in separaten linearen Strängen entlang [001] angeordnet. Die Stränge der geordneten Cluster **11a** und **11a** (Cu1 bzw. Cu4) bilden gemeinsame planare Schichten parallel zu (101), in denen sie abwechselnd nebeneinander liegen. Die Schichten der ungeordneten Cluster **11c** und **11d** (Cu2 bzw. Cu3) enthalten stets ausschließlich ein symmetrieunabhängiges Anion und befinden sich zwischen denen der geordneten Cluster. Es ergibt sich die Schichtfolge *ABCD* entlang der *y*-Achse. Senkrecht zur Stapelrichtung verlaufen Ketten von [K([18]Krone-6)]-Einheiten, die durch intermolekulare Wechselwirkungen der koordinierenden Ethylendiamin- und Kronenethermoleküle oder durch die Polyanionen miteinander verbunden sind. Die Abstände zwischen den Kaliumatomen K1/K2, K3/K4, K5/K6 und K7/K8, die jeweils an den selben Cluster koordinieren, betragen zwischen 7.567(2) Å (K1–K2) und 7.885(2) Å (K7–K8); sie bilden zu den Kaliumatomen der freien [K<sup>+</sup>([18]Krone-6)]-Ionen (K9, K10, K11 und K12) Kontakte im Bereich von 6.623(2) Å (K4–K9) bis 7.208(2) Å (K1–K11) aus. Es entstehen trimere Kaliumeinheiten, die durch die K–Sn-Kontakte entweder ausschließlich die geordneten Cluster **11a** und **11b** oder aber die ungeordneten Cluster **11c** und **11d** miteinander verbrücken.



**Abbildung 4.40.** Kristallpackung der Verbindung  $[K([18]Krone-6)]_3[Cu@Sn_9](en)_2$  (**11**) mit Blick in Richtung der  $z$ -Achse. Verbindungslinien zwischen Kalium- und Kupferatomen stellen keine Bindungen dar, sondern sollen die Struktur erfassen erleichtern. Kryptand- und Lösemittelmoleküle sowie die meisten Zinnatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt. Blaue Polyeder stehen für die geordneten  $Sn_9$ -Käfige, violette für die ungeordneten.

**NMR-Untersuchungen.** Kristalle der Verbindungen **11** und **12** werden im Handschuhkasten unter dem Lichtmikroskop ausgelesen und in Ethylendiamin aufgenommen, um  $^{119}Sn$ -,  $^{207}Pb$ - und  $^{63}Cu$ -NMR-Spektren zu messen. Die Zinnverbindung ist nur bis zu relativ geringen Sättigungskonzentrationen löslich; von der Bleiverbindung wird eine konzentrierte Lösung erhalten. Aus diesem Grund werden für **11** schwache NMR-Signale vor einem intensiven Rauschen detektiert. Die Multiplettaufspaltungen sind für den kupferzentrierten Zinncluster nur wenig strukturiert erkennbar, was analog für die Ethylendiaminlösung der Verbindung **9** gefunden wird. Für **12** werden NMR-Spektren mit hoher Auflösung erhalten (Abbildung 4.41), jedoch mit einem stärkeren Hintergrundsignal als es für die in  $N,N$ -Dimethylformamid gelösten Kristalle der Verbindung **6** gemessen wird.



**Abbildung 4.41.** NMR-Spektren der Verbindung  $[K([18]\text{Krone-6})_3[\text{Cu@Pb}_9](\text{en})_2]$  (**12**) aufgenommen bei Raumtemperatur in Ethylendiamin. a)  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektrum gemessen gegen  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\delta = 0$  ppm; externer Standard), b)  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum gemessen gegen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta = -2961.2$  ppm; externer Standard).

Die Anionen beider Verbindungen **11** und **12** erzeugen im  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß jeweils eine Resonanz. Die chemische Verschiebung des Signals liegt für  $[\text{Cu@Sn}_9]^{3-}$  bei  $-328$  ppm und für  $[\text{Cu@Pb}_9]^{3-}$  bei  $+227$  ppm. Beide sind typisch für Cu(I)-Verbindungen, und wie für die Verbindungen **5** und **6** sowie **9** und **10** ist das Kupferatom im  $\text{Pb}_9$ -Cluster deutlich stärker entschirmt als im  $\text{Sn}_9$ -Käfig. In Kapitel 4.4.1 wird erklärt, dass die Valenzelektronen des endohedralen d-Elements durch kovalente Wechselwirkungen mit den umliegenden Tetrelatomen  $E$  für  $E = \text{Pb}$  – wegen der diffuseren Bleiatomorbitale – stärker delokalisiert sind als für  $E = \text{Sn}$ . Daraus folgen ein nephelauxetischer Effekt und eine geringere Abschirmung des Kupfertoms im  $\text{Pb}_9$ -Käfig, was zur beobachteten Tieffeldverschiebung führt. Die  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Signale sind durch die Kopplung mit den benachbarten NMR-aktiven Zinn- bzw. Bleikernen in Multipletts aufgespalten. Von den für **5** deutlich aufgelösten sieben Signallinien sind für **11** nur drei gut zu erkennen, alle anderen verschwinden in einem breiten Signalberg. Die Kopplungskonstante  $^1J(^{63}\text{Cu} - ^{119/117}\text{Sn})$  lässt sich aus der Aufspaltung der äußeren Linien zu 271 Hz abschätzen. Der Vergleich der Peakintensitäten mit den erwarteten Werten und die Diskussion der Halbwertsbreiten sind wegen der geringen Qualität des Signals nicht hilfreich. Für den  $[\text{Cu@Pb}_9]^{3-}$ -Cluster der Verbindung **12** wird eine  $^{63}\text{Cu}$ -Resonanz mit sieben Linien detektiert, deren Intensitätsverhältnisse gut mit den erwarteten Werten für die Isotopomere  $[\text{Cu@Pb}_{9-n}^{207}\text{Pb}_n]^{3-}$  und der natürlichen Häufigkeit des NMR-aktiven

Pb-Kern von 22.6 % übereinstimmen (Abbildung 4.41(a)). Die Aufspaltung aufgrund der Kopplung der <sup>63</sup>Cu-Kerne zu den <sup>207</sup>Pb-Kernen beträgt 817 Hz. Beide Kopplungskonstanten stehen im Einklang mit denen, die für die Verbindungen **5** und **6** sowie **9** und **10** ermittelt werden. Die hochsymmetrische Umgebung am zentralen Kupferatom im in Lösung sphärischen Pb<sub>9</sub>-Käfig führt für diesen Cluster in Ethylendiamin zu einer Halbwertsbreite der <sup>63</sup>Cu-NMR-Linien von etwa 13 Hz.

Im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum erzeugt die Ethylendiaminlösung der Verbindung **11** eine Resonanz bei –1457 ppm. Sie ist im Vergleich zu der des leeren [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Clusters um 248 ppm zu höherem Feld verschoben und fällt mit dem Signal des [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>-Clusters der Verbindung **9** in Ethylendiamin zusammen. Eine ähnliche Verschiebung wird berichtet für die acht äquivalenten Zinnatome des alkylierten Clusters [Sn<sub>9</sub>-<sup>i</sup>Pr]<sup>3-</sup> (δ = –1413 ppm), während alle anderen literaturbekannten <sup>119</sup>Sn-NMR-Untersuchungen an Zinn-ZINTL-Clustern zur Detektion von Resonanzen bei tieferen Feldern führen (Kapitel 2.6). Von der Festkörperstruktur ausgehend sollten entsprechend der drei verschiedenen Zinnatompositionen im *nido*-Cluster drei <sup>119</sup>Sn-NMR-Signale detektiert werden. Die Signale fallen im NMR-Spektrum der Lösung entweder zusammen, oder die Zinnatome unterliegen einem intramolekularen Austausch, was wegen des flexiblen Clustergerüsts wahrscheinlicher ist. Durch die Kopplung zu den Quadrupolkernen <sup>63</sup>Cu und <sup>65</sup>Cu ist das Signal in ein Quartett aufgespaltet (<sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>63/65</sup>Cu) = 277 Hz). Wegen der Wechselwirkung der resonanten <sup>119</sup>Sn-Atome mit zwei verschiedenen NMR-aktiven Kupferisotopen wären zwei unterschiedlich stark ausgedehnte, überlagerte Quartetts zu erwarten, was – wie die Kopplung zwischen <sup>119</sup>Sn und <sup>117</sup>Sn – vom Rauschen verdeckt ist.

Verbindung **11** zeigt gelöst in Ethylendiamin ebenfalls eine Resonanz im <sup>207</sup>Pb-NMR-Spektrum mit der chemischen Verschiebung δ = –4224 ppm, was für die Äquivalenz der Pb-Gerüstatome auf der NMR-Zeitskala spricht (Abbildung 4.41(b)). Im Vergleich zum ungefüllten [Pb<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Cluster (δ = –4098) ist das Signal zu geringfügig höherem Feld verschoben, und die Hochfeldverschiebung fällt stärker aus als für die Lösung der Verbindung **6** in N,N-Dimethylformamid. Für andere Blei-ZINTL-Cluster in Lösung werden in der Literatur ausschließlich Verschiebungen berichtet, die gegenüber [Pb<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> bei tieferem Feld auftreten (Kapitel 2.6). Das <sup>207</sup>Pb-NMR-Signal ist durch die Kopplung zu den Zentralatomen <sup>63</sup>Cu oder <sup>65</sup>Cu in zweimal vier Linien aufgespaltet (<sup>1</sup>J(<sup>207</sup>Pb–<sup>63</sup>Cu) = 814 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>207</sup>Pb–<sup>65</sup>Cu) = 872 Hz). Die gemessenen Kopplungskonstanten passen gut zu denen, die für Verbindung **6** in N,N-Dimethylformamid ermittelt werden, und ihr Quo-

tient (0.933) entspricht in sehr guter Näherung dem der gyromagnetischen Verhältnisse der Kupferkerne ( $\gamma(^{63}\text{Cu})/\gamma(^{65}\text{Cu}) = 0.934$ ). Die Intensitäten der beiden Signalgruppen ( $I(^{207}\text{Pb}-^{63}\text{Cu})/I(^{207}\text{Pb}-^{65}\text{Cu}) \approx 2/1$ ) geben in etwa die natürliche Häufigkeit der Cu-Isotope ( $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu} = 0.44$ ) wieder.

#### 4.4.5 $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@{\text{Sn}}_9](\text{NH}_3)_7$

**Synthese und Charakterisierung.** In flüssigem Ammoniak entsteht bei der Reaktion von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  mit einer äquimolaren Menge an Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid in Anwesenheit von [2.2.2]crypt die Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@{\text{Sn}}_9](\text{NH}_3)_7$  (**13**), die nach etwa vier Wochen in Form von roten Kristallen isoliert werden kann.



Die Strukturbestimmung erfolgt durch Röntgenbeugung am Einkristall, weitere Maßnahmen zur Charakterisierung werden aufgrund der hohen Thermolabilität der Verbindung nicht ergriffen.

**Kristallstrukturbeschreibung.** Die Ammoniakverbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@{\text{Sn}}_9](\text{NH}_3)_7$  (**13**) kristallisiert mit Raumgruppentyp *Pccn* im orthorhombischen Kristallsystem. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten; die asymmetrische Einheit umfasst einen Cluster  $[\text{Cu}@{\text{Sn}}_9]^{3-}$  (**13a**), vier von [2.2.2]crypt komplexierte Kaliumatome und neun Ammoniakmoleküle, wobei die Besetzungsgrade der für vier Stickstoffpositionen zur Halbbesetzung verfeinern und im abschließenden Verfeinerungszyklus auf 0.5 festgelegt werden. Für einige Ammoniakmoleküle werden kurze N–K-Abstände von weniger als 4 Å gefunden, so dass von einer koordinativen Wechselwirkung zu den benachbarten Kationen auszugehen ist. Zwischen den anderen  $\text{NH}_3$ -Molekülen bestehen zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen. Das Kaliumatom K3 besetzt die spezielle Lage 4c. K4 liegt neben 4d und ist über eine Gleitspiegelebene fehlgeordnet (Abbildung 4.43). Allen Atomen der  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Einheit um K4 wird daraufhin ein Besetzungsfaktor von 0.5 zugewiesen, und sie werden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Aufgrund der Fehlordnung werden einige symmetrieeerzeugte C-, N- und O-Atome des Kryptandmoleküls dicht an K4 oder dicht nebeneinander abgebildet, was zu einem verzerrten Strukturmodell führt und die Einführung von *rigid bond restraints* notwendig macht.

**Tabelle 4.20.** Einkristallstrukturdaten der Verbindung [K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu@Sn<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>.

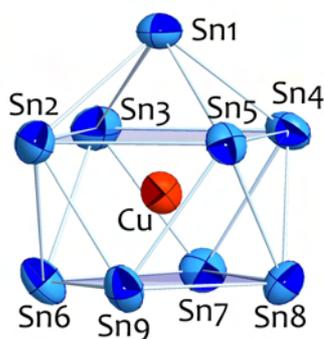
Name	[K([2.2.2]crypt)] <sub>3</sub> [Cu@Sn <sub>9</sub> ](NH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>54</sub> H <sub>129</sub> CuK <sub>3</sub> N <sub>13</sub> O <sub>18</sub> Sn <sub>9</sub>
Formelmasse /[g]·mol <sup>-1</sup>	2497.75
Messtemperatur /[K]	120(2)
Kristallgröße /[mm <sup>3</sup> ]	0.40 × 0.30 × 0.15
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pccn</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 24.7141(4) Å <i>b</i> = 48.325(1) Å <i>c</i> = 16.0710(3) Å
Volumen /[Å <sup>3</sup> ], <i>Z</i>	19193.6(6), 8
berechnete Dichte /[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.729
Absorptionskoeffizient /[mm <sup>-1</sup> ]	2.703
F(000)	9792
θ-Bereich /[°]	2.78 bis 25.62
<i>hkl</i> -Bereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 29, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 27, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gemessene Reflexe	225851
unabhängige Reflexe	17117 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.068]
Datenvollständigkeit /[%]	94.5
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	17117 / 27 / 888
Goodness-of-fit gegen <i>F</i> <sup>2</sup>	1.019
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.059, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.156
R-Werte für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.103, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.181
Max./min. Restelektronendichte /[e·Å <sup>-3</sup> ]	3.268 (0.98 Å neben Sn2) -1.264 (0.84 Å neben Cu1)

Der anionische Cluster [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (**13a**, Abbildung 4.42) nimmt in dieser Verbindung die Form eines wenig verzerrten, einfach überkappten, quadratischen Antiprismas ein, ist nahezu ideal *C*<sub>4v</sub>-symmetrisch und wechselwirkt nicht mit den Kaliumkationen. Die geringe Abweichung des Clusters **13a** von der Geometrie des idealisierten *nido*-Käfigs dokumentiert sich in einer beinahe planaren und quadratischen Clustergrundfläche mit einem Diederwinkel von 177.87° über der Verbindungslinie zwischen Sn7 und Sn9 und einem Diagonalenverhältnis von 1.02. Weitere Strukturparameter sind der Tabelle 4.21 zu entnehmen.

Die Längen der Bindungen zum Kappenatom, entlang der Kanten der Grundfläche und zwischen den parallelen Quadratflächen liegen im für delokalisierte Zinnclustergerüstbindungen erwarteten Bereich.<sup>[40,48,52,53]</sup> Die Abstände zwischen den Zinnatomen der überkappten Quadratfläche sind mit durchschnittlich 3.401 Å wie in den Anionen der Ver-

**Tabelle 4.21.** Strukturparameter des Clusters  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  in der Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{-crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{NH}_3)_7$  (**13**);  $E^A$  = Kappenatom,  $E^B$  = Atom der überkappten und  $E^C$  der offenen Quadratfläche, sonstige Abkürzungen wie in Abbildung 2.2(b), Kapitel 2.2.1.

$[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$ (13a)	
$\varnothing a$ /[Å]	3.009(1)
$\varnothing b$ /[Å]	3.401(1)
$\varnothing c$ /[Å]	3.044(1)
$\varnothing d$ /[Å]	3.039(1)
$h/h_1$	1 (abs: 3.5391(6) Å), 1.00, 1.26
$d_1/d_2$	1.39, 1.41, 1.02
Diederwinkel $\alpha$ /[°]	148.40(3), 148.38(4), 177.87(4)
$d(\text{Cu}-E^A)$ /[Å]	2.776(1)
$\varnothing d(\text{Cu}-E^B)$ /[Å]	2.592(1)
$\varnothing d(\text{Cu}-E^C)$ /[Å]	2.637(1)

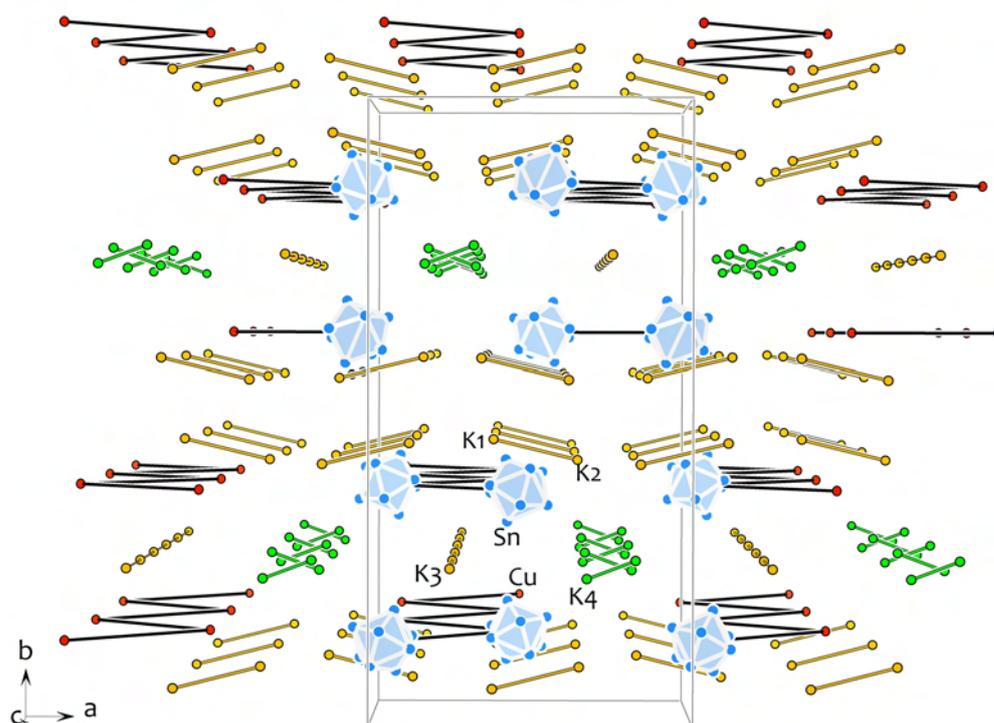


**Abbildung 4.42.** Cluster **13a** aus der Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{-crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{NH}_3)_7$ . Atome sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

bindungen **8** bis **11** durch das zentrale Kupferatom stark vergrößert, was einer Zunahme von 5.7 % im Vergleich zum leeren  $\text{Sn}_9$ -Käfig mit analoger Gerüststruktur entspricht.

Das zentrale Kupferatom befindet sich 0.112(1) Å neben dem geometrischen Schwerpunkt der Zinnatome. Der mit 2.776(1) Å längste Cu–Sn-Abstand besteht zum Kappenatom Sn1. Die Distanzen zu den Zinnatomen der überdachten Fläche Sn2 bis Sn5 sind mit 2.587(1) Å (Sn2) bis 2.602 Å (Sn3) signifikant kürzer, die Kontakte zu Sn6 bis Sn9 liegen zwischen 2.618(1) Å (Sn6) und 2.647(1) Å (Sn9).

Abbildung 4.43 zeigt die Packung der Verbindung **13** im Kristall mit Blick in Richtung [001]. Alle Kaliumatome sind von [2.2.2]crypt-Molekülen vollständig umhüllt, es treten keine Kontakte zu den Anionen auf. Mit einem Cu–Cu-Abstand von 13.149(2) Å bilden die Anionen parallele Zick-Zack-Ketten in Richtung der  $z$ -Achse. Alle Kupferatome



**Abbildung 4.43.** Kristallpackung der Verbindung  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{NH}_3)_7$  (**13**). Verbindungslinien zwischen den Kaliumatomen und zwischen den Kupferatomen dienen einer vereinfachten Strukturerofassung und sind nicht als Bindungen zu verstehen. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, werden nur einige Zinncluster als Polyeder und keine leichten Elemente gezeigt. Die Splitpositionen für K4 sind grün hervorgehoben.

liegen auf einer kristallographischen Gleitspiegelebene. In Richtung  $[010]$  sind die Cluster-schichten  $14.529(2) \text{ \AA}$  voneinander entfernt und in der Reihenfolge  $ABCD$  gestapelt. Die  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Einheiten isolieren die Schichten voneinander, wobei zwischen Schicht  $A$  und  $B$  sowie  $C$  und  $D$  K3 und K4 in einer Monolage auftreten, während sich zwischen  $B$  und  $C$  bzw.  $D$  und  $A$  jeweils zwei Atome K2 und K4 mit ihren Kryptanden befinden. K3 auf der WYCKOFF-Position  $4c$  und K4, das um  $4d$  fehlgeordnet ist, haben in der Kristallpackung ein größeres Platzangebot als K1 und K2. Die spezielle Lage  $4d$  hat den größten Abstand zum nächstgelegenen Zinncluster ( $7.555(1) \text{ \AA}$  zu  $\text{Sn}_3$ ; dagegen:  $d(\text{K3}-\text{Sn}_2) = 6.262(2) \text{ \AA}$ ), was als Ursache für die Fehlordnung von K4 gedeutet werden kann.

#### 4.4.6 $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{NH}_3)_8$

**Synthese und Charakterisierung.** Aus der Umsetzung der binären intermetallischen Phase  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  mit Tricyclohexylphosphankupferchlorid in flüssigem Ammoniak wird in

Anwesenheit des Kronenethers [18]Krone-6 die Verbindung  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{NH}_3)_8$  (**14**) in roten Kristallen isoliert. Sie bilden sich formal nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Kristalle sind von schwarzem, nichtkristallinen Rückstand umgeben und erlauben nach Beseitigung der anhaftenden Verunreinigungen eine Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung. Ein weitergehende Charakterisierung wird nicht vorgenommen, da die Verbindung aufgrund ihres Ammoniakgehalts ausgesprochen empfindlich gegenüber Temperaturerhöhung ist. Dadurch ist die Auswahl einzelner Kristalle zu einer homogenen Probe nicht möglich.

**Kristallstrukturbeschreibung.** Das Ammoniakat der Zusammensetzung  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{NH}_3)_8$  (**14**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit Raumgruppentyp  $P\bar{1}$  und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst den Cluster **14a** und drei  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationen, so dass dem Anion eine dreifach negative Ladung zukommt. Für die Ammoniakmoleküle werden neun Stickstoffpositionen bestimmt, von denen zwei die speziellen Lagen  $1a$  (N4A) bzw.  $1b$  (N2A) besetzen. Die Stickstoffatome N1A bis N6A sind an Kaliumkationen koordiniert, N7A bis N9A liegen als Kristallammoniak vor (Abbildung 4.45).

**Tabelle 4.22.** Einkristallstrukturdaten der Verbindung  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{NH}_3)_8$ .

Name	$[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Sn}_9](\text{NH}_3)_8$	
<b>Empirische Formel</b>	$\text{C}_{36}\text{H}_{96}\text{CuK}_3\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Sn}_9$	
Formelmasse / $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	2178.26	
Messtemperatur / $[\text{K}]$	120(2)	
Kristallgröße / $[\text{mm}^3]$	$0.30 \times 0.20 \times 0.20$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 12.6097(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 89.780(2)^\circ$
	$b = 12.9815(3) \text{ \AA}$	$\beta = 88.278(2)^\circ$
	$c = 22.9522(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 76.304(2)^\circ$
Volumen / $[\text{\AA}^3]$ , Z	3648.61(14), 2	
berechnete Dichte / $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.983	
Absorptionskoeffizient / $[\text{mm}^{-1}]$	3.538	
F(000)	2096	

weiter auf der nächsten Seite

**Tabelle 4.23.** Strukturparameter des Clusters [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (**14a**) in der Verbindung [K([18]-Krone-6)]<sub>3</sub>[Cu@Sn<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>; E<sup>A</sup> = Kappenatom, E<sup>B</sup> = Atom der überkappten und E<sup>C</sup> der offenen Quadratfläche, sonstige Abkürzungen wie in Abbildung 2.2(b), Kapitel 2.2.1.

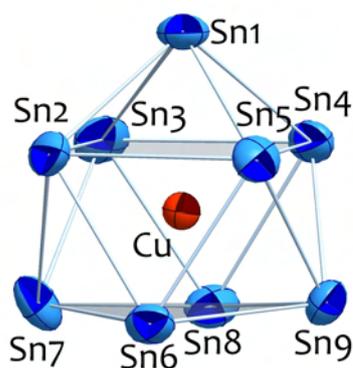
[Cu@Sn <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> ( <b>14a</b> )	
∅a/[Å]	3.0180(6)
∅b/[Å]	3.4251(6)
∅c/[Å]	3.0567(6)
∅d/[Å]	3.0464(6)
h/h <sub>1</sub>	1 (abs: 3.5391(6) Å), 1.03, 1.18
d <sub>1</sub> /d <sub>2</sub>	1.35, 1.28, 1.07
Diederwinkel α/[°]	150.44(2), 154.65(2), 170.24(2)
d(Cu–E <sup>A</sup> )/[Å]	2.7560(8)
∅d(Cu–E <sup>B</sup> )/[Å]	2.6082(8)
∅d(Cu–E <sup>C</sup> )/[Å]	2.6455(8)

Fortsetzung

θ-Bereich [°]	2.71 bis 28.28
hkl-Bereich	–16 ≤ h ≤ 16, –17 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 30
gemessene Reflexe	84471
unabhängige Reflexe	18086 [R <sub>int</sub> = 0.058]
Datenvollständigkeit [%]	99.8
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von F <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	18086 / 0 / 685
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1.016
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.041, wR <sub>2</sub> = 0.078
R-Werte für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.081, wR <sub>2</sub> = 0.083
Max./min. Restelektronendichte /[e·Å <sup>-3</sup> ]	0.99 (0.88 Å neben Sn7) –0.87 (0.37 Å neben Sn7)

Die Zinnatome des [Cu@Sn<sub>9</sub>]-Clusters **14a** bilden einen Polyeder, dessen Struktur sich weder dem einfach überkappten, quadratischen Antiprisma noch dem dreifach überkappten trigonalen Prisma eindeutig zuordnen lässt (Tabelle 4.23). In Abbildung 4.44 ist der Cluster **14a** als C<sub>4v</sub>-symmetrische *nido*-Form dargestellt.

Die offene Fläche ist entlang der kürzeren Diagonale ( $d(\text{Sn}6-\text{Sn}8) = 4.1841(5) \text{ \AA}$ ) deutlich geknickt, so dass ein von 180° abweichender Torsionswinkel in Höhe von 170.24(2)° zustande kommt. Das Diagonalenverhältnis beträgt 1.07; das Viereck Sn6-Sn7-Sn8-Sn9 hat die Form einer Raute. Die Sn–Sn-Kontakte entlang der Kanten der überkappten Fläche Sn2 bis Sn5 sind im Vergleich zu charakteristischen Sn–Sn-Clustergerüstbindungen erheblich verlängert; die beiden parallelen Abstände  $d(\text{Sn}2-\text{Sn}3)$  und  $d(\text{Sn}4-\text{Sn}5)$



**Abbildung 4.44.** Der Cluster **14a** der Verbindung  $[K([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{NH}_3)_8$  mit anisotropen Auslenkungsparameter von 70 %.

sind mit Werten von 3.5391(6) Å bzw. 3.6565(5) Å davon stärker betroffen als  $d(\text{Sn2}-\text{Sn5})$  und  $d(\text{Sn3}-\text{Sn4})$  mit 3.2458(6) Å und 3.2589(6) Å. Diese Verzerrung der überkappten Fläche in Richtung eines Rechtecks wird in den Clustern **9a**, **11a** und **11b** sowie **13a** und **13b** nicht beobachtet. Sie spiegelt den Übergang der Struktur des *nido*- $\text{Sn}_9$ -Käfigs zum  $D_{3h}$ -symmetrischen, entlang der Prismahöhen gestreckten *closo*-Cluster wieder, wie er für **5a** und **7a** gefunden wird. In **14a** ist dabei eine der drei Höhen (Sn6–Sn8) stärker verlängert als die anderen beiden, was zu einer genähert  $C_{2v}$ -symmetrischen Käfigform führt (siehe Kapitel Kapitel 2.2.1). Alle anderen Sn–Sn-Abstände in **14a** liegen im Bereich gewöhnlicher delokalierter Sn-Bindungen.<sup>[40, 48, 52, 53]</sup>

Das zentrale Kupferatom befindet sich 0.0638(7) Å neben dem geometrischen Schwerpunkt der Tetrelatome. Den größten Abstand hat es zu Kappenatom Sn1 (2.7560(8) Å). Große Distanzen ergeben sich außerdem zu den Tetrelatomen Sn7 (2.6627(9) Å) und Sn9 (2.6463 Å), die, wenn der Cluster als dreifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben wird, die verbleibenden Kappenpositionen einnehmen.

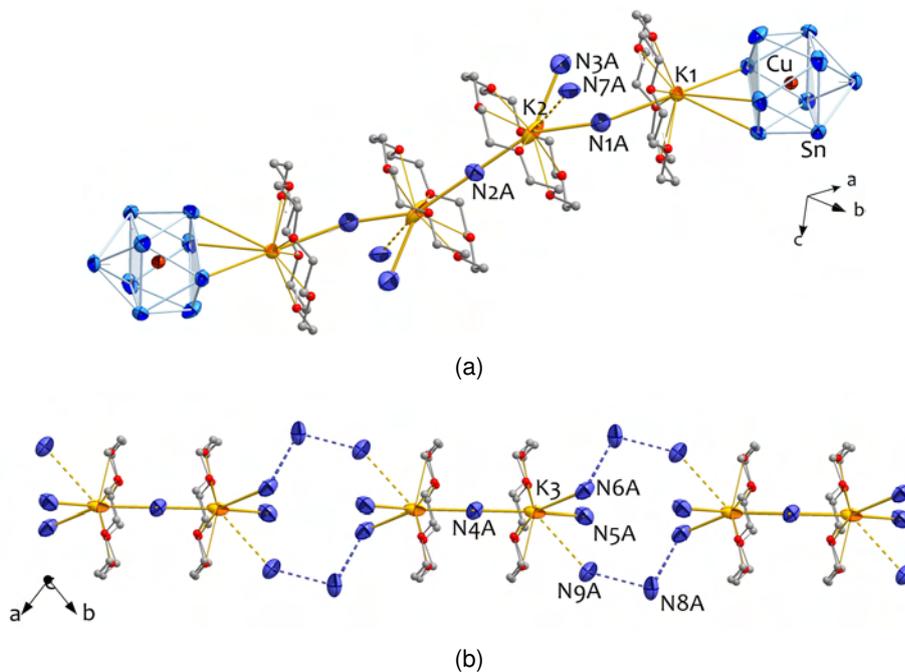
Kaliumionen werden durch [18]Krone-6-Moleküle koordinativ nicht vollständig gesättigt. Jedes  $[K([18]\text{Krone-6})]$ -Fragment wechselwirkt in der Kristallstruktur der Verbindung **14** mit weiteren Elektronendonoren (Abbildung 4.45). K1 koordiniert über einen kurzen ( $d(\text{K1}-\text{Sn6}) = 3.797(1)$  Å) und zwei längere Kontakte ( $d(\text{K1}-\text{Sn8}) = 3.972(1)$  Å,  $d(\text{K1}-\text{Sn9}) = 3.946(1)$  Å) an die offene Vierecksfläche des  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$ -Clusters und ist dadurch um 0.988(1) Å aus der Ebene der Sauerstoffatome des Kronenethers verschoben. Auf der gegenüberliegenden Seite des [18]Krone-6-Moleküls an K1 wechselwirkt ein Ammoniakmolekül (N1A) mit dem Kaliumatom und bildet eine Koordinations-

brücke zu K2. K2 bindet an drei  $NH_3$ -Moleküle (N1A, N2A, N3A). N2A besetzt ein kristallographisches Inversionszentrum und verbindet K2 mit seinem Symmetriependant, so dass isolierte Struktureinheiten wie in Abbildung 4.45(a) entstehen, die an beiden Enden durch  $Sn_9$ -Käfige begrenzt werden. Im Gegensatz zu Verbindung **11**, in der die Kationen ebenfalls durch [18]Krone-6-Moleküle komplexiert sind, steht jeder  $Sn_9$ -Käfig nur mit einem an Stelle von zwei Kaliumatomen in Kontakt. Die Koordinationssphäre von K3 ist analog zu der des Atoms K2. Es bestehen koordinative Bindungen zu N4A, N5A und N6A, von denen N4A das Inversionszentrum zwischen zwei K3-Atomen besetzt. So entstehen Fragmente der Zusammensetzung  $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]_2^{2+} - NH_3$  (Abbildung 4.45(b)). Die Ellipsoide von K2 und K3 sind senkrecht zur jeweiligen Ebene der Sauerstoffatome elongiert. Die Längen der K–N-Donorbindungen betragen zwischen 2.954(5) Å (K3–N5A) und 3.472(6) Å (K1–N1A). N7A und N9A sind vom nächstliegenden Kaliumatom 4.019(5) Å (N7A–K2) und 4.017(6) Å (N9A–K3) entfernt; es kann von schwachen Wechselwirkungen ausgegangen werden. N8A bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den Atomen N6A (3.378(8) Å) und N9A (3.248(7) Å) zweier verschiedener K3-Atome aus, wodurch die  $[K([18]Krone-6)]$ -Fragmente um K3 in einem linearen Strang mit parallel ausgerichteten Kronenethermolekülen angeordnet werden, der entlang der kristallographischen Richtung [1-10] verläuft.

Die Struktureinheiten der  $[Cu@Sn_9]$ -Polyanionen lagern sich in der (110)-Ebene wellenförmig zusammen, wodurch Schichten gebildet werden, die beidseitig an der Oberfläche von Clustern bedeckt sind. Der kürzeste Abstand zwischen zwei endohedralen Kupferatomen beträgt innerhalb dieser Schichten 12.573(1) Å und dazwischen 13.064(1) Å. Die Clusterschichten werden durch die Stränge der dimeren Fragmente der K3-Ionen voneinander isoliert (Abbildung 4.46). Der kürzeste K–K-Abstand tritt mit 5.983(2) Å zwischen den ammoniakverbrückten Atomen K3 auf ( $d(K1 - K2) = 6.378(5)$  Å,  $d(K2 - K2) = 6.095(2)$  Å).

#### 4.4.7 Vergleichende Diskussion der Verbindungen mit kupferzentrierten $Sn_9$ - und $Pb_9$ -Clusteranionen

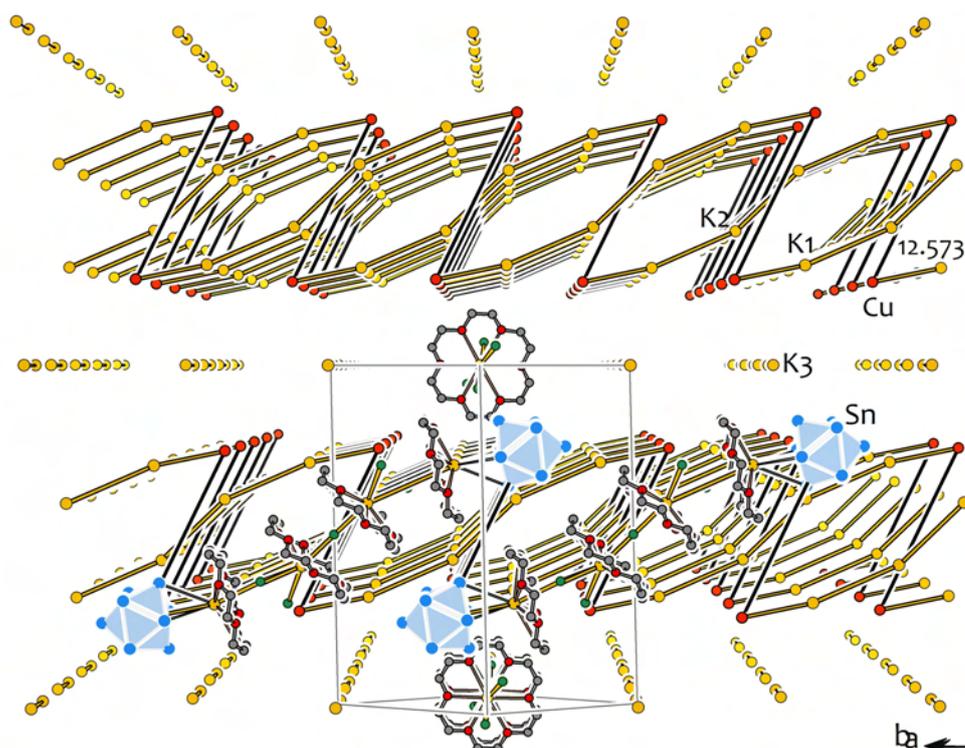
Die Gruppe der endohedral gefüllten, ligandenfreien ZINTL-Cluster umfasst inzwischen eine erstaunliche Anzahl von Beispielen, von denen zuerst das ikosaedrische Polyanion  $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$  vorgestellt wurde (Kapitel 2.5). Die sogenannten *intermetalloiden* Cluster



**Abbildung 4.45.** Die Koordination der Kaliumatome in der Verbindung  $[K([18]Krone-6)]_3-[Cu@Sn_9](NH_3)_8$  (**14**). Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. Es bilden sich Ketten aus K- und N-Atomen über koordinative Bindungen oder H-Brücken. a) K1 überkappt den Cluster **14b**. b) Dimere Struktureinheiten um K3 werden durch N8A miteinander verbrückt.

zeigen eine große strukturelle Vielfalt. Es wurden sowohl deltaedrische Käfigstrukturen mit bis zu 18 Tetrelatomen gefunden, die zwei Übergangsmetallatome umschließen als auch Cluster mit der Form eines  $D_{5h}$ -symmetrischen pentagonalen Prismas, das keine Dreiecksflächen aufweist. Die Clustergerüste der meisten endohedralen ZINTL-Anionen sind aus mindestens zehn *E*-Atomen aufgebaut. Mehrere Untersuchungen in der Gasphase führen zu der Erkenntnis, dass zum Aufbau eines stabilen heteroatomzentrierten Tetrelatomclusters zumindest zehn Gerüstatome notwendig sind.<sup>[130, 133–135]</sup> Im System Cu/Sn wurden bimetallische Proben mittels Laserverdampfung in die Gasphase überführt und anschließend thermisch behandelt.<sup>[136]</sup> Metallatomcluster, die ein Kupferatom enthalten, zeigten im Massenspektrum erst ab einer Anzahl von zehn Zinnatomen eine deutliche Intensität. Vergleichbare Studien an Cu/Pb-Substraten führten zu dem Ergebnis, dass auch in diesem System erst zehn Bleiatome einen stabilen Cluster mit einem Kupferatom bilden. Ähnliche Resultate wurden für verschiedene andere binäre *M/E*-Systeme gefunden, in denen *M* ein Übergangsmetall und *E* ein Gruppe 14-Element ist.<sup>[264]</sup>

Dennoch wurde vor einigen Jahren der zentrierte  $Ge_9$ -Cluster  $[Ni@Ge_9]^{3-}$  vorgestellt.



**Abbildung 4.46.** Kristallpackung der Verbindung  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@E_9](\text{NH}_3)_8$  (**14**). Um die Strukturfassung zu erleichtern, werden Verbindungslinien zwischen Kupfer- und Kaliumatomen gezeigt und nur einige Kryptand- und Lösemittelmoleküle sowie Zinnatome dargestellt.

Es konnten allerdings keine Kristallstrukturen bestimmt werden, in denen dieses Anion nicht mehrfach fehlgeordnet und stark verzerrt ist. Möglicherweise deuten diese strukturellen Befunde darauf hin, dass das zentrale Nickelatom zu groß ist, um einen ungestörten  $\text{Ge}_9$ -Käfig zu besetzen.

Die ZINTL-Cluster  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  und  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  sind die ersten strukturell eindeutig charakterisierten endohedralen  $E_9$ -Cluster. Sie sind die kleinsten zentrierten Zinn- bzw. Bleicluster und kristallisieren geordnet mit unterschiedlichen Kaliumkomplexen aus verschiedenen Lösemitteln. Dabei nehmen ihre Clustergerüste sehr verschiedene Formen an, was der enormen strukturellen Flexibilität der Tetrelatomkäfige entspricht. Die umfassend durchgeführten NMR-Untersuchungen belegen den paramagnetischen Charakter der Anionen  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  und beweisen, dass das zentrale Kupferatom einfach positiv geladen ist und eine vollständig gefüllte d-Schale besitzt. Die Cluster können formuliert werden als  $[\text{Cu}^+@(E_9)^{4-}]$ , womit den Tetrelatomkäfigen  $2n+2 = 22$  Gerüstelektronen zur Verfügung stehen. Nach den Regeln von WADE wird für die Clustergerüste eine *nido*-Form erwartet, welche sie in den Verbindungen **8** bis **13** in der Tat wenig verzerrt ein-

nehmen. In diesen Strukturen stimmen die Werte der meisten  $E-E$ -Bindungslängen gut mit den literaturbekannten Daten für delokalisierte Clustergerüstbindungen der Elemente Zinn und Blei überein. Die Ausnahme bilden die vier Bindungen entlang der überkappten Antiprismafläche, die in allen Verbindungen mit  $E = \text{Sn}$  um 5.7 bis 6.3 % bzw. mit  $E = \text{Pb}$  um 5.1 % verlängert sind, was auf den Platzbedarf des zentralen Kupferatoms zurückgeführt wird. Wohlgemerkt ist die relative Änderung im Bleicluster (Verbindung **10**) dank der größeren Bleiatome kleiner als in allen strukturell charakterisierten Zinnclustern. Daneben liegen die Anionen  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  in den Verbindungen **5** bis **7** als nahezu ideale,  $D_{3h}$ -symmetrische Käfige vor. In diesen dreifach überkappten trigonalen Prismen sind ebenfalls alle  $E-E$ -Kontakte typisch für Zinn- bzw. Bleiclusterstrukturen abgesehen von den Prismenhöhen, die durch das Zentralatom erheblich verlängert werden. In der Zinnverbindung **5** werden die Höhen um durchschnittlich 17 % gegenüber leeren  $\text{Sn}_9$ -Clustern mit ähnlicher Gerüstform verlängert; in der Bleiverbindung **6** nimmt dieser Wert um 15 % zu. Für beide Cluster ist fraglich, ob die drei  $E-E$ -Kontakte, die in den ungefüllten  $E_9$ -Clustern die Prismabasisflächen verbinden, zu bindenden Wechselwirkungen führen. Der Atomabstand an diesen Kanten ist größer als die doppelten Kovalenzradien der Elemente ( $\text{Sn}$ : 2.78 Å,  $\text{Pb}$ : 2.92 Å) – was aufgrund des Elektronenmangels für den Großteil der Gerüstbindungslängen in  $E_9$ -Clustern zutrifft – aber kleiner als ihre doppelten VAN DER WAALS-Radien ( $\text{Sn}$ : 4.34 Å,  $\text{Pb}$ : 4.04 Å).<sup>[1]</sup> In der Verbindung **14**, in der die  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Ionen aus flüssigem Ammoniak mit  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ -Einheiten kristallisieren, hat der Cluster eine Form, die zwischen der *nido*- und der *closo*-Struktur liegt. Die drei Höhen des am wenigsten verzerrten trigonalen Prismas des Anions haben zu einander ein Verhältnis von 1:1.03:1.18. Die offene Quadratfläche, die der Planarität am nächsten kommt, hat über der kürzeren Diagonale einen Diederwinkel von  $170.24(2)^\circ$  und ein Diagonalenverhältnis von 1.07.

Die Abweichung von der *nido*-Struktur im Cluster **14a** kann mit seiner Koordination zu jeweils einem Kaliumion in Zusammenhang gebracht werden, die über drei Atome der Antiprismagrundfläche erfolgt (Abbildung 4.45(a)). Die Kaliumionen stehen nicht mittig über der Quadratfläche, was ihre Verzerrung hervorrufen kann. Eine Wechselwirkung mit den Gegenionen wird außer in **14** auch für Verbindung **11** gefunden, in der neben zwei fehlgeordneten Clustern (**c** und **d**) zwei wohlgeordnete *nido*-Polyeder (**a** und **b**) vorkommen. **11a** und **11b** wechselwirken mit jeweils zwei  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ -Einheiten über unterschiedliche Flächen und Kanten und haben dennoch beide nahezu ideale  $C_{4v}$ -

Symmetrie (Abbildung 4.39). Erstaunlicher Weise sind die  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Ionen dieser zwei Verbindungen die einzigen dreifach negativ geladenen  $E_9$ -Cluster, für die Wechselwirkungen mit den Kationen berichtet werden können. Alle literaturbekannten, leeren  $[E_9]^{3-}$  bilden Kristallpackungen ausschließlich mit vollständig komplexierten, mehr oder minder sphärischen  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Gegenionen. Isolierte Struktureinheiten, in denen Tetrelatompolyeder mit Kaliumkontakten vorliegen, wurden bisher nur für die solvatfreien Verbindungen  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4E_9$  vorgestellt. Für  $E = \text{Sn}$  bildet das vierfach negativ geladene Anion einen  $D_{3h}$ -symmetrischen Cluster mit zwei elektrostatischen Kationenkontakten; für  $E = \text{Pb}$  entsteht ein  $C_{4v}$ -*nido*-Polyeder mit drei koordinierten Kationen, eines davon über die offene Quadratfläche (Abbildung 2.3). Beide Festkörperstrukturen zeigen keine Ähnlichkeit zu der, die sich für die  $\{[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{Cu}@E_9]\}^{2-}$ -Einheiten in Verbindung **14** und die  $\{[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Cu}@E_9]\}^-$ -Einheiten in Verbindung **11** ergeben. Die *nido*-Form dieser Anionen kann nicht unmittelbar auf die Wechselwirkungen mit den Kationen zurückgeführt werden.

In den anderen Verbindungen **5** bis **10** sowie **13** treten zwischen den Anionen und den Kationen keine kurzen Abstände auf, die auf bindende Wechselwirkungen hinweisen. Die Cluster ordnen sich entlang gewellter (**5**, **6**, **8**, **9**, **10**) oder planarer Schichten (**7**, **13**) an, zwischen denen die Kaliumpositionen liegen.  $D_{3h}$ -symmetrische Cluster werden nur für N,N-Dimethylformamidsolvate gefunden (**5**, **6**, **7**). Die Cluster **8a**, **9a** und **10a** haben *nido*-Strukturen, obwohl ihre Verbindungen isotyp sind zu den Verbindungen  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3E_9(\text{en})_{0.75}(\text{tol})_{0.25}$  (bis auf den Gehalt an Lösemittelmolekülen), in denen die  $[E_9]^{3-}$ -Ionen als *closo*-Polyeder beschrieben werden.

Die bisherigen Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmungen an Verbindungen mit den Anionen  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  lassen keine Schlussfolgerungen zu, die einen Zusammenhang zwischen Kristallpackung, Syntheseweg und Clusterform herstellen. DFT-Rechnungen an  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  haben gezeigt, dass für den Polyeder mit  $D_{3h}$ -Symmetrie und drei verlängerten Höhen ein Minimum auf der Potentialfläche gefunden werden kann. Allerdings sind die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen erheblich von der Rechenmethode und der Größe des verwendeten Basissatzes abhängig, so dass für den kupferzentrierten  $\text{Sn}_9$ -Käfig ebenfalls ein Grundzustand in  $C_{4v}$ -Symmetrie gefunden werden kann. Frühere Untersuchungen an ungefüllten  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  führten zu der selben Erkenntnis.<sup>[76]</sup> Die hohe strukturelle Flexibilität der Tetrelatompolyeder wird durch die unterschiedlichen Clusterformen der  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  in ihren Kristallpackungen anschaulich bestätigt. Offen-

sichtlich führt das Zentralatom nicht zu einer Einschränkung der Beweglichkeit der Gerüstatome.

In einigen Strukturen der  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  tauchen neben geordneten Anionen solche auf, deren strukturelle Beschreibung erst durch Einführung eines Splitmodells für einige Atompositionen sinnvoll möglich wird (**8**, **9**, **10**, **11**). Die geordneten und ungeordneten Cluster sind in diesen Verbindungen voneinander separiert. In der Verbindung **11** fällt auf, dass alle geordneten sowie alle ungeordneten Cluster in voneinander isolierten Strängen über  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ -Einheiten miteinander in Kontakt stehen. In den Verbindungen **8** bis **10** ist jeder Cluster von zwölf Kaliumatomen umgeben. Deren Abstände zu den zentralen Kupferatomen sind für den geordneten Polyeder im Schnitt deutlich kürzer als für die ungeordneten, die damit ein größeres Platzangebot haben. Ihre strukturelle Flexibilität ermöglicht es, diesen Raum in unterschiedlichen Orientierungen adäquat auszufüllen.

Die Verbindungen mit  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Anionen, die als Ethylendiamin- oder N,N-Dimethylformamidsolvate kristallisieren, zeigen gelöst in den entsprechenden Lösemitteln jeweils ein Signal im  $^{119}\text{Sn}$ - bzw.  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum. Die Clusteratome sind in Lösung auf der NMR-Zeitskala äquivalent. Sie erzeugen Signale, die im Vergleich zu den ungefüllten Clustern  $[E_9]^{4-}$  bei höherem Feld erscheinen, wobei die Verschiebung im Fall von  $E = \text{Sn}$  stärker ausfällt als für  $E = \text{Pb}$ . Die Elektronendichte an den Tetrelatomen nimmt demnach im Zuge der Zentrierung des jeweiligen  $E_9$ -Käfigs zu, besonders für  $E = \text{Sn}$ . Die zusätzliche Elektronendichte wird entweder vom Übergangsmetall auf die Gerüstatome übertragen, oder sie hängt mit den enorm aufgeweiteten Bindungen zusammen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Gerüstelektronen an den  $E$ -Atomen wird dadurch erhöht und damit ihre Resonanzfrequenz im NMR-Experiment. Dieser Effekt kann für den Zinncluster stärker ausfallen, weil die Veränderungen in den Bindungslängen für beide Ionen  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  und  $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$  in etwa gleich groß sind, die Zinnatome aber erheblich kleiner sind und weniger ausladende Atomorbitale besitzen, so dass entlang der gestreckten Bindungen keine effiziente Überlappung erfolgen kann. Andererseits ist Zinn elektronegativer als Blei und kann Valenzelektronen des Übergangsmetalls leichter an sich binden und dadurch die eigene Kernabschirmung erhöhen.

Die Verschiebungen des  $^{63}\text{Cu}$ -Signals der Kupferkerne von  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  und  $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$  in den verschiedenen Lösungen werden durchweg in einem Bereich gefunden, der für Cu(I)-Atome typisch ist. Allerdings erscheint die Kupferresonanz des Bleiclusters stets bei erheblich tieferem Feld als die des Zinnclusters. Die Valenzorbitale des Über-

gangsmetallatoms überlappen in beiden  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  mit den Clusterorbitalen, und es kommt laut DFT-Analyse zu kovalenten Bindungsanteilen. Die Orbitale der Bleiatome sind um ein Vielfaches diffuser als die der Zinnatome. Dadurch wird die Valenzelektronendichte des Anions  $[\text{Cu}@Pb_9]^{3-}$  auf einen größeren Aufenthaltsraum verteilt als die des Zinnanalogons. Einerseits nehmen aufgrund dieses sogenannten *nephelauxetischen Effekts* die interelektronischen Wechselwirkungen in kovalenten Bindungen mit zunehmendem Radius der Valenzorbitale stark ab. Andererseits erfährt das Kupferatom in  $[\text{Cu}@Pb_9]^{3-}$  dadurch eine erhebliche elektronische Entschirmung, wodurch sich die großen Unterschiede in den gemessenen  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Verschiebungen für beiden  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  erklären lassen. Die elektronischen Verhältnisse, die innerhalb der Cluster  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  und  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  herrschen, unterscheiden sich stärker als zunächst erwartet.

Aussagen, die den Entstehungsprozess der kupferzentrierten  $E_9$ -Cluster betreffen, können nach derzeitigem Kenntnisstand nicht zweifelsfrei getroffen werden. Es ist sicher, dass die beiden Cluster  $[\text{Cu}@Sn_9]^{3-}$  und  $[\text{Cu}@Pb_9]^{3-}$  eine erhebliche thermodynamische Stabilität aufweisen, denn sie entstehen ausgehend von verschiedenen Kupferquellen und bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen in drei Lösemitteln. Zwischenprodukte oder Nebenprodukte werden nicht gefunden. Bei Versuchen in N,N-Dimethylformamid bei niedriger Temperatur ( $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ; Steinsalz-Eis-Kältemischung) können Kupferkomplexe von  $\text{Sn}_9$ - oder  $\text{Pb}_9$ -Clustern analog zu  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(R_3)]^{3-}$  ( $R = \text{PCy}_3$  (**1a**),  $\text{P}^i\text{Pr}_3$  (**2a**)) weder für Mesitylkupfer noch für die eingesetzten Kupfer(I)phosphanverbindungen erhalten werden. Selbst bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  werden aus flüssigem Ammoniak ausschließlich kupferzentrierte Zinnspezies isoliert aber keine, die Kupferkappen tragen. Experimente, in denen das Kupferedukt in doppelter stöchiometrischer Menge zugesetzt wird, führen nicht zu Clustern, die gleichzeitig ein zentrales Kupferatom und eine Kupferkappe besitzen.

Trotz der fehlenden strukturellen Charakterisierung von entsprechenden Kupfer- $E_9$ -Zwischenstufen, die zur Weiterreaktion zu  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  fähig wären, kann davon ausgegangen werden, dass die in den Lösungen der binären Phasen  $\text{K}_4E_9$  vorhandenen  $[E_9]^{4-}$ -Anionen als Bausteine für die Bildung der kupferzentrierten Spezies dienen. Vermutlich wird in einem ersten Reaktionsschritt das Cu(I)-Fragment an den Tetrelatomkäfig koordiniert wie in den strukturell charakterisierten Cu- $\text{Ge}_9$ -Komplexen. Daraufhin wird der Ligand am Kupferatom im Lösungsgleichgewicht teilweise abgespalten, und das ligandenfreie Übergangsmetallatom kann durch den ZINTL-Cluster aufgenommen werden,

so dass es zur Rückreaktion mit  $PR_3$  oder  $Mes^-$  nicht mehr zur Verfügung steht. Das Kupferatom kann nur dann hinreichend schnell in den  $E_9$ -Käfig wandern, wenn dessen strukturelle Flexibilität und Rauminhalt groß genug sind. Der  $[Ge_9]^{4-}$ -Cluster ist dazu anscheinend nicht geeignet, denn es kann kein  $[Cu@Ge_9]^{3-}$  synthetisiert werden. Dieses Ergebnis überrascht, wurden doch mehrere Verbindungen mit nickelzentrierten  $Ge_9$ -Clustern vorgestellt, obwohl ein Ni(0)-Atom einen größeren Radius hat als ein Cu(I)-Kation ( $r(Ni) = 1.16 - 1.21 \text{ \AA}^{[265]}$ ,  $r(Cu) = 0.60 - 0.91 \text{ \AA}^{[1]}$ ). Allerdings haben diese Germaniumkäfige bei der Entstehung der  $[Ni@Ge_9]^{3-}$  ein Elektron abgegeben, wodurch die Clustergerüstbindung geschwächt und damit flexibler wird. Das analoge kupferzentrierte Ion  $[Cu@Ge_9]^{2-}$  wäre kleiner als die sehr stabilen Cluster  $[Cu@E_9]^{3-}$  und hätte insgesamt eine sehr geringe Ladung von  $2-$ , so dass es möglicherweise andere Gegenionen erfordert, um in einer geeigneten Packung zu kristallisieren.

#### 4.5 $Ge_9$ -Dimere aus flüssigem Ammoniak

ZINTL-Anionen der Gruppe 14 sind leicht zu oxidieren, wobei radikalische  $[E_9]^{3-}$ -Ionen entstehen, die eine erstaunlich hohe Stabilität aufweisen. Nach Abgabe eines Elektrons aus den Clustergerüstbindungen des  $[E_9]^{4-}$  relaxiert der  $E_9$ -Käfig, da das entartete HOMO des  $C_{4v}$ -symmetrischen *nido*-Polyeders nun einfach besetzt ist, was nach dem JAHN-TELLER-Theorem eine Verzerrung in Richtung einer weniger symmetrischen Gerüststruktur herbeiführt. Es entstehen Clusteranionen mit genäherter  $C_{2v}$ - oder  $C_s$ -Symmetrie, die die Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas haben, dessen Höhen unterschiedlich lang sind. Diese relative geringe Änderung in der Anordnung der  $E$ -Atome führt zur Stabilisierung des elektronischen Zustands im oxidierten  $[E_9]^{3-}$ . Erfolgt die Oxidation dagegen an den freien Valenzen der  $[E_9]^{4-}$ -Ionen, bilden sich Clusterradikale, die unter Rekombination zu stabilen Dimeren reagieren können. Zwischen den  $E_9$ -Käfigen entsteht eine lokalisierte, kovalente *exo*-Bindung. Die Oxidation der freien Valenzen, die vorwiegend s-Orbital-Charakter besitzen, gelingt leicht für  $E = Ge$ , da dessen 4s-Orbital energetisch weniger abgesenkt ist. Für  $E = Sn$  und vor allem  $E = Pb$  liegen die äußeren s-Orbitale bei deutlich niedrigeren Energien als die für die Clustergerüstbindung zuständigen p-Orbitale. Sie sind aus diesem Grund für eine Oxidation weniger leicht zugänglich, so dass bisher keine *exo*-verknüpften Zinn- oder Bleicluster bekannt sind. Vor kurzem ist in unserer Arbeitsgruppe die Synthese des ersten  $Sn_9$ -Dimers gelungen, in dem zwei kovalent verbundene  $Sn_9$ -Käfige durch ein zentrales  $Ag^+$ -Ion sta-

bilisiert werden.<sup>[266]</sup>

Kupfer hat als Münzmetall eine hohe Affinität zur Oxidationsstufe 0; seine Kationen können je nach Kupferverbindung gegenüber geeigneten Reaktionspartnern oxidierend wirken. Umsetzungen von Mesitylkupfer mit K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> in Ethylendiamin führen zu dimeren Anionen, die in der Verbindung K<sub>4</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](en)<sub>6</sub> isoliert werden können.<sup>[77]</sup> Mit Kupfer(I)chloridphosphankomplexen entsteht in Ethylendiamin das polymere Ion  ${}_{\infty}^1[(\text{Ge}_9)^{2-}]$ , das aus seinen Lösungen als [K([18]Krone-6)]- oder [K([2.2]crypt)]-Salz kristallisiert.<sup>[79,80]</sup> Die analogen Reaktionen in N,N-Dimethylformamid bringen solche Anionen nicht hervor, dagegen werden in flüssigem Ammoniak mit verschiedenen Kupfer(I)edukten drei neue Verbindungen mit den Clusterdimeren [Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>]<sup>6-</sup> gefunden, die [K([2.2.2]crypt)]<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Kationen in verschiedenen Verhältnissen beinhalten.

#### 4.5.1 K<sub>n</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>(6-n)</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> mit n = 2, 3 und 4

**Synthese und Charakterisierung.** Die Synthesen der dimeren Anionen erfolgen ausgehend von einer Lösung von K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> in flüssigem Ammoniak. Bei Zugabe von Kupfer(I)chlorid und [2.2.2]crypt entfärbt sich die zunächst dunkelrote Lösung bei einer Lagertemperatur von –70 °C innerhalb von etwa drei Wochen. In einer großen Menge an schwarzem Niederschlag werden einige kleine, rote Kristalle isoliert deren Zusammensetzung durch Strukturbestimmung am Einkristall zu K<sub>4</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>14</sub> (**15**) bestimmt wird. Wird als Cu-Edukt Tri-*iso*-Propylphosphankupfer(I)chlorid eingesetzt, werden unter diesen Reaktionsbedingungen sowohl der kupferüberkappede Ge<sub>9</sub>-Cluster [Cu(η<sup>4</sup>-Ge<sub>9</sub>)(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> in der Verbindung **2** als auch rote Kristalle der Zusammensetzung K<sub>3</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>18</sub> (**16**) isoliert. In dieser Kristallstruktur sind alle Atome wohlgeordnet bis auf drei Ammoniakmoleküle, die um das Inversionszentrum fehlordnen. Die Elektronendichte im Hohlraum an dieser Position wird mit dem PLATON SQUEZZE Algorithmus behandelt.<sup>[221,223]</sup> Die Reaktion von K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> mit Mesitylkupfer führt in flüssigem Ammoniak bei –70 °C innerhalb von etwa sechs Wochen zu kleinen, braunen Kristallen, wenn die Menge an Kryptand ungefähr um 20 % erhöht wird. Diese Kristalle streuen die Röntgenstrahlung nur sehr schwach und bis zu niedrigen Beugungswinkeln. Die Einkristallstrukturanalyse ergibt für diese Verbindung eine Zusammensetzung von K<sub>2</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>4</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>17.28</sub> (**17**) mit Fehlord-

**Tabelle 4.24.** Einkristallstrukturdaten der Verbindungen  $K_n[K[(2.2.2)\text{crypt}]]_{6-n}[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9](\text{NH}_3)_m$  mit  $n = 2, 3, 4$ .

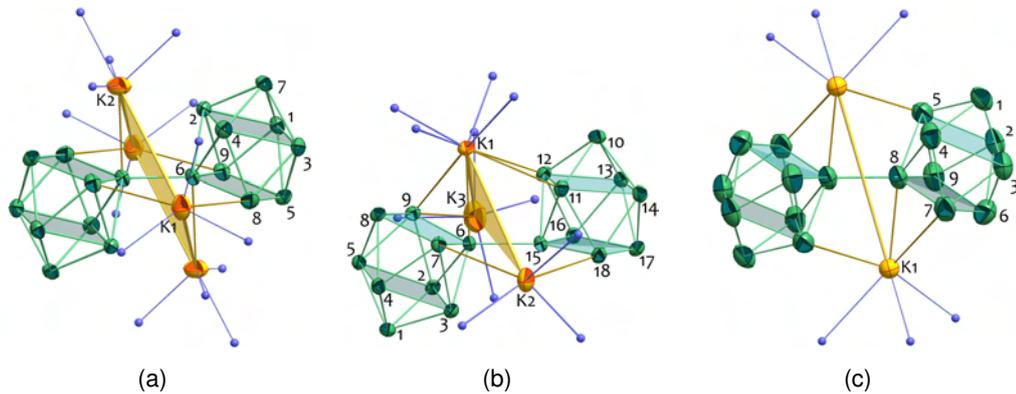
Name	$K_4[K[(2.2.2)\text{crypt}]]_2[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9](\text{NH}_3)_{14}$	$K_3[K[(2.2.2)\text{crypt}]]_3[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9](\text{NH}_3)_{18}$	$K_2[K[(2.2.2)\text{crypt}]]_4[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9](\text{NH}_3)_{17,28}$
<b>Empirische Formel</b>	$\text{C}_{36}\text{H}_{114}\text{Ge}_{18}\text{K}_6\text{N}_{18}\text{O}_{12}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{162}\text{Ge}_{18}\text{K}_6\text{N}_{24}\text{O}_{18}$	$\text{C}_{72}\text{H}_{195,84}\text{Ge}_{18}\text{K}_6\text{N}_{25,28}\text{O}_{24}$
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	2532.68	2977.30	3341.52
Messtemperatur / [K]	120(2)	120(2)	120(2)
Kristallgröße / [mm <sup>3</sup> ]	0.30 × 0.30 × 0.20	0.30 × 0.30 × 0.20	0.20 × 0.10 × 0.10
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 11.3300(3) \text{ \AA}$ $b = 11.4716(4) \text{ \AA}$ $c = 17.9566(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 73.303(3)^\circ$ $\beta = 88.031(3)^\circ$ $\gamma = 88.316(3)^\circ$	$a = 13.2325(4) \text{ \AA}$ $b = 20.0608(4) \text{ \AA}$ $c = 23.9875(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.998(2)^\circ$ $\beta = 75.494(2)^\circ$ $\gamma = 71.274(2)^\circ$	$a = 14.421(2) \text{ \AA}$ $b = 15.010(1) \text{ \AA}$ $c = 18.772(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.828(8)^\circ$ $\beta = 99.208(9)^\circ$ $\gamma = 113.436(9)^\circ$
Volumen / [Å <sup>3</sup> , Z	2233.7(1), 1	5831.1(2), 2	3388.8(6), 1
berechnete Dichte / [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.883	1.696	1.637
Absorptionskoeffizient / [mm <sup>-1</sup> ]	6.284	4.833	4.172
F(000)	1242	2976	1687
$\theta$ -Bereich / [°]	2.94 bis 25.34	3.05 bis 26.37	3.08 bis 23.26
$hkl$ -Bereich	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 21$	$-15 \leq h \leq 16, -25 \leq k \leq 25, 0 \leq l \leq 29$	$-16 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	27082	76600	32923
unabhängige Reflexe	8116 [ $R_{int} = 0.040$ ]	23744 [ $R_{int} = 0.078$ ]	9679 [ $R_{int} = 0.114$ ]
Datenvollständigkeit / [%]	99.3	99.5	99.5
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate von $F^2$		
Daten/restraints/Parameter	8116/0/411	23744/0/1091	9679/54/604
Goodness-of-fit gegen $F^2$	0.915	0.697	0.859
R-Werte [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.031, wR_2 = 0.067$	$R_1 = 0.036, wR_2 = 0.064$	$R_1 = 0.067, wR_2 = 0.134$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.056, wR_2 = 0.073$	$R_1 = 0.100, wR_2 = 0.069$	$R_1 = 0.172, wR_2 = 0.148$
Max./min. Restelektronendichte / [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.659 (1.43 Å neben Ge3) -0.626 (0.88 Å neben Ge8)	0.800 (0.24 Å neben K3) -0.827 (0.57 Å neben K3)	0.761 (0.57 Å neben K1) -0.578 (0.63 Å neben K1')

nungen am unkomplexierten Kaliumatom und einem [2.2.2]crypt-Molekül, deren Lagen daher mit isotropen Splitpositionen verfeinert werden. Ebenso wird wegen der geringen Datenmenge und -qualität auf die Berechnung der anisotropen Ellipsoide der Solvensmoleküle verzichtet. Alle drei Ammoniakate werden aufgrund ihrer thermischen Empfindlichkeit keiner weiteren Charakterisierung unterzogen.

**Kristallstrukturbeschreibung.** Das Clusterdimer  $[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9]^{6-}$  kristallisiert aus Ammoniaklösungen, die [2.2.2]crypt enthalten, in drei Verbindungen mit triklinem Raumgruppentyp  $P\bar{1}$ . Sie unterscheiden sich in den Verhältnissen von freien zu komplexierten  $\text{K}^+$ -Ionen und den Anzahlen an  $\text{NH}_3$ -Molekülen. Die asymmetrische Einheit der Verbindung der Zusammensetzung  $\text{K}_4[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9](\text{NH}_3)_{14}$  (**15**) beinhaltet eine halbe Formeleinheit also einen  $\text{Ge}_9$ -Käfig, zwei nackte Kaliumatome K1 und K2, eine  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Einheit um K3 sowie sieben Solvensmoleküle. Jedes  $\text{Ge}_9$ -Dimer bildet Kontakte zu vier Kaliumatomen aus. In Kristallen der Verbindung  $\text{K}_3[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9](\text{NH}_3)_{18}$  (**16**) umfasst die asymmetrische Einheit ein Clusterdimer, drei  $\text{K}^+$ -Ionen, drei  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Einheiten und 18 Ammoniakmoleküle. Jedes Anion  $[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9]^{6-}$  wird von drei Kaliumatomen koordiniert. Die Verbindung  $\text{K}_2[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9](\text{NH}_3)_{18}$  (**17**) kristallisiert mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle, und die asymmetrische Einheit enthält demnach ein  $\text{Ge}_9$ -Monomer, ein nacktes  $\text{K}^+$ -Ion und zwei  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]$ -Komplexe. Für die Clusterdimere werden Wechselwirkungen zu jeweils zwei Kaliumatomen gefunden. Eine Übersicht über alle Einkristallstrukturdaten der Verbindungen **15** bis **17** ist in der Tabelle 4.24 zu finden.

Die  $\text{Ge}_9$ -Cluster der Anionen  $[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9]^{6-}$  **15a**, **16a** und **17a** liegen als *nido*-Polyeder vor und sind über jeweils ein Atom der Polyedergrundfläche miteinander kovalent verbunden (Abbildung 4.47). In **15a** und **17a** sind beide  $\text{Ge}_9$ -Polyeder über ein Inversionszentrum symmetrieäquivalent; **16a** besteht aus 18 symmetrieunabhängigen Germaniumatomen, die die  $\text{Ge}_9$ -Käfige **16a1** und **16a2** bilden. Pro Clusteranion werden in jeder der drei Kristallstrukturen sechs einfach positiv geladene Kaliumkationen gefunden, so dass jedes eine Ladung von 6– tragen muss. In der Tabelle 4.25 sind einige Strukturparameter der  $[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9]^{6-}$  zusammengetragen.

Die Clustergerüstbindungen liegen für **15a** bis **17a** im typischen Bereich für  $\text{Ge}_9$ -Verbindungen. Sie stimmen gut überein mit literaturbekannten Daten<sup>[36, 73, 102, 153]</sup> und den Ergebnissen für die Germaniumcluster  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PR}_3)]^{3-}$  und  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$



**Abbildung 4.47.** Clusterdimere aus flüssigem Ammoniak mit den koordinierenden Kaliumatomen und  $\text{NH}_3$ -Molekülen. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 60 %. Wasserstoffatome werden im Sinne der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Stickstoffatome als blaue Kugeln. Die Germaniumatome sind mit Atomnummern versehen. a) Cluster **15a**, b) Cluster **16a**, c) Cluster **17a** mit K1 in Kugeldarstellung und ohne Fehlordnung.

**Tabelle 4.25.** Strukturparameter der  $\text{Ge}_9$ -Käfige der dimeren Anionen  $[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9]^{6-}$  in den Verbindungen  $\text{K}_n[\text{K}[(2.2.2)\text{crypt}]]_{6-n}[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9](\text{NH}_3)_m$  ( $n = 2, 3, 4$ ); Abkürzungen wie in Abbildung 2.2(b), Kapitel 2.2.1.

$[\text{Ge}_9 - \text{Ge}_9]^{6-}$	15a	16a1	16a2	17a
$\varnothing a / [\text{\AA}]$	2.580(1)	2.578(1)	2.579(1)	2.577(2)
$\varnothing b / [\text{\AA}]$	2.805(1)	2.810(1)	2.785(1)	2.821(2)
$\varnothing c / [\text{\AA}]$	2.580(1)	2.581(1)	2.576(1)	2.581(2)
$\varnothing d / [\text{\AA}]$	2.608(1)	2.600(1)	2.611(1)	2.594(2)
$d_1/d_2$	1.14	1.11	1.16	1.16
Diederwinkel $\alpha / [^\circ]$	179.39(3)	178.73(4)	178.49(4)	178.0(1)
<i>exo</i> -Bindung / $[\text{\AA}]$	2.4822(9)		2.4859(8)	2.485(2)

der Verbindungen **1** bis **4** (Kapitel 4.3). Während die Ge–Ge-Kontakte innerhalb der Clustergrundflächen, zu den Kappenatomen und zwischen beiden Quadratflächen in etwa im selben Bereich liegen, sind die Abstände zwischen den fünfbindigen Germaniumatomen der überkappten Quadratfläche etwas länger. Die offenen Flächen sind für alle  $\text{Ge}_9$ -Käfige **15a**, **16a1** und **16a** sowie **17a** nahezu planar und haben Torsionswinkel nahe bei  $180^\circ$ . Dennoch sind ihre Diagonalen nicht äquivalent, ihre Verhältnisse liegen zwischen 1.11 (**16a1**) und 1.16 (**16a2**). Die kürzere Diagonale verläuft für alle vier Cluster in Verlängerung der Interclusterbindung. Zudem bilden die *exo*-verknüpften Germaniumatome (**15a**: Ge6, **16a1**: Ge6, **16a2**: Ge15, **17a**: Ge8) entlang der Kanten der offenen Vierecksfläche jeweils die beiden kürzesten Clustergerüstbindungen aus. Sie sind mit

durchschnittlich 2.5255(8) Å (**15a**), 2.530(1) Å (**16a1**), 2.514(1) Å (**16a2**) und 2.514(2) Å (**17a**) kürzer als gewöhnliche delokalisierte Ge–Ge-Bindungen in Ge<sub>9</sub>-Polyedern. Die Clustergrundflächen sind somit drachenförmig verzerrt, was ebenso für andere Ge<sub>9</sub>-Dimere und einfach funktionalisierte E<sub>9</sub>-Cluster berichtet wird. Die *exo*-Bindungen sind für alle Anionen **15a** bis **17a** aufgrund ihres kovalenten Charakters deutlich kürzer als die Ge–Ge-Abstände innerhalb der Gerüststrukturen. Sie schließen mit den kurzen Diagonalen der Clustergrundfläche Winkel von 165.44(2)° (**15a**), 161.54(3)° (**16a1**), 176.57° (**16a2**) und 156.97(7)° (**17a**) ein.

Zwischen den Ge<sub>9</sub>-Käfigen des Clusterdimers **15a** befinden sich vier K<sup>+</sup>-Kationen, die senkrecht zur Verbindungsachse ein planares Viereck bilden (Abbildung 4.47(a)). Die K–Ge-Abstände liegen zwischen 3.368(1) Å (K2–Ge6) und 4.078(2) Å (K1–Ge6). Die Kanten des Kaliumvierecks sind 5.300(2) und 5.344(2) Å lang; es ist nahezu rechtwinklig ( $\angle(K1-K2-K1) = 92.70(3)^\circ$ ). Im Anion **16a** ist eine der Ecken des Kaliumvierecks nicht besetzt. Die Distanzen zwischen den verbleibenden drei Kaliumatomen und den Ge<sub>9</sub>-Polyedern liegen zwischen 3.390(1) Å (K1–Ge6) und 3.808(2) Å (K1–Ge8). Die K–K-Abstände betragen 5.612(3) Å (K1–K2) und 5.402(2) Å (K1–K3) und der Winkel an K1 92.06(4)°. Die beiden zur Clusterachse von **17a** diametral angeordneten, fehlgeordneten K-Atome K1/K1' sind von den Germaniumatomen mindestens 3.29(1) Å entfernt.

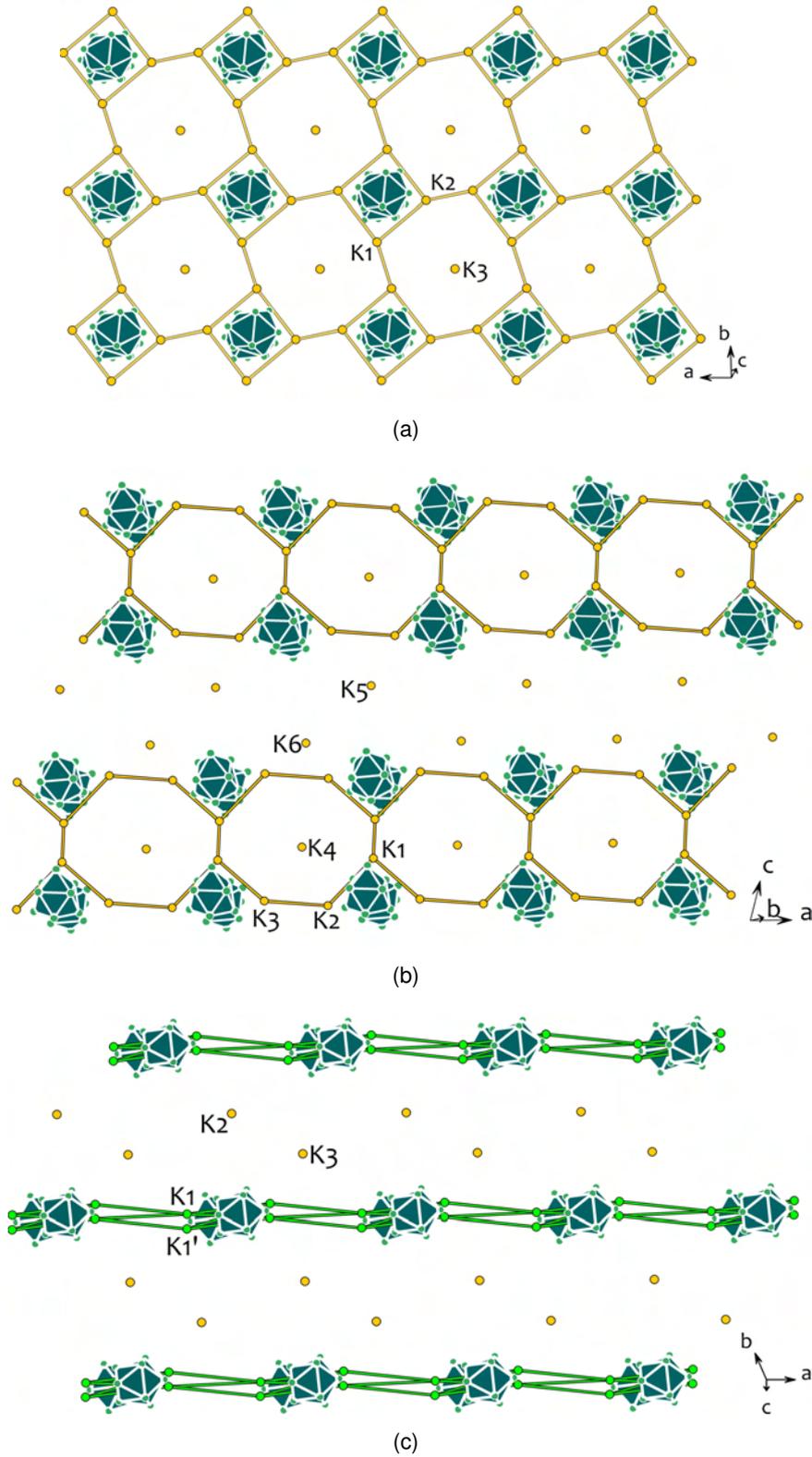
In den Kristallpackungen der Verbindungen **15** bis **17** sind an jedes der [2.2.2]crypt-freien Kaliumatome mehrere Ammoniakmoleküle koordinativ gebunden. Die Distanzen der Kaliumatome K1 und K2 in **15** zu ihren Symmetrieäquivalenten am benachbarten [Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>]<sup>6-</sup> werden jeweils durch zwei Amminbrücken überspannt ( $d(K1-K1') = 4.090(2)$  Å,  $d(K2-K2') = 4.196(2)$  Å). Es bilden sich senkrecht zur *z*-Achse Schichten aus allseits eckenverknüpften, zu einander parallelen Kaliumvierecken (Abbildung 4.48(a)). Zwischen vier Anionen **15a** liegt ein gewellter, achtgliedriger Kaliumring. Die Schichten sind entlang der *z*-Achse in der Folge *AB* angeordnet und werden voneinander durch die [2.2.2]crypt-komplexierten K<sup>+</sup>-Ionen K3 isoliert, die jeweils zentral ober- und unterhalb der Kaliumachtringe angeordnet sind (Abbildung 4.49(a)). In **16** durchziehen Clusterdoppelstränge die Kristallstruktur in Richtung [100] (Abbildung 4.48(b)). Senkrecht zur Strangrichtung besteht ein sehr kurzer K–K-Abstand zwischen zwei K1-Atomen nebeneinander liegender Dimere von nur 3.349(3) Å, da beide Alkaliatome K1 an vier gemeinsame Ammoniakmoleküle koordinieren. In Strangrichtung, zwischen K2 und K3 sind keine analogen Amminbrücken zu finden. Die NH<sub>3</sub>-Moleküle sind an

jeweils ein Kaliumatom gebunden und wechselwirken nur schwach mit dem nächstliegenden Kation über längere N–K-Distanzen sowie mit den dort befindlichen NH<sub>3</sub>-Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen. Dadurch ergibt sich der Abstand  $d(K2-K3)$  zu 5.499(3) Å, und es entstehen leicht gewellte K<sub>8</sub>-Ringe. Die Doppelstränge sind parallel zueinander angeordnet und relativ zur  $y$ -Achse gekippt. Sie sind gegeneinander verschoben, so dass die geometrischen Clusterschwerpunkte verschiedener Stränge voneinander 14.4083(3) Å und 15.3430(4) Å entfernt sind (Abbildung 4.49(b)). Es entstehen Schichten in der (101)-Ebene. K5 befindet sich innerhalb der Schichten und isoliert die Doppelstränge voneinander, während K4 und K6 für die elektrostatische Abschirmung verschiedener Schichten sorgen. Die Kristallstruktur der Verbindung **17** enthält Ketten von  $[K_2(Ge_9-Ge_9)]^{4-}$ -Einheiten, die sich entlang der  $x$ -Achse entwickeln (Abbildung 4.48(c)). Die monomeren Struktureinheiten sind miteinander nur lose über Wasserstoffbrückenbindungen der koordinierenden NH<sub>3</sub>-Moleküle verbunden, was die Fehlordnung der an die Cluster koordinierten Kaliumatome induziert. Der K–K-Abstand benachbarter K1/K1'-Atome beträgt mindestens 7.62(2) Å und ist damit deutlich größer als die vergleichbaren Abstände in **15** und **16**. In der  $xy$ -Ebene richten sich die Stränge parallel in Schichten aus. Jedes Clusterdimer ist darin von sechs benachbarten Anionen nahezu äquidistant umgeben; die Interclusterabstände – gemessen zwischen den Inversionzentren auf den *exo*-Bindungen – liegen entsprechend den Gitterparametern bei 14.421(2) Å in Strangrichtung, bei 15.010(1) Å in Richtung [010] und bei 16.185(2) Å entlang [110]. Die Mittelpunkte von Clustern verschiedener Schichten sind voneinander mehr als 20 Å entfernt.

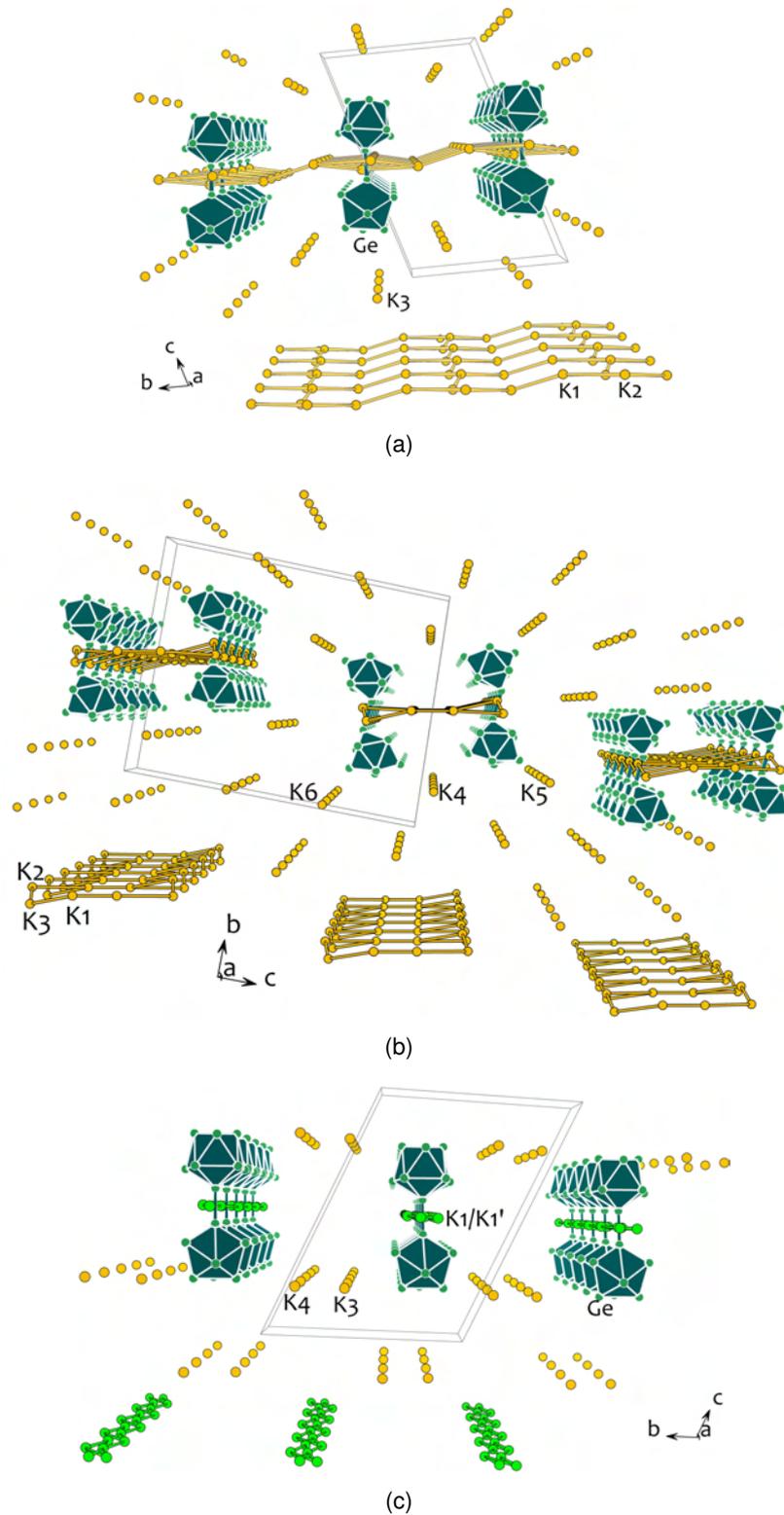
#### 4.5.2 Vergleichende Diskussion der Strukturen der dimeren Anionen

##### $[Ge_9-Ge_9]^{6-}$ -Clusteranionen

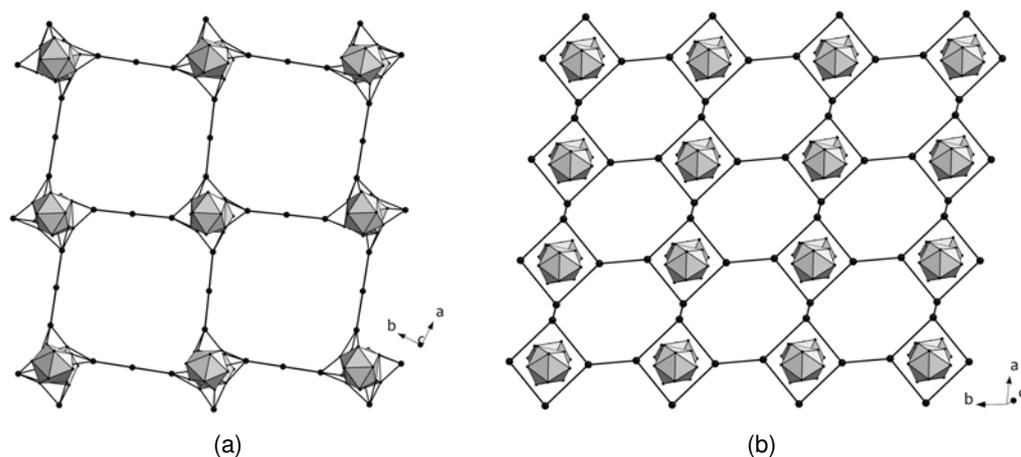
Die Reaktivität von Ge<sub>9</sub>-Clustern in flüssigem Ammoniak wurde in den letzten Jahren von SUCHENTRUNK et al. intensiv erforscht. Neben zahlreichen Verbindungen mit monomeren  $[Ge_9]^{3-}$ - und  $[Ge_9]^{4-}$ -Anionen und unterschiedlichen Kationenkomplexen  $[A(L)]^+$  ( $A = K, Rb, Cs$ ;  $L = [18]Krone-6, [2.2.2]crypt$ )<sup>[267]</sup> gelang die Synthese des Clusters  $[Ge_5]^{2-}$  mit  $D_{3h}$ -symmetrischer *closo*-Struktur.<sup>[70]</sup> Zudem wurde ein dimeres Anion gefunden, das kryptandfrei als Cs<sub>6</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> kristallisiert.<sup>[56]</sup> Darin führen vielseitige Kontakte der Cs<sup>+</sup>-Kationen zu mehreren anionischen Dimeren zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit kurzen Ge–Cs- und Cs–Cs-Abständen. Jedes Anion



**Abbildung 4.48.** Projektionen der Packungen der Verbindungen  $K_n[K([2.2.2]crypt)[Ge_9-Ge_9](NH_3)_m]$ . Germaniumatome sind als grüne Kugeln dargestellt; die leichten Atome zugunsten der Strukturermittlung nicht gezeigt. Verbindungslinien zwischen Kaliumatomen sind nicht als Bindungen zu verstehen. a) Verbindung **15**: Schicht parallel zu (110), b) Verbindung **16**: Doppelstränge in der Ebene (101), c) Verbindung **17**: Stränge entlang [100].



**Abbildung 4.49.** Kristallpackungen mit Blick entlang der  $x$ -Achse für die Verbindungen  $K_n[K([2.2.2]crypt)_{6-n}[Ge_9-Ge_9](NH_3)_m]$ . Germaniumatome sind als grüne Kugeln dargestellt; die leichten Atome zugunsten der Struktur erfassung nicht gezeigt. Verbindungslinien zwischen Kaliumatomen sind nicht als Bindungen zu verstehen. a) Verbindung **15**, b) Verbindung **16**, c) Verbindung **17**.



**Abbildung 4.50.** Schichtstrukturen literaturbekannter Ge<sub>9</sub>-Dimere; Blick entlang der z-Achse. a) Verbindung K<sub>6</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](dmf)<sub>12</sub>,<sup>[72]</sup> b) Verbindung Cs<sub>4</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](en)<sub>6</sub>.<sup>[78]</sup>

hat 18 nächste Kationennachbarn. Die Solvensmoleküle sind in Amminbrücken lokalisiert. Im Gegensatz dazu sind die Clusterdimere der drei kryptandfreien, strukturell verwandten Verbindungen A<sub>6</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](dmf)<sub>12</sub> (A = K, Rb, K/Cs) in Schichten angeordnet. Jedes Clusterdimer bindet nur vier Kaliumionen, die senkrecht zu seiner Verbindungsachse ein Viereck bilden, das an allen Ecken N,N-Dimethylformamid-verbrückt über ein weiteres Kaliumatom mit der benachbarten [K<sub>4</sub>(Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>)]<sup>2-</sup>-Einheit in Kontakt steht. Wechselwirkungen zwischen den Schichten treten trotz fehlender Kryptanden nicht auf. Schichtstrukturen werden ebenso in Kristallpackungen der Verbindungen Rb<sub>4</sub>[Rb(Benzo-[18]Krone-6)]<sub>2</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](en)<sub>x</sub>, K<sub>4</sub>[K([18]Krone-6)]<sub>2</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](en)<sub>2</sub> und Cs<sub>4</sub>[K([18]Krone-6)]<sub>2</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](en)<sub>2</sub> gefunden, in denen die Ge<sub>9</sub>-Dimere mit anderen Kationkomplexen vorliegen.

In den Kristallen der Verbindung **15** sind pro Cluster zwei Kaliumionen durch [2.2.2]crypt komplexiert. Die [K([2.2.2]crypt)]-Einheiten führen zum Aufbrechen des dreidimensionalen Netzwerkes, das in der Verbindung Cs<sub>6</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> auftritt.<sup>[56]</sup> Das Dimer wird in **15** nur noch von vier K-Atomen koordiniert. Über Amminbrücken bilden sich Schichten aus, in denen die Anionen in einer ähnlich regelmäßigen Anordnung auftreten, wie sie für die Verbindungen A<sub>6</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](dmf)<sub>12</sub> beschrieben sind. Das gleiche Verhältnis von [2.2.2]crypt-komplexierten zu freien Kationen wie in **15** wird für die Verbindung Cs<sub>4</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Ge<sub>9</sub>–Ge<sub>9</sub>](en)<sub>6</sub> gefunden.<sup>[78]</sup> Die Kristallpackungen beider Verbindungen enthalten Schichten mit identischen Verknüpfungsmustern (Abbildung 4.50(b));

die Cäsiumatome sind teilweise durch Ethylendiaminmoleküle überbrückt. In **16** ist die Hälfte aller Kaliumatome von [2.2.2]crypt-Molekülen umhüllt und kann keine K–Ge-Kontakte mehr ausbilden. Die zusätzliche  $[K([2.2.2]crypt)]$ -Einheit spaltet die für **15** gefundenen Schichten in Doppelstränge auf, deren achtegliedrige Kaliumringe mit kurzen K–K-Kontakten als Strukturmotiv in den Kristallstrukturen beider Verbindungen vorkommen. Die ammoniaküberbrückten Kanten dieser  $K_8$ -Ringe sind in **15** nahezu gleichlang, in **16** dagegen in Strangrichtung gestreckt und senkrecht dazu gestaucht. In der Verbindung **17** sind an jeden Cluster nur noch zwei Kaliumatome koordiniert. Die Doppelstränge aus **16** verlieren ihre Querverbindung, und die  $[K_2(Ge_9 - Ge_9)]^{4-}$ -Fragmente der verbleibenden Clusterketten sind im Gegensatz zu den monomeren Struktureinheiten in **15** und **16** nicht ammoniaküberbrückt. Die Strukturinformation geht in Richtung der Kette teilweise verloren, die Kaliumposition ist fehlgeordnet. Das quadratische Gitter, das für die Dimere in den Schichten von **15** vorliegt, geht in **17** in eine hexagonale Ebenenstruktur über. Verbindungen, in denen kaliumkoordinierte  $Ge_9$ -Dimere isolierte Ketten oder Doppelstränge bilden, sind in der Literatur nicht bekannt.

Die Konformation der Clusterdimere wird durch die Anzahl der koordinierenden Kationen nicht wesentlich beeinflusst. Die Interclusterbindung ist in allen Verbindungen in etwa gleich lang (Tabelle 4.25). Ebenso ändert sich weder die relative Orientierung der einzelnen  $Ge_9$ -Käfige zueinander noch deren Gerüststruktur. Alle Ge–Ge-Bindungslängen können in guter Näherung als identisch betrachtet werden. Die Cluster nehmen mit die gleiche Struktur an, wie sie bisher für die fast alle  $Ge_9$ -Dimere beschrieben wurde. Einzige Ausnahme bleibt das in Abbildung 2.5(b) (Seite 14) dargestellte Konformer, das in der Verbindung  $K_6[Ge_9 - Ge_9](dmf)_{12}$  identifiziert wurde und in dem die  $Ge_9$ -Käfige weit geöffnete Strukturen besitzen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

#### 5.1.1 Inertgastechnik

Aufgrund der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten der verwendeten Edukte und aller Produkte werden alle Versuche unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Es stehen Handschuhkästen (*Labmaster MB 200B*, Firma MBRAUN Intergas-Systeme; Wassergehalt < 0.1 ppm, Sauerstoffgehalt < 0.1 ppm) zur Verfügung, die mit schrittweise gereinigtem Argon 4.6 (Firma WESTPHALEN) betrieben werden. Die Reinheit des Inertgases wird gewährleistet, indem es im permanenten Umwälzbetrieb an einem Kupferkatalysator vorbeigeführt wird, der Verunreinigungen entfernt und regelmäßig mit Formiergas (Firma WESTPHALEN) regeneriert wird. Außerdem wird unter Standard-SCHLENK-Technik gearbeitet, wozu eine Vakuumlinie genutzt wird, die über ein Zweivegehahnssystem entweder mit Argon geflutet oder mittels Drehschieberpumpe (Firma VACUUBRAND,  $p < 10^{-3}$  mbar) evakuiert werden kann. Das Schutzgas Argon 4.6 wird für diese Anlage mittels BTS-Katalysator zunächst von Sauerstoffspuren und anschließend über Molekularsieb 4 Å und  $P_4O_{10}$  in zwei Etappen von Wasserrückständen befreit. Für die Versuche werden im KOH/Isopropanol-Bad gereinigte Glasgeräte eingesetzt, die vor ihrer Verwendung dreimal unter dynamischem Vakuum ausgeheizt und im erkalteten Zustand mit Argon befüllt werden. Umsetzungen mit ZINTL-Anionen erfolgen in der Regel in Schlenkrohren mit einem Fassungsvermögen von 20–25 ml, die mit einem Durchgangshahn (NS 14.5) und einer Schliffhülse (NS 14.5) versehen sind. Während der Reaktionen werden Serumstopfen verwendet, zur Kristallisation werden die Gefäße mit Glasstopfen verschlossen. Als Schliff fett dient *Lithelen*-Hochvakuumfett der Firma LEYBOLD VAKUUM GMBH. Lösemittel bzw. Lösungen werden unter Verwendung von Einwegspritzen (*Om-nifix*, Firma B|BRAUN) und ausgeheizten Edelstahlkanülen zugegeben. Für Filtrationen werden im Trockenschrank bei 120 °C Einwegkanülen vorrätig gehalten, die mit Glaswol-

le gestopft sind und mit Filterpapier abgedeckt werden, das mittels Teflonband befestigt wird. Die Kanülen werden vor ihrer Verwendung mit einem Teflonschlauch verbunden, der durch zwei Serumstopfen geführt wird.

Zum Aufbewahren der Reaktionslösungen stehen zwei handelsübliche Tiefkühltruhen zur Verfügung, die bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Firma LIEBHERR) und  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Firma BOSCH) betrieben werden. Insbesondere für die Versuche in flüssigem Ammoniak wird außerdem eine Ultratiefkühltruhe (Modell REVCO *Ultima II*, Firma THERMO SCIENTIFIC) mit einem Temperaturbereich von  $-40$ – $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$  verwendet, deren Temperatur auf  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingestellt ist.

### 5.1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Flüssiges Ammoniak wird für einen Teil der Umsetzungen als Lösemittel verwendet. Es wird in der in Abbildung 5.1 dargestellten Anlage in einer der beiden Kühlfallen über elementarem Natrium vorrätig gehalten, um es von in Spuren enthaltenem Wasser zu befreien. Die Anlage verfügt über zwei Kühlfallen, so dass das Lösemittel schrittweise zunächst über Natrium und anschließend über Kalium getrocknet werden kann. Die direkte Kondensation von  $\text{NH}_3$  auf elementares Kalium führt oft zu sehr heftigen Reaktionen und sollte daher nicht durchgeführt werden. Im Rahmen dieses Promotionsvorhaben genügt die Trocknung des Lösemittels mit dem weniger reaktiven Natrium. Ammoniak siedet unter Normaldruck bei einer Temperatur von  $-33.42\text{ }^{\circ}\text{C}$  und wird in der Kühlfalle mittels einer Mischung aus Isopropanol und Trockeneis auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Die Kühlfalle ist mit einer Schutzgasanlage derart verbunden, dass das Lösemittel unter Inertbedingungen direkt in das Schlenkgefäß kondensiert werden kann. Zum Kondensieren in die Reaktionsgefäße wird das Kältebad unter dem  $\text{NH}_3$ -Reservoir entfernt und statt dessen das Zielgefäß mit einem Trockeneis/Isopropanol-Bad gekühlt. Die Umsetzungen werden in 20–25 ml-Schlenkrohren mit Durchgangshahn und Schliffhülse (beides NS 14.5) durchgeführt, die über einen kurzen PVC-Schlauch mit der Schutzgasanlage verbunden werden.

### 5.1.3 Rohrofen

Die Festkörpersynthesen zur Herstellung der ZINTL-Phasen erfolgen in Rohrofen des Modells LOBA 1200-400-600 der Firma HTM REETZ GMBH, Berlin (Innendurchmesser:



**Abbildung 5.1.** Schutzgasanlage zum Arbeiten mit flüssigem Ammoniak.

45 mm, Länge: 300 mm,  $T_{\max}$ : 1200 °C), die über eine konstante Heizzone von 20 cm Länge verfügen. Die Temperaturprofile für die Umsetzungen werden in den Rohröfen mittels Temperaturreglern der Firma EURO THERM DEUTSCHLAND GMBH gesteuert. Sie sind nicht mit einer aktiven Kühlung ausgestattet.

#### 5.1.4 Reagenzien

Tabelle 5.1 enthält eine Übersicht über alle verwendeten Ausgangsmaterialien und -verbindungen. Kalium wird in Hexan von Paraffinöl befreit und in einem Schlenkrohr am Vakuum getrocknet, bevor es in den Handschuhkasten überführt wird. Kupfer(I)chlorid wird vor seiner Verwendung nach Literaturvorschrift von Verunreinigungen an grünem Kupfer(II)chlorid gereinigt,<sup>[268]</sup> und mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet. Die Lösemittel Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid werden unter Argonatmosphäre über  $\text{CaH}_2$  destilliert und direkt vor den Umsetzungen gesammelt. Toluol, Tetrahydrofuran, Hexan und Diethylether werden in einem Lösemitteltrocknungssystem SPS (Firma MBRAUN Intergas-Systeme) gereinigt, das mit Argon betrieben wird. Dichlormethan wird unter Argonatmosphäre über  $\text{CaH}_2$  destilliert und über Molsieb gelagert. Deuterierte Lösemittel für die NMR-Spektroskopie ( $\text{Benzol-d}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) werden über ausgeheiztem Molekularsieb 4 Å getrocknet und im Handschuhkasten in fettfreien Glasgefäßen aufbewahrt. [2.2.2]crypt und [2.2]crypt werden vor der Lagerung im Handschuhkasten in einem Schlenkrohr mindestens fünf Stunden am Hochvakuum getrocknet. [18]Krone-6

**Tabelle 5.1.** Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

<i>Name</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Form</i>	<i>Reinheit/ Vorbehandlung</i>	<i>Lagerung</i>
Kalium	Altbestand	Blöcke	98 %	Handschuhkasten
Germanium	CHEMPUR	Stücke	99.999 %	Handschuhkasten
Zinn	CHEMPUR	Granulat		Handschuhkasten
Blei	CHEMPUR	Pulver		Handschuhkasten
Magnesium	MERCK	Späne	≥99 %	Labor
Kupfer(I)chlorid	MERCK	Pulver	Umkristallisieren <sup>a</sup>	Labor
Kupfer(I)bromid	MERCK	Pulver	Umkristallisieren <sup>a</sup>	Labor
Kupfer(I)iodid	MERCK	Pulver	>98 %	Labor
Triphenylphosphan	ACROS	Pastillen	99 %	Labor
Tricyclohexylphosphan	ALDRICH	Pulver	97 %	Handschuhkasten
Triisopropylphosphan	ACROS	Flüssigkeit	98 %	Handschuhkasten
Mesitylbromid	MERCK	Flüssigkeit		Labor
Ammoniak	WESTPHALEN	Gas	keine	Druckgasflasche
Ethylendiamin	MERCK	Flüssigkeit	Destillation	über CaH <sub>2</sub>
N,N-Dimethylformamid	MERCK	Flüssigkeit	Destillation	über CaH <sub>2</sub>
Toluol	MERCK	Flüssigkeit	SPS MBRAUN	
Tetrahydrofuran	MERCK	Flüssigkeit	SPS MBRAUN	
Hexan	MERCK	Flüssigkeit	SPS MBRAUN	
Diethylether	MERCK	Flüssigkeit	SPS MBRAUN	
Dichlormethan	MERCK	Flüssigkeit	Destillation	über Molekularsieb
[2.2.2]crypt	MERCK	Pulver	≥99 %	Handschuhkasten
[2.2]crypt	MERCK	Pulver	≥99 %	Handschuhkasten
[18]Krone-6	MERCK	Pulver	Sublimation	Handschuhkasten

<sup>a</sup> Ref.[268]

wird im dynamischen Hochvakuum bei 83 °C sublimiert, bevor es in der Handschuhkasten überführt wird.

## 5.2 Methoden zur Charakterisierung

### 5.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturbestimmung neuer Verbindungen erfolgt durch Röntgenbeugung an Einkristallen. Die Datensammlung wird am Vierkreisdiffraktometer OXFORD *Xcalibur 3* vorgenommen, das mit einem CCD-Flächendetektor (*CCD* – engl.: *Charge Coupled Device*) ausgestattet ist. Es wird in  $\kappa$ -Geometrie gemessen unter Verwendung von Mo-Strahlung, wobei das Emissionsspektrum der Röntgenquelle durch einen Graphitmonochromator auf die Mo- $K_{\alpha 1}$ -Linie ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) begrenzt wird. Der Generator arbeitet mit einer Leistung von 40 mA·50 kV. Während der Messung befindet sich der Kristall im kalten Stickstoffstrom eines *Cryostat Cryojet Controller* der Firma OXFORD CRYOSYSTEM, so dass seine Temperatur auf 150 K oder – im Falle der Ammoniakate – auf 120 K gesenkt wird. Die Absorptionskorrektur wird empirisch mit Hilfe eines  $\Phi$ -Scans durchgeführt<sup>[269]</sup> oder numerisch mit dem Programmpaket X-Area der Firma STOE<sup>[270,271]</sup>.

Zur Bestimmung der Raumgruppe der Elementarzelle dient das Programm XPREP.<sup>[272]</sup> Die Strukturlösung wird über direkte Methoden mit dem Programm SHELXS ermittelt.<sup>[273]</sup> Das Strukturmodell wird verfeinert gegen kleinste Fehlerquadrate der Intensitäten  $F_0^2$  unter Verwendung des Programms SHELXL bzw. SHELXH bei entsprechend großer Parameteranzahl.<sup>[222]</sup> Das Ausmaß der Übereinstimmung des Strukturmodells mit dem gemessenen Datensatz wird über die *Residual*-Werte (*R*-Werte, Zuverlässigkeitswerte) abgeschätzt. Der *konventionelle R*-Wert  $R_1$  gibt die Abweichung der berechneten Strukturformfaktoren  $F_c$  von den beobachteten  $F_0$  wieder.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

Er wird für die vorgestellten Kristallstrukturen angegeben, obwohl die Verfeinerungen nicht gegen  $F_0$ -Daten durchgeführt werden. Im Vergleich zu  $R_1$  reagiert der gewichtete *R*-Wert  $wR_2$  wesentlich empfindlicher auf Fehler im Strukturmodell.  $wR_2$  gibt die

Übereinstimmung der Quadrate der Struktur Faktoren  $F_c$  und  $F_0$  wieder und wird bei der Strukturverfeinerung mit SHELXL als Gütekriterium verwendet.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)}{\sum_{hkl} w(F_0^2)}}$$

Der Faktor  $w$  wichtet die Daten entsprechend ihrer Standardabweichung  $\sigma$  und ist im Programm SHELXL definiert nach:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2 + (aP)^2 - bP)}$$

mit  $P = 1/3 \max(0, F_0^2) + 2/3 F_c^2$ .

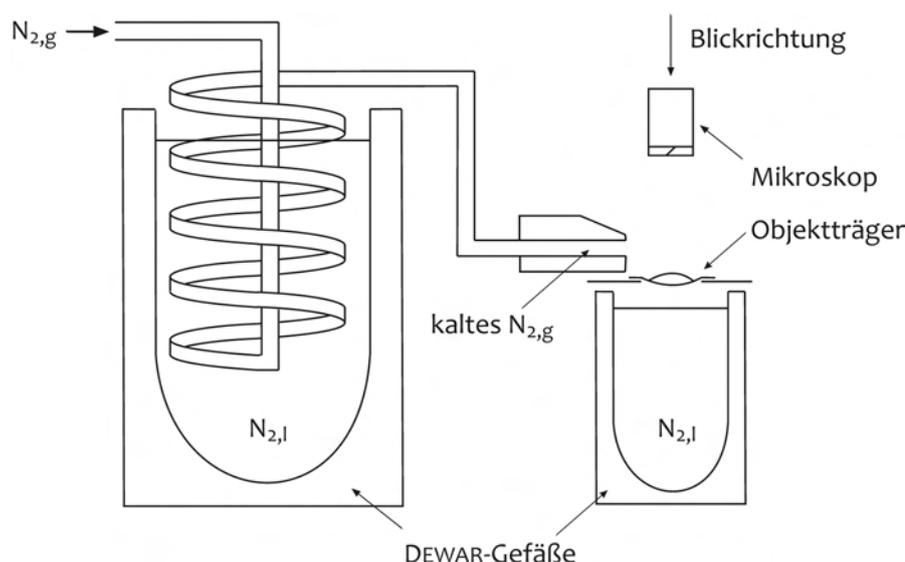
Die Parameter  $a$  und  $b$  werden im Zuge der Verfeinerung derart angepasst, dass die gewichteten Fehlerquadrate der schwachen, mittleren und starken Reflexe über alle Beugungswinkel möglichst gleich verteilt sind. SHELXL gibt ferner den Gütefaktor *Goof* (*Goof* – engl.: *goodness of fit*) an, in den die Anzahlen der Daten  $n$  und der verfeinerten Parameter  $p$  einfließen:

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)}{n - p}}$$

Im Falle einer guten Übereinstimmung von Strukturmodell und Datensatz liegt *Goof* nahe bei 1.

Die Abbildungen der Kristallstrukturen werden mit dem Programm Diamond der CRYSTAL IMPACT GbR erstellt.<sup>[274]</sup>

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen sind überwiegend luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Kristalle, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung geeignet sind, werden im Handschuhkasten aus der Mutterlösung in einen Tropfen Perfluoralkylether überführt. Unter dem Lichtmikroskop werden die Kristalle von Lösemittel und anhaftenden Verunreinigungen befreit. Aufwachsungen werden abgebrochen und sehr große Kristalle in Bruchstücke von etwa 0.3 mm Kantenlänge geteilt. Der ausgewählte Kristall wird mit der Spitze einer Glaskapillare aufgenommen und unter Argonatmosphäre zum Diffraktometer transportiert. In einem gekühlten Stickstoffstrom wird die Glaska-



**Abbildung 5.2.** Anlage zur Präparation von Ammoniakatkrystallen.

pillare auf dem Goniometerkopf befestigt und der Kristall vor dem Kollimator zentriert. Kristalle, die Ammoniakmoleküle enthalten, sind neben ihrer Unbeständigkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit extrem labil, wenn sie Temperaturen jenseits des Siedepunktes von  $\text{NH}_3$  ausgesetzt sind. Daher werden die Produkte aus Umsetzungen in flüssigem Ammoniak nach der Methode von KOTTKE und STALKE präpariert (Abbildung 5.2).<sup>[275]</sup> Die Kristalle werden aus der kalten Mutterlösung zügig in einen Tropfen eines Perfluorpolyetheröls überführt, der in einem gebogenen Uhrglas über einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten DEWAR-Gefäß auf etwa  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt wird. Ein Stickstoffstrom wird zum Abkühlen in einer Kupferspirale durch ein zweites mit flüssigem Stickstoff gefülltes DEWAR-Gefäß geleitet und über den Objektträger geblasen, um inerte Bedingungen zu schaffen und eine ausreichend niedrige Temperatur herzustellen. Der verwendete Perfluorpolyether hat bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  eine zähe Konsistenz und dient als Klebstoff, um den am Mikroskop ausgewählten und gereinigten Kristall an einer Glaskapillare zu fixieren. Der Kristall wird samt Kapillare mit Hilfe eines *Crystal Cap*-Systems der Firma HAMPTON RESEARCH auf dem Goniometerkopf im Stickstoffstrom bei  $-153.2\text{ }^\circ\text{C}$  montiert.

### 5.2.2 Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme werden an einem *STOE STADIP*-Gerät der Firma STOE (Darmstadt) bei einer Generatorleistung von  $30\text{ mA}\cdot 50\text{ kV}$  gemessen. Die emittierte Strahlung der  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Röhre ( $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$ ) wird durch einen Germaniumeinkristall geleitet, wonach der monochromatisierte Röntgenstrahl auf die Probe trifft. Die Messung erfolgt

bei Raumtemperatur. Die luftempfindlichen Substanzen werden im Handschuhkasten fein verrieben und in Kapillaren der Firma HILGENBERG (Außendurchmesser 0.3 mm, Wandstärke 0.01 mm, Länge 80 mm) gefüllt. Die Glaskapillaren werden unter Verwendung eines heißen Wolframdrahtes zugeschmolzen, mit Wachs luftdicht verschlossen und derart auf einem Goniometerkopf montiert, dass in DEBYE-SCHERRER-Geometrie gemessen werden kann. Stark absorbierenden Verbindungen wird Diamantpulver oder amorphes Boroxid zugemischt. Die gebeugte Röntgenstrahlung wird an einem *Image-Plate*-Detektor gemessen. Die Lage der Reflexe hängt von der Anordnung der Netzebenen in der durchstrahlten polykristallinen Probe ab. Amorphe Bestandteile werden nicht detektiert, da sie keine charakteristische Röntgenbeugung verursachen. Die gemessenen Diffraktogramme werden mit aus Einkristalldaten berechneten Liniendiagrammen verglichen, um die Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Zur Auswertung der Messergebnisse dient das Programm WinX<sup>POW</sup>.<sup>[276]</sup>

### 5.2.3 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX – engl.: *energy dispersive X-ray analyses*) wird an einem JEOL 5900 LV Spektrometer mit Si(Li)-Detektor durchgeführt. Darin wechselwirkt ein energiereicher und mittels magnetischer Linsen stark fokussierter Primärelektronenstrahl mit der Oberfläche der Analysenprobe (Eindringtiefe im Bereich weniger Nanometer) und schlägt sekundäre Elektronen aus den tiefliegenden Schalen der Atome. Die entstehenden Löcher werden unter Emission von Röntgenstrahlen mit Elektronen aus energetisch höherliegenden Schalen aufgefüllt. Die Energien der emittierten Strahlungen sind von der Lage der vom Elektronenübergang betroffenen Schalen abhängig und daher charakteristisch für jedes Element. Die Röntgenstrahlen erzeugen im Detektor je nach Energiegehalt Elektron–Loch-Paare unterschiedlicher Anzahl. Die Intensität der gemessenen Signale gibt die Zusammensetzung der Probe halbquantitativ wieder. Für die meisten Elemente werden mehrere Signale gefunden, da verschiedene Schalen an den Elektronenübergängen beteiligt sein können. Zur Auswertung der EDX-Spektren muss geprüft werden, ob alle typischen Linien eines Elements auftreten. Die quantitativen Messergebnisse sind für viele Elemente mit großen Standardabweichungen verbunden und hängen von der Ordnungszahl, Eigenschaften der Probe (z. B. der Beschaffenheit der Oberfläche) oder der Messanordnung (z. B. dem Winkel zwischen Probenoberfläche und Primärelektronenstrahl) ab. Die Emissionen leichter Elemente werden durch

das Material des Detektorfensters absorbiert, so dass Atome mit einer Ordnungszahl  $Z < 6$  nicht gefunden werden.

Kristalle für die EDX-Analysen werden im Handschuhkasten aus der Mutterlösung auf einen Objektträger überführt und am Mikroskop von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Anschließend werden sie auf einer Kohlenstoffunterlage auf einem Aluminiumblock fixiert und unter Schutzgasatmosphäre zum Messgerät transportiert. Zum Einbringen in die Mikroskopkammer lässt sich ein kurzer Luftkontakt nicht vermeiden. Standardmessungen dauern fünf Minuten bei einer Arbeitsspannung von 20 kV.

#### 5.2.4 Elementaranalyse

Elementaranalysen werden im Mikroanalytischen Labor der TU München, Abteilung Anorganische Chemie wie folgt durchgeführt:

- C,H,N: Verbrennungsanalyse am Gerät *elementar vario EL* der Firma BRUKER und am *EuroEA* der Firma HEKATECH,
- P: Photometrisch als Phosphormolybdänblau bei 820 nm am Spektrophotometer *UV – 160* der Firma SHIMATZU,
- Cl, Br, I: nach alkalischem Aufschluss potentiometrisch mit 0.01 M Silbernitratlösung am *686 Titroprozessor* der Firma METROHM,
- Cu, Sn, Pb, K: nach saurem Aufschluss ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) am Atomabsorptionsspektrometer *AA 280 FS* der Firma VARIAN.

#### 5.2.5 Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren dient das Spektrometer *AMX 400* der Firma BRUKER mit temperierbarem Probenkopf. Die chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte in ppm angegeben und nehmen für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren Bezug auf die Signale der verwendeten Lösemittel und  $\text{Me}_4\text{Si}$  als externen Standard ( $^1\text{H}$ -NMR). Im Falle der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen wird den NMR-Proben 85%ige Phosphorsäure (0 ppm) in einer eingeschmolzenen Kapillare zur Standardisierung beigegeben. Die NMR-Spektren der Kerne  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{207}\text{Pb}$  werden extern referenziert gegen  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0 ppm),  $\text{Me}_4\text{Sn}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0 ppm) bzw.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $-2961.2$  ppm). Die Resonanzen in den  $^{63}\text{Cu}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren werden

gefunden, indem der gesamte Verschiebungsbereich der Kerne in Messfenstern mit einer Breite von 500 ppm untersucht wird.

### 5.2.6 Bestimmung der magnetischen Eigenschaften

Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität steht ein *MPMS-XL5* SQUID-Magnetometer der Firma QUANTUM DESIGN zur Verfügung (*SQUID* – engl.: *Superconducting Quantum Interference Device*). Die Magnetisierung kann bei verschiedenen Feldstärken  $H$  bis 50 kOe ( $\Delta H = \pm 1$  Oe, Feldhomogenität von 0.01 % auf 4 cm) und im Temperaturbereich von 2–300 K (Helium-Kryostat,  $\Delta T = \pm 0.5$  %) erfolgen. Es können sehr geringe Flussdichten ab  $10^{-14}$  T gemessen und die magnetischen Eigenschaften (Paramagnetismus, Diamagnetismus, Temperatur-/Feldabhängigkeit) der Probe bestimmt werden. Dazu werden Kristalle der zu untersuchenden Verbindungen im Handschuhkasten unter dem Mikroskop ausgelesen, in der Mutterlösung von anhaftenden Verunreinigungen befreit und sodann in eine Gelatine kapsel eingewogen. Etwa 25 mg der Probe werden verwendet. Die Kapsel wird in einem PVC-Strohalm fixiert. Die erhaltenen Messwerte werden gegen Messungen der leeren Probenträger korrigiert.

### 5.2.7 Massenspektrometrie

Fast-Atomic-Bombardment-Massenspektren (FAB-MS) werden an einem *MAT 90* Gerät der Firma FINNIGAN durchgeführt. Die Festsubstanzen werden in 4-Nitrobenzylalkohol aufgenommen und mit Xenongas ionisiert. Molmassen bis zu einem Masse-Ladungsverhältnis von  $m/z = 2500$  können detektiert werden.

### 5.2.8 Theoretische Untersuchungen

DFT-Rechnungen erfolgen mit Hilfe des Programmpaketes GAUSSIAN 03.<sup>[277]</sup> Die natürlichen Ladungen werden unter Verwendung der Version 3.1 des NBO-Programms<sup>[278]</sup> (*NBO* – engl.: *natural bond orbital*) berechnet, das in GAUSSIAN 03 implementiert ist. Lösemittleffekte werden berücksichtigt, indem das SCIPC-Modell (*SCIPC* – engl.: *self-consistent isodensity polarizable continuum model*<sup>[279]</sup>) eingesetzt wird (Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r(\text{dmf}) = 36.71$ ). Die Molekülorbitale werden mit dem Programm GaussView dargestellt.<sup>[280]</sup> Die Strukturoptimierungen werden zuerst auf dem Dichtefunktionalniveau B3LYP/cc-pVDZ-PP durchgeführt, d. h. mit dem Drei-Parameter-Hybrid-Aus-

tauschfunktional von BECKE<sup>[281]</sup> – „B3“ – in Verbindung mit dem gradientenkorrigierten Korrelationsfunktional von LEE, YANG und PARR<sup>[282]</sup> – „LYP“ – (UB3LYP im Falle des  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  wegen seiner ungeraden Elektronenzahl). *Small-core* relativistische Pseudopotentiale und korrelationskonsistente *Valenz-double- $\zeta$* -Basissätze mit Polarisationsfunktionen zur Korrektur der räumlichen Abhängigkeit der Ladungsverteilung werden verwendet.<sup>[283–286]</sup> Weiterführende Optimierungen werden auf B3LYP-Niveau mit dem aug-cc-pVDZ-PP-Basissatz (*aug-cc-pVDZ* – engl.: *augmented correlation consistent polarized valence double zeta*) durchgeführt, der diffuse Funktionen beinhaltet. Die Art der gefundenen stationären Punkte auf der Energiepotentialfläche wird ermittelt durch die Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen. Einzelpunktsberechnungen (NBO-Ladung, HOMO–LUMO-Abstand, Molekülorbitale, MO-Eigenwerte) an den optimierten Strukturen erfolgen ebenfalls auf B3LYP-Niveau mit dem aug-cc-pVDZ-PP-Basissatz aber unter Verwendung von drei kontrahierten Gaußfunktionen (triple- $\zeta$ ). Die Berechnungen am  $[\text{CuCl}_2]^-$  werden analog unter Verwendung von cc-pVDZ-, aug-cc-pVDZ- (Geometrieoptimierung) und aug-cc-pVTZ-Basissätzen (Einzelpunktsberechnungen) für Cl durchgeführt.<sup>[287]</sup> Alle Basissätze werden der Datenbank *EMSL<sup>1</sup> Basis Set Exchange* entnommen.<sup>[288]</sup>

## 5.3 Synthesen

### 5.3.1 Ausgangsverbindungen

#### 5.3.1.1 ZINTLPHASEN $\text{K}_4\text{E}_9$

**Synthese.** Zur Herstellung der intermetallischen Phasen  $\text{K}_4\text{E}_9$  werden die Elemente ausgehend von 800 mg Kalium im molaren Verhältnis von 4.4:9 in Edstahlhülsen mit einem Fassungsvermögen von 7 ml (7 cm lang, Durchmesser 1 cm) eingewogen (siehe Tabelle 5.2). Die Edstahlhülse wird in einem Autoklaven eingeschlossen und in ein zuvor mit Argon beschicktes Korundrohr überführt. Das Korundrohr wird im Anschluss an der Schlenklinie dreimal evakuiert und mit Argon befüllt und mit einem Druckausgleichsballon versehen. In einem Rohrofen werden die Reaktionsgemische mit einer Rate von 2 K/min erhitzt, 18 Stunden bei Reaktionstemperatur (siehe Tabelle 5.2) gehalten und mit einem Temperaturgradienten von 1 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Autoklav

<sup>1</sup>Environmental Molecular Sciences Laboratory

**Tabelle 5.2.** Massen der eingesetzten Elemente und Reaktionstemperaturen für deren Umsetzungen zu den ZINTL-Phasen.

$K_4E_9$	Einwaage K /[g]	Einwaage E /[g]	Molverhältnis K/E	Reaktionstemperatur /[° C]
$K_4Ge_9$	0.800	3.010	1:2.04	650
$K_4Sn_9$	0.800	4.918	1:2.04	550
$K_4Pb_9$	0.800	8.584	1:2.04	450

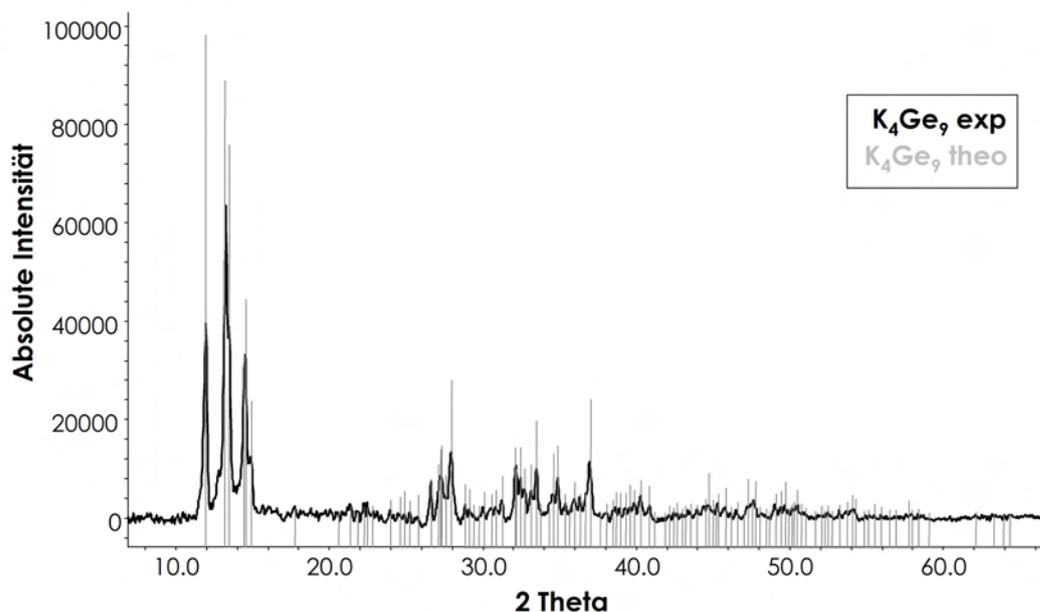
wird nach der Synthese in den Handschuhkasten überführt und das Reaktionsprodukt als graues Pulver gewonnen und im Achatmörser homogenisiert.

**Charakterisierung.** Die ZINTL-Phasen  $K_4E_9$  werden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Dazu werden Proben der Verbindungen im Handschuhkasten mit Diamantpulver über amorphem Boroxid sorgfältig verrieben und in Glaskapillaren gefüllt (Abschnitt 5.2.2). Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme werden mit berechneten Strichdiagrammen aus Einkristalldaten der Verbindungen verglichen. Bei Übereinstimmung kommen die intermetallischen Verbindungen  $K_4E_9$  für die Versuche zum Einsatz. Beispielhaft ist in Abbildung 5.3 das Pulverdiffraktogramm von  $K_4Ge_9$  mit dem Liniendiagramm aus der Einkristallstruktur gezeigt.<sup>[39]</sup> Die polykristallinen Verbindungen  $K_4Sn_9$  und  $K_4Pb_9$  erzeugen ähnliche, charakteristische Beugungsbilder, allerdings ist die Kristallinität dieser beiden intermetallischen Phasen relativ gering, wenn sie nach der beschriebenen Syntheseroute hergestellt werden. Die Intensitäten treten bei den laut Einkristallstruktur erwarteten Beugungswinkeln auf. Nebenphasen oder Reflexe der Elemente werden für alle  $K_4E_9$  nicht gefunden.

Die gewonnenen Phase können auf ihre Löslichkeit in Ethylendiamin untersucht werden. Bei erfolgreicher Synthese werden intensiv gefärbte Lösungen ( $K_4Ge_9$ : grünlich braun,  $K_4Sn_9$ : dunkelrot,  $K_4Pb_9$ : dunkelbraun) erhalten mit sehr geringen Mengen an unlöslichen Rückständen.

### 5.3.1.2 TRIPHENYLPHOSPHANKUPFER(I)CHLORID, -BROMID UND -IODID SOWIE BISTRIPHENYLPHOSPHANCHLORID UND -BROMID

**Synthese.** Synthesewege zu Triphenylphosphankupfer(I)halogeniden der allgemeinen Zusammensetzung  $CuX(PPh_3)_n$  ( $X = Cl, Br, I; n = 1, 2$ ) sind in der Literatur beschrieben und wurden adaptiert.<sup>[195, 198]</sup> In einem 100 ml Rundkolben werden zur Darstellung von



**Abbildung 5.3.** Strichdiagramm aus Einkristalldaten von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$ <sup>[39]</sup> und gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung.

$\text{CuX}(\text{PPh}_3)_1$  0.01 mol Kupfer(I)halogenid (Massenangaben siehe Tabelle 5.3) in 20 ml Dichlormethan suspendiert und 2.62 g (0.01 mol) Triphenylphosphan zugegeben, wobei klare Lösungen entstehen. Für die Synthesen der Verbindungen  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) werden zwei Äquivalente  $\text{PPh}_3$  also 5.24 g (0.02 mol) verwendet. Die Reaktionsmischungen werden bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt bis zur Bildung farbloser Präzipitate. Sodann werden 20 ml Hexan zugegeben und die Lösungen im Eisbad abgekühlt, um die Fällung zu vervollständigen. Die Niederschläge werden durch Filtration über eine Glasfritte gewonnen und nacheinander mit jeweils 20 ml Dichlormethan und Hexan gewaschen. Nach Trocknen am Hochvakuum bei Raumtemperatur werden die Triphenylphosphankupfer(I)komplexe in den Ausbeuten laut Tabelle 5.3 erhalten.

**Charakterisierung.** Die Verbindungen werden mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ( $X = \text{Cl}, x = 1$ ), Massenspektrometrie und Elementaranalyse identifiziert.

NMR ( $\delta$ /[ppm]):

- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):
  - $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$ : 7.45 (br, 2H, *m-CH*), 7.29 (t, 1H, *p-CH*,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.36 \text{ Hz}$ ), 7.19 (m, 2H, *o-CH*) ;
- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

**Tabelle 5.3.** Zur Herstellung der Verbindungen  $\text{CuX}(\text{PPh}_3)_n$  mit  $X = \text{Cl, Br, I}$  und  $n = 1, 2$ . Eduktmassen und Ausbeuten.

Verbindung	Einwaage $\text{CuX}$ $m/[\text{g}]$	Einwaage $\text{PPh}_3$ $m/[\text{g}]$	Ausbeute $\text{CuX}(\text{PPh}_3)_x$ $m/[\text{g}]$ (1/[% d. Theorie])
$\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$	1.00	2.62	3.12 (86)
$\text{CuBr}(\text{PPh}_3)$	1.43	2.62	3.7 (90)
$\text{CuI}(\text{PPh}_3)$	1.90	2.62	3.4 (75)
$\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2$	1.00	5.24	4.7 (75)
$\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_2$	1.43	5.24	4.6 (69)

- $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$ : 134.02 (d, 2C, *o*-C,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.98$  Hz), 132.13 (d, 1C, *i*-C,  $^1J(^{31}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.24$  Hz), 129.91 (s, 1C, *p*-C), 128.60 (s, 2C, *m*-C);

MS ( $m/z$ , rel. I/[%]):

- $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$ : 185 (27.1,  $[\text{PPh}_2]^+$ ), 262 (100.0,  $[\text{PPh}_3]^+$ ), 325 (82.0,  $[\text{CuPPh}_3]^+$ ), 587 (80.9,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ );
- $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)$ : 185 (12.1,  $[\text{PPh}_2]^+$ ), 262 (100.0,  $[\text{PPh}_3]^+$ ), 325 (60.0,  $[\text{CuPPh}_3]^+$ ), 524 (4.4,  $[(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 587 (30.6,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ );
- $\text{CuI}(\text{PPh}_3)$ : 185 (18.7,  $[\text{PPh}_2]^+$ ), 262 (100.0,  $[\text{PPh}_3]^+$ ), 325 (41.3,  $[\text{CuPPh}_3]^+$ ), 524 (4.8,  $[(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 587 (12.5,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ );
- $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2$ : 185 (36.1,  $[\text{PPh}_2]^+$ ), 262 (100.0,  $[\text{PPh}_3]^+$ ), 325 (60.0,  $[\text{CuPPh}_3]^+$ ), 587 (86.9,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ );
- $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_2$ : 183 (23.4,  $[\text{PPh}_2]^+$ ), 262 (100.0,  $[\text{PPh}_3]^+$ ), 325 (40.8,  $[\text{CuPPh}_3]^+$ ), 587 (60.9,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ );

Elementaranalyse von  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{CuPX}$  (ber. (gef.) [1/%]):

- $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$ : C 59.8 (59.6), H 4.2 (4.2), P 8.6 (8.6), Cu 17.6 (17.0), Cl 9.8 (10.3);
- $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)$ : C 53.2 (53.3), H 3.7 (3.7), P 7.6 (7.6), Cu 15.6 (15.3), Br 19.7 (21.5);
- $\text{CuI}(\text{PPh}_3)$ : C 47.8 (45.9), H 3.3 (3.3), P 6.9 (6.6), Cu 14.0 (14.4), I 28.1 (nicht bestimmt);
- $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2$ : C 69.3 (69.6), H 4.8 (4.9), P 10.0 (9.8), Cu 10.2 (9.6), Cl 5.7 (6.2);

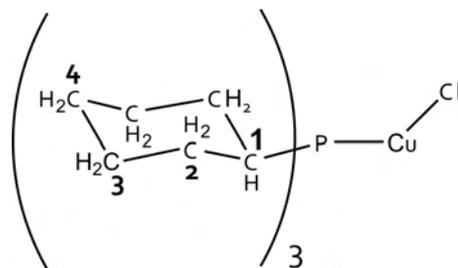
- $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_2$ : C 64.7 (62.4), H 4.5 (4.5), P 9.3 (8.8), Cu 9.5 (9.4), Br 12.0 (13.3).

### 5.3.1.3 TRICYCLOHEXYLPHOSPHANKUPFER(I)CHLORID

**Synthese.** Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid wird in Anlehnung an die Literaturvorschrift von BOWMAKER et al. hergestellt.<sup>[208]</sup> Unter Schutzgasatmosphäre werden in einem 250 ml Schlenkrohr zu 1 g (10 mmol) Kupfer(I)chlorid und 2.8 g (10 mmol) Tricyclohexylphosphan 200 ml N,N-Dimethylformamid gegeben. Unter Erhitzen auf ca. 80 °C lösen sich die Feststoffe und die Lösung verliert ihre zunächst gelbe Farbe. Über zwei Serumstopfen wird mittels einer mit Glaswolle gestopften Kanüle und eines Teflonschlauchs heiß filtriert und die farblose Lösung zur Kristallisation des  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  über Nacht bei -70 °C gelagert. Die überstehende Lösung wird durch eine zweite, analoge Filtration bei Raumtemperatur entfernt und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet. Es werden 3.23 g  $\text{CuCl}(\text{PCy}_3)$  erhalten (8.5 mmol; 85 % der Theorie).

**Charakterisierung.** Die Verbindung wird mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse identifiziert.

NMR  $\delta$ /[ppm]:



- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.89–1.77 (m, 4H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ), 1.68 (b, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 1.38 (m, 2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ ), 1.23 (m, 4H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ );
- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 31.54 (d, 1C,  $\text{C}^1\text{HP}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20.22$  Hz), 30.76 (d, 2C,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.76$  Hz), 27.25 (d, 2C,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.03$  Hz), 25.97 (s, 1C,  $\text{C}^4\text{H}_2$ );
- $^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 26.04 (b);

MS (m/z, rel. I/[%]):

- 198 (23.1,  $[\text{PCy}_2]^+$ ), 261 (27.1,  $[\text{CuPCy}_2]^+$ ), 281 (16.2,  $[\text{PCy}_3]^+$ ), 343 (34.8,  $[\text{CuPCy}_3]^+$ ), 623 (100.0,  $[\text{Cu}(\text{PCy}_3)_2]^+$ ), 722 (6.8,  $[(\text{CuPCy}_3)_2\text{Cl}]^+$ );

Elementaranalyse von  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{ClCuP}$  (ber. (gef.) [1/%]):

- C 57.0 (56.1), H 8.7 (9.0), P 8.2 (7.6), Cu 16.8 (14.1), Cl 9.4 (10.9).

#### 5.3.1.4 TRI-*iso*-PROPYLPHOSPHANKUPFER(I)CHLORID UND BISTRI-*iso*-PROPYLPHOSPHANKUPFER(I)CHLORID

**Synthese.** In einem 50 ml Rundkolben werden unter Schutzgasbedingungen 420 mg (4.24 mmol) Kupfer(I)chlorid in 10 ml Toluol suspendiert und das Reaktionsgefäß mit einem Serumstopfen verschlossen. Zur Synthese von  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  wird eine Lösung von 1 ml (90 %ig, 5.63 mmol) Tri-*iso*-propylphosphan in 5 ml Toluol mit Hilfe einer Spritze langsam unter Rühren zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch leicht erwärmt und das vorgelegte CuCl in Lösung geht. Die Verbindung  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  wird erhalten, indem die doppelte Menge an  $\text{P}^i\text{Pr}_3$  eingesetzt wird (2 ml, 90 %ig; 11.26 mmol) ebenfalls gelöst in 5 ml Toluol einsetzt. Es wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend über eine mit Glaswolle gestopfte Kanüle und einen Teflonschlauch vom Rückstand filtriert und das Filtrat im Vakuum vollständig eingeeengt.  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  fällt als farbloser Feststoff an, wird unter geringer Wärmezufuhr in 5 ml Hexan gelöst und über Nacht bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation des Produktes gelagert. Das Lösemittel über den feinen, nadelförmigen und farblosen Kristallen von  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  wird durch Filtration entfernt. Nach Trocknung im Vakuum werden 750 mg (2.8 mmol, 65 % der Theorie) Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid erhalten. Der Bisphosphankomplex bildet nach Entfernen des Toluols ein zähes Öl, dass mit 5 ml Hexan aufgenommen wird. Bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  bilden sich über Nacht farblose Kristalle, die bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (Kältebad aus Isopropanol und Trockeneis) durch Filtration über eine mit Glaswolle gestopfte Kanüle und einen Teflonschlauch von der überstehenden Lösung getrennt werden. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird aufgrund der hohen Löslichkeit des Kupferphosphankomplexes in Hexan ein farbloses Öl erhalten, aus dem nach mehreren Stunden am Hochvakuum 1.41 g (3.36 mmol, 80 % der Theorie) des Produktes  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  als farbloses Pulver isoliert werden können.

**Charakterisierung.** Die Verbindungen werden mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse (nur für  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  wegen des hohen Lösemittelgehalts in  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ) identifiziert. Außerdem werden die Kristallstrukturen ermittelt. Geeignete Kristalle werden unter der Hexanlösung nach Umkristallisieren der Produkte gefunden. Sie werden für  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  am Mikroskop im Handschuhkasten

ausgewählt; für  $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  wird die Anlage verwendet, die für die Präparation der Ammoniakate zum Einsatz kommt (Kapitel 5.2.1).

NMR  $\delta$ /[ppm]:

- $^1\text{H}$ (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):
  - $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ : 1.17 (dd, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13.4$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ ), 1.85 (oct, 1H,  $\text{CH}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ );
  - $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ : 1.14 (dd, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.2$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.4$ ), 1.95 (m, 2H,  $\text{CH}$ ,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6.1$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.4$ );
- $^{13}\text{C}$ (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):
  - $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ : 20.18 (d, 2C,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.9$  Hz), 22.40 (d, 1C,  $\text{CH}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17.3$  Hz);
  - $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ : 21.1 (, 2C,  $\text{CH}_3$ ), 23.8 (d, 1C,  $\text{CH}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.6$  Hz);
- $^{31}\text{P}$ (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):
  - $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ : 23.60 (s);
  - $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ : 22.18 (s);

MS (m/z, rel. I/[%]):

- $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ : 159 (22.0,  $[\text{P}^i\text{Pr}_3\text{P}]^+$ ), 223 (25.9,  $[\text{P}^i\text{Pr}_3\text{PCu}]^+$ ), 383 (19.9,  $[(\text{P}^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Cu}]^+$ ), 483 (100.0,  $[(\text{P}^i\text{Pr}_3\text{PCu})_2\text{Cl}]^+$ ), 580 (24.8,  $[(\text{P}^i\text{Pr}_3\text{PCu})_2\text{CuCl}_2]^+$ );
- $\text{CuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ : 159 (5.4,  $[\text{P}^i\text{Pr}_3\text{P}]^+$ ), 223 (20.9,  $[\text{P}^i\text{Pr}_3\text{PCu}]^+$ ), 340 (3.9,  $(\text{P}^i\text{Pr}_3\text{P})(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{P})\text{Cu}]^+$ ), 383 (100,  $[(\text{P}^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Cu}]^+$ ), 427 (2.1,  $(\text{P}^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Cu-P}^i\text{Pr}]^+$ ), 483 (14.7,  $[(\text{P}^i\text{Pr}_3\text{PCu})_2\text{Cl}]^+$ ), 580 (2.1,  $[(\text{P}^i\text{Pr}_3\text{PCu})_2\text{CuCl}_2]^+$ );

Elementaranalyse von  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ClCuP}$  (ber. (gef.) [1/%]):

- C 41.7 (45.5), H 8.1 (8.9), P 12.0 (12.9), Cu 24.5 (20.4), Cl 13.7 (12.4).

### 5.3.1.5 MESITYLKUPFER

**Synthese.** Zur Herstellung der GRINARD-Lösung wird ein 250 ml Dreihalskolben mit einem Schliffthermometer und einem Tropftrichter versehen und über einen Durchgangshahn und einen Neoprenschauch mit der Schlenklinie verbunden. Darin werden entsprechend der Literaturvorschrift<sup>[289]</sup> 1.7 g (70 mmol) Magnesiumspäne in 10 ml Tetrahydrofuran unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 65 °C erhitzt. 10 g (50 mmol) Mesitylbromid werden in weiteren 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und über den Tropftrichter und unter Beachtung der Temperaturkonstanz langsam zugetropft. Das Reak-

tionsgemisch wird nach Austausch des Tropftrichters durch einen Rückflusskühler zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Schliffthermometer durch einen Serumstopfen ersetzt und das Reaktionsgefäß mit einem zweiten 250 ml Dreihalskolben über einen Teflonschlauch verbunden. Durch den Teflonschlauch wird die GRINARD-Lösung in den zweiten Kolben überführt und vom überschüssigen Magnesium abgetrennt. Anschließend wird der zweite Dreihalskolben mit einem Rückflusskühler und einem Schliffthermometer ausgestattet und über einen Serumstopfen und einen Teflonschlauch mit einem 100 ml Rundkolben verbunden, in dem unter Argonatmosphäre 5.5 g (50 mmol) Kupfer(I)chlorid in 40 ml Tetrahydrofuran suspendiert vorliegen. Einige Tropfen der Suspension werden der GRINARD-Lösung zugefügt, welche langsam erhitzt wird, bis die Reaktion bei ca. 58 °C beginnt. Die Suspension wird unter Rühren langsam bis zur Vollständigkeit zugegeben, ohne die Reaktionstemperatur von 58 °C zu überschreiten, anschließend wird die Reaktionsmischung 1.5 Stunden bei 58 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 15 ml Toluol zugegeben und die grüngelbe Lösung vom als Bodensatz vorliegenden Magnesiumbromidchlorid durch Filtration über eine mit Glaswolle gestopfte Kanüle und einen Teflonschlauch getrennt und in ein 250 ml Schlenkrohr überführt. Im Vakuum wird das Lösemittel bei Raumtemperatur entfernt und das blassgelbe Produkt zweimal aus Toluol umkristallisiert. Es werden 6.85 g Mesitylkupfer erhalten (38 mmol, 75 % der Theorie).

**Charakterisierung.** Mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wird das Produkt identifiziert und auf Reinheit geprüft. Es werden zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 1:2 gefunden, die dem dimeren (D) und pentameren (P) Mesitylkupfer zugeordnet werden können.<sup>[219]</sup> Daneben enthält das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Signale der Lösemittel Toluol und Tetrahydrofuran.

NMR  $\delta$ /[ppm]:

- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 6.67 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{D})$ ), 6.58 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{P})$ ), 2.92 (s, 6H,  $o\text{-CH}_3$  (D, P)), 2.01 (s, 3H,  $p\text{-CH}_3$  (D)), 1.89 (s, 3H,  $p\text{-CH}_3$  (P)).

#### 5.3.1.6 BISETHYLENDIAMIN-TRIPHENYLPHOSPHANKUPFER(I)CHLORID UND -BROMID

**Synthese.** Unter Argonatmosphäre wird in einem 20 ml Schlenkrohr 1 g Triphenylphosphankupfer(I)chlorid (2.8 mmol) oder Triphenylphosphankupfer(I)bromid (2.5 mmol) unter gelindem Erhitzen in 5 ml Ethylendiamin gelöst. Aus der blauen Lösung fallen beim

Abkühlen die entsprechenden Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)halogenide in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen an. Nach Überführen der überstehenden Lösungen in leere Schlenkrohre mit Hilfe von mit Glaswolle gefüllten Kanülen und Teflonschläuchen und Trocknen der Rückstände am Hochvakuum werden 0.85 g Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)chlorid,  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  (2.0 mmol, 72 % der Theorie) bzw. 0.81 g Bisethylendiamin-triphenylphosphankupfer(I)bromid,  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  (1.7 mmol, 70 % der Theorie) erhalten.

**Charakterisierung.** Die Verbindungen werden mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse identifiziert. Von  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  wird die Röntgeneinkristallstruktur bestimmt (siehe Kapitel 4.2.1). Die Kristalle der Verbindung  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$  sind bei allen durchgeführten Synthesen verwachsen, so dass nur die Elementarzellparameter bestimmt werden können. Sie gleichen denen der analogen Bromidverbindung.

MS(m/z, rel. I[%]):

- $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$ : 183 (32.3,  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ ), 262 (28.4,  $[\text{PPh}_3]^+$ ), 325 (100.0,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]^+$ ), 385 (98.3,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{en})]^+$ ), 587 (63.2,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 687 (10.7,  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}\}^+]$ );
- $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$ : 183 (26.4,  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ ), 262 (24.6,  $[\text{PPh}_3]^+$ ), 325 (80.6,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]^+$ ), 385 (100.0,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{en})]^+$ ), 587 (55.2,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 731 (4.14,  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}\}^+]$ );

Elementaranalyse von  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{CuN}_4\text{PX}$  (ber. (gef.) [1/%]):

- $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$ : C 55.3 (54.7), H 5.7 (6.4), N 11.7 (11.8), P 6.5 (6.5), Cu 13.3 (13.7), Cl 7.4 (7.4);
- $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{en})_2$ : C 50.6 (50.3), H 5.2 (5.9), N 10.7 (10.8), P 5.9 (5.9), Cu 12.2 (12.6), Br 15.3 (18.9).

#### 5.3.1.7 N,N-DIMETHYLFORMAMID-TRIPHENYLPHOSPHANKUPFER(I)CHLORID UND -BROMID

**Synthese.** In einem mit Argon gefüllten 20 ml Schlenkrohr wird 1 g Triphenylphosphankupfer(I)chlorid (2.8 mmol) oder Triphenylphosphankupfer(I)bromid (2.5 mmol) unter leichter Wärmezufuhr in 5 ml N,N-Dimethylformamid gelöst. Aus den grüngelben Lösungen wird beim Abkühlen N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid,  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$  bzw. N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)bromid,  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$  in farblosen, nadelförmigen Kristallen gewonnen. Nach Entfernen des Löse-

mittels über eine mit Glaswolle gefüllte Kanüle und einen Teflonschlauch und Trocknen der Produkte am Hochvakuum werden 0.75 g  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$  (2.2 mmol, 75 % der Theorie) bzw. 0.86 g  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$  (1.8 mmol, 72 % der Theorie) erhalten.

**Charakterisierung.** Die Verbindungen werden mittels Elementaranalyse identifiziert und ihre Struktur durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt (siehe Kapitel 4.2.2).

Elementaranalyse von  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{CuNOPX}$  (ber. (gef.) [1/%]):

- $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$ : C 58.1 (58.3), H 5.1 (5.1), N 3.2 (1.72), P 7.1 (7.7), Cu 14.6 (15.5), Cl 8.2 (8.8);
- $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{dmf})$ : C 52.7 (52.1), H 4.6 (4.8), N 2.9 (2.9), P 6.4 (6.5), Cu 13.3 (13.1), Br 16.7 (16.8).

### 5.3.2 Syntheserouten zu kupferüberkappten $\text{Ge}_9$ -Clustern

–  $[\text{K}([\text{2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)](\text{dmf})_{2.5}$

**Synthese.** Im Handschuhkasten werden in ein 20 ml Schlenkrohr 0.15 mmol  $\text{K}_4\text{Ge}_9$ , 0.15 mmol Tricyclohexylphosphankupferchlorid sowie 0.38 mmol [2.2]crypt eingewogen. An der Schlenklinie werden die Feststoffe in 2 ml N,N-Dimethylformamid gelöst und zwei Stunden gerührt. Nach der Filtration über eine mit Glaswolle gefüllte Kanüle und einen Teflonschlauch wird die erhaltene orangefarbene Lösung mit 2 ml Toluol überschichtet. Bei einer Lagertemperatur von  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  werden innerhalb weniger Tage Kristalle der Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PCy}_3)](\text{dmf})_{2.5}$  (**1**) in Form von großen, hellen, orangefarbenen, hexagonalen Säulen erhalten. Die Verbindung wird mittels Einkristallstrukturanalyse und Elementaranalyse charakterisiert.

**Charakterisierung.** Die Verbindung wird durch Röntgenbeugung am Einkristall, Elementaranalyse und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert (siehe Kapitel 4.3.1).

NMR  $\delta$ /[ppm]:

- $^{31}\text{P}$  (162 MHz, dmf): 6.71 ppm;

Elementaranalyse von  $\text{C}_{61.5}\text{H}_{128.5}\text{CuGe}_9\text{K}_3\text{N}_{8.5}\text{O}_{14.5}\text{P}$  (ber. (gef.) [1/%]):

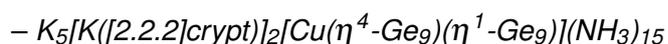
- C 35.4 (34.8), H 6.2 (6.5), N 5.7 (4.4), Cu 3.0 (2.8), Ge 31.3 (28.3), P 1.5 (1.8).

–  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{NH}_3)_{13}$

**Synthese.** In ein 20 ml Schlenkrohr werden im Handschuhkasten 0.15 mmol  $\text{K}_4\text{Ge}_9$ , 0.15 mmol Tri-*iso*-propylphosphankupferchlorid und 0.27 mmol [2.2.2]crypt eingewogen.

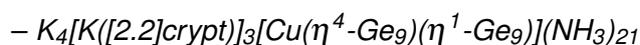
An der Ammoniakanlage werden auf die Feststoffe bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  etwa 2 ml  $\text{NH}_3$  kondensiert. Die dunkelrote Lösung wird bis zur Kristallbildung zwei Monate bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Es entstehen kleine, orangefarbene Kristalle der Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{NH}_3)_{13}$  (**2**). Aus dem Reaktionsansatz werden neben Verbindung **2** Kristalle des  $\text{Ge}_9$ -Dimers  $\text{K}_3[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3][\text{Ge}_9\text{-Ge}_9](\text{NH}_3)_{18}$  (**16**) gefunden.

**Charakterisierung.** Die Kristallstruktur der Verbindung wird durch Röntgenbeugung am Einkristall ermittelt.



**Synthese.** In einem Handschuhkasten werden in ein 20 ml Schlenkrohr 0.15 mmol  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  und 0.15 mmol Tricyclohexylphosphankupferchlorid oder Tri-*iso*-propylphosphankupferchlorid sowie 0.27 mmol  $[\text{2.2.2}]\text{crypt}$  eingewogen. Das Reaktionsgefäß wird mit der Ammoniakanlage verbunden und bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit etwa 2 ml  $\text{NH}_3$  bestückt. Die rote Reaktionslösung wird zur Kristallisation bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nach etwa drei Wochen werden orangebraune Kristalle der Verbindung  $\text{K}_5[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{15}$  (**3**) gefunden.

**Charakterisierung.** Durch Röntgenbeugung am Einkristall wird die Struktur der Verbindung ermittelt. Die Kristalle streuen nur schwach und bis zu Beugungswinkeln von  $2\theta \approx 23\text{ }^{\circ}$ , wodurch ein Datensatz von schlechter Qualität erhalten wird, so dass die Kristallstrukturverfeinerung nicht vollständig gelingt. Dennoch werden alle Schweratomlagen zweifelsfrei bestimmt. Die EDX-Analyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung aus den Schwerelementen K, Ge und Cu.

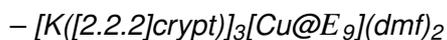


**Synthese.** 0.15 mmol  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  und 0.15 mmol Tricyclohexylphosphankupferchlorid oder Tri-*iso*-propylphosphankupferchlorid sowie 0.38 mmol  $[\text{2.2}]\text{crypt}$  werden im Handschuhkasten in ein 20 ml Schlenkrohr eingewogen. An der Ammoniakanlage werden bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  etwa 2 ml  $\text{NH}_3$  in das Reaktionsgefäß kondensiert. In der dunkelroten Lösung entstehen nach einem Monat bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  orangerote Kristalle einer Verbindung der Zusammensetzung  $\text{K}_4[\text{K}([\text{2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)](\text{NH}_3)_{21}$  (**4**).

**Charakterisierung.** Die Struktur der Verbindung wird durch Einkristalldiffraktion bestimmt.

### 5.3.3 Syntheserouten zu kupferzentrierten Tetrelatomclustern

#### 5.3.3.1 AUS N,N-DIMETHYLFORMAMID

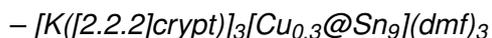


**Synthese.** 0.15 mmol  $K_4E_9$ , 0.15 mmol Mesitylkupfer sowie 0.27 mmol [2.2.2]crypt werden im Handschuhkasten in ein 20 ml Schlenkrohr eingewogen, an der Schlenklinie in 2 ml N,N-Dimethylformamid gelöst und zwei Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung über eine mit Glaswolle gefüllte Kanüle und einen Teflonschlauch filtriert und mit 1 ml Toluol überschichtet, um die Kristallisation einzuleiten. Bei einer Temperatur von  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9](dmf)_2$  (**5**) nach zwei Wochen in Form roter, prismenförmiger Kristalle, und  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Pb_9](dmf)_2$  (**6**) bildet nach ca. drei Monaten schwarzbraune, blockförmige Kristalle mit metallischem Schimmer.

**Charakterisierung.** Die Strukturen der Verbindungen werden durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt. Die weitere Charakterisierung erfolgt mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie (siehe Kapitel 4.4.1).

Elementaranalyse von  $C_{60}H_{122}CuK_3N_8O_{20}E_9$  (ber. (gef.) [1/%]):

- $E = \text{Sn}$ , Verbindung **5**: C 28.5 (27.9), H 4.8 (4.6), N 4.4 (4.1), Cu 2.5 (2.6), K 4.6 (4.5), Sn 42.3 (40.3);
- $E = \text{Pb}$ , Verbindung **6**: C 21.7 (19.2), H 3.7 (3.7), N 3.4 (2.8), Cu 1.9 (0.7), K 3.5 (3.3), Pb 56.1 (55.9).



**Synthese.** In ein 20 ml Schlenkrohr werden im Handschuhkasten 0.15 mmol  $K_4Sn_9$ , 0.15 mmol Mesitylkupfer und 0.54 mmol [2.2.2]crypt eingewogen und an der Schlenklinie in 2 ml N,N-Dimethylformamid gelöst. Die dunkelrote Lösung wird zwei Stunden gerührt und schließlich über eine mit Glaswolle gefüllte Kanüle und einen Teflonschlauch filtriert und mit 1 ml Toluol überschichtet. Die Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_{0.3}@Sn_9](dmf)_3$  (**7**) wird bei einer Temperatur von  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von zwei Wochen in rotbraunen, blockförmigen Kristallen erhalten.

**Charakterisierung.** Die Kristalle der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_{0.3}@Sn_9](dmf)_3$  sind für die Einkristallstrukturanalyse geeignet (Kapitel 4.4.2). In der EDX-Analyse können keine Kupferatome nachgewiesen werden.

## 5.3.3.2 AUS ETHYLENDIAMIN

–  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_{0.5}@Sn_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$

**Synthese.** Im Handschuhkasten werden 0.15 mmol  $K_4E_9$ , 0.15 mmol Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid und 0.27 mmol [2.2.2]crypt in ein 20 ml Schlenkrohr eingewogen und an der Schlenklinie in 2 ml Ethylendiamin gelöst. Die Lösung wird zwei Stunden gerührt und über eine mit Glaswolle gefüllte Kanüle und einen Teflonschlauch in ein Schlenkrohr filtriert, dass zuvor nicht ausgeheizt und nur kurz evakuiert wird. Das Filtrat wird mit 2 ml Toluol überschichtet, um die Kristallisation einzuleiten. Nach wenigen Tagen werden blockförmige dunkelrote Kristalle der Verbindung der Zusammensetzung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_{0.5}@Sn_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$  (**8**) isoliert.

**Charakterisierung.** Die Struktur der Verbindung wird durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt. Die weitere Charakterisierung erfolgt mittels Elementaranalyse und Messung der Magnetisierbarkeit am SQUID-Magnetometer (siehe Kapitel 4.4.3).

Elementaranalyse von  $C_{60.50}H_{124}Cu_{0.5}K_3N_9O_{18}Sn_9$  (ber. (gef.) [1/%]):

- C 29.3 (27.8), H 5.0 (4.7), N 5.1 (4.4), Cu 1.3 (1.3), K 4.7 (4.7), Sn 43.0 (37.0).

–  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@E_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$

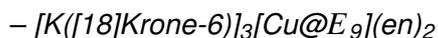
**Synthese.** Im Handschuhkasten werden in ein 20 ml Schlenkrohr 0.15 mmol  $K_4E_9$ , 0.15 mmol Tri-*iso*-propylphosphankupferchlorid oder Tricyclohexylphosphankupferchlorid und 0.27 mmol [2.2.2]crypt eingewogen und anschließend an der Schlenklinie in 2 ml Ethylendiamin gelöst und zwei Stunden gerührt. Danach wird die Lösung über eine mit Glaswolle gefüllte Kanüle und einen Teflonschlauch filtriert und mit 2 ml Toluol überschichtet, um die Kristallisation einzuleiten. Nach einer Woche werden dunkelrote Kristalle der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$  (**9**) und blockförmige schwarze Kristalle der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Pb_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$  (**10**) erhalten.

**Charakterisierung.** Die Kristallstrukturen der Verbindungen werden durch Einkristalldiffraktion bestimmt; außerdem werden Elementaranalysen vorgenommen und NMR-Spektren und Magnetisierbarkeit gemessen (siehe Kapitel 4.4.3).

Elementaranalyse von  $C_{60.50}H_{124}CuK_3N_9O_{18}E_9$  (ber. (gef.) [1/%]):

- $E = Sn$ , Verbindung **9**: C 28.9 (27.2), H 4.9 (5.7), N 5.0 (3.7), Cu 2.5 (2.3), K 4.7 (4.4), Sn 42.8 (39.4);

- $E = \text{Pb}$ , Verbindung **10**: C 21.9 (21.1), H 3.7 (4.5), N 3.8 (3.4), Cu 1.9 (1.8), K 3.5 (3.4), Pb 56.3 (55.8).



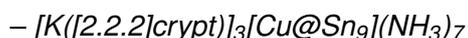
**Synthese.** In ein 20 ml Schlenkrohr werden im Handschuhkasten 0.15 mmol  $\text{K}_4E_9$ , 0.15 mmol Tricyclohexylphosphankupferchlorid oder Tri-*iso*-propylphosphankupferchlorid und 0.38 mmol [18]Krone-6 eingewogen und an der Schlenklinie in 2 ml Ethylendiamin gelöst. Die Reaktionslösung wird 1.5 Stunden gerührt, sodann über eine mit Glaswolle gefüllte Kanüle und einen Teflonschlauch filtriert und mit 2 ml Toluol überschichtet. Innerhalb einer Woche kristallisieren die Verbindung  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@Sn_9](\text{en})_2$  (**11**) in roten und die Verbindung  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@Pb_9](\text{en})_2$  (**12**) in schwarzen Säulen.

**Charakterisierung.** Für **11** wird die Einkristallstruktur mittels Röntgendiffraktion ermittelt; **12** ist intrinsisch fehlgeordnet, so dass nur die Dimensionen der Elementarzelle bestimmt werden können aber keine vollständige Kristallstruktur. Die Elementarzellen beider Verbindungen deuten an, dass sie isotyp sind, analog zu **5** und **6** bzw. **9** und **10**. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen eine identische stöchiometrische Zusammensetzung von **11** und **12**. Außerdem wurden NMR-Untersuchungen vorgenommen (Kapitel 4.4.4).

Elementaranalyse von  $\text{C}_{40}\text{H}_{88}\text{CuK}_3\text{N}_4\text{O}_{18}E_9$  (ber. (gef.) [1/%]):

- $E = \text{Sn}$ , Verbindung **11**: C 22.2 (21.7), H 4.0 (4.1), N 2.6 (2.1), Cu 2.9 (2.6), K 5.4 (5.9), Sn 49.4 (43.4);
- $E = \text{Pb}$ , Verbindung **12**: C 18.8 (15.4), H 3.1 (2.9), N 1.8 (1.0), Cu 2.1 (1.9), K 3.8 (3.7), Pb 60.9 (62.9).

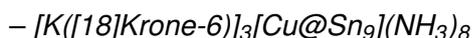
### 5.3.3.3 AUS FLÜSSIGEM AMMONIAK



**Synthese.** Im Handschuhkasten werden 0.15 mmol  $\text{K}_4\text{Sn}_9$ , 0.15 mmol Tri-*iso*-propylphosphankupferchlorid und 0.27 mmol [2.2.2]crypt in ein 20 ml Schlenkrohr eingewogen. An der Ammoniakanlage werden auf die Feststoffe bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  etwa 2 ml  $\text{NH}_3$  kondensiert. Aus der dunkelroten Lösung kristallisieren bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von einem Monat rote Kristalle der Verbindung  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@Sn_9](\text{NH}_3)_7$  (**13**).

**Charakterisierung.** Die Kristallstruktur der Verbindung wird durch Röntgenbeugung am

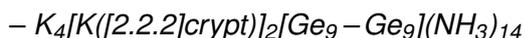
Einkristall ermittelt.



**Synthese.** In einem 20 ml Schlenkrohr werden im Handschuhkasten 0.15 mmol  $K_4Sn_9$ , 0.15 mmol Tricyclohexylphosphankupferchlorid und 0.38 mmol [18]Krone-6 vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird mit der Ammoniakanlage verbunden, und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  werden etwa 2 ml  $NH_3$  einkondensiert. Es entsteht eine dunkelrote Lösung, in der innerhalb von einem Monat rote Kristalle der Verbindung  $[K([18]Krone-6)]_3[Cu@Sn_9](NH_3)_8$  (**14**) wachsen.

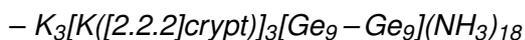
**Charakterisierung.** Die Verbindung wird durch Einkristallstrukturanalyse identifiziert.

### 5.3.4 Synthesen der $Ge_9$ -Dimere



**Synthese.** 0.15 mmol  $K_4Ge_9$ , 0.15 mmol Kupfer(I)chlorid und 0.27 mmol [2.2.2]crypt werden im Handschuhkasten in ein 20 ml Schlenkrohr vorgelegt. An der Ammoniakanlage werden auf die Feststoffe etwa 3 ml  $NH_3$  kondensiert. Die dunkelrote Lösung wird bei einer Temperatur von  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach drei Wochen werden aus dem Versuch kleine, rote Kristalle der Verbindung  $K_4[K([2.2.2]crypt)]_2[Ge_9-Ge_9](NH_3)_{14}$  (**15**) gewonnen.

**Charakterisierung.** Die Verbindung wird mittels Einkristallstrukturanalyse identifiziert.



**Synthese.** In ein 20 ml Schlenkrohr werden im Handschuhkasten 0.15 mmol  $K_4Ge_9$ , 0.15 mmol Tri-*iso*-propylphosphankupferchlorid und 0.27 mmol [2.2.2]crypt eingewogen. Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  werden an der Ammoniakanlage auf die Feststoffe etwa 2 ml  $NH_3$  kondensiert. Die dunkelrote Lösung wird bis zur Kristallbildung zwei Monate bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. In Form orangegelber, säulenförmiger Kristalle wird die Verbindung  $K_3[K([2.2.2]crypt)]_3[Ge_9-Ge_9](NH_3)_{18}$  (**16**) isoliert. Aus dem Reaktionsansatz werden außerdem rote Kristalle der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4\text{-Ge})(P^iPr_3)](NH_3)_{13}$  (**2**) gewonnen.

**Charakterisierung.** Die Verbindung  $K_3[K([2.2.2]crypt)]_3[Ge_9-Ge_9](NH_3)_{18}$  wird mittels Einkristallstrukturanalyse identifiziert.

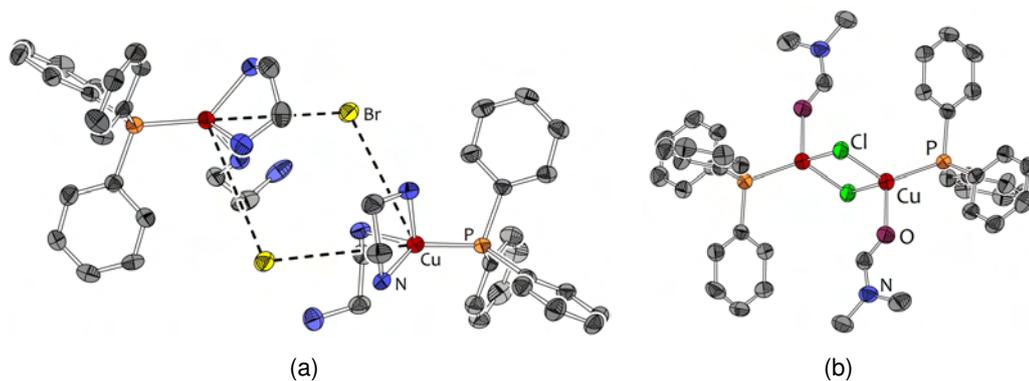


**Synthese.** Im Handschuhkasten werden 0.15 mmol  $K_4Ge_9$ , 0.15 mmol Mesitylkupfer und 0.32 mmol [2.2.2]crypt in ein 20 ml Schlenkrohr eingewogen. Bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  werden an der Ammoniakanlage etwa 2 ml  $NH_3$  auf die Feststoffe kondensiert, die sich sofort mit dunkelroter Farbe lösen. Nach sechs Wochen, in denen das Reaktionsgefäß bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert wird, werden im Rückstand der Lösung kleine, braune Kristalle gefunden, die für die Strukturanalyse durch Röntgenbeugung geeignet sind und die Verbindung  $K_2[K([2.2.2]crypt)]_4[Ge_9-Ge_9](NH_3)_{17.28}$  (**17**) enthalten.

**Charakterisierung.** Die Verbindung wird mittels Einkristallstrukturanalyse identifiziert.

## 6 Zusammenfassung

Die Reaktivität der ZINTL-Anionen  $[E_9]^{4-}$  der Gruppe 14-Elemente Germanium, Zinn und Blei ( $E$ ) gegenüber Kupferverbindungen wurde in den Lösemitteln Ethylendiamin, N,N-Dimethylformamid und flüssigem Ammoniak erforscht. Der Zugang zu den Tetrelatomclustern erfolgte über die Synthese der binären, intermetallischen Verbindungen  $A_4E_9$  ( $A$  = Alkalimetall meist Kalium), in denen die  $[E_9]^{4-}$  als isolierte Struktureinheiten vorlagen und die sich in den verwendeten Solventien mit intensiver, dunkler Farbe lösten. Für die Synthese neuer kupferfunktionalisierter Tetrelatomcluster wurden verschiedene Kupfer(I)-verbindungen ausgewählt; Versuche mit zweiwertigen Kupferverbindungen führten erwartungsgemäß zur vollständigen Oxidation der  $[E_9]^{4-}$ -Polyeder. Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid sind nach dem *HSAB*-Konzept den harten Liganden zuzuordnen und stabilisieren als starke  $\sigma$ -Donoren Kupfer in der Oxidationsstufe +2, so dass Cu(I)-Ionen in diesen Lösemitteln in Cu(0) und Cu(II) disproportionieren. Um diese Reaktion zu verhindern, wurden als potentielle Eduktverbindungen verschiedene Phosphankupfer(I)halogenidkomplexe untersucht, da Cu(I) hierin dank der  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Liganden als weniger empfindlich gegenüber Redoxprozessen galt. Triphenylphosphankupfer(I)halogenide erwiesen sich als instabil in Ethylendiamin und N,N-Dimethylformamid und ergaben farbige Lösungen, die die Entstehung von  $Cu^{2+}$ -Ionen anzeigten. Aus den Lösungen kristallisierten allerdings auch Komplexe der Zusammensetzung  $CuX(PPh_3)(en)_2$  bzw.  $CuX(PPh_3)(dmf)$  mit  $X = Cl$  und  $Br$  (Abbildung 6.1), was auf eine gewisse Stabilität von Cu(I) hinweist. Die einwertigen Kupferatome hatten in den Verbindungen untypische Koordinationen. In Ethylendiamin entstand ein Chelatkomplex, was für Übergangsmetallatome wie Cu(I) mit bevorzugt tetraedrischer Umgebung selten in der Literatur beschrieben wurde. Zwei Ethylendiaminmoleküle ersetzen die Bindungen zu den Halogenidionen, so dass das Zentralatom verzerrt tetraedrisch von drei Stickstoffatomen und dem Phosphanliganden koordiniert wurde. In den beiden N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)halogeniden ban-

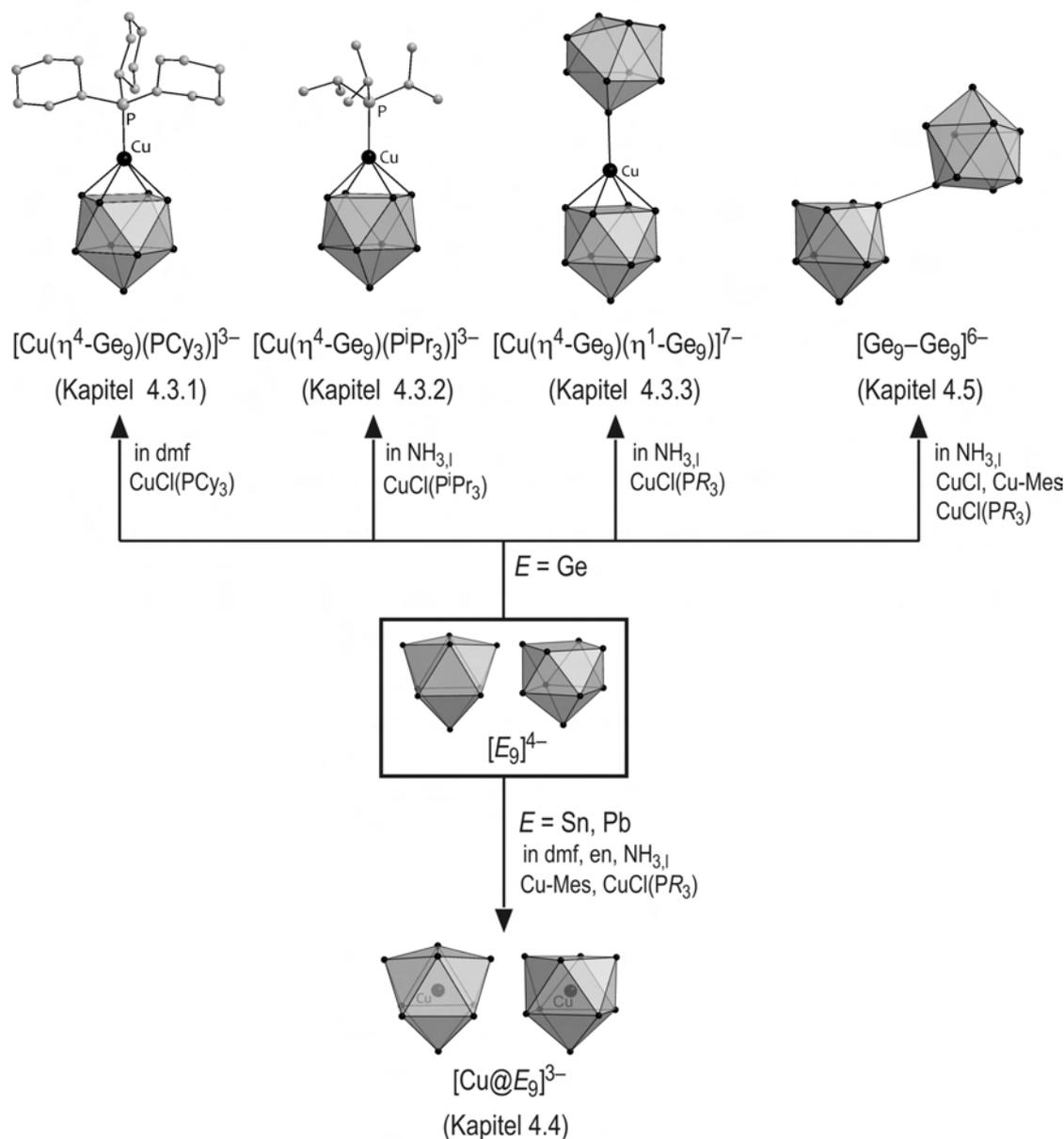


**Abbildung 6.1.** Die Komplexe a) Bisethyldiamin-triphenylphosphankupfer(I)bromid, b) N,N-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid. Kohlenstoffatome sind als graue Ellipsoide abgebildet, Wasserstoffatome werden nicht dargestellt. Alle Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % gezeigt.

den je zwei  $X^-$ -Ionen, ein N,N-Dimethylformamidmolekül und ein Phosphanligand an das Übergangsmetall in verzerrt tetraedrischer Koordinationssphäre (Abbildung 6.1).

Als stabil in Ethyldiamin und N,N-Dimethylformamid erwiesen sich die Verbindungen Tricyclohexylphosphankupfer(I)chlorid und Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid. Darin sorgten die sperrigeren Reste an den Phosphoratomen für eine bessere sterische Abschirmung des  $Cu^+$ -Ions und die größere  $\sigma$ -Donorwirkung der Alkylphosphane für eine zusätzliche elektronische Stabilisierung. Beide Cu(I)-Komplexe bildeten in den Solventen farblose Lösungen, und mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass der Phosphanligand nach dem Auflösen der Komplexe bei allen Versuchen am Kupferatom verblieb. Aus Hexan konnten bei  $-70^\circ C$  Kristalle der Verbindungen Tri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid und Bistri-*iso*-propylphosphankupfer(I)chlorid gewonnen und ihre Kristallstruktur bestimmt werden. Als weitere Ausgangsverbindung kam Mesitylkupfer zu Einsatz.

Die Umsetzungen der verschiedenen Cu(I)-Edukte mit den Lösungen der ZINTL-Phasen  $K_4E_9$  lieferten für Germanium andere Ergebnisse als für Zinn und Blei (Abbildung 6.2). Die Cluster  $[Ge_9]^{4-}$  neigten bei der Umsetzung mit Kupferkomplexen zur Bildung von überkappten Strukturen, in denen die  $Ge_9$ -Käfige als  $\eta^4$ -Liganden fungierten oder zu Redoxreaktionen, bei denen schließlich mehrere teils literaturbekannte, teils neue  $Ge_9$ -Dimere und -Polymere isoliert werden konnten. Dagegen wurden ausgehend von den Anionen  $[Sn_9]^{4-}$  und  $[Pb_9]^{4-}$  weder oxidierte Clusterspezies noch neue Kupfer(I)komplexe gewonnen. Statt dessen entstanden in diesen Reaktionslösungen unter



**Abbildung 6.2.** Überblick über die vorgestellten Tetrelatomcluster.

unterschiedlichen Reaktionsbedingungen stets kupferzentrierte Cluster der allgemeinen Formel  $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ .

Reaktionen von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  in N,N-Dimethylformamid oder flüssigem Ammoniak mit Kupfer(I)phosphankomplexen führten zu neuen Clusterspezies, in denen die  $\text{Ge}_9$ -Käfige unter Bildung von *closo*-Clustern mit  $2n+2 = 22$  Gerüstelektronen von einem Kupfer(I)atom überkappt wurden (Abbildung 6.2). Das Kupferatom steuerte keine Elektronen zur Clusterbindung bei, was ebenso für andere Übergangsmetallatome in Kappenposition zu einem  $\text{E}_9$ -Polyeder gefunden wurde. Aus den Grenzorbitalen des  $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Ions wurden sechs Elektronen in die freien Orbitale des  $\text{d}^{10}$ -Ions übertragen. Zusätzlich war an das

Cu<sup>+</sup>-Ion ein  $\sigma$ -Donor gebunden, der mit zwei weiteren Elektronen die Valenzschale vervollständigte. In den Clustern [Cu( $\eta^4$ -Ge<sub>9</sub>)(PCy<sub>3</sub>)]<sup>3-</sup> (**1a**) und [Cu( $\eta^4$ -Ge<sub>9</sub>)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)]<sup>3-</sup> (**2a**) diente dazu der Phosphanrest, während in den Anionen [Cu( $\eta^4$ -Ge<sub>9</sub>)( $\eta^1$ -Ge<sub>9</sub>)]<sup>7-</sup> (**3a** und **4a**) ein weiterer Ge<sub>9</sub>-*nido*-Käfig diese Rolle übernahm, der über ein freies Elektronenpaar der offenen Quadratfläche an das Übergangsmetall koordinierte. Der Austausch des Phosphanliganden gegen den Ge<sub>9</sub>-Cluster fand in flüssigem Ammoniak bei -40 °C statt. In N,N-Dimethylformamid bei Raumtemperatur und in flüssigem Ammoniak bei -70 °C erfolgte keine Substitution, obwohl in einer N,N-Dimethylformamidlösung von Kristallen der Verbindung **1** mit Hilfe von <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie freies Tricyclohexylphosphan nachgewiesen werden konnte.

Der Cluster [Cu( $\eta^4$ -Ge<sub>9</sub>)( $\eta^1$ -Ge<sub>9</sub>)]<sup>7-</sup> war ein seltenes Beispiel für einen Komplex in dem ein E<sub>9</sub>-Cluster in  $\eta^1$ -Koordination über eine reine  $\sigma$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung an ein Übergangsmetall band. In der Literatur war mit dem Anion [ $\eta^1$ -Ge<sub>9</sub>{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>-Cr(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> nur ein einziges weiteres Beispiel für eine analoge Bindungssituation berichtet worden. Die Anionen **3a** und **4a** lieferten wichtige Hinweise auf die Entstehung von ligandenfreien Clustern mit mehr als neun Tetrelatomen. Es wurde der Schluss gezogen, dass der Entstehung solcher Anionen eine Koordination an das Übergangsmetallatom vorausgeht.

In den Reaktionslösungen der intermetallischen Phase K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> mit verschiedenen Cu(I)-Edukten liefen häufig Redoxprozesse ab, die zur Entstehung von Ge<sub>9</sub>-Dimeren oder -Polymeren führten. Aus Ethylendiamin wurden literaturbekannte Verbindungen dieser Anionen isoliert. In flüssigem Ammoniak kristallisierten neue Ge<sub>9</sub>-Dimerverbindungen, die sich voneinander durch ihren Gehalt an Kryptanden unterschieden. Die kryptandenfreien Kaliumatome koordinierten an die [Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>-Anionen. In der Verbindung **15** waren an jeden Cluster vier Kationen gebunden, in Verbindung **16** drei und in Verbindung **17** zwei. Umgekehrt enthielt Verbindung **15** zwei [K([2.2.2]crypt)]-Einheiten pro Anion, während in **16** und **17** drei bzw. vier Kaliumionen pro Cluster von [2.2.2]crypt umschlossen waren. Nur die nackten Kaliumatome konnten effizient von Ammoniakmolekülen komplexiert werden und über Amminbrücken zum Entstehen von mehrdimensionalen Strukturmotiven beitragen. In Verbindung **15** war jeder Cluster von einem Kaliumviereck umgeben, das an allen Ecken in Kontakt zu seinen Nachbarn stand. Auf diese Weise entwickelten sich parallele, gewellte Schichten. Diese Schichten wurden in Verbindung **16** aufgebrochen zu eindimensionalen Doppelsträngen, da an jedem Clus-

ter eine Ecke des Kaliumvierecks fehlte. Die geringere Konnektivität der Kaliumatome führte zu einer Verlängerung der K–K-Abstände in Strangrichtung. Dieser Effekt setzte sich in Verbindung **17** fort, in dem die an die  $\text{Ge}_9$ -Dimere gebundenen K-Atome nur über Wasserstoffbrücken zwischen ihren Ammoniakmolekülen in Kontakt standen. Durch die verminderte Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kalium-Dimer-Einheiten wurde in Verbindung **17** eine Fehlordnung in den Kaliumpositionen hervorgerufen.

Kupferzentrierte Cluster der allgemeinen Formel  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  wurden aus den intermetallischen Phasen  $\text{K}_4E_9$  ( $E = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) bei der Umsetzung mit Kupferphosphankomplexen oder Mesitylkupfer erhalten (Abbildung 6.2). Aus N,N-Dimethylformamid und Ethylendiamin entstanden jeweils isotype  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ - und/oder  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]$ -Salze. Aus flüssigem Ammoniak konnten nur für  $E = \text{Sn}$  entsprechende Verbindungen isoliert werden; die analogen Umsetzungen mit  $E = \text{Pb}$  erbrachten keine farbigen Reaktionsgemische. Insgesamt wurden sieben Verbindungen mit  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Anionen strukturell charakterisiert, von denen zwei zusätzlich  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Cluster in Mischbesetzung enthielten. Die Anionen  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  wurden in drei Verbindungen erhalten und in zweien davon mittels Einkristallstrukturanalyse beschrieben. Im Festkörper hatten die Clustergerüste der  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  sehr verschiedene Formen, die strukturelle Flexibilität der  $E_9$ -Polyeder wurde durch das Zentralatom nicht beeinträchtigt (Abbildung 6.2). In den Verbindungen **5** bis **7**, die aus N,N-Dimethylformamid kristallisierten, besetzten die Tetrelatome die Ecken von nahezu ideal  $D_{3h}$ -symmetrischen, trigonalen, dreifach überkappten Prismen, deren Prismenhöhen um bis zu 17 % gegenüber den ungefüllten Clustern mit ansonsten gleicher Form verlängert waren. In den Verbindungen **8** bis **13** wurden die Anionen mit  $C_{4v}$ -symmetrischer *nido*-Struktur gefunden. Darin waren die Abstände zwischen den fünfbindigen Tetrelatomen der überkappten Quadratfläche um bis zu 6.3 % größer als in vergleichbaren Polyedern ohne Zentralatom. Die Gerüststruktur des  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Clusters in der Verbindung **14** ließ sich keiner der beiden Grenzstrukturen eindeutig zuordnen. Magnetische Messungen und eine NBO-Analyse ergaben für das Cu-Atom in den  $E_9$ -Käfigen eine einfach positive Ladung. Bei einer Gesamtladung der  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$  von  $3-$  ist das Clustergerüst vierfach negativ geladen. Für die Gerüstbindung stehen  $2n+2 = 22$  Elektronen zur Verfügung, so dass die WADEschen Regeln *nido*-Strukturen für die  $E_9$ -Käfige vorhersagen. Die strukturelle Variabilität der Tetrelatomkäfige und die damit verbundene Unabhängigkeit der Gerüstform von der Gerüstelektronenanzahl wurde durch die zahlreichen Verbindungen mit  $[\text{Cu}@E_9]^{3-}$ -Clustern eindrucksvoll bestätigt.

Diese Flexibilität wurde für die kupferzentrierten Anionen auch in den Lösemitteln N,N-Dimethylformamid und Ethylendiamin durch NMR-Untersuchungen gefunden. Die Lösungen erzeugten jeweils eine Resonanz im  $^{119}\text{Sn}$ - oder  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum, da die Tetrelatompositionen innerhalb des NMR-Zeitfensters intramolekular austauschten. Es wurden für den  $\text{Sn}_9$ -Cluster chemische Verschiebungen bei etwa  $-1440$  ppm gefunden, der  $\text{Pb}_9$ -Cluster trat bei etwa  $-4200$  ppm in Resonanz. Unterschiedliche Lösemittel und Gegenkationenkomplexe hatten auf die Messergebnisse nur sehr geringen Einfluss. Im Vergleich zu den ungefüllten Clustern  $[\text{E}_9]^{4-}$  erschienen die Signale hochfeldverschoben. Die Elektronendichte an den Tetrelatomen nahm durch die Besetzung des Clusterzentrums zu, was auf einen Elektronenübertrag vom d-Blockelement auf die Gerüstatome und auf die Verlängerung der Gerüstbindungen zurückgeführt wurde.

In den Lösungen rotierten die Tetrelatome um das zentrale Kupferatom, dessen Umgebung daher nahezu ideale Kugelsymmetrie aufwies. Diese einzigartige Koordinationssphäre ermöglichte es, hochaufgelöste  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Spektren zu messen, die aufgrund des Quadrupolcharakters des Kernes  $^{63}\text{Cu}$  in gewöhnlichen Komplexen nicht erhalten werden konnten. Für  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  und  $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$  wurde jeweils ein Signal gefunden. Die Verschiebungen lagen in dem Bereich, der für Cu(I)-Verbindungen erwartet wird. Allerdings fiel auf, dass die  $^{63}\text{Cu}$ -Signale der Kupferatome in den Bleiclustern bei deutlich tieferem Feld erschien als in den Zinnclustern. Es wurde ein nephelauxetischer Effekt abgeleitet, der aufgrund der elektronischen Wechselwirkungen  $\text{Cu}-E$  und der diffusen Orbitale der Bleiatome zur Entschirmung des Kupferkernes führt.

An Kristallen der Verbindungen  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{dmf})_2$  (**5**),  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}_{0.5}@\text{Sn}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$  (**8**) und  $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9](\text{en})_{1.5}(\text{tol})_{0.5}$  (**9**) wurde die magnetische Suszeptibilität gemessen. Die beiden Verbindungen **5** und **9**, deren Anionenteilstrukturen ausschließlich kupferzentrierte  $\text{Sn}_9$ -Polyeder enthielten, ergaben im SQUID-Magnetometer diamagnetische Signale. In Verbindung **8** war nur die Hälfte der Anionen mit einem Kupferatom zentriert, so dass für die leeren  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Cluster Paramagnetismus erwartet wurde. Die Suszeptibilitätsmessung ergab CURIE-WEISS-Paramagnetismus und ein molares, effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von 0.7. Es wurde ein Modell entwickelt, das die Kopplung der Spinnomente  $s_i$  der  $i$  einsamen Elektronen der  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Cluster mit ihren jeweiligen Bahnmomenten  $l_i$  berücksichtigte. Für die paramagnetischen Anionen wurde ein Bahnmoment von  $l = 3$  und ein Gesamtmoment von  $j = l - s = 5/2$  abgeleitet. Die ungepaarten Elektronen befanden sich in Orbitalen mit

f-Charakter. Das Modell stand im Einklang mit den literaturbekannten Messungen an den isotypen Verbindungen  $[K([2.2.2]crypt)_3E_9(en)_{0.75}(tol)_{0.25}]$ .



## 7 Anhang

Die Tabellen des Anhangs enthalten Informationen über wichtige Bindungslängen der kristallographisch charakterisierten Verbindungen. Für die Kupferkomplexverbindungen werden zudem die Bindungswinkel angegeben. Die vollständigen Strukturparameter mit Atomkoordinaten, Auslenkungsparametern und Listen aller Atomabstände und -winkel sind auf der beiliegenden CD zusammengestellt.

### 7.1 Kristallographische Daten der Eduktverbindungen

#### *Tri-iso-propylphosphankupfer(I)chlorid*

**Tabelle 7.1.** Atomabstände in [Å] im Molekül [CuCl(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>.

Cu-P	2.1926(5)	C(1)-C(2)	1.516(4)	C(2)-H(2A)	0.97(2)	C(6)-H(6B)	0.89(3)
Cu-Cl	2.4198(5)	C(2)-C(3)	1.512(3)	C(3)-H(3A)	0.90(3)	C(6)-H(6C)	0.98(3)
Cu-Cl#1	2.3981(5)	C(4)-C(5)	1.528(3)	C(3)-H(3B)	0.92(3)	C(7)-H(7A)	0.98(2)
Cu-Cl#2	2.5282(5)	C(5)-C(6)	1.519(4)	C(3)-H(3C)	0.97(3)	C(7)-H(7B)	1.16(4)
Cl-Cu#1	2.3980(5)	C(7)-C(8)	1.524(4)	C(4)-H(4A)	0.9800	C(7)-H(7C)	0.96(3)
Cl-Cu#2	2.5282(5)	C(8)-C(9)	1.469(4)	C(4)-H(4B)	0.9800	C(8)-H(8A)	1.01(3)
P-C(2)	1.843(2)	C(1)-H(1A)	0.86(3)	C(4)-H(4C)	0.9800	C(9)-H(9A)	0.99(3)
P-C(5)	1.840(2)	C(1)-H(1B)	0.91(3)	C(5)-H(5A)	1.13(3)	C(9)-H(9B)	1.03(3)
P-C(8)	1.878(3)	C(1)-H(1C)	1.00(3)	C(6)-H(6A)	0.89(4)	C(9)-H(9C)	0.94(3)

**Tabelle 7.2.** Bindungswinkel in [°] der Nichtwasserstoffatome im Molekül [CuCl(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>.

P-Cu-Cl#1	128.33(2)	Cu-Cl-Cu#2	83.774(16)	C(3)-C(2)-C(1)	111.1(2)
P-Cu-Cl	125.05(2)	C(5)-P-C(2)	106.67(10)	C(3)-C(2)-P	109.53(18)
Cl#1-Cu-Cl	93.185(16)	C(5)-P-C(8)	104.78(12)	C(1)-C(2)-P	109.89(16)
P-Cu-Cl#2	113.26(2)	C(2)-P-C(8)	102.85(11)	C(6)-C(5)-C(4)	110.4(3)
Cl#1-Cu-Cl#2	92.526(16)	C(5)-P-Cu	117.54(8)	C(6)-C(5)-P	109.7(2)
Cl-Cu-Cl#2	96.226(16)	C(2)-P-Cu	113.31(7)	C(9)-C(8)-C(7)	111.5(3)
Cu#1-Cl-Cu	86.522(16)	C(4)-C(5)-P	117.39(17)	C(9)-C(8)-P	110.6(2)
Cu#1-Cl-Cu#2	87.065(15)	C(8)-P-Cu	110.37(8)	C(7)-C(8)-P	115.6(2)

*Bistri-iso-propylphosphankupfer(I)chlorid***Tabelle 7.3.** Atomabstände in [Å] in Verbindung CuCl(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Cu-P(1)	2.2419(6)	C(11)-C(12)	1.523(3)	C(6)-H(6A)	0.91(2)	C(12)-H(12C)	0.99(2)
Cu-Cl	2.2592(6)	C(13)-C(14)	1.521(3)	C(6)-H(6B)	0.97(3)	C(13)-H(13A)	0.97(2)
Cu-P(2)	2.2652(6)	C(14)-C(15)	1.516(3)	C(6)-H(6C)	0.94(2)	C(13)-H(13B)	0.95(2)
P(1)-C(5)	1.842(2)	C(16)-C(17)	1.522(3)	C(7)-H(7A)	1.00(2)	C(13)-H(13C)	0.93(3)
P(1)-C(8)	1.847(2)	C(17)-C(18)	1.521(3)	C(7)-H(7B)	1.00(2)	C(14)-H(14A)	0.85(2)
P(1)-C(2)	1.856(2)	C(1)-H(1A)	0.97(2)	C(7)-H(7C)	0.93(3)	C(15)-H(15A)	0.96(3)
P(2)-C(17)	1.848(2)	C(1)-H(1B)	0.86(3)	C(8)-H(8A)	0.94(2)	C(15)-H(15B)	0.88(3)
P(2)-C(14)	1.849(2)	C(1)-H(1C)	0.90(2)	C(9)-H(9A)	0.96(3)	C(15)-H(15C)	1.00(2)
P(2)-C(11)	1.858(2)	C(2)-H(2A)	0.88(2)	C(9)-H(9B)	0.88(2)	C(16)-H(16A)	0.94(2)
C(1)-C(2)	1.524(3)	C(3)-H(3A)	0.97(2)	C(9)-H(9C)	0.94(3)	C(16)-H(16B)	0.94(2)
C(2)-C(3)	1.522(3)	C(3)-H(3B)	0.97(2)	C(10)-H(10A)	0.94(3)	C(16)-H(16C)	1.03(2)
C(4)-C(5)	1.522(3)	C(3)-H(3C)	0.93(3)	C(10)-H(10B)	0.82(3)	C(17)-H(17A)	0.94(2)
C(5)-C(6)	1.519(3)	C(4)-H(4A)	0.97(2)	C(10)-H(10C)	1.05(2)	C(18)-H(18A)	0.96(2)
C(7)-C(8)	1.516(3)	C(4)-H(4B)	0.86(2)	C(11)-H(11A)	0.91(2)	C(18)-H(18B)	1.00(2)
C(8)-C(9)	1.525(3)	C(4)-H(4C)	0.97(2)	C(12)-H(12A)	0.88(2)	C(18)-H(18C)	0.95(2)
C(10)-C(11)	1.519(3)	C(5)-H(5A)	0.878(18)	C(12)-H(12B)	0.92(2)		

**Tabelle 7.4.** Bindungswinkel in [°] der Nichtwasserstoffatome der Verbindung CuCl(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

P(1)-Cu-Cl	116.52(2)	C(14)-P(2)-C(11)	105.55(11)	C(7)-C(8)-P(1)	110.51(17)
P(1)-Cu-P(2)	137.41(2)	C(17)-P(2)-Cu	116.56(7)	C(9)-C(8)-P(1)	110.45(17)
Cl-Cu-P(2)	105.73(2)	C(14)-P(2)-Cu	104.28(8)	C(10)-C(11)-C(12)	108.8(2)
C(5)-P(1)-C(8)	104.02(10)	C(11)-P(2)-Cu	118.69(7)	C(10)-C(11)-P(2)	112.09(16)
C(5)-P(1)-C(2)	105.74(10)	C(3)-C(2)-C(1)	109.4(2)	C(12)-C(11)-P(2)	116.44(16)
C(8)-P(1)-C(2)	105.29(10)	C(3)-C(2)-P(1)	116.94(17)	C(15)-C(14)-C(13)	111.3(2)
C(5)-P(1)-Cu	111.91(7)	C(1)-C(2)-P(1)	111.61(17)	C(15)-C(14)-P(2)	118.23(19)
C(8)-P(1)-Cu	113.70(7)	C(6)-C(5)-C(4)	110.9(2)	C(13)-C(14)-P(2)	110.21(16)
C(2)-P(1)-Cu	115.21(7)	C(6)-C(5)-P(1)	116.86(17)	C(18)-C(17)-C(16)	110.48(19)
C(17)-P(2)-C(14)	104.20(10)	C(4)-C(5)-P(1)	111.03(16)	C(18)-C(17)-P(2)	110.55(16)
C(17)-P(2)-C(11)	106.04(10)	C(7)-C(8)-C(9)	110.3(2)	C(16)-C(17)-P(2)	111.14(16)

*Bisethyldiamin-triphenylphosphankupfer(I)bromid***Tabelle 7.5.** Atomabstände in [Å] zwischen den Nichtwasserstoffatomen der Verbindung CuBr(PPh<sub>3</sub>)(en)<sub>2</sub>.

Cu(1)-N(1)	2.071(2)	C(5)-C(6)	1.373(5)	Cu(2)-N(7)	2.080(3)	C(27)-C(28)	1.394(5)
Cu(1)-N(3)	2.077(3)	C(7)-C(12)	1.392(5)	Cu(2)-N(8)	2.110(3)	C(29)-C(34)	1.388(5)
Cu(1)-P(1)	2.1636(10)	C(7)-C(8)	1.402(5)	Cu(2)-N(5)	2.120(2)	C(29)-C(30)	1.398(5)
Cu(1)-N(4)	2.186(3)	C(8)-C(9)	1.387(5)	Cu(2)-P(2)	2.1656(10)	C(30)-C(31)	1.373(5)
P(1)-C(7)	1.830(3)	C(9)-C(10)	1.366(5)	P(2)-C(29)	1.828(3)	C(31)-C(32)	1.372(6)
P(1)-C(13)	1.833(3)	C(10)-C(11)	1.387(5)	P(2)-C(23)	1.833(4)	C(32)-C(33)	1.381(6)
P(1)-C(1)	1.835(4)	C(11)-C(12)	1.381(5)	P(2)-C(35)	1.838(3)	C(33)-C(34)	1.389(5)

weiter auf der nächsten Seite

Fortsetzung

N(1)-C(19)	1.459(4)	C(13)-C(14)	1.393(5)	N(5)-C(41)	1.474(4)	C(35)-C(40)	1.386(5)
N(2)-C(20)	1.466(4)	C(13)-C(18)	1.405(5)	N(6)-C(42)	1.472(4)	C(35)-C(36)	1.390(5)
N(3)-C(21)	1.481(4)	C(14)-C(15)	1.385(5)	N(7)-C(43)	1.475(4)	C(36)-C(37)	1.384(5)
N(4)-C(22)	1.478(4)	C(15)-C(16)	1.377(5)	N(8)-C(44)	1.469(4)	C(37)-C(38)	1.381(5)
C(1)-C(2)	1.382(5)	C(16)-C(17)	1.387(5)	C(23)-C(24)	1.381(5)	C(38)-C(39)	1.377(5)
C(1)-C(6)	1.398(5)	C(17)-C(18)	1.379(5)	C(23)-C(28)	1.397(5)	C(39)-C(40)	1.399(5)
C(2)-C(3)	1.385(5)	C(19)-C(20)	1.507(4)	C(24)-C(25)	1.387(5)	C(41)-C(42)	1.518(5)
C(3)-C(4)	1.367(6)	C(21)-C(22)	1.500(5)	C(25)-C(26)	1.388(5)	C(43)-C(44)	1.522(4)
C(4)-C(5)	1.368(5)			C(26)-C(27)	1.370(5)		

**Tabelle 7.6.** Bindungswinkel in [°] der Nichtwasserstoffatome der Verbindung CuBr(PPh<sub>3</sub>)(en)<sub>2</sub>.

N(1)-Cu(1)-N(3)	100.52(11)	C(12)-C(11)-C(10)	120.4(3)	C(44)-N(8)-Cu(2)	105.98(19)
N(1)-Cu(1)-P(1)	123.28(8)	C(11)-C(12)-C(7)	120.8(3)	C(24)-C(23)-C(28)	118.9(3)
N(3)-Cu(1)-P(1)	131.93(8)	C(14)-C(13)-C(18)	118.6(3)	C(24)-C(23)-P(2)	117.9(3)
N(1)-Cu(1)-N(4)	97.36(10)	C(14)-C(13)-P(1)	124.7(3)	C(28)-C(23)-P(2)	123.2(3)
N(3)-Cu(1)-N(4)	83.36(10)	C(18)-C(13)-P(1)	116.6(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.8(3)
P(1)-Cu(1)-N(4)	107.23(8)	C(15)-C(14)-C(13)	120.0(4)	C(26)-C(25)-C(24)	119.4(4)
C(7)-P(1)-C(13)	104.22(16)	C(16)-C(15)-C(14)	121.1(4)	C(27)-C(26)-C(25)	120.9(4)
C(7)-P(1)-C(1)	102.21(15)	C(15)-C(16)-C(17)	119.5(3)	C(26)-C(27)-C(28)	119.4(4)
C(13)-P(1)-C(1)	101.88(16)	C(15)-C(16)-H(16)	120.3	C(27)-C(28)-C(23)	120.6(3)
C(7)-P(1)-Cu(1)	112.33(11)	C(18)-C(17)-C(16)	120.2(3)	C(34)-C(29)-C(30)	117.6(3)
C(13)-P(1)-Cu(1)	108.70(12)	C(17)-C(18)-C(13)	120.6(4)	C(34)-C(29)-P(2)	124.0(3)
C(1)-P(1)-Cu(1)	125.29(12)	N(1)-C(19)-C(20)	115.1(3)	C(30)-C(29)-P(2)	118.4(3)
C(19)-N(1)-Cu(1)	120.39(19)	N(2)-C(20)-C(19)	112.1(3)	C(31)-C(30)-C(29)	121.4(4)
C(21)-N(3)-Cu(1)	106.7(2)	N(3)-C(21)-C(22)	109.8(3)	C(32)-C(31)-C(30)	120.4(3)
C(22)-N(4)-Cu(1)	105.3(2)	N(4)-C(22)-C(21)	110.1(3)	C(31)-C(32)-C(33)	119.7(3)
C(2)-C(1)-C(6)	118.2(3)	N(7)-Cu(2)-N(8)	84.17(10)	C(32)-C(33)-C(34)	120.1(4)
C(2)-C(1)-P(1)	118.6(3)	N(7)-Cu(2)-N(5)	99.92(10)	C(29)-C(34)-C(3)	120.8(4)
C(6)-C(1)-P(1)	123.3(3)	N(8)-Cu(2)-N(5)	100.55(10)	C(40)-C(35)-C(36)	118.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)	121.0(3)	N(7)-Cu(2)-P(2)	135.52(8)	C(40)-C(35)-P(2)	116.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6(4)	N(8)-Cu(2)-P(2)	111.06(8)	C(36)-C(35)-P(2)	124.5(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(4)	N(5)-Cu(2)-P(2)	116.68(8)	C(37)-C(36)-C(25)	120.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(4)	C(29)-P(2)-C(23)	101.29(16)	C(38)-C(37)-C(36)	120.8(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120.3(3)	C(29)-P(2)-C(35)	102.72(16)	C(39)-C(38)-C(37)	119.7(3)
C(12)-C(7)-C(8)	118.1(3)	C(23)-P(2)-C(35)	103.96(15)	C(38)-C(39)-C(40)	119.6(3)
C(12)-C(7)-P(1)	117.5(3)	C(29)-P(2)-Cu(2)	120.88(12)	C(35)-C(40)-C(29)	120.8(3)
C(8)-C(7)-P(1)	124.4(3)	C(23)-P(2)-Cu(2)	118.98(12)	N(5)-C(41)-C(42)	111.0(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.4(3)	C(35)-P(2)-Cu(2)	106.78(12)	N(6)-C(42)-C(41)	112.0(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(3)	C(41)-N(5)-Cu(2)	114.19(19)	N(7)-C(43)-C(44)	110.2(3)
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(3)	C(43)-N(7)-Cu(2)	107.78(19)	N(8)-C(44)-C(43)	108.9(3)

*N,N*-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)chlorid**Tabelle 7.7.** Atomabstände in [Å] in Verbindung CuCl(PPh<sub>3</sub>)(dmf).

Cu-O	2.130(2)	O-C(1')	1.235(4)	C(4)-C(5)	1.385(5)	C(13)-C(14)	1.387(5)
Cu-P	2.1885(9)	N-C(1')	1.325(4)	C(5)-C(6)	1.376(5)	C(13)-C(18)	1.398(5)
Cu-Cl(2)	2.3779(9)	N-C(3')	1.450(4)	C(7)-C(12)	1.381(5)	C(14)-C(15)	1.386(5)
Cu-Cl(2)#1	2.3781(9)	N-C(2')	1.460(5)	C(7)-C(8)	1.402(5)	C(15)-C(16)	1.377(5)
Cl(2)-Cu#1	2.3780(9)	C(1)-C(2)	1.396(5)	C(8)-C(9)	1.382(5)	C(16)-C(17)	1.391(5)
P-C(13)	1.831(3)	C(1)-C(6)	1.399(5)	C(9)-C(10)	1.375(6)	C(17)-C(18)	1.385(5)
P-C(1)	1.838(3)	C(2)-C(3)	1.389(5)	C(10)-C(11)	1.378(6)		
P-C(7)	1.839(3)	C(3)-C(4)	1.382(5)	C(11)-C(12)	1.393(5)		

**Tabelle 7.8.** Bindungswinkel in [°] der Nichtwasserstoffatome der Verbindung CuCl(PPh<sub>3</sub>)(dmf).

O-Cu-P	110.15(7)	C(1')-N-C(3')	122.5(3)	C(9)-C(8)-C(7)	119.9(3)
O-Cu-Cl(2)	101.50(7)	C(1')-N-C(2')	120.4(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.8(3)
P-Cu-Cl(2)	121.93(3)	C(3')-N-C(2')	117.1(3)	C(9)-C(10)-C(11)	119.8(3)
O-Cu-Cl(2)#1	100.36(7)	C(2)-C(1)-C(6)	118.7(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(4)
P-Cu-Cl(2)#1	122.64(3)	C(2)-C(1)-P	123.3(2)	C(7)-C(12)-C(11)	120.6(3)
Cl(2)-Cu-Cl(2)#1	96.47(3)	C(6)-C(1)-P	118.0(2)	C(14)-C(13)-C(18)	118.6(3)
Cu-Cl(2)-Cu#1	83.53(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120.5(3)	C(14)-C(13)-P	124.1(2)
C(13)-P-C(1)	102.49(14)	C(4)-C(3)-C(2)	120.2(3)	C(18)-C(13)-P	117.2(2)
C(13)-P-C(7)	102.88(14)	C(3)-C(4)-C(5)	119.4(3)	C(15)-C(14)-C(13)	120.8(3)
C(1)-P-C(7)	103.81(15)	C(6)-C(5)-C(4)	121.0(3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.9(3)
C(13)-P-Cu	116.10(11)	C(5)-C(6)-C(1)	120.2(3)	C(15)-C(16)-C(17)	120.3(3)
C(1)-P-Cu	116.32(10)	C(12)-C(7)-C(8)	118.9(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.5(3)
C(7)-P-Cu	113.49(11)	C(12)-C(7)-P	117.3(2)	C(17)-C(18)-C(13)	120.8(3)
C(1')-O-Cu	128.2(2)	C(8)-C(7)-P	123.8(3)	O-C(1')-N	124.4(3)

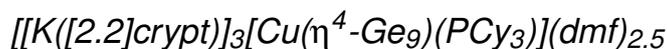
*N,N*-Dimethylformamid-triphenylphosphankupfer(I)bromid**Tabelle 7.9.** Atomabstände in [Å] in Verbindung CuBr(PPh<sub>3</sub>)(dmf).

Cu-O	2.1156(13)	O-C(1')	1.234(2)	C(4)-C(5)	1.376(3)	C(13)-C(14)	1.393(2)
Cu-P	2.1975(5)	N-C(1')	1.319(2)	C(5)-C(6)	1.387(3)	C(13)-C(18)	1.400(2)
Cu-Br	2.4954(3)	N-C(2')	1.446(3)	C(7)-C(12)	1.386(3)	C(14)-C(15)	1.387(3)
Cu-Br#1	2.4995(3)	N-C(3')	1.463(3)	C(7)-C(8)	1.397(3)	C(15)-C(16)	1.383(3)
Br-Cu#1	2.4995(3)	C(1)-C(6)	1.390(3)	C(8)-C(9)	1.387(3)	C(16)-C(17)	1.379(3)
P-C(13)	1.8258(17)	C(1)-C(2)	1.398(3)	C(9)-C(10)	1.371(4)	C(17)-C(18)	1.382(3)
P-C(1)	1.8300(18)	C(2)-C(3)	1.383(3)	C(10)-C(11)	1.388(3)		
P-C(7)	1.8315(17)	C(3)-C(4)	1.376(3)	C(11)-C(12)	1.382(3)		

**Tabelle 7.10.** Bindungswinkel in [°] der Nichtwasserstoffatome der Verbindung CuBr(PPh<sub>3</sub>)(dmf).

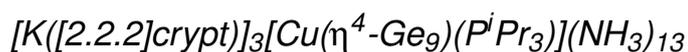
O-Cu-P	111.02(4)	C(1')-N-C(2')	120.40(17)	C(9)-C(8)-C(7)	120.0(2)
O-Cu-Br	102.45(4)	C(1')-N-C(3')	121.88(17)	C(10)-C(9)-C(8)	120.6(2)
P-Cu-Br	119.854(16)	C(2')-N-C(3')	117.70(16)	C(9)-C(10)-C(11)	119.9(2)
O-Cu-Br#1	99.58(4)	C(6)-C(1)-C(2)	118.36(17)	C(12)-C(11)-C(10)	119.8(2)
P-Cu-Br#1	121.616(16)	C(6)-C(1)-P	118.33(14)	C(11)-C(12)-C(7)	120.9(2)
Br-Cu-Br#1	98.985(10)	C(2)-C(1)-P	123.29(14)	C(14)-C(13)-C(18)	119.00(16)
Cu-Br-Cu#1	81.015(10)	C(3)-C(2)-C(1)	120.42(18)	C(14)-C(13)-P	123.70(14)
C(13)-P-C(1)	102.29(8)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(2)	C(18)-C(13)-P	117.30(13)
C(13)-P-C(7)	103.13(8)	C(3)-C(4)-C(5)	119.9(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.48(18)
C(1)-P-C(7)	103.70(8)	C(4)-C(5)-C(6)	120.21(19)	C(16)-C(15)-C(14)	119.60(19)
C(13)-P-Cu	115.74(6)	C(5)-C(6)-C(1)	120.67(18)	C(17)-C(16)-C(15)	120.70(18)
C(1)-P-Cu	116.52(6)	C(12)-C(7)-C(8)	118.86(17)	C(16)-C(17)-C(18)	119.98(19)
C(7)-P-Cu	113.70(6)	C(12)-C(7)-P	117.22(14)	C(17)-C(18)-C(13)	120.24(18)
C(1')-O-Cu	128.55(13)	C(8)-C(7)-P	123.92(15)	O-C(1')-N	123.61(18)

## 7.2 Kristallographische Daten der Verbindungen mit kupferüberkappten Germaniumclustern



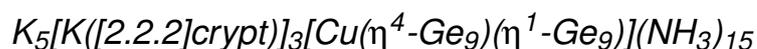
**Tabelle 7.11.** Abstände in [Å] zwischen den Schweratomen des Anions der Verbindung  $[K([2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(PCy_3)](dmf)_{2.5}$  und zu den koordinierenden Kaliumatomen.

Ge(2)-Ge(1)	2.5480(16)	Ge(6)-Cu(1)	2.4794(14)	Ge(8)-Cu(1)	2.4841(15)
Ge(2)-Ge(5)	2.8045(15)	Ge(6)-Ge(2)	2.5434(13)	Ge(8)-Ge(3)	2.5763(16)
Ge(2)-Ge(3)	2.8187(14)	Ge(6)-Ge(5)	2.5524(14)	Ge(8)-Ge(4)	2.5811(16)
Ge(3)-Ge(1)	2.5685(16)	Ge(6)-Ge(9)	2.7611(15)	Ge(8)-Ge(9)	2.7275(18)
Ge(4)-Ge(9)	2.5705(19)	Ge(7)-Cu(1)	2.4970(14)	Ge(8)-K(1)	3.505(2)
Ge(4)-Ge(1)	2.5862(17)	Ge(7)-Ge(2)	2.5660(14)	Ge(9)-Cu(1)	2.4925(15)
Ge(4)-Ge(3)	2.839(2)	Ge(7)-Ge(3)	2.5681(15)	Ge(4)-K(1)	3.913(2)
Ge(5)-Ge(9)	2.5718(15)	Ge(7)-Ge(8)	2.7049(14)	Ge(1)-K(2)	3.514(2)
Ge(5)-Ge(1)	2.5773(17)	Ge(7)-Ge(6)	2.7349(13)	Cu(1)-P(1)	2.225(3)
Ge(5)-Ge(4)	2.7964(17)				



**Tabelle 7.12.** Abstände in [Å] zwischen den Schweratomen im Cluster der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(P^iPr_3)](NH_3)_{13}$ .

Ge(1)-Ge(2)	2.5609(10)	Ge(3)-Ge(7)	2.5846(10)	Ge(6)-Ge(7)	2.7222(10)
Ge(1)-Ge(5)	2.5717(11)	Ge(3)-Ge(4)	2.8016(10)	Ge(6)-Ge(9)	2.7471(11)
Ge(1)-Ge(4)	2.5815(11)	Ge(4)-Ge(8)	2.5757(11)	Ge(7)-Cu	2.4936(11)
Ge(1)-Ge(3)	2.5903(11)	Ge(4)-Ge(9)	2.5890(11)	Ge(7)-Ge(8)	2.7210(10)
Ge(2)-Ge(7)	2.5817(10)	Ge(4)-Ge(5)	2.8246(11)	Ge(8)-Cu	2.5133(12)
Ge(2)-Ge(6)	2.5865(10)	Ge(5)-Ge(9)	2.5577(11)	Ge(8)-Ge(9)	2.7659(10)
Ge(2)-Ge(3)	2.7836(10)	Ge(5)-Ge(6)	2.5702(11)	Ge(9)-Cu	2.4662(12)
Ge(2)-Ge(5)	2.8435(11)	Ge(6)-Cu	2.5218(11)	Cu-P	2.241(2)
Ge(3)-Ge(8)	2.5734(10)				



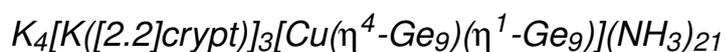
**Tabelle 7.13.** Atomabstände in [Å] im Cluster der Verbindung  $K_5[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{15}$  und zu den koordinierenden Kaliumatomen.

Ge(1)-Ge(3)	2.570(8)	Ge(7)-K(1)	3.603(12)	Ge(13)-Ge(16)	2.605(7)
Ge(1)-Ge(5)	2.578(8)	Ge(8)-Cu	2.481(7)	Ge(13)-Ge(14)	2.927(7)
Ge(1)-Ge(4)	2.579(7)	Ge(8)-Ge(9)	2.760(7)	Ge(13)-K(5)	3.480(14)
Ge(1)-Ge(2)	2.586(8)	Ge(8)-K(4)	3.451(11)	Ge(14)-Ge(16)	2.589(8)
Ge(2)-Ge(6)	2.565(7)	Ge(8)-K(3)	3.884(14)	Ge(14)-Ge(15)	2.595(7)
Ge(2)-Ge(7)	2.587(7)	Ge(9)-Cu	2.473(7)	Ge(15)-Ge(18)	2.565(7)
Ge(2)-Ge(5)	2.807(7)	Ge(9)-K(4)	3.482(10)	Ge(15)-Ge(16)	2.595(7)
Ge(2)-Ge(3)	2.847(7)	Ge(9)-K(2)	3.635(13)	Ge(15)-K(2)	3.727(13)

weiter auf der nächsten Seite

Fortsetzung

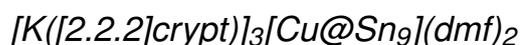
Ge(3)-Ge(8)	2.558(6)	Ge(10)-Ge(12)	2.549(7)	Ge(15)-K(1)	3.749(12)
Ge(3)-Ge(7)	2.596(7)	Ge(10)-Ge(11)	2.566(6)	Ge(16)-Ge(17)	2.610(7)
Ge(3)-Ge(4)	2.800(8)	Ge(10)-Ge(13)	2.567(7)	Ge(16)-K(5)	3.641(13)
Ge(4)-Ge(9)	2.540(7)	Ge(10)-Ge(14)	2.579(9)	Ge(17)-Ge(18)	2.549(6)
Ge(4)-Ge(8)	2.562(7)	Ge(11)-Ge(18)	2.573(6)	Ge(17)-K(4)	3.501(12)
Ge(4)-Ge(5)	2.834(7)	Ge(11)-Ge(15)	2.611(8)	Ge(17)-K(5)	3.570(13)
Ge(5)-Ge(9)	2.568(6)	Ge(11)-Ge(14)	2.722(8)	Ge(17)-K(2)	3.606(11)
Ge(5)-Ge(6)	2.568(7)	Ge(11)-Ge(12)	2.940(6)	Ge(18)-Cu	2.368(6)
Ge(6)-Cu	2.494(6)	Ge(11)-K(3)	3.668(14)	Ge(18)-K(2)	3.463(12)
Ge(6)-Ge(9)	2.732(6)	Ge(11)-K(1)	3.815(11)	Ge(18)-K(1)	3.596(10)
Ge(6)-Ge(7)	2.733(7)	Ge(12)-Ge(18)	2.568(6)	Ge(18)-K(3)	3.633(14)
Ge(6)-K(1)	3.599(12)	Ge(12)-Ge(17)	2.635(7)	Ge(18)-K(4)	3.986(11)
Ge(6)-K(2)	3.864(13)	Ge(12)-Ge(13)	2.728(7)	Cu-K(1)	3.462(11)
Ge(7)-Cu	2.519(7)	Ge(12)-K(3)	3.831(13)	Cu-K(3)	3.491(14)
Ge(7)-Ge(8)	2.715(6)	Ge(12)-K(4)	3.868(12)	Cu-K(2)	3.710(13)
Ge(7)-K(3)	3.556(13)	Ge(13)-Ge(17)	2.560(6)	Cu-K(4)	3.733(11)



**Tabelle 7.14.** Atomabstände in [Å] im Cluster der Verbindung  $K_4[K([2.2]crypt)]_3[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)](NH_3)_{21}$  und zu den koordinierenden Kaliumatomen.

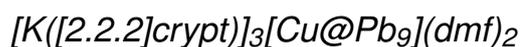
Ge(1)-Ge(2)	2.5650(13)	Ge(7)-Cu	2.5038(12)	Ge(13)-Ge(16)	2.5766(12)
Ge(1)-Ge(5)	2.5679(13)	Ge(7)-Ge(8)	2.7160(12)	Ge(13)-Ge(17)	2.6107(12)
Ge(1)-Ge(4)	2.5738(14)	Ge(7)-K(3)	3.607(2)	Ge(13)-Ge(14)	2.7286(13)
Ge(1)-Ge(3)	2.5767(13)	Ge(7)-K(4)	3.709(2)	Ge(13)-K(1)	3.531(2)
Ge(2)-Ge(6)	2.5620(12)	Ge(8)-Cu	2.5093(13)	Ge(13)-K(4)	3.544(2)
Ge(2)-Ge(9)	2.5671(12)	Ge(8)-Ge(9)	2.7254(12)	Ge(14)-Ge(18)	2.5869(13)
Ge(2)-Ge(3)	2.8300(12)	Ge(8)-K(1)	3.469(2)	Ge(14)-Ge(17)	2.5935(13)
Ge(2)-Ge(5)	2.8312(13)	Ge(8)-K(4)	3.471(2)	Ge(15)-Ge(16)	2.5513(12)
Ge(2)-K(5)	3.6821(19)	Ge(9)-Cu	2.4964(12)	Ge(15)-Ge(18)	2.5966(12)
Ge(3)-Ge(7)	2.5465(12)	Ge(9)-K(1)	3.780(2)	Ge(15)-K(3)	3.418(2)
Ge(3)-Ge(6)	2.5758(12)	Ge(9)-K(2)	3.925(2)	Ge(15)-K(2)	3.978(2)
Ge(3)-Ge(4)	2.7773(13)	Ge(10)-Ge(12)	2.5509(12)	Ge(16)-Cu	2.3618(12)
Ge(3)-K(5)	3.5309(19)	Ge(10)-Ge(13)	2.5612(13)	Ge(16)-Ge(17)	2.5556(11)
Ge(4)-Ge(8)	2.5649(12)	Ge(10)-Ge(14)	2.5851(13)	Ge(16)-K(2)	3.537(2)
Ge(4)-Ge(7)	2.5697(13)	Ge(10)-Ge(11)	2.6000(13)	Ge(16)-K(4)	3.730(2)
Ge(4)-Ge(5)	2.8538(13)	Ge(11)-Ge(15)	2.5744(12)	Ge(16)-K(1)	3.733(2)
Ge(5)-Ge(8)	2.5512(12)	Ge(11)-Ge(18)	2.5844(12)	Ge(16)-K(3)	3.749(2)
Ge(5)-Ge(9)	2.5735(12)	Ge(11)-Ge(12)	2.7949(12)	Ge(17)-Ge(18)	2.6149(13)
Ge(6)-Cu	2.4924(12)	Ge(11)-Ge(14)	2.8468(13)	Ge(17)-K(1)	3.673(2)
Ge(6)-Ge(7)	2.7258(12)	Ge(12)-Ge(16)	2.5746(11)	Ge(17)-K(2)	3.853(2)
Ge(6)-Ge(9)	2.7485(12)	Ge(12)-Ge(15)	2.6103(12)	Cu-K(4)	3.569(2)
Ge(6)-K(5)	3.7595(19)	Ge(12)-Ge(13)	2.9094(12)	Cu-K(1)	3.611(2)
Ge(6)-K(3)	3.830(2)	Ge(12)-K(3)	3.582(2)	Cu-K(3)	3.705(2)
Ge(6)-K(2)	3.921(2)	Ge(12)-K(4)	3.664(2)	Cu-K(2)	3.746(2)

### 7.3 Kristallographische Daten der Verbindungen mit kupferzentrierten Tetrelatomclustern



**Tabelle 7.15.** Atomabstände in [Å] im Cluster der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9](dmf)_2$ .

Sn(1)-Sn(2)	3.0503(5)	Sn(4)-Sn(9)	3.0236(5)	Sn(1)-Cu	2.6204(6)
Sn(1)-Sn(7)	3.0673(5)	Sn(4)-Sn(7)	3.0641(5)	Sn(2)-Cu	2.6274(7)
Sn(1)-Sn(9)	3.0704(5)	Sn(4)-Sn(6)	3.0847(5)	Sn(3)-Cu	2.6305(6)
Sn(1)-Sn(3)	3.0805(5)	Sn(4)-Sn(5)	3.0891(6)	Sn(4)-Cu	2.6277(6)
Sn(2)-Sn(8)	3.0439(5)	Sn(5)-Sn(6)	3.1196(6)	Sn(5)-Cu	2.6206(6)
Sn(2)-Sn(9)	3.0859(5)	Sn(5)-Sn(8)	3.0464(6)	Sn(6)-Cu	2.6103(6)
Sn(2)-Sn(3)	3.1556(5)	Sn(5)-Sn(9)	3.0542(5)	Sn(7)-Cu	2.6957(7)
Sn(3)-Sn(8)	3.0340(5)	Sn(6)-Sn(7)	3.0438(5)	Sn(8)-Cu	2.7003(7)
Sn(3)-Sn(7)	3.0370(5)	Sn(6)-Sn(8)	3.0464(5)	Sn(9)-Cu	2.6760(7)



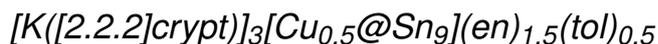
**Tabelle 7.16.** Atomabstände in [Å] im Cluster der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Pb_9](dmf)_2$ .

Pb(1)-Pb(2)	3.1694(5)	Pb(4)-Pb(5)	3.2086(6)	Pb(1)-Cu	2.7141(11)
Pb(1)-Pb(3)	3.2089(5)	Pb(4)-Pb(6)	3.2173(5)	Pb(2)-Cu	2.7313(11)
Pb(1)-Pb(7)	3.1788(5)	Pb(4)-Pb(7)	3.1776(6)	Pb(3)-Cu	2.7321(11)
Pb(1)-Pb(9)	3.1831(5)	Pb(4)-Pb(9)	3.1317(6)	Pb(4)-Cu	2.7331(11)
Pb(2)-Pb(3)	3.2944(5)	Pb(6)-Pb(8)	3.1533(6)	Pb(5)-Cu	2.7263(11)
Pb(2)-Pb(8)	3.1498(6)	Pb(5)-Pb(6)	3.2430(6)	Pb(6)-Cu	2.7075(11)
Pb(2)-Pb(9)	3.2044(5)	Pb(5)-Pb(8)	3.1555(6)	Pb(7)-Cu	2.7885(11)
Pb(3)-Pb(7)	3.1537(6)	Pb(5)-Pb(9)	3.1722(6)	Pb(8)-Cu	2.8023(11)
Pb(3)-Pb(8)	3.1430(6)	Pb(6)-Pb(7)	3.1550(5)	Pb(9)-Cu	2.7708(11)



**Tabelle 7.17.** Atomabstände in [Å] im Cluster der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_{0.3}@Sn_9](dmf)_3$ .

Sn(1)-Sn(2)	3.0963(4)	Sn(4)-Sn(7)	2.9447(4)	Sn(1)-Cu(1)	2.5045(12)
Sn(1)-Sn(3)	3.1092(3)	Sn(4)-Sn(8)	2.9598(3)	Sn(2)-Cu(1)	2.5052(12)
Sn(1)-Sn(7)	2.9529(4)	Sn(5)-Sn(6)	3.0919(4)	Sn(3)-Cu(1)	2.4878(11)
Sn(1)-Sn(8)	2.9897(3)	Sn(5)-Sn(8)	2.9694(4)	Sn(4)-Cu(1)	2.4569(12)
Sn(3)-Sn(2)	3.1221(4)	Sn(7)-Sn(6)	2.9862(4)	Sn(5)-Cu(1)	2.4828(11)
Sn(3)-Sn(7)	2.9593(4)	Sn(8)-Sn(2)	2.9819(4)	Sn(6)-Cu(1)	2.4453(12)
Sn(3)-Sn(9)	2.9547(3)	Sn(9)-Sn(2)	2.9619(4)	Sn(7)-Cu(1)	2.7417(11)
Sn(4)-Sn(5)	3.1034(4)	Sn(9)-Sn(5)	2.9855(4)	Sn(8)-Cu(1)	2.7849(11)
Sn(4)-Sn(6)	3.0930(3)	Sn(9)-Sn(6)	2.9627(4)	Sn(9)-Cu(1)	2.7374(11)



**Tabelle 7.18.** Atomabstände in [Å] innerhalb der Cluster der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu_{0.5}@Sn_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$ .

Sn(1A)-Sn(2A)	2.9501(15)	Sn(1)-Sn(4)	2.942(6)	Sn(1)-Cu(1)	2.816(4)
Sn(1A)-Sn(3)	3.0059(10)	Sn(1)-Sn(9)	3.085(3)	Sn(1A)-Cu(1)	2.852(2)
Sn(1A)-Sn(4A)	2.9528(14)	Sn(2)-Sn(3)	2.946(6)	Sn(2)-Cu(1)	2.666(5)
Sn(1A)-Sn(5)	2.9757(10)	Sn(2)-Sn(6)	3.030(5)	Sn(2A)-Cu(1)	2.550(2)
Sn(2A)-Sn(3)	3.2157(12)	Sn(2)-Sn(7)	3.001(8)	Sn(3)-Cu(1)	2.5423(18)
Sn(2A)-Sn(6)	3.0103(12)	Sn(4)-Sn(3)	3.101(3)	Sn(4)-Cu(1)	2.767(3)
Sn(2A)-Sn(7A)	2.9500(18)	Sn(4)-Sn(8)	3.048(6)	Sn(4A)-Cu(1)	2.505(2)
Sn(4A)-Sn(5)	3.1767(11)	Sn(4)-Sn(9)	3.112(3)	Sn(5)-Cu(1)	2.543(2)
Sn(4A)-Sn(8A)	2.9902(16)	Sn(7)-Sn(3)	2.907(4)	Sn(6)-Cu(1)	2.6050(19)
Sn(4A)-Sn(9)	3.1198(12)	Sn(7)-Sn(5)	3.038(4)	Sn(7)-Cu(1)	2.404(4)
Sn(7A)-Sn(3)	3.0755(18)	Sn(7)-Sn(8)	3.155(8)	Sn(7A)-Cu(1)	2.638(3)
Sn(7A)-Sn(6)	3.017(2)	Sn(8)-Sn(3)	2.964(4)	Sn(8)-Cu(1)	2.491(4)
Sn(7A)-Sn(8A)	2.925(3)	Sn(8)-Sn(5)	2.920(4)	Sn(8A)-Cu(1)	2.375(2)
Sn(8A)-Sn(3)	2.9692(12)	Sn(5)-Sn(6)	3.0116(10)	Sn(9)-Cu(1)	2.6316(19)
Sn(8A)-Sn(9)	2.9021(14)	Sn(5)-Sn(9)	2.9761(10)		
Sn(1)-Sn(2)	2.889(8)	Sn(6)-Sn(9)	3.0143(10)		
Sn(10)-Sn(11)	2.9739(10)	Sn(13)-Sn(14)	3.2561(9)	Sn(10)-Cu(2)	2.801(2)
Sn(10)-Sn(12)	2.9586(11)	Sn(13)-Sn(16)	3.0118(9)	Sn(11)-Cu(2)	2.486(2)
Sn(10)-Sn(13)	2.9735(9)	Sn(13)-Sn(17)	3.0421(10)	Sn(12)-Cu(2)	2.468(2)
Sn(10)-Sn(14)	2.9482(9)	Sn(14)-Sn(17)	2.9841(10)	Sn(13)-Cu(2)	2.525(2)
Sn(11)-Sn(12)	3.2708(11)	Sn(14)-Sn(18)	3.0157(9)	Sn(14)-Cu(2)	2.536(2)
Sn(11)-Sn(15)	2.9987(13)	Sn(15)-Sn(16)	3.0061(11)	Sn(15)-Cu(2)	2.564(2)
Sn(11)-Sn(18)	2.9386(9)	Sn(15)-Sn(18)	3.0077(10)	Sn(16)-Cu(2)	2.643(2)
Sn(12)-Sn(13)	3.2465(9)	Sn(16)-Sn(17)	2.9448(11)	Sn(17)-Cu(2)	2.507(2)
Sn(12)-Sn(15)	3.0694(11)	Sn(17)-Sn(18)	2.9661(11)	Sn(18)-Cu(2)	2.683(2)
Sn(12)-Sn(16)	2.9917(11)				



**Tabelle 7.19.** Atomabstände in [Å] innerhalb der Cluster der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$ .

Sn(1A)-Sn(2A)	3.0088(15)	Sn(1)-Sn(4)	3.038(3)	Sn(1)-Cu(1)	2.8334(19)
Sn(1A)-Sn(3)	3.0758(10)	Sn(1)-Sn(9)	3.0356(18)	Sn(1A)-Cu(1)	2.8344(12)
Sn(1A)-Sn(4A)	2.9985(14)	Sn(2)-Sn(3)	3.020(2)	Sn(2)-Cu(1)	2.737(2)
Sn(1A)-Sn(5)	3.0199(10)	Sn(2)-Sn(6)	3.093(2)	Sn(2A)-Cu(1)	2.6665(13)
Sn(2A)-Sn(3)	3.2919(11)	Sn(2)-Sn(7)	3.034(3)	Sn(3)-Cu(1)	2.6136(10)
Sn(2A)-Sn(6)	3.0973(11)	Sn(4)-Sn(3)	3.1738(19)	Sn(4)-Cu(1)	2.810(2)
Sn(2A)-Sn(7A)	3.0139(17)	Sn(4)-Sn(8)	3.021(3)	Sn(4A)-Cu(1)	2.6054(12)
Sn(4A)-Sn(5)	3.2285(11)	Sn(4)-Sn(9)	3.0855(19)	Sn(5)-Cu(1)	2.6338(11)
Sn(4A)-Sn(8A)	3.0254(15)	Sn(7)-Sn(3)	2.963(2)	Sn(6)-Cu(1)	2.6296(11)
Sn(4A)-Sn(9)	3.1860(11)	Sn(7)-Sn(5)	3.139(2)	Sn(7)-Cu(1)	2.412(2)
Sn(7A)-Sn(3)	3.1020(12)	Sn(7)-Sn(8)	3.145(4)	Sn(7A)-Cu(1)	2.5708(14)
Sn(7A)-Sn(6)	3.0170(13)	Sn(8)-Sn(3)	3.0369(19)	Sn(8)-Cu(1)	2.5038(19)
Sn(7A)-Sn(8A)	3.060(2)	Sn(8)-Sn(5)	2.9701(19)	Sn(8A)-Cu(1)	2.5837(13)
Sn(8A)-Sn(3)	2.9919(11)	Sn(5)-Sn(6)	3.0626(10)	Sn(9)-Cu(1)	2.6302(11)

*weiter auf der nächsten Seite*

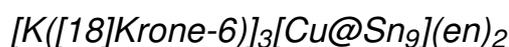
*Fortsetzung*

Sn(8A)-Sn(9)	3.0462(11)	Sn(5)-Sn(9)	3.0253(8)		
Sn(1)-Sn(2)	2.997(3)	Sn(6)-Sn(9)	3.0475(9)		
Sn(10)-Sn(11)	3.0251(9)	Sn(13)-Sn(17)	3.0880(9)	Sn(10)-Cu(2)	2.7716(11)
Sn(10)-Sn(12)	3.0050(11)	Sn(14)-Sn(17)	3.0137(9)	Sn(11)-Cu(2)	2.5799(11)
Sn(10)-Sn(13)	3.0206(8)	Sn(14)-Sn(18)	3.0448(8)	Sn(12)-Cu(2)	2.5942(10)
Sn(10)-Sn(14)	2.9948(9)	Sn(15)-Sn(16)	3.0431(10)	Sn(13)-Cu(2)	2.6086(10)
Sn(11)-Sn(15)	3.0319(13)	Sn(15)-Sn(18)	3.0440(9)	Sn(14)-Cu(2)	2.5978(10)
Sn(11)-Sn(18)	2.9867(9)	Sn(16)-Sn(17)	3.0346(9)	Sn(15)-Cu(2)	2.6254(11)
Sn(12)-Sn(15)	3.1380(11)	Sn(17)-Sn(18)	3.0637(9)	Sn(16)-Cu(2)	2.6491(11)
Sn(12)-Sn(16)	3.0543(10)			Sn(17)-Cu(2)	2.6316(10)
Sn(13)-Sn(16)	3.0436(8)			Sn(18)-Cu(2)	2.6471(10)



**Tabelle 7.20.** Atomabstände in [Å] innerhalb der Cluster der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Pb_9](en)_{1.5}(tol)_{0.5}$ .

Pb(1A)-Pb(2A)	3.1163(18)	Pb(1)-Pb(6)	3.5301(19)	Pb(1)-Cu(1)	2.927(2)
Pb(1A)-Pb(3)	3.1966(12)	Pb(1)-Pb(9)	3.1507(18)	Pb(1A)-Cu(1)	2.953(2)
Pb(1A)-Pb(4A)	3.1091(16)	Pb(2)-Pb(3)	3.1265(19)	Pb(2)-Cu(1)	2.823(2)
Pb(1A)-Pb(5)	3.1402(12)	Pb(2)-Pb(6)	3.198(2)	Pb(2A)-Cu(1)	2.789(2)
Pb(2A)-Pb(3)	3.4323(12)	Pb(2)-Pb(7)	3.139(3)	Pb(3)-Cu(1)	2.7137(18)
Pb(2A)-Pb(6)	3.2184(13)	Pb(4)-Pb(3)	3.2915(18)	Pb(4)-Cu(1)	2.905(2)
Pb(2A)-Pb(7A)	3.125(2)	Pb(4)-Pb(8)	3.136(3)	Pb(4A)-Cu(1)	2.6981(19)
Pb(4A)-Pb(3)	3.5455(12)	Pb(4)-Pb(9)	3.2041(18)	Pb(5)-Cu(1)	2.7375(19)
Pb(4A)-Pb(5)	3.3535(12)	Pb(7)-Pb(3)	3.1060(19)	Pb(6)-Cu(1)	2.7257(18)
Pb(4A)-Pb(8A)	3.1395(18)	Pb(7)-Pb(5)	3.239(2)	Pb(7)-Cu(1)	2.507(2)
Pb(4A)-Pb(9)	3.3444(13)	Pb(7)-Pb(6)	3.678(2)	Pb(7A)-Cu(1)	2.661(2)
Pb(7A)-Pb(3)	3.2293(14)	Pb(7)-Pb(8)	3.262(4)	Pb(8)-Cu(1)	2.616(2)
Pb(7A)-Pb(6)	3.1129(16)	Pb(8)-Pb(3)	3.1489(18)	Pb(8A)-Cu(1)	2.654(2)
Pb(7A)-Pb(8A)	3.164(2)	Pb(8)-Pb(5)	3.0869(18)	Pb(9)-Cu(1)	2.7298(18)
Pb(8A)-Pb(3)	3.0958(12)	Pb(5)-Pb(6)	3.1792(11)		
Pb(8A)-Pb(9)	3.1502(12)	Pb(5)-Pb(9)	3.1418(9)		
Pb(1)-Pb(2)	3.102(3)	Pb(6)-Pb(9)	3.1548(9)		
Pb(1)-Pb(4)	3.146(3)				
Pb(10)-Pb(11)	3.1363(10)	Pb(12)-Pb(16)	3.1713(11)	Pb(10)-Cu(2)	2.868(2)
Pb(10)-Pb(12)	3.1143(12)	Pb(13)-Pb(14)	3.4960(9)	Pb(11)-Cu(2)	2.6790(18)
Pb(10)-Pb(13)	3.1345(9)	Pb(13)-Pb(16)	3.1640(9)	Pb(12)-Cu(2)	2.6951(18)
Pb(10)-Pb(14)	3.0994(10)	Pb(13)-Pb(17)	3.2221(9)	Pb(13)-Cu(2)	2.7156(17)
Pb(11)-Pb(12)	3.5597(12)	Pb(14)-Pb(17)	3.1285(10)	Pb(14)-Cu(2)	2.6991(18)
Pb(11)-Pb(14)	3.6335(12)	Pb(14)-Pb(18)	3.1665(9)	Pb(15)-Cu(2)	2.7199(19)
Pb(11)-Pb(15)	3.1489(15)	Pb(15)-Pb(18)	3.1380(10)	Pb(16)-Cu(2)	2.7416(18)
Pb(11)-Pb(18)	3.1006(10)	Pb(15)-Pb(16)	3.1438(11)	Pb(17)-Cu(2)	2.7309(18)
Pb(12)-Pb(13)	3.4689(9)	Pb(16)-Pb(17)	3.1350(10)	Pb(18)-Cu(2)	2.7399(18)
Pb(12)-Pb(15)	3.2849(13)	Pb(17)-Pb(18)	3.1644(9)		



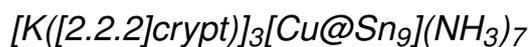
**Tabelle 7.21.** Atomabstände in [Å] innerhalb der Cluster der Verbindung  $[K([18]\text{Krone-6})_3\text{-}[\text{Cu@Sn}_9](\text{en})_2]$  und zu den koordinierenden Kaliumatomen.

Sn(1)-Sn(2)	2.9990(8)	Sn(5)-Sn(9)	3.0334(8)	Sn(1)-Cu(1)	2.7575(9)
Sn(1)-Sn(3)	3.0147(8)	Sn(6)-Sn(7)	3.0631(7)	Sn(2)-Cu(1)	2.6034(9)
Sn(1)-Sn(4)	3.0077(8)	Sn(6)-Sn(9)	3.0485(7)	Sn(3)-Cu(1)	2.6092(9)
Sn(1)-Sn(5)	3.0235(8)	Sn(7)-Sn(8)	3.0675(8)	Sn(4)-Cu(1)	2.6032(9)
Sn(2)-Sn(7)	3.0512(8)	Sn(8)-Sn(9)	3.0644(9)	Sn(5)-Cu(1)	2.5886(9)
Sn(2)-Sn(8)	3.0425(9)	Sn(3)-K(2)	3.9356(16)	Sn(6)-Cu(1)	2.6488(9)
Sn(3)-Sn(6)	3.0201(7)	Sn(4)-K(2)	4.0310(16)	Sn(7)-Cu(1)	2.6285(9)
Sn(3)-Sn(7)	3.0379(8)	Sn(6)-K(1)	3.8374(16)	Sn(8)-Cu(1)	2.6432(9)
Sn(4)-Sn(6)	3.0565(7)	Sn(6)-K(2)	3.9478(15)	Sn(9)-Cu(1)	2.6568(9)
Sn(4)-Sn(9)	3.0654(8)	Sn(7)-K(1)	3.8586(17)		
Sn(5)-Sn(8)	3.0681(9)				
Sn(11a)-Sn(10)	3.040(5)	Sn(12b)-Sn(15b)	2.895(4)	Sn(18)-K(3)	3.9945(18)
Sn(11a)-Sn(14)	3.169(4)	Sn(12b)-Sn(16b)	2.984(3)	Sn(18)-K(4)	4.1470(16)
Sn(11a)-Sn(18)	3.048(4)	Sn(13b)-Sn(10)	2.977(5)	Sn(10)-Cu(2)	2.6868(11)
Sn(12a)-Sn(10)	2.9028(14)	Sn(13b)-Sn(14)	2.953(5)	Sn(11a)-Cu(2)	2.591(3)
Sn(12a)-Sn(13a)	3.214(2)	Sn(13b)-Sn(16b)	3.029(5)	Sn(11b)-Cu(2)	2.594(6)
Sn(12a)-Sn(15a)	3.076(2)	Sn(13b)-Sn(17b)	3.072(5)	Sn(12a)-Cu(2)	2.5738(12)
Sn(12a)-Sn(16a)	3.0076(18)	Sn(15b)-Sn(16b)	3.155(4)	Sn(12b)-Cu(2)	2.903(2)
Sn(13a)-Sn(10)	2.969(3)	Sn(15b)-Sn(17b)	3.051(4)	Sn(13a)-Cu(2)	2.590(2)
Sn(13a)-Sn(16a)	3.177(3)	Sn(15b)-Sn(18)	3.075(3)	Sn(13b)-Cu(2)	2.546(4)
Sn(13a)-Sn(17a)	3.043(2)	Sn(16b)-Sn(17b)	2.981(3)	Sn(14)-Cu(2)	2.5916(10)
Sn(15a)-Sn(11a)	3.032(5)	Sn(17b)-Sn(18)	3.239(2)	Sn(15a)-Cu(2)	2.6190(17)
Sn(15a)-Sn(16a)	3.013(2)	Sn(10)-Sn(14)	3.0359(12)	Sn(15b)-Cu(2)	2.599(4)
Sn(15a)-Sn(18)	3.0454(17)	Sn(14)-Sn(18)	3.1036(9)	Sn(16a)-Cu(2)	2.6351(13)
Sn(16a)-Sn(17a)	3.025(2)	Sn(11a)-K(4)	3.728(4)	Sn(16b)-Cu(2)	2.6439(18)
Sn(17a)-Sn(14)	3.1165(17)	Sn(15a)-K(3)	4.033(2)	Sn(17a)-Cu(2)	2.7093(12)
Sn(17a)-Sn(18)	2.9487(11)	Sn(16a)-K(3)	4.131(2)	Sn(17b)-Cu(2)	2.541(2)
Sn(11b)-Sn(10)	3.263(10)	Sn(11b)-K(4)	3.771(9)	Sn(18)-Cu(2)	2.6224(10)
Sn(11b)-Sn(12b)	2.908(9)	Sn(15b)-K(3)	3.557(4)		
Sn(11b)-Sn(18)	2.905(9)	Sn(17b)-K(3)	3.855(3)		
Sn(12b)-Sn(10)	3.166(3)	Sn(14)-K(4)	4.0985(18)		
Sn(19a)-Sn(20a)	2.9967(19)	Sn(22b)-Sn(23b)	3.114(8)	Sn(25)-K(6)	3.9103(17)
Sn(19a)-Sn(21)	3.0760(12)	Sn(22b)-Sn(25)	2.9656(18)	Sn(19a)-Cu(3)	2.7170(12)
Sn(19a)-Sn(22a)	3.0082(19)	Sn(22b)-Sn(26b)	3.057(3)	Sn(19b)-Cu(3)	2.7340(19)
Sn(19a)-Sn(23a)	3.029(5)	Sn(23b)-Sn(19b)	3.088(8)	Sn(20a)-Cu(3)	2.6267(13)
Sn(20a)-Sn(24)	2.9859(14)	Sn(23b)-Sn(27b)	3.009(4)	Sn(20b)-Cu(3)	2.5787(19)
Sn(20a)-Sn(27a)	3.017(2)	Sn(26b)-Sn(25)	3.063(2)	Sn(21)-Cu(3)	2.6017(9)
Sn(22a)-Sn(25)	3.1451(13)	Sn(26b)-Sn(27b)	3.004(3)	Sn(22a)-Cu(3)	2.5441(13)
Sn(22a)-Sn(26a)	3.051(2)	Sn(27b)-Sn(24)	3.272(2)	Sn(22b)-Cu(3)	2.7053(18)
Sn(23a)-Sn(26a)	3.032(5)	Sn(19b)-Sn(21)	2.873(2)	Sn(23a)-Cu(3)	2.549(4)
Sn(23a)-Sn(27a)	3.041(3)	Sn(21)-Sn(24)	2.9986(8)	Sn(23b)-Cu(3)	2.642(7)
Sn(26a)-Sn(25)	3.0303(13)	Sn(21)-Sn(25)	3.0269(7)	Sn(24)-Cu(3)	2.6251(10)
Sn(26a)-Sn(27a)	3.0424(19)	Sn(24)-Sn(25)	3.0343(8)	Sn(25)-Cu(3)	2.6307(9)
Sn(27a)-Sn(24)	2.9232(13)	Sn(22a)-K(6)	3.947(2)	Sn(26a)-Cu(3)	2.6444(13)
Sn(20b)-Sn(19b)	3.014(3)	Sn(26b)-K(5)	3.951(3)	Sn(26b)-Cu(3)	2.552(2)
Sn(20b)-Sn(21)	3.076(2)	Sn(21)-K(6)	3.8701(17)	Sn(27a)-Cu(3)	2.6942(13)
Sn(20b)-Sn(27b)	2.998(3)	Sn(24)-K(5)	3.8176(17)	Sn(27b)-Cu(3)	2.6834(19)
Sn(22b)-Sn(19b)	3.032(3)	Sn(25)-K(5)	3.9288(17)		

weiter auf der nächsten Seite

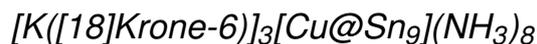
Fortsetzung

Sn(28)-Sn(29)	2.9735(8)	Sn(32)-Sn(36)	3.0474(7)	Sn(28)-Cu(4)	2.7451(9)
Sn(28)-Sn(30)	3.0212(7)	Sn(33)-Sn(34)	3.0391(8)	Sn(29)-Cu(4)	2.6039(9)
Sn(28)-Sn(31)	3.0214(7)	Sn(33)-Sn(36)	3.0714(8)	Sn(30)-Cu(4)	2.6104(9)
Sn(28)-Sn(32)	3.0180(7)	Sn(34)-Sn(35)	3.0579(7)	Sn(31)-Cu(4)	2.5905(9)
Sn(29)-Sn(33)	3.0573(8)	Sn(35)-Sn(36)	3.0289(8)	Sn(32)-Cu(4)	2.6068(9)
Sn(29)-Sn(36)	3.0491(8)	Sn(30)-K(8)	3.9836(16)	Sn(33)-Cu(4)	2.6494(9)
Sn(30)-Sn(33)	3.0333(8)	Sn(31)-K(7)	4.1460(16)	Sn(34)-Cu(4)	2.6346(9)
Sn(30)-Sn(34)	3.0381(7)	Sn(31)-K(8)	4.1470(16)	Sn(35)-Cu(4)	2.6557(9)
Sn(31)-Sn(34)	3.0800(7)	Sn(32)-K(7)	3.9270(16)	Sn(36)-Cu(4)	2.6325(9)
Sn(31)-Sn(35)	3.0598(7)	Sn(34)-K(8)	3.9656(16)		
Sn(32)-Sn(35)	3.0565(7)	Sn(35)-K(7)	3.8509(16)		



**Tabelle 7.22.** Atomabstände in [Å] im Cluster der Verbindung  $[K([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9](NH_3)_7$ .

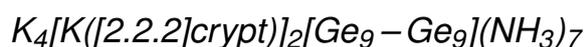
Sn(1)-Sn(2)	3.0105(10)	Sn(4)-Sn(8)	3.0169(9)	Sn(1)-Cu(1)	2.7759(13)
Sn(1)-Sn(3)	3.0164(10)	Sn(5)-Sn(8)	3.0494(9)	Sn(2)-Cu(1)	2.5867(14)
Sn(1)-Sn(4)	3.0116(10)	Sn(5)-Sn(9)	3.0323(9)	Sn(3)-Cu(1)	2.6021(13)
Sn(1)-Sn(5)	2.9991(10)	Sn(6)-Sn(7)	3.0634(10)	Sn(4)-Cu(1)	2.5906(13)
Sn(2)-Sn(6)	3.0390(10)	Sn(6)-Sn(9)	3.0512(10)	Sn(5)-Cu(1)	2.5876(12)
Sn(2)-Sn(9)	3.0386(10)	Sn(7)-Sn(8)	3.0534(9)	Sn(6)-Cu(1)	2.6182(13)
Sn(3)-Sn(6)	3.0678(10)	Sn(8)-Sn(9)	3.0670(9)	Sn(7)-Cu(1)	2.6387(13)
Sn(3)-Sn(7)	3.0310(10)			Sn(8)-Cu(1)	2.6431(13)
Sn(4)-Sn(7)	3.0326(10)			Sn(9)-Cu(1)	2.6473(13)



**Tabelle 7.23.** Atomabstände in [Å] im Cluster der Verbindung  $[K([18]Krone-6)]_3[Cu@Sn_9](NH_3)_8$  und zu den koordinierenden Kaliumatomen.

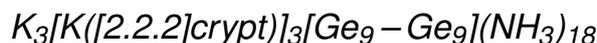
Sn(1)-Sn(2)	3.0243(6)	Sn(4)-Sn(9)	3.0406(6)	Sn(1)-Cu	2.7560(7)
Sn(1)-Sn(3)	3.0290(6)	Sn(5)-Sn(6)	3.0183(6)	Sn(2)-Cu	2.6129(7)
Sn(1)-Sn(4)	2.9973(6)	Sn(5)-Sn(9)	3.0327(6)	Sn(3)-Cu	2.5988(7)
Sn(1)-Sn(5)	3.0214(6)	Sn(6)-Sn(7)	3.0375(6)	Sn(4)-Cu	2.6094(7)
Sn(2)-Sn(5)	3.2458(6)	Sn(6)-Sn(9)	3.0923(6)	Sn(5)-Cu	2.6117(7)
Sn(2)-Sn(6)	3.0716(6)	Sn(7)-Sn(8)	3.0785(6)	Sn(6)-Cu	2.6385(7)
Sn(2)-Sn(7)	3.0373(6)	Sn(8)-Sn(9)	3.0978(6)	Sn(7)-Cu	2.6627(7)
Sn(3)-Sn(4)	3.2589(6)	Sn(6)-K(1)	3.7969(12)	Sn(8)-Cu	2.6344(7)
Sn(3)-Sn(7)	3.0577(6)	Sn(8)-K(1)	3.9719(13)	Sn(9)-Cu	2.6463(7)
Sn(3)-Sn(8)	3.0600(6)	Sn(9)-K(1)	3.9459(12)		
Sn(4)-Sn(8)	3.0531(6)				

## 7.4 Kristallographische Daten der Verbindungen mit dimeren Germaniumclustern



**Tabelle 7.24.** Atomabstände in [Å] im Clusterdimer der Verbindung  $K_4[K([2.2.2]crypt)]_2[Ge_9 - Ge_9](NH_3)_7$  und zu den koordinierenden Kaliumatomen.

Ge(1)-Ge(9)	2.5591(7)	Ge(3)-Ge(5)	2.6007(7)	Ge(2)-K(1)	3.7164(14)
Ge(1)-Ge(7)	2.5753(7)	Ge(3)-Ge(4)	2.8041(7)	Ge(2)-K(2)	3.8688(14)
Ge(1)-Ge(5)	2.6202(7)	Ge(4)-Ge(7)	2.5833(7)	Ge(4)-K(1)#1	3.7625(14)
Ge(1)-Ge(2)	2.7624(7)	Ge(4)-Ge(6)	2.6036(7)	Ge(4)-K(2)	3.9579(14)
Ge(1)-Ge(3)	2.8397(7)	Ge(4)-Ge(8)	2.6652(7)	Ge(5)-K(2)#1	3.9647(14)
Ge(2)-Ge(7)	2.5731(7)	Ge(5)-Ge(9)	2.6240(7)	Ge(6)-K(2)#1	3.3684(13)
Ge(2)-Ge(6)	2.5881(7)	Ge(5)-Ge(8)	2.6447(8)	Ge(8)-K(1)#1	3.4775(14)
Ge(2)-Ge(9)	2.6649(7)	Ge(6)-Ge(9)	2.5126(7)	Ge(8)-K(2)#1	3.8119(14)
Ge(2)-Ge(4)	2.8141(7)	Ge(6)-Ge(8)	2.5383(7)	Ge(9)-K(1)	3.3780(13)
Ge(3)-Ge(8)	2.5608(7)	Ge(6)-Ge(6)#1	2.4822(9)	Ge(9)-K(2)#1	3.7626(14)
Ge(3)-Ge(7)	2.5884(7)				



**Tabelle 7.25.** Atomabstände in [Å] im Clusterdimer der Verbindung  $K_3[K([2.2.2]crypt)]_3[Ge_9 - Ge_9](NH_3)_{18}$  und zu den koordinierenden Kaliumatomen.

Ge(1)-Ge(2)	2.5657(9)	Ge(7)-Ge(8)	2.6235(9)	Ge(14)-Ge(17)	2.5939(9)
Ge(1)-Ge(3)	2.5690(9)	Ge(8)-Ge(9)	2.6421(9)	Ge(15)-Ge(16)	2.5001(9)
Ge(1)-Ge(5)	2.5830(8)	Ge(6)-Ge(15)	2.4859(8)	Ge(15)-Ge(18)	2.5278(9)
Ge(1)-Ge(4)	2.5942(9)	Ge(10)-Ge(14)	2.5654(9)	Ge(16)-Ge(17)	2.6415(9)
Ge(2)-Ge(6)	2.5801(9)	Ge(10)-Ge(12)	2.5729(9)	Ge(17)-Ge(18)	2.6351(9)

*weiter auf der nächsten Seite*

Fortsetzung

Ge(2)-Ge(9)	2.6717(8)	Ge(10)-Ge(11)	2.5875(9)	Ge(2)-K(3)	3.7126(19)
Ge(2)-Ge(3)	2.8095(9)	Ge(10)-Ge(13)	2.5879(9)	Ge(3)-K(2)	3.6677(17)
Ge(2)-Ge(5)	2.8164(8)	Ge(11)-Ge(15)	2.6269(9)	Ge(6)-K(1)	3.3900(14)
Ge(3)-Ge(6)	2.5775(9)	Ge(11)-Ge(18)	2.6367(8)	Ge(7)-K(2)	3.3969(16)
Ge(3)-Ge(7)	2.6951(8)	Ge(11)-Ge(14)	2.7761(8)	Ge(7)-K(1)	3.7781(15)
Ge(3)-Ge(4)	2.7840(8)	Ge(11)-Ge(12)	2.8076(9)	Ge(8)-K(1)	3.8077(15)
Ge(4)-Ge(7)	2.5552(9)	Ge(12)-Ge(15)	2.6246(9)	Ge(9)-K(3)	3.5114(18)
Ge(4)-Ge(8)	2.5986(9)	Ge(12)-Ge(16)	2.6422(8)	Ge(9)-K(1)	3.5565(15)
Ge(4)-Ge(5)	2.8277(9)	Ge(12)-Ge(13)	2.7352(8)	Ge(11)-K(1)	3.5633(14)
Ge(5)-Ge(9)	2.5504(9)	Ge(13)-Ge(16)	2.5752(9)	Ge(12)-K(1)	3.6149(14)
Ge(5)-Ge(8)	2.5730(9)	Ge(13)-Ge(17)	2.6079(9)	Ge(12)-K(3)	3.775(2)
Ge(6)-Ge(7)	2.5220(9)	Ge(13)-Ge(14)	2.8190(10)	Ge(16)-K(3)	3.696(2)
Ge(6)-Ge(9)	2.5382(9)	Ge(14)-Ge(18)	2.5829(9)	Ge(18)-K(2)	3.5245(17)



**Tabelle 7.26.** Atomabstände in [Å] im Clusterdimer der Verbindung  $K_2[K([2.2.2]crypt)]_4[Ge_9 - Ge_9](NH_3)_{17.28}$  und zu den koordinierenden Kaliumatomen.

Ge(2)-Ge(1)	2.592(2)	Ge(5)-Ge(2)	2.825(2)	Ge(8)-K(1)	3.287(8)
Ge(2)-Ge(6)	2.586(2)	Ge(7)-Ge(6)	2.650(2)	Ge(8)-K(1')	3.442(9)
Ge(3)-Ge(1)	2.587(2)	Ge(8)-Ge(4)	2.598(2)	Ge(8)-K(1)#1	3.938(8)
Ge(3)-Ge(2)	2.813(2)	Ge(8)-Ge(5)	2.583(2)	Ge(9)-K(1')	3.481(9)
Ge(3)-Ge(4)	2.827(2)	Ge(8)-Ge(7)	2.517(2)	Ge(4)-K(1)#1	3.600(9)
Ge(3)-Ge(6)	2.580(2)	Ge(8)-Ge(9)	2.510(2)	Ge(4)-K(1)#1	3.899(9)
Ge(3)-Ge(7)	2.564(2)	Ge(9)-Ge(2)	2.560(2)	Ge(5)-K(1)#1	3.529(9)
Ge(4)-Ge(1)	2.562(2)	Ge(9)-Ge(5)	2.634(2)	Ge(7)-K(1)	3.520(9)
Ge(4)-Ge(5)	2.819(2)	Ge(9)-Ge(6)	2.647(2)	Ge(6)-K(1)	3.931(8)
Ge(4)-Ge(7)	2.643(2)	Ge(8)-Ge(8)#1	2.485(3)	Ge(6)-K(1')	3.961(9)
Ge(5)-Ge(1)	2.567(2)				

## 7.5 Übersicht über den Inhalt der beiliegenden CD

Die CD enthält für jede kristallographisch charakterisierte Verbindung ein Dokument im pdf-Format, das die Daten der Kristallstrukturanalysen und alle Strukturdaten auflistet. Die Strukturdaten umfassen die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome sowie die Bindungslängen und -winkel in den identifizierten Molekülen. Zudem werden die cif-Dateien der Strukturverfeinerungen zugefügt. Die Dateien tragen den Namen der entsprechenden Verbindung sowie die in der Dissertationsschrift zugeordnete Verbindungsnummer. Folgende Dateien sind auf der CD zu finden:

01\_[K([2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu(Ge<sub>9</sub>)(PCy<sub>3</sub>)](dmf)<sub>2.5</sub>.cif

01\_[K([2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu(Ge<sub>9</sub>)(PCy<sub>3</sub>)](dmf)<sub>2.5</sub>.pdf

02\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu(Ge<sub>9</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)](NH<sub>3</sub>)<sub>13</sub>.cif

02\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu(Ge<sub>9</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)](NH<sub>3</sub>)<sub>13</sub>.pdf  
03\_K<sub>5</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Cu(Ge<sub>9</sub>)(Ge<sub>9</sub>)](NH<sub>3</sub>)<sub>15</sub>.cif  
03\_K<sub>5</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Cu(Ge<sub>9</sub>)(Ge<sub>9</sub>)](NH<sub>3</sub>)<sub>15</sub>.pdf  
04\_K<sub>4</sub>[K([2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu(Ge<sub>9</sub>)(Ge<sub>9</sub>)](NH<sub>3</sub>)<sub>21</sub>.cif  
04\_K<sub>4</sub>[K([2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu(Ge<sub>9</sub>)(Ge<sub>9</sub>)](NH<sub>3</sub>)<sub>21</sub>.pdf  
05\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](dmf)<sub>2</sub>.cif  
05\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](dmf)<sub>2</sub>.pdf  
06\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatPb<sub>9</sub>](dmf)<sub>2</sub>.cif  
06\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatPb<sub>9</sub>](dmf)<sub>2</sub>.pdf  
07\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu<sub>0.3</sub>atSn<sub>9</sub>](dmf)<sub>3</sub>.cif  
07\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu<sub>0.3</sub>atSn<sub>9</sub>](dmf)<sub>3</sub>.pdf  
08\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu<sub>0.5</sub>atSn<sub>9</sub>](en)<sub>1.5(tol)</sub><sub>0.5</sub>.cif  
08\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Cu<sub>0.5</sub>atSn<sub>9</sub>](en)<sub>1.5(tol)</sub><sub>0.5</sub>.pdf  
09\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](en)<sub>1.5(tol)</sub><sub>0.5</sub>.cif  
09\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](en)<sub>1.5(tol)</sub><sub>0.5</sub>.pdf  
10\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatPb<sub>9</sub>](en)<sub>1.5(tol)</sub><sub>0.5</sub>.cif  
10\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatPb<sub>9</sub>](en)<sub>1.5(tol)</sub><sub>0.5</sub>.pdf  
11\_[K([18]Krone-6)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](en)<sub>2</sub>.cif  
11\_[K([18]Krone-6)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](en)<sub>2</sub>.pdf  
13\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>.cif  
13\_[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>.pdf  
14\_[K([18]Krone-6)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>.cif  
14\_[K([18]Krone-6)]<sub>3</sub>[CuatSn<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>.pdf  
15\_K<sub>4</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>.cif  
15\_K<sub>4</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>[Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>.pdf  
16\_K<sub>3</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>18</sub>.cif  
16\_K<sub>3</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>3</sub>[Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>18</sub>.pdf  
17\_K<sub>2</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>4</sub>[Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>17.28</sub>.cif  
17\_K<sub>2</sub>[K([2.2.2]crypt)]<sub>4</sub>[Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>17.28</sub>.pdf  
E1\_CuCl(PiPr<sub>3</sub>).cif  
E1\_CuCl(PiPr<sub>3</sub>).pdf  
E2\_CuCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.cif  
E2\_CuCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.pdf

E3\_CuBr(PPh<sub>3</sub>)(en)<sub>2</sub>.cif

E3\_CuBr(PPh<sub>3</sub>)(en)<sub>2</sub>.pdf

E4\_CuCl(PPh<sub>3</sub>)(dmf).cif

E4\_CuCl(PPh<sub>3</sub>)(dmf).pdf

E5\_CuBr(PPh<sub>3</sub>)(dmf).cif

E5\_CuBr(PPh<sub>3</sub>)(dmf).pdf

Von den Verbindungen CuCl(PPh<sub>3</sub>)(en)<sub>2</sub> und [K([18]Krone-6)]<sub>3</sub>[Cu@Pb<sub>9</sub>](en)<sub>2</sub> (**12**) konnte keine Kristallstruktur bestimmt werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / begründet von A. F. Hollemann*, 101. Auflage; Berlin, New York: De Gruyter, **1995**.
- [2] Laves, F. *Naturwissenschaften* **1941**, *29*, 244–255.
- [3] Zintl, E. *Angewandte Chemie* **1939**, *52*, 1–6.
- [4] Klemm, W. *Proceedings of the Chemical Society (London)* **1958**, 329–341.
- [5] Wade, K. Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*; Emeléus, H., Sharpe, A., Eds.; Academic Press, **1976**; Vol. 18, Kapitel 1, S. 1–66.
- [6] Wade, K. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1972**, *8*, 559–562.
- [7] Joannis, A. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **1891**, *113*, 795–798.
- [8] Zintl, E.; Harder, A. *Z. Physik. Chem.* **1931**, *A 154*, 47.
- [9] Kummer, D.; Diehl, L. *Angewandte Chemie International Edition* **1970**, *9*, 895.
- [10] Corbett, J. D.; Adolphson, D. G.; Merryman, D. J.; Edwards, P. A.; Armatis, F. J. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 6267–6268.
- [11] Fässler, T. F.; Hoffmann, R. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 543–546.
- [12] Nienhaus, A.; Hauptmann, R.; Fässler, T. F. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 3213–3215.
- [13] Campbell, J.; Mercier, H. P. A.; Franke, H.; Santry, D. P.; Dixon, D. A.; Schrobilgen, G. J. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 86–107.
- [14] Spiekermann, A.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3459–3462.

- [15] Cui, L.-F.; Huang, X.; Wang, L.-M.; Zubarev, D.; Boldyrev, A.; Li, J.; Wang, L.-S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 8390–8391.
- [16] Cui, L.-F.; Huang, X.; Wang, L.-M.; Li, J.; Wang, L.-S. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 10169–10172.
- [17] Zdetsis, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 244308(1)–244308(6).
- [18] King, I., R. B. and Silaghi-Dumitrescu; Uță, M.-M. *Dalton Transactions* **2007**, 364–372.
- [19] Shao, N.; Bulusu, S.; Zeng, X. C. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 154326.
- [20] Chen, Z.; Neukermans, S.; Wang, X.; Janssens, E.; Zhou, Z.; Silverans, R. E.; King, R. B.; Schleyer, P. v. R.; Lievens, P. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12829–12834.
- [21] Marsh, R. E.; Shoemaker, D. P. *Acta Crystallographica* **1953**, *6*, 197–205.
- [22] Busmann, E. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1961**, *313*, 90–106.
- [23] Witte, J.; Schnering, H. G.; Klemm, W. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1964**, *327*, 260–273.
- [24] Hewaidy, I. F.; Busmann, E.; Klemm, W. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1964**, *328*, 283–293.
- [25] Müller, W.; Volk, K. *Zeitschrift für Naturforschung* **1977**, *32B*, 709–10.
- [26] Röhr, C. *Zeitschrift für Naturforschung* **1995**, *50B*, 802–808.
- [27] Baitinger, M.; Grin, Y.; Kniep, R.; Von Schnering, H. G. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1999**, *214*, 457–458.
- [28] Baitinger, M.; Peters, K.; Somer, M.; Carrillo-Cabrera, W.; Grin, Y.; Kniep, R.; Von Schnering, H. G. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1999**, *214*, 455–456.
- [29] Grin, Y.; Baitinger, M.; Kniep, R.; Von Schnering, H. G. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1999**, *214*, 453–455.
- [30] Hoch, C.; Röhr, C. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 1541–1547.
- [31] Wiesler, K.; Brandl, K.; Fleischmann, A.; Korber, N. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 508–512.

- [32] von Schnering, H. G.; Baitinger, M.; Bolle, U.; Carrillo-Cabrera, W.; Curda, J.; Grin, Y.; Heinemann, F.; Llanos, J.; Peters, K.; Schmeding, A.; Somer, M. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 1037–1039.
- [33] Queneau, V.; Todorov, E.; Sevov, S. C. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 3263–3264.
- [34] Hoch, C.; Wendorff, M.; Röhr, C. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *361*, 206–221.
- [35] Corbett, J. D. *Chemical Reviews* **1985**, *85*, 383–397.
- [36] Fässler, F., Thomas *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *215*, 347–377.
- [37] Sevov, S.; Goicoechea, J. *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692.
- [38] Queneau, V.; Sevov, S. C. *Angewandte Chemie International Edition* **1997**, *36*, 1754–1756.
- [39] Ponou, S.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, *633*, 393–397.
- [40] Hoch, C.; Wendorff, M.; Röhr, C. *Acta Crystallographica Section C* **2002**, *58*, i45–i46.
- [41] Queneau, V.; Sevov, S. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1358–1360.
- [42] Todorov, E.; Sevov, S. C. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 3889–3891.
- [43] Goicoechea, J. M.; Sevov, S. C. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6860–6861.
- [44] Goicoechea, J. M.; Sevov, S. C. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 2654–2658.
- [45] Joseph, S.; Suchentrunk, C.; Kraus, F.; Korber, N. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 4641–4647.
- [46] Fässler, T. F.; Schütz, U. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 1866–1870.
- [47] Fässler, T. F.; Hunziker, M.; Spahr, M. E.; Lueken, H.; Schilder, H. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2000**, *626*, 692–700.
- [48] Critchlow, S. C.; Corbett, J. D. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 5715–5716.
- [49] Angilella, V.; Belin, C. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **1991**, *87*, 203–204.
- [50] Fässler, T. F.; Hunziker, M. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 5380–5381.

- [51] Campbell, J.; Dixon, D. A.; Mercier, H. P. A.; Schrobilgen, G. J. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 5798–5809.
- [52] Fässler, T. F.; Hunziker, M. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1996**, *622*, 837–844.
- [53] Yong, L.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2005**, *220*, 49–52.
- [54] Corbett, P. A., John D.; Edwards *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 3313–3317.
- [55] Korber, N.; Fleischmann, A. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **2001**, 383–385.
- [56] Suchentrunk, C.; Daniels, J.; Somer, M.; Carrilo-Cabrera, W.; Korber, N. *Zeitschrift für Naturforschung* **2005**, *60b*, 277–283.
- [57] Somer, M.; Carrillo-Cabrera, W.; Peters, E. M.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1998**, *624*, 1915–1921.
- [58] Carrillo-Cabrera, W.; Aydemir, U.; Somer, M.; Kircali, A.; Fässler, T. F.; Hoffmann, S. D. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, *633*, 1575–1580.
- [59] Downie, C.; Mao, J.-G.; Guloy, A. M. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 4721–4725.
- [60] Diehl, L.; Khodadadeh, K.; Kummer, D.; Strähle, J. *Chemische Berichte* **1976**, *109*, 3404–3418.
- [61] Burns, R. C.; Corbett, J. D. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 1489–1492.
- [62] Hauptmann, R.; Hoffmann, R.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2001**, *627*, 2220–2224.
- [63] Hauptmann, R.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 1500–1504.
- [64] Hauptmann, R.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2003**, *218*, 455–457.
- [65] Hauptmann, R.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2003**, *218*, 458–460.
- [66] Yong, L.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 4774–4778.

- [67] Fässler, T. F.; Hoffmann, R. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1999**, 3339–3340.
- [68] Edwards, P. A.; Corbett, J. D. *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 903–907.
- [69] Campbell, J.; Schrobilgen, G. J. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 4078–4081.
- [70] Suchentrunk, C.; Korber, N. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 1737–1739.
- [71] Corbett, J. D. Homopolyatomic Ions of the Post-Transition Elements - Synthesis, Structure, and Bonding. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Lippard, S. J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., **1976**; Vol. 21, Kapitel 6, S. 129–158.
- [72] Nienhaus, A.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 1752–1758.
- [73] Goicoechea, J. M.; Sevov, S. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4530–4536.
- [74] Belin, C. H. E.; Mercier, H.; Angilella, V. *New Journal of Chemistry* **1991**, *15*, 931–938.
- [75] Belin, C. H. E.; Corbett, J. D.; Cisar, A. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 7163–7169.
- [76] Rosdahl, J.; Fässler, T. F.; Kloo, L. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 2888–2894.
- [77] Hauptmann, R.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2003**, *218*, 461–463.
- [78] Xu, L.; Sevov, S. C. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 9245–9246.
- [79] Downie, C.; Tang, Z.; Guloy, A. M. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 337–340.
- [80] Downie, C. M.; Mao, J.-G.; Parmar, H.; Guloy, A. M. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 1992–1997.
- [81] Ugrinov, A.; Sevov, S. C. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 1878–1882.
- [82] Ugrinov, A.; Sevov, S. C. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 10990–10991.
- [83] Yong, L.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 1149–1153.

- [84] Ugrinov, A.; Sevov, S. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5789–5791.
- [85] Yong, L.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 1977–1981.
- [86] Ugrinov, A.; Sevov, S. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14059–14064.
- [87] Ugrinov, A.; Sevov, S. C. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 2442–2443.
- [88] Ugrinov, A.; Sevov, S. C. *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 3727–3733.
- [89] Hull, M. W.; Ugrinov, A.; Petrov, I.; Sevov, S. C. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 2704–2708.
- [90] Hull, M. W.; Sevov, S. C. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 10953–10955.
- [91] Hull, M. W.; Sevov, S. C. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 6695–6698.
- [92] Hull, M. W.; Sevov, S. C. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9026–9037.
- [93] Schnepf, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 2624–2625.
- [94] Schenk, C.; Schnepf, A. *Chemical Communications* **2008**, 4643–4645.
- [95] Schnepf, A.; Schnöckel, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 3532–3554.
- [96] Schnepf, A.; Köppe, R. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 2914–2918.
- [97] Chapman, D. J.; Sevov, S. C. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 6009–6013.
- [98] Kocak, F. S.; Zavaliy, P.; Lam, Y.-F.; Eichhorn, B. W. *Chemical Communications* **2009**, 4197–4199.
- [99] Richards, A. F.; Eichler, B. E.; Brynda, M.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2546–2549.
- [100] Rivard, E.; Steiner, J.; Fettingner, J. C.; Giuliani, J. R.; Augustine, M. P.; Power, P. P. *Chemical Communications* **2007**, 4919–4921.
- [101] Eichler, B. E.; Power, P. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 796–797.
- [102] Goicoechea, J. M.; Sevov, S. C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4155–4161.

- [103] Sun, Z.-M.; Zhao, Y.-F.; Li, J.; Wang, L.-S. *Journal of Cluster Science* **2009**, *20*, 601–609.
- [104] Eichhorn, B. W.; Haushalter, R. C.; Pennington, W. T. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 8704–8706.
- [105] Eichhorn, B. W.; Haushalter, R. C. *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications* **1990**, 937–938.
- [106] Kesanli, B.; Fettingner, J.; Eichhorn, B. *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 5277–5285.
- [107] Yong, L.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 3663–3669.
- [108] Zhou, B.; Denning, M. S.; Jones, C.; Goicoechea, J. M. *Dalton Transactions* **2009**, 1571–1578.
- [109] Wang, J.-Q.; Stegmaier, S.; Wahl, B.; Fässler, T. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 1793–1798.
- [110] Downing, D. O.; Zavalij, P.; Eichhorn, B. W. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 890–894.
- [111] Joseph, S.; Hamberger, M.; Mutzbauer, F.; Härtl, O.; Meier, M.; Korber, N. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 8770–8772.
- [112] Zhou, B.; Denning, M. S.; Chapman, T. A. D.; Goicoechea, J. M. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2899–2907.
- [113] Zhou, B.; Denning, M.; Chapman, T. A. D.; Grady, J. E.; Goicoechea, J. M. *Chemical Communications* **2009**, 7221–7223.
- [114] Denning, M. S.; Goicoechea, J. M. *Dalton Transactions* **2008**, 5882–5885.
- [115] Spiekermann, A.; Hoffmann, S. D.; Kraus, F.; Fässler, T. F. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 1638–1640.
- [116] Spiekermann, A.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F.; Krossing, I.; Preiss, U. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5310–5313.
- [117] Boeddinghaus, M. B.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, *633*, 2338–2341.

- [118] *Gold - Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*; Schmidbaur, H., Ed.; Chichester ; New York : Wiley, **1999**.
- [119] Guloy, A. M.; Ramlau, R.; Tang, Z.; Schnelle, W.; Baitinger, M.; Grin, Y. *Nature* **2006**, *443*, 320–323.
- [120] Teixidor, F.; Luetkens, M. L.; Rudolph, R. W. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 149–150.
- [121] Luetkens, M. L.; Jr.,; Teixidor, F.; Rudolph, R. W. *Inorganica Chimica Acta* **1984**, *83*, L13 – L15.
- [122] Schenk, C.; Schnepf, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5314–5316.
- [123] Schenk, C.; Henke, F.; Santiso-Quiñones, G.; Krossing, I.; Schnepf, A. *Dalton Transactions* **2008**, 4436–4441.
- [124] Schenk, C.; Schnepf, A. *Chemical Communications* **2009**, 3208–3210.
- [125] Waibel, M.; Kraus, F.; Scharfe, S.; Wahl, B.; F., F. T. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, zur Publikation eingereicht.
- [126] Yong, L.; Hoffmann, S. D.; Fässler, T. F.; Riedel, S.; Kaupp, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2092–2096.
- [127] Kesanli, B.; Fettingner, J.; Eichhorn, B. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2300–2302.
- [128] Renner, G.; Kircher, P.; Huttner, G.; Rutsch, P.; Heinze, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 973–980.
- [129] Fässler, T. F.; Hoffmann, S. D. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6242–6247.
- [130] Neukermans, S.; Janssens, E.; Chen, Z. F.; Silverans, R. E.; Schleyer, P. v. R.; Lievens, P. *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 163401(1)–163401(4).
- [131] Schäfer, S.; Schäfer, R. *Chemical Physics and Physical Chemistry - A European Journal* **2008**, *9*, 1925–1929.
- [132] Cui, L.-F.; Huang, X.; Wang, L.-M.; Li, J.; Wang, L.-S. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 742–745.

- [133] Zhang, X.; Li, G.; Gao, Z. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2001**, *15*, 1573–1576.
- [134] Zhang, X.; Li, G.; Xing, X.; Zhao, X.; Tang, Z.; Gao, Z. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2001**, *15*, 2399–2403.
- [135] Chen, D.-L.; Tian, W. Q.; Sun, C.-C. *Physical Review A* **2007**, *75*, 013201(1)–013201(8).
- [136] Breaux, G. A.; Hillman, D. A.; Neal, C. M.; Jarrold, M. F. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 8755–8759.
- [137] Goicoechea, J. M.; Sevov, S. C. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 4026–4028.
- [138] Wang, J.-Q.; Stegmaier, S.; Fässler, T. F. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 1998–2002.
- [139] Zhou, B.; Denning, M. S.; Kays, D. L.; Goicoechea, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2802–2803.
- [140] Esenturk, E. N.; Fettingner, J.; Eichhorn, B. *Chemical Communications* **2005**, 247–249.
- [141] Esenturk, E.; Fettingner, J.; Eichhorn, B. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9178–9186.
- [142] Esenturk, E. N.; Fettingner, J.; Lan, Y.-F.; Eichhorn, B. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2132–2134.
- [143] King, R. B.; Silaghi-Dumistrescu, I.; Uță, M.-M. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 4974–4981.
- [144] King, R. B.; Silaghi-Dumistrescu, I.; Uță, M.-M. *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 4542–4550.
- [145] Schrodtt, C.; Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 2478–2482.
- [146] Esenturk, E.; Fettingner, J.; Eichhorn, B. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12–13.
- [147] Sun, Z.-M.; Xiao, H.; Li, J.; Wang, L.-S. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9560–9561.
- [148] Kocak, F. S.; Zavalij, P.; Lam, Y.-F.; Eichhorn, B. W. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 3515–3520.

- [149] Kesanli, B.; Halsig, J. E.; Zavalij, P.; Fettinger, J. C.; Lam, Y.-F.; Eichhorn, B. W. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4567–4574.
- [150] Fässler, T. F.; Hoffmann, S.; Kronseder, C. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2001**, *627*, 2486–2492.
- [151] Goicoechea, J. M.; Sevov, S. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7676–7677.
- [152] Gardner, D. R.; Fettinger, J. C.; Eichhorn, B. W. *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35*, 2852–2854.
- [153] Esenturk, E. N.; Fettinger, J.; Eichhorn, B. *Polyhedron* **2006**, *25*, 521–529.
- [154] Kesanli, B.; Fettinger, J.; Gardner, D. R.; Eichhorn, B. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 4779–4786.
- [155] Wrackmeyer, B. Application of  $^{119}\text{Sn}$  NMR Parameters. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Webb, G., Ed.; Academic Press, **1999**; Vol. 38, S. 203–264.
- [156] Wrackmeyer, B. Application of  $^{207}\text{Pb}$  NMR parameters. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Academic Press, **2002**; Vol. 47, S. 1–37.
- [157] Rudolph, W. R.; Wilson, W. L.; Parker, F.; Craig Taylor, R.; Young, D. C. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 4629–4630.
- [158] Wilson, W. L.; Rudolph, R. W.; Lohr, L. L.; Taylor, R. C.; Pyykko, P. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 1535–1541.
- [159] Rudolph, R. W.; Wilson, W. L.; Taylor, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 2480–2481.
- [160] Critchlow, S. C.; Corbett, J. D. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 3286–3290.
- [161] Heřmánek, S. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 325–362.
- [162] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Auflage; Lide, D. R., Ed.; CRC Press, Boca Raton u.a., **2006**.
- [163] Lagowski, J. J. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* **2007**, *37*, 115–153.
- [164] Kapadi, U.; Hundiwale, D.; Patil, N.; Lande, M. *Fluid Phase Equilibria* **2003**, *205*, 267–274.

- [165] Hutchinson, M. H.; Sutton, L. E. *Journal of the Chemical Society* **1958**, 4382–4386.
- [166] Kimura, K.; Toshiyasu, Y.; Fujishiro, R. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1966**, *39*, 1681–1683.
- [167] Bykova, L. N.; Petrov, S. I. *Russian Chemical Reviews* **1970**, *39*, 766–782.
- [168] Gladden, J. K.; Ghaffari, F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1972**, *17*, 468–471.
- [169] Hall, H. K. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 5441–5444.
- [170] Huber, H.; Kuendig, E. P.; Moskovits, M.; Ozin, G. A. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 2097–2106.
- [171] Karlin, K.; Lee, D.; Obias, H.; Humphreys, K. *Pure and Applied Chemistry* **1998**, *70*, 855–862.
- [172] James, B. R.; Williams, R. J. P. *Journal of the Chemical Society* **1961**, 2007+.
- [173] Pearson, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [174] Dasent, W. E. *Inorganic Energetics - An introduction*, 2nd Auflage; Press Syndicate of the University of Cambridge: Cambridge u. a., **1982**.
- [175] Nilsson, K. B.; Persson, I. *Dalton Transactions* **2004**, 1312–1319.
- [176] Bjerrum, J. *Acta Chemica Scandinavica Series A - Physical und Inorganic Chemistry* **1986**, *40*, 233–235.
- [177] Gorski, N. *Zeitschrift für Naturforschung Section B - A Journal of Chemical Sciences* **1973**, *B 28*, 282–286.
- [178] Nilsson, K. B.; Eriksson, L.; Kessler, V. G.; Persson, I. *Journal of Molecular Liquids* **2007**, *131–132*, 113–120, 29th ICSC, 29th International Conference on Solution Chemistry.
- [179] Schaap, W. B.; Messner, A. E.; Schmidt, F. C. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 2683–2687.
- [180] McMaster, D. L.; Dunlap, R. B.; Kuempel, J. R.; Kreider, L. W.; Shearer, T. R. *Analytical Chemistry* **1967**, *39*, 103–105.
- [181] Inada, Y.; Ozutsumi, K.; Funahashi, S.; Soyama, S.; Kawashima, T.; Tanaka, M. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 3010–3014.

- [182] Werner, A.; Spruck, W.; Megerle, W.; Pastor, J. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1899**, *21*, 201–242.
- [183] Pasquali, M.; Floriani, C.; Gaetani-Manfredotti, A. *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 1191–1197.
- [184] Haitko, D. A. *Journal of Coordination Chemistry* **1984**, *13*, 119–122.
- [185] Engelhardt, L.; Papasergio, R.; White, A. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2207–2213.
- [186] Becker, M.; Heinemann, F.; Knoch, F.; Donaubaue, W.; Liehr, G.; Schindler, S.; Golub, G.; Cohen, H.; Meyerstein, D. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, *2000*, 719–726.
- [187] Meyerstein, D. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *185-186*, 141–147.
- [188] Klapars, A.; Huang, X.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7421–7428.
- [189] Strieter, E. R.; Blackmond, D. G.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4120–4121.
- [190] Ohtaki, H. *Pure and Applied Chemistry* **1987**, *59*, 1143–1150.
- [191] Braun, R. D. *Analytica Chimica Acta* **1980**, *120*, 111 – 120.
- [192] Burg, A.; Maimon, E.; Cohen, H.; Meyerstein, D. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007*, 530–536.
- [193] Alyea, E. C.; Ferguson, G.; Malito, J.; Ruhl, B. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 3719–3720.
- [194] Díez-Gonzalez, S.; Kaur, H.; Zinn, F. K.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 4784–4796.
- [195] Fife, D. J.; Moore, W. M.; Morse, K. W. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 1684–1691.
- [196] Goel, R. G.; Beauchamp, A. L. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 395–400.
- [197] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced inorganic chemistry*, 5th Auflage; John Wiley & Sons, **1988**.
- [198] Costa, G.; Reisenhofer, E.; Stefani, L. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1965**, *27*, 2581 – 2584.
- [199] Kräuter, T.; Neumüller, B. *Polyhedron* **1996**, *15*, 2851 – 2857.

- [200] Barron, P. F.; Dyason, J. C.; Healy, P. C.; Engelhardt, L. M.; Pakawatchai, C.; Patrick, V. A.; White, A. H. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1987**, 1099–1106.
- [201] Bowmaker, G. A.; Dyason, J. C.; Healy, P. C.; Engelhardt, L. M.; Pakawatchai, C.; White, A. H. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1987**, 1089–1097.
- [202] Balogh-Hergovich, E.; Parkanyi, L.; Speier, G. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1998**, 213, 265–266.
- [203] Churchill, M. R.; Kalra, K. L. *Inorganic Chemistry* **1974**, 13, 1065–1071.
- [204] Dyason, J. C.; Healy, P. C.; Engelhardt, L. M.; Pakawatchai, C.; Patrick, V. A.; Raston, C. L.; White, A. H. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1985**, 831–838.
- [205] Churchill, M. R.; Kalra, K. L. *Inorganic Chemistry* **1974**, 13, 1427–1434.
- [206] Churchill, M. R.; DeBoer, B. G.; Donovan, D. J. *Inorganic Chemistry* **1975**, 14, 617–623.
- [207] Moers, F. G.; Veld, P. H. O. H. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, 32, 3225–3228.
- [208] Bowmaker, G. A.; Boyd, S. E.; Hanna, J. V.; Hart, R. D.; Healy, P. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **2002**, 2722–2730.
- [209] Churchill, M. R.; Rotella, F. J. *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 166–171.
- [210] Tolman, C. A. *Chemical Reviews* **1977**, 77, 313–348.
- [211] Werner, H.; Otto, H.; Ngo-Khac, T.; Burschka, C. *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, 262, 123–136.
- [212] Tasker, P.; Parkin, A.; Higgs, T. C.; Parson, S.; Messenger, D. persönliche Mitteilung an CCDC, CSD-276805, **2005**.
- [213] Henderson, W. A.; Streuli, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, 5791–5794.
- [214] Henderson, W. A.; Buckler, S. A. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, 5794–5800.
- [215] Bush, R. C.; Angelici, R. J. *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, 681–686.
- [216] Tsuda, T.; Yazawa, T.; Watanabe, K.; Fujii, T.; Saegusa, T. *The Journal of Organic Chemistry* **1981**, 46, 192–194.

- [217] Hathaway, B. J. Copper. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., Ed.; Pergamon Pr., Oxford u. a., **1987**; Vol. 5, S. 533–774.
- [218] Eriksson, H.; Håkansson, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 4243–4244.
- [219] Meyer, E. M.; Gambarotta, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *Organometallics* **1989**, *8*, 1067–1079.
- [220] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage; Thieme, **2005**.
- [221] Spek, A. L. *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7–13.
- [222] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97 und SHELXH-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Universität Göttingen, **1997**.
- [223] van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallographica, Section A* **1990**, *46*, 194–201.
- [224] Benda, C. B. *Diplomarbeit*, TU München, Deutschland, **2009**.
- [225] Ohara, M.; Koyasu, K.; Nakajima, A.; Kaya, K. *Chemical Physics Letters* **2003**, *371*, 490 – 497.
- [226] Schütte, K.; van der Waerden, B. *Mathematische Annalen* **1951**, *123*, 96–124.
- [227] Habicht, W.; van der Waerden, B. *Mathematische Annalen* **1951**, *123*, 223–234.
- [228] Fejes, L. *Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung* **1943**, *53*, 66–67.
- [229] Brevard, C.; Granger, P. *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*; John Wiley & Sons Inc., New York, **1981**.
- [230] Gschwind, R. M. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 3029–3053.
- [231] Malito, J. *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1999**, *38*, 265–287.
- [232] Kroneck, P.; Kodweiß, J.; Lutz, O.; Nolle, A.; Zepf, D. *Zeitschrift für Naturforschung* **1982**, *37a*, 186–190.
- [233] Irangu, J.; Jordan, R. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 3934–3942.
- [234] Kitagawa, S.; Munakata, M. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 4388–4390.
- [235] Kujime, M.; Kurahashi, T.; Tomura, M.; Fujii, H. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 541 – 551.
- [236] Marker, A.; Gunter, M. J. *Journal of Magnetic Resonance* **1982**, *47*, 118 – 132.

- [237] Imai, S.; Fujisawa, K.; Kobayashi, T.; Shirasawa, N.; Fujii, H.; Yoshimura, T.; Kitajima, N.; Moro-oka, Y. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 3066–3070.
- [238] Geerts, R. L.; Huffman, J. C.; Foltz, K.; Lemmen, T. H.; Caulton, K. G. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 3503–3506.
- [239] Endo, K.; Yamamoto, K.; Deguchi, K.; Matsushita, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1987**, *60*, 2803–2807.
- [240] Doyle, G.; Heaton, B. T.; Occhiello, E. *Organometallics* **1985**, *4*, 1224–1225.
- [241] Hetherington, A.; Levason, W.; Spicer, M. D. *Polyhedron* **1990**, *9*, 1609 – 1612.
- [242] Ramsey, N. F. *Physical Review* **1950**, *78*, 699–703.
- [243] Ramsey, N. F. *Physical Review* **1952**, *86*, 243–246.
- [244] Benn, R.; Ruffinowska, A. *Angewandte Chemie* **1986**, *98*, 851 – 871.
- [245] Talay, R.; Rehder, D. *Chemische Berichte* **1978**, *111*, 1978–1988.
- [246] Mason, J. *Polyhedron* **1989**, *8*, 1657–1668.
- [247] Nakatsuji, H.; Kand, K.; Endo, K.; Yonezawa, T. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 4653–4660.
- [248] Jørgensen, C. K. *Absorption Spectra And Chemical Bonding In Complexes*; Pergamon Press, Oxford, **1962**.
- [249] Schäffer, C. E.; Jørgensen, C. K. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, *8*, 143–148, Proceedings International Symposium on the Chemistry of the Co-ordination Compounds.
- [250] Fenske, R. F.; Caulton, K. G.; Radtke, D. D.; Sweeney, C. C. *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 960–964.
- [251] Gao, F.; Zhang, S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1997**, *58*, 1991 – 1994.
- [252] Suchocki, A.; Biernacki, S.; Grinberg, M. *Journal of Luminescence* **2007**, *125*, 266–270, Festschrift in Honor of Academician Alexander A. Kaplyanskii.
- [253] Juranić, N. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 521 – 525.
- [254] Juranić, N. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 8341 – 8343.

- [255] Chan, J. C. C.; AuYeung, S. C. F. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **1996**, *92*, 1121–1128.
- [256] Mebs, R. W.; Evans, B. J.; Carter, G. C.; Bennet, L. H. *Solid State Communications* **1972**, *10*, 769.
- [257] Becker, K. D.; Schäffgen, H. P. *Solid State Communications* **1979**, *32*, 1107–1109.
- [258] Stone, A. J. *Molecular Physics* **1980**, *41*, 1339–1354.
- [259] Stone, A. J. *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 563–571.
- [260] Stone, A. J.; Alderton, M. J. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 2297–2302.
- [261] King, R. B.; Silaghi-Dumitrescu, I. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 6701–6708.
- [262] Riedel, E.; Janiak, C. *Anorganische Chemie*, 7. Auflage; Berlin, New York: de Gruyter, **2007**; S. 166.
- [263] Lueken, H. *Magnetochemie*; Teubner Studienbücher, Leipzig, **1999**.
- [264] Neukermans, S.; Wang, X.; Veldeman, N.; Janssens, E.; Silverans, R.; Lievens, P. *International Journal of Mass Spectrometry* **2006**, *252*, 145–150.
- [265] Huheey, J.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Anorganische Chemie*, 2nd Auflage; Berlin, New York: De Gruyter, **1995**.
- [266] Wang, J.-Q.; Wahl, B.; Fässler, T. F. unveröffentlichte Ergebnisse.
- [267] Suchentrunk, C. Dissertation, Universität Regensburg, **2006**.
- [268] Keller, R. N.; Wycoff, H. D.; Marchi, L. E. *Inorganic Syntheses* **1946**, *2*, 1–4.
- [269] Oxford Diffraction Ltd., *Scale3/ABSPACK, CrysAlis RED*, Version 1.171.32, **2007**.
- [270] STOE & Cie GmbH, *X-RED, STOE Data Reduction Program*, Hilpertstrasse 10, Darmstadt, **2001**.
- [271] STOE & Cie GmbH, *X-Shape: Crystal optimization program for numerical absorption correction*, based on the program HABITUS by W. Herrendorf and H. Bärnighausen, Karlsruhe **1993**, Gieben **1996**, Darmstadt **1997**.
- [272] Bruker Analytical X-ray Instruments Inc, *XPREP, Programm zur Bestimmung der Raumgruppe*, Madison, WI, **2000**.

- [273] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Programm zur Kristallstrukturlösung*, Universität Göttingen, **1997**.
- [274] Brandenburg, K.; Crystal Impact GbR, *Diamond - Visual Crystal Structure Information System*, Version 3.2, Bonn, **1997 – 2009**.
- [275] Kottke, T.; Stalke, D. *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 615–619.
- [276] STOE & Cie GmbH, *STOE-WinX<sup>POW</sup>*, Version 2.08, Hilpertstrasse 10, Darmstadt, **2003**.
- [277] Frisch, M. J. et al. *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [278] Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO*, Version 3.1.
- [279] Wiberg, K. B.; Keith, T. A.; Frisch, M. J.; Murcko, M. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 9072–9079.
- [280] Il, R. D.; Keith, T.; Millam, J.; Eppinnett, K.; Hovell, W. L.; Gilliland, R. *GaussView, Version 3.09*, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, **2003**.
- [281] Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [282] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Reviews B* **1988**, *37*, 785–789.
- [283] Metz, B.; Stoll, H.; Dolg, M. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [284] Figgien, D.; Rauhut, G.; Dolg, M.; Stoll, H. *Chemical Physics* **2005**, *311*, 227–244, Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics. In Memoriam Bernd A. Hess (1954-2004).
- [285] Peterson, K. A. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 11099–11112.
- [286] Peterson, K. A.; Puzzarini, C. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **2005**, *114*, 283–296.
- [287] Woon, D. E.; Thom H. Dunning, J. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [288] Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L. *Journal of Chemical Information and Modeling* **2007**, *47*, 1045–1052.
- [289] Wright, R. J.; Steiner, J.; Beaini, S.; Power, P. P. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 1939–1946.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden:

- S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler „Homoatomic Zintl Ions, Cage Compounds, and Intermetalloid Clusters of Group 14 and Group 15 Elements: Recent Developments and Prospects for Materials Science“, *Angewandte Chemie International Edition*, zur Publikation eingereicht.
- S. Scharfe, T. F. Fässler „Homoatomic and Intermetalloid Tetrel Clusters“, Buchbeitrag Wiley Verlag, zur Publikation eingereicht.
- S. Scharfe, T. F. Fässler „The Zintl ion  $[\text{Ge}_9]^{4-}$  as Ligand in Cu(I) Complexes: Syntheses and Structures of  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{PR}_3)]^{3-}$  (R = <sup>i</sup>Pr, Cy) and  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$ “, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 1207.
- S. Scharfe, T. F. Fässler „Polyhedral Nine-Atom Clusters of Tetrel Elements and Intermetalloid Derivatives“, *Phil. Trans.R. Soc. A* **2010**, 328(1915), 1265.
- S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland „ $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  and  $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$ : Intermetalloid Clusters with Endohedral Cu Atoms in Spherical Environments“, *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14, 4479.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Sandra Scharfe, geb. Lanzendorf  
geboren am 09.05.1977  
in Berlin

### Studium und Promotion

- 01.2006 – 05.2010 Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien der TU München zum Thema: „Untersuchungen zur Reaktivität von Zintl-Anionen in Lösung“, Betreuer: Prof. Dr. T. F. Fässler
- 05.2001 Diplom (Note: 1,4)
- 12.2000 – 05.2001 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der TU München zum Thema: „Konische Durchschneidungen am Ammoniakkation“, Betreuer: Prof. Dr. W. Domcke (Note: 1,3)
- 10.1999 – 05.2001 Hauptstudium Chemie (Diplom) an der TU München; Vertiefungsfach: „Chemie der Materialien“
- 10.1996 – 09.1999 Grundstudium Chemie (Diplom) an der Humboldt Universität zu Berlin

### Schullaufbahn

- 1996 Abitur (Note: 1,2)
- 1991 – 1996 Kienberg Oberschule, Gymnasium Berlin
- 1983 – 1991 Martha Arendsee Schule, Berlin

### Auszeichnungen und Stipendien

- 1996 – 2001 Studienstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes
- 1996 Buchpreis des Fonds der Chemischen Industrie für das beste Abitur des Jahrgangs an der Kienberg Oberschule