

**Synthese und Reaktivität von
Verbindungen mit heterometallischen und
intermetalloiden
Polybismutid-Anionen in
ungewöhnlichen Lösungsmitteln**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M.Sc. Julia Rienmüller

1. Referentin: Prof. Dr. S. Dehnen

2. Referent: Prof. Dr. P. Roesky

Tag der mündlichen Prüfung: 23.10.2024

Eidesstattliche Erklärung

Die eidesstattliche Versicherung ist in der Regel schriftlich abzugeben. Die Möglichkeit einer Aufnahme der eidesstattlichen Versicherung zur Niederschrift bleibt unberührt. Die schriftliche Erklärung hat folgenden Wortlaut:

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 13 Absatz 2 Ziffer 3 der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts für Technologie für die KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften:

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Synthese und Reaktivität von Verbindungen mit heterometallischen und intermetalloiden Polybismutid-Anionen in ungewöhnlichen Lösungsmitteln

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift

Eidesstattliche Versicherung

Belehrung

Die Universitäten in Baden-Württemberg verlangen eine Eidesstattliche Versicherung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistungen, um sich glaubhaft zu versichern, dass der Promovend die wissenschaftlichen Leistungen eigenständig erbracht hat.

Weil der Gesetzgeber der Eidesstattlichen Versicherung eine besondere Bedeutung beimisst und sie erhebliche Folgen haben kann, hat der Gesetzgeber die Abgabe einer falschen eidesstattlichen Versicherung unter Strafe gestellt. Bei vorsätzlicher (also wissentlicher) Abgabe einer falschen Erklärung droht eine Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder eine Geldstrafe.

Eine fahrlässige Abgabe (also Abgabe, obwohl Sie hätten erkennen müssen, dass die Erklärung nicht den Tatsachen entspricht) kann eine Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder eine Geldstrafe nach sich ziehen.

Die entsprechenden Strafvorschriften sind § 156 StGB (falsche Versicherung an Eides Statt) und § 161 StGB (fahrlässiger Falscheid, fahrlässige falsche Versicherung an Eides Statt).

§ 156 StGB: Falsche Versicherung an Eides Statt

Wer vor einer zur Abnahme einer Versicherung an Eides Statt zuständigen Behörde eine solche Versicherung falsch abgibt oder unter Berufung auf eine solche Versicherung falsch aussagt, wird mit Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

§ 161 StGB: Fahrlässiger Falscheid, fahrlässige falsche Versicherung an Eides Statt

Absatz 1: Wenn eine der in den § 154 bis 156 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begangen worden ist, so tritt Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe ein.

Absatz 2: Strafflosigkeit tritt ein, wenn der Täter die falsche Angabe rechtzeitig berichtigt. Die Vorschriften des § 158 Absatz 2 und 3 gelten entsprechend.

Ort und Datum

Unterschrift

**Versicherung gemäß § 13 Absatz 2 Satz 2 Ziffer 5 der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts
für Technologie (KIT) für die KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften**

1. Einen erheblichen Verstoß gegen die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis habe ich bislang nicht begangen.
2. Es gab bisher keine Promotionseignungsprüfung oder gleichwertige Prüfung an einer Universität oder dieser gleichgestellten Hochschule, an der ich erfolglos teilgenommen habe.
3. Diesem Promotionsverfahren gingen keine anderen Promotionsverfahren voran und ich bin in keinen weiteren Promotionsverfahren Kandidatin.
4. Ein entgeltliches Vertragsverhältnis, das eine gewerbliche Promotionsberatung zum Gegenstand hat und zur Unselbstständigkeit zumindest einer Promotionsleistung führen kann, besteht bzw. bestand nicht.
5. Die „Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)“ habe ich beachtet.
6. In die Dissertation wurden Vorveröffentlichungen einbezogen, bei denen ich im Rahmen einer Mitautorenschaft jeweils einen signifikanten Teil selbstständig erbracht habe. Eine Aufstellung mit den Angaben:
Autoren/Autorinnen:
Titel der Vorveröffentlichung:
Veröffentlicht in:
Ausführliche Darlegung des selbstständig erbrachten, signifikanten Beitrages der Vorveröffentlichung oder der zur Veröffentlichung eingereichten Arbeit:
ist dieser Erklärung beigelegt (Kapitel 6.9). Die Aufstellung ist Bestandteil dieser Erklärung.
8. Die Dissertation oder Teile davon wurden nicht bei einer anderen Fakultät als Dissertation eingereicht.
9. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

Ort und Datum

Unterschrift

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss bisher kaum genutzter Lösungsmittel auf die Darstellung neuartiger binärer und ternärer Polybismutide. Auf Basis vorrangegangener Arbeiten wurden die binären, ZINTL-Salze der *pseudo*-tetraedrischen Anionen $[K(\text{Crypt-222})]_2(\text{TrBi}_3) \cdot x\text{en}$ (Crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan; en = 1,2-Diaminoethan; Tr = Ga, In, x = 1; Tr = Tl, x = 0,5) und $[K(\text{Crypt-222})]_2(\text{Tt}_2\text{Bi}_2) \cdot \text{en}$ (Tt = Sn, Pb) als Startmaterialien gewählt. Diese weisen eine hohe intrinsische Ladung auf, weshalb sie bisher nur in stark polaren Lösungsmitteln wie 1,2-Diaminoethan (en, $\epsilon_{20}^\circ\text{C} = 13,82$) umgesetzt wurden. Um dieses Problem zu lösen, kann die Ladung durch die Anbringung unpolarerer Gruppen abgeschirmt werden. Dafür eignen sich niedrig-kordinierte, redox-inerte d-Block-Metall-Komplexe $[M(L)_2]$ (M = Mn, Zn, L = Hexamethyldisilazanid, hmds; 2,6-Diisopropylphenyl(trimethylsilyl)-amid, NDippTMS). Diese lösen sich in Lösungsmittel mit niedriger Polarität wie Tetrahydrofuran (THF, $\epsilon_{22}^\circ\text{C} = 7,52$) und Diethylether (Et_2O , $\epsilon_{22}^\circ\text{C} = 4,34$), wohingegen sie sich in en durch dessen Eigenschaft als LEWIS-basischer Chelat-Ligand zersetzen. Werden die Salze der *pseudo*-tetraedrischen ZINTL-Anionen in Ethern suspendiert und mit $[M(L)_2]$ versetzt, kommt es zu einer Oberflächenreaktion: Kleine, homoatomare Bi_n^{q-} -Anionen ($n/q = 1,3; 2/2; 3/3; 6/4$) oder binäre Poly-anionen werden durch Koordination an diese Übergangsmetall-Komplex(fragment)e in Lösung überführt. Verantwortlich dafür ist Abschirmung der Ladung durch die organischen Liganden. Abhängig von dem am Edukt beteiligten Triel- beziehungsweise Tetrel-Element, dem d-Block-Element und den Liganden konnten elf $[K(\text{Crypt-222})]^+$ -Salze isoliert und charakterisiert werden. Während das $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion den elektrophilen Angriff des Mangan-basierten Komplexes unbeschadet übersteht und als $[(\text{hmds})_2\text{Mn}]_2(\text{TlBi}_3)^{2-}$ (**1**) in Lösung geht, zersetzen sich die $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ - und $(\text{InBi}_3)^{2-}$ -Anionen zu elementarem Triel-Element und Bi_2^{2-} -Anionen. Aus der Reaktionslösung können $[(\text{hmds})_2\text{Mn}]_2\text{Bi}_2^{2-}$ (**2**) nach fünf Minuten Reaktionszeit und sein Sekundärprodukt $[K(\text{Crypt-222})]_2[(\text{hmds})\text{Mn}]_4(\text{Bi}_2)_2$ (**8**) nach 30 Minuten Reaktionszeit durch *n*-Hexan-Überschichtung isoliert werden. Wird dieselbe Reaktionslösung mit Toluol überschichtet, wird die Verbindung des $[\text{Mn}@((\text{hmds})\text{Mn})_3(\text{Bi}_2)_3]^{3-}$ -Anions (**3**) erhalten. Analoge Umsetzungen von $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ mit $[K(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ bzw. $[K(\text{Crypt-222})]_2(\text{TrBi}_3) \cdot \text{en}$ (Tr = Ga, In) führen zur Isolierung von Verbindungen der $[\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2\text{Bi}_6]^{2-}$ (**9**) und $[\text{Bi}\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_4\text{Bi}_3]^{2-}$ -Anionen (**10**).

Die Tetrel-basierten Salze der *pseudo*-tetraedrischen ZINTL-Anionen $[K(\text{Crypt-222})]_2(\text{Tt}_2\text{Bi}_2) \cdot \text{en}$ (Tt = Sn, Pb) hingegen bilden in Umsetzungen mit $[M(\text{hmds})_2]$ (M = Mn, Zn) für alle Permutationen $[K(\text{Crypt-222})]^+$ -Salze desselben Anionenmotivs $[(\text{hmds})\text{M}]_2\text{Tt}_4\text{Bi}_4^{2-}$ (**5**) aus.

Umsetzungen mit dem sterisch anspruchsvolleren $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ Amid-Komplex führten bisher nur für das $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Salz zur Bildung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{NDippTMS})\text{Mn}\}(\eta^4\text{-Sn}_5\text{Bi}_3)] \cdot 0,25\text{THF}$ (**12**).

Die nun in THF löslichen Produkte eignen sich als Startmaterialien für weitere Umsetzungen mit Lanthanoid-Komplexen. Untersucht wurde dieser neuartige Reaktionspfad anhand des $[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_2(\text{TlBi}_3)]^{2-}$ -Salzes, da in diesem das gesamte *pseudo*-Tetraeder in Lösung überführt und somit dessen Reaktivität in THF untersucht werden kann. Die Umsetzung mit $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ führte zur Isolierung des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\}_2\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}\text{Bi}_3]^{2-}$ -Anions in Verbindung **13** für $\text{Ln} = \text{La}$ und des $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{TlBi}_4]^{2-}$ -Anions in Verbindung **14** für $\text{Ln} = \text{Ce}$. Letzteres ist das erste ternäre Anion mit Lanthanoid-Komplexfragmenten auf seiner Cluster-Oberfläche.

Neben der Reaktivität der ZINTL-Salze in weniger polaren Lösungsmitteln wurde auch die Reaktivität in polarem *ortho*-Difluorbenzol (*o*-DFB, $\epsilon_{28^\circ\text{C}} = 13,38$) untersucht. Aufgrund seiner ähnlichen Polarität im Vergleich zu en ist *o*-DFB in der Lage, ZINTL-Salze zu lösen. Seine viel geringere LEWIS-Basizität sorgt allerdings für eine größere Stabilität der verwendeten d-Block bzw. f-Block-Metall-Komplexe. Zusätzlich weist *o*-DFB keine erhebliche Toxizität auf, wodurch es deutlich benutzerfreundlicher ist als en. Untersucht wurde der Einfluss dieses Lösungsmittels auf die Reaktivität des $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ -Salzes, da dieses am wahrscheinlichsten sein Triel-Element in die Produkt-Cluster einbaut. Das kann mit den passenden Atomgrößen und der daraus resultierenden stärkeren Orbitalüberlappung erklärt werden. Erste Umsetzungen führten zu vier Verbindungen, deren Anionen Liganden auf ihrer Cluster-Oberfläche tragen. Analoge Umsetzungen zu denen in THF zeigen einen deutlichen Einfluss des Lösungsmittels auf das Produktspektrum: So führt die Umsetzung mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ zum $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_2\text{Bi}_8]^{2-}$ -Anion in Verbindung **15**, während die Umsetzungen mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ die Bildung des ersten binären Nortricyclan-artigen Schweratomkäfigs im $[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{TlBi}_6)]^{2-}$ -Anion in Verbindung **16** hervorruft. Mit der Isolierung des neutralen Clusters $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]$ (**17**) aus der Umsetzung des ZINTL-Salzes mit $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ wurde die Reihe der $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -analogen, planaren, aromatischen Pn_5^- -Ringe mit dem bisher fehlenden schwersten Bismutid-Analogon vervollständigt. Trotz analoger Reaktionsführung bildete sich bei einer Umsetzung des $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ -Komplexes der neutrale Cluster $[\text{Ni}@[\{(\text{IMes})\text{Ni}\}_4\text{Bi}_8]]$ (**18**), welcher die erste intermetalloide Verbindung, gewonnen aus einer Reaktionslösung in *o*-DFB, darstellt.

Abstract

This work deals with the influence of previously rarely used solvents on the production of novel binary and ternary polybismuthides. Based on previous work, the salts of the binary, *pseudo*-tetrahedral ZINTL anions $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TrBi}_3) \cdot \text{xene}$ (Crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane; en = 1,2-Diaminoethane; Tr = Ga, In, x = 1; Tr = Tl, x = 0,5) and $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Tt}_2\text{Bi}_2) \cdot \text{en}$ (Tt = Sn, Pb) were chosen as starting materials. These have a high intrinsic charge, which is why they have so far only been reacted in strongly polar solvents such as en ($\epsilon_{20}^\circ\text{C} = 13.82$).

To solve this problem, the charge can be shielded by attaching more non-polar groups. low-coordinate, redox-inert d-block metal complexes $[\text{M}(\text{L})_2]$ (M = Mn, Zn, L = Hexamethyldisilazaniid, hm₂s; 2,6-Diisopropylphenyl(trimethylsilyl)-amin, NDippTMS[−]) were found suitable for this purpose. These dissolve in solvents with low polarity such as tetrahydrofurane (THF, $\epsilon_{22}^\circ\text{C} = 7.52$) and diethylether (Et₂O, $\epsilon_{22}^\circ\text{C} = 4.34$), whereas they decompose in en due to its properties as a LEWIS basic chelating ligand. If the salts of the *pseudo*-tetrahedral ZINTL anions are suspended in ethers and mixed with $[\text{M}(\text{L})_2]$, a surface reaction occurs: small, homo-atomic Bi_n^{q-} anions ($n/q = 1.3; 2/2; 3/3; 6/4$) or binary polyanions are transferred into solution by coordination to these transition metal complexes (fragments). The shielding of the charge by the organic ligands is responsible for this. Depending on the triel or tetrel element involved in the starting material, the d-block element and the ligands, eleven $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ salts were isolated and characterized. While the $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ anion survives the electrophilic attack of the manganese-based complex and goes into solution as $[\{(\text{hm}_2\text{s})_2\text{Mn}\}_2(\text{TlBi}_3)]^{2-}$ (**1**), the $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ and $(\text{InBi}_3)^{2-}$ anions decompose to elemental triel and Bi_2^{2-} anions. After five minutes of reaction time, $[\{(\text{hm}_2\text{s})_2\text{Mn}\}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ (**2**) can be extracted from the reaction solution whereas its subsequent product $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hm}_2\text{s})\text{Mn}\}_4(\text{Bi}_2)_2]$ (**8**) can be isolated after a reaction time of 30 minutes after layering with *n*-hexane. If the same reaction solution is layered with toluene instead, the compound of the $[\text{Mn}@\{(\text{hm}_2\text{s})\text{Mn}\}_3(\text{Bi}_2)_3]^{3-}$ anion (**3**) is obtained. Analogous reactions of $[\text{Zn}(\text{hm}_2\text{s})_2]$ with either $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0.5\text{en}$ or $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TrBi}_3) \cdot \text{en}$ (Tr = Ga, In) lead to the isolation of compounds of the $[\{[\text{Zn}(\text{hm}_2\text{s})]_2\text{Bi}_6\}]^{2-}$ (**9**) and $[\text{Bi}\{[\text{Zn}(\text{hm}_2\text{s})]_4\text{Bi}_3\}]^{2-}$ anions (**10**).

The tetrel-based salts of the *pseudo*-tetrahedral ZINTL anions $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)\cdot\text{en}$ ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$), on the other hand, transform in reactions with $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) to $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ salts of the same anion motif $[\{(\text{hmds})\text{M}\}_2\text{Tt}_4\text{Bi}_4]^{2-}$ (**5**) for all elemental permutations. Reactions with the sterically more demanding $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ amide complex have so far only led to the formation of $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{NDippTMS})\text{Mn}\}(\eta^4\text{-Sn}_5\text{Bi}_3)]\cdot 0.25\text{THF}$ (**12**) for the $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ salt.

These products, which are now soluble in THF, are suitable as starting materials for further reactions with lanthanide complexes. This novel reaction path was investigated using the $[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_2(\text{TlBi}_3)]^{2-}$ salt, as the entire *pseudo*-tetrahedron is transferred into solution and its reactivity in THF can therefore be examined. Reactions with $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ led to the isolation of the $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\}_2\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}\text{Bi}_3]^{2-}$ anion in compound **13** for $\text{Ln} = \text{La}$ and the $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{TlBi}_4]^{2-}$ anion in compound **14** for $\text{Ln} = \text{Ce}$. The latter is the first ternary anion with lanthanide complex fragments on its cluster surface.

In addition to the reactivity of the ZINTL salts in less polar solvents, the reactivity in ortho-difluorobenzene (*o*-DFB, $\epsilon_{28^\circ\text{C}} = 13.38$) was also examined due to its similar polarity compared to en. *O*-DFB is able to dissolve ZINTL salts, but its much lower LEWIS basicity ensures greater stability of the d-block or f-block metal complexes used. In addition, *o*-DFB has no significant toxicity, making it significantly more user-friendly than en. The influence of this solvent on the reactivity of the $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3)\cdot 0.5\text{en}$ salt was investigated, as it is most likely to incorporate the triel element into the product clusters. This can be explained by the matching atom sizes and the resulting greater orbital overlap. Initial studies led to four compounds whose anions carry ligands on their cluster surface. Analogous reactions to those in THF show a clear influence of the solvent on the product spectrum. The reaction with $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ leads to the $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_2\text{Bi}_8]^{2-}$ anion in compound **15**, while a reaction with $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ leads to the formation of the first binary nortricyclane-like cluster core in the $[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{TlBi}_6)]^{2-}$ anion in compound **16**. With the isolation of the neutral cluster $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]$ (**17**) from the reaction of the ZINTL salt with $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$, the series of C_5H_5^- analogous, planar, aromatic Pn_5^- rings was completed with the previously missing heaviest Bismuthide analogue. Despite an analogous reaction procedure, reactions of the $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ complex resulted in the formation of the neutral cluster $[\text{Ni}@[\{(\text{IMes})\text{Ni}\}_4\text{Bi}_8]]\cdot o\text{-DFB}$ (**18**), which is the first intermetalloid compound made from *o*-DFB.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	XI
Schemaverzeichnis	XXXIX
Tabellenverzeichnis	XLIII
Abkürzungsverzeichnis	XLIX
1 Allgemeine Einleitung	1
1.1 Trendelement Bismut.....	1
1.2 Zintl-Chemie – geschichtlicher Hintergrund	4
1.3 Intermetallische Phasen	7
1.4 Bindungskonzepte.....	9
1.4.1 ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Konzept	9
1.4.2 WADE-MINGOS-Regeln	11
1.5 ZINTL-Phasen.....	14
1.5.1 Binäre ZINTL-Phasen der Tetrele	16
1.5.2 Binäre ZINTL-Phasen der Pentele	17
1.5.3 Ternäre ZINTL-Phasen der Gruppen 1/13/15 und 1/14/15.....	20
1.6 Lösliche ZINTL-Anionen und ZINTL-Cluster.....	23
1.6.1 Aus Lösung isolierbare homoatomare Polyanionen der Tetrele.....	25
1.6.2 Aus Lösung isolierbare homoatomare Polyanionen der Pentele	27
1.6.3 Aus Lösung isolierbare heteroatomare Polyanionen von Elementen der Gruppen 13/15 und 14/15.....	29
1.6.4 Intermetalloide Cluster der d-Block-Metalle.....	33
1.6.5 Heterometallische Cluster der d-Block-Metalle	38
1.6.6 Intermetalloide und heterometallische Cluster der f-Block-Metalle	41
1.7 Ungewöhnliche Lösungsmittel in der ZINTL-Chemie	46
1.8 Aromatizität in Metallkäfigen.....	49
2 Zielsetzung und Motivation	53

3	Diskussion der Untersuchungen und ihrer Resultate	57
3.1	Vorarbeiten	58
3.2	Bildung heterometallischer Cluster mit Amid-Komplexen in THF.....	62
3.2.1	Bildung heterometallischer und intermetalloider Cluster durch Umsetzung der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salze ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF.....	67
3.2.2	Bildung heterometallischer Cluster durch Umsetzung der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salze ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ in THF.....	91
3.2.3	Weitere Umsetzungen der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salze ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) mit Übergangsmetall-Komplexen in THF	114
3.2.4	Bildung heterometallischer Cluster durch Umsetzung der $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ - Salze ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) in THF.....	122
3.2.5	Bildung heterometallischer Cluster durch Umsetzung des $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ - Salzes mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ in THF.....	137
3.2.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	145
3.3	Folgechemie heterometallischer, $(\text{hmds})^-$ -tragender ZINTL-Cluster mit Lanthanoid-Komplexen in THF.....	149
3.3.1	Bildung eines heterometallischen La/Tl/Bi-Clusters	151
3.3.2	Bildung eines heterometallischen Ce/Tl/Bi-Clusters.....	157
3.3.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	176
3.4	Bildung heterometallischer und intermetalloider Cluster in <i>o</i> -DFB	178
3.4.1	Bildung eines heterometallischen La/Bi-Clusters.....	179
3.4.2	Bildung eines heterometallischen Mn/Tl/Bi-Clusters.....	185
3.4.3	Bildung eines heterometallischen Co/Bi-Clusters	194
3.4.4	Bildung eines intermetalloiden Ni/Bi-Clusters	221
3.4.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	235
4	Zusammenfassung und Ausblick	239
5	Experimenteller Teil	245
5.1	Allgemeines	245
5.1.1	Arbeitstechniken.....	245
5.1.2	Chemikalien.....	245
5.1.3	Lösungsmittel	246
5.1.4	Charakterisierungsmethoden	247
5.2	Darstellung der verwendeten ternären Feststoffe.....	251

5.2.1	Synthese der intermetallischen Feststoffe „K ₅ Ga ₂ Bi ₄ “ und „K ₅ In ₂ Bi ₄ “ [177,184]	251
5.2.2	Synthese des intermetallischen Feststoffs „K ₂ TlBi ₃ “ [79]	251
5.2.3	Synthese des intermetallischen Feststoffs „KSnBi“ und „KPbBi“ [262]	252
5.3	Aufschluss und Extraktion der ternären Feststoffe	253
5.3.1	Extraktion der intermetallischen Feststoffe „K ₅ Ga ₂ Bi ₄ “ und „K ₅ In ₂ Bi ₄ “ [177,184]	253
5.3.2	Extraktion der intermetallischen Feststoffs „K ₂ TlBi ₃ “ [80]	253
5.3.3	Extraktion der intermetallischen Feststoffs „KSnBi“ und „KPbBi“ [250,262] 254	
5.4	Darstellung der Übergangsmetall-Komplexe als Edukte	255
5.4.1	Synthese von [M(hmds) ₂] (M = Mn, Zn, Cd) [420,608]	255
5.4.2	Synthese von [Cu(hmds)] ₄ [611]	256
5.4.3	Synthese von [M(NDippTMS) ₂] (M = Mn, Zn) [612]	256
5.4.4	Synthese von [Mn ₂ {(NDipp) ₂ DMS } ₂] [478]	258
5.4.5	Synthese von [M{N(Si(CH ₃) ₂ Ph) ₂ } ₂] (M = Mn, Zn) [613]	260
5.4.6	Synthese von [(NHC)MnCl ₂] und [(NHC)ZnCl ₂]	261
5.4.7	Synthese von [Nd(NDippTMS) ₂ Cl] [483]	262
5.4.8	Synthese von [(IMes) ₂ Co ^I Cl] [614]	263
5.4.9	Synthese von [(IMes)Co ^{II} Cl(μ-Cl)] ₂ [615]	263
5.4.10	Synthese von [(IMes) ₂ Ni ⁰] [578]	264
5.4.11	Synthese von [(IMes)Ni ^{II} (C ₅ H ₅)Cl] [579]	264
5.4.12	Synthese von [(IMes) ₂ Ni ^I (C ₅ H ₅)] [579]	265
5.5	Darstellung der Salze mit ZINTL-Cluster	266
5.5.1	Synthese von [K(Crypt222)] ₂ -[{(hmds) ₂ Mn } ₂ (TlBi ₃)]·1.5Et ₂ O (1) .	266
5.5.2	Synthese von [K(Crypt-222)] ₂ [{(hmds) ₂ Mn } ₂ Bi ₂]·4THF (2)	267
5.5.3	Synthese von [K(Crypt-222)] ₃ [Mn@({(hmds)Mn } ₃ (Bi ₂) ₃)] (3).....	267
5.5.4	Synthese von [K(Crypt-222)] ₂ [{(hmds)M } ₂ (Tt ₄ Bi ₄)]·xTHF (5a–5d)...	268
5.5.5	Synthese von [Y(C ₅ H ₅) ₂ (H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH)] ₂ (6) und [K(Crypt- 222)][La(C ₅ H ₅) ₄] (7)	268
5.5.6	Synthese von [K(Crypt-222)] ₂ [{(hmds) ₂ Mn } ₄ (Bi ₂) ₂] (8)	269
5.5.7	Synthese von [K(Crypt-222)] ₂ [{(hmds)Zn } ₂ (Bi ₆)]·1,5THF (9)	269
5.5.8	Synthese von [K(Crypt-222)] ₂ [Bi{(hmds)Zn } ₄ (Bi ₃)] (10)	270
5.5.9	Synthese von [K(Crypt-222)] ₂ [Mn(HNDipp) ₄]·THF (11)	270

5.5.10	Synthese von $[K(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{NDippTMS})\text{Mn}\}(\text{Sn}_5\text{Bi}_3)] \cdot 0,25\text{THF}$ (12).....	271
5.5.11	Synthese von $[K(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\}_2\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}\text{Bi}_3] \cdot \text{THF}$ (13).....	271
5.5.12	Synthese von $[K(\text{Crypt-222})]_2[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Ce}]_3\text{TiBi}_4 \cdot 0,25(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2) \cdot 0,25n\text{-Hexane}$ (14).....	272
5.5.13	Synthese von $[K(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_2\text{Bi}_8] \cdot o\text{-DFB}$ (15)	272
5.5.14	Synthese von $[K(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{TiBi}_6)] \cdot 1,5o\text{-DFB}$ (16) .	273
5.5.15	Synthese von $[K(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ and BiI_3	273
5.5.16	Synthese von $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]$ (17)	274
5.5.17	Synthese von $[\text{Ni}@[\{(\text{IMes})\text{Ni}\}_4\text{Bi}_8]] \cdot o\text{-DFB} \cdot n\text{-Hexan}$ (18).....	274
6	Anhang	275
6.1	Verbindungsverzeichnis.....	275
6.2	Kristallografische Daten	276
6.3	μ -RFA-Spektren.....	282
6.4	NMR-Spektren.....	290
6.5	Elektronenspray-Ionisations-Massen-spektrometrie	300
6.6	Magnetische Studien.....	302
6.6.1	Zusatzinformationen zur μ -SQUID-Messung von Verbindung 17	302
6.7	Quantenchemische Rechnungen	303
6.7.1	Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.2.1	303
6.7.2	Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.2.2.1	306
6.7.3	Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.2.2.2	314
6.7.4	Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.3.2	315
6.7.5	Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.4.3	330
6.8	Publikationsliste.....	335
6.9	Erklärung zu den Publikationen.....	336
7	Literaturverzeichnis.....	341

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kristalle elementaren Bismuts mit den charakteristischen Anlauffarben. . 2	
Abbildung 2: Erste publizierte molekulare Strukturen der Anionen Sn_9^{4-} in $\text{Na}_4\text{Sn}_9\cdot 7\text{en}$ (links), beziehungsweise $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_4\text{Sn}_9$ (Mitte) und Sb_7^{3-} in $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_3\text{Sb}_7$ (rechts). ^[48,54,55] Farbschema: Sn (dunkelgelb), Sb (hellblau). 6	
Abbildung 3: Schematische Darstellung des VAN-ARKELE-KATELAAR-Dreiecks. Es zeigt die Bindungssituation anhand des Verhältnisses von Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Elemente zur Gesamtelektronegativität der Verbindung..... 7	
Abbildung 4: Molekülstrukturen der Nortricyclan-artigen, isovalenzelektronischen Moleküle Bi_7^{3-} (links) und P_4S_3 (rechts). ^[72,73] Farbschema: Bi (dunkelblau), P (violett), S (gelb). 10	
Abbildung 5: Schematische Darstellung des geteilten Elektronenpaares in einer $2e3z$ -Bindung. ^[62] 11	
Abbildung 6: Beziehung der Molekülstruktur des <i>arachno</i> -Octaborans B_8H_{14} (oben rechts) und des <i>iso-arachno</i> -ZINTL-Anion Sn_8^{6-} (unten rechts) zu dem jeweiligen <i>closo</i> -Käfigen mit zehn Ecken (jeweils links). ^[81,82,84,85] Farbschema: Sn (dunkelgelb), B (lila), H (weiß). 13	
Abbildung 7: Ausschnitt der Kristallstrukturen von NaTl (links) und CaGa_2 (rechts) mit hervorgehobener Anionen-Teilstruktur des kubischen (links), beziehungsweise hexagonalen (rechts) Diamants. ^[96,97] Farbschema: Tl (rotbraun), Na (türkis), Ga (pink), Ca (türkis). 15	
Abbildung 8: Die erweiterten Elementarzellen von K_4Sn_4 (oben links), K_4Sn_9 (oben rechts) mit Blickrichtung entlang der <i>a</i> -Achse und $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ (unten) mit Blickrichtung entlang der <i>b</i> -Achse mit den jeweils enthaltenen molekularen Anionen. ^[125,129,133] Farbschema: K (türkis), Sn (dunkelgelb), Si (hellgelb). 17	
Abbildung 9: Erweiterte Elementarzellen von KBi (links), K_3Bi_2 (Mitte) und K_5Bi_4 (rechts) mit den jeweils enthaltenen molekularen Anionen. ^[71,144,146] Farbschema: Bi (dunkelblau), K (türkis). 19	

Abbildung 10: Phasendiagramm des binären Systems K-Bi, beschrieben über die Temperatur gegen Atomprozent Kalium. ^[169] Die mittlerweile bekannte Phase KBi wurde nicht eingezeichnet, da ihre Position und Phasenbreite im Phasendiagramm nicht abschließend geklärt ist.....	20
Abbildung 11: Erweiterte Elementarzellen von $K_{10}Ga_3Bi_{6,65}$ (oben links), $K_{11}In_6Bi_9$ (oben rechts), $KTiBi$ (unten links) und K_2TiBi (unten rechts). ^[79,173,176] Farbschema: K (türkis), Bi (dunkelblau), Ga (pink), In (rot), Ti (rotbraun).	22
Abbildung 12: Vereinfachte LEWIS-Formeln der Sequestrierungsmittel Crypt-222 (oben links) und 18-Krone-6 (oben rechts) sowie Beispiele ihrer Kalium-Komplexe aus Einkristallstrukturanalysen (unten). ^[141,191] Farbschema: K (türkis), O (rot), N (blau), C (grau).	24
Abbildung 13: Molekulare Strukturen der bekanntesten deltaedrischen Polyanionen der Tetrelle unter Angabe ihrer Punktgruppensymmetrie. ^[48,54,81,85,132,202]	26
Abbildung 14: Molekulare Struktur des Nortricyclan-artigen Bi_7^{3-} -Anions mit Illustration der verschiedenen Bindungsarten. ^[72]	28
Abbildung 15: Bisher bekannte Strukturen homoatomarer molekularer Polybismutid-Anionen. ^[72,141,161,219,221,224,229] Farbschema: Bi (dunkelblau).	29
Abbildung 16: Molekulare Strukturen der Anionen $(Tr_4Bi_5)^{2-}$ für $Tr = In, Tl$ und $(Tt_7Pn_2)^{2-}$ für $Tt/Pn = Ge/P, Ge/As, Ge/Sb, Sn/Bi, Pb/Bi$. ^[80,184,186,250,251] Farbschema: Bi/Pn (dunkelblau), Tr (rotbraun), Tt (orange).	30
Abbildung 17: Molekulare Strukturen der $(TrBi_3)^{2-}$ - (links) und $(Tt_2Bi_2)^{2-}$ -Anionen (rechts). ^[184,262] Farbschema: Pn (dunkelblau), Tr (rotbraun), Tt (dunkelgelb).	31
Abbildung 18: Molekulare Strukturen des $(Ge_4Bi_{14})^{4-}$ - (links) und $(Ga_2Bi_{16})^{4-}$ -Anions (rechts). ^[187,266] Farbschema: Bi (dunkelblau), Ga (pink), Ge (gelb).	32
Abbildung 19: Strukturen intermetalloider Cluster mit einer -Hülle aus Tetrel-Atomen. ^[280–282] Farbschema: Tt (dunkelgelb), M (schwarz).	35
Abbildung 20: Molekulare Strukturen der endohedralen Pentel-basierten $[Nb@As_8]^{3-}$ - und $[Zn@Zn_8Bi_4@Bi_7]^{5-}$ -Anionen. ^[87,283] Farbschema: As (hellblau), Bi (dunkelblau), M (schwarz).	36
Abbildung 21: Molekulare Strukturen verschiedener Komplexe, in denen Tt_9 -Anionen η^2 -, η^3 -, η^4 - oder η^5 -artig an d-Block-Metall-Komplexfragmente	

koordinieren. ^[292,293,295,296] Farbschema: Sn (dunkelgelb), Ge (gelb), M (schwarz), O (rot), C (grau).....	39
Abbildung 22: Molekulare Strukturen von heterometallischen Pn ₇ -basierten Cluster-Anionen. ^[300,303,305,306] Farbschema: P (rosa), As (hellblau), Sb (blau), Bi (dunkelblau), M (schwarz).	40
Abbildung 23: Molekulare Strukturen der bisher bekannten Tl/Bi-basierten, ternären, heterometallischen ZINTL-Anionen [(Bi ₆)Zn ₃ (TlBi ₅)] ⁴⁻ (links) und [Tl ₂ Bi ₆ {Ru(COD)}] ²⁻ (rechts). ^[80,300] Farbschema: Tl (rotbraun), Bi (dunkelblau), M (schwarz), C (grau).....	41
Abbildung 24: Molekulare Strukturen der isostrukturellen Cluster-Anionen [Eu ^{II} @Sn ₆ Bi ₈] ⁴⁻ , [Ln ^{III} @Sn ₇ Bi ₇] ⁴⁻ (Ln = La, Ce), [Ln ^{III} @Pb _{14-x} Bi _x] ^{q-} (Ln = La, Ce, Nd, Gd, Sm, Tb; x/q = 7/4, 8/3), [U ^{IV} @Pb ₇ Bi ₇] ³⁻ (links) mit 14 Atomen in der Clusterhülle und der Cluster-Anionen [Ln ^{III} @Sn ₄ Bi ₉] ⁴⁻ (Ln = La, Ce), [Ln ^{III} @Pb _{13-x} Bi _x] ^{q-} (Ln = La, Ce, Nd, Gd, Sm, Tb; x/q = 9/4, 10/3), [U ^{IV} @Pb ₄ Bi ₉] ³⁻ mit 13 Atomen in der Clusterhülle (rechts). ^[312-315] Farbschema: Tl (dunkelgelb), Bi (dunkelblau), M (schwarz).	42
Abbildung 25: Molekulare Strukturen der ternären Tr/Bi-basierten intermetalloiden Anionen auf Basis von Clustern mit 13-atomigen Hüllen, [Sm ^{III} @Ga _{3-x} H _{3-2x} Bi _{10+x}] ³⁻ (x = 0, 1), [U ^{IV} @Tl ₂ Bi ₁₁] ³⁻ und {[La ^{III} @In ₂ Bi ₁₁](μ-Bi) ₂ [La ^{III} @In ₂ Bi ₁₁]} ⁶⁻ . ^[315,317,318] Farbschema: Ga (rosa), In (rot), Tl (rotbraun), Bi (dunkelblau), M (schwarz), H (weiß).	43
Abbildung 26: Molekulare struktur bisher bekannter heterometallischer f-Block-Metall-Bismutid-Cluster mit Lanthanoid-Atomen, [{Ln(C ₅ Me ₅) ₂ } ₂ Bi ₂] bzw. [{Ln(C ₅ Me ₅) ₂ } ₂ Bi ₂] ⁻ (Ln = Gd, Tb, Dy, Y; oben links) und [{Ln(C ₅ Me ₅) ₂ } ₂ Bi ₆] ²⁻ (Ln = Tb, Dy, Y; oben rechts), und der Aktinoid-zentrierte Bismutid-Cluster [An@Bi ₁₂] ^{q-} (An/q = U/3, Th/4). ^[315,320,322,323,338] Farbschema: Bi (dunkelblau), Ln/An (schwarz), C (grau).	45
Abbildung 27: Schematische Darstellung von Aromatizität des σ-, π-, und φ-Typs anhand der Form ihrer maximalen Ringstromdichten und Vergleich mit den Symmetrie-verwandten Molekülorbitalen. Der σ-Typ zeichnet sich	

durch eine planare Form innerhalb des Moleküls aus, ähnlich dem winkelabhängigen Teil der s-Orbitale (a). Der π -Typ zeichnet sich durch eine Knotenbene in der Molekülebene aus, ähnlich dem p_z -Orbital (b). Der φ -Typ zeichnet sich durch drei Knotenbenen aus, ähnlich dem f _{z3} -Orbital. ^{Modifikation nach [388]}	50
Abbildung 28: Nicht lokalisierbare kanonische MOs des $[\text{Au}_2\text{Sb}_{16}]^{4-}$ -Clusters mit σ -Symmetrie, des $[\text{Th@Bi}_{12}]^{4-}$ -Clusters in π -Symmetrie und des $[(\{\text{C}_5\text{H}_5\}\text{Ru})_3\text{Bi}_6]^-$ -Clusters mit φ -Symmetrie. ^[320,388,414]	51
Abbildung 29: Lösung von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF (links), Suspension von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{TlBi}_3 \cdot 0,5\text{en}$ in THF (Mitte) und Lösung nach Mischung von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ und $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{TlBi}_3 \cdot 0,5\text{en}$ in THF (rechts).	59
Abbildung 30: Pulverröntgendiffraktogramme der Produkte nach Extraktion des „ $\text{K}_5\text{Tr}_2\text{Bi}_4$ “-Feststoffs (Tr = Ga, oben; In, unten) und Ausfällen durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck. Farbschema: braun: Tr = Ga; schwarz: Tr = In; rot: Reflexpositionen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$; grün: Reflexpositionen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_4 \cdot \text{en}$; blau: Reflexpositionen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{en}$. ^[141,184,219]	63
Abbildung 31: Pulverröntgendiffraktogramme der Produkte nach Extraktion des „ K_2TlBi_3 “- Feststoffs und Ausfällen durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck. Farbschema: grün: Reflexpositionen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_4 \cdot \text{en}$; blau: Reflexpositionen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$. ^[80,219]	64
Abbildung 32: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit n-Hexan bei -40°C aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF:Et ₂ O (1:1) erhaltenen Kristalle von Verbindung 1	68
Abbildung 33: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 1 ohne (oben links) und mit (oben rechts) Illustration der Fehlordnung, sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der a -Achse ohne Illustration der Fehlordnung (unten). Die statistische Fehlordnung der $\{\text{TlBi}_3\}$ -Einheit auf (nahezu) identischen Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben Da Thallium- und Bismut-Atome durch	

- Standard-Röntgenbeugungsexperimente nicht unterscheidbar sind, werden alle Positionen der $\{\text{TlBi}_3\}$ -Einheit zu 0,125 mit Thallium und 0,375 mit Bismut besetzt. Der Übersichtlichkeit halber wird in diesem Bild jeweils eine Position als Thallium-Atom dargestellt. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), O (rot), Si (gelb), C (grau). 69
- Abbildung 34: Hochaufgelöste Massenspektren im negativen (oben) und positiven (unten) Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)$ -en mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF nach 2 h. 75
- Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit *n*-Hexan bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)$ -en mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF erhaltenen Kristalle von Verbindung 2b. Die Maßstabsbalken zeigen die typischen Größen der Einkristalle. 76
- Abbildung 36: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 2 in zwei Orientierungen (oben) und erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau). 77
- Abbildung 37: Molekulare Spin-Grenzorbitale (HOMO und LUMO) des Anions in Verbindung 2 für den *high-spin*-Fall (hs) und den *broken-symmetry*-Fall (bs). Amplituden werden mit $\pm 0,035$ a.u. gezeichnet. Für den *high-spin*-Fall bezieht sich α auf den Majoritätsspin, also auf den Spin der d-Elektronen an den Mangan-Atomen. 79
- Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit des χT -Produkts für die fünf verschiedenen Chargen von Verbindung 2 bei 0,1 T (χ ist definiert als M/H pro Mol des Komplexes). 81
- Abbildung 39: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit *n*-Hexan bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung der Umsetzung von

[K(Crypt-222)] ₂ (InBi ₃)·en mit [Mn(hmds) ₂] in THF nach 30 min Reaktionszeit erhaltenen Kristalle von Verbindung 8. Bei den dunklen Rechtecken handelt es sich um Verbindung 8 (gelber Ring), die helleren Kristallfragmente erwiesen sich als [K(Crypt- 222)][Mn(hmds) ₃]. Der Maßstabsbalken zeigt die typische Größe eines Einkristalls.	84
Abbildung 40: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 8 in zwei Orientierungen (oben) sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der <i>a</i> -Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau).	85
Abbildung 41: Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach der Überschichtung mit Toluol bei –40 °C aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von [K(Crypt-222)] ₂ (InBi ₃)·en mit [Mn(hmds) ₂] in THF erhaltenen, geschichteten und sehr dünnen Kristalle von Verbindung 3 aus zwei Ansätzen. Der Maßstabsbalken links zeigt die typische Größe eines (Poly-)Kristalls.	88
Abbildung 42: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 3 in zwei Orientierungen (oben) sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der <i>b</i> -Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau).	89
Abbildung 43: Berechnete molekulare Anionen-Struktur der <i>end-on</i> -Koordination zweier [Zn(hmds) ₂]-Komplexe an eine Bi ₂ ²⁻ -Einheit. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).	91
Abbildung 44: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von [K(Crypt-222)] ₂ (InBi ₃)·en mit [Zn(hmds) ₂] in THF nach 2 h.	92
Abbildung 45: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit <i>n</i> - Hexan bei –40 °C aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von [K(Crypt-222)] ₂ (InBi ₃)·en mit [Zn(hmds) ₂] in THF erhaltenen Kristalle	

- von Verbindung 9 (links) und eine Bildplatte mit Reflexen der Einkristallmessung mittels Röntgenstrahlung, der Kreis markiert $d_{\min}(\text{Mo}) = 0,85$ (entsprechend $2\theta = 50^\circ$, rechts)..... 94
- Abbildung 46: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 9 in zwei Orientierungen ohne Illustration der Fehlordnung (oben) und erweiterte Elementarzelle ohne Illustration der Fehlordnung mit hervorgehobenen Bi_6 -Einheiten in zwei Orientierungen mit Blickrichtung entlang der c -Achse und a -Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau). 95
- Abbildung 47: Molekülstruktur des Anions in Verbindung 9. Die statistische Fehlordnung der $\{\text{Bi}_6\text{Zn}_2\}$ -Einheit wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halbtransparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau). 96
- Abbildung 48: Molekülstrukturen aller bekannten $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheiten in Sessel-Konfiguration (obere Reihe), in Kronen-Konfiguration (mittlere Reihe) und in trigonal-prismatischer Konfiguration (untere Reihe). Der ikosaedrische $[\text{Ni}_{10,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ -Cluster (links oben), das nackte Bi_6^{4-} -Anion (Mitte oben) und der $[\{(C_5\text{Me}_5)\text{Ln}\}_2\text{Bi}_6]^{2-}$ -Cluster ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}$, rechts oben), der $[\text{Rh}@\text{Bi}_{10}(\text{RhCO})_6]^{3-}$ -Cluster (Mitte links), der $[\{\text{LGa}(\text{Cl})\}_3\text{Bi}_6]^+$ -Cluster ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{NDipp}]_2$, Mitte rechts), sowie der $[\text{Bi}_6(\text{ML}_n)_3]^{q-}$ -Cluster ($\text{M} = \text{Ru}$, $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5$, $n/q = 1/1$, links unten; $\text{M} = \text{Ir}$, $\text{L} = \text{COD}$, $n/q = 1/1$, Mitte unten; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{L} = \text{CO}$, $n/q = 3/4$, rechts unten) jeweils mit hervorgehobener Bi_6 -Einheit.^[188,229,308,322,388,452,453] Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Farbschema: Bi (dunkelblau), M/Ln (schwarz), Ga (pink), Cl (grün), C (grau), O (rot); N (blau).	98
Abbildung 49: Grenzorbitalschemata des Bi_6^{4-} -Anions (links) und des berechneten Anions in Verbindung 9, $([\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-})$, rechts) nach DFT- Berechnungen (TPSS/dhf-TZVP). Orbitale mit Energien unter -2 eV sind besetzt. Ausgewählte MOs (mit Orbital-Beiträgen der Bismut- Atome von 20 % oder mehr) werden dargestellt und miteinander verbunden, wobei für jedes der Paare eine bestimmte Farbe verwendet wird, um die enge Beziehung zwischen den elektronischen Strukturen der beiden Clusteranionen zu veranschaulichen. Die MOs 187 und 188 des heterometallischen Clusteranions in Verbindung 9 basieren auf einer Linearkombination der MOs 69 und 71 von Bi_6^{4-} . Alle Konturen sind bei einem Isowert von $\pm 0,027 \text{ a.u.}$ gezeichnet.	105
Abbildung 50: Anions in Verbindung 9 mit der idealisierten Spiegelebene (grau) und der geneigten $(\text{hmds})^-$ -Gruppe am Zn1-Atom.	106
Abbildung 51: Entwicklung der Strukturen während der Geometrieoptimierung des hypothetischen Clusters $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_3]^-$, berechnet mit TPSS/dhf- TZVP. Ausgangsstruktur auf der Grundlage eines regelmäßigen trigonalen Prismas (links) und globale Minimum-Struktur auf der Grundlage einer Wannen-förmigen $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit (rechts).	108
Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit <i>n</i> - Hexan bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TiBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ in THF erhaltenen Kristalle von Verbindung 10 (schwarz) neben Kristallen des Nebenproduktes $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Zn}(\text{hmds})_3]$ (bräunlich, durchsichtig).	110
Abbildung 53: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 10 (oben), sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der <i>a</i> -Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau).	111

- Abbildung 54: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ in THF nach 2 h. 114
- Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum von KNDippTMS in C_6D_6 mit farblicher Zuordnung der Protonen im Molekül und im Spektrum (links) und molekulare Struktur des $[\text{Mn}(\text{NHDipp})_4]^{2-}$ -Anions in Verbindung 11 (rechts). Der thermische Auslenkungsparameter ist mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und die einzig relevanten gezeigten Wasserstoffatome sind zu 50 % besetzt, da sie auf beiden Positionen sitzen können. Farbschema: Mn (rosa), N (blau), C (grau), H (weiß). 115
- Abbildung 56: Lichtmikroskopische Aufnahme (links) der nach der Überschichtung mit *n*-Hexan bei -40°C aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ in THF erhaltenen „sphärischen“ Kristalle (schwarz, oben), neben Kristallen des Nebenproduktes $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\text{Mn}(\text{NHDipp})_4]$ (bräunlich, durchsichtig, unten). μ -RFA-Flächenanalyse der Kristalle (rechts) mit farblicher Markierung der jeweiligen Elemente (rechts). Farbcode: K (blau), Mn (rot), Bi (gelb), Ga (grün). 116
- Abbildung 57: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{HNDipp})_2\text{DMS}$ in C_6D_6 mit farblicher Zuordnung der Protonen im Molekül und im Spektrum (links). Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{en}$ mit $[\text{Mn}_2\{(\text{NDipp})_2\text{DMS}\}_2]$ in THF nach 30 Minuten und anschließender Überschichtung mit *n*-Hexan (rechts). 117
- Abbildung 58: Reaktionslösungen der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{en}$ mit $[\text{Cu}(\text{hmds})]_4$ nach 30 min in THF (links, filtriert und überschichtet mit *n*-Hexan) und $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{en}$ mit $[\text{Cd}(\text{hmds})_2]$ in THF nach 30 Minuten bei 22°C (Mitte, links), nach 30 Minuten bei 70°C (Mitte, rechts) und nach 5 h bei 70°C (rechts). 119
- Abbildung 59: Reaktionslösungen der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}$ mit $[\text{Cr}(\text{NDippTiPS})_2]$ (TiPS: Triisopropylsilyl; links), $[\text{Fe}(\text{hmds})_2]$ (Mitte links), $[\text{Fe}(\text{NDippTMS})_2]$ (Mitte rechts), $[\text{Co}(\text{NDippTMS})_2]$ (rechts) nach der Filtration. 120

Abbildung 60: Filtrierte Reaktionslösungen nach Umsetzungen von [K(Crypt-222)] ₂ (Sn ₂ Bi ₂)-en mit [Mn(hmds) ₂] (links) und [Zn(hmds) ₂] (rechts) in THF nach fünf Minuten.	123
Abbildung 61: Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach der Überschichtung der jeweiligen Reaktionslösungen mit <i>n</i> -Hexan bei –40 °C erhaltenen Kristalle von Verbindung 5a–5d nach Umsetzung von [K(Crypt-222)] ₂ (Tt ₂ Bi ₂)-en mit [M(hmds) ₂] (Tt/M = Sn/Zn, Sn/Mn, Pb/Zn, Pb/Mn) in THF. Die Maßstabsbalken oben zeigen die typische Größe der Einkristalle.	124
Abbildung 62: Molekulare Struktur der Anionen in den Verbindungen 5a–5d ohne Illustration der Fehlordnung (oben) und erweiterte Elementarzellen der Verbindung 5a (monoklines Kristallsystem, unten links) und der Verbindung 5c (triklines Kristallsystem, unten rechts) mit Blickrichtung entlang der <i>a</i> -Achse. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Pb (lila), Zn (schwarz), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), O (rot), Si (gelb), C (grau).	127
Abbildung 63: Molekülstruktur des Anions in Verbindung 5b. Die statistische Fehlordnung der {Sn ₄ Bi ₄ Mn ₂ }-Einheit auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau).	129
Abbildung 64: Molekülstruktur des Anions in Verbindung 5d. Die statistische Fehlordnung der {Pb ₄ Bi ₄ Mn ₂ }-Einheit auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden	

- aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Pb (lila), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau). 130
- Abbildung 65: Molekülstruktur von $(\text{Sn}_{3+x}\text{Bi}_{5-x})^{(3+x)-}$ ($x = 0, 1$, links) und von dem Anion aus Verbindung 5a (rechts) in gleicher Ausrichtung.^[76,261] Zur Übersichtlichkeit werden die $(\text{hmds})^-$ -Liganden nicht dargestellt. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Zn (schwarz, halbtransparent)..... 131
- Abbildung 66: Durch Inversionssymmetrie erzeugte Cluster-Anionen-Paare in der Struktur von Verbindung 5a mit Kennzeichnung des Inversionszentrums (weiße Kugel) und Kennzeichnung der nahen intermolekularen Sn–Sn-Abstände (gestrichelte Linien). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau)..... 133
- Abbildung 67: Linke Seite: HIRSHFELD-Oberfläche für das Cluster-Anion der Verbindung 5a (oben links) und 5c (unten links). Der benachbarte Cluster wird ebenfalls angezeigt, wobei die zugehörigen engen Kontakte als gestrichelte Linie hervorgehoben sind. Rechte Seite: Fingerabdruckdiagramme für das Cluster-Anion der Verbindung 5a (oben rechts) und 5c (unten rechts). Oben links werden alle Kontakte angezeigt, während die anderen Fingerabdruckdiagramme nach Beiträgen bestimmter Paare von Atomtypen aufgeschlüsselt sind. Oben rechts: H···H-Kontakte (74,7 %; 73,3 %); unten links: Bi···H-Kontakte (9,9 %; 10,6 %); unten rechts: Tt···Tt-Kontakte (1,6 %; 2,4 %). Für jedes Diagramm ist der graue Schatten ein Umriss des gesamten Fingerabdruckdiagramms. 136
- Abbildung 68: Filtrierte Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)$ -en mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ in THF nach 2 h (links) und lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit *n*-Hexan bei -40 °C aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle von Verbindung 12. Die Maßstabsbalken zeigen die typische Größe der Einkristalle. 138

Abbildung 69: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 12 ohne (oben links) und mit (oben rechts) Illustration der Fehlordnung, sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse ohne Illustration der Fehlordnung (unten). Die statistische Fehlordnung auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau). 139

Abbildung 70: Molekulare Struktur des anionischen $[\{MTt_5Pn_3\}^{2-}]_2$ -Dimers (M/Tt/Pn = Au/Sn/Bi, Au/Sn/Sb, Au/Pb/Sb, Cu/Sn/Sb) mit Kennzeichnung des Inversionszentrums (weiße Kugel).^[247,492] Farbschema: Pn (dunkelblau), Tt (dunkelgelb), M (schwarz). 142

Abbildung 71: Molekulare Strukturen der auf isoelektronischen $(Tt_xPn_{8-x})^{x-2}$ -Anionen basierenden Strukturen mit angedeuteter Koordination von d-Block-Metallatomen. Atome sind als sphärische Kugeln gezeigt, da nur die Atomposition und -art von Belang ist. Farbschema: Tt (dunkelgelb), Pn (dunkelblau), M (schwarz). 144

Abbildung 72: Schematische Darstellung eines *closo*-Käfigs mit zehn Ecken unter Hervorhebung seiner zu entfernender Ecken zur Bildung (unter zusätzlicher Verzerrung) des *arachno*-Käfigs in Verbindung 12. 144

Abbildung 73: Lösung von $[K(\text{Crypt-222})]_2TiBi_3 \cdot 0,5en$ und $[Mn(hmds)_2]$ in THF (links) und Reaktionslösung in Gegenwart aller Reaktanden in THF (Mitte), sowie Suspension von $[K(\text{Crypt-222})]_2(TiBi_3) \cdot 0,5en$ und $[La(C_5Me_4H)_3]$ in THF (rechts) in THF 151

Abbildung 74: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[K(\text{Crypt-222})]_2(TiBi_3) \cdot 0,5en$ mit $[La(C_5Me_4H)_3]$ in THF in Anwesenheit von $[Mn(hmds)_2]$ erhaltenen, stark verwachsenen Kristalle. Farbschema: gemessen (grün), unbekannt (rot). 153

Abbildung 75: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 13 (oben), sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse

(unten). Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Ln (schwarz), K (türkis), N (blau), O (rot), C (grau). 154

Abbildung 76: Molekulare Struktur des literaturbekannten Komplexes

$[\{\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\}_2\{\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{THF}\}\text{Sb}_3]^{[333]}$ Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Ln (schwarz), O (rot), C (grau). 156

Abbildung 77: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 14 ohne (oben links) und

mit (oben rechts) Illustration der Fehlordnung, sowie erweiterte Elementarzelle (unten). Die statistische Fehlordnung eines Bismut- und eines Thallium-Atoms auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Ce (schwarz), K (türkis), N (blau), O (rot), C (grau). 158

Abbildung 78: Schematische Darstellung der Wechselwirkung im Modellcluster

$[\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{La}\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$. Orbitale, die für die Differenz der Elektronendichten $\Delta\rho$ relevant sind, nämlich besetzte Molekülorbitale (MOs) des negativ geladenen Kerns ($a_2'' = \text{HOMO}$, $e' = \text{HOMO}-1$, $a_2' = \text{HOMO}-2$) und unbesetzte MOs der positiv geladenen Liganden ($e' = \text{LUMO}+1$, $a_2' = \text{LUMO}+3$) sowie resultierende Orbitale für das zusammengesetzte System ($a_2'' = \text{HOMO}$, $e' = \text{HOMO}-1$, $a_2' = \text{HOMO}-2$). Konturen der Amplituden sind bei 0,03 a.u. gezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), La (türkis), C (grau), H (weiß). Auch in der linken und mittleren Spalte sind zur besseren Übersichtlichkeit die Liganden bzw. Kernatome eingezeichnet, jedoch nicht berechnet (oben). Differenz der Elektronendichten ($\Delta\rho$) zwischen dem $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{La}\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Modellsystems als Ganzes und seiner separat berechneten Teile, einem $(\text{Sn}_2\text{Bi}_3)^{5-}$ -Kern und drei $[(\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)]^+$ -Gruppen. Blaue Farbe zeigt

einen Dichteüberschuss für das zusammengesetzte System an, rote Farbe einen Dichteüberschuss für die separat berechneten Teile. Konturen sind bei 0,001 a.u. gezeichnet..... 164

Abbildung 79: Vergleichende Darstellung der für den Ringstrom relevante Orbitale der Modellsysteme $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ und $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{TlBi}_4]^{2-}$. Resultierende Orbitale für das aus besetzten Orbitalen des negativ geladenen Kerns und unbesetzten MOs der positiv geladenen Liganden zusammengesetzte $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -System ($a_2'' = \text{HOMO}$, $e' = \text{HOMO}-1$, $a_2' = \text{HOMO}-2$, rechts). Auf gleiche Weise erhaltene α - und β -Orbitale des $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{TlBi}_4]^{2-}$ -Systems mit zusätzlichen drei α -Orbitalen, in denen die insgesamt drei ungepaarten f-Elektronen der Cer-Atome lokalisiert sind (links). Konturen für Amplituden sind bei 0,03 a.u. gezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Tl (rotbraun), La (türkis), Ce (beige), C (grau), H (weiß)..... 166

Abbildung 80: Magnetisch induzierte Stromdichte und globaler diatroper Ringstroms des Clusters $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$. Vektorgröße der magnetisch induzierten Stromdichte (in nA/T), berechnet in der $\{\text{La}_3\text{Bi}_3\}$ -Ebene (oben). Das Magnetfeld verläuft senkrecht zu dieser Ebene. Die Skala wird auf der rechten Seite angezeigt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), La (grün), C (grau), H (weiß). Es gibt einen globalen Ringstrom, der alle drei Bismut-Atome umfasst, und lokale Ringströme an den Fragmenten des $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]^+$ -Komplexes. Alle schweren Atome weisen außerdem einen starken lokalen Ringstrom auf, der nicht zum globalen Ringstrom beiträgt. Diese Rechnungen wurden zur Einsparung von Rechenzeit mit ECPs mit kleinem Kern berechnet (ECP-28 für Zinn, ECP-46 für Lanthan und ECP-60 für Bismut). Stromliniendarstellung der globalen, diatropen Ringströme, dargestellt als magnetisch induzierte Stromdichte (Vorwärtsintegration) und globaler Ringstrom (im gleichen Maßstab wie in Abbildung 78) für den Cluster $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$, berechnet mit Small-core-ECPs (unten). Das Magnetfeld verläuft senkrecht zur $\{\text{La}_3\text{Bi}_3\}$ -Ebene..... 168

Abbildung 81: Verschiedene Orientierungen der Wasserstoff-Atome, die an den $\{\text{C}_5\}$ -Ring der sechs $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$ -Liganden gebunden sind, bezeichnet als „ H_{in} “ (d. h. nach innen gerichtete C–H-Gruppen, grün) und „ H_{out} “ (d. h.

- nach außen gerichtete C–H-Gruppen, rosa), relativ zur $\{\text{La}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3\}$ -Unterstruktur, dargestellt in grauer polyedrischer Darstellung in zwei Orientierungen..... 170
- Abbildung 82: NMR-Spektren von Verbindung I in dmf-d7-Lösung (oben) und im Festkörper (unten). ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von Einkristallen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$ in dmf-d7. $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$ -Liganden werden als CpMe4 bezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber wird für die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Wasserstoffatomen ein Farbcode verwendet. Andere, schwache Signale im aliphatischen Bereich sind auf Vakuumfett zurückzuführen. 2D- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -heteronukleares Korrelations-NMR-Spektrum von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$ unter Verwendung von Kreuzpolarisations-MAS bei einer Rotationsfrequenz von 20 kHz und einer Kontaktzeit von 1 ms. Das obere 1D-Spektrum ist eine Summenprojektion. Das linke 1D-Spektrum entspricht einem separaten 1D- ^1H -MAS-NMR-Spektrum, das mit der hintergrundkompensierten Pulssequenz (DEPTH) aufgenommen wurde. Die Spektren auf der rechten Seite stellen ^1H -Summenprojektionen aus den angegebenen Bereichen dar. 172
- Abbildung 83: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in THF-d8 mit farblicher Zuordnung der Protonen im Molekül und im Spektrum. 175
- Abbildung 84: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TiBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in *o*-DFB nach 2 h (links). Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit *n*-Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle von Verbindung 15 (rechts)..... 180
- Abbildung 85: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 15 (oben), sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), La (schwarz), K (türkis), N (blau), O (rot), C (grau). .. 181
- Abbildung 86: Molekulare Struktur von $[\{(\text{L})\text{Ga}\}_2\text{P}_8] (\text{HC}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(2,6-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$, links)^[465] und $[\{(\text{L})\text{Mg}\}_4\text{Bi}_8]$

(L = HC[C(CH ₃)N(2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂)] ₂), rechts). ^[557] Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mg (hellblau), P (rosa), Ga (pink), N (blau), C (grau).	183
Abbildung 87: Repräsentative Isomere von (I) Li ₄ P ₈ , (II) Li ₄ As ₈ , (III) Li ₄ Sb ₈ und (IV) Li ₄ Bi ₈ , ihre Punktgruppensymmetrien, spektroskopischen Zustände und ZPE-korrigierten (PBE0/def2-TZVP) relativen Energien [kcal/mol]. Die Energien sind für CCSD(T)/aug-cc pVDZ(-PP)//PBE0/ def2-TZVP + ΔSR (E = P, As) + ΔSO und PBE0/def2 TZVP + ΔSR (E = P, As) angegeben + ΔSO (in Klammern). ^[559]	184
Abbildung 88: Reaktionslösung der Umsetzung von [K(Crypt-222)] ₂ (TlBi ₃)·0,5en mit [Mn(hmds) ₂] in <i>o</i> -DFB nach 2 h (links). Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit <i>n</i> -Hexan bei –20 °C aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle von Verbindung 16 (rechts). Der Maßstabsbalken zeigt die typische Größe der Einkristalle.	186
Abbildung 89: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 16 ohne (oben links) und mit (oben rechts) Illustration der Fehlordnung, sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der <i>a</i> -Achse ohne Illustration der Fehlordnung (unten). Die statistische Fehlordnung auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau), F (grün).	187
Abbildung 90: Molekulare Struktur des Clusters [Sb ₇ {Ni(CO)} ₃] ³⁻ . Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbschema: Sb (blau), Ni(schwarz), O (rot) C (grau). ^[563] ...	190
Abbildung 91: Molekulare Strukturen der {Bi ₇ M ₃ }-Deltaeder in [Bi ₇ {Co(CO)} ₃] ²⁻ (oben) und in [Bi ₇ {Mn(hmds)} ₃] ²⁻ (unten) in jeweils zwei Orientierungen. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Co	

(schwarz), Tl (rotbraun), Mn (rosa), O (rot) N (blau), Si (gelb), C (grau).	192
Abbildung 92: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von [K(Crypt- 222)] ₂ TlBi ₃ ·0,5en mit [Zn(hmds) ₂] in <i>o</i> -DFB nach 2 h. Gekennzeichnet sind alle Signale, die sich einer Spezies zuordnen ließen, einschließlich des Signals einer bislang unbekannten Cluster-Verbindung. Das Anion [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ^{-[565]} befand sich als Verunreinigung durch eine vorherige Messung noch im Massenspektrometer.	193
Abbildung 93: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von [K(Crypt-222)] ₂ Bi ₂ mit BI ₃ im Verhältnis 2:1 nach 3 h in en. Gekennzeichnet ist das intensivste Signal bei 1044,9 m/z, welches der molekularen Masse des Bi ₅ ⁻ -Ions entspricht. Der Einschub zeigt die Hochauflösung des gemessenen (oben) und simulierten (unten) Signals.	196
Abbildung 94: Molekülstrukturen der beiden energetisch günstigsten Modifikationen von Bi ₅ ⁻ , ein planarer fünfgliedriger Ring (<i>D</i> _{5h} , links) und ein einfach- überkappedes Schmetterlings-artiges Isomer (<i>C</i> _{2v} , +30 kJ/mol, rechts) gemäß DFT-Rechnungen.	197
Abbildung 95: Elektronische Struktur des Bi ₅ ⁻ -Ions einschließlich π -aromatischer Merkmale gemäß quantenchemischer Studien im Vergleich zum (C ₅ H ₅) ⁻ -Ion. Energien und Amplituden der Valenz-MOs von Bi ₅ ⁻ (oben links) und (C ₅ H ₅) ⁻ (oben rechts). Verschiedene (2D-)superatomare MO- Typen, werden durch unterschiedliche Farben der MO-Energielevel und MULLIKEN-Symbole gekennzeichnet: s-Typ (rot), p-Typ (schwarz), d-Typ (orange), f-Typ (blau). Konturen sind bei $\pm 0,04$ a.u. gezeichnet.	199
Abbildung 96: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von [K(Crypt- 222)] ₂ (TlBi ₃)·0,5en mit [(IMes) ₂ CoCl] in <i>o</i> -DFB nach 3 h.....	201
Abbildung 97: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von [K(Crypt- 222)] ₂ (TlBi ₃)·0,5en mit [(IMes) ₂ CoCl] in <i>o</i> -DFB nach 5 Minuten mit Kennzeichnung der identifizierten Signale.	202

-
- Abbildung 98: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der
 filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ in *o*-DFB nach 2 h mit
 Kennzeichnung der identifizierten Signale. Der Einschub zeigt die
 Hochauflösung des gemessenen (oben) und simulierten (unten) Signals
 des $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5^-$ -Ions. Das Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^{-[565]}$ befand
 sich als Verunreinigung durch eine vorherige Messung noch im
 Massenspektrometer. 203
- Abbildung 99: Hochaufgelöste Ausschnitte des Massenspektrums im negativen
 Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von
 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ in *o*-DFB nach 2 h.
 Diese zeigen die Existenz der $(\text{Bi}_n\text{Co}_m)^-$ -Fragmente $(\text{Bi}_5\text{Co})^-$ (links)
 und $(\text{Bi}_8\text{Co})^-$ (rechts; oben gemessen, unten simuliert). 204
- Abbildung 100: ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte (schwarz) im Vergleich zu
 reinem $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ -Komplex (rot) in THF-*d*8 (rote Markierung) mit
 Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Protonen. Die
 Hochauflösungen zeigen die Bereiche, in denen Signale des freien
 IMes- (links) und des an Cobalt-Atome gebundenen IMes-Moleküls
 (rechts) detektiert werden. 205
- Abbildung 101: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit *n*-
 Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von
 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ in *o*-DFB erhaltenen
 Kristalle von Verbindung 17 (links) und Aufnahme eines
 röntgenografisch untersuchten Kristalls (rechts). Der Maßstabsbalken
 zeigt die typische Größe eines Einkristalls. 206
- Abbildung 102: Molekulare Struktur der Verbindung 17 in zwei Orientierungen (oben),
 sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *c*-
 Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 %
 Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden
 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi
 (dunkelblau), Co (schwarz), N (blau), C (grau). 207
- Abbildung 103: μ -SQUID-Messung an Einkristallen der Verbindung 17. Normalisierte
 $M(H)$ -Kurven, erhalten bei verschiedenen Badtemperaturen mit einer
 festen Feldänderungs-Rate von 0,016 T/s (oben links) und bei einer

festen Badtemperatur $T = 30$ mK mit unterschiedlichen Feldänderungs-Raten (oben rechts). Durchschnittliche und symmetrische $M_{av}/M_S(H)$ -Kurven (rote bis blaue Linien), die aus Vorwärts- und Rückwärtsfeldzyklen erhalten wurden, die an BRILLOUIN-Funktionen angepasst wurden. Die grün gestrichelten und gelb gepunkteten Linien zeigen die Armaturen mit $J = 1/2$ bzw. $3/2$. Um jede Kurve anzupassen, wird angenommen, dass die Spin-Temperatur gleich der entsprechenden Badtemperatur T ist (unten links). Die ermittelten g -Faktoren sind für die beiden Fälle $J = 1/2$ und $3/2$ dargestellt. Die gepunktete Linie zeigt den durch DFT-Studien berechneten g -Faktor-Wert (unten rechts)..... 213

Abbildung 104: Elektronische Struktur (Grenzorbitalschema) des Bi_5^- -Ions, des hypothetischen Anions $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]^-$ und des neutralen Komplexes $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]$ (17), gemäß quantenchemischer Berechnungen. Die acht energie-reichsten („höchsten“) besetzten MOs des Bi_5^- -Ions (links). Konturen sind bei 0,04 a.u. gezeichnet. Die 17 höchsten besetzten MOs (schwarze Balken) und zwei niedrigste unbesetzte MOs (graue Balken) des $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]^-$ -Ions (Mitte). Konturen sind bei 0,04 a.u. gezeichnet. Die Beiträge der IMes-Gruppen für die höchsten besetzten MOs sind sehr gering. Die Atome dieser Gruppen sind daher in den Bildern nicht gezeigt, mit Ausnahme von LUMO und LUMO+1, zu denen sie erheblich beitragen. Die 17 höchsten besetzten α -Spin-MOs (rote Balken) und 16 höchste β -Spin-MOs (blaue Balken) sowie die zwei niedrigsten unbesetzten α -Spin-MOs (hellrote Balken) und die drei niedrigsten unbesetzten β -Spin-MOs (hellblaue Balken) des *open-shell*-Komplexes $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]$ in seinem bevorzugten ^2B -Zustand (rechts, siehe auch unten). Graue Linien zwischen α - und β -Spin-MOs veranschaulichen die Aufhebung der Entartung im Vergleich zu den MOs mit geschlossener Schale. Die Energieniveaus der beiden Komplexe unterscheiden sich natürlich aufgrund der Anwesenheit oder Abwesenheit einer negativen Ladung. 216

Abbildung 105: Spindichten und natürliche Orbitale mit Besetzungen nahe 1,0 für vier mögliche Zustände von $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]$ gemäß Berechnung mittels

PBE/def2-TZVP. Spindichten (rot/blau) und natürliche Orbitale (grün/gelb) für die beiden 2B - und 2A -Dublett-Grundzustände ($S = 1/2$, oben). Spindichte (rot/blau) und natürliches Orbital (grün/gelb) für den <i>broken-symmetry</i> - 2BS -Dublettzustand ($S = 1/2$), der aus einer Linearkombination der 2B - und 2A -Zustände resultiert (Mitte). Spindichte (rot/blau) und natürliche Orbitale (grün/gelb) für den 4A -Quartett-Grundzustand ($S = 3/2$, unten). Konturen sind bei 0,004 a.u. für die Spindichten und bei 0,04 a.u. für die natürlichen Orbitale gezeichnet. Energieunterschiede (grau) werden in Bezug auf den 2B -Zustand angegeben.	219
Abbildung 106: 1H -NMR-Spektren von $[(IMes)_2Ni^0]$ (oben), $[(IMes)Ni^I(C_5H_5)]$ (Mitte) und $[(IMes)Ni^{II}(C_5H_5)Cl]$ (unten) in THF- d^8 oder C_6D_6 mit Zuordnung der Protonen im Molekül und im Spektrum.	222
Abbildung 107: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[K(Crypt-222)]_2(TlBi_3) \cdot 0,5en$ mit $[(IMes)Ni^I(C_5H_5)]$ in <i>o</i> -DFB nach 3 h.	223
Abbildung 108: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierte Reaktionslösung nach Umsetzung von $[K(Crypt-222)]_2(TlBi_3) \cdot 0,5en$ mit $[(IMes)Ni^I(C_5H_5)]$ in <i>o</i> -DFB nach 2 h. Der Einschub zeigt die Hochauflösung zweier gemessener Signale mit dem Massenunterschied des $SiOMe_2$ -Fragments (oben) und das simulierte Signal für das mögliche Fragment $[{(IMes)_2Ni}\{(C_5H_5)Ni\}Bi_2]^-$ (unten) mit leidlicher, aber nicht exakter Übereinstimmung.	224
Abbildung 109: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit <i>n</i> -Hexan bei $-20\text{ }^\circ C$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[K(Crypt-222)]_2(TlBi_3) \cdot 0,5en$ mit $[(IMes)Ni^I(C_5H_5)]$ in <i>o</i> -DFB erhaltenen Kristalle von Verbindung 18. Der Maßstabsbalken zeigt die typische Größe eines Einkristalls.	226
Abbildung 110: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 18 in zwei Orientierungen mit und ohne Ausblendung der NHC-Liganden (oben) und erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der <i>a</i> -Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome und Liganden rechts werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht	

dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Ni (schwarz), N (blau), C (grau), F (grün).	227
Abbildung 111: Molekulare Struktur des Te_8^{4+} -Kations in zwei Orientierungen (oben) und vergleichende Darstellung der gekrümmten $\{\text{E}_4\}$ -Einheiten von Te_8^{4+} und der Bi_8^{4-} -Einheit in Verbindung 18 (unten). Farbschema: Te (pflaume), Bi (dunkelblau).	230
Abbildung 112: Molekulare Struktur der Cluster $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ (links) und $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$ (rechts). ^[188,284] Farbschema: Bi (dunkelblau), Ni (schwarz), N (blau), C (grau).	231
Abbildung 113: Schematische Illustration der idealen ikosaedrischen (oben) und realen (unten) $[\text{Ni}@\text{Bi}_{12-n}\text{Ni}_n]$ -Käfige im Anion von Verbindung 18 (links, $n = 4$), $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ (Mitte, $n = 6$) und $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$ (rechts, $n = 6$).	232
Abbildung 114: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 1 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Ti (rotbraun), Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), Si (gelb).	282
Abbildung 115: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 2 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), Si (gelb).	282
Abbildung 116: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 8 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), Si (gelb).	283
Abbildung 117: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 3 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), Si (gelb).	283
Abbildung 118: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 9 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (grau), K (türkis), Si (gelb).	284
Abbildung 119: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 10 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (grau), K (türkis).	284
Abbildung 120: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 5a mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Sn (dunkelgelb), Bi (dunkelblau), Zn (grau), K (türkis), Si (gelb).	285

Abbildung 121: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 5b mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Sn (dunkelgelb), Bi (dunkelblau), Mn (pink), Si (gelb).	285
Abbildung 122: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 5c mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Pb (lila), Bi (dunkelblau), Zn (grau), K (türkis), Si (gelb).	286
Abbildung 123: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 5d mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Pb (lila), Bi (dunkelblau), Mn (pink), K (türkis).	286
Abbildung 124: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 12 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Sn (dunkelgelb), Bi (dunkelblau), Mn (pink), K (rot), Si (gelb).	287
Abbildung 125: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 14 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Tl (rotbraun), Bi (dunkelblau), Ce (grau), Mn (rosa), K (türkis).	287
Abbildung 126: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 16 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Tl (rotbraun), Bi (dunkelblau), Mn (pink), K (türkis).	288
Abbildung 127: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 17 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Co (Schwarz).	288
Abbildung 128: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 18 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Ni (Schwarz).	289
Abbildung 129: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von K(hmds) in C_6D_6	290
Abbildung 130: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ in C_6D_6	291
Abbildung 131: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[\text{Cd}(\text{hmds})_2]$ in C_6D_6	291
Abbildung 132: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[\text{Cu}(\text{hmds})_4]$ in C_6D_6	291
Abbildung 133: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von H(NDippTMS) in C_6D_6	292
Abbildung 134: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von K(NDippTMS) mit 20 % H(NDippTMS) als Verunreinigung in C_6D_6	292
Abbildung 135: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[\text{Zn}(\text{NDippTMS})_2]$ in C_6D_6	293
Abbildung 136: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $(\text{HNDipp})_2\text{DMS}$ in C_6D_6	293
Abbildung 137: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $(\text{KNDipp})_2\text{DMS}$ in C_6D_6	294

Abbildung 138: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $\text{KNSi}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in C_6D_6	294
Abbildung 139: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[\text{Zn}\{\text{NSi}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ in C_6D_6	295
Abbildung 140: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium in C_6D_6	295
Abbildung 141: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von freiem 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium in C_6D_6	296
Abbildung 142: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[(\text{IMes})\text{ZnCl}_2]\cdot\text{THF}$ in CDCl_3	296
Abbildung 143: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ mit Toluol-Rückständen in THF-d_8	297
Abbildung 144: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von Crypt-222 in THF-d_8	297
Abbildung 145: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[(\text{IMes})_2\text{Ni}^0]$ mit 30 % freiem NHC in THF-d_8	298
Abbildung 146: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ in THF-d_8 . .	298
Abbildung 147 ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ in C_6D_6	299
Abbildung 148: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})_2(\text{TlBi}_3)\cdot 0,5\text{en}]$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in Anwesenheit von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF nach 2h.	300
Abbildung 149: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})_2(\text{TlBi}_3)\cdot 0,5\text{en}]$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in <i>o</i> -DFB nach 2 h.	300
Abbildung 150: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})_2(\text{TlBi}_3)\cdot 0,5\text{en}]$ mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in <i>o</i> -DFB nach 2 h. Gekennzeichnet sind die intensivsten Signale. Der Einschub zeigt den hochaufgelösten Massebereich, in dem das Signal des Anions $[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{TlBi}_6)]^-$ erscheinen sollte (gemessenen oben, simuliert unten).	301
Abbildung 151: dM/dH -Farbkarte, erhalten aus der positiven Hälfte der $M(H)$ -Schleifen, gemessen mit einem μ -SQUID in verschiedenen Winkeln in der Ebene.	302

Abbildung 152: Minimum-Strukturen von $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$, erhalten auf verschiedenen Theorieniveaus. Bismut- und Zink-Atome sind als Kugel-Stab-Modell gezeichnet, Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome sind als Drahtmodell dargestellt. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau). 307

Abbildung 153: Zustandsdichte (DOS), berechnet für die Struktur von $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$, erhalten auf MP2-Niveau, wobei alle Valenzorbitale korreliert sind (oben). Geometrie-optimierte Strukturen für $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ mit verschiedenen Orbitalen, die in den MP2-Berechnungen eingefroren wurden (unten). Die Bereiche der eingefrorenen Orbitale sind in der obigen DOS angegeben. Bemerkenswert ist, dass der Beitrag der Zink-d-Orbitale zur Dispersion keinen Einfluss auf die Struktur hat. Bismut- und Zink-Atome sind als Kugel-Stab-Modell gezeichnet, Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome sind als Drahtmodell dargestellt. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau). 308

Abbildung 154: Strukturelle Entwicklung während der Geometrieoptimierung von $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ (oben) und $[\text{Sb}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ (unten) von einer stark gekrümmten Ausgangsstruktur zur nahezu Cs-symmetrischen Minimalstruktur, berechnet mit TPSS. Bismut-, Antimon- und Zink-Atome sind als Kugel-Stab-Modell gezeichnet, Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome sind als Drahtmodell dargestellt. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sb (rosa), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau). 309

Abbildung 155: Strukturelle Entwicklung und Energiegewinn während der Geometrieoptimierung der „geraden“ Minimalstrukturen von $[\text{Bi}_6\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}_2]^{2-}$ (oben) und $[\text{Sb}_6\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}_2]^{2-}$ (unten) in Cs-Symmetrie mit der Spiegelebene orthogonal zu den Dreiecksflächen der Prismen (links) zu den „gewinkelten“ globalen Minimalstrukturen, die ebenfalls Cs-Symmetrie aufweisen, aber mit der Spiegelebene parallel zu den Dreiecksflächen der Prismen (rechts), berechnet mit TPSS.

Bismut-, Antimon- und Zink-Atome sind als Kugel-Stab-Modell gezeichnet, Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome sind als Drahtmodell dargestellt. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sb (rosa), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).....	309
Abbildung 156: Stromliniendarstellung globaler und lokaler diatroper Ringströme des $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$ -Clusters. Stromliniendarstellung mit Schwerpunkt auf dem lokalen Ringstrom eines Lanthan-Organylfragments.....	317
Abbildung 157: Platzierung der Integrationsebene für die Stromstärken-Berechnungen einschließlich der Beiträge der Zinn-Atome des $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$ -Clusters. Es wird die Draufsicht angezeigt. Das Magnetfeld verläuft senkrecht zur $\{Bi_3La_3\}$ -Ebene.....	318
Abbildung 158: Stromdichteprofile einschließlich der Zinn-Atome des $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$ -Clusters. Stromdichteprofile in Abhängigkeit vom Abstand der Ringstromstärke (links). Die Integrationsebene reicht von 10 Bohr unterhalb bis 10 Bohr oberhalb der $\{Bi_3La_3\}$ -Ebene. Stromdichteprofile in Abhängigkeit von der Höhe der Ringstromstärke (rechts). Die Integrationsebene liegt etwa 10 Bohr außerhalb des Clusters, um Konvergenz bezüglich der Entfernung sicherzustellen (siehe a). Die Profile beginnen am globalen Nullpunkt der magnetisch induzierten Stromdichte. Ein positives Vorzeichen weist auf einen diatrophen Beitrag hin. Die scharfen Peaks (1 Bohr-Abstand und 3 Bohr-Höhe) sind auf die lokalen Ringströme der Zinn-Atome zurückzuführen. Dem Stromhöhen-Profil zufolge, findet ein Stromfluss in der $\{Bi_3La_3\}$ -Ebene statt.	319
Abbildung 159: Platzierung der Integrationsebene für die Stromstärken-Berechnungen ohne die Beiträge der Zinn-Atome des $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$ -Clusters. Es wird die Draufsicht angezeigt. Das Magnetfeld verläuft senkrecht zur $\{Bi_3La_3\}$ -Ebene.....	320
Abbildung 160: Stromdichteprofile ohne die Beiträge der Zinn-Atome des $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$ -Clusters. Stromdichteprofile in Abhängigkeit vom Abstand der Ringstromstärke (links). Stromdichteprofile in Abhängigkeit von der Höhe der	

Ringstromstärke (rechts). Die Profile beginnen am Nullpunkt der magnetisch induzierten Stromdichte unterhalb des Bismut-Atoms. Ein positives Vorzeichen weist auf einen diatropen Beitrag hin. Das Stromdistanz-Profil zeigt einen diatropischen Nettostromfluss außerhalb des Clusters und das Stromhöhen-Profil zeigt einen Stromfluss in der $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene. 321

Abbildung 161: Platzierung der Integrationsebene für die Stromstärken-Berechnungen des $\{\text{Sn}_2\text{Bi}_2\}$ -Fragments des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters. Das Magnetfeld verläuft senkrecht zur Sn–Sn-Verbindungsline und parallel zur Integrationsebene. Bi-La-Verbindungsline werden weggelassen, um die Integrationsebene darzustellen..... 324

Abbildung 162: Visualisierung der berechneten chemischen ^1H -NMR-Verschiebungen aller Protonen des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters in Korrelation mit dem im Metallclusterkern fließenden Ringstrom. Draufsicht des Clusters über dem Stromliniendiagramm des Ringstroms aus Abbildung 80 mit Angabe der berechneten chemischen Verschiebungen aller Protonen (links). Farbcode der H-Atome: „ H_{in} “ – grün, „ H_{out} “ – rosa, Protonen der CH_3 -Gruppen, die dem Ringstrom am nächsten sind – blau, Protonen der CH_3 -Gruppen, die weniger vom Ringstrom betroffen sind – dunkelgrau. Seitenansicht mit den berechneten Verschiebungen für eines der komplexen Fragmente sowie alle „ H_{in} “- und „ H_{out} “-Atome (oben rechts). Seitenansicht und berechnete chemische Verschiebungen der Protonen des Modellkomplexes $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Br}]$, in dem die $\{\text{Sn}_2\text{Bi}_3\}$ -Clustereinheit durch ein Brom-Atom ersetzt wurde (unten rechts). Dies veranschaulicht den Effekt des Ringstroms auf die chemischen Verschiebungen im realen Cluster im Vergleich zu den Effekten der Ligandenorientierung allein. Die Daten beziehen sich auf die in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Werte, berechnet mit X2C/TPSS, x2c-TZVPall-s, COSMO. 326

Abbildung 163: Auftragung der paramagnetischen Spinstromdichte (Spin-Z-Komponente, Isowert 0,0004) des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters. Diese Spinstromdichte wird durch Spin-Bahn-Kopplung in der Grundzustands-DFT-Berechnung induziert, siehe^[627] für Einzelheiten. Aus dieser Spinstromdichte entsteht der Austauschkorrelationskern.

Selbst für den kleinen gewählten Isowert ist die Norm der Spinstromdichte an den Wasserstoffatomen vernachlässigbar. Somit führen die 2c-DFT- und 2c-SDFT-Ansätze zu sehr ähnlichen Ergebnissen und die Abweichung zu den 1c-DFT-Ergebnissen ist gering.....	327
Abbildung 164: Valenz-MOs von $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ (17), erhalten mit PBE- (links) und PBE0-Funktionalen (rechts). Konturen sind bei 0,04 a.u. gezeichnet.	331
Abbildung 165: Vergleich von Grenzorbitalen und natürlichen Orbitalen der berechneten Spezies $[(\text{IMes})\text{Ni}]_2\text{P}_5^-$, $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5^-$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}]_2\text{As}_5^-$. Oberer Teil: Grenzmolekülorbitale (MOs) von $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5^-$, $[(\text{IMes})\text{Ni}]_2\text{P}_5^-$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}]_2\text{As}_5^-$ (ähnliche Situation wie für $[(1,2,4-t\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}]_2\text{Sb}_5^-$, das hier nicht gezeigt wird) in ihren optimierten Strukturen. Unterer Teil: Natürliche Orbitale (NOs) mit einem Besetzungseigenwert nahe eins für ihre neutralen Gegenstücke (Dublettzustände) in der Röntgenstruktur.....	333
Abbildung 166: Bilder besetzter Valenzorbitale von Strukturen die dem hypothetischen Anion $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5^-$ verwandt sind. Die Ergebnisse für $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5^-$ sind in der Mitte dargestellt, zwischen denen verwandter Verbindungen, nämlich dem hypothetischen Anion $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}]_2\text{As}_5^-$ (links; ähnliche Situation wie für $[(1,2,4-t\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}]_2\text{Sb}_5^-$, das hier nicht gezeigt wird) und dem hypothetischen Anion $[(\text{IMes})\text{Ni}]_2\text{P}_5^-$ (rechts). Für $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5^-$ wird zusätzlich das LUMO angezeigt (Mitte, oben) und für $[(\text{IMes})\text{Ni}]_2\text{P}_5^-$ ist ein Bündel von MOs zwischen -3 und -4 eV mit Beiträgen ausschließlich aus den IMes-Gruppen nur im Energieniveaudiagramm aufgeführt (graue Balken). IMes-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen, mit Ausnahme des LUMO der Co-Verbindung, welches als einziges Orbital signifikante Beiträge dieser Gruppen zeigt.....	334

Schemaverzeichnis

- Schema 1: Reaktionsweg zur Darstellung des endohedralen $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ -Clusters aus dem Sn_9^{4-} -Anion über einen formalen Ligandenaustausch zum $[\text{Sn}_9\text{Ir}(\text{COD})]^{3-}$ -Cluster und anschließenden endohedralen Einschluss.^[275] Farbschema: Sn (dunkelgelb), Ir (schwarz), C (grau).. 34
- Schema 2: Postulierter Reaktionsmechanismus der schrittweisen Bildung des intermetalloiden $[\text{Ta}@\text{Ge}_8\text{As}_6]^{3-}$ -Clusters unter Berücksichtigung der (in ihren Verbindungen) einkristallin erhaltenen Salze von $(\text{Ge}_2\text{As}_2)^{2-}$, $(\text{Ge}_7\text{As}_2)^{2-}$ und $[\text{Ta}@\text{Ge}_6\text{As}_4]^{3-}$ -Spezies, der massenspektrometrisch detektierten Ge_{10}^{2-} -Spezies und der berechneten $(\text{TaGe}_3)^-$ und $[\text{Ta}@\text{Ge}_4\text{As}_2]^{2-}$ -Anionen.^[88] Farbschema: Ge (gelb), As (hellblau), Ta (schwarz). 37
- Schema 3: Mögliches Reaktionsschema für die Bildung des Bi_{11}^{3-} -Anions unter Elektronentransfer von den ZINTL-Anionen auf die Produkte.^[161] Farbschema: Ga (pink), Bi (dunkelblau). 48
- Schema 4: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit geplanten Untersuchungen. Abkürzungen: Tr = Triel-Atom; Tt = Tetrel-Atom; M = Mn, Zn; Q = d-Block-Metallatom; Ln = Lanthanoid-Atom; L = Ligand; x, y, z, n, m, o, p, q = 0, N. 55
- Schema 5: Umsetzungen von Salzen der Bismut-basierten, *pseudo*-tetraedrischen $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen (Tr = Ga, In, Tl; unten) und $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen (Tt = Sn, Pb; oben) mit $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ (M = Mn, Zn) in THF oder Diethylether. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tt (dunkelgelb), Tl (rotbraun), M (Mn/Zn, schwarz), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau). 60
- Schema 6: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Umsetzung von $(\text{hmds})^-$ mit $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ und $[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ in THF in Anwesenheit von en (oben) und molekulare Strukturen der Verbindungen 6 und 7 (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur Wasserstoffatome an den Amin-/Amid-

Gruppen dargestellt. Farbschema: Y/La (schwarz), N (blau), C (grau), H (weiß).....	66
Schema 7: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von 1–3 und 8, sowie Illustration der Molekülstruktur ihrer Anionen. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Auch Kristalllösungsmittel werden nur im Fließtext angegeben. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau).....	67
Schema 8: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung 9 und 10 sowie Illustration der Molekülstruktur ihrer Anionen. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Kristalllösungsmittel werden nur im Fließtext angegeben. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).	93
Schema 9: Strukturen experimentell beobachteter Cluster basierend auf $\text{Bi}_6^{\text{q-}}$ - Unterstrukturen (oben). Von links: $[\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3\text{Bi}_6]^-$, ^[388] $[\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_3\text{Bi}_6]^{4-}$, ^[308] $[(\text{NH}_3)_8\text{K}_2\text{Bi}_6]^{2-}$, ^[229] $[\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2\text{Bi}_6]^{2-}$ (in Verbindung 9, hervorgehoben durch ein Kästchen mit Schatten; diese Arbeit) und $[\{\text{Tb}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2\text{Bi}_6]^{2-}$, ^[322] mit zunehmender verbleibender Ladung auf der $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit in dieser Reihenfolge gemäß der Studium. Berechnete Strukturen nackter $\text{Bi}_6^{\text{q-}}$ -Cluster (unten). Die Strukturen wurden durch gleichzeitige Optimierung geometrischer und elektronischer Strukturen mit DFT-Methoden (Einzelheiten siehe Kapitel 6.7.2) erhalten, ausgehend von der Struktur des trigonal prismatischen Bi_6^{2-} (unten links) durch Zuordnung der in der Abbildung angegebenen Ladungen. Für Bi_6^{4-} und Bi_6^{6-} werden zwei isomere Strukturen gezeigt, die symmetrischere Isomere mit etwas höherer Energie (obere) und energetisch minimale Strukturen (untere) darstellen.....	102
Schema 10: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen der Verbindungen 5a–5d mit isostrukturellen Cluster-Anionen. Als Beispiel wird die Molekülstruktur des Anions in Verbindung 5a gezeigt.	122

Schema 11: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthese von Verbindung 12.....	137
Schema 12: Reaktionsschema für die Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)\cdot\text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in en (links) und <i>o</i> -DFB (rechts) mit Angabe der Stöchiometrien und Illustration der Anionmotive der Produkte. ^[78,314,497] Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), La (schwarz), C (grau).	149
Schema 13: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung 13.....	152
Schema 14: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthese von Verbindung 14 und lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit <i>n</i> -Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3)\cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in THF in Anwesenheit von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ erhaltenen Kristalle von Verbindung 14 (rechts).....	157
Schema 15: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthese von Verbindung 15.....	179
Schema 16: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung 16.....	185
Schema 17: Postuliertes Reaktionsschema für die Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ mit BiI_3 im Verhältnis 2:1.	195
Schema 18: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung 17.....	200
Schema 19: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Umsetzung von $[(\text{IMes})_2\text{Ni}]$ mit P_4 in Toluol (oben) und THF (unten) mit Markierung des diskutierten $[\{(\text{IMes})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5)]$. ^[408,409]	211
Schema 20: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung 18.....	225
Schema 21: Schematische Zusammenfassung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in THF mit Illustration der molekularen Anionen- Strukturen der erhaltenen Verbindungen. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (dunkelgelb), Tl (rotbraun), M/La/Ce/Zn (M = Mn/Zn, schwarz), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau).	242

Schema 22: Schematische Zusammenfassung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in <i>o</i> -DFB mit Illustration der molekularen Anionen- Strukturen der erhaltenen Verbindungen. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Mn (rosa), Co/Ni/La (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).	244
---	-----

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Käfig-Typen und ihre Gerüstelektronen nach den WADE-MINGOS-Regeln.	12
Tabelle 2: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung I.....	70
Tabelle 3: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 2, 3 und 8.....	74
Tabelle 4: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 9.....	97
Tabelle 5: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 10.....	112
Tabelle 6: Berechnete Partialladungen gemäß Mulliken- bzw. Natural-Population-Analyse.....	113
Tabelle 7 Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 5a–5d.	125
Tabelle 8: Gemittelte Atomabstände in den Verbindungen 5a–5d im Vergleich zu freiem $(\text{Sn}_4\text{Bi}_4)^{4-}$	132
Tabelle 9: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 12.....	140
Tabelle 10: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 14.....	161
Tabelle 11: Zusammenfassung der experimentell gemessenen (Lösung, Festkörper) und berechneten (X2C, TPSS, x2c-TZVPall-s, COSMO) chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktanten $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ und von der Clusterverbindung $[\text{K}(\text{Crypt-222})_2][\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben: unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuummodells ($\epsilon = \infty$). Die Positionen der Protonen der CH_3 -Gruppen sind in Bezug auf die Position der CH_3 -Gruppe am $\{\text{C}_5\}$ -Ring angegeben, und die der H-Atome der C–H-Gruppen (grauer Hintergrund) sind in Bezug auf ihre Ausrichtung relativ zum Sn/Bi-	

Clusterkern angegeben (nach innen, grün oder nach außen, rosa). Alle Werte sind in ppm angegeben.....	174
Tabelle 12: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 16.	189
Tabelle 13: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusetzungen in Verbindung 17.	209
Tabelle 14: Strukturdaten und elektronische Strukturdaten von Verbindung 17 und von dem hypothetischen Anion $[(\text{IMes})\text{Co}_2\text{Bi}_5]^-$, erhalten mit dem PBE-Funktional, dhf-TZVP-Basissätzen und für Bismut mit entsprechendem effektiven Kernpotential. Spaltenbeschriftung: Co–Co, Co–Bi, Bi–Bi und C–Co–Co geben die Abstände und Winkel an. E bezeichnet die Energie relativ zum ^2B -Zustand. In der folgenden Spalte sind die S^2 -Werte und ihre Abweichungen vom Wert für das reine Dublett/Quartett angegeben, g ist der berechnete g -Faktor, Gap bezeichnet die HOMO-LUMO-Energielücke und N_{ue} die Anzahl der ungepaarten Elektronen an den Co-Atomen und am $\{\text{Bi}_5\}$ -Ring gemäß einer MULLIKEN-Analyse ^[475] . Zeilenbeschriftung: M^- bezeichnet die anionische (diamagnetische) Spezies, alle nachfolgenden Zeilen listen Daten für die neutrale Spezies auf. ^2A ist die Besetzung des Orbitals 126a (HOMO innerhalb der irreduziblen Darstellung vom Typ a) einfach besetzt, in ^2B 123b (HOMO innerhalb der irreduziblen Darstellung vom Typ b).), ^2BS ist ein <i>broken-symmetry</i> -Zustand mit insgesamt einem ungepaarten Elektron. In ^4A befinden sich die ungepaarten Elektronen in 126a, 123b und 124b, siehe auch Abbildung 105.	218
Tabelle 15: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 18.	228
Tabelle 16: Zusammenfassung der Bindungslängen, -winkel, Valenz-, Gerüstelektronen und des Käfig-Typs nach WADE-MINGOS-Regeln der Cluster in Verbindung 18, $[\text{Ni}_{10,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ und $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$	233
Tabelle 17: Kristallografische Daten der Verbindungen I–III.	276
Tabelle 18: Kristallografische Daten der Verbindungen Va–Vd.	277
Tabelle 19: Kristallografische Daten der Verbindungen 1–3.	278

Tabelle 20: Kristallografische Daten der Verbindungen 4–6.....	279
Tabelle 21: Kristallografische Daten der Verbindungen 7–10.....	280
Tabelle 22: Kristallografische Daten der Verbindungen 11–13.....	281
Tabelle 23: Vergleich der experimentellen und berechneten interatomaren Abstände (in Å) des Cluster-Anions in 1. Die Atomnummern beziehen sich auf die in Abbildung 33 verwendeten.	303
Tabelle 24: Vergleich der experimentellen und berechneten interatomaren Abstände (in Å) des Cluster-Anions in 2. Die Atomnummern beziehen sich auf die in Abbildung 36 verwendeten.	304
Tabelle 25: Vergleich der experimentellen und berechneten interatomaren Abstände (in Å) des Clusteranions in 8. Die Atomnummern beziehen sich auf die in Abbildung 40 verwendeten.	304
Tabelle 26: MULLIKEN-Ladungen an den Bismut-Atomen vor und nach der Koordination des $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anions (Tr = Ga, In, Tl) an $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ und Anzahl der ungepaarten Elektronen (N_{ue}) am Mangan in $[\text{L}_2(\text{TrBi}_3)^{2-}]$ (<i>high-spin</i> -Konfiguration; $\text{L} = \{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}$).	304
Tabelle 27: MULLIKEN-Ladungen an den Bismut-Atomen vor und nach der Koordination von Bi_2^{2-} -Anionen an $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ und Anzahl der ungepaarten Elektronen (N_{ue}) am Mangan in $[\text{L}_2(\text{Bi}_2)]^{2-}$ (<i>high-spin</i> -Konfiguration; $\text{L} = \{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}$).	305
Tabelle 28: MULLIKEN-Ladungen an den Bismut-Atomen vor und nach der Koordination von zwei Bi_2^{2-} -Anionen an ein $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ und ein $[\text{Mn}(\text{hmds})]^+$ und Anzahl der ungepaarten Elektronen (N_{ue}) am Mangan in $[\text{L}_2\text{L}'_2(\text{Bi}_2)_2]^{2-}$ ($\text{L} = \{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}$, $\text{L}' = [\text{Mn}(\text{hmds})]^+$) Positive Werte weisen auf Alpha-Spins hin, negative Werte auf Beta-Spins.....	305
Tabelle 29: Ladungen an den Bismut-Atomen und die Summen des $\{\text{Bi}_6\}$ -Clusterkerns, berechnet durch NPA-Analyse.	307
Tabelle 30: Vergleich relevanter interatomarer Abstände des experimentell beobachteten Anions $[\text{Bi}_6\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3]^-$ mit dem berechneten Anion.	310
Tabelle 31: Vergleich relevanter interatomarer Abstände des experimentell beobachteten Anions $[\text{Bi}_6\{\text{Ir}(\text{COD})\}_3]^-$ mit dem berechneten Anion.....	311

Tabelle 32: Vergleich relevanter interatomarer Abstände des experimentell beobachteten Anions $[\text{Bi}_6\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_3]^{4-}$ mit dem berechneten Anion.	312
Tabelle 33: Vergleich relevanter interatomarer Abstände des experimentell beobachteten Anions $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ mit dem berechneten Anion.	313
Tabelle 34: Stromstärken in nA/T und NICS-Werte des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters in ppm. Das Geisteratom für NICS wird im Massenzentrum platziert. DLU-X2C-Berechnungen konnten hinsichtlich der Anzahl der Gitterpunkte für die numerische Integration nicht konvergiert werden. cTPSS gibt an, dass die paramagnetische Stromdichte zur Verallgemeinerung der kinetischen Energiedichte verwendet wird. TPSS nutzt das Vektorpotential des externen Magnetfelds. Hier werden nur die Ergebnisse mit den Standardeinstellungen für COSMO ($\epsilon = \infty$) aufgelistet. Informationen zu NICS- und Ringströmen mit allen Funktionen und COSMO(DMF)-Einstellungen werden in der Tabelle NICS_and_Currents.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip bereitgestellt, welches bei der Veröffentlichung einsehbar ist.	323
Tabelle 35: NICS-Werte des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters in ppm auf der skalarrelativistischen Einkomponentenebene (1c) und der Spin-Bahn-relativistischen Zweikomponentenebene (2c). Das Geisteratom für NICS wird im Massenzentrum platziert. TPSS nutzt das Vektorpotential des externen Magnetfelds. Hier werden nur die Ergebnisse mit den Standardeinstellungen für COSMO ($\epsilon = \infty$) aufgelistet. 2c DFT bedeutet, dass der Austauschkorrelationskern vernachlässigt wird, während 2c SDFT angibt, dass der vollständige Austauschkorrelationskern angewendet wurde. Siehe ^[628] für Einzelheiten. Beachten Die 2c-Berechnungen wenden die seminumerische Austauschnäherung für die Hartree-Fock-Austauschintegrale der Dichteantwort an. Der durch diese Näherung verursachte Fehler ist vernachlässigbar, siehe ^[628,635] . Weitere Infomationen siehe die Tabelle NICS_and_Currents.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip für die einzelnen Tensorelemente, welche bei der Veröffentlichung einsehbar ist.	323

Tabelle 36: Zusammenfassung der berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters in ppm mit TPSS. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben, unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuummodells ($\epsilon = \infty$). Die Positionen der Protonen der CH_3 -Gruppen sind in Bezug auf ihre Position am $\{\text{C}_5\}$ -Ring angegeben, und die der Protonen der C–H-Gruppen (grauer Hintergrund) sind in Bezug auf den Sn/Bi-Clusterkern (in oder out) aufgelistet. Alle Abschirmungen und Verschiebungen sind in den Tabellen ^1H -LaSnBi_ECP.xlsx und ^1H -LaSnBi_X2C.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip zu finden. 326

Tabelle 37: Zusammenfassung der berechneten ^{13}C -NMR-Verschiebungen des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters in ppm mit TPSS. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben, unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuummodells ($\epsilon = \infty$). Die gemittelten Ergebnisse werden aufgelistet. Alle Abschirmungen und Verschiebungen sind in den Tabellen ^{13}C -LaSnBi_ECP.xlsx und ^{13}C -LaSnBi_X2C.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip..... 327

Tabelle 38: Zusammenfassung der berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen des Reaktanten $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in ppm mit TPSS. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben, unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuummodells ($\epsilon = \infty$). Die Positionen der Protonen der CH_3 -Gruppen sind in Bezug auf ihre Position am $\{\text{C}_5\}$ -Ring angegeben. Alle Abschirmungen und Verschiebungen sind in den Tabellen ^1H -LaCp3-Reactant_ECP.xlsx und ^1H -LaCp3-Reactant_X2C.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip..... 328

Tabelle 39: Zusammenfassung der berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen eines hypothetischen Komplexes „ $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]\text{Br}^-$ “ in ppm mit TPSS. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben, unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuummodells ($\epsilon = \infty$). Die Positionen der Protonen der CH_3 -Gruppen sind in Bezug auf ihre Position am $\{\text{C}_5\}$ -

Ring angegeben, und die der Protonen der C-H-Gruppen (grauer Hintergrund) sind in Bezug auf den Sn/Bi-Clusterkern (in oder out) aufgelistet. Für alle Abschirmungen und Verschiebungen siehe die Tabellen ¹H-Hypothetical-Mononuc-Br_ECP.xlsx und ¹H-Hypothetical-Mononuc-Br_X2C.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip. 329

Tabelle 40: Bi–Bi-Abstand in der D_{5h} -Struktur von Bi_5^- und energetische Präferenz gegenüber der C_{2v} -Struktur. Sofern nicht ausdrücklich anders angegeben, wurde die dhf-TZVP-Basis^[466] zusammen mit den effektiven Kernpotenzialen von DIRAC HARTREE-FOCK^[467] verwendet. 330

Tabelle 41: Geometrische und elektronische Strukturdaten von $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ (17) und dem hypothetischen Anion $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5^-$ erhalten mit dem PBE0-Funktional. Spaltenbeschriftung: Co–Co, Co–Bi und Bi–Bi bezeichnet die (Bereiche der) Abstände zwischen den entsprechenden Atomen, C–Co–Co bezeichnet die Krümmung der Co–Co-Achse und der Co–C-Achsen an den beiden Co Atome. E ist die Energie relativ zum ²A-Zustand in kJ/mol. In der folgenden Spalte sind die S^2 -Werte und deren Abweichungen vom Wert für das reine Dublett/Quartett angegeben. Gap bezeichnet die HOMO-LUMO-Lücke und N_{ue} die Anzahl der ungepaarten Elektronen entsprechend einer Mulliken-Analyse^[475] an den Co-Atomen und am $\{\text{Bi}_5\}$ -Ring. Zeilenbeschriftung: M^- bezeichnet die anionische (diamagnetische) Spezies, die nachfolgenden Zeilen bezeichnen neutrale Spezies, im Detail: In ²A ist die Besetzung des Orbitals 126a (HOMO innerhalb des Irrep a) von 2 auf 1 reduziert, in ²B die von 123b (HOMO innerhalb von Irrep b), ²BS ist ein gebrochener Symmetriezustand mit insgesamt einem ungepaarten Elektron. In ⁴A befinden sich die ungepaarten Elektronen in 126a, 123b und 124b. 332

Abkürzungsverzeichnis

Lösungsmittel

DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
en	1,2-Diaminoethan
Et ₂ O	Diethylether
MeCN	Acetonitril
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NH ₃	Ammoniak
<i>o</i> -DFB	<i>ortho</i> -Difluorbenzol
THF	Tetrahydrofuran

Andere Chemikalien

Crypt-222	Kryptand, 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
Acac	Acetylacetonat, C ₅ H ₇ O ₂
Tr	Triel
Tt	Tetrel
Pn	Pentel
X	Halogen
Ln	Lanthanoid
Ac	Aktinoid
A	Alkalimetall
M	d- oder f-Block-Metallatom
COD	1,5-Cyclooctadien, C ₈ H ₁₂
hmds	Hexamethyldisilazanid, N(Si(CH ₃) ₃) ₂ ⁻
Hhmds	Hexamethyldisilazan, HN(Si(CH ₃) ₃) ₂
NDippTMS	2,6-Diisopropylphenyl(trimethylsilyl)-amid, N(Si(CH ₃) ₃){C ₆ H ₃ (CH(CH ₃) ₂) ₂ } ⁻
HNDippTMS	(2,6-Diisopropylphenyl)(trimethylsilyl)-amin, HN(Si(CH ₃) ₃){C ₆ H ₃ (CH(CH ₃) ₂) ₂ }

(NDipp) ₂ DMS	<i>N,N'</i> -bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,1-dimethylsilandiamid, [N{C ₆ H ₃ (CH(CH ₃) ₂) ₂ }] ₂ (Si(CH ₃) ₂) ²⁻
(HNDipp) ₂ DMS	<i>N,N'</i> -bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,1-dimethylsilandiamin, [HN{C ₆ H ₃ (CH(CH ₃) ₂) ₂ }] ₂ (Si(CH ₃) ₂)
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden
IDipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl-Gruppe
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅ ⁻

Analysemethoden und sonstige Abkürzungen

μ-RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
ESI-MS	Elektronenspray-Ionisations-Massenspektrometrie
SQUID	Supraleitendes Quanteninterferenzgerät
DFT	Dichtefunktional-Theorie
EPR-Messung	Elektronenspinresonanz-Messung
LED	Licht-emittierende Diode
EN	Elektronegativität
q	Ladung
n	Natürliche Zahl
μ ⁿ	Bindungsart des Liganden in mehrkernigen Komplexe, n = Anzahl verknüpfter Zentralatome
η ⁿ	Haptizität mehrzähliger Liganden, n = Zahl der Donoratome
MO	Molekül-Orbital
HOMO	Höchstes besetztes MO

LUMO	Niedrigstes unbesetztes MO
2e2z	2-Elektronen-2-Zentren
GE	Gerüstelektronen
VE	Valenzelektronen
pKs	Logarithmische Säurekonstante
min	Minute

1 Allgemeine Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss bisher kaum genutzter Lösungsmittel auf das Produktspektrum bei der Darstellung neuartiger binärer und ternärer Polybismutide ausgehend von ZINTL-Salzen. Traditionell bedingt wurde vorrangig in polaren, (LEWIS-)basischen Aminen wie flüssigem Ammoniak ($\text{NH}_{3(l)}$) und 1,2-Diaminoethan (en) gearbeitet. Inzwischen sind auch Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylformamid (DMF), Pyridin, Acetonitril (MeCN) und vereinzelt weniger polare Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran (THF) und Toluol etabliert (Siehe 1.7). Im Folgenden wird ein Einblick in die große Vielfalt der ZINTL-Chemie und ihre Konzepte gegeben, bevor der Fokus auf den Einfluss des Lösungsmittels gelegt wird.

1.1 Trendelement Bismut

Seine erste dokumentierte Erwähnung findet Bismut im 14. Jahrhundert unter dem Namen Wismutton (griechisch: weiße Masse) und Bisemutum, wobei die Herkunft des Namens nicht vollständig geklärt ist.^[1]

Bismut ist das schwerste, natürlich vorkommende Element der Gruppe 15 des Periodensystems, den Pentelen (Pn, auch bekannt als Pnikotgene von griechisch pniktos = erstickt).^[2] Sein einziges natürlich vorkommendes Isotop, $^{209}_{83}\text{Bi}$, welches bis 2003 als das schwerste stabile Isotop angesehen wurde, zerfällt tatsächlich sehr langsam zu $^{205}_{81}\text{Tl}$ unter Emission von α -Strahlung, mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 19 \cdot 10^{18}$ Jahren.^[3] Anders als seine leichteren Homologen kristallisiert elementares Bismut in nur einer allotropen Modifikation, die des grauen Arsens, welche aufgrund der vorwiegend kovalenten Bindungsanteile diamagnetisch ist.^[4] Bismut-Kristalle, die an Luft aus der Schmelze gezogen werden, bilden durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit die charakteristische, regenbogenfarbene Oxidschicht (Anlauffarbe) aus, die das Metall gegenüber weiterer Oxidation passiviert (Abbildung 1). Die Regenbogenfarbe hat ihren Ursprung in der Dicke der Oxidschicht. Licht, welches als elektromagnetische Welle auf diese sehr dünne Schicht trifft, wird an ihrer Oberfläche, und nach Durchtritt auch an der Rückseite, reflektiert. Aufgrund des Gangunterschieds der elektromagnetischen Wellen kommt es zu einer Phasenverschiebung der Strahlen und zu Interferenz. Abhängig davon, ob die Interferenz destruktiv oder konstruktiv ist, verstärken oder löschen sich Farbanteile aus dem „weißen“ Licht. Dies führt zur Entstehung eines Spektrums an Farben, ähnlich einem Regenbogen.^[2]

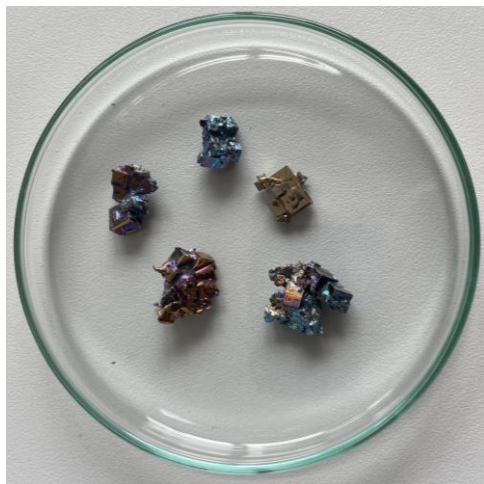


Abbildung 1: Kristalle elementaren Bismuts mit den charakteristischen Anlauffarben.

Die hohe Kernladung des Bismuts sorgt sowohl im Element, als auch in Verbindungen für ausgeprägte relativistische Effekte und Spin-Bahn-Kopplung.^[5–7] Bismuts Elektronenkonfiguration kann mit $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ beschrieben werden, wodurch es alle formalen Oxidationszustände von -3 bis $+5$ in Verbindungen ausbilden kann. Dabei sind die für Gruppe 15 bevorzugten Oxidationsstufen $+3$ und $+5$ am häufigsten vertreten. Verbindungen mit Bi^{3+} -Kationen sind aufgrund des *inert-pair*-Effektes präferiert, weil das Elektronenpaar im $6s$ -Orbital durch relativistische Effekte stabilisiert wird. Durch Beimischung anderer Orbitale kann es dennoch einen stereochemischen Effekt aufweisen.^[4,8,9]

Die aus der hohen Kernladung und Elektronenzahl resultierende Atommasse gibt dem Metall die Möglichkeit, sowohl metallische ungerichtete als auch kovalente gerichtete Bindungen auszubilden. Aufgrund seiner großen, diffusen Valenzorbitale, die sich leicht polarisieren lassen, kann Bismut als neutrale, weiche LEWIS-Säure agieren. Durch die Möglichkeit seine Koordinationssphäre zu erweitern, weist Bismut eine vielfältige Koordinationschemie auf.^[4,10–12] Zusätzlich bildet Bismut sowohl kationische als auch anionische Käfige aus.^[4] In den nachfolgenden Kapiteln 1.5 und 1.6 wird eine detaillierte Beschreibung der anionischen ZINTL-Anionen und -Cluster vorgenommen, während die kationischen an dieser Stelle lediglich Erwähnung finden.^[13–17] Im Gegensatz zu den kovalenten Verbindungen der leichteren Pentele sind die des Bismuts weniger untersucht, da der stärker metallische Charakter des Bismuts oftmals die Darstellung brauchbarer Startmaterialien erschwert. Erst in den letzten Jahren hat das Interesse am Element Bismut deutlich zugenommen, da es im Vergleich zu leichteren Pentelen wie Arsen und Antimon, aber auch anderen Schwermetallen wie Blei, eine geringe Toxizität und zusätzlich praktisch keine Radioaktivität aufweist.^[2,4,18]

Diese Eigenschaften erlauben seine Verwendungen in der Kosmetik- und Pharmaindustrie. So wird Bismutchloridoxid für einen perlmuttartigen Glanz von Lippenstiften oder Lidschatten verwendet und ersetzt damit Guanin, welches aus Fischeschuppen extrahiert werden muss.^[1]

In der Medizin wird Bismut bereits seit dem 17. Jahrhundert vor allem wegen seiner blutstillenden, gefäßabdichtenden, entzündungs- und geruchshemmenden Eigenschaften bei Magen-Darm-Erkrankungen verwendet.^[19] So wird Kaliumbismutcitrat zusammen mit dem Bakterizid Metronidazol und einem Breitbandantibiotikum wie Tetracyclinhydrochlorid als Kombinationspräparat mit einem Protonenpumpenhemmer wie Omeprazol als Erstlinientherapie gegen *Helicobacter-Pylori*-Infektionen eingesetzt. Die genaue Wirkung der Bismut-Verbindung in der Behandlung ist noch nicht abschließend geklärt.^[20,21]

Weitere aktuelle Forschungsgebiete zur medizinischen Anwendung von Bismut sind bildgebende Kontrastmittel, bioaktive Entzündungshemmer oder Krebsmedikamente.^[22,23]

In der Industrie wird Bismut als Bestandteil niedrigschmelzender, aber hochsiedender Legierungen eingesetzt, die verschleißarm und korrosionsbeständig sind. Damit ersetzt Bismut das bislang genutzte, toxischere Blei.^[1]

Die Forschung an Hauptgruppenmetallhalogenperowskiten hat in den letzten Jahren ein hohes Interesse erlangt, bedingt durch deren halbleitende Eigenschaften. Anwendung finden sie in LEDs (Licht-emittierende Diode) und in der Photovoltaik. Durch den Einsatz von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ als Photonen-absorbierende Schicht in Solarzellen konnte deren Effizienz in den letzten Jahren von 3 % auf 22 % gesteigert werden. Die sehr ähnlichen Eigenschaften von Bismut-Halogeniden verspricht die Möglichkeit eines ungiftigen Ersatztes.^[24–28]

1.2 Zintl-Chemie – geschichtlicher Hintergrund

Ende des 19. Jahrhunderts war bereits bekannt, dass sich Alkalimetalle (A) in flüssigem Ammoniak unter Ausbildung einer blauen Farbe lösen.^[29,30] Heute ist erwiesen, dass sich dabei eine Elektrizitäts-Lösung mit solvatisierten Elektronen ausbildet, die den Elektronenübertrag auf elektronegativeren Elemente erleichtert.^[2] A. JOANNIS beschrieb als Erster die Farbänderung solcher Lösungen bei der Zugabe von Blei oder Zinn, wobei sich tiefgrüne beziehungsweise tiefrote, sehr stabile Lösungen ausbilden. In dieser Arbeit wird unter Stabilität eine Beständigkeit verstanden. Die reinen Schwermetalle zeigen ohne Alkalimetalle keine Löslichkeit in flüssigem Ammoniak.^[31]

Anfang des 20. Jahrhunderts untersuchte C. A. KRAUS die Leitfähigkeit der Na/Pb-Lösung und postulierte die Umwandlung der elementaren Metalle in Kationen (Na^+) und Polyanionen (Pb_2^-) als Ladungsträger.^[32] Elektrolytische Studien von F. H. SMYTH und E. B. PECK zeigten kurze Zeit später die Kationen/Anionen-Verhältnisse solcher Lösungen auf ($\text{Na/Pb} = 1/2,26$; $\text{Na/Sb} = 1/2,33$).^[33,34] Diese entsprechen bereits den später durch Einkristallstrukturanalyse bestätigten Verbindungen K_4Pb_9 und Na_3Sb_7 .^[35,36]

In den 1930er Jahren beschäftigte sich E. ZINTL schließlich intensiver mit den von A. JOANNIS beschriebenen Lösungen und bestimmte mit Hilfe potentiometrischer Titration das Verhältnis zwischen Metallatomen und Ladungen.^[37,38] Die Struktur der in Lösung vorhandenen Ladungsträger beschrieb er als komplexe Polyanionen, die aus mehreren Atomen bestehen und denen von Ammoniak solvatisierte Natriumkationen gegenüberstehen, z. B. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]_4^{4+}\text{Pb}_9^{4-}$. Solche mehratomigen Anionen waren bis *dato* nur von Nichtmetallen wie Schwefel bekannt.^[39–43] E. ZINTL konnte zusätzlich nachweisen, dass unter ammoniakalischen Bedingungen Polyanionen nur von (Halb-)Metallen der Gruppen 14 (Tetrel, Tt) bis 15 gebildet werden, wohingegen Metalle der Gruppen 1 (Alkalimetalle) bis 13 (Triele, Tr) intermetallische Verbindungen (Legierungen) mit Metallgittern ausbilden. Diese Trennung der Gruppen war als ZINTL-Grenze bekannt (siehe Kapitel 1.5), hat aber heute keine Gültigkeit mehr. Die Polyanionen der Gruppe 16 (Chalkogene, Ch) und 17 (Halogene, X) bilden zumeist klassische Salze aus.^[44] Insgesamt identifizierte E. ZINTL Polyanionen in fünf Systemen: Sn_9^{4-} , $\text{Pb}_7/9^{4-}$, $\text{As}_{1/3/5/7}^{3-}$, $\text{Sb}_{1/3/7}^{3-}$ und $\text{Bi}_{1/3/5}^{3-}$.^[39–43] Seine Bemühungen die Strukturen der Verbindungen nach Bildung von Einkristallen zu untersuchen, scheiterten. Es bildeten sich statt dessen intensiv gefärbte, amorphe Feststoffe des $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^{q+}$ -Salzes des größten Polyanions im System beim Verdampfen des Ammoniaks. Diese Feststoffe zersetzen sich vor der finalen Kristallisation unter Ammoniak-

Abgabe in bekannte binäre Legierungen. Aufgrund fehlender Kristallinität und Techniken zur Charakterisierung seiner Verbindungen, konnte E. ZINTL keine weiteren Untersuchungen zu Struktur- und Bindungseigenschaften der Anionen durchführen. Dennoch machte er einen Strukturvorschlag für Pb_9^{4-} . Er beschrieb einen innenzentrierten Würfel [$\text{Pb}^{4-} @ \text{Pb}_8$], welcher sich später als falsch herausstellte.^[39,40]

Als Hommage an E. ZINTLs Lebenswerk führte F. LAVES nach dessen frühen Tod die Bezeichnung ZINTL-Phasen für alle Phasen aus (Erd-)Alkalimetallen und mäßig elektronegativen p-Block-Metallen ein (siehe Kapitel 1.5).^[45]

Einen Wendepunkt in der Isolierung und strukturellen Charakterisierung dieser Verbindungen stellten die Arbeiten von D. KUMMER und L. DIEHL dar, die erstmals eine Änderung des Lösungsmittels von flüssigem Ammoniak zu en vornahmen. Wie Ammoniak bildet auch en mit (Erd-)Alkalimetallen eine Elektridlösung, wobei diese allerdings bei Raumtemperatur handhabbar ist. Zusätzlich koordiniert en das Kation als Chelat-Ligand. Knapp 40 Jahre nach E. ZINTLs Strukturvorschlag, konnte $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 7\text{en}$ in kristalliner Form dargestellt und damit sein Vorschlag (zumindest für Zinn) widerlegt werden. Anstatt als innenzentrierter Würfel, liegt das Anion als (verzerrtes) einfach überkapptes tetragonales Antiprisma, beziehungsweise dreifach überkapptes trigonales Prisma im Kristall vor (Abbildung 2; links, Mitte).^[46-49]

Etwa zeitgleich führte der Einsatz von Sequestrierungsagenzien, wie makrobicyclischen Aminopolyethern (z.B. Crypt-222 = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan) und später auch Kronenethern (z.B. Dibenzo-18-Krone-6 = 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,-13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dien), zur Steigerung der Alkalimetall-Löslichkeit in Aminen und Ethern und zur Isolierung des ungewöhnlichen, reinen Alkalimetallsalzes $[\text{Na}(\text{Crypt-222})]\text{Na}$.^[50,51] Aufbauend auf diesen Ergebnissen gelang J. D. CORBETT die Isolierung des Sb_7^{3-} -Anions als $[\text{Na}(\text{Crypt-222})]^+$ -Salz (Abbildung 2; rechts).^[36] Durch die Sequestrierung des Kations verringert sich die Elektronendelokalisierung vom Polyanion zum Kation. Dadurch wird deren Interaktion geschwächt und die Rückreaktion zu einer Legierung verhindert. Die Sequestrierung des Kations sorgt zusätzlich für eine Angleichung der Ionen-Radien, wodurch eine Kristallisation aufgrund effizienterer Packung erleichtert wird.^[52,53]

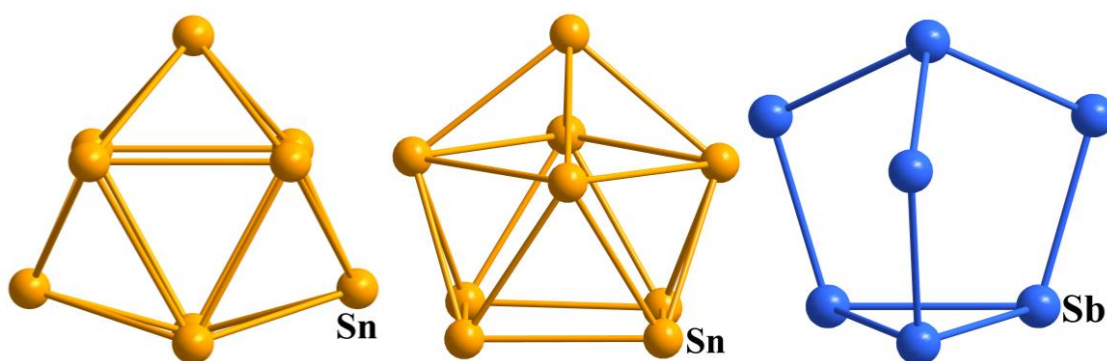


Abbildung 2: Erste publizierte molekulare Strukturen der Anionen Sn_9^{4-} in $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 7\text{en}$ (links), beziehungsweise $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_4\text{Sn}_9$ (Mitte) und Sb_7^{3-} in $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_3\text{Sb}_7$ (rechts).^[48,54,55] Farbschema: Sn (dunkelgelb), Sb (hellblau).

1.3 Intermetallische Phasen

Wenige Werkstoffe prägten und prägen auch heute noch die Entwicklung der Menschheit so entscheidend wie Metalle auch und besonders ihre Mischungen in Form von Legierungen oder intermetallischen Phasen. Ganze Geschichtsepochen wurden nach ihnen benannt, wie z.B. die Eisen- oder die Bronze-Zeit.^[56,57] Es gibt eine schier unendliche Varianz an Kombinationsmöglichkeiten, die verschiedenste Eigenschaften, wie thermische sowie elektrische Leitfähigkeit und Magnetismus beeinflussen oder Besonderheiten wie Härte bei geringem Gewicht und Supraleitung ermöglichen.^[58,59] Trotz der Fülle an intermetallischen Phasen ist das Wissen über ihre intrinsischen Bindungssituationen gering, da sie nicht unbedingt mit den klassischen Bindungskonzepten (kovalent, ionisch, metallisch) beschrieben werden können.^[60–63] Im VAN-ARKE-KATELAAR-Dreieck, welches den Einfluss der Elektronegativitätsdifferenz (ΔEN) und -summe (ΣEN) auf die ausgebildeten Bindungstypen veranschaulicht, können intermetallische Phasen als zentraler Bereich aufgefasst werden (Abbildung 3).^[64,65]

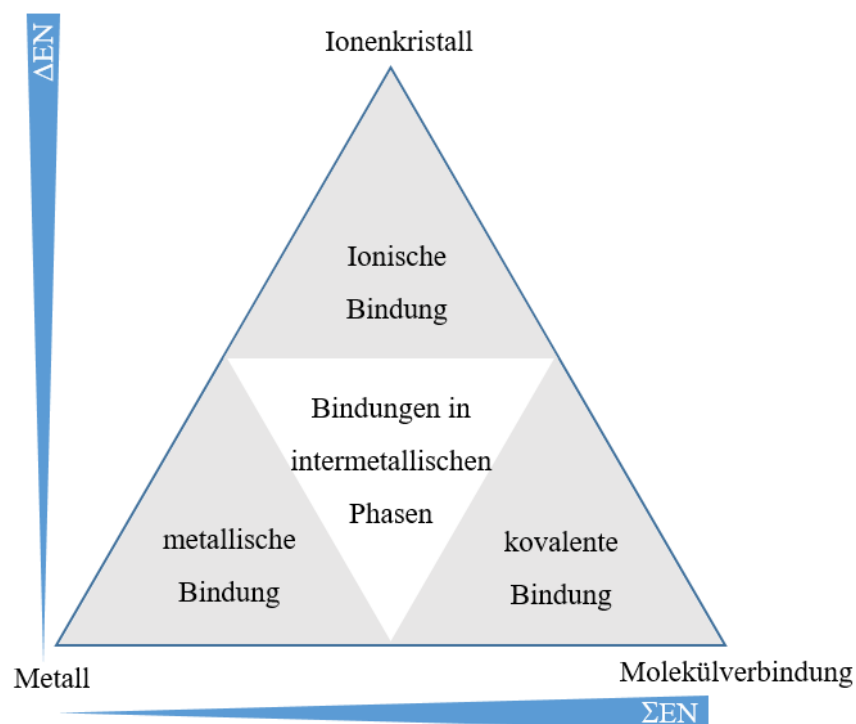


Abbildung 3: Schematische Darstellung des VAN-ARKE-KATELAAR-Dreiecks. Es zeigt die Bindungssituation anhand des Verhältnisses von Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Elemente zur Gesamtelektronegativität der Verbindung.

Generell werden intermetallische Phasen als homogene, chemische Verbindungen beschrieben, die sich aus zwei oder mehr (Halb-)Metallen zusammensetzen. Die Kristallstruktur dieser Verbindungen zeigt zumeist eine deutliche Abweichung von den Strukturen der einzelnen Komponenten im elementaren Zustand, was sie von Legierungen abgrenzt.^[66] Es können zwei Arten von intermetallischen Phasen unterschieden werden: Zum einen intermetallische Phasen mit stöchiometrischer Zusammensetzung und zum anderen intermetallische Phasen, die im Phasendiagramm einen Homogenitätsbereich (Phasenbreite) aufweisen und in diesen variierende Zusammensetzungen haben können, ohne ihre intrinsische Struktur zu verändern. Beiden Arten weisen große Härte, Sprödigkeit, Korrosionsbeständigkeit sowie hohe Schmelzpunkte auf.^[67,68] Als ZINTL-Phase wird eine bestimmte Gruppe an intermetallischen Phasen bezeichnet. Bevor diese im Detail diskutiert werden, soll zunächst auf ihre komplexen Bindungseigenschaften eingegangen werden, um die Begriffe, die im Weiteren verwendet werden, zu definieren.

1.4 Bindungskonzepte

ZINTL-Anionen können sowohl in intermetallischen Verbindungen, als auch nach der Extraktion als isolierte (zumeist molekulare) Anionen im Salz vorliegen. Ihre Bindungssituationen sind häufig sehr komplex, weshalb zum vollen Verständnis der elektronischen Strukturen der quantenchemische Ansatz über die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) herangezogen wird. Diese Betrachtungsart war aber früher sehr kosten- und zeitintensiv. Daher wurden vereinfachte Konzepte entwickelt, und bereits verwendete angepasst, um einen ersten Eindruck über die Bindungssituationen und ihren Einfluss auf die Struktur der resultierenden Anionen zu erhalten. Generell wird zwischen elektronenpräzisen und elektronendefizitären ZINTL-Anionen unterschieden. Der Zusammenhang zwischen Elektronenzahl und Gerüststruktur der polyanionischen Käfige wird im Folgenden erläutert.

1.4.1 ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Konzept

Der Zusammenschluss von Atomen über kovalente Bindungen dient immer dem Austausch von Elektronen, um möglichst die Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases zu erreichen. Jedes geteilte Elektronenpaar bringt den beteiligten Atomen formal bis zu einem Elektron für dessen Valenzschale. Werden auf das gesamte Anion bezogen immer genau zwei Elektronen zwischen jeweils zwei Partneratomen geteilt, kann die Bindung als zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindung (2e2z) beschrieben werden, und die entstehenden Anionen als elektronenpräzise. Sie kommen ohne Mehrzentrenbindungen, Hyperkonjugation oder Hyperkoordination aus, können aber Mehrfachbindungen aufweisen.^[69] Diese elektronenpräzisen Anionen werden in der ZINTL-Chemie mit dem *Pseudo-Element-Konzept* nach ZINTL, KLEMM und BUSMANN beschrieben, welches eine Spezialform der „Erweiterten 8-N-Regel“ ist.^[62]

Dieses besagt, dass isoelektronische Atome dieselbe Anzahl an Bindungen ausbilden, deren Anzahl B durch Gleichung (1) vorgegeben wird. Dabei gibt N die Gruppennummer im Periodensystem in alter Definition an, während q die Ladung beschreibt:

$$B = 8 - (N + q) \quad (1)$$

Durch Oxidation und Reduktion von Atomen kann deren Bindungsverhalten angepasst werden. Eine Elektronenabgabe und Ladung $q > 0$ (Oxidation) führt demnach zum Verhalten der

niedrigeren benachbarten Gruppe $N - q$, während eine Elektronenaufnahme und Ladung $q < 0$ (Reduktion) zur Bindigkeit der nächsthöheren Gruppe $N + q$ führt. Dabei muss die ausgebildete Struktur nicht zwangsläufig der des direkt benachbarten Elements entsprechen, sondern es kann das Verhalten eines beliebigen Elements der Gruppe im Periodensystem nachgeahmt werden.^[44,62,70] Das ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Konzept beschreibt die Fälle mit $q < 0$.

So bildet das Bi_2^{2-} -Anion analog zum O_2 -Molekül eine Hantel aus, da jedes Bismut-Atom durch das zusätzliche Elektron nun die Elektronenkonfiguration eines Chalkogen-Elements (Gruppe 16) erhält und aufgrund dessen zwei Bindungen eingeht. Allerdings liegt es nicht diradikalisch im Triplettzustand vor, sondern im Singulettzustand (siehe Kapitel 1.6.2).^[71]

Auch an anderen Beispielen wird deutlich, dass die Bindigkeit der Atome direkt von deren Außenelektronenzahl abhängig ist, selbst wenn es sich um dieselbe Atomsorte handelt. Im Nortricyclan-artigen Bi_7^{3-} -Anion sind vier der Bismut-Atome drei- und drei zweibindig. Zweibindigkeit ist von Atomen der Gruppe 16 bekannt, welche die Bismut-Atome durch Aufnahme eines Elektrons nachahmen können. Daher kann geschlussfolgert werden, dass die drei Ladungen des Anions auf den drei zweibindigen Bismut-Atomen zu finden ist (Abbildung 4, links).^[72] Tatsächlich ist mit P_4S_3 eine entsprechende Pentel-Chalkogen-Struktur bekannt, bei der diese Atomverteilung wie oben beschrieben gegeben ist.^[73] Da hier die Elemente von Natur aus mit der entsprechenden Außenelektronenzahl ausgestattet sind, ist dieses Molekül ungeladen (Abbildung 4, rechts).

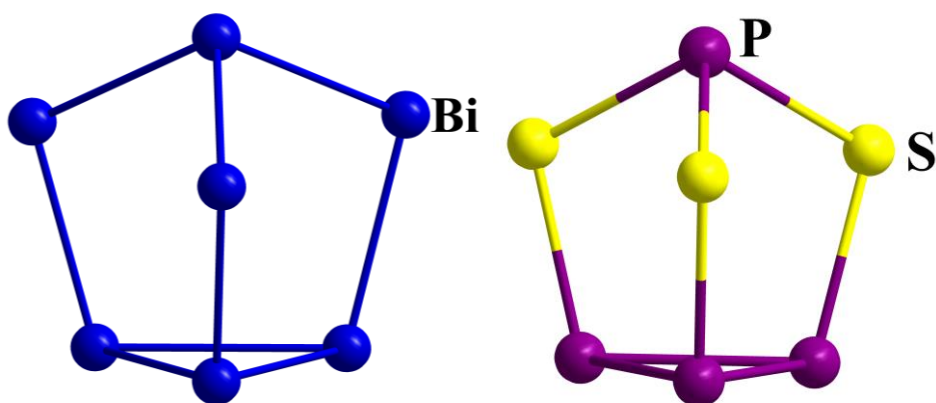


Abbildung 4: Molekülstrukturen der Nortricyclan-artigen, isovalenzelektronischen Moleküle Bi_7^{3-} (links) und P_4S_3 (rechts).^[72,73] Farbschema: Bi (dunkelblau), P (violett), S (gelb).

1.4.2 WADE-MINGOS-Regeln

Verbindungen, die einen Elektronenmangel aufweisen, kompensieren dies durch die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen. In einer geschlossenen Dreizentrenbindung teilen sich beispielsweise drei Atome in einer Dreiecksanordnung zwei Elektronen (2e3z-Bindung). Dadurch wird eine höhere Elektronendelokalisierung erreicht (Abbildung 5). Resultiert dies in Käfig-Molekülen, welche nur aus zueinander kongruenten gleichseitigen Dreiecksflächen aufgebaut sind, wird ihre polyedrische Struktur als Deltaeder bezeichnet.^[62]

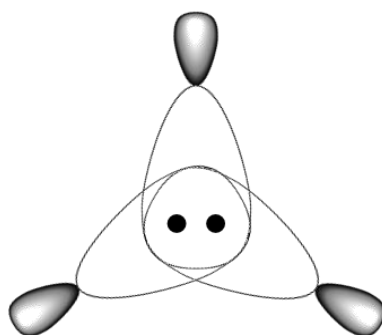


Abbildung 5: Schematische Darstellung des geteilten Elektronenpaares in einer 2e3z-Bindung.^[62]

Bekannt sind diese Deltaeder vor allem von Boranen, deren Bindungen durch die WADE-MINGOS-Regeln beschrieben werden können. Dieses Konzept kann auch auf molekulare, elektronendefizitäre ZINTL-Anionen angewendet werden. Dabei ist die Zahl der Gerüstelektronen (GE) ausschlaggebend für die ausgebildete Gerüststruktur.^[2,62,67,74,75]

Zur Bestimmung dieser Gerüstelektronen wird zunächst die Valenzelektronenzahl durch Aufsummieren aller Valenzelektronen (VE) der gerüstbildenden Atome und der Ladung des Käfigs bestimmt. Zur Berechnung der Gerüstelektronen werden pro Gerüstatom zwei *exo*-Elektronen abgezogen (n_{exo}), die bei Boranen für die Bindung der *exo*-Wasserstoffatome verwendet werden und bei ZINTL-Ionen ein freies Elektronenpaar pro Gerüstatom bilden (2):

$$GE = VE - 2n_{exo} \quad (2)$$

$$GE = 2n + x \quad (3)$$

Nach den WADE-MINGOS-Regeln kann aus der Anzahl der Gerüstelektronen nach Gleichung (3) nun auf die Struktur geschlossen werden, wobei n die Anzahl der Gerüstatome und x eine gerade Zahl repräsentiert (Tabelle 1). Umgekehrt können die Käfige auch anhand fehlender Ecken

relativ zum vollständigen Deltaeder klassifiziert werden. Die am häufigsten auftretenden Käfigstrukturen gehören den Typen *nido* und *closo* mit fünf, neun oder zehn Atomen an. Sehr selten treten auch der *arachno*- oder *hypophosphor*-Typ auf, die bisher nur in binären Anionen gefunden wurden, zu denen beispielsweise $(\text{Sn}_5\text{Sb}_3)^{3-}$, $(\text{Sn}_3\text{Bi}_3)^{5-}$ oder $(\text{Sn}_4\text{Bi}_4)^{2-}$ gehören.^[76–78]

Tabelle 1: Käfig-Typen und ihre Gerüstelektronen nach den WADE-MINGOS-Regeln.

Gerüstelektronen	fehlende Ecke	Strukturtyp	Beispiel	Quelle
$2n + 2$	0	<i>closo</i>	$(\text{Tl}_4\text{Bi}_3)^{3-}$	[79]
$2n + 4$	1	<i>nido</i>	$(\text{Tl}_4\text{Bi}_5)^{3-}$	[80]
$2n + 6$	2	<i>arachno</i>	$(\text{Sn}_5\text{Sb}_3)^{2-}$	[76]
$2n + 8$	3	<i>hypophosphor</i>	$(\text{Sn}_3\text{Bi}_3)^{5-}$	[77]

Ein vollständiges Deltaeder mit n Ecken weist $4n + 2$ VE auf. Werden die $2n$ Elektronen für die *exo*-Bindungen bzw. die freien Elektronenpaare abgezogen, ergeben sich $2n + 2$ GE für die Bindungen innerhalb des *closo*-Käfig-Gerüsts. Beim (gedanklichen) Entfernen einer Ecke verbleiben zwei GE („*endo*“) dieser Ecke im Käfig-Gerüst, während sich die Zahl n um eins verringert. Es ergibt sich folglich ein *nido*-Käfig mit $2n + 4$ GE. Das gleiche geschieht bei der Entfernung einer weiteren Ecke und es folgt ein *arachno*-Käfig mit $2n + 6$ GE. Anders als bei den Boranen müssen bei ZINTL-Anionen nacheinander abgetrennte Ecken nicht benachbart sein, weil die Ladungen offener Flächen effizient über Gegenionen ausgeglichen werden. In der Literatur wird dann von *iso-arachno*-Käfigen gesprochen. Ein Beispiel dafür ist das Sn_8^{6-} -Anion in $\text{A}_4\text{Li}_2\text{Sn}_8$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$).^[81] Mit 22 GE bei acht Gerüstatomen gehört es zum *iso-arachno*-Typ und liegt als quadratisches Antiprisma in der intermetallischen Phase vor. Der dazugehörige *closo*-Käfig ist das zweifach überkappte, quadratische Antiprisma (Trigonalhexadekaeder, Abbildung 6 unten). Im entsprechenden *arachno*-Octaboran B_8H_{14} fehlen zwei benachbarte Atome relativ zum *closo*-Käfig in Form eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas (Abbildung 6, oben).^[82,83]

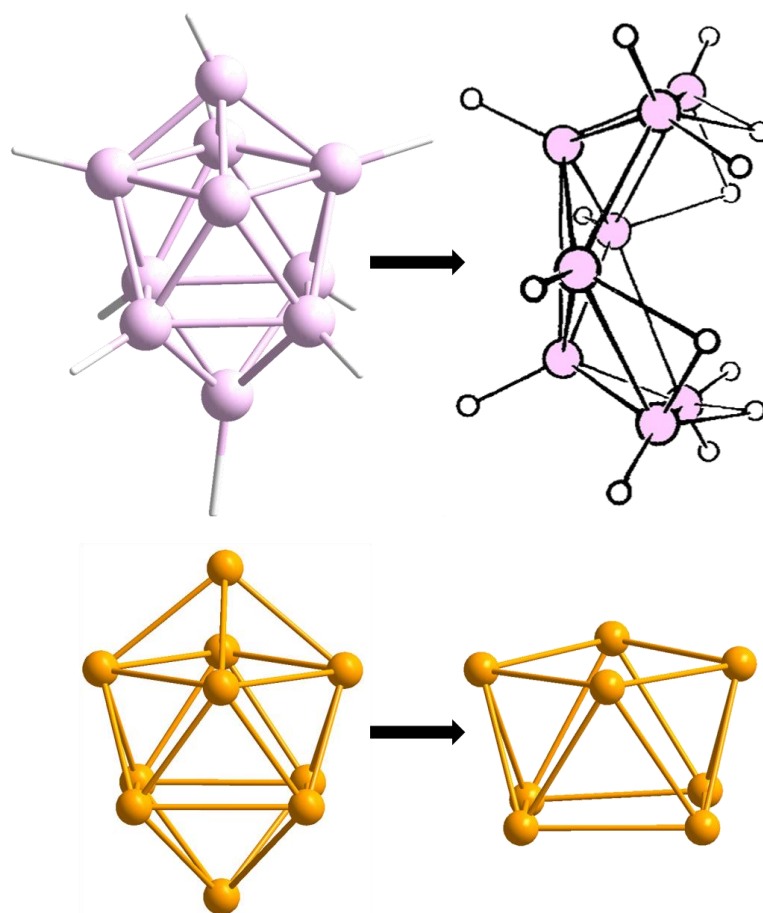


Abbildung 6: Beziehung der Molekülstruktur des *arachno*-Octaborans B_8H_{14} (oben rechts) und des *iso-arachno*-ZINTL-Anion Sn_8^{6-} (unten rechts) zu dem jeweiligen *closo*-Käfigen mit zehn Ecken (jeweils links).^[81,82,84,85]
Farbschema: Sn (dunkelgelb), B (lila), H (weiß).

1.5 ZINTL-Phasen

ZINTL-Phasen sind spröde Feststoffe, die sich durch ihre oft halbleitenden Eigenschaften auszeichnen.^[53] Da sie besonders oxidationsempfindlich, wenn nicht sogar pyrophor sind, verlangt ihre Handhabung strikten Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss. Klassischerweise werden sie durch das Erhitzen der Elemente in abgeschmolzenen Niob- oder Tantal-Ampullen mit einem genau definierten Heizprogramm dargestellt.^[86] Um eine Oxidation der Metall-Ampullen bei hohen Temperaturen zu verhindern, werden diese in sekurierten Quarzglas-Ampullen eingeschmolzen. Ist bekannt, dass ein verwendetes Element mit den Metall-Ampullen reagiert, kann auch nur eine Quarzglas-Ampulle verwendet werden. Dabei sollte beachtet werden, dass es zur Migration der Alkalimetalle in das SiO_2 und damit zu einer erhöhten Brüchigkeit des Glases kommen kann.^[87–90]

Die Unterscheidung zwischen ZINTL-Phase und -Salz soll hier kurz definiert werden: In dieser Arbeit wird der Begriff „Phase“ für intermetallische Verbindungen mit definierter Zusammensetzung verwendet. Alle mehrphasigen Feststoffe werden in ihrer nominalen Zusammensetzung in Anführungszeichen angegeben (z.B. „ $\text{A}_x\text{Tt}_n\text{Pn}_m$ “). Als ZINTL-Salze werden die aus extrahierten ZINTL-Anionen E_n^{q-} und komplexierten Gegenionen $[\text{A}(\text{Seq})]_n^{q+}$ sowie gegebenenfalls kokristallisiertem Lösungsmittel gebildeten Feststoffe bezeichnet.

Historisch gesehen bestehen ZINTL-Phasen aus Elementen der Gruppe 1 oder 2 mit niedriger Elektronegativität und einem (oder mehreren) mäßig elektronegativen p-Block-(Halb-)Metall(en) der Gruppen 13 bis 15.^[2,67,86] Heute umfassen sie zusätzlich Phasen mit Zink und Lanthanoiden.^[91–94] Die historisch von F. LAVES definierte „ZINTL-Grenze“ zwischen den Gruppen 13 und 14 ist infolge des Bekanntwerdens zahlreicher molekularer oder ausgedehnter ZINTL-Anionen der Triel-Elemente ebenfalls nicht mehr gültig.

Durch die ΔEN von (Erd-)Alkalimetallen und p-Block-Metallen kommt es zu einer deutlichen Asymmetrie der Ladungsverteilung.^[42] Es entstehen unter nahezu vollständigem Elektronentransfer Kationen und sogenannte „ZINTL“-Anionen, die Salz-artig jeweils nur von Ionen des anderen Typs umgeben sind, ohne direkte Wechselwirkung zwischen den gleichartigen Ionen. E. ZINTL beschreibt dies als heteropolare, beziehungsweise ionische Bindungskomponente innerhalb einer Phase. Diese Ladungsverteilung ist auch der Grund für das Elektronentransportverhalten, welches die Phasen zu Halbleitern mit kleiner Bandlücke macht.^[95]

Während binäre Tetrelid- und Pentelid-Phasen häufig molekulare Anionen aufweisen finden sich in binären Trielid-Phasen bevorzugt ausgedehnte Anionenstrukturen. Ein oft genutztes Lehrbuchbeispiel ist dabei NaTl, in dem die formal negativ geladenen Thallium-Atome eine Diamantstruktur ausbilden. Die Kationen besetzen alle Oktaederlücken und die nicht genutzte Hälfte der Tetraederlücken und sind daher auch in Form eines kubischen Diamantgitters angeordnet. Die Anionenstruktur kann durch das *Pseudo*-Element-Konzept erklärt werden: Durch die Aufnahme eines Elektrons verhält sich Thallium wie ein isovalenzelektronisches Tetrel-Element und bildet eine Kohlenstoff-analoge Struktur aus (Abbildung 7, links).^[96] Das gleiche Phänomen tritt in CaGa₂ auf, wobei sich das Gitter eines hexagonalen Diamanten ausbildet (Abbildung 7, rechts).^[97]

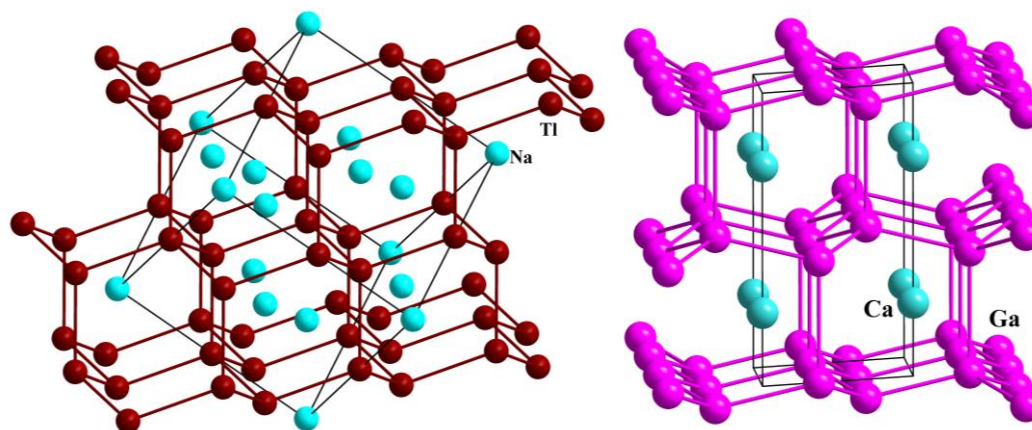


Abbildung 7: Ausschnitt der Kristallstrukturen von NaTl (links) und CaGa₂ (rechts) mit hervorgehobener Anionen-Teilstruktur des kubischen (links), beziehungsweise hexagonalen (rechts) Diamants.^[96,97] Farbschema: Tl (rotbraun), Na (türkis), Ga (pink), Ca (türkis).

Es sind aber auch Trielid-Phasen bekannt, die molekulare Anionen enthalten. Elemente der Gruppe 13 können mit Alkalimetallen reduziert werden, wobei sich in den Phasen elektronendefizitäre deltaedrische Käfige ausbilden. Nach dem *Pseudo*-Element-Konzept müssen diesen sehr hohe Formalladungen zugeschrieben werden, die aber nicht den wahren Oxidationszustand der Phase repräsentieren. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die Ionen nur im engen Kationen–Anionen-Verband unter COULOMB-Wechselwirkungen stabil sind. Klassische Lösungsmittel der ZINTL-Chemie, wie Ammoniak und en unter Zusatz von Sequestrierungsmitteln, sind nicht in der Lage, die Gitterenergie zu kompensieren und diese Anziehung abzuschirmen. Daher ließen sich homoatomare Trielid-Käfige bislang nicht extrahieren und sind ein reines Festkörperphänomen.^[86,98–100] Um dennoch Gruppe 13-Atome in lösliche ZINTL-Salze zu integrieren, bedarf es entweder einer organischen Schutzhülle, welche

die Anionen umgibt und damit die Ladung stabilisiert^[101] oder in die Käfige müssen anteilig Tetrel- oder Pentel-Atome zur Ladungsverringerung eingebaut werden.^[79] Eine ebenfalls sehr hohe Gitterenergie weisen ZINTL-Phasen mit Kationen der Gruppe 2 auf.

Für Folgechemie ist die Löslichkeit der Salze und damit die Verfügbarkeit der Anionen in Lösung allerdings unerlässlich. Daher werden ZINTL-Phasen, die Gruppe 13- oder Gruppe 2-Atome enthalten, im Folgenden nicht diskutiert.

Binäre ZINTL-Phasen der Gruppe 14 und 15 enthalten oft molekulare Anionen mit kovalenten (poly-)anionischen Strukturen, wie bereits oben erwähnt. Umfangreiche Literatur zu ZINTL-Phasen, deren Salzen sowie ihrer Folgechemie wurde bereits veröffentlicht und umfasst eine ganze Reihe an Übersichtsartikeln und Buchbeiträgen.^[18,69,86,102–114] Im Folgenden werden die prominentesten Beispiele (ausgewählte Quellen) vorgestellt.

1.5.1 Binäre ZINTL-Phasen der Tetrele

Die prominentesten Anionenmotive der Tetrele sind entsprechend ihrer B–H-analogen, elektronendefizitären Natur geprägt von deltaedrischen Strukturen. Die beiden Hauptmotive sind dabei das Tt_4^{4-} -Tetraeder, sowie das zweifach überkappte, quadratische Tt_9^{4-} -Antiprisma.^[105]

In den binären Phasen A_4Tt_4 ($Tt = Si-Pb$) und A_4Tt_9 ($Tt = Ge-Pb$) liegen die Anionen als diskrete, isolierte Moleküle vor, wohingegen die $A_{12}Tt_{17}$ -Phasen ($Tt = Si-Sn$) beide Anionen im 2:1-Verhältnis enthalten (Abbildung 8).^[115–131] Aus allen drei Phasensystemen können die Anionen durch Behandlung mit Ammoniak beziehungsweise in Gegenwart eines Sequestrierungsmittels (Crypt-222 oder Kronenether) in Lösung gebracht und dann als ZINTL-Salz isoliert oder weiter umgesetzt werden. A_4Tt_9 -Phasen sind allesamt in en löslich, während solche Phasen, die die höher reduzierten Tt_4^{4-} -Anionen enthalten, aufgrund ihrer höheren Ladungsdichte nur in Ammoniak löslich sind.^[106,132] Amine wie en werden von solchen Phasen zu elementarem Wasserstoff (H_2) und einem Amid reduziert. Dies schränkt ihre Analytik und ihre Verwendung für Folgechemie stark ein, da hierfür ein weitaus höherer Arbeitsaufwand nötig ist. Insbesondere die binären Silizium-Phasen weisen somit eine eingeschränkte Anwendung für chemische Reaktionen auf, da die A_4Si_9 -Phase nicht bekannt ist.^[105]

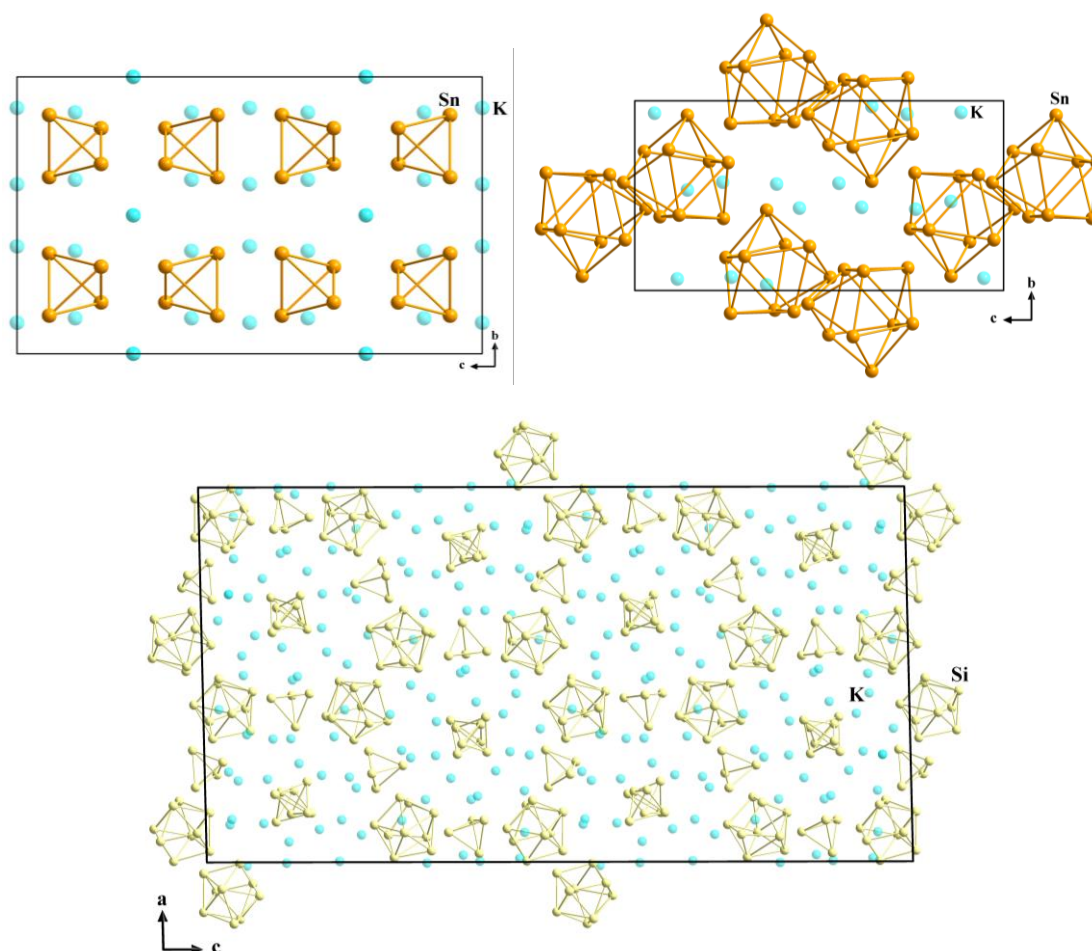


Abbildung 8: Die erweiterten Elementarzellen von K_4Sn_4 (oben links), K_4Sn_9 (oben rechts) mit Blickrichtung entlang der a -Achse und $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ (unten) mit Blickrichtung entlang der b -Achse mit den jeweils enthaltenen molekularen Anionen.^[125,129,133] Farbschema: K (türkis), Sn (dunkelgelb), Si (hellgelb).

Des Weiteren sind auch binäre Tetrelid-Phasen mit kettenförmigen oder zyklischen Polyanionen bekannt, von denen letztere einen gewissen Mehrfachbindungscharakter aufweisen. Aufgrund ihrer hohen Gesamtladungen lassen sich diese jedoch nicht direkt aus dem Festkörperverband herauslösen. Eine Zusammenfassung wird in dem Buchbeitrag in Ref.^[100] gegeben.

1.5.2 Binäre ZINTL-Phasen der Pentele

Aufgrund der höheren VE-Zahl bilden Elemente der Gruppe 15 vorwiegend elektronenpräzise Anionen in großer Varianz aus (Abbildung 9). Die Vielzahl bekannter ZINTL-Anionen startet dabei mit vollständig reduzierten Pn^{3-} -Anionen, welche aufgrund ihrer Edelgas-analogen Elektronenkonfiguration isoliert in den A_3Pn -Phasen vorliegen ($\text{Pn} = \text{P}$: A = Li–K; $\text{Pn} = \text{As–Bi}$:

$A = \text{Li–Cs}$).^[134–140] Das kleinste Polyanion ist Pn_2^{2-} , welches in A_3Bi_2 ($A = \text{K–Cs}$) vorliegt.^[71] Diese Phase kann als metallisch beschrieben werden, da sie pro Formeleinheit ein überschüssiges Elektron aufweist, das sich (in Analogie zu Metallen) frei im Festkörper bewegen kann. Nach dem *Pseudo*-Element-Konzept ist das hantelförmige Bi_2^{2-} -Ion isovalenzelektronisch zu Disauerstoff. Der Bi–Bi-Abstand beträgt dabei 2,976(2) Å. Im Vergleich zu isolierten Verbindungen, die definierte Bi=Bi-Doppelbindungen (2,8377(7) Å in Bi_2^{2-} , 2,8206(8) Å in RBi=BiR , $\text{R} = 2,4,6\text{-tris(bis(trimethylsilyl)-methyl)phenyl}$)^[141,142] oder Bi–Bi-Einfachbindungen (2,990(2) Å in Ph_4Bi_2 , $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5^-$)^[143] aufweisen, liegt dieser Wert genau dazwischen, was für einen Mehrfachbindungsanteil spricht.^[71]

A_5Bi_4 enthält planare, zickzackförmige Bi_4^{4-} -Ketten mit einer delokalisierten Doppelbindung und wiederum ein überschüssiges Elektron pro Formeleinheit.^[144] Eine weitere Erklärung für das gleichzeitige Vorliegen von ungesättigten Molekülen neben freien Elektronen, ist ein eine stärkere Interaktion der Polyanionen und Kationen.^[144,145]

Die ABi-Phasen enthalten $\infty[\text{Bi}^{1-}]$ -Ketten, die dem *Pseudo*-Element-Konzept entsprechen und Strukturen ähnlich denen in den Elementen Tellur und Selen ausbilden.^[146]

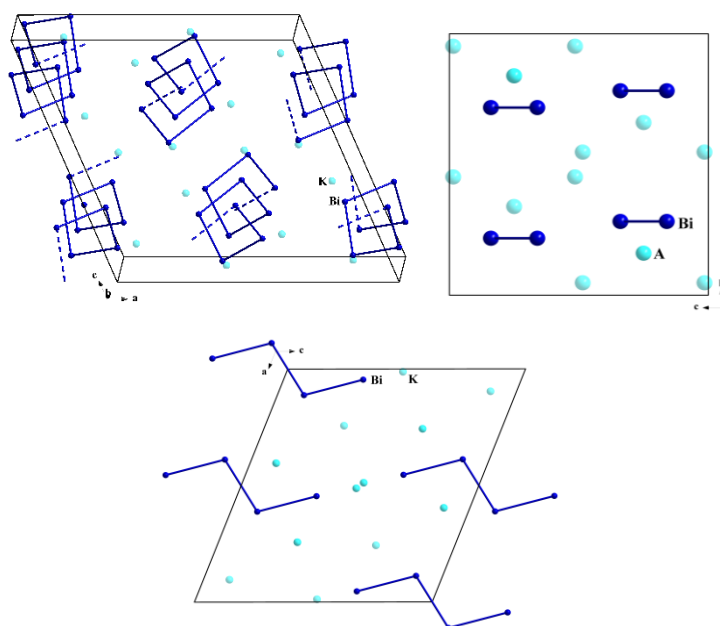


Abbildung 9: Erweiterte Elementarzellen von KBi (links), K_3Bi_2 (Mitte) und K_5Bi_4 (rechts) mit den jeweils enthaltenen molekularen Anionen.^[71,144,146] Farbschema: Bi (dunkelblau), K (türkis).

Neben den ZINTL-Phasen mit gesättigten und ungesättigten kettenförmigen Molekülen unterschiedlicher Länge (P_3^{5-} , P_4^{6-} , Sb_6^{8-} , As_8^{10-}),^[147–150] sowie zyklischen Anionen (As_3^{3-} , As_5^{5-} , P_6^{4-}),^[105,151–153] sind auch binäre Feststoffe mit größeren, polyzyklischen Anionen in Form von Nortricyclan-ähnlichem Pn_7^{3-} -Ionen ($Pn = P-Sb$) oder Pn_{11}^{3-} -Ionen ($Pn = P, As$) bekannt.^[154–159] Obwohl sich beide ohne Zersetzung aus den Phasen extrahieren lassen, wurden bisher nur Pn_7^{3-} -Anionen als Edukt in der Cluster-Synthese verwendet.^[104] Die schwereren Homologen, Sb_7^{3-} , Bi_7^{3-} und Bi_{11}^{3-} sind ebenfalls bekannt, jedoch nur in Form von ZINTL-Salzen.^[72,160,161] Für binäre Phasensysteme sind oft große Teile des zugehörigen Phasendiagramms bekannt.^[162–165] Abbildung 10 zeigt beispielhaft das Phasendiagramm von K–Bi, welches die vier stöchiometrischen Verbindungen KBi_2 ,^[146] K_5Bi_4 ,^[144,166] K_3Bi_2 ,^[71,145] und K_3Bi ^[139,167] (in zwei Modifikationen) enthält.^[168,169] Alle diese Phasen sind intermetallisch, allerdings gehört KBi_2 aufgrund seines strukturellen Aufbaus zu den LAVES-Phasen und kristallisiert im $MgCu_2$ -Typ. Im Gegensatz dazu sind K_3Bi , K_3Bi_2 , K_5Bi_4 und die in diesem Phasendiagramm fehlende Phase KBi, wie bereits erwähnt, als ZINTL-Phasen klassifizierbar.^[146]

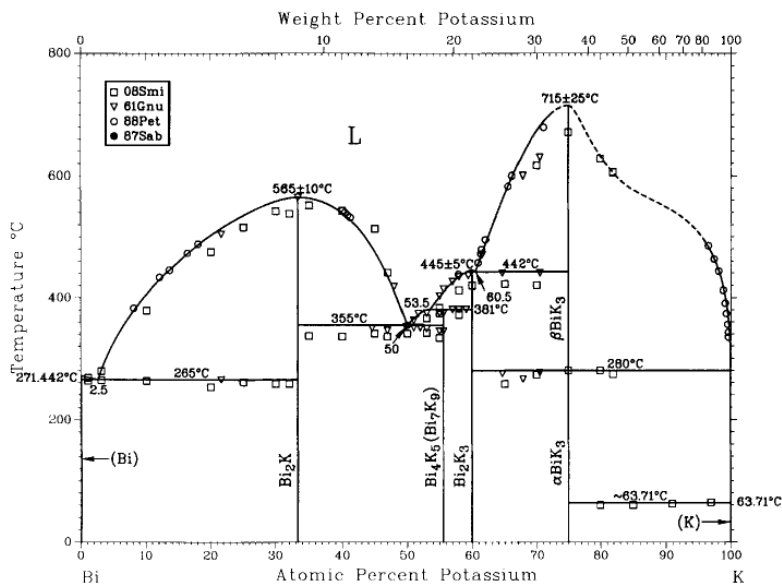


Abbildung 10: Phasendiagramm des binären Systems K-Bi, beschrieben über die Temperatur gegen Atomprozent Kalium.^[169] Die mittlerweile bekannte Phase KBi wurde nicht eingezeichnet, da ihre Position und Phasenbreite im Phasendiagramm nicht abschließend geklärt ist.

1.5.3 Ternäre ZINTL-Phasen der Gruppen 1/13/15 und 1/14/15

Neben binären gibt es auch ternäre ZINTL-Phasen, in denen das Anion aus zwei p-Block-(Halb-)Metallen aufgebaut ist. Dabei entscheidet die ΔEN zwischen ihnen, welche Anionenteilverbände ausgebildet werden. Ist ΔEN gering, bilden sich Strukturen aus, die denen von binären ZINTL-Phasen ähneln. LiGaSn ($\Delta EN = 0,1$)^[2] kristallisiert in einer zu NaTl analogen kubischen Diamantstruktur.^[170] Höhere ΔEN führen zur Ausbildung von komplexen Anionenstrukturen, die an normale Säureanionen der Hauptgruppenelemente erinnern. In ihnen werden die weniger elektronegativeren Atome von den elektronegativeren umgeben und abgesättigt.^[69] In Ca_3AlAs_3 bilden die $(\text{AlAs}_3)^{6-}$ -Ionen ($\Delta EN = 0,73$)^[2] Ketten von eckenverknüpften ${}^1_\infty(\text{Al@As}_4)$ -Tetraedern aus. Diese ZINTL-Anionen sind isovalenzelektronisch zum Metasilikat-Anion $[\text{SiO}_3]^{2-}$ und entsprechen strukturell verwandt. Der Austausch der nichtmetallischen Anteile (O) der komplexen Anionen durch halbmimetische (As) führt zu einer Erhöhung des metallischen Charakters des Feststoffes.^[171]

Während für viele binäre Systeme Phasendiagramme existieren, die oft vergleichsweise vollständig charakterisiert sind, gilt dies nicht für ternäre Systeme. Diese Systeme sind zumeist sehr phasenreich und die Darstellung phasenreiner Verbindungen ist für solche Stoffe ein in der Literatur wohlbekanntes Dilemma.^[172,173] Zum einen muss eine gewisse Temperatur erreicht

werden, um die Elemente zur Reaktion zu bringen, andererseits können sich ternäre Phasen bei höheren Temperaturen aus entropischen Gründen wieder in binäre Phasen zersetzen.^[174] Die bekannten Verbindungen beschränken sich auf ganz spezifische Phasen, die immer nur einen Punkt des jeweiligen Phasensystems repräsentieren. Viele in der Literatur als „Phase“ beschriebene Verbindungen sind nicht phasenrein und sollten daher eher als Feststoffe der nominellen Zusammensetzung „ $A_xTr_nPn_m$ “ beziehungsweise „ $A_xTt_nPn_m$ “ beschrieben werden. In der Literatur werden Messungen (z.B. Leitfähigkeit oder Magnetismus) an ternären ZINTL-Phasen selten gezeigt. Einkristalle oder Agglomerate der ternären Phasen werden dafür nach der Synthese anhand optischer Eigenschaften aus dem Multiphasengemisch herausortiert.^[175]

Wie in Kapitel 1.5 erwähnt, gibt es keine löslichen binären ZINTL-Phasen der Gruppe 13, während ein paar nur in Ammoniak lösliche Phasen der Gruppe 14 bekannt sind. Durch Einführung von Atomen der Gruppe 15 wird die hohe intrinsische Ladung der Polytriellid- oder Polytetrellid-Anionen verringert und es entstehen in stark polaren Lösungsmitteln lösliche ternäre Phasen. Das Ziel bei der Synthese von ternären Phasen ist entsprechend die Möglichkeit, aus diesen binäre ZINTL-Anionen extrahieren zu können. Bisher sind jedoch keine Phasen bekannt, die vorgeformte binäre, molekulare Anionen enthalten, die unverändert in Lösung überführt werden können. Viel mehr werden die komplexen Anionenstrukturen durch das Lösen aufgebrochen und neue Bindungen geknüpft, um kleinere, molekulare Anionen auszubilden.^[86]

Während die einzige wohldefinierte A/Ga/Bi-basierte Phase, $K_{10}Ga_3Bi_{6,65}$, aus planaren (Ga_3Bi_6) -Einheiten mit alternierenden, kovalent gebundenen Gallium- und Bismut-Atomen, sowie isolierten, fehlgeordneten Bi_2 -Hanteln besteht,^[176] ist das Hauptmotiv der A/In/Bi-basierten Phasen die $\{In@Bi_4\}$ -Einheit, welche entweder isoliert oder untereinander verknüpft vorliegt (Abbildung 11, oben).^[173,177,178] Die Untersuchung A/Tl/Bi-basierter Phasen zeigte ebenfalls keine Ähnlichkeit zu den andere Tr/Bi-basierten Phasen, wohl aber zu Phasen der leichteren Homologen, wie K_2SnBi , $K_6Tl_2Sb_3$ und KPb_2 (Abbildung 11, unten).^[79]

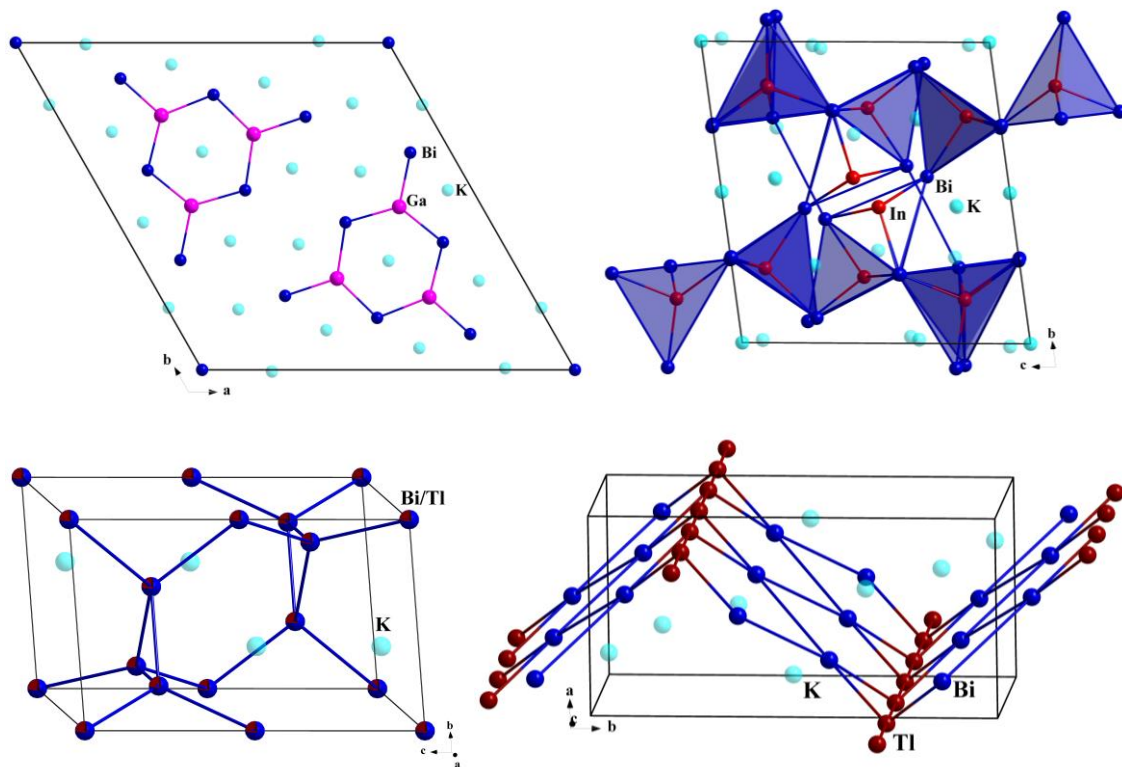


Abbildung 11: Erweiterte Elementarzellen von $K_{10}Ga_3Bi_{6,65}$ (oben links), $K_{11}In_6Bi_9$ (oben rechts), $KTlBi$ (unten links) und K_2TlBi (unten rechts).^[79,173,176] Farbschema: K (türkis), Bi (dunkelblau), Ga (pink), In (rot), Tl (rotbraun).

A/Tt/Bi-basierte Phasen sind noch weniger bekannt. Bisher wurden drei für Tt = Sn^[179–181] und lediglich eine für Tt = Pb veröffentlicht.^[182] Dabei weisen die Zinn-basierten Verbindungen keine Gemeinsamkeiten auf. In K_2SnBi bilden sich $\frac{1}{\infty}[(SnBi)^{2-}]$ -Ketten, in $K_{10}SnBi_6$ kantenverknüpfte Dimere des $\{Sn@Bi_4\}$ -Tetraeders aus, und in $K_6Sn_{23}Bi_2$ bildet das Anion ein Clathratgerüst aus. Die einzige Blei-basierte Phase, $KPb_{2-n}Bi_n$, bildet für kleine n-Werte die Struktur der kubischen LAVES-Phase $MgCu_2$ aus, für größere n-Werte verzerren sich die eckenverknüpften, tetraedrischen Baueinheiten und die Symmetrie wird reduziert. Salze mit binären, *pseudo*-tetraedrischen Anionen konnten bisher jedoch nicht aus einer phasenreinen Verbindung basierend auf diesem Strukturmotiv extrahiert werden.^[79,183–187]

1.6 Lösliche ZINTL-Anionen und ZINTL-Cluster

ZINTL-Anionen waren lange Zeit für ihre bemerkenswerten Stöchiometrien und Strukturen bekannt. Sie wurden jedoch aufgrund der Tatsache, dass sie zumeist (nur) in Feststoffen zu finden waren, als irrelevant für weiterführende chemische Untersuchungen angesehen und eher als reine Modellsysteme betrachtet. Bedeutung fand die ZINTL-Chemie erst, als diese im Festkörper teilweise vorgeformten Ionen durch die Wahl des richtigen Lösungsmittels aus dem Festkörperritter herausgelöst, und für Lösungsmittel-basierte Folgereaktionen zur Verfügung gestellt werden konnten.^[106]

Verbindungen, die ZINTL-Anionen enthalten, können auf mehreren Wegen synthetisiert werden: Klassischerweise wird die Phase in einem nicht-protischen, hochpolaren Lösungsmittel zusammen mit einem Sequestrierungsagens (Crypt-222, Kronenether) gelöst, und anschließend das entstandene Salz kristallisiert (Abbildung 12). Während Crypt-222-Moleküle die Alkalimetall-Kationen vollständig umgeben und Interaktionen mit den Polyanionen zumeist verhindern, eröffnen Kronenether (zumeist 18-Krone-6) die Möglichkeit der Koordination des Anions an das Alkalimetall-Kation. Diese Kationen-Anionen-Wechselwirkungen sind rein elektrostatischer Natur.^[188] Dies ermöglicht mitunter Fehlorderungen im Kristall zu verhindern oder andere Anionenmotive als in der äquivalenten Umsetzung mit Crypt-222 in ihren Verbindungen zu stabilisieren.^[188,189] Anionen, die aus einem beziehungsweise mehreren p-Block-Elementen bestehen, werden als homo- beziehungsweise heteroatomare Anionen bezeichnet.^[100]

Für molekulare ZINTL-Anionen hat sich auch die Bezeichnung Cluster etabliert. Nach der Definition handelt es sich dabei um eine endliche Gruppe von drei oder mehr Atomen des gleichen Elements (Metalls) oder unterschiedlicher Elemente, die hauptsächlich durch direkte Bindungen zusammengehalten werden.^[62,190] In dieser Arbeit wird der Clusterbegriff nur für ZINTL-Anionen verwendet, die d- oder f-Block-Atome enthalten.

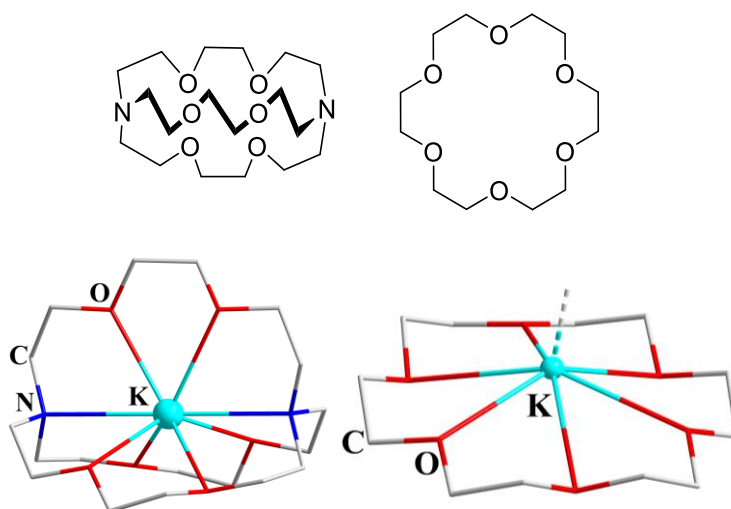


Abbildung 12: Vereinfachte LEWIS-Formeln der Sequestrierungsmittel Crypt-222 (oben links) und 18-Krone-6 (oben rechts) sowie Beispiele ihrer Kalium-Komplexe aus Einkristallstrukturanalysen (unten).^[141,191] Farbschema: K (türkis), O (rot), N (blau), C (grau).

Eine relativ junge Erweiterung der ZINTL-Chemie stellt die Synthese von organyl-substituierten ZINTL-Anionen oder -Clustern dar. Dafür werden die extrahierten Salze mit einer weiteren Komponente ((element-)organische Verbindung oder d-/f-Block-Metall-Komplex) umgesetzt oder auch die Phase direkt in einer „Eintopf-Reaktion“ mit dem Sequestrierungsagens und einer weiteren Komponente zur Reaktion gebracht. Dabei können entweder homo- oder heteroatomare Anionen, Organylderivate oder unter Einbau des d- oder f-Block-Element(-Komplexfragment)s, multimetallische Cluster entstehen. Multimetallische Cluster können in „intermetalloid“ und „heterometallisch“ unterteilt werden.^[100]

Intermetalloide Cluster stellen eine Erweiterung der Familie der metalloiden Cluster dar. Bei letzterem handelt es sich um subvalente, molekulare (Halb-)Metall-Cluster, die ligandenträgende und/oder ligandenfreie Atome desselben (Halb-)Metalls enthalten und mehr (Halb-)Metall-(Halb-)Metall-Bindungen als (Halb-)Metall-Ligand-Bindungen aufweisen. Ihnen zu eigen sind ein oder mehrere zentrale (endohedrale) Metallatom(e) im Kern des Clusters.^[192] Infolge ihres *quasi* neutralen Charakters formen sie lokal die Elementstruktur nach, beziehungsweise stellen verzerrte Ausschnitte aus der Elementstruktur dar.^[103] H. SCHNÖCKELS Definition wurde 2004 von T. F. FÄSSLER um heteroatomare Cluster mit endohedralen Übergangsmetallatomen erweitert. Dabei wird das zentrale Metallatom (M), von einer Cluster-Hülle aus ligandenträgenden oder ligandenfreien (p-Block-)(Halb-)Metallatomen umgeben.^[193] Die endohedralen Atome werden in der Summenformel durch ein @-Zeichen kenntlich gemacht, z.B. $[M_x@E_n]^{q-}$, wobei M (zumeist) ein Übergangsmetall-, Lanthanoid- oder Aktinoid-Atom (d-

/f-Block-Atom) ist und E für Atome eines oder mehrerer p-Block-Elemente steht. Der Betrag der Ladung q ist dabei stark von der Zusammensetzung des Clusters abhängig (siehe Kapitel 1.6.4 und 1.6.6).^[86] Im Gegensatz dazu sind heterometallische Cluster all diejenigen Cluster aus d-/f-Block-Atomen und Atomen eines oder mehrerer p-Block-(Halb-)Metalle, in denen kein endohedrales Atom vorliegt, sondern bei denen das d- oder f-Block-Metallatom Teil des Cluster-Gerüsts ist (siehe Kapitel 1.6.5). Die Cluster unter Beteiligung von Atomen des f-Blocks werden gesondert in Kapitel 1.6.6 besprochen.

1.6.1 Aus Lösung isolierbare homoatomare Polyanionen der Tetrele

Das Wissen über Polyanionen der Tetrele geht zurück bis zu den Anfängen der Polymetallid-Chemie, als A. JOANNIS durch das Lösen von Blei in flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von Kalium unwissentlich das erste Polymetallid-Anion darstellte. Es handelte sich vermutlich um das Pb_9^{4-} -Anion. Tatsächlich waren die Tt_9^{4-} -Spezies auch die ersten ZINTL-Anionen, die in Form von ZINTL-Salzen aus Lösung isoliert und strukturell aufgeklärt werden konnten.^[46–49]

Mittlerweile sind eine ganze Reihe an homoatomaren Tetrelid-Anionen bekannt und für weitere synthetische Zwecke zugänglich (Abbildung 13). Am bekanntesten sind Tt_4^{4-} ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$)^[132] und Tt_9^{4-} ($\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$).^[35,194–196] Durch Oxidation des Tt_9^{4-} -Anions in Lösung können Tt_9^{q-} ($\text{Tt}/q = \text{Si}/3, \text{Ge}/3, \text{Sn}/3, \text{Pb}/3, \text{Si}/2, \text{Ge}/2$)^[35,189,197–200], Tt_5^{2-} ($\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)^[194,201,202] und Tt_{10}^{2-} ($\text{Tt} = \text{Ge}, \text{Pb}$)^[85,203] gebildet werden. Die Bildung von Oligomeren des Typs $[(\text{Tt}_9)_n]^{q-}$ ($\text{Ge} = n/q = 2/6, 3/6, 4/8, \infty/2$; $\text{Sn} = n/q = 4/8$)^[204–208] durch oxidative Kupplung ist nur von Germanium und seit Kurzem von Zinn bekannt. Die Topologie und Reaktivität dieser Oligomere zeigt Parallelen zu den Fullerenen auf.^[209] Mitterweile konnte aus Ge_9^{4-} -Anionen durch Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Oxidations- und Lösungsmittel auch eine neue Germanium-Modifikation erzeugt werden.^[210,211] Dabei sind die Mechanismen der Bildung des neuen Feststoffs weitestgehend unbekannt.

Die Anionen des leichtesten Homologen Silizium nehmen, wie bereits erwähnt, eine Sonderstellung ein, da sie nur in Ammoniak zugänglich sind.^[105]

Die zumeist deltaedrischen Strukturen der Tetrelid-Anionen (Abbildung 13) lassen sich, wie schon erwähnt, als elektronendefizitäre Systeme beschreiben, deren Strukturen sich anhand der WADE-MINGOS-Regeln erklären lassen.

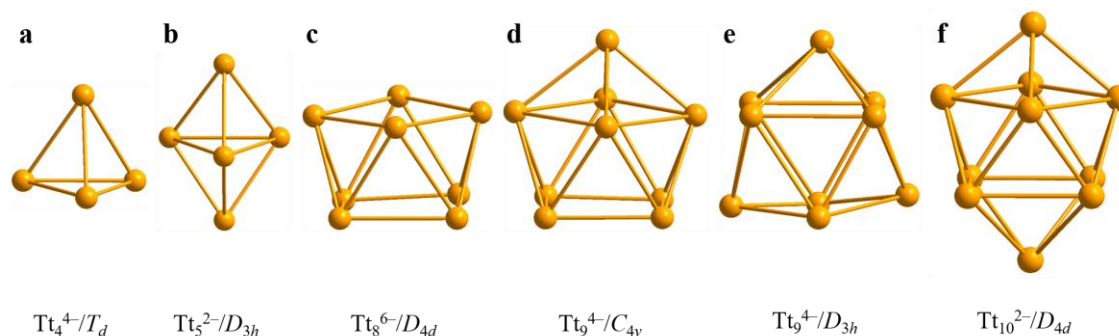


Abbildung 13: Molekulare Strukturen der bekanntesten deltaedrischen Polyanionen der Tetrele unter Angabe ihrer Punktgruppensymmetrie.^[48,54,81,85,132,202]

Das Tt_4^{4-} -Tetraeder ist mit $2n + 4$ Gerüstelektronen ($n = 4$) ein *nido*-Käfig (Abbildung 13, a), der aus einer trigonalen Bipyramide durch Entfernen einer Spitze entsteht. Der entsprechende *closo*-Käfig ist das Tt_5^{2-} -Anion (Abbildung 13, b). Alternativ kann das Tt_4^{4-} -Tetraeder als eins der wenigen Beispiele zugleich mit dem *Pseudo*-Element-Konzept als elektronenpräzise und isovalenzelektronisch zu P_4 beschrieben werden, wodurch sich die strukturelle Analogie zum tetraedrischen Bau der Moleküle des weißen Phosphors ergibt. Hier ist $n = 4$, und damit klein genug, dass die Valenzelektronenzahl für einen elektronenpräzises Anions ($5n = 20$) der eines *nido*-Käfigs ($4n + 4 = 20$) entspricht.^[212]

Das Tt_{10}^{2-} -Anion ist ein *closo*-Käfig (Abbildung 13, f), der die Struktur eines zweifach überkappten, quadratischen Antiprismas aufweist. Durch Entfernen einer Spitze entsteht daraus die einfach überkappte, quadratisch-antiprismatische Struktur des *nido*- Tt_9^{4-} -Anions mit 22 GE (Abbildung 13, d). Tt_9^{4-} -Anionen können allerdings auch als dreifach überkapptes, trigonales Prisma vorliegen, welches nicht durch WADE-MINGOS-Regeln erklärt werden kann (Abbildung 13, e).^[213] Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt sich, dass gelöste Tt_9^{4-} -Anionen lediglich eine chemische Verschiebung für alle Zinn-Atome hervorrufen, obwohl drei zu erwarten wären. In Lösung können sich die beiden Isomere aufgrund des geringen Energieunterschieds leicht ineinander umwandeln, wobei diese schnelle Fluktuation im NMR nicht aufgelöst werden kann.^[214]

Das oxidierte Tt_9^{2-} -Anion hingegen kann aufgrund seiner 20 GE die geschlossene D_{3h} -Struktur eines dreifach überkappten trigonalen Prismas (*closo*-Käfig) ausbilden. Tt_9^{3-} -Anionen liegen

strukturell dazwischen, ihre Struktur kann mit 21 GE nicht über die WADE-MINGOS-Regeln erklärt werden.^[198,200,215,216]

1.6.2 Aus Lösung isolierbare homoatomare Polyanionen der Pentele

Wie in den binären Pentelid-Phasen (siehe Kapitel 1.5.2) bilden sich auch in Lösung vor allem elektronenpräzise Anionen mit 2e2z-Bindungen aus, wodurch kleinere, zum Teil ungesättigte, Ringe und Ketten vorliegen. Diese können auch als Kohlenwasserstoff-artig beschrieben werden, mit Pn- und Pn⁻-Atomen equivalent zu CH- beziehungsweise CH₂-Einheiten.^[112,217] Deltaedrische Moleküle der Pentele sind auf molekulares P₄, As₄ sowie einige Bismut-basierte Polykationen (Bi₅³⁺, Bi₈²⁺, Bi₉⁵⁺,...) beschränkt.^[18]

Die meisten Polyanionen der leichteren Homologe werden in Lösung durch Reduktion der Elemente mit Alkalimetallen dargestellt, nicht aus Phasen mit vorgeformten Anionenstrukturen. Dies gilt vor allem für Phosphor, welcher aufgrund seiner NMR-Aktivität am besten untersucht ist.^[104,218] Homoatomare Bismut-basierte Polyanionen (Abbildung 15) dagegen werden zumeist aus festen Verbindungen extrahiert, manchmal unter Zuhilfenahme weiterer Reagenzien, wie redox-aktiven Übergangsmetall-Komplexen.^[72,141,191,219]

Analog zu den ZINTL-Phasen (Kapitel 1.5.2) ist auch in binären Pentelid-Salzen das kleinste strukturell charakterisierte Polyanion das Pn₂²⁻-Anion, welches bisher nur von Bismut bekannt ist. Die Bindungslänge des in [K(Crypt-222)]₂Bi₂ vorliegenden Bi₂²⁻-Anions ist mit 2,8377(7) Å deutlich kürzer als im Bi₂²⁻-Ion in der Phase Cs₃Bi₂ (vgl. Kapitel 1.5.2). Dabei ist der Bi–Bi-Abstand vergleichbar mit dem der Bi=Bi-Doppelbindungen in bekannten Dibismutenen RBi=BiR (R = 2,4,6-tris(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl, d(Bi=Bi) = 2,8206(8) Å).^[142] Aufgrund seiner Stellung im Periodensystem erfahren die Elektronen des Bismuts starke relativistische Effekte, welche sich z. B. in ausgeprägter Spin-Bahn-Kopplung zeigen. Daher bildet sich im Bi₂²⁻-Ion, im Unterschied zum isovalenzelektronischen und nach ZINTL-KLEMM-BUSMANN isostrukturellen O₂-Molekül, ein diamagnetischer Singulett-Zustand aus.^[141] Für die leichteren Homologen wurde auf Basis quantenchemischer Rechnungen der Triplett-Zustand vorhergesagt. Die sich daraus ergebende höhere Reaktivität könnte ein Grund dafür sein, dass sie bisher nicht isoliert werden konnten.^[220]

Von allen Pentelen ist das zyklische, planare Pn₄²⁻-Anion bekannt, welches zuerst für Bismut charakterisiert wurde.^[160,221–223] Für Pn = P und As weisen die Ringe 6π-Aromatizität auf. Eine stärker reduzierte {Bi₄}-Anordnung findet sich im zickzack-förmigen Bi₄⁶⁻-Anion, isoliert als K₄Bi₆ nach Extraktion von KBi mit flüssigem Ammoniak ohne Sequestrierungsmittel. Durch

enge Kationen-Anionen-Kontakte kann die hohe Ladung stabilisiert werden. Mit 26 VE ist es isovalenzelektronisch und isostrukturell zu Butan.^[224] Die äquivalenten Verbindungen niedrigerer Homologe wurden bisher nur aus Festkörperreaktionen gewonnen (M_3P_4 , $M = \text{Eu, Cs, Ba; Ca}_2\text{As}_3$).^[148,150]

Das nächstgrößere, zyklische Pn_5^{q-} -Ion als isolierte Spezies gibt es bislang von Phosphor ($q = 1$),^[225,226] nachgewiesen mittels spektroskopischer Methoden jedoch nicht im Einkristall, sowie von Antimon ($q = 5$),^[227] als nicht-planarer, gefalteter Ring vergleichbar mit As_5^{5-} in der RbBa_2As_5 -Phase.^[152] Von Arsen und Bismut gibt es noch einen sechsgliedrigen Ring in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ beziehungsweise in $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_4\text{Bi}_6]$.^[228,229] Von Antimon ist zusätzlich ein achthgliedriger Ring in $[\text{K}_{17}(\text{Sb}_8)_2(\text{NH}_2)] \cdot 17,5\text{NH}_3$ bekannt. Letzterer weist Analogien zum S_8 -Molekül auf.^[230,231]

Für Polyzyklen der Pentele sind der Nortricyclan-artige Pn_7^{3-} -Käfig und der Pn_{11}^{3-} -Käfig die dominanten Struktur motive. Für die leichten Homologen kann das Pn_7^{3-} -Ion direkt aus der jeweiligen A_3Pn_7 -Phase herausgelöst und danach isoliert oder weiter umgesetzt werden.^[232,233] Dies trifft nicht auf Bismut zu. Das Bi_7^{3-} -Anion konnte erst vor kurzem in Gegenwart eines Chrom-Komplexes aus K_5Bi_4 isoliert werden (vgl. Kapitel 1.7).^[72,160,161,234–238] Innerhalb der Käfige werden drei Arten von Bindungen unterschieden: Bindungen zwischen apikalem und verbrückenden, zweibindigen Atomen (A), solche zwischen verbrückenden und basalen Atomen im Dreiring (B) und solche nur zwischen basalen Atomen (C). Die Vergrößerung des Abstands ($\text{B} < \text{A} < \text{C}$) ist von allen freien Pn_7^{3-} -Homologen bekannt (Abbildung 14).^[72] Wie das Tl_9^{4-} -Ion weist auch Pn_7^{3-} eine schnelle Fluktuation auf, welche intensiv *via* ^{31}P -NMR-Spektroskopie an Lösungen von P_7^{3-} -Anionen und im Festkörper untersucht wurde.^[218]

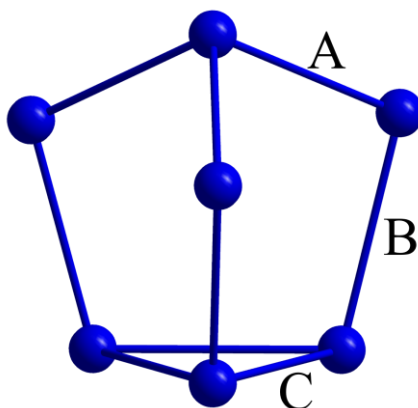


Abbildung 14: Molekulare Struktur des Nortricyclan-artigen Bi_7^{3-} -Anions mit Illustration der verschiedenen Bindungsarten.^[72]

Für die Pn_{11}^{3-} -Anionen wurde nach ihrer Entdeckung in Na_3P_{11} basierend auf ihrer ungewöhnlichen Struktur der Trivialname Ufosan eingeführt.^[158] Diese Anionen sind mittlerweile von allen Pentelen bekannt, wobei die Darstellung von Bi_{11}^{3-} wieder besondere Methoden erforderte (vgl. Kapitel 1.7).^[161,236,238–246] Alle weiteren größeren Käfige können als oxidative Kupplungsprodukte von Pn_7^{3-} - bzw. Pn_{11}^{3-} -Einheiten und kleineren Bausteinen betrachtet werden.^[105]

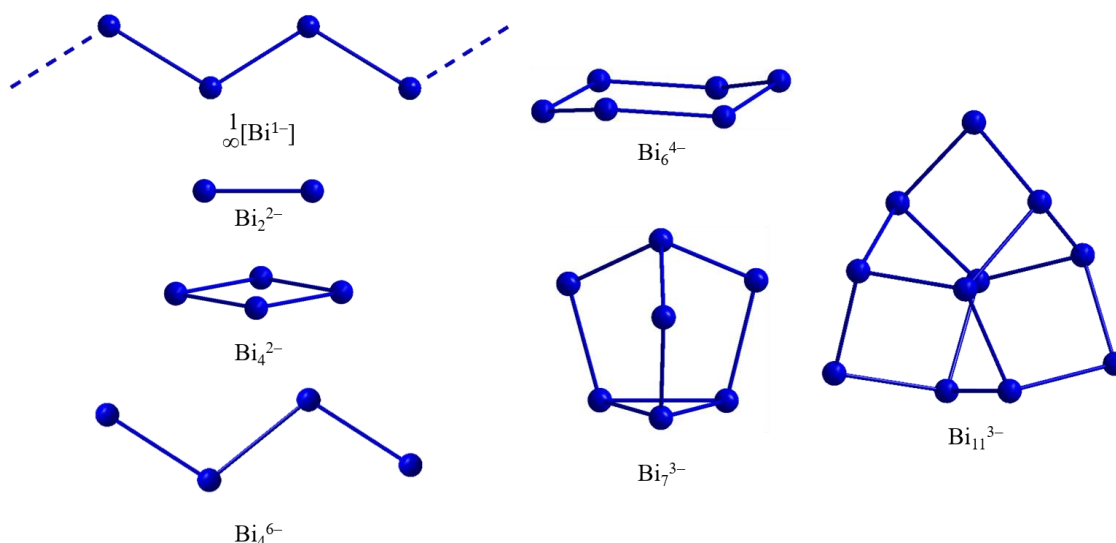


Abbildung 15: Bisher bekannte Strukturen homoatomarer molekularer Polybismutid-Anionen.^[72,141,161,219,221,224,229] Farbschema: Bi (dunkelblau).

1.6.3 Aus Lösung isolierbare heteroatomare Polyanionen von Elementen der Gruppen 13/15 und 14/15

Nach der Einführung von Crypt-222 zur Extraktion und Kristallisation von ZINTL-Anionen wurden neben homoatomaren Polyanionen auch solche aus Atomen mehrerer p-Block-Elemente detektiert und schließlich isoliert. Formal entstehen heteroatomare ZINTL-Anionen aus homoatomaren Anionen durch den Austausch eines oder mehrerer isoelektronischer Atome. Dem *Pseudo*-Element-Konzept folgend bleibt das Strukturmotiv unter entsprechender Verzerrung zumeist erhalten. Tragen die substituierten Atome eine Ladung, um isovalenzelektronisch zu sein, verändert sich die Ladung des gesamten Anions. Diese Änderung kann dessen Eigenschaften wie Löslichkeit, Kristallisation und Isolierung stark beeinflussen.^[69] Mitunter führt der Austausch von Atomen aber auch zur Bildung neuer Struktur motive, wobei dies eindeutig von der Zusammensetzung abhängig ist. Dabei überwiegen heteroatomare Effekte gegenüber der

Valenzelektronenregel.^[77] Handelt es sich um eine deltaedrische Struktur, die eine andere Struktur als die Boranverbindung gleicher Gerüstelektronenzahl aufweist, wird wie im Falle des *iso-arachno*-Anions $(\text{Sn}_5\text{Sb}_3)^{3-}$ von *iso*-Käfig-Typen gesprochen.^[77,247]

Die ersten Hinweise zur Existenz heteroatomarer Anionen lieferten ^{119}Sn -NMR-spektrometrische Untersuchungen an Extraktionslösungen von Na/Sn/Pb- und Na/Sn/Ge-Legierungen in denen, die die Existenz von $(\text{Sn}_{9-x}\text{Pb}_x)^{4-}$ ($x = 0-9$) beziehungsweise $(\text{Sn}_{9-x}\text{Ge}_x)^{4-}$ -Anionen ($x = 0-9$) zeigten.^[248,249]

Mittlerweile ist eine Vielzahl binärer Spezies bekannt und mittels röntgenografischen Methoden strukturell aufgeklärt.^[69] Ein häufig auftretendes Strukturmotiv ist dabei der zu Tt_9^{4-} isovalenzelektronische, aber binäre, neunatomige Käfig. Bekannt sind dabei $(\text{Tr}_4\text{Bi}_5)^{2-}$ -Anionen für $\text{Tr} = \text{In}, \text{Tl}$ und $(\text{Tt}_7\text{Pn}_2)^{2-}$ -Anionen für $\text{Tt/Pn} = \text{Ge/P}, \text{Ge/As}, \text{Ge/Sb}, \text{Sn/Bi}, \text{Pb/Bi}$ (Abbildung 16).^[80,184,186,250,251] Zusätzlich existiert noch ein TlSn_8^{3-} -Anion und das verknüpfte $[(\text{SbGe}_8)-(\text{SbGe}_8)]^{4-}$ -Anion.^[252,253] Der Austausch des vierwertigen Atoms durch eines mit höherer oder niedrigerer Wertigkeit kann auch als n-, beziehungsweise p-Dotierung verstanden werden.^[253]

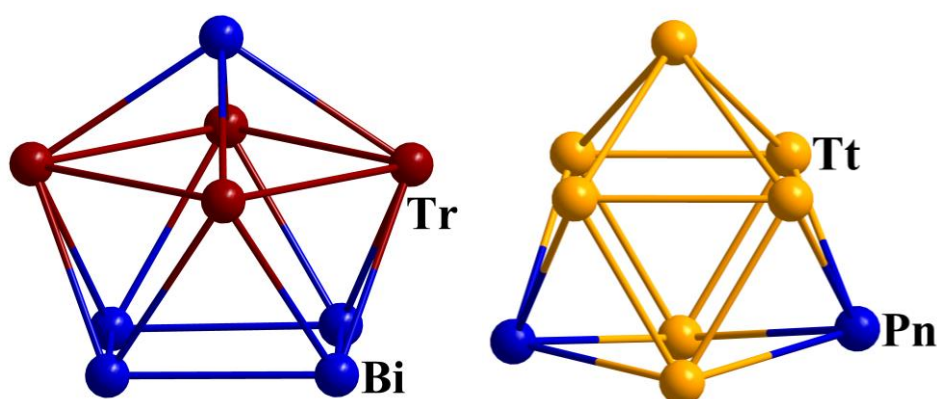


Abbildung 16: Molekulare Strukturen der Anionen $(\text{Tr}_4\text{Bi}_5)^{2-}$ für $\text{Tr} = \text{In}, \text{Tl}$ und $(\text{Tt}_7\text{Pn}_2)^{2-}$ für $\text{Tt/Pn} = \text{Ge/P}, \text{Ge/As}, \text{Ge/Sb}, \text{Sn/Bi}, \text{Pb/Bi}$.^[80,184,186,250,251] Farbschema: Bi/Pn (dunkelblau), Tr (rotbraun), Tt (orange).

Größere Käfige mit $n > 9$ entstehen zumeist durch Oxidationen der ternären Startmaterialien in Lösung, die durch die Zugabe von Übergangsmetall-Komplexen oder Reaktionen mit dem Lösungsmitteln hervorgerufen werden. Auch die Reaktion von binären Phasen, beziehungsweise bereits vorgeformten homoatomaren Tt_9^{4-} -Anionen, mit Halogeniden von p-Block-Elementen oder metallorganischen Verbindungen kann zur Bildung von größeren, heteroatomaren Anionen führen.^[253,254]

Eine weitere, weniger ausgiebig untersuchte Möglichkeit ist die Verwendung von quaternären Startmaterialien zur Bildung ternärer Anionen. Obwohl es keine Legierungen der

Elementkombinationen Ge/Sn, Ge/Bi, Bi/Sn gibt, konnte aus dem quaternären Feststoff „K₄Sn₄Ge₄Bi“ das ternäre [(Sn₆Ge₂Bi)₂]⁴⁻-Käfig-Dimer extrahiert werden.^[255]

Keines dieser größeren, heteroatomaren Polyanionen wurde allerdings bisher als Startmaterial für die Synthese intermetalloider oder heterometallischer Cluster eingesetzt. Anders verhält es sich mit den kleineren *pseudo*-tetraedrischen heteroatomaren Anionen, die isovalenzelektronisch zu Pn₄ (Pn = P, As) und Tt₄⁴⁻ sind. Sie entstehen formal durch partiellen Austausch der Pentel-Atome im Pn₄-Molekül durch formal negativ geladene Tr²⁻- oder Tt⁻-Atome oder der Tetrelid-Atome in Tt₄⁴⁻ durch formal negativ geladene Tr²⁻-Atome. Prinzipiell sind daher Anionen mit einer Zusammensetzung von (TrTt₃)⁵⁻, (Tr₂Tt₂)⁶⁻, (Tr₃Tt)⁷⁻, (TrPn₃)²⁻, (Tr₂Pn₂)⁴⁻, (Tr₃Pn)⁶⁻, (TtPn₃)⁻, (Tt₂Pn₂)²⁻ und (Tt₃Pn)³⁻ möglich, was bei vollständiger Permutation zu 144 möglichen Permutationen führen würde. Literaturbekannt sind davon bisher elf Verbindungen, wobei die Charakterisierung von (GaBi₃)²⁻ aufgrund fehlender Atompositionen in der cif-Datei nicht als charakterisiert gelten kann. (TlSn₃)⁵⁻ liegt als einziger Vertreter der (TrTt₃)⁵⁻-Anionen in einer intermetallischen Phase vor und steht aufgrund seiner Unlöslichkeit, bedingt durch die hohen Ladung, bisher nicht für Folgechemie zur Verfügung.^[80,88,184,186,250,256–262] Alle Anionen mit einer Ladung höher als zwei, sind ebenfalls unbekannt. Ein weiterer Vertreter der *pseudo*-tetraedrischen Anionen ist das (PbBi₃)⁻, welches bisher das einzige dieser Anionen mit nur einer Ladung ist.^[263]

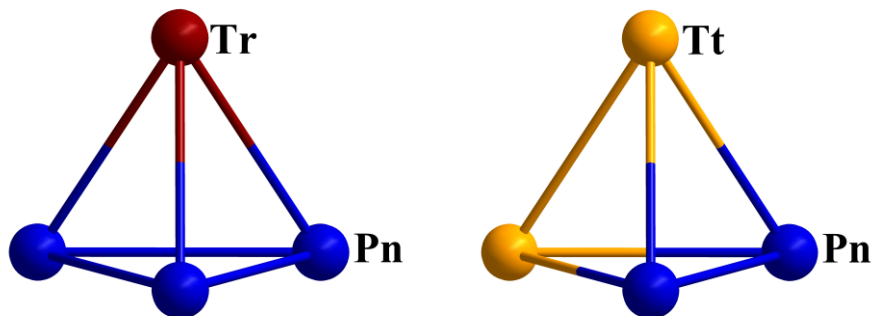


Abbildung 17: Molekulare Strukturen der (TrBi₃)²⁻- (links) und (Tt₂Bi₂)²⁻-Anionen (rechts).^[184,262] Farbschema: Pn (dunkelblau), Tr (rotbraun), Tt (dunkelgelb).

Für die Zusammensetzungen in den (Tt₂Pn₂)²⁻- und (TrPn₃)²⁻-Anionen konnten bisher neun Anionen isoliert und mit röntgenografischen Methoden identifiziert werden (Abbildung 17; Tt/Pn = Ge/As, Ge/Sb, Sn/Sb, Pb/Sb, Sn/Bi, Pb/Bi; Tr/Pn = In/Bi, Tl/Bi).^[80,88,184,186,250,256–262] Weitere Verbindungen wurden durch quantenchemische Berechnungen als vergleichsweise stabil vorhergesagt, jedoch steht ihre Synthese noch aus. Welche Anionen isolierbar sind, hängt laut

quantenchemischen Rechnungen mit der Güte der Orbitalüberlappung zusammen, welche von den jeweiligen Radienverhältnissen der beteiligten Atome abhängt.^[264]

Die Grenze aufgrund stark unterschiedlicher Atomgrößen scheint für Tr/Bi die Kombination Ga/Bi und für Tt/Bi die Kombination Ge/Bi zu sein. Das $(\text{Ge}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anion wird als „Mismatch“-Kombination beschrieben, untermauert von der Tatsache, dass Germanium und Bismut keinerlei Legierungen bilden^[265] und selbst in dem einzigen bisher bekannten binären Anion, $(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})^{4-}$, voneinander separiert vorliegen (Abbildung 18, links).^[77] Ein Anion mit der molekularen Zusammensetzung $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ wurde bisher nur in der Gasphase (in oxidierten Form, $(\text{GaBi}_3)^-$, oder als $(\text{GaBi}_3\text{-en})^{2-}$), aber nicht kristallografisch nachgewiesen.^[184,266] Obwohl mehrere Verbindungen bekannt sind, in denen Ga/Bi heteroatomare Moleküle bildet, neigt diese Elementkombination mit einer ähnlichen, wenn auch nicht so strikten, Tendenz wie Ge/Bi zur Element-Trennung auf molekularer Ebene. Besonders anschaulich zeigt sich dies im zu $(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})^{4-}$ isoelektronischen und isostrukturellen $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ -Anion (Abbildung 18, rechts), in dessen Elektronenspray-Ionisations-Massenspektrum (ESI-Massenspektrum) auch Hinweise auf seine Entstehung gefunden wurden. Der mild-LEWIS-saure f-Block-Metall-Komplex $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ fungiert dabei möglicherweise als Hilfsagens, durch dessen Koordination an kleinere Bi_n^{q-} -Fragmente (gefunden: $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}\text{Bi}_2]^-$) die oxidative Kupplung zu größeren Clustern erleichtert wird.^[18,266] Alle isolierten ZINTL-Anionen, die Gallium-Atome enthalten, wurden bisher durch eine direkte Umsetzung des „ $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ “-Feststoffes mit Crypt-222 und einem Metall-Komplex dargestellt.^[266,267]

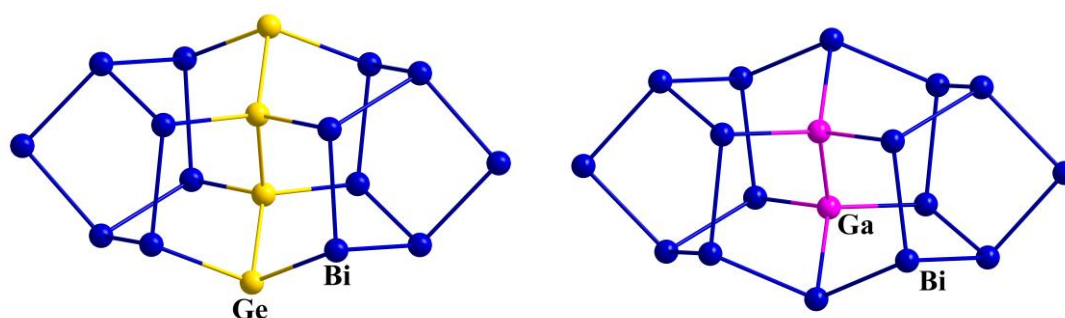


Abbildung 18: Molekulare Strukturen des $(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})^{4-}$ - (links) und $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ -Anions (rechts).^[187,266] Farbschema: Bi (dunkelblau), Ga (pink), Ge (gelb).

Da die Ladung der *pseudo*-Tetraeder im Vergleich zu den isovalenzelektronischen Tt_4^{4-} -Anionen um zwei reduziert ist, sind die Salze dieser binären Anionen in polaren organischen

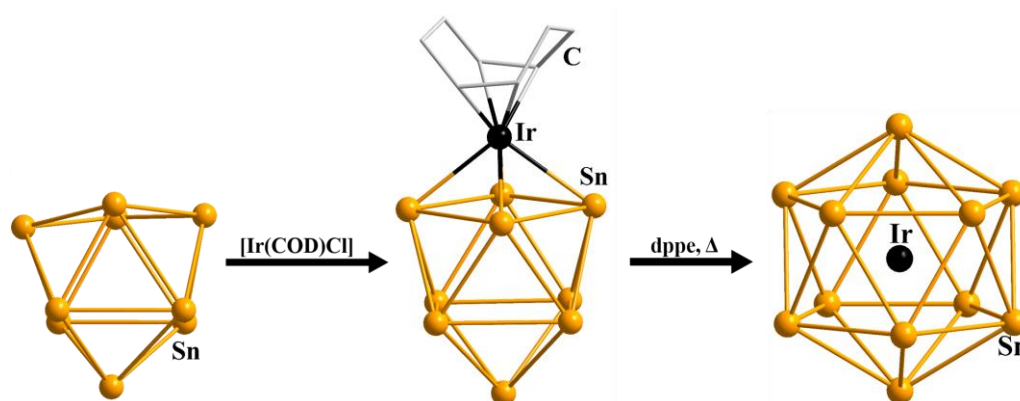
Lösungsmitteln (z.B. Aminen wie en) gut löslich. Somit sind sie prädestinierte, wohl definierte Startmaterialien für die Umsetzung mit d-/f-Block-Metall-Verbindungen und damit für die Synthese neuartiger intermetalloider und heterometallischer Cluster. Zumeist entstehen dabei durch Fragmentierung und Umlagerung völlig veränderte Strukturen, aber in manchen Fällen bleibt das Ursprungs-(*Pseudo*-)Tetraeder oder das Produkt einer Austausch-Reaktion in Lösung, $(\text{Tt}_3\text{Pn})^-$, im resultierenden Cluster erhalten.^[186,268,269]

1.6.4 Intermetalloide Cluster der d-Block-Metalle

Bereits in den 80er Jahren wurden die ersten intermetalloiden Cluster mit endohedralen p-Block-Atomen, eingeschlossen in einer Cluster-Hülle aus d-Block-Metallatomen, synthetisiert.^[270] Intermetalloide Cluster in der ZINTL-Chemie sind genau invers aufgebaut: Hier sind d-Block-Metallatome (M) von p-Block-Cluster-Hüllen umgeben. Bis Ende der 90er Jahre waren intermetalloide Strukturen nur in Festkörpern bekannt.^[271,272] Der erste molekulare intermetalloide Cluster $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ konnte erst 2004 als $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Salz isoliert werden.^[273] Aufgrund ihrer Zusammensetzung aus verschiedenen Metallen können ligandenfreie Vertreter als Modellsysteme für molekulare Legierungen oder Dotierungen betrachtet und untersucht werden.^[193]

Mittlerweile wurde eine Vielzahl solcher Übergangsmetall-zentrierter p-Block-(Halb-)Metall-Cluster publiziert und in der Literatur zusammengefasst.^[86,103] Eine Vorstellung f-Block-zentrierter Cluster wird in Kapitel 1.6.6 gegeben.

Die meisten binären Vertreter wurden bislang aus homoatomaren ZINTL-Anionen durch Umsetzung mit elektronenreichen Übergangsmetall-Komplexen synthetisiert, die ihre organischen Liganden vollständig abstreifen. Der Mechanismus des Atom-Einschlusses ist bisher nicht genau verstanden, aber vieles deutet darauf hin, dass eine Abfolge komplizierter Redox-Prozesse, verbunden mit Bindungsbrüchen und -neubildungen, zum Aufbau nötig ist. Dabei gibt es Hinweise auf einen schrittweise erfolgenden Mechanismus, z. B. mit $[(\text{L})\text{M}(\eta^4\text{-Tt}_9)]^{q-}$ (L = Cyclooctadien, COD, M = Ir) und $[(\eta^1\text{-Tt}_9)\text{M}(\eta^4\text{-Tt}_9)]^{q-}$ als Zwischenstufen, bevor das M-Atom vollständig von den p-Block-Metallatomen umschlossen wird (Schema 1).^[274,275]



Schema 1: Reaktionsweg zur Darstellung des endohedralen $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ -Clusters aus dem Sn_9^{4-} -Anion über einen formalen Ligandenaustausch zum $[\text{Sn}_9\text{Ir}(\text{COD})]^{3-}$ -Cluster und anschließenden endohedralen Einschluss.^[275] Farbschema: Sn (dunkelgelb), Ir (schwarz), C (grau).

Aufgrund der schnellen Abfolge dieser Schritte ist es quasi unmöglich, diese spektroskopisch oder spektrometrisch zu verfolgen. Bei tiefen Temperaturen können manchmal aber mögliche Zwischenprodukte abgefangen und kristallisiert werden.^[110]

Sofern die Elektronen der endohedralen Atome nicht zu den Gerüstelektronen beitragen, wie es etwa bei d^{10} -Metallatomen/-ionen oder nach Einschluss Valenzelektronen-freier Ionen der Fall ist, können viele intermetalloide Cluster mit denselben Regeln wie elektronenpräzise beziehungsweise -defizitäre homo- und heteroatomare leere Käfige beschrieben werden. Für die Beschreibung komplexerer Anionen, zumeist größere Systeme, oft zusätzlich bestehend aus mehreren Atomsorten, scheitern diese einfachen Konzepte, und nur eine detaillierte, quantenchemische Untersuchung gibt Aufschluss über die Bindungseigenschaften. Zur Stabilisierung der Cluster stellt das endohedrale Atom leere s- und p-Orbitale zur Verfügung, die zum Teil mit geeigneten Käfig-Orbitalen wechselwirken können.^[273,276] Zusätzlich spielen häufig elektrostatische Wechselwirkungen eine Rolle.

Wie bei homoatomaren ZINTL-Anionen bilden Elemente der Gruppe 14 in binären intermetalloiden Clustern mit endohedralen d-Block-Atomen deltaedrische Käfige aus. Die kleinsten möglichen Cluster sind dabei die Spezies $[\text{M}@\text{Tt}_9]^q$ ($q = 3-5$), wobei die Ladung des endohedralen Atoms bestimmt, ob es sich um einen dia- oder paramagnetischen Cluster handelt (Abbildung 19, links). Die Struktur des neunatomigen Käfigs ist dabei genauso fluktuierend wie die des leeren Käfigs und kann leicht durch eine Ein-Elektronen-Reduktion initiiert werden.^[277-279] Anders als in leeren Käfigen sind infolge des endohedralen Metall-Atom Einschlusses allerdings auch $[\text{M}@\text{Tt}_n]^q$ -Cluster mit $n > 10$ stabil. In seltenen Fällen entstehen bei Umsetzungen noch größere Käfige mit $n > 12$, die durch den Einbau mehrerer endohedraler Atome stabilisiert werden (Abbildung 19, Mitte, rechts).^[86]

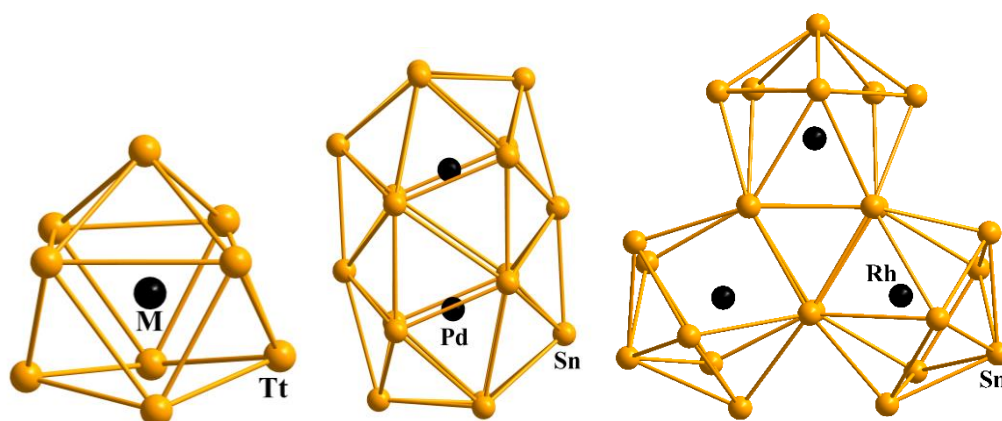


Abbildung 19: Strukturen intermetalloider Cluster mit einer -Hülle aus Tetrel-Atomen.^[280–282] Farbschema: Tt (dunkelgelb), M (schwarz).

Pentele neigen aufgrund ihrer Präferenz für elektronenpräzise Cluster mit lokalisierten, kovalenten Bindungen weniger zur Ausbildung deltaedrischer Cluster, wenn sie mit Übergangsmetall-Komplexen umgesetzt werden. Die meisten der bekannten multimetallischen Pentelid-Cluster wurden mit elektronenreichen d-Block-Metall-Komplexen dargestellt, wobei die Struktur des Präkursor-Anions oder der Phase nie erhalten blieb.^[188,283–285]

Ein Beispiel für die Umorganisation des Pn_7^{3-} -Präkursors ist der mehrschalige $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$ -Cluster, welcher nach Kationenaustausch mit $[\text{Bu}_4\text{P}]^+$ -Gegenionen kristallisiert.^[285] Der dazu isovalenzelektronische, Tetrel-basierte $[\text{Sn}@\text{Cu}_{12}@\text{Sn}_{20}]^{12-}$ -Cluster existiert aufgrund seiner hohen Ladung nur in fester Phase und kann nicht herausgelöst werden.^[286] Pentelid-Cluster sind aber aufgrund ihrer elektronenreichen Clusterhülle auch in der Lage, hochgeladene, endohedrale Atome zu stabilisieren, wie es bei dem formal fünffach geladenen Niob-Atom im $[\text{Nb}@\text{As}_8]^{3-}$ -Anion der Fall ist (Abbildung 20, links).^[87]

Bismut nimmt hierbei eine Sonderstellung ein. Aufgrund seines in Gruppe 15 ausgeprägtesten metallischen Charakters neigt es am ehesten zur Ausbildung von Clustern mit Mehrzentrenbindungen. So wird das endohedrale Zink-Atom in *clos*o- $[\text{Zn}@\text{Zn}_8\text{Bi}_4@\text{Bi}_7]^{5-}$ von einem verzerrten Zn_8Bi_4 -Ikosader umschlossen, der von sieben weiteren Bismut-Atomen überkappt ist (Abbildung 20, rechts).^[283] Für manche Cluster lässt sich der Aufbau durch den oxidativen Zusammenschluss kleiner, in Lösung nachweisbarer Spezies wie Bi_2^{2-} oder Bi_4^{2-} verstehen.

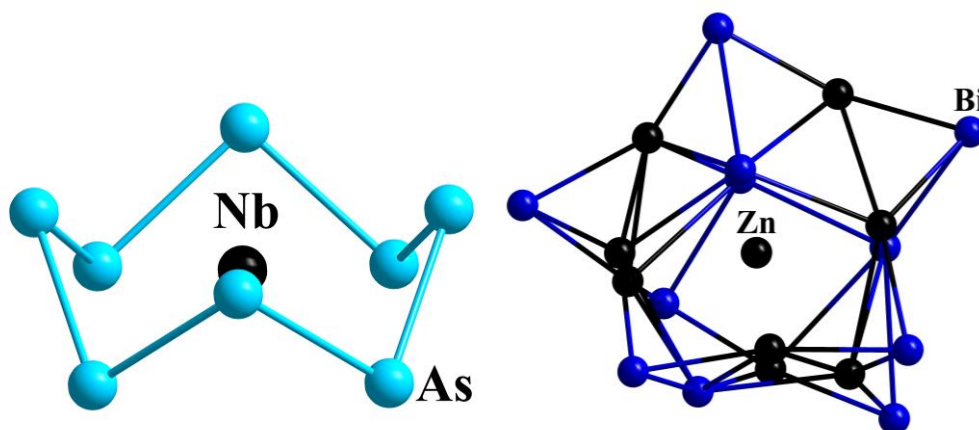
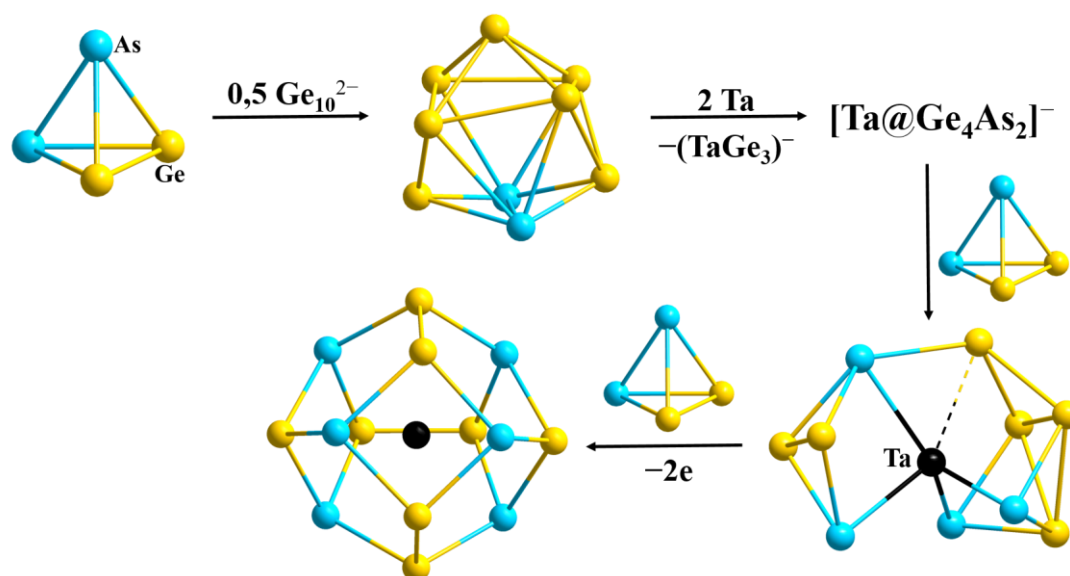


Abbildung 20: Molekulare Strukturen der endohedralen Pentel-basierten $[\text{Nb}@\text{As}_8]^{3-}$ - und $[\text{Zn}@\text{Zn}_8\text{Bi}_4@\text{Bi}_7]^{5-}$ -Anionen.^[87,283] Farbschema: As (hellblau), Bi (dunkelblau), M (schwarz).

Zur Synthese ternärer Cluster bieten sich die Salze der *pseudo*-tetraedrischen binären ZINTL-Anionen an, da ihre Verbindungen rein isoliert werden können und diese eine hohe Löslichkeit im Vergleich zum zumeist mehrphasigen intermetallischen Ausgangsfeststoff aufweisen. Die Anzahl an multimetallischen ternären Clustern ist sehr begrenzt, wobei eher intermetalloide als heterometallische Cluster beschrieben wurden. Aufgrund der geänderten elektronischen Situation unterscheiden sie sich häufig strukturell von den binären Clustern. Vermutlich sind auch für ihre Bildung mehrere Cluster-Fragmente in Lösung nötig, die selten identifiziert werden können. Die vielen Stellschrauben im Prozess der Cluster-Bildung, wie eine sehr flexible Koordinationszahl am d-Block-Metallatom oder die mögliche Koexistenz verschiedener Konformere, erschwert Untersuchungen dazu enorm. Dies spiegelt sich in der gebrenzten Literatur zum Prozess der Cluster-Bildung wieder.^[88,110,287]

Die ersten ternären intermetalloiden Verbindungen mit endohedralem d-Block-Metallatom auf Basis der Tt/Pn-Elementkombination beinhalten Tantal- oder Niob-Atome, die durch Angriff der Reaktions-Ampullen in die Festphasen gelangten und dann bei der Extraktion in Cluster eingebaut wurden. Neben den „finalen“ Cluster-Anionen konnten auch kleinere Fragmente einkristallin erhalten oder mittels ESI-MS identifiziert werden, woraus ein Vorschlag für den Bildungsmechanismus abgeleitet wurde, der durch quantenchemische Rechnungen unterstützt werden konnte (Schema 2).^[88,89] Mittlerweile sind weitere intermetalloide Cluster dieser Kombination von Elementgruppen bekannt.^[288,289]



Schema 2: Postulierter Reaktionsmechanismus der schrittweisen Bildung des intermetalloiden $[\text{Ta}@\text{Ge}_8\text{As}_6]^{3-}$ -Clusters unter Berücksichtigung der (in ihren Verbindungen) einkristallin erhaltenen Salze von $(\text{Ge}_2\text{As}_2)^{2-}$ -, $(\text{Ge}_7\text{As}_2)^{2-}$ - und $[\text{Ta}@\text{Ge}_6\text{As}_4]^{3-}$ -Spezies, der massenspektrometrisch detektierten Ge_{10}^{2-} -Spezies und der berechneten $(\text{TaGe}_3)^-$ - und $[\text{Ta}@\text{Ge}_4\text{As}_2]^{2-}$ -Anionen.^[88] Farbschema: Ge (gelb), As (hellblau), Ta (schwarz).

Ternäre intermetalloide Cluster auf Basis von $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen mit endohedralen d-Block-Metallatomen sind bisher unbekannt. Ein Grund dafür ist die Neigung der Präkursoren zur Abspaltung der Triel-Atome. Die Tendenz zur Einbindung der Triel-Atome in das Produkt nimmt mit fallender Ordnungszahl vom Triel ab ($\text{TI} > \text{In} > \text{Ga}$). Dadurch resultieren Umsetzungen der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salze oft in reinen Polybismutid-Clusterhüllen. Erklärt werden kann dieses Phänomen zum einen durch schwächere Tr-Bi -Bindungen mit steigender Atomradiendifferenz, zum anderen gibt die Elektronenaffinität (EA) Aufschluss. In den *pseudo*-Tetraedern wird die negative Ladung formal den Triel-/(Tetrel-)Atomen zugeschrieben, obwohl quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Ladungen über den ganzen Cluster verteilt sind.^[264] Dabei ist die 1.EA des Bismuts ($1.\text{EA} = -1.14 \text{ eV}$) viel höher als die der Triel-Elemente ($1.\text{EA}(\text{Ga}) = -0.3 \text{ eV}$, $1.\text{EA}(\text{In}) = -0.3 \text{ eV}$, $1.\text{EA}(\text{Tl}) = -0.31 \text{ eV}$), daher entstehen oft Produkt-Cluster unter Zersetzung der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen in elementare Triele und negative Bi_n^{q-} -Fragmente.^[2] Bei den $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen sind die Zahlenwerte für die 1.EA der Elemente dem für Bismut (etwas) ähnlicher ($1.\text{EA}(\text{Sn}) = -1.25 \text{ eV}$, $1.\text{EA}(\text{Pb}) = -0.36 \text{ eV}$),^[2] daher entstehen oft Cluster, in denen beide Atomsorten nebeneinander vorliegen und die negative Ladung tragen. Die Anomalie des Bleis (1.EA eher im Bereich der Triele) kann mit der Spin-Bahn-Kopplung erklärt werden und Blei-Atome in $(\text{Pb}_n\text{Bi}_m)^{q-}$ -basierten Clustern werden von den ähnlichen großen Atomradien stabilisiert. Selbiges gilt eingeschränkt für Thallium.^[2,250]

1.6.5 Heterometallische Cluster der d-Block-Metalle

Um Atome in Clustern einschließen zu können, müssen diese zuerst einmal an die Präkursor-Einheiten koordinieren. Wenn die Reaktion an dieser Stelle stoppt, entstehen heterometallische, binäre oder ternäre Cluster mit (gegebenenfalls Liganden-tragenden) d-Block-Metallen an der Oberfläche der Cluster-Hüllen. Oft ist die Abgrenzung zwischen der Ausbildung neuer Cluster-Gerüste und klassischen Koordinationsverbindungen schwierig, da die Übergangsmetallatome zwar als zusätzliche Ecke der Clusters dienen können, ihre Koordinationssphäre aber umgekehrt auch durch die Koordination an den ZINTL-Cluster abgesättigt wird. Für ihre Darstellung wird auch hier zumeist ein vorgeformter homo- oder heteroatomarer Cluster mit einem d-Block-Metall-Komplex umgesetzt. Bisher ist nur wenige Beispiele bekannt, bei dem das d-Block-Atom nicht in Form eines Reaktanden zugegeben wurde, sondern bereits in der eingesetzten Phase vorlag.^[290,291]

Im Falle der Tetrelid-Atome finden sich zumeist Tt_4^{4-} - und Tt_9^{4-} -Anionen als Liganden für Übergangsmetall-Komplexe.^[69,103] Aufgrund ihrer guten Zugänglichkeit sind in der Literatur eine Fülle an Tt_9^{4-} -Koordinations-Komplexen in verschiedensten Koordinationsmodi (η^2 , η^3 , η^4 , η^5) zu finden (Abbildung 21).^[103,292,293] Seltener entstehen größere Cluster unter Umlagerung und Ausbildung neuer Tt–Tt-Bindungen.^[86,294]

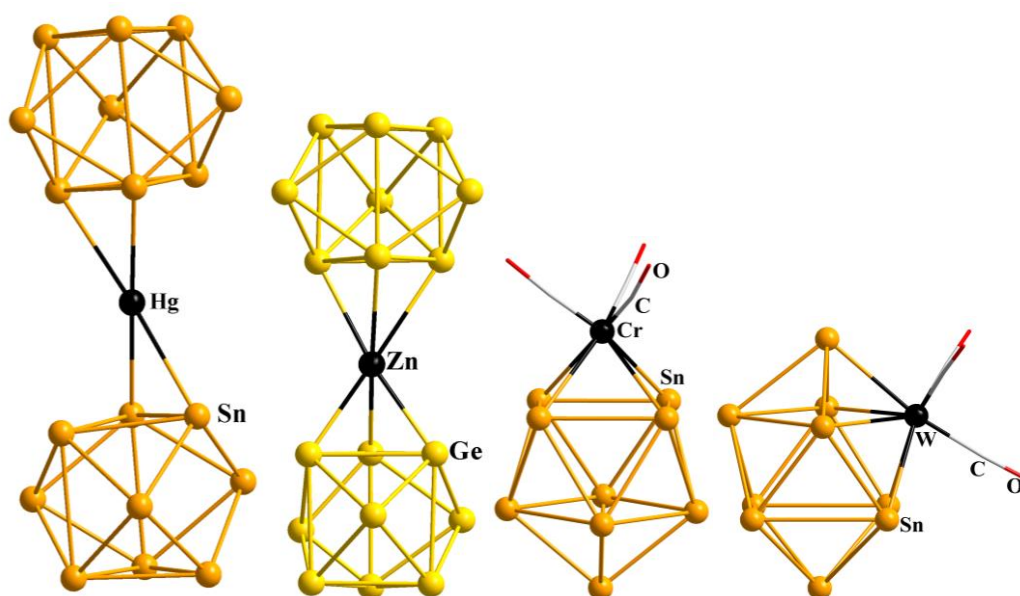


Abbildung 21: Molekulare Strukturen verschiedener Komplexe, in denen Tt₉-Anionen η^2 -, η^3 -, η^4 - oder η^5 -artig an d-Block-Metall-Komplexfragmente koordinieren.^[292,293,295,296] Farbschema: Sn (dunkelgelb), Ge (gelb), M (schwarz), O (rot), C (grau).

Die Tendenz der Pentele, elektronenpräzise Cluster auszubilden, findet sich auch bei den heterometallischen Clustern beziehungsweise Koordinations-Verbindungen, wobei ihre Struktur motive vielfältiger sind als bei den Tetrelen.^[297] Erwartungsgemäß gibt es Koordinationsverbindungen auf Basis der bekannten, für leichte Pentele sehr stabilen Pn_7^{3-} -Anionen mit verschiedenen Koordinationsmodi (η^1 , η^2 , η^4) zum Teil unter Umorganisation von Bindungen (Abbildung 22).^[104,298,299]

Im Vergleich zu Phosphor und Arsen tritt für schwerere Pentele jedoch häufig ein kompletter Umbau der Anionen unter Ausbildung großer, komplexer Cluster-Gerüste auf. Erklärt wird dies durch Abnahme der Pn–Pn-Bindungsenergien mit steigender Ordnungszahl innerhalb der Gruppe, was eine Umlagerung erleichtert.^[104] Während für die leichteren Pn_7^{3-} -Cluster etliche Beispielen bekannt sind, sind für Bismut nur die $[(\text{Bi}_7)\text{M}(\text{Bi}_7)]^{4-}$ -Cluster beschrieben (M = Zn, Cd; Abbildung 22) wurden.^[300,301] Dies lässt sich die schwierige Verfügbarkeit an geeigneten Präkusoren zurückführen. Daher wurden zumeist K_4Bi_5 -Phase oder binäre Anionen als Startverbindung verwendet, welche unter Zersetzung und Umlagerung kleine Bi_2^{4-} -, Bi_3^{4-} - und Bi_4^{4-} -Fragmente freisetzen. Diese Anionen sind bewährte Bausteine für die Bildung von Polybismutid-Anionen.^[188,302–304] Die Koexistenz verschiedener, kleiner Cluster-Spezies erweitert das Produktspektrum signifikant, reduziert allerdings auch die Ausbeute pro Produkt erheblich und macht die Untersuchung von Reaktionswegen höchst kompliziert.

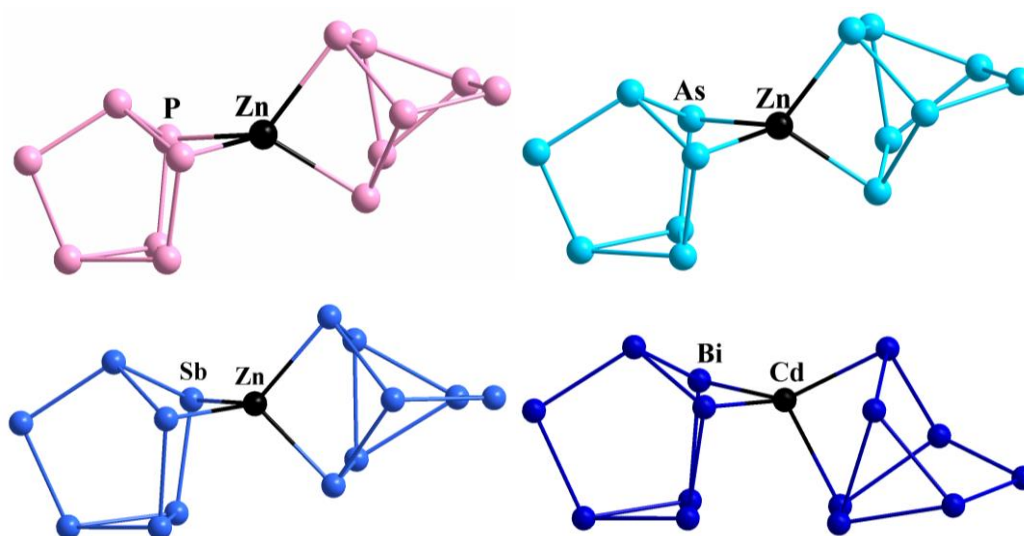


Abbildung 22: Molekulare Strukturen von heterometallischen Pn₇-basierten Cluster-Anionen.^[300,303,305,306]
 Farbschema: P (rosa), As (hellblau), Sb (blau), Bi (dunkelblau), M (schwarz).

Eine kontrolliertere Synthese von Bismut-basierten Clustern ist durch die Verwendung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ möglich. In einer „bottom-up“-Synthese konnten verschiedene (verzerrt) trigonal prismatische $[\text{Bi}_6\{\text{ML}\}_3]^-$ -Cluster ($\text{M/L} = \text{Ir/COD}, \text{Ru/C}_5\text{H}_5$) in hoher Reinheit und Ausbeute isoliert werden. Auf deren besondere Aromatizität wird in Kapitel 1.7 eingegangen.^[191] Wie intermetalloide Cluster entstehen auch ternäre heterometallische Cluster zumeist in Umsetzungen binärer ZINTL-Anionen mit Übergangsmetall-Komplexen. Das erste ternäre Produkt, $[\text{Sn}_2\text{Sb}_5(\text{ZnPh})_3]^{3-}$, wurde durch Extraktion von „ K_8SnSb_4 “ in en/Crypt-222 und Umsetzung mit $[\text{ZnPh}_2]$ synthetisiert.^[258] Seit dieser erfolgreichen Synthese wurden einige ternäre Cluster auf Basis der bekannten *pseudo*-tetraedrischen Anionen der Elementkombination Gruppe 14/15 gewonnen.^[69,86,103] Wie in Kapitel 1.6.4 erklärt ist der Forschungsstand bezüglich heterometallischer Cluster mit Elementen der Gruppen 13 und 15 vergleichsweise gering. Ein bewährtes Startmaterial für heterometallische Bismutid-Cluster ist das $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Salz, mit dessen Hilfe bereits erfolgreich Salze mit ternären $[(\text{Bi}_6)\text{Zn}_3(\text{TlBi}_5)]^{4-}$ - und $[\text{Tl}_2\text{Bi}_6(\text{Ru}\{\text{COD}\})]^{2-}$ -Clustern isoliert werden konnten (Abbildung 23).^[80,300] In letzterem kann das Ruthenium-Atom sowohl als Cluster-Ecke, als auch als Zentralatom mit koordinierenden Cluster betrachtet werden. Wird das 12-Elektronen-Fragment $\{(\text{COD})\text{Ru}\}$ als Cluster-Ecke betrachtet, kann dieser als *nido*-Cluster vom Typ $[(\text{L}_n\text{M})\text{E}^{13}_2\text{E}^{15}_6]^{2-}$ mit 50 VE und 22 GE interpretiert werden. Somit ist dieser ein seltenes Beispiel für deltaedrische Cluster unter Beteiligung von Pentel-Atomen.^[80] Gleiches gilt für binäre Cluster mit 12-Elektronen-d-Block-Carbonylfragmenten neben Bismut-Atomen auf der Clusteroberfläche. Da 12-Elektronen-d-Blockmetall-Komplexfragmente keine GE

beisteuern, resultiert eher ein Elektronenmangel und es kommt zur Bildung deltaedrischer Strukturen.^[188,302,307,308]

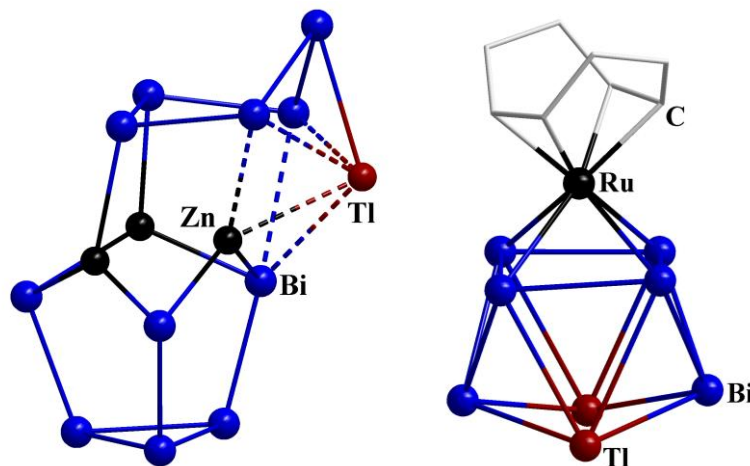


Abbildung 23: Molekulare Strukturen der bisher bekannten Tl/Bi-basierten, ternären, heterometallischen ZINTL-Anionen $[(\text{Bi}_6)\text{Zn}_3(\text{TlBi}_5)]^{4-}$ (links) und $[\text{Tl}_2\text{Bi}_6\{\text{Ru}(\text{COD})\}]^{2-}$ (rechts).^[80,300] Farbschema: Tl (rotbraun), Bi (dunkelblau), M (schwarz), C (grau).

1.6.6 Intermetalloide und heterometallische Cluster der f-Block-Metalle

Lange waren Lanthanoide in der ZINTL-Chemie nur als Bestandteil intermetallischer Phasen bekannt.^[309] Allerdings konnte bereits an Beispielen gezeigt werden, dass die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der endohedralen Fullerene $[\text{Ln}@\text{C}_n]$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}$, $n = 72, 78, 80$) durch die Änderung des Lanthanoid-Ions und dessen Oxidationszahl variierbar sind.^[310] Eine Zusammenfassung binärer Pn/Ln- und Pn/An-basierter Verbindungen wird in dem Übersichtsartikel in Ref.^[311] gegeben, welcher sehr deutlich die Unterrepräsentation schwerer Pn/Ln-Verbindungen illustriert. Die Reaktion der $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Salze ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$) bewirkt die Ausbildung von Verbindungen mit zwei Arten intermetalloider, nicht-deltaedrischer, ternärer Cluster. Beide Cluster-Strukturen neigen zur Kokristallisation auf den gleichen Positionen im Kristallgitter und besitzen 13 oder 14 Ecken in der Clusterhülle (Abbildung 24), allerdings mit variierenden Tt/Bi-Verhältnissen.^[312-314] Für Europium, welches bedingt durch seine Stellung im Periodensystem gerne im zweiwertigen Zustand vorliegt, konnte gezeigt werden, dass die reduzierenden Bedingungen der Synthese zur Reduktion des, über $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in die Reaktion eingebrachten, dreiwertigen

Europium-Kations führt. Aufgrund des nun deutlich größeren Atomradius^[2] des Eu^{2+} -Kations wird in dieser Umsetzung ausschließlich der 14-atomige Käfig gebildet.^[312]

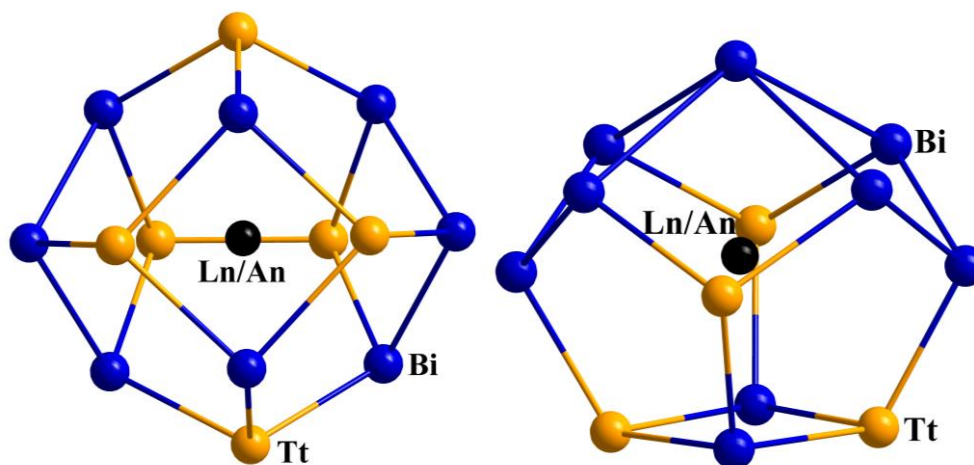


Abbildung 24: Molekulare Strukturen der isostrukturellen Cluster-Anionen $[\text{Eu}^{\text{II}}@ \text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$, $[\text{Ln}^{\text{III}}@ \text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), $[\text{Ln}^{\text{III}}@ \text{Pb}_{14-x}\text{Bi}_x]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Tb}$; $x/q = 7/4, 8/3$), $[\text{U}^{\text{IV}}@ \text{Pb}_7\text{Bi}_7]^{3-}$ (links) mit 14 Atomen in der Clusterhülle und der Cluster-Anionen $[\text{Ln}^{\text{III}}@ \text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), $[\text{Ln}^{\text{III}}@ \text{Pb}_{13-x}\text{Bi}_x]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Tb}$; $x/q = 9/4, 10/3$), $[\text{U}^{\text{IV}}@ \text{Pb}_4\text{Bi}_9]^{3-}$ mit 13 Atomen in der Clusterhülle (rechts).^[312-315] Farbschema: Tt (dunkelgelb), Bi (dunkelblau), M (schwarz).

Während die Ladungszuordnung im stärker reduzierten 13-atomigen Käfig nur mittels quantenchemischer Rechnung gelingt, können die elektronenpräzisen Cluster mit 14-Käfigatomen auf Basis der ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Regeln mit Tt^- -Ionen als *pseudo*-Pentel beschrieben werden. Er würde dem bisher unbekannten organischen $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ -Nonahedran entsprechen.^[316] Die Koexistenz beider Cluster-Typen in Lösung konnte mittels ^{139}La -NMR- und Massenspektren gezeigt werden, wobei das Verhältnis beider Spezies vom Ionenradius des entsprechenden Lanthanoid-Ions abhängig ist.^[313]

Die Verwendung des leichteren homologen Anions $(\text{Sn}_2\text{Sb}_2)^{2-}$ für die Reaktion führte zur Ausbildung ausschließlich 14-atomiger Clusterhüllen, $[\text{Ln}@ \text{Sn}_7\text{Sb}_7]^{4-}$ Cluster ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$),^[257] ähnliche Größenrelationen fanden sich auch bei $[\text{Nb}@ \text{Ge}_8\text{As}_6]^{3-}$.^[88]

Je höher die formale negative Ladung am p-Block-Atom ist, desto höher ist dessen Basizität. Das wird im Falle der formal zweifach negativ geladenen Triel-Atome in Lanthanoid-basierten intermetalloiden Clustern deutlich, die aus $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salzen ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}$) entstehen. Die stark LEWIS-basischen „ Ga^{2-} “-Ionen aktivieren die N–H-Bindungen organischer Amine wie en, und es entstehen $[\text{Sm}@ \text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ - und $[\text{Sm}@ \text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ -Cluster mit protonierten Triel-Atomen auf der Oberfläche (Abbildung 25, oben links).^[317] Weiterhin wurden $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ -Dimere und dessen

Dehydratationsprodukt in den Reaktionslösungen gefunden, was für eine Kombination aus C–H-Aktivierung und C–C-Bindungsknüpfung spricht, was von den Clustern oder anderen Bestandteilen des Reaktionsgemischs katalysiert wird.^[317]

Der isovalenzelektronische, simultane Ersatz von je zwei Tl^- -Ionen gegen ein Tr^{2-} - und Bi^0 -Atom verhindert die Ausbildung der 14-atomigen Käfige mit ungerader Anzahl an Tl-Atomen und damit die Kokristallisation von Clustern mit 13- und 14-Atom-Käfigen im Kristall. In Umsetzungen mit dem $(\text{InBi}_3)^{2-}$ -Salz wird der Ladungsüberschuss an den Tr^{2-} -Ionen durch einen formalen e^- -Transfer auf ein Bi^+ -Kation kompensiert, wodurch μ -Bi-Brücken zwischen den 13-Atomkäfigen in $\{[(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})(\mu\text{-Bi})_2(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})]\}^{6-}$ entstehen (Abbildung 25, unten).^[318]

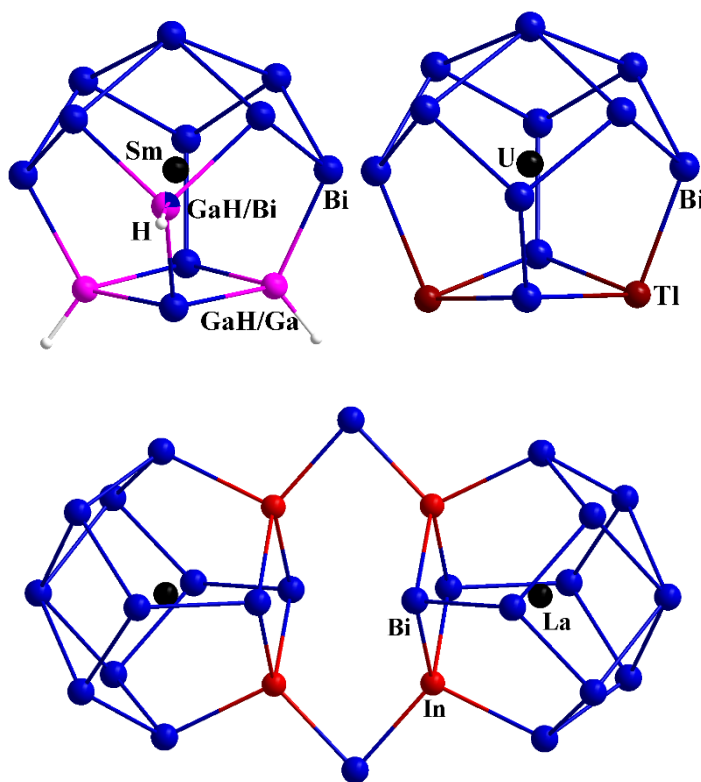


Abbildung 25: Molekulare Strukturen der ternären Tr/Bi-basierten intermetalloiden Anionen auf Basis von Clustern mit 13-atomigen Hüllen, $[\text{Sm}^{\text{III}}@\text{Ga}_{3-x}\text{H}_{3-2x}\text{Bi}_{10+x}]^{3-}$ ($x = 0, 1$), $[\text{U}^{\text{IV}}@\text{Tl}_2\text{Bi}_{11}]^{3-}$ und $\{[\text{La}^{\text{III}}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}^{\text{III}}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$.^[315,317,318] Farbschema: Ga (rosa), In (rot), Tl (rotbraun), Bi (dunkelblau), M (schwarz), H (weiß).

Nach Reaktionen mit Lanthanoid-Komplexen bestand die logische Fortführung dieser Chemie in der Verwendung analoger Aktinoid-Komplexe, und auch hier führten Reaktionen der Salze von $(\text{Tt}_2\text{Pn}_2)^{2-}$ ($\text{Tt/Pn} = \text{Sn/Sb}, \text{Pb/Bi}$) und $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ mit $[\text{U}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ zur Bildung von Verbindungen mit intermetalloiden Clustern mit 13- oder 14-atomiger Clusterhülle (Abbildung 24; Abbildung 25, oben rechts). Durch magnetische Messungen und quantenchemische Rechnungen wurde der vierwertige Zustand des endohedralen Aktinoid-Atoms postuliert. Diese unter reduzierenden Reaktionsbedingungen ungewöhnliche Oxidation konnte durch die Reproduktion der Cluster unter Verwendung des bereits vierwertigen Präkursors $[\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{Cl}]$ bestätigt werden.^[257,315]

Die Reaktion des $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ -Salzes mit $[\text{U}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ als Templat hingegen führte zu einem binären, ringförmigen $[\text{U}^{\text{V}}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ -Cluster (Abbildung 26, unten), welcher sich infolge der Beteiligung von 6d- und 5f-Atomorbitalen (AO) des Uran-Atoms an kovalenten Wechselwirkungen mit der Bi_{12} -Hülle strukturell signifikant von den verwandten $[\text{Ln}^{\text{III}}@(\text{Sb}_4)_3]^{3-}$ -Clustern ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$) unterscheidet.^[315,319] In dieser Verbindung liegt Uran oxidiert als U^{5+} vor, wodurch zur Ladungsneutralität eine Bi_{12}^{8-} -Hülle nötig ist. Die kovalenten U–Bi-Wechselwirkungen sorgen für eine stärkere Faltung der Bi_4 -Einheiten im Vergleich zu den Sb_4 -Einheiten in $[\text{Ln}^{\text{III}}@(\text{Sb}_4)_3]^{3-}$, dessen Wechselwirkungen im wesentlichen ionisch sind. Bindungen mit f-Orbital-Anteil sind Gegenstand aktueller Forschung und werden unter anderem mittels hochaufgelöster Röntgen- und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (EPR) untersucht.

ZINTL-Phasen sind das stärkere Reduktionsmittel im Vergleich zu ZINTL-Anionen in ihren Salzen. Darauf aufbauend konnte unter Verwendung von „ $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ “ der isostrukturelle aber reduzierte $[\text{Th}^{\text{IV}}@(\text{Bi}_4)_3]^{4-}$ -Cluster dargestellt werden (Abbildung 26, unten). Da das Th^{4+} - im Gegensatz zum U^{5+} -Kation kein ungepaartes f-Elektron aufweist und daher geschlossenschalig ist, konnte für den Cluster und auch für den leeren Bi_{12}^{8-} -Ring durch quantenchemische Studien ein signifikanter diatropischer Ringstrom berechnet werden, der auf die bisher stärkste beschriebene π -Aromatizität pro Elektron hinweist.^[320]

Heterometallische f-Block-Metall-basierte ZINTL-Cluster sind selten. Bisher wurden nur Verbindungen mit Clustern auf Basis kleiner Pentelid-Fragmente oder von Pn_7 -Käfigen isoliert; für die schweren Homologen aus Pentel-Organen, für Phosphor und Arsen zumeist aus Pn_4 -Molekülen.^[321–333] Noch seltener sind Aktinoid-basierte, heterometallische Cluster, die bisher nur auf Basis der leichten Pentele Phosphor und Arsen bekannt sind.^[334–337] Abbildung 26 zeigt die bisher bekannten f-Block-Metall-basierten, heterometallischen und intermetalloiden Cluster mit Polybismutid-Einheit.^[315,320,322,323,338]

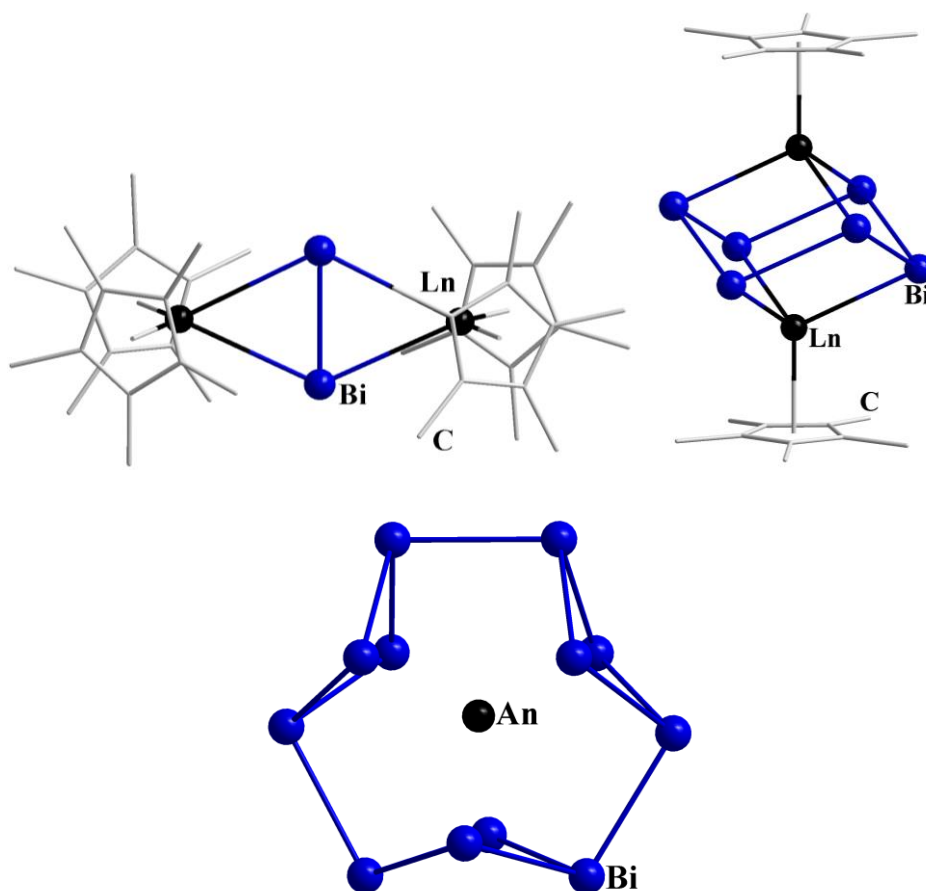


Abbildung 26: Molekulare struktur bisher bekannter heterometallischer f-Block-Metall-Bismutid-Cluster mit Lanthanoid-Atomen, $[\{\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\}_2\text{Bi}_2]$ bzw. $[\{\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\}_2\text{Bi}_2]^-$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$; oben links) und $[\{\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}_2\text{Bi}_6]^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$; oben rechts), und der Aktinoid-zentrierte Bismutid-Cluster $[\text{An}@\text{Bi}_{12}]^{q-}$ ($\text{An}/q = \text{U}/3, \text{Th}/4$).^[315,320,322,323,338] Farbschema: Bi (dunkelblau), Ln/An (schwarz), C (grau).

1.7 Ungewöhnliche Lösungsmittel in der ZINTL-Chemie

Landläufig wird unter einem Lösungsmittel eine Flüssigkeit verstanden, die in der Lage ist, eine Substanz aufzulösen. Im chemischen Verständnis geht damit eine Inertheit des Lösungsmittels gegenüber der Substanz einher. Im Bezug auf Reaktionen der gelösten Substanzen spielt das Lösungsmittel zudem eine wichtige Rolle. Die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst beispielsweise den konvektiven Wärme- und Stofftransport, die Stabilisierung von Übergangszuständen durch Koordination und die Vermeidung von Nebenprodukten durch Verdünnung. Weltweit werden Wasser, Alkohole, Ether, Aromaten und aliphatische Kohlenwasserstoffe als gängigste Lösungsmittel verwendet. Sie können anhand ihrer physikalischen Eigenschaften klassifiziert werden. In dieser Arbeit wird dafür die Polarität in den Vordergrund gerückt, welche vom permanenten Dipolmoment des Lösungsmittelmoleküls abhängt. Das Dipolmoment kann über die DEBYE-Gleichung mittels der relativen Permittivität ϵ (früher: Dielektrizitätskonstante)^[339] bestimmt werden. Diese ist tabelliert und wird oft als Maß für die Polarität eines Stoffes herangezogen, so auch in dieser Arbeit.^[340]

Aufgrund der hohen intrinsischen Ladung und Reduktionstendenz der ZINTL-Salze ist ihre Darstellung und Handhabung weitgehend auf stark polare, zumeist (LEWIS-)basische, mitunter auch aprotische und Redox-inerte Lösungsmittel, wie flüssigem NH_3 ($\epsilon_{20\text{ °C}} = 16,61$), en ($\epsilon_{20\text{ °C}} = 13,82$) und DMF ($\epsilon_{20\text{ °C}} = 38,25$) beschränkt.^[86,274,276,341–343] Deren hohe Permittivität sorgt nicht nur für eine gute Löslichkeit, sondern stabilisiert gleichzeitig die Kationen durch Solvatisierung. Während NH_3 auch Lösungen von Salzen der hochgeladenen Tt_4^{4-} -Anionen (siehe Kapitel 1.6.1) stabilisieren kann, lösen die weniger polaren Lösungsmittel nur Salze von Anionen mit geringerer Ladungsdichte, deren Stabilisierung außerdem durch die Komplexbildung des Alkalimetall-Kations mit einem zusätzlichen Sequestrierungsagenz unterstützt wird.^[132,195,344] Die hochpolaren Lösungsmittel schränken allerdings auch die Reaktandenauswahl erheblich ein.

Versuche zur Erweiterung des Lösungsmittelspektrums im Bezug auf die Tt_9^{4-} -Cluster scheiterten zumeist an mehreren Punkten. Einerseits reagieren die stark reduzierenden Anionen mit vielen unpolaren Lösungsmitteln, andererseits lösen sich deren Salze oft trotz Zugabe eines Sequestrierungsmittels nicht darin. Auch Versuche, die Löslichkeit über die Substitution der Alkalimetall-Kationen durch organische, „fettähnlichere“ Kationen zu erhöhen, schlugen fehl, da die ZINTL-Anionen auch diese reduzieren.^[345] Grund dafür ist das Gleichgewicht zwischen Tt_9^{4-} , Tt_9^{3-} und Tt_9^{2-} in Lösung. Ähnlich zur Situation in Elektridlösungen der Alkalimetalle liegen die

hier freiwerdenden Elektronen in der en- oder NH_3 -Lösung als hochreaktive, solvatisierte Elektronen vor.^[102,112,346]

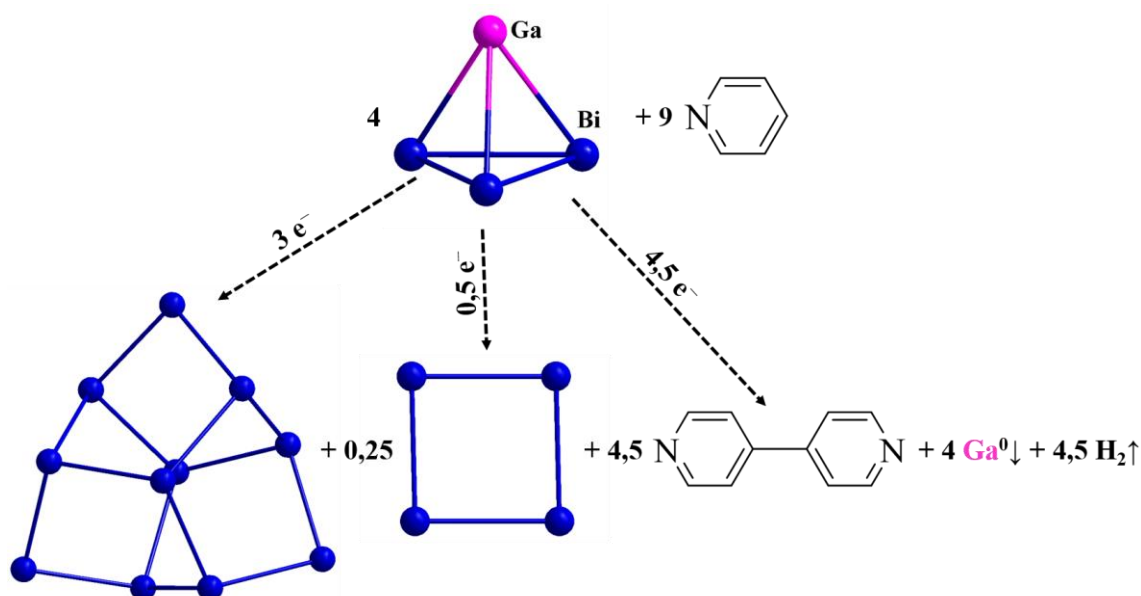
Durch Anbringen von organischen oder elementorganischen Gruppen an ZINTL-Ionen wird deren Ladung verringert, und damit verändern sich auch Lösungseigenschaften und Reaktivitäten. Durch die organische Abschirmung und Ladungsreduktion der Anionen eröffnet sich daher die Möglichkeit, in weniger polaren, gängigeren Lösungsmitteln wie THF ($\epsilon_{22}^\circ\text{C} = 7,52$), Toluol ($\epsilon_{20}^\circ\text{C} = 2,4$) oder *n*-Hexan ($\epsilon_{20}^\circ\text{C} = 1,88$) zu arbeiten.^[86,106,347] Mittlerweile konnten auch Spezies isoliert werden, die gegenüber Wasser ($\epsilon_{20}^\circ\text{C} = 80$) stabil sind.^[348]

Die Synthese von Verbindungen solcher Organyl-substituierter Anionen erfolgt entweder durch Metathese der ZINTL-Anionen mit chlorierten (element-)organischen Verbindungen oder durch Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen. Zusätzlich sind alternative Wege über Metallorganyle oder Subhalogenide bekannt.^[349–353] Diese Modifikation wurde exzessiv auf homoatomare ZINTL-Anionen der Gruppe 15 (hauptsächlich Phosphor)^[104,354,355] und später auch auf homoatomare ZINTL-Anionen der Gruppe 14 (hauptsächlich Germanium und Zinn)^[114,276,345,347,356–367] angewendet.

Während eine Funktionalisierung von Ge_9^{4-} -Anionen im herkömmlichen Lösungsmitteln zur Bildung ein- und zweifach substituierter Anionen führt, wird durch die Verwendung von MeCN oder THF als Lösungsmittel eine dreifache und vierfache Substitution möglich.^[360,366,368] Je höher der Grad der Substitution, desto weniger reduzierend die resultierende Spezies. Vinylierung und Silylierungen von Tt_9^{4-} -Anionen sind hierbei am besten untersucht.^[114,345] Als Folgechemie sind Umsetzungen der substituierten Cluster mit p-Block-Organyle oder d-Block-Metall-Komplexen in unpolaren Lösungsmitteln wie MeCN, Benzol, THF, Toluol oder *n*-Hexan möglich.^[86,347,367,369,370] Auch der Austausch der Alkalimetall-Kationen z.B. gegen Tetraoctylammonium kann die Löslichkeit in weniger polaren Lösungsmitteln fördern.^[345] Für Pentele sind vor allem substituierte Phosphide bekannt, die ebenfalls in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol handhabbar sind.^[104,355]

In der Literatur wurden bisher zumeist lediglich Redox-inerte Lösungsmittel und deren Zugänglichkeit für die ZINTL-Chemie erläutert. Zusätzlich sind auch Reaktionen in nicht Redox-inerten Lösungsmitteln wie Pyridin ($\epsilon_{20}^\circ\text{C} = 13,26$) beschrieben. Während es zunächst nur zum Umkristallisieren verwendet wurde, konnte in letzter Zeit eine erstaunliche Reaktivität festgestellt werden.^[197,356,371] Aufgrund seiner Polarität lösen sich ZINTL-Salze darin ohne Zusatz von weiteren Stoffen und können auch mit Übergangsmetall- oder Lanthanoid-Komplexen zur Reaktion gebracht werden.^[319,372]

Wie bereits erwähnt wurde 2014 gezeigt, dass die Lösung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot n$ in Pyridin zur Bildung des bis *dato* in der Pn_{11}^{3-} -Reihe fehlenden Bi_{11}^{3-} -Anions führt. Dabei wird Pyridin zu 4,4'-Bipyridin dimerisiert und nimmt die überzähligen Elektronen aus der Reaktion auf (Schema 3).^[161] Die Dimerisierung wurde bereits 2007 postuliert.^[188]



Schema 3: Mögliches Reaktionsschema für die Bildung des Bi_{11}^{3-} -Anions unter Elektronentransfer von den ZINTL-Anionen auf die Produkte.^[161] Farbschema: Ga (pink), Bi (dunkelblau).

Die Zugabe des Übergangsmetall-Komplexes $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ zu einer Lösung aus K_5Bi_4 und Crypt-222 in Pyridin führt zur Bildung eines Salzes mit Bi_7^{3-} -Anionen, welches zuvor ebenfalls nicht aus en gewonnen werden konnte. Im Massenspektrum zeigt sich, dass in Lösung ein $[\text{Bi}_7\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}]^-$ -Cluster vorliegt. Darin wird vermutlich die Bi_7 -Spezies stabilisiert und eine weitere Oxidation zum Bi_{11}^{3-} -Anion verhindert, da eine Umsetzung ohne den Chrom-Komplex zum diesem Oxidationsprodukt führt. Das Übergangsmetall-Komplexfragment wird dann im Kristallisationsprozess offenbar wieder abgestreift.^[72] In Folge der Isolierung von Bi_{11}^{3-} und Bi_7^{3-} konnte die lange geführte Diskussion, um die (Nicht-)Existenz polyzyklischer Polybismutid-Anionen schlussendlich beigelegt werden.^[221]

Kürzlich konnte gezeigt werden, dass sich *ortho*-Difluorobenzol (*o*-DFB) aufgrund seiner zu en und Pyridin ähnlichen Permittivität ($\epsilon_{28^\circ\text{C}} = 13,38$) ebenfalls für Umsetzung mit ZINTL-Salzen eignet.^[78] Bisher wurde dieses Lösungsmittel aufgrund seines geringen Koordinations-vermögens vor allem in elektrochemischen Studien verwendet. Zusätzlich verfügt es über ein breites Potentialfenster, chemische Inertheit und gute Lösungseigenschaften sowohl für Salze, als auch für Übergangsmetall-Komplexe.^[373]

1.8 Aromatizität in Metallkäfigen

Seit der Entdeckung der Aromatizität des Benzols durch M. FARADAY,^[374] sowie der Bestimmung seiner Struktur als monozyklischer Sechsring durch F. A. KEKULÉ,^[375,376] wurde das Prinzip der Aromatizität zu einem der Schlüsselgebiete der Chemie.

Aromatische Verbindungen, im klassischen Verständnis planare organische Monozyklen (mit oder ohne isoelektronischen Heteroatomen), überwinden ihren Elektronen-Mangel durch einen nicht lokalisierbaren Satz von $(4n+2)$ π -Elektronen ($n = \mathbb{N}$, HÜCKEL-Regel), welche beim Anlegen eines Magnetfelds senkrecht zur Ringebene einen diatropischen Ringstrom senkrecht zum Magnetfeld aufweisen.^[377–382] Damit geht die Entschirmung der exocyclischen Protonen (sichtbar im ^1H -NMR-Spektrum) und eine erhöhte Stabilität der Moleküle im Vergleich zu seinen nicht aromatischen Isomeren einher.^[383] Bisher ist eine generelle Definition des Begriffes Aromatizität uneindeutig, da Entdeckungen wie Metalla-Aromaten immer wieder dafür sorgen, dass er zu erweitern ist.^[384]

Mittlerweile werden auch Metall-Cluster, für die mit quantenchemischen Methoden signifikante Ringströme berechnet werden können, unter dem Aspekt der σ -, π - oder φ -Metallaromatizität diskutiert.^[320,385–388] Welche Symmetrie für die Aromatizität vorliegt, hängt von der Anzahl der Knotenebenen der nicht-lokalisierbaren Molekülorbitale (MOs) ab ($\sigma = 0$, $\pi = 1$, $\varphi = 3$, Abbildung 27).

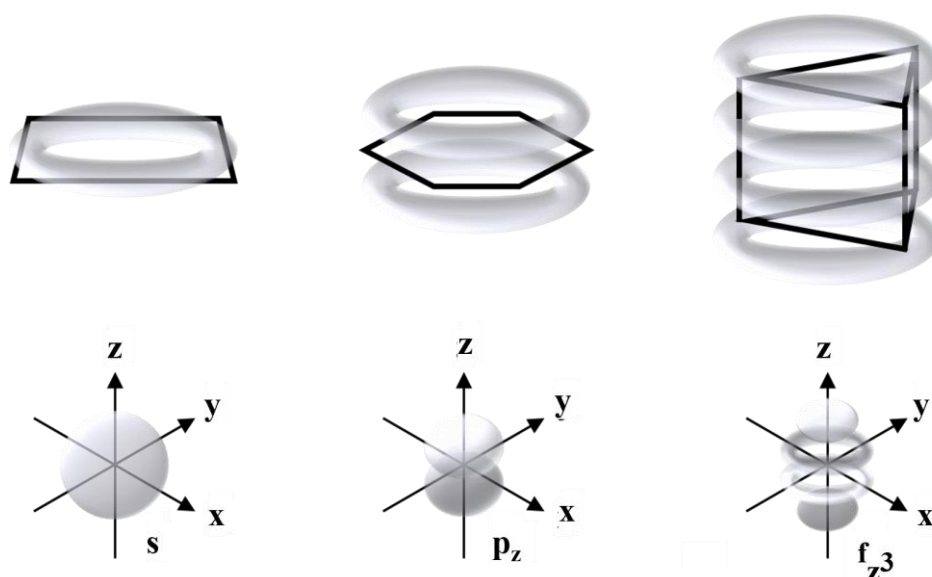


Abbildung 27: Schematische Darstellung von Aromatizität des σ -, π -, und ϕ -Typs anhand der Form ihrer maximalen Ringstromdichten und Vergleich mit den Symmetrie-verwandten Molekülorbitalen. Der σ -Typ zeichnet sich durch eine planare Form innerhalb des Moleküls aus, ähnlich dem winkelabhängigen Teil der s-Orbitale (a). Der π -Typ zeichnet sich durch eine Knotenebene in der Molekülebene aus, ähnlich dem p_z -Orbital (b). Der ϕ -Typ zeichnet sich durch drei Knotenebenen aus, ähnlich dem f_{z^3} -Orbital. ^{Modifikation nach [388]}

Im Gegensatz zu organischen (hetero-)aromatischen Verbindungen verhinderten bisher jedoch Faktoren wie Unlöslichkeit, Verunreinigungen, ausschließliche Existenz der Cluster in der Gasphase oder das Fehlen geeigneter NMR-Kerne einen experimentellen Nachweis dieses Phänomens, das daher in den letzten Jahrzehnten Gegenstand einer kontroversen Debatte war. ^[389–392]

Die meisten der bisher beschriebenen Cluster weisen nach quantenchemischen Berechnungen eine sogenannte sphärische σ -Aromatizität auf. Wie für sphärisch angeordnete Metallatome mit ihren intrinsisch delokalisierten Elektronen erwartet, erstrecken sich die magnetisch induzierten Ströme über die gesamte Kugel (Abbildung 28, links). Solche Systeme werden daher genauso gut durch das etablierte JELLIUM-Modell oder das bekannte Superatom-Konzept beschrieben, so dass das Konzept des sphärischen Aromatizität, speziell bei Metallclustern, eigentlich obsolet ist. Auch σ -artige Ringströme sind in planaren Metallzyklen weniger unerwartet als in Nicht-Metallzyklen. Deutlich seltener sind Cluster, die für Metallverbindungen sehr ungewöhnliche, nicht-sphärische Ringströme vom π -Typ aufweisen. ^[86,212,385–387] Lange beschränkte sich dieses Phänomen auf drei-, vier- und fünf-gliedrige Ringe, die allerdings eine Stabilisierung durch metallorganische Liganden, durch Einbau in größere Cluster-Strukturen oder in intermetallische Feststoffe erforderten, bzw. nur in der Gasphase nachweisbar waren. ^[393–401] Ringstrukturen für Elemente der

Gruppe 15 sind wenig verwunderlich, da sie isovalenzelektronisch zum CH-Fragmenten sind und somit eine leichte Übertragung auf das Konzept der organischen Aromatizität möglich ist.^[218]

Werden die CH-Fragmente des in der Chemie omnipräsenten $(C_5H_5)^-$ -Anions durch Pentel-Atome ausgetauscht, entstehen $(\{CH\}_{5-x}Pn_x)^-$ -Ionen. Vollständig substituierte Pn_5^- -Ringe können wie ihr organisches Analogon unter η^1 -, η^3 - und η^5 -Koordination als Ligand auftreten und Sandwich-, Halbsandwich-, Inverssandwich- und Tripledecker-Komplexe bilden.^[402–412] Bisher konnten fast alle Pn_5^- -Liganden in Komplexen isoliert werden, mit Ausnahme der Bismutid-Spezies, wieder zurückzuführen auf dessen die Schwierigkeit, geeignete Startmaterialien zu finden.

Es besteht zudem die Tendenz, dass die schwereren Elemente der Gruppe 15 bevorzugt polyzyklische Strukturen ausbilden. Neuere Beispiele zeigen aber, dass auch nichtplanare Ringe π -Aromatizität aufweisen können. So ist $[Th@Bi_{12}]^{4-}$ mit seiner komplexeren Architektur der bisher größte π -aromatische Metall-Cluster, der gleichzeitig den stärksten Ringstrom pro Elektron aufweist (Abbildung 28, Mitte).^[320]

Metallcluster eröffnet demnach die Möglichkeit zur Ausbildung nicht-lokalisierbarer MOs, deren Symmetrie nicht aus der organischen Chemie bekannt ist. Kürzlich wurde für den $[(\{C_5H_5\}Ru)_3Bi_6]^-$ -Cluster erstmals ein nicht lokalisierbares MO mit φ -artiger Symmetrie nachgewiesen (Abbildung 28, rechts).^[388,413]

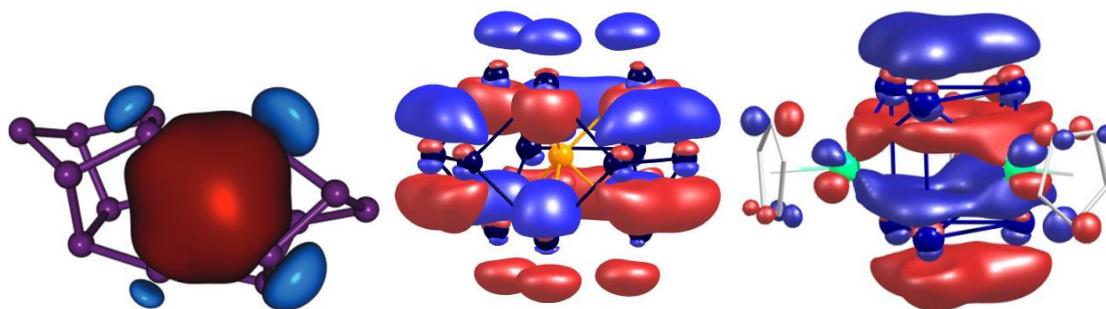


Abbildung 28: Nicht lokalisierbare kanonische MOs des $[Au_2Sb_{16}]^{4-}$ -Clusters mit σ -Symmetrie, des $[Th@Bi_{12}]^{4-}$ -Clusters in π -Symmetrie und des $[(\{C_5H_5\}Ru)_3Bi_6]^-$ -Clusters mit φ -Symmetrie.^[320,388,414]

2 Zielsetzung und Motivation

Diese Arbeit sollte sich auf die Darstellung von Verbindungen mit neuartigen binären und ternären intermetallischen (Bismut-basierten) Polyanionen ausgehend von den Salzen mit *pseudo*-tetraedrischen $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ - ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) und $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) in geeigneten Lösungsmitteln konzentrieren. Die Auswahl geeigneter phasenreiner A/Tr/Bi-beziehungsweise A/Tt/Bi-Startphasen ($\text{A} = \text{K}$; $\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$; $\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) für diese *pseudo*-tetraedrischen Anionen ist aufgrund der geringen Menge an literaturbekannten Phasen schwierig. Daher wurden für die Arbeit die nominalen Feststoffe „ $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ “, „ $\text{K}_5\text{In}_2\text{Bi}_4$ “, „ K_2TlBi_3 “, „ KSnBi “ und „ KPbBi “ verwendet, da sie, obwohl nicht phasenrein, erfahrungsgemäß die besten Resultate erbringen.

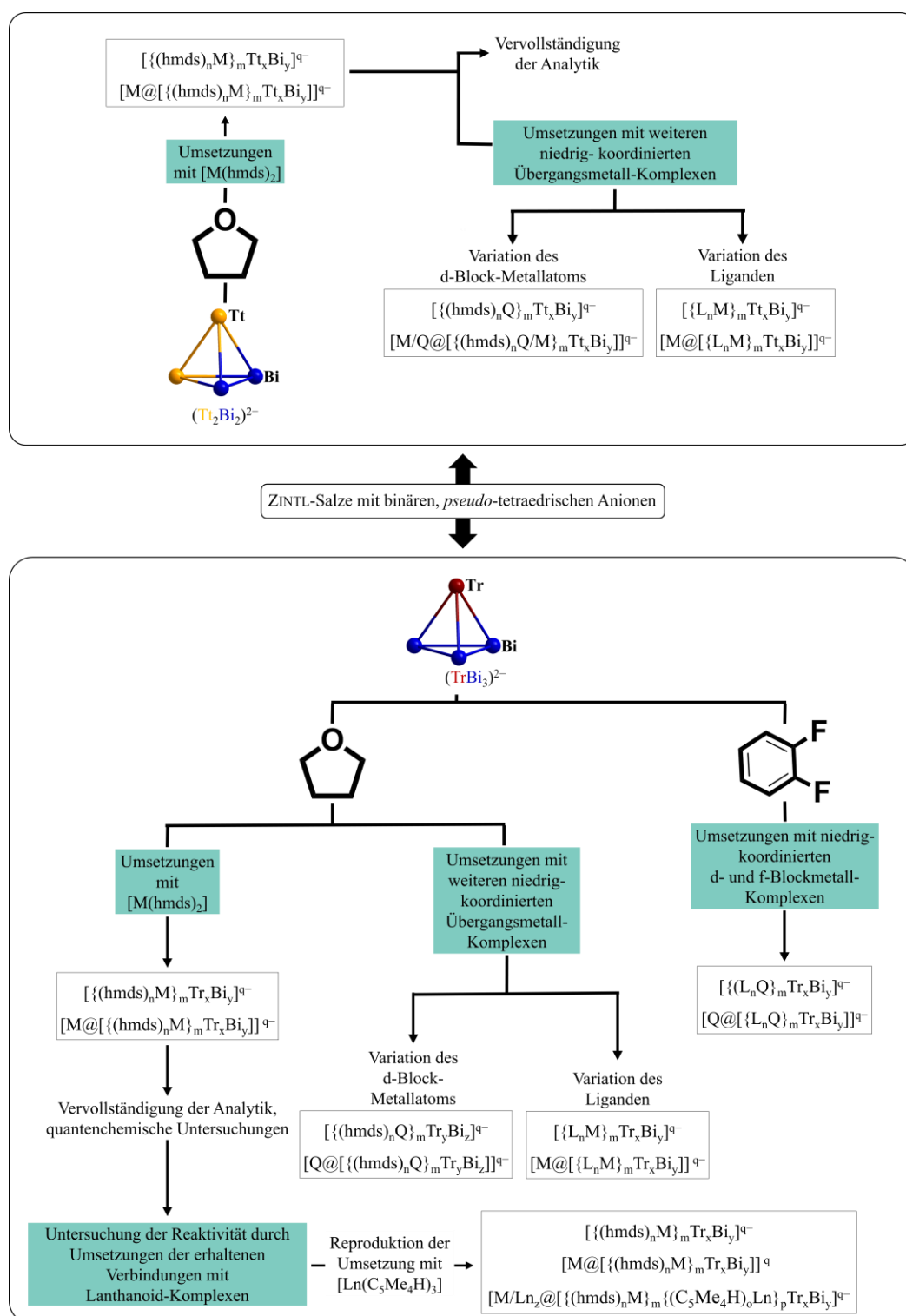
Bisher wurden im Arbeitskreis DEHNEN Umsetzungen von ZINTL-Salzen auf Basis dieser *pseudo*-tetraedrischen Anionen vor allem in en und vereinzelt in DMF und Pyridin durchgeführt. Durch die hohe relative Permittivität dieser Lösungsmittel lösen sich nicht nur die ZINTL-Feststoffe beziehungsweise deren Salze, sondern es werden auch hoch geladene (Produkt-)Cluster stabilisiert.^[340] Daher hat sich die Verwendung dieser Lösungsmittel in Kombination mit Kationen-Sequestrierungsagenzien als exzellente Basis für die Darstellung und Kristallisation multimetallischer Cluster erwiesen.

Ein Problem dieser etablierten Lösungsmittel ist deren Gesundheitsschädlichkeit, oft sogar akute Toxizität.^[415] Daher wird, auch im Hinblick auf mögliche großtechnische Anwendbarkeit, nach benutzerfreundlicheren und weniger gesundheitsschädlichen Alternativen gesucht.

Ein weiteres Problem ist die aggressive Natur der bisherigen Lösungsmittel, was mitunter zur Zersetzung der verwendeten Metall-Komplexe führt. Daher sollten neue Lösungsmittel auch das Spektrum der verwendbaren Reaktanden erheblich erweitern. Die Suche nach alternativen Lösungsmitteln für die ZINTL-Chemie und der Vergleich mit herkömmlichen Reaktionsmedien war daher der entscheidende Aspekt dieser Arbeit, die sich hierzu unterschiedlichen Zielverbindungen zuwandte. In Schema 4 ist eine Zusammenfassung der geplanten Projekte dieser Arbeit gezeigt. Das erste Projekt sollte sich mit der Verwendung von Lösungsmitteln beschäftigen, in denen sich zwar die binären ZINTL-Anionen aufgrund ihrer hohen Ladung nicht lösen, wohl aber deren Cluster-artige Reaktionsprodukte mit geeigneten Substituenten. Aufbauend auf Vorarbeiten im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten^[416–418] im Arbeitskreis DEHNEN sollte die Verwendung von niedrig-kordinierten, Redox-inerten Übergangsmetall-Komplexen in THF und Et_2O weiter untersucht werden. Da für viele Strukturen nur vorläufige Einkristalldatensätze

existieren, sollte im ersten Schritt die Kristallqualität durch Anpassung der Reaktions- und Kristallisationsbedingungen verbessert werden. Des Weiteren sollte das Produktspektrum auf weitere d-Block-Metall-Komplexe, sowie weitere Ligandensysteme erweitert werden. Zusätzlich sollten die bisher unzureichend beleuchteten Reaktionsparameter Temperatur, Zeit und Lösungsmittelverhältnis eingehender untersucht werden. Auch die Verwendung der Reaktionsprodukte als Startmaterialien für weitere Reaktionen mit Metall-Komplexen in THF sollte Bestandteil dieses Projektes sein.

Im Arbeitskreis wurde im Laufe dieser Promotion die Verwendung des Lösungsmittels *o*-DFB für Umsetzungen des Salzes mit $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anion und Lanthanoid-Komplexen etabliert. Dabei ist *o*-DFB gesundheitlich erstaunlich harmlos und daher benutzerfreundlich.^[419] Im zweiten Projekt dieser Arbeit sollten daher Umsetzungen der Salze mit $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen und niedrig-kordinierten d- und f-Block-Metall-Komplexen in *o*-DFB untersucht werden, wobei der Einfluss des Lösungsmittels auf das Produktspektrum im Mittelpunkt stehen sollte.



Schema 4: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit geplanten Untersuchungen. Abkürzungen: Tr = Triel-Atom; Tt = Tetrel-Atom; M = Mn, Zn; Q = d-Block-Metallatom; Ln = Lanthanoid-Atom; L = Ligand; x, y, z, n, m, o, p, q = 0, \mathbb{N} .

3 Diskussion der Untersuchungen und ihrer Resultate

Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse ist bereits in Fachjournalen veröffentlicht worden. Manche der publizierten Verbindungen wurden erstmals von G. WERNCKE (Habilitation), J. KLIPPSTEIN (Masterarbeit),^[418] A. SCHMIDT (Bachelorarbeit)^[416] und K. HOFFMANN (Bachelorarbeit, Vertiefungspraktikum)^[417] präparativ dargestellt. Diese wurden von mir im Rahmen dieser Promotionsarbeit reproduziert, ihre Analytik überarbeitet und vervollständigt. Dies geschah mit Hilfe von folgenden Kooperationspartnern: J. BAMBERGER, U. LINNE und F. GANSLMAIER (Massen-Spektrometrie, Philipps-Universität Marburg und Karlsruher Institut für Technologie); B. PETERS, K. BEUTHERT, M. TALLU (μ -RFA, Philipps-Universität Marburg), F. TAMBORNINO (Hirshfeld-Plots, Hilfe bei der Strukturverfeinerung, Philipps-Universität Marburg); J. MÖBS (Hilfe bei der Strukturverfeinerung, Philipps-Universität Marburg); Y. FRANZKE und F. WEIGEND (quantenchemische Rechnungen, Philipps-Universität Marburg); N. YUTRONKIE und R. CLÉRAC (Superconducting Quantum Interference Device (SQUID), Universität Bordeaux); S. PAUL und W. WERNSDORFER (μ -SQUID, Karlsruher Institut für Technologie); A. SCHMIDT und L. GUGGOLZ (quantenchemische Rechnungen, Karlsruher Institut für Technologie) und G. BAUM (Hilfe bei der Strukturverfeinerung, Karlsruher Institut für Technologie).

Alle Publikationen unter meiner Erstautorschaft wurden von mir in Zusammenarbeit mit B. PEERLESS, A. SCHMIDT, Y. LOHSE und S. DEHNEN verfasst und werden in dieser Arbeit auf Deutsch in leicht abgewandelter Form wiedergegeben und teilweise um die Beschreibung weiterer Untersuchungen ergänzt.

Das Diskussionskapitel ist in drei Unterkapitel gegliedert: Zunächst werden in Kapitel 3.2 Studien zur Reaktivität von ZINTL-Salzen mit niedrig-kordinierten d-Block-Metall-Komplexen in THF vorgestellt, woran sich die Folgechemie der resultierenden Cluster in Kapitel 3.3 anschließt. Aus den Ergebnissen dieser Kapitel ergibt sich Kapitel 3.4 mit Studien zur Reaktivität der Salze mit $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen in *o*-DFB.

3.1 Vorarbeiten

Wie in Kapitel 1.6.5 beschrieben, konnten binäre Anionen mit den Elementkombinationen Gruppen 13/Bi (und Gruppe 14/Bi) bisher nicht systematisch durch organische Abschirmung in lösliche Derivate überführt werden. Der Grund dafür ist die Neigung entsprechender Spezies, Redoxprozesse zu durchlaufen, bei denen das formal negativ geladene Triel-Atom oxidiert und als elementares Metall freigesetzt wird. Die nach Elektronenübertrag resultierenden Polybismutid-Einheiten werden dabei normalerweise als ligandenfreie Cluster isoliert.

Die Synthesestrategie der Vorarbeiten basiert dahingegen auf der Anbindung zweifachkoordinierter Übergangsmetall-Komplexe als starke, aber elektrochemisch relativ inerte Elektrophile an ZINTL-Anionen zu deren Abschirmung. Ausgewählt wurden zwei Komplexe mit Mn^{II} - und Zn^{II} -Kationen, da diese aufgrund ihrer halbvollen beziehungsweise vollen d-Schale eine gewisse Redoxinertheit aufweisen.

In Vorarbeiten von G. WERNCKE und den darauf aufbauenden Bachelor- und Masterarbeiten von A. SCHMIDT,^[416] K. HOFFMANN^[417] und J. KLIPPSTEIN^[418] konnten Reaktionen der Salze der Bismut-basierten, *pseudo*-tetraedrischen $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) und $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$; hmds = Hexamethyldi-silazanid) in THF oder Diethylether (Et_2O) beobachtet und zum Teil Produkte isoliert werden.

Während sich ZINTL-Salze nicht in THF oder Et_2O lösen, führt ein Zusatz der in THF löslichen Komplexe zum suspendiertem ZINTL-Salz aber zu einer stabilen, homogenen, dunkelbraunen Lösung (Abbildung 29). In dieser Arbeit wird Stabilität gleichbedeutend mit Beständigkeit (es tritt keine sichtbare Zersetzung über einen Zeitraum von mehreren Stunden auf) verwendet. In einer LEWIS-Säure-Base-Reaktion koordiniert das Polyanion an den Übergangsmetall-Komplex. Die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen sorgen dafür, dass der resultierende multimetallische Komplex in Lösung geht, ohne dass dessen Gesamtladung zwingend verringert worden sein muss. Aus diesen Lösungen kann mittels Überschichtung und Lagerung bei niedrigen Temperaturen (-40 °C) das Produkt-Anion als sein $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Salz kristallisiert werden.

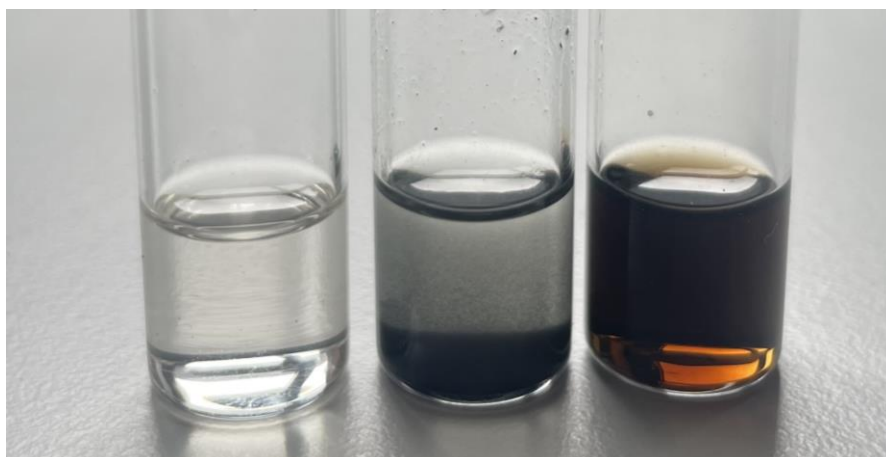
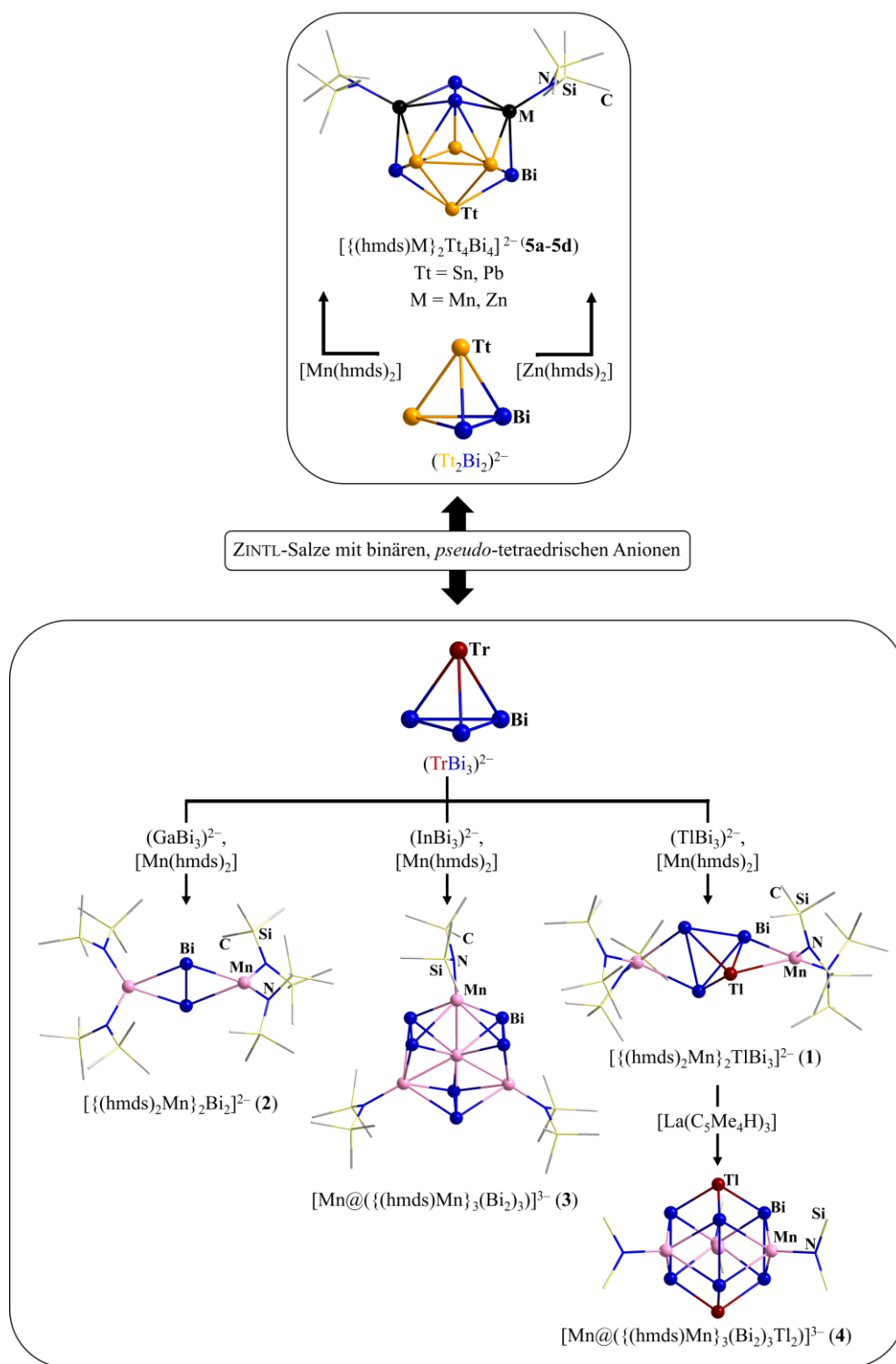


Abbildung 29: Lösung von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF (links), Suspension von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{TlBi}_3 \cdot 0,5\text{en}$ in THF (Mitte) und Lösung nach Mischung von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ und $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{TlBi}_3 \cdot 0,5\text{en}$ in THF (rechts).

Schema 5 zeigt Strukturen der Anionen in den bisher aus solchen Lösungen isolierten Salzen und ihre jeweiligen Darstellungswege. So konnten aus den Umsetzungen der Verbindungen des $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ - und $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ -Salzes in THF/THF:Et₂O mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ die $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Salze der Anionen $[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_2(\text{TlBi}_3)]^{2-}$ (**1**) und $[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ (**2**) kristallisiert werden (Schema 5, unten). Bei der Umsetzung des $(\text{InBi}_3)^{2-}$ -Salzes mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF konnte aufgrund schlechter Kristallqualität nur ein vorläufiges Strukturmodell des $[\text{Mn}@(\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{Bi}_2)_3)]^{3-}$ -Anions (**3**) in seiner Verbindung erhalten werden.^[418] Erste Untersuchungen der Reaktivität dieser neuen, in Ethern löslichen Verbindungen wurden durch die Umsetzung des $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Salzes mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in Anwesenheit von $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ durchgeführt. Auch hier konnte aufgrund der schwachen Streuung der Kristalle nur ein vorläufiges Strukturmodell des Clusters $[\text{Mn}@(\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{Bi}_2)_3\text{Tl}_2)]^{3-}$ (**4**) erhalten werden. Die Umsetzung der binären $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen (Tt = Sn, Pb) mit $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ (M = Mn, Zn) resultierten für alle vier Permutationen in Verbindungen mit dem selben Anionenstrukturmotiv $[\{(\text{hmds})\text{M}\}_2\text{Tt}_4\text{Bi}_4]^{2-}$ (**5a–5d**) (Schema 5, oben).



Schema 5: Umsetzungen von Salzen der Bismut-basierten, *pseudo*-tetraedrischen $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$; unten) und $(\text{Tt}_2 \text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$; oben) mit $[\text{M}(\text{hmde})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) in THF oder Diethylether. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tt (dunkelgelb), Tl (rotbraun), M (Mn/Zn, schwarz), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle diese Verbindungen nochmals synthetisiert und die Strukturen, soweit möglich, zur Publikationsreife gebracht, weshalb sie hier Einzug finden. Quantenchemische Untersuchungen zu einigen der Anionen erfolgte im Rahmen der Dissertation von A. SCHMIDT, der zu gegebener Zeit ausführlicher davon berichten wird.

Alle vorgestellten Komplexe wurden *via* μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) untersucht, wodurch ihre Elementzusammensetzung bestätigt werden konnte. Im Gegensatz dazu konnten weder die Verbindungen **1–5**, noch die Reaktanden $[M(hmds)_2]$ massenspektrometrisch untersucht werden, da die gemessenen Signale keinen eindeutigen Fragmenten zugeordnet werden konnten. Die vielen Fragmente, die im Spektrum zu sehen sind, deuten auf eine hohe Tendenz zur Zersetzung der $(hmds)^-$ -tragenden Komplexe unter ESI-MS-Bedingungen hin. Die Analytik und Strukturen der vorgestellten Verbindungen werden in Kapitel 3.2 im Zusammenhang mit neuen Ergebnissen diskutiert.

3.2 Bildung heterometallischer Cluster mit Amid-Komplexen in THF

In dieser Arbeit wurden „ $K_5Tr_2Bi_4$ “ ($Tr = Ga, In$), „ K_2TlBi_3 “ und „ $KTtBi$ “ ($Tt = Sn, Bi$) als Feststoffe verwendet, aus denen die $[K(Crypt-222)]^+$ -Salze der binären *pseudo*-tetraedrischen $(TrBi_3)^{2-}$ - und $(Tt_2Bi_2)^{2-}$ -Anionen in en/Crypt-222 extrahiert wurden (vgl. Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3). Abbildung 30 zeigt die Pulverröntgendiffraktogramme der durch Extraktion und Ausfällen durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck aus „ $K_5Ga_2Bi_4$ “ (oben) und „ $K_5In_2Bi_4$ “ (unten) erhaltenen pulverförmigen Feststoffe. Neben einem gewissen amorphen Untergrund werden in beiden Fällen vor allem Reflexe der Salze $[K(Crypt-222)]_2Bi_2$ (rot) und $[K(Crypt-222)]_2Bi_4$ -en (grün) detektiert. Letzteres ist verantwortlich für die charakteristische tiefgrüne Farbe der en-Lösungen während der Extraktion.^[221]

Im Diffraktogramm des erhaltenen Feststoffs nach der Extraktion des Gallium-basierten Ausgangsstoffs werden keine weiteren Reflexe detektiert. Da in der Veröffentlichung des binären Salzes $[K(Crypt-222)]_2(GaBi_3)$ -en von SEVOV zwar eine Struktur dieser Verbindung diskutiert wird, allerdings keine vollständige cif-Datei davon veröffentlicht wurde,^[184] ist die Existenz dieser Verbindung nicht abschließend geklärt. Dennoch ist es möglich, aus den auf diese Weise extrahierten Gemischen an ZINLT-Salzen durch Umsetzungen dieser mit d-Block-Metall-Komplexen Verbindungen zu erhalten, deren Anionen Gallium-Atome enthalten.^[317]

Im Diffraktogramm des erhaltenen Feststoffs nach der Extraktion des Indium-basierten Ausgangsstoffs werden zusätzliche Reflexe des gewünschten binären Salzes $[K(Crypt-222)]_2(InBi_3)$ -en detektiert (grün).^[184] Versuche, die Substanz durch langsame Kristallisation anstatt des Ausfällens aufzureinigen, führte zur Zersetzung der Feststoffe und nur einer geringen Ausbeute an Kristallen der Verbindung $[K(Crypt-222)]_2(InBi_3)$ -en. Daher wird im Folgenden zwar von der Verwendung von Salzen mit $(TrBi_3)^{2-}$ -Anionen ($Tr = Ga, In$) gesprochen, es ist aber zu beachten, dass diese nicht als aufgereinigte Verbindungen vorliegen.

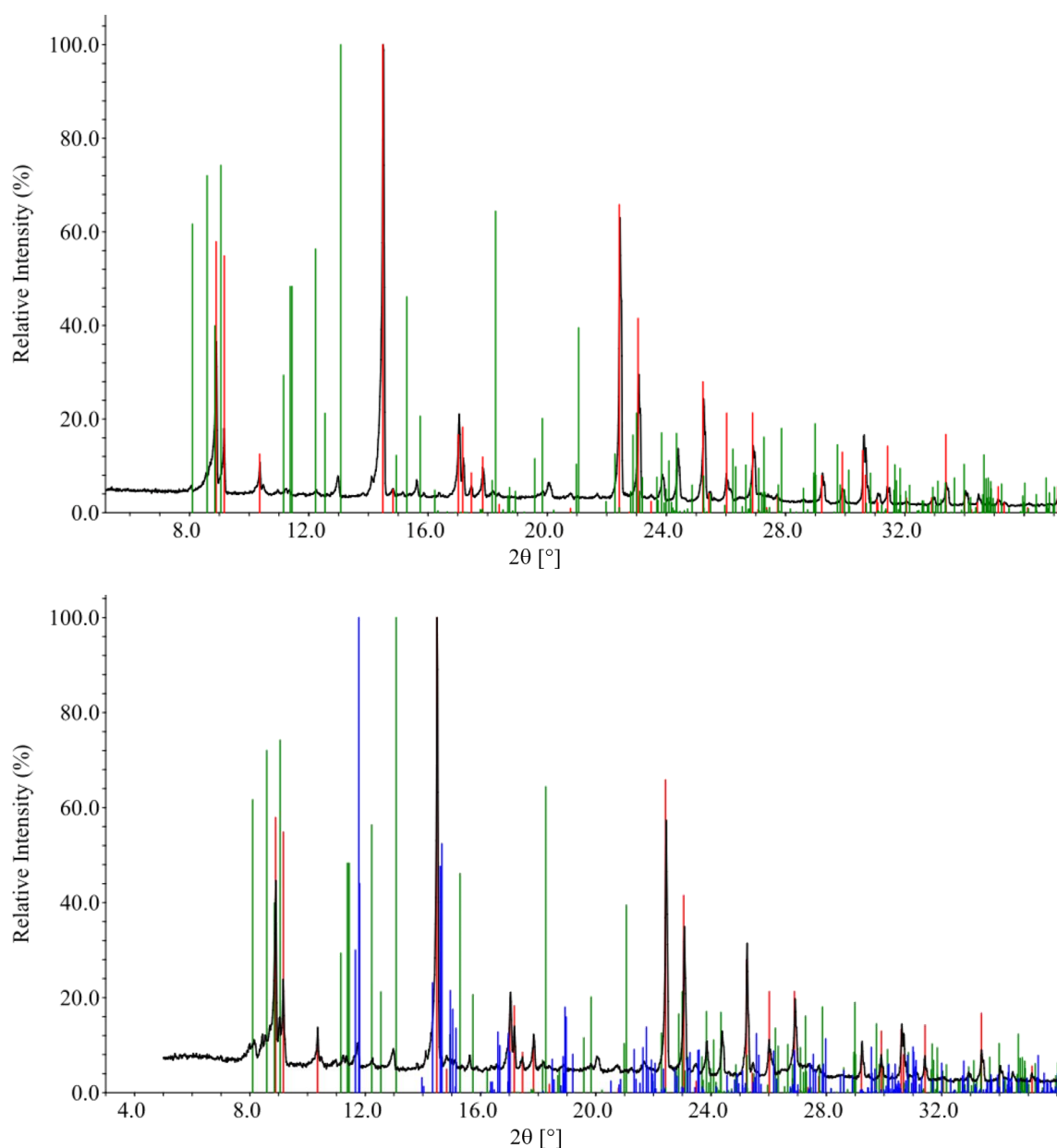


Abbildung 30: Pulverröntgendiffraktogramme der Produkte nach Extraktion des „ $\text{K}_5\text{Tr}_2\text{Bi}_4$ “-Feststoffs (Tr = Ga, oben; In, unten) und Ausfällen durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck. Farbschema: braun: Tr = Ga; schwarz: Tr = In; rot: Reflexpositionen von $[K(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$; grün: Reflexpositionen von $[K(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_4\cdot\text{en}$; blau: Reflexpositionen von $[K(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)\cdot\text{en}$.^[141,184,219]

Das Pulverröntgendiffraktogramm des durch Extraktion von „K₂TiBi₃“ und Ausfällen durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltenen pulverförmigen Feststoffs (Abbildung 31) zeigt einen größeren amorphen Untergrund und Reflexe des gewünschten binären Salzes [K(Crypt-222)]₂(TiBi₃)·0,5en (grün), sowie Reflexe geringer Intensität von [K(Crypt-222)]₂Bi₄·en (blau). Die en-Lösung weist bei der Extraktion eine waldgrüne Farbe auf. Obwohl bei dieser Extraktion weniger Nebenprodukte und geringere Anteile davon entstehen, muss auch hier beachtet werden, dass es sich um ein Gemisch handelt, das in den nachfolgenden Umsetzungen zum Einsatz kam. Versuche zur Aufreinigung scheiterten auch hier. Diese Beobachtungen sind typisch für das Verhalten multinärer ZINTL-Salze.

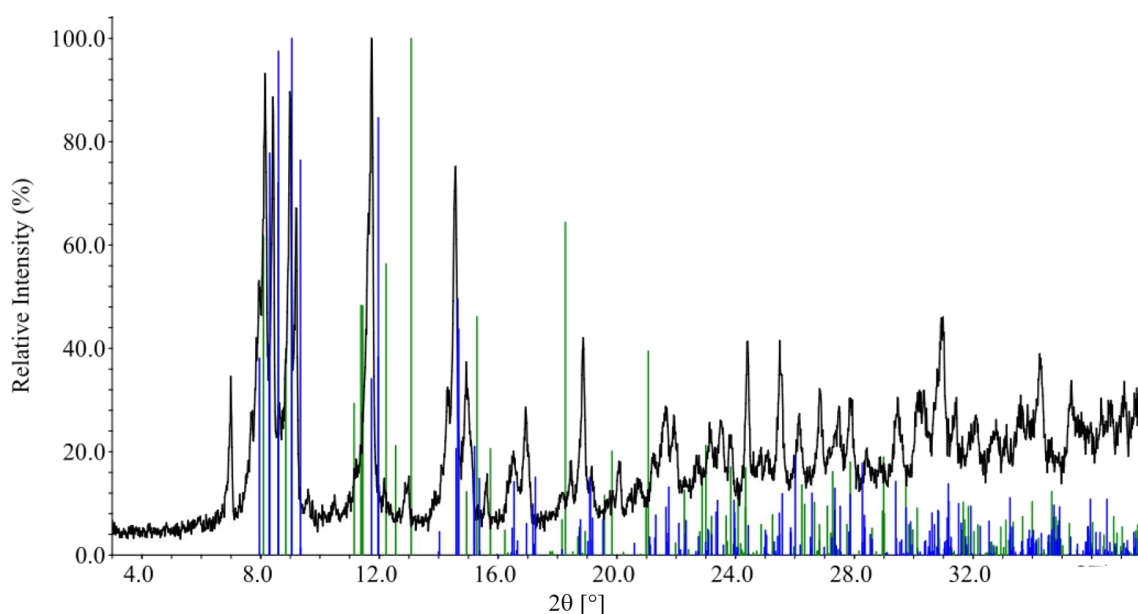


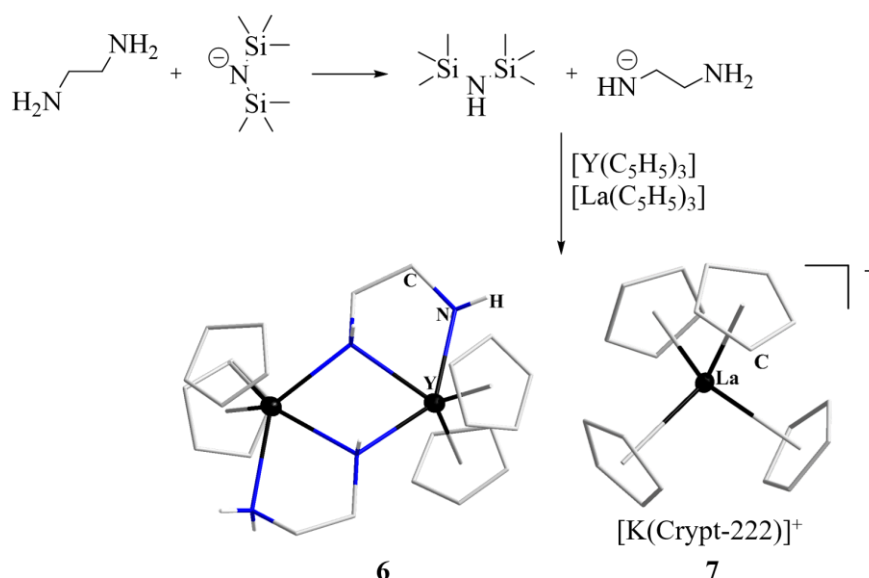
Abbildung 31: Pulverröntgendiffraktogramme der Produkte nach Extraktion des „K₂TiBi₃“ Feststoffs und Ausfällen durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck. Farbschema: grün: Reflexpositionen von [K(Crypt-222)]₂Bi₄·en; blau: Reflexpositionen von [K(Crypt-222)]₂(TiBi₃)·0,5en.^[80,219]

Für die Umsetzung der Salze mit binären *pseudo*-tetraedrischen Anionen mit niedrig-kordinierten Amid-Komplexen in Ethern hatten sich in Vorarbeiten Komplexe vom Typ [M(hmds)₂] (M = Mn, Zn) als geeignet herausgestellt.^[418] Diese wurden gemäß der Literatur aus K(hmds) und MCl₂ (M = Mn, Zn) synthetisiert und durch Umkondensieren aufgereinigt (siehe Kapitel 5.4.1).^[420] Die Syntheseroute über Li(hmds) funktioniert genauso, allerdings scheint die anschließende Kristallisation der erwünschten Salze von ZINTL-Clustern durch kleinste Mengen, bei der Umkondensation mitgerissenen, LiCl's gehemmt zu werden. Die Reaktionslösungen weisen zwar die gewünschte dunkelbraune Farbe auf, es kristallisieren allerdings trotz analoger Überschiebungstechnik keine Kristalle aus.

ZINTL-Salze, die Bismut-Atome enthalten, sind (in unterschiedlichem Maße) lichtempfindlich. Um auszuschließen, dass Reaktionen durch Lichteinfall gehindert werden beziehungsweise sich Reaktionsprodukte lichtinduziert zersetzen, wurde unter striktem Lichtausschluss gearbeitet. Dafür wurden alle Reaktionsgefäße mit Aluminium-Folie ummantelt oder es wurde in Braunglas-Gefäßen gearbeitet.

Strenger Luftausschluss war vor allem für Umsetzungen mit Mangan-basierten Amid-Komplexen ausschlaggebend, da diese sehr oxidationsempfindlich sind. Sie zeigen dies durch Farbänderungen von hellbeige über rosa zu violett und schwarz (MnO_2). Um den Kontakt mit Feuchtigkeit und Sauerstoff möglichst gering zu halten und die Arbeiten zu beschleunigen, wurden sowohl die Darstellung der Amid-Komplexe als auch alle weiteren Umsetzungen in einer Glovebox durchgeführt.

Im Arbeitskreis DEHNEN wurde ZINTL-Chemie bisher hauptsächlich in en betrieben. Reaktionen mit Amid-Komplexen können allerdings nicht in en durchgeführt werden. Aufgrund der geringeren Säurekonstante wird en von $(\text{hmds})^-$ ($\text{p}K_{\text{S1}}(\text{en}) = 6,90$, $\text{p}K_{\text{S2}}(\text{en}) = 9,95$; $\text{p}K_{\text{S}}(\text{Hhmds}) = 26,0$) deprotoniert.^[421] Dies konnte in einer Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ mit vermutlich bereits zersetztem $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TiBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ in THF gezeigt werden. Anstatt mit dem ZINTL-Anion zu reagieren, kommt es nur zu einer Reaktion der $(\text{hmds})^-$ -Liganden mit dem kokristallisierten en. Durch Zusatz von $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ und $[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ konnte das deprotonierte en, $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH})^-$, in einem μ^2 -N-verbrückten Komplexdimer $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH})]_2$ (**6**) eingefangen und bei -30°C durch Überschichtung mit *n*-Hexan auskristallisiert werden. Auch konnte der Verbleib der abgespaltenen $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Liganden durch Kristallisation von $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_4] \cdot 0,33\text{THF}$ (**7**) aus derselben Reaktionslösung geklärt werden (Schema 6). Das HSAB-Konzept erklärt schließlich die Reaktionsführung und die daraus resultierende Kombination von Liganden und Lanthanoiden: Die negative Ladung des deprotonierten ens liegt lokalisiert auf einem Stickstoff-Atom, weshalb es an das kleinere und somit härtere Y^{3+} -Ion koordiniert. Die negative Ladung des $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Liganden hingegen ist aufgrund der Aromatizität über fünf Atome delokalisiert. Daher koordiniert es bevorzugt an das weichere La^{3+} -Ion.

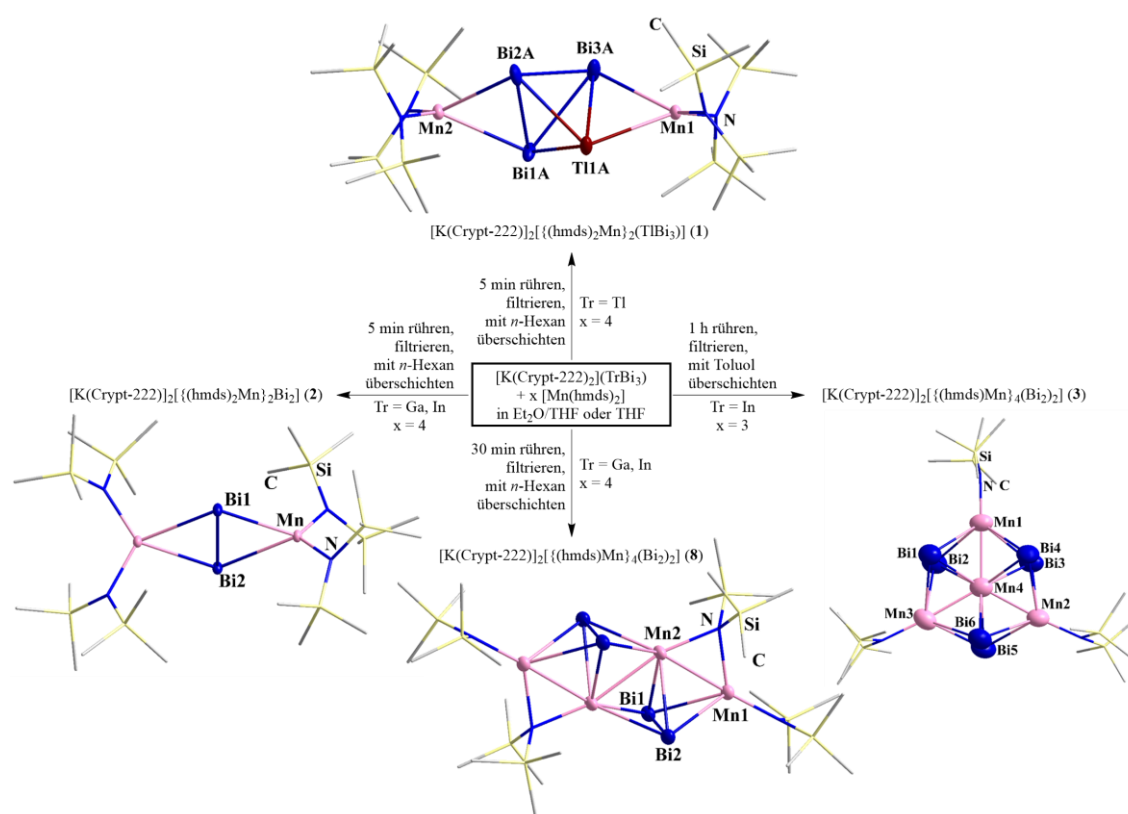


Schema 6: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Umsetzung von $(\text{hmds})^-$ mit $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ und $[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ in THF in Anwesenheit von en (oben) und molekulare Strukturen der Verbindungen 6 und 7 (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur Wasserstoffatome an den Amin-/Amid-Gruppen dargestellt. Farbschema: Y/La (schwarz), N (blau), C (grau), H (weiß).

Alle Verbindungen, die in dieser Arbeit aus Salzen der *pseudo*-tetraedrischen ZINTL-Anionen in Ethern (THF, Et_2O) dargestellt wurden, kristallisierten auf dem Boden der Kristallisationsgefäße neben Metallpulver aus. Eine reine Darstellung der Verbindungen ist bisher noch nicht gelungen, jedoch können unter dem Mikroskop Kristalle anhand ihres Habitus sortiert werden. Aufgrund ihrer dunkelbraunen bis schwarzen Farbe konnte keine Wechselwirkung mit polarisiertem Licht beobachtet werden. Zusätzlich wurden in jeder dieser Reaktionen Kristalle der Zusammensetzung $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{M}(\text{hmds})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$)^[422] als Nebenprodukt erhalten, was Aufschluss über den Verbleib abgespaltener $(\text{hmds})^-$ -Liganden gibt und an passender Stelle in entsprechende Überlegungen einfließt. Diese Verbindungen kristallisierten in Form von „farblosen“, durchsichtigen Nadeln vom Boden des Kristallisationsgefäßes oder an den Wänden. Die Nadeln sind aufgrund der anhaftenden Reaktionslösung bräunlich verfärbt, aber wegen ihrer Durchsichtigkeit unter dem Mikroskop gut von Kristallen der ZINTL-Verbindungen zu unterscheiden.

3.2.1 Bildung heterometallischer und intermetalloider Cluster durch Umsetzung der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salze ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF

Wie in Kapitel 2 bereits erwähnt, sollten in dieser Arbeit Verbindungen, die in vorangegangenen Untersuchungen aus der Reaktion von Salzen der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ entstanden, reproduziert und deren Analytik vervollständigt werden. Schema 7 zeigt als Überblick ein vereinfachtes Reaktionsschema für die Synthese der Verbindungen **1–3** und der in dieser Arbeit erstmals dargestellten Verbindung **8** sowie deren Anionenmotive.



Schema 7: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von **1–3** und **8**, sowie Illustration der Molekülstruktur ihrer Anionen. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Auch Kristalllösungsmittel werden nur im Fließtext angegeben. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau).

3.2.1.1 Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$

Die Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF/Et₂O (1:1) und anschließender Filtration der Suspension nach fünf Minuten, resultierte in einer dunkelbraunen Lösung, aus der durch Übersichtung des Filtrats mit *n*-Hexan und Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wenige Kristalle der Verbindung $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\{[(\text{hmds})_2\text{Mn}]_2(\text{TlBi}_3)] \cdot 1,5\text{Et}_2\text{O}$ (**1**) kristallisiert werden konnten (Abbildung 32).

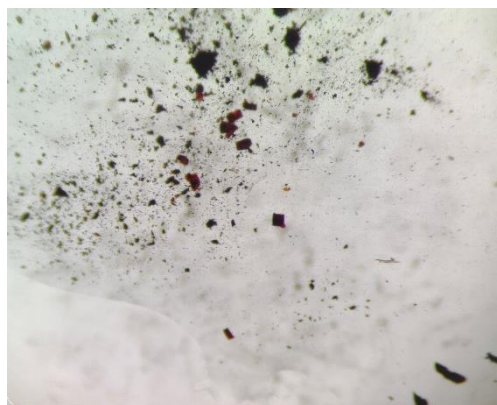


Abbildung 32: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit *n*-Hexan bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF:Et₂O (1:1) erhaltenen Kristalle von Verbindung **1**.

Verbindung **1** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 14,532(2)\text{ \AA}$, $b = 15,288(3)\text{ \AA}$, $c = 26,852(4)\text{ \AA}$, $\alpha = 82,277(6)^\circ$, $\beta = 74,809(4)^\circ$, $\gamma = 62,273(5)^\circ$, $V = 5095,5(14)\text{ \AA}^3$ und $Z = 2$.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **1**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 33 dargestellt.

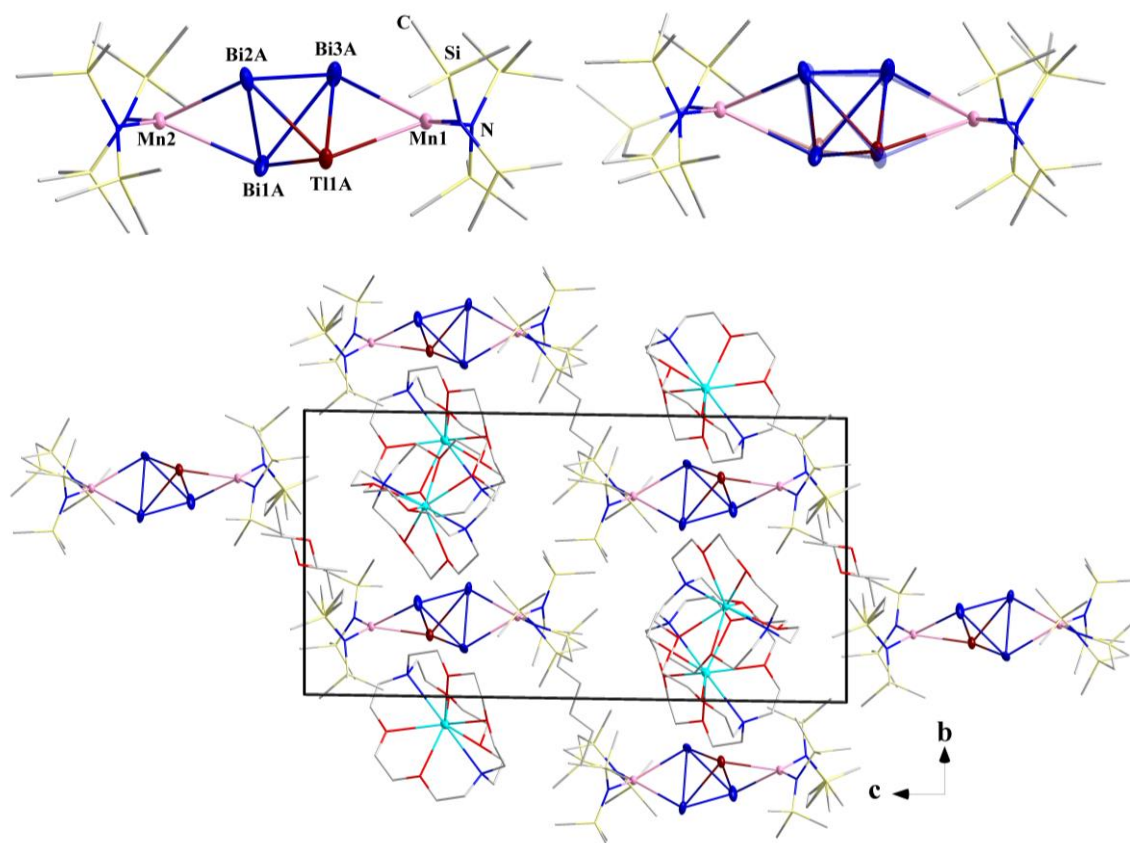


Abbildung 33: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 1 ohne (oben links) und mit (oben rechts) Illustration der Fehlordnung, sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse ohne Illustration der Fehlordnung (unten). Die statistische Fehlordnung der {TlBi₃}-Einheit auf (nahezu) identischen Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Da Thallium- und Bismut-Atome durch Standard-Röntgenbeugungsexperimente nicht unterscheidbar sind, werden alle Positionen der {TlBi₃}-Einheit zu 0,125 mit Thallium und 0,375 mit Bismut besetzt. Der Übersichtlichkeit halber wird in diesem Bild jeweils eine Position als Thallium-Atom dargestellt. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), O (rot), Si (gelb), C (grau).

Die asymmetrische Einheit besteht dabei aus dem Anion, zwei kristallografisch unabhängigen $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Molekülen und zwei Et_2O -Molekülen, von denen eins nur halbbesetzt ist. Die Struktur der Kryptand-Moleküle wurde mittels RIGU-, DFIX- und DANG-Restraints in SHELXL auf die optimale Kryptand-Struktur angepasst und die Verfeinerung einiger der anisotropen Auslenkungsparameter wurde zusätzlich mittels ISOR-Befehlen eingeschränkt. Ähnliches gilt für die Et_2O -Moleküle und die fehlgeordneten $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen am Cluster-Anion.

Die Verfeinerung von Verbindung **1** führte zu den besten Ergebnissen, wenn eine statistische Fehlordnung der *pseudo*-tetraedrischen Einheit über zwei leicht unterschiedliche Sätze von Atompositionen (A und B) mit entsprechender Teilbesetzung (0,50:0,50) berücksichtigt wurde. Da Thallium- und Bismut-Atome aufgrund der sehr ähnlichen Elektronenzahl durch Standard-Röntgenbeugungsexperimente nicht unterschieden werden können, wurde allen beteiligten Atompositionen eine Besetzung von 0,125 durch Thallium-Atome und eine Besetzung von 0,375 durch Bismut-Atome zugewiesen. Die Fehlordnung kann weder durch Berücksichtigung einer größeren Elementarzelle, noch einer niedersymmetrischen Raumgruppe umgangen werden. Eine Strukturlösung und Verfeinerung in der nicht-zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe *P1* führten zum gleichen Ergebnis.

Das potentielle Verhältnis der Schweratome in den Kristallen von Verbindung **1** wurde durch μ -RFA-Untersuchungen bestätigt (Tabelle 2; Abbildung 114 im Anhang).

Tabelle 2: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung I.

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %	Element-verhältnis	
					Exp.	Calc.
1	Mn	K_α	10,7	22,6	2,03	2,00
	Tl	L_α	19,5	11,1	1,00	1,00
	Bi	L_α	58,9	32,7	2,94	3,00

Das Anion besteht somit aus einer auf zwei Positionen fehlgeordneten $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Einheit, die trans- $\mu, \eta^2: \eta^2$ -artig an zwei $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ -Einheiten koordiniert. Es stellt die erste multimetallische Verbindung mit intaktem $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion als Ligand für Übergangsmetall-Komplexe dar. Bisher wurde in Umsetzungen von Verbindungen mit dem $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion, in deren Produkten beide Schweratome enthalten sind, immer eine Reorganisation beobachtet.^[80,300]

Die Atomabstände innerhalb des *pseudo*-Tetraeders liegen zwischen 2,907(4) Å und 3,314(5) Å, wobei die längsten Abstände an den Kanten beobachtet werden, die an die formal neutralen

[Mn(hmds)₂]-Einheiten koordinieren. Die Abstände sind im Vergleich zum freien (TlBi₃)²⁻-Anion im Durchschnitt verlängert,^[80] worin sich wiederum die Beteiligung der Elektronen aus bindenden Orbitalen des Anions an der Koordination der Metallatome widerspiegelt. Die [Mn(hmds)₂]-Einheit ist als Ganzes an das (TlBi₃)²⁻-Anion gebunden, ohne die Gesamtladung des resultierenden Anions zu verringern. Hier wird deutlich, dass die wesentlich bessere Löslichkeit des resultierenden Moleküls in weniger polaren Lösungsmitteln auf die vier terminalen Si(CH₃)₃-Gruppen der (hmds)⁻-Liganden zurückzuführen ist. Diese führen nicht nur zur Abschirmung der Ladung, sondern auch durch die Vergrößerung des Anions zu einer stärkeren Ladungsdelokalisation und damit Reduzierung der Ladungsdichte.

Die Bi/Tl–Mn-Abstände sind dabei mit 2,966(3)–3,105(3) Å länger als normale kovalente Bi–Mn-Bindungen (~2,85 Å) und bisher bekannte Abstände bei „side-on“-Mn–Bi₂-Koordination (~2,95 Å).^[423–430]

Für die Untersuchung der Bindungssituation des Anions in Verbindung **1** wurden Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT)^[431] mit dem TPSSh-Funktional^[432] und den def2-TZVP-Basissätzen^[433] von A. SCHMIDT und F. WEIGEND durchgeführt (Details siehe Kapitel 6.7.1). Dabei wurde die Ladungskompensation mittels *conductor-like-screening-model* (COSMO) erreicht.^[434,435] Für die Bestimmung der Bindungsenergie (E_B) zwischen dem (TlBi₃)²⁻-Anion und den [Mn(hmds)₂]-Einheiten wurde die Gesamtenergie des Anions in Verbindung **1** mit den einzelnen Energien seiner genannten Bestandteile verglichen. Dabei ergab sich eine E_B von –69,2 kJ/mol, also –34,6 kJ/mol pro [Mn(hmds)₂]-Einheit, sowohl für den *high-spin*-Fall (hs, $S = 5$) als auch für den *broken-symmetry*-Fall (bs, $S = 0$). Dies deutet auf eine vernachlässigbare Kopplung der Spins der Mn^{II}-Atome ($S = 5/2$) hin. Darüber hinaus zeigen die quantenchemischen Rechnungen, dass sich die Wechselwirkung zwischen (TlBi₃)²⁻-Anion und [Mn(hmds)₂]-Einheit als merklich ionisch beschreiben lässt. Dies konnte durch den Ersatz des (TlBi₃)²⁻-Anions durch eine isoelektronische, aber neutrale Bi₄-Einheit gezeigt werden, was zu einer leicht positiven E_B von +3,5 kJ/mol führt.

Im *pseudo*-tetraedrischen Anion von Verbindung **1** sind die Tl–Bi-Bindungen stark polarisiert, wobei etwa 75 % der Ladung in den entsprechenden lokalisierten Orbitalen den Bismut-Atomen und 25 % dem Thallium-Atom zugeordnet werden kann, übereinstimmend mit der höheren Elektronegativität (EN) des Bismuts (EN_{Bi} = 1,67) im Vergleich zu Thallium (EN_{Tl} = 1,44).^[436,437] Die entstehende elektronische Überladung der Bismut-Atome wird teilweise an die koordinierten [Mn(hmds)₂]-Einheiten abgegeben. Dies ist erkennbar durch die Änderung der durchschnittlichen Mulliken-Ladung der Bismut-Atome von –0,57 (freies (TlBi₃)²⁻) auf –0,38 im Anion von

Verbindung **1**, sowie die Reduzierung der durchschnittlichen Mulliken-Zahl für freie Elektronen der Mangan-Atome, welche von 5,02 (freies $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$) auf 4,89 im Anion von **I** sinkt.

3.2.1.2 Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3)$ -en und $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)$ -en mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$

Während das $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion den elektrophilen Angriff des $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ unbeschadet übersteht, zersetzen sich die $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ - und $(\text{InBi}_3)^{2-}$ -Anionen zu den elementaren Trielen Gallium bzw. Indium und Bi_2^{2-} -Hanteln, obwohl dieselben Reaktionsbedingungen gewählt wurden. Wie in Kapitel 1.6.4 beschrieben, ist dies ein bekanntes Phänomen in der Chemie der *pseudo*-tetraedrischen $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen.

Die Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3)$ -en mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF, sowie anschließender Filtration der Suspension nach fünf Minuten resultierte in einer dunkelbraunen Lösung, aus der durch Überschichtung des Filtrats mit *n*-Hexan viele Kristallen der Zusammensetzung $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_2\text{Bi}_2] \cdot 4\text{THF}$ (**2a**, Abbildung 36) kristallisiert werden konnten. Diese Verbindung konnten im Verlauf dieser Arbeit auch in einer analogen Umsetzung mit $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)$ -en (**2b**) und $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ (**2c**) erhalten werden. Daher wird davon ausgegangen, dass die Triel-Atome keine entscheidende Rolle in der Darstellung von Verbindung **2** spielen und es sich vermutlich um eine Reaktion des im Edukt vorwiegend enthaltenen Bi_2^{2-} -Salzes handelt (Abbildung 30). Wurde die Reaktionslösung vor der Filtration 30 Minuten gerührt und dann mit *n*-Hexan überschichtet, wurden Kristalle der Verbindung $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_4(\text{Bi}_2)_2]$ (**8**) erhalten. Ein Wechsel des Überschichtungssolvens von *n*-Hexan zu Toluol führte nach einer Stunde Reaktionszeit zu wenigen, verwachsenen Kristallen der Verbindung $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_3[\text{Mn}@\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{Bi}_2)_3]$ (**3**).

Das potentielle Verhältnis der Schweratome dieser drei Verbindungen wurde mittels μ -RFA-Messungen bestätigt, wobei die Unterscheidung von Gallium bzw. Indium und Bismut auch mit röntgenografischen Methoden möglich ist. Da es aber zu Atom-Mischbesetzungen auf einzelnen Atompositionen kommen kann, lässt sich der Einbau dieser Triel-Elemente nur durch Elementaranalysen eindeutig ausschließen. Für Verbindung **3** konnten bisher nur Spektren gemessen werden, in denen der Wert für Bismut unterschätzt wird. Dies könnte mit der kleinen Kristallgröße und der damit einhergehenden geringen Schichtdicke der Kristalle erklärt werden. Alle Spektren sind im Anhang gezeigt (Abbildung 115–Abbildung 117) und deren Messwerte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 2, 3 und 8.

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %	Element-verhältnis	
					Exp.	Calc.
2	Mn	K $_{\alpha}$	19,2	28,7	1,16	1,00
	Bi	L $_{\alpha}$	60,7	23,9	1,00	1,00
8	Mn	K $_{\alpha}$	16,8	30,1	1,00	1,00
	Bi	L $_{\alpha}$	68,0	31,9	1,06	1,10
3	Mn	K $_{\alpha}$	18,6	24,1	1,00	1,00
	Bi	L $_{\alpha}$	59,9	28,5	1,18	1,50

Die Untersuchung der Verbindungen (einschließlich der Verbindung **1**) mittels ESI(-)-MS-Messung war dagegen nicht erfolgreich. In den gemessenen Spektren wurden jeweils nur eine Fülle an Fragment-Signalen detektiert, die keiner Zusammensetzung zugeordnet werden konnten (Abbildung 34, oben). Anscheinend sind (hmds)⁻-tragende Cluster unter den Bedingungen nicht stabil und zerfallen in viele, unbekannte Fragmente. Im ESI(+)-Massenspektrum ist für jede dieser Verbindungen nur das Signal des [K(Crypt-222)]⁺-Ions sichtbar, welches keine weiteren Informationen liefert (Abbildung 34, unten).

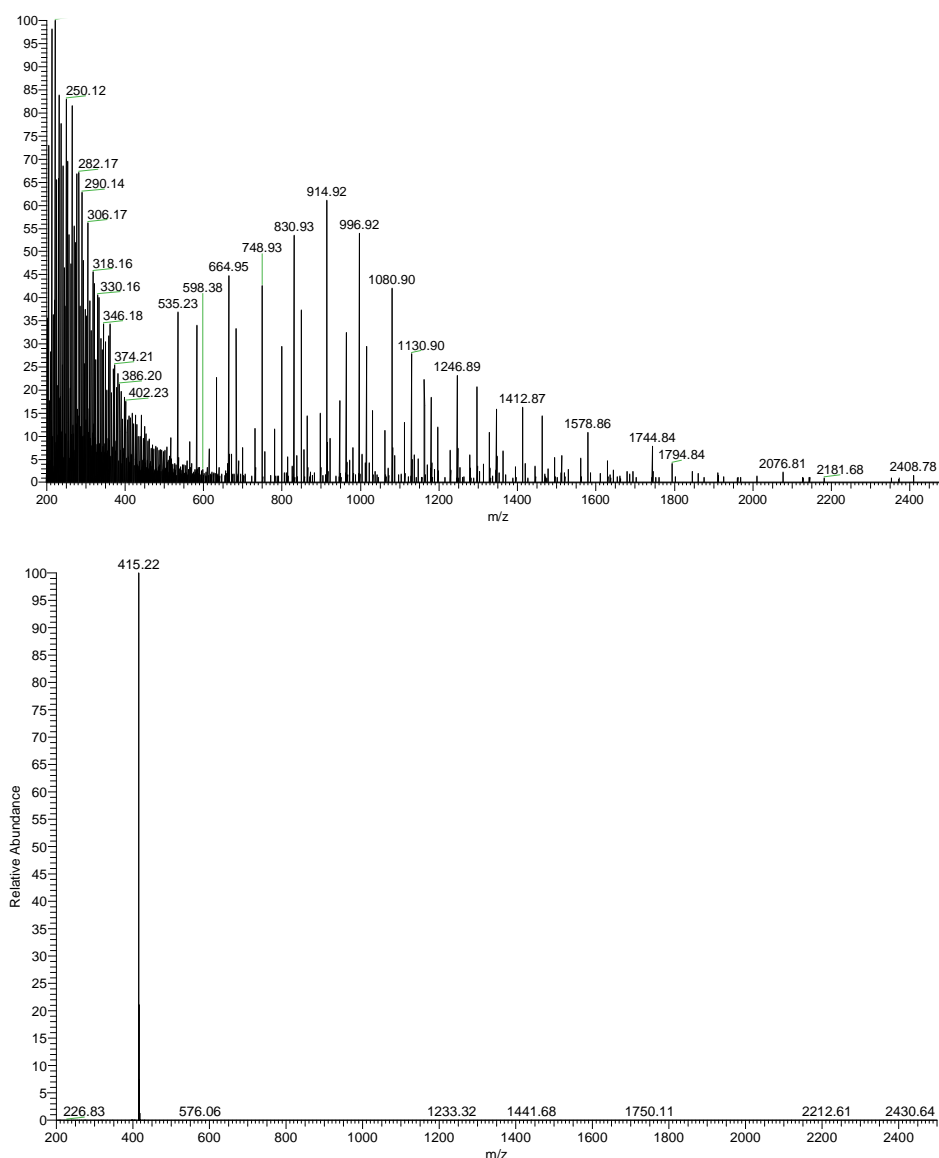


Abbildung 34: Hochaufgelöste Massenspektren im negativen (oben) und positiven (unten) Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von [K(Crypt-222)]₂(InBi₃)-en mit [Mn(hmds)₂] in THF nach 2 h.

Die isostrukturellen Verbindungen **2a**, **2b** und **2c** werden in Form großer, schwarzer Blöcke erhalten (Abbildung 35).

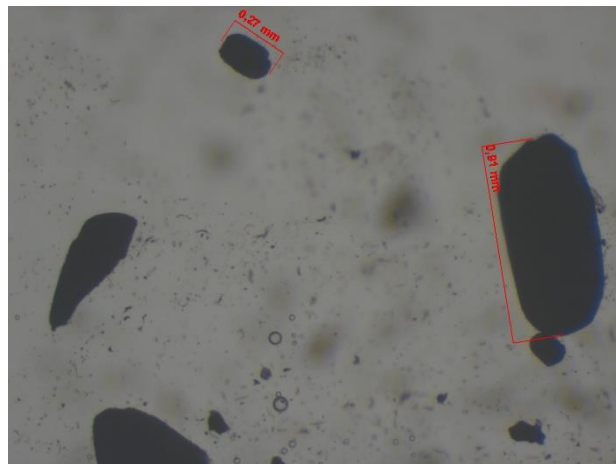


Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit *n*-Hexan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)$ -en mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF erhaltenen Kristalle von Verbindung **2b**. Die Maßstabsbalken zeigen die typischen Größen der Einkristalle.

Sie kristallisieren in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 26,319(7)\text{ \AA}$, $b = 16,620(7)\text{ \AA}$, $c = 26,228(8)\text{ \AA}$, $\beta = 112,390(15)^{\circ}$, $V = 10608(6)\text{ \AA}^3$ (**2a**); $a = 26,3859(10)\text{ \AA}$, $b = 16,6339(5)\text{ \AA}$, $c = 26,1946(10)\text{ \AA}$, $\beta = 112,4840(10)^{\circ}$, $V = 10622,9(7)\text{ \AA}^3$ (**2b**); $a = 26,3330(9)\text{ \AA}$, $b = 16,6355(5)\text{ \AA}$, $c = 26,1736(10)\text{ \AA}$, $\beta = 112,477(3)^{\circ}$, $V = 10594.7(7)\text{ \AA}^3$ (**2c**) und $Z = 4$.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **2**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 36 dargestellt.

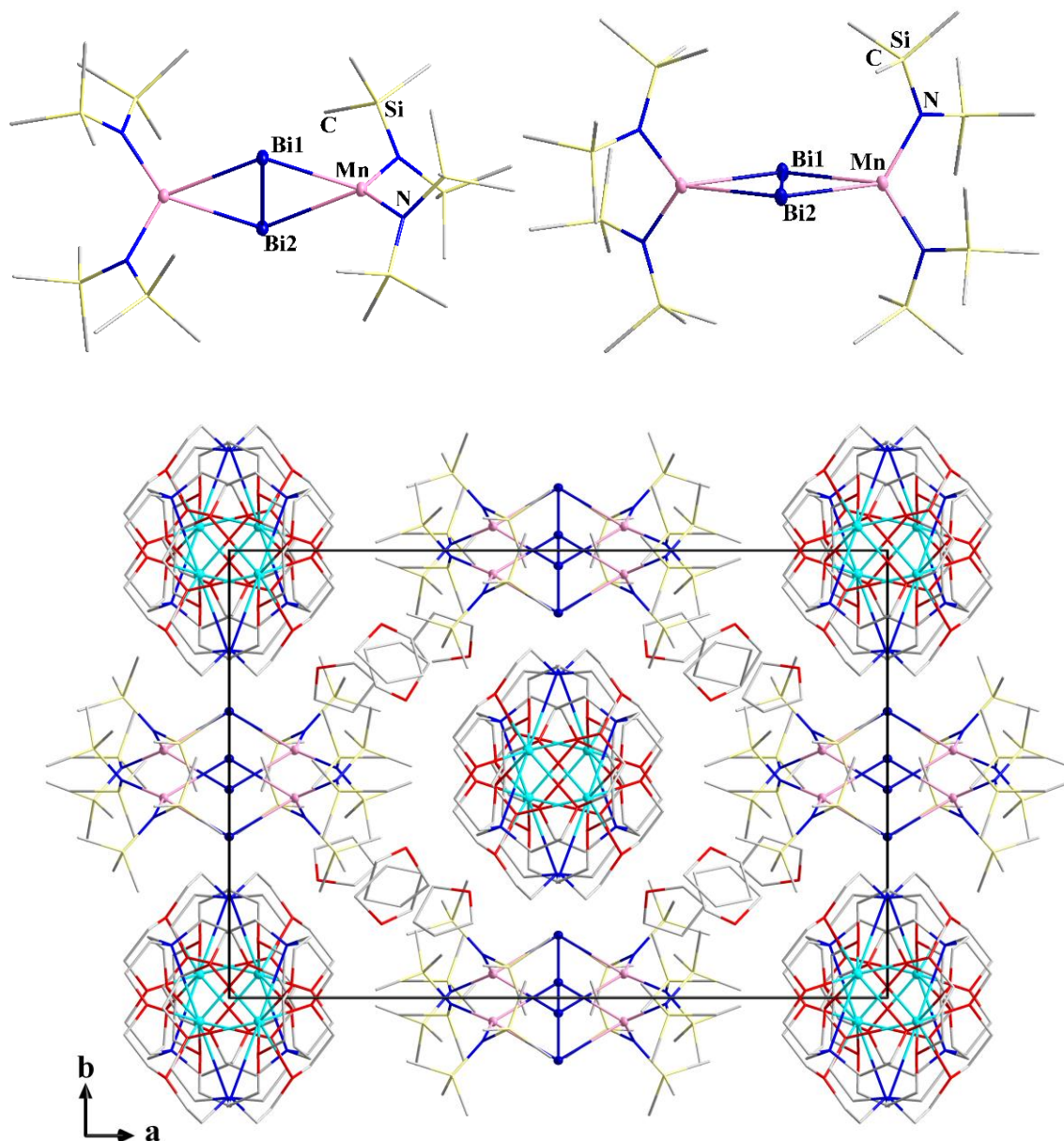


Abbildung 36: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 2 in zwei Orientierungen (oben) und erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau).

Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Molekül, ein fehlgeordnetes THF-Molekül, die durch SIMU- und SADI-Restraints in SHELXL auf die optimale Struktur angepasst wurden, und ein halbes Cluster-Anion. Die kristallografische Symmetrie des Cluster-Anions ist C_2 , wobei die Achse durch das Bi1- und Bi2-Atom geht, welche auf den speziellen 4e-Lagen liegen.

Das Anion in Verbindung **2** besteht aus einer Bi_2^{2-} -Hantel, die zwei $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ -Einheiten $\mu, \eta^2: \eta^2$ -artig verbrückt. In der Einleitung wurde bereits die Bi–Bi-Bindung der isolierten Bi_2^{2-} -Hantel in $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ als Doppelbindung mit 2,8377(7) Å diskutiert (vgl. Kapitel 1.6.2). Diese ist im Anion der Verbindung **2** durch die zweifache *side-on*-Koordination an die Mn^{II} -Ionen auf 2,9022(2) Å aufgeweitet, wodurch die Bindungsordnung herabgesetzt wird. Dabei ähneln die Abstände der Mn–Bi₂-Koordination mit 2,9617(3)–2,9712(3) Å denen bereits veröffentlichter *side-on*-Komplexe von Bi_2^{2-} .^[430,438]

Für die Untersuchung der Bindungssituation des Anions in Verbindung **2** wurden Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT)^[431] mit dem TPSSh-Funktional^[432] und den def2-TZVP-Basissätzen^[433] von A. SCHMIDT und F. WEIGEND durchgeführt (für Details siehe Kapitel 6.7.1). Ladungskompensation erfolgte wieder mittels COSMO.^[434,435] Auch für diese Verbindung wurde mittels DFT-Rechnungen die E_{B} zwischen dem Bi_2^{2-} -Anion und den $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ -Einheiten bestimmt. Sie beträgt –156,1 kJ/mol (jeweils –78 kJ/mol pro $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ -Einheit) für den *high-spin*-Zustand. Das zugehörige *broken-symmetry*-Isomer mit antiferromagnetischer Kopplung der Mangan-Ionen ist gewinkelt und um 6,7 kJ/mol benachteiligt. Wie im Anion von Verbindung **1** sind auch im Anion in Verbindung **2** die Wechselwirkungen merklich ionisch. Gezeigt werden konnte dies durch den Ersatz des Bi_2^{2-} -Ions durch eine isoelektronische, aber neutrale Te_2 -Einheit, wodurch ein leicht positiver Wert für E_{B} von 14,6 kJ/mol erhalten wurde. Die elektronische Überladung der Bismut-Atome wird wieder auf die Mangan-Atome übertragen, erkennbar an der Verringerung der MULLIKEN-Ladung am Bismut von –1 (im freien Bi_2^{2-} -Ion) auf –0,58 und eine Verringerung der MULLIKEN-Zahl der ungepaarten Elektronen an den Mangan-Atomen auf 4,69.

Der Ladungstransfer ist auch an der Delokalisierung der in der Ebene liegenden Teile der π - und π^* -Orbitale des Bi_2^{2-} -Ions zu den s- und d-Orbitalen der beiden Mangan-Atome erkennbar, wie für die π^* -Orbitale in Abbildung 37 gezeigt. Die damit einhergehende Reduzierung der Bi–Bi-Bindungsordnung (WIBERG-Indizes: 1,99 im freien Bi_2^{2-} -Ion; 1,31 im Anion von Verbindung **2**) stimmt gut mit einem leicht vergrößerten Bi–Bi-Abstand, sowohl in der Berechnung (um 0,034 Å) als auch im Experiment (um 0,065 Å) relativ zur Bindungslänge im nackten Bi_2^{2-} -Ion (berechnet: 2,844 Å, Experiment: 2,838 Å) überein.^[141]

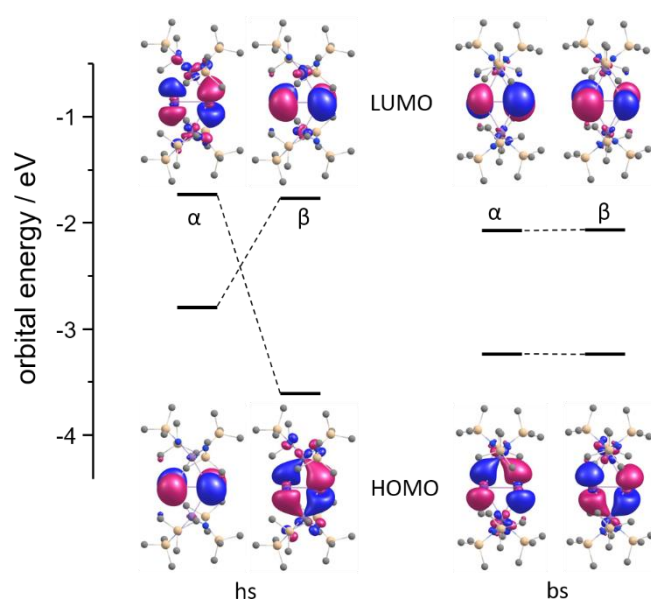


Abbildung 37: Molekulare Spin-Grenzorbitale (HOMO und LUMO) des Anions in Verbindung 2 für den *high-spin-Fall* (hs) und den *broken-symmetry-Fall* (bs). Amplituden werden mit $\pm 0,035$ a.u. gezeichnet. Für den *high-spin-Fall* bezieht sich α auf den Majoritätsspin, also auf den Spin der d-Elektronen an den Mangan-Atomen.

Planare, rautenförmige $\{\text{Pn}_2\text{M}_2\}$ -Einheiten aus schwereren Pentelen ($\text{Pn} = \text{As} - \text{Bi}$) und Übergangsmetallatomen M kommen extrem selten vor.^[439,440] Höchstwahrscheinlich ist dies auf die Reduktionskraft der Pn_2^{2-} -Anionen zurückzuführen, die bevorzugt in einer pyramidenförmigen Koordinationsumgebung mit formal neutralen Pentel-Atomen vorliegen. Dementsprechend wurde das planare $\{\text{Pn}_2\text{M}_2\}$ -Motiv eher für einige Lanthanoid- und Aktinoid-Komplexe mit redox-inerten Metall-Ionen und damit hauptsächlich ionischen Wechselwirkungen beobachtet, wie beispielsweise ($\{\text{Pn}_2\text{Sm}^{\text{III}}_2\}$ für $\text{Pn} = \text{Bi},^{[441]} \text{Sb},^{[331]} \text{As},^{[332]}$ und $\{\text{As}_2\text{U}^{\text{IV}}_2\}$).^[442] Das häufigere Motiv für zweikernige Übergangsmetall-Verbindungen mit einem $\{\mu, \eta^2\text{-Pn}_2\}$ -Liganden ist eine schmetterlingsförmige $\{\text{Pn}_2\text{M}_2\}$ -Einheit, die zusätzliche $\text{M}-\text{M}$ -Wechselwirkungen erlaubt (insbesondere zwischen niederwertigen Übergangsmetall-Atomen wie in den Carbonyl-Cyclopentadienyl-Komplexen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu\text{-Bi}_2)^{[443]}$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu\text{-Sb}_2)^{[444]}$) oder eine Formulierung als verbrückende Pn_2^{2-} -Einheit, wie in $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}]_2(\mu\text{-As}_2)^{[445]}$ und $[(\text{NHC})(\text{CO})\text{Ni}]_2(\mu\text{-As}_2)^{[446]}$

Aufgrund der Seltenheit paramagnetischer $\{\text{Pn}_2\text{M}_2\}$ -Komplexe gibt es bisher auch keine magnetischen Studien zu offenschaligen Übergangsmetall-Atomen in solchen Komplexen. Für ein verwandtes $\{\text{N}_2\text{Zr}^{\text{III}}_2\}$ -Motiv mit einer verbrückenden N_2^{2-} -Einheit wurde eine starke antiferromagnetische Kopplung vorgeschlagen,^[447] wohingegen bei einigen paramagnetischen $\{\text{N}_2\text{M}_2\}$ -Verbindungen der Lanthanoide ($\text{M} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}$) die antiferromagnetische Kopplung beträchtlich schwächer ist.^[448]

In der vorliegenden Arbeit wurde daher untersucht, wie sich die planare $\{\text{Mn}_2\text{Bi}_2\}$ -Einheit im Anion von Verbindung **2** in dieser Hinsicht verhalten würde, und ob ein (hypothetisches) entlang der $\{\text{Bi}_2\}$ -Einheit abgewinkeltes Konformer andere Eigenschaften aufweisen würde.

DFT-Rechnungen weisen darauf hin, dass für verschiedene magnetische Situationen neben dem planaren Konformer auch ein leicht gewinkeltes Konformer (Diederwinkel $169,1^\circ$) beobachtet werden kann. Während das planare System mit einer ferromagnetischen Kopplung der beiden Ionen mit einem *high-spin*-Grundzustand mit $S = 5$ einhergeht, entspräche das gewinkelte Konformer einer antiferromagnetischen Kopplung und einem *broken-symmetry*-Grundzustand mit $S = 0$. Bei beiden Spezies handelt es sich um lokale Minimum auf der Energiehyperfläche, wobei das experimentell beobachtete, planare Konformer mit 4,2 kJ/mol leicht bevorzugt ist. Dies deutet auf eine nur schwache magnetische Kopplung der Mn^{II} -Ionen hin. Darüber hinaus weist die Energieoberfläche für diesen Freiheitsgrad eine sehr moderate Krümmung auf: Um den *broken-symmetry*-Zustand in eine planare Form zu zwingen, sind nur 25,1 kJ/mol erforderlich, und um den *high-spin*-Zustand in eine gewinkelte Form zu zwingen sind sogar nur 9,3 kJ/mol nötig. Dennoch haben die beiden unterschiedlichen Kopplungsmodi Einfluss auf die Form der Grenzorbitale.

In beiden Fällen werden sowohl HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) als auch LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) von den π^* -Orbitalen des koordinierten Bi_2^{2-} -Ions dominiert, genau wie im freien Bi_2^{2-} -Ion. Für den Fall des gewinkelten *broken-symmetry*-Konformers (Abbildung 37, rechts) sind die HOMOs beider Spin-Typen die π^* -Orbitale in der Ebene. Es wird eine Delokalisierung in Richtung der leeren $\text{Mn}(\text{d})$ -Spinminderheits-Orbitale beobachtet: Für den α -Spin delokalisiert π^* zum oberen Mangan-Atom mit leeren α -Spin- (und besetzten β -Spin-) d-Orbitalen und für den β -Spin delokalisiert π^* zum unteren Mangan-Atom mit leeren β -Spin- (und besetzten α -Spin-) d-Orbitalen. Im *high-spin*-Fall hingegen ist eine Delokalisierung in leere Mangan(d)-Orbitale nur für den Minoritätsspin β möglich. Infolgedessen hat das in der Ebene liegende α -Spin- π^* -Orbital eine deutlich höhere Energie als sein β -Spin-Gegenstück sowie eine höhere Energie als das α -Spin- π^* -Orbital senkrecht zur Ebene. Daher sind die HOMOs für diesen Zustand das Majoritätsspin- π^* -Orbital senkrecht zur $\{\text{Bi}_2\text{Mn}_2\}$ -Ebene und das Minoritätsspin- π^* -Orbital in der Ebene.

Obwohl J. YUTRONKIE aus der Arbeitsgruppe CLÉRAC Versuche mit fünf verschiedenen Chargin von Verbindung **2** unternahm (vgl. Kapitel 5.1.4), konnte experimentell nicht endgültig ermittelt werden, ob die planare Struktur eine (schwache) ferromagnetische Kopplung aufweist. Trotz größter Sorgfalt bei der Isolierung, dem Versand und der Vorbereitung der Proben für diese Messungen, lieferte bisher keine der Messungen reproduzierbare und physikalisch aussagekräftige Ergebnisse. Die Verbindung ist offenbar zu empfindlich, um zuverlässige magnetische Suszeptibilitäts-Daten (χ) zu erzeugen. Das χT -Produkt bei Raumtemperatur lag mit 6,4 und 7,9 cm³K/mol systematisch unter dem erwarteten Wert für zwei isolierte $S = 5/2$ Mn^{II}-Spins (8,75 cm³K/mol). Dennoch stützen diese experimentellen Werte, auch wenn sie etwas zu niedrig sind, stark die Oxidations- und Spinzustände der Mangan-Ionen. Bei allen Proben nimmt das χT -Produkt mit sinkender Temperatur ab (Abbildung 38). Dies weist auf das Vorhandensein vorherrschender antiferromagnetischer Wechselwirkungen hin, deren Ausmaß je nach Charge stark schwankt, höchstwahrscheinlich aufgrund der Dominanz von Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukten mit viel stärkerer (antiferromagnetischer) Kopplung zwischen den Mangan-Ionen. Obwohl eines der Zersetzungsprodukte [K(Crypt-222)][Mn(hmds)₃]^[449] sowie der Reaktant [Mn(hmds)₂] selektiv hergestellt und deren magnetische Suszeptibilitäten untersucht wurde (beide zeigen sehr schwache antiferromagnetische Kopplungen), konnten daraus keine zusätzlichen Schlussfolgerungen zu den magnetischen Eigenschaften von Verbindung **2** gezogen werden. Daher ist zum jetzigen Zeitpunkt aufgrund der Berechnungen davon auszugehen, dass eine schwache ferromagnetische Kopplung im ungewöhnlichen Anion in Verbindung **2** vorhanden sein könnte, aber für einen direkten experimentellen Beweis auf zukünftige Arbeiten verwiesen werden muss.

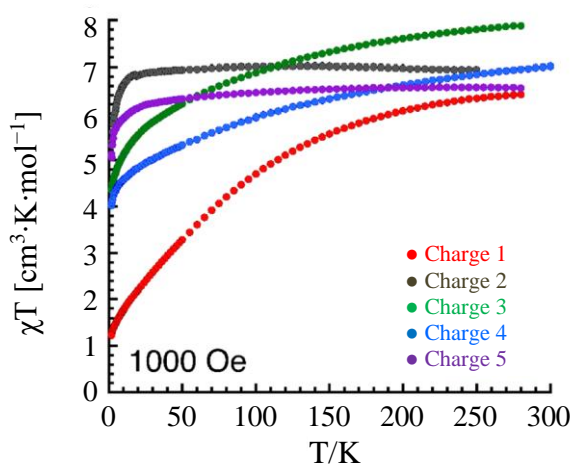


Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit des χT -Produkts für die fünf verschiedenen Chargin von Verbindung **2** bei 0,1 T (χ ist definiert als \vec{M}/\vec{H} pro Mol des Komplexes).

Zur Untersuchung möglicher Gründe für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der drei binären $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) wurden quantenchemische Rechnungen (DFT^[431], TPSSh-Funktional^[432], def2-TZVP-Basisätze^[433]) zu Austauschreaktionen durchgeführt.

Um herauszufinden, warum Verbindung **1** für $\text{Tr} = \text{Tl}$ beobachtet wird, während Ausgangsmaterialien mit $\text{Tr} = \text{In}$ oder $\text{Tr} = \text{Ga}$ das Anion in Verbindung **2** liefern, wurden die Energien für eine Reaktion des Anions in Verbindung **1** (und dessen hypothetischen Homologen) zum Anion in Verbindung **2** berechnet, wie in Gleichung (4) gezeigt:



Die entsprechenden Reaktionsenergien betragen 461 kJ/mol, 483 kJ/mol beziehungsweise 525 kJ/mol für $\text{Tr} = \text{Tl}, \text{In}$ oder Ga . Die Reaktionen zeigen daher eine starke Präferenz für die linke Seite (somit für das Anion in Verbindung **1** und seine Homologen), insbesondere für Gallium, was im Widerspruch zur experimentellen Beobachtung steht. Dies ändert sich jedoch, wenn die experimentelle Beobachtung metallischer Ablagerungen durch Einbeziehung der Kohäsionsenergie von 182 kJ/mol, 243 kJ/mol oder 277 kJ/mol ($\text{Tr} = \text{Tl}, \text{In}, \text{Ga}$) und 207 kJ/mol ($\text{Tr} = \text{Bi}$) auf der rechten Seite berücksichtigt wird. Die linke Seite wird jetzt nur noch geringfügig bevorzugt mit 72 kJ/mol, 33 kJ/mol oder 41 kJ/mol ($\text{Tr} = \text{Tl}, \text{In}, \text{Ga}$), wobei die Indium- und Gallium-Fälle weniger endergonisch sind, was mit der beobachteten Fragmentierung übereinstimmt. Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass die treibende Kraft die Kristallisation des $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Salzes ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die (negative) Gitterenergie, bei der Kristallbildung leicht die kleinen (positiven) Zahlen für die berechneten Reaktionsenergien überkompensieren kann. Zusammenfassend belegen diese Studien die subtilen Unterschiede zwischen den Verbindungen der drei Trier-Elemente und weisen auf die Notwendigkeit hin, feste Niederschläge oder die Kristallisation der Produkte zu berücksichtigen, um Experimente und deren Ergebnisse zu erklären.

Die Bildung des Anions in Verbindung **2** wurde quantenchemisch auch noch mit den anderen Startmaterialien nach Gleichung (5) untersucht:



Werden wiederum die Kohäsionsenergien der Triel-Atome betrachtet, ergeben sich Reaktionsenergien von +2,5 kJ/mol, -34,7 kJ/mol oder -35,5 kJ/mol (Tr = Tl, In, Ga). Daher ist die Bevorzugung dieser Struktur für Gallium und Indium relativ zu Thallium offensichtlich und stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein. In diesen Untersuchungen wurden Gitterenergien bisher nicht berücksichtigt. Unter der Annahme eines relativ stabilen Salzes des hochsymmetrischen $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anions würden diese den Trend aus den oben genannten Gründen wahrscheinlich zusätzlich verstärken.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Gründe für das unterschiedliche Verhalten manigfaltig zu sein scheinen und diese aufgrund der vielen Parameter schwer zu modellieren sind. Wie bereits diskutiert, enthalten die eingesetzten Gallium- und Indium-basierten ZINTL-Edukte bereits zu einem beträchtlichen Anteil Bi_2^{2-} -Anionen. Daher könnte die Isolierung dieser Verbindung auch darauf zurückzuführen sein.

Aus derselben Umsetzung, aus der Verbindung **2** nach fünf Minuten Reaktionszeit isoliert werden konnte, ließ sich Verbindung **8** nach 30 Minuten Reaktionszeit ebenfalls durch Übersichtung mit *n*-Hexan in kristalliner Form gewinnen (Abbildung 39). Diese scheint ein Folgeprodukt der Reaktion von $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ -, $(\text{InBi}_3)^{2-}$ - beziehungsweise Bi_2^{2-} -Anionen mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ zu sein. Formal kann die Entstehung des Anions in Verbindung **8** durch die Dimerisierung von Verbindung **2** unter Freisetzung von vier $(\text{hmds})^-$ -Gruppen erklärt werden. Wie bereits erwähnt, entstehen in diesen Umsetzungen immer $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Mn}(\text{hmds})_3]^{[422]}$ und $\text{H}(\text{hmds})$ als Nebenprodukte, die den Verbleib der abgespaltenen $(\text{hmds})^-$ -Gruppen während der Bildung von Verbindung **8** erklären. Darüber hinaus findet eine $2e^-$ -Oxidation statt, höchstwahrscheinlich ausgelöst durch Bi_2^{2-} -Ionen aus dem Edukt oder den $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Reaktanden ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}$). Alle bisherigen Versuche, die Bildung von Verbindung **2** oder Verbindung **8** über NMR-Spektroskopie in Lösung zu beobachten, scheiterten an der paramagnetischen Natur der Reaktionsmischungen. Eine sofortigen Zersetzung der Verbindungen unter ESI-MS-Bedingungen verhinderte Einblicke über diese Methode.

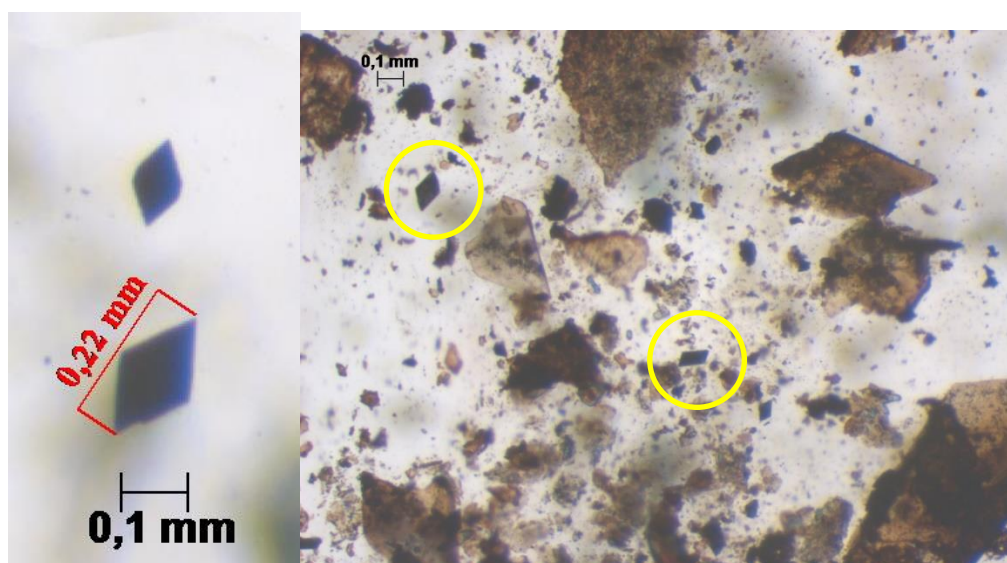


Abbildung 39: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit *n*-Hexan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)$ -en mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF nach 30 min Reaktionszeit erhaltenen Kristalle von Verbindung **8**. Bei den dunklen Rechtecken handelt es sich um Verbindung **8** (gelber Ring), die helleren Kristallfragmente erwiesen sich als $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Mn}(\text{hmds})_3]$. Der Maßstabsbalken zeigt die typische Größe eines Einkristalls.

Verbindung **8** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 11,8800(17) \text{ \AA}$, $b = 14,941(3) \text{ \AA}$, $c = 16,334(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 66,01(3)^\circ$, $\beta = 73,461(14)^\circ$, $\gamma = 66,837(9)^\circ$, $V = 2408,5(10) \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **8**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 40 dargestellt.

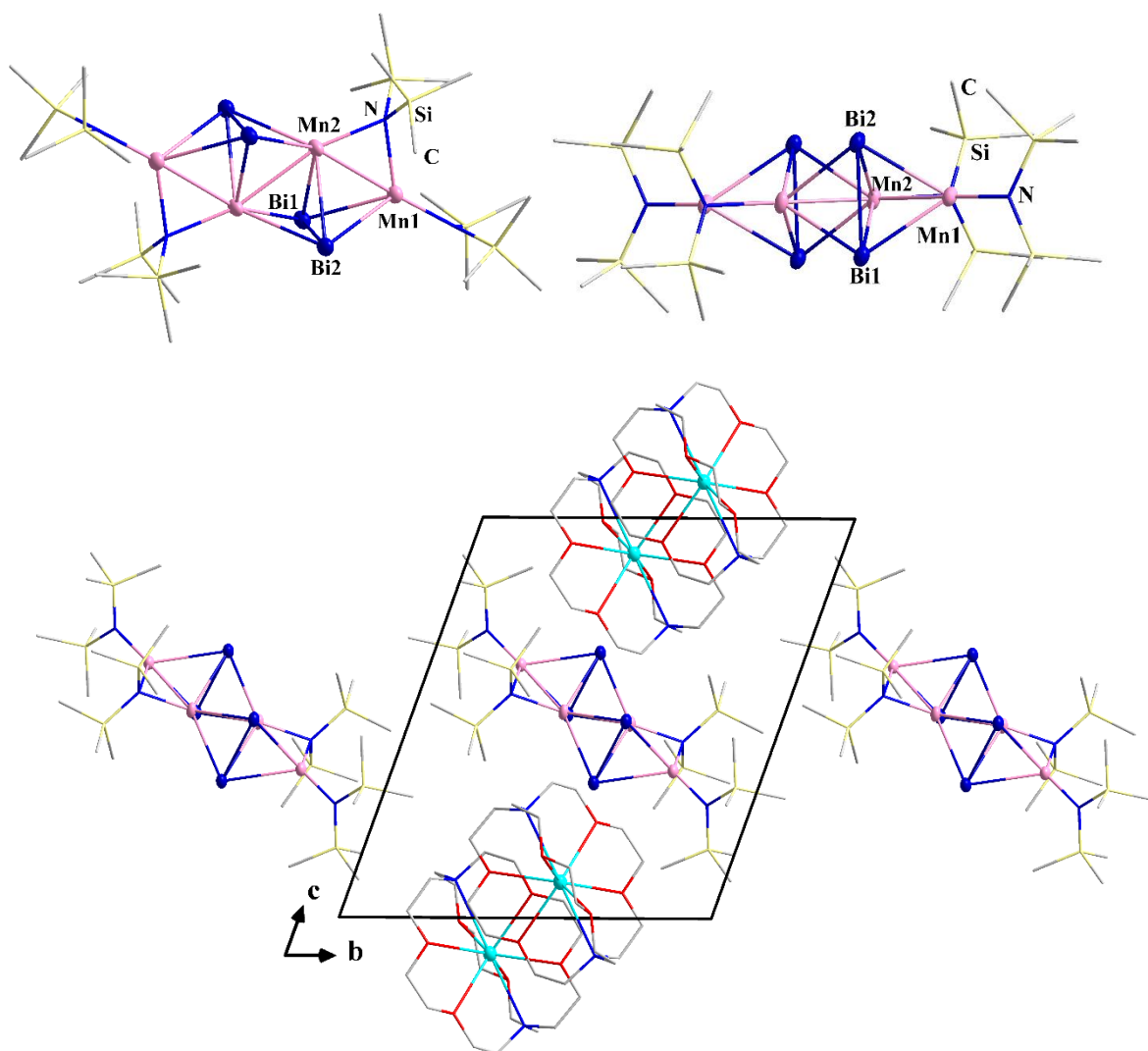


Abbildung 40: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung **8** in zwei Orientierungen (oben) sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der a -Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau).

Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Molekül und ein halbes Anion, wobei sich das Inversionszentrum (Lage 1h) genau in der Mitte der Mn2–Mn2'-Bindung befindet. Die kristallografische Symmetrie des Moleküls ist daher C_{2h} . Die Struktur des Kryptand-Moleküls wurde mit Hilfe des SADI-Restraints in SHELXL auf die optimale Kryptand-Struktur angepasst, und die Verfeinerung einiger der anisotropen Auslenkungsparameter wurde zusätzlich mittels ISOR-Befehlen eingeschränkt.

Der Aufbau kann durch eine zickzackförmige $[\text{Mn}(\text{hmds})]_4^{2+}$ -Einheit beschrieben werden, die von zwei Bi_2^{2-} -Hanteln $\mu^3, \eta^2: \eta^2: \eta^2$ -artig verbrückt wird. Alternativ kann die Struktur des acht-Atom-Clusters als zwei *pseudo*-trigonale $\{\text{Bi}_2\text{Mn}_3\}$ -Bipyramiden beschrieben werden, die durch eine gemeinsame Mn–Mn-Kante (Mn2, Mn2') verknüpft und von vier $(\text{hmds})^-$ -Anionen umgeben sind. Dabei fungieren zwei der vier $(\text{hmds})^-$ -Liganden als terminale Liganden für die äußeren Mangan-Atome (Mn1, Mn1'), während die beiden anderen Ligandenmoleküle die Mn1–Mn2-beziehungsweise Mn1'–Mn2'-Kanten gegenüber den $\mu^3: \eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Bi}_2^{2-}$ -Einheiten überbrücken. Ein Einfluss dieses Koordinationsmusters auf die Mn–Mn-Bindungslängen kann nicht festgestellt werden. Im Vergleich zur freien Bi_2^{2-} -Hantel wird der Bi–Bi-Abstand allerdings auf 2,9993(10) Å vergrößert, was mit der Funktion der $\{\text{Bi}_2\}$ -Einheit als μ^3 -verbrückenden Liganden übereinstimmt (im Vergleich zur μ^2 -verbrückenden Funktion in 2). Daher weist dieses Ergebnis auf die bedeutende Beteiligung dieser $\{\text{Bi}_2\}$ -Einheit an der Koordination der Übergangsmetall-Komplexfragmente hin. Die *side-on*-Koordination der Mangan-Atome an die Bi_2 -Hanteln führt zu Mn–Bi-Abständen von 2,842(2)–2,966(2) Å, die im Bereich bereits beschriebener Bindungslängen liegen.^[430,438] Dabei fällt auf, dass die Bindungen zum innenliegenden Mn2-Atom kürzer sind als die zum terminalen Mn1-Atom.

Formal bilden die Übergangsmetallatome eine $\{\text{Mn}_4\}^{6+}$ -Einheit. Die unterschiedlichen Koordinationsmodi der $(\text{hmds})^-$ -Gruppen lassen auf Unterschiede in den formalen Ladungen der einzelnen Mangan-Atome schließen. Die äußeren Mangan-Atome (Mn1, Mn1') werden von einem terminalen und einem μ -verbrückenden $(\text{hmds})^-$ -Liganden und einem μ^3 -verbrückenden Bi_2^{2-} -Anion koordiniert, während die beiden inneren Mangan-Atome (Mn2, Mn2') von einer μ -verbrückenden $(\text{hmds})^-$ -Gruppe und zwei μ^3 -verbrückenden Bi_2^{2-} -Anionen koordiniert werden. Die effektive Ladung eines terminalen $(\text{hmds})^-$ -Anions beläuft sich auf –1, die eines μ -verbrückenden $(\text{hmds})^-$ -Anions auf –1/2 und die einer μ^3 -verbrückenden Bi_2^{2-} -Einheit auf –2/3. Dadurch wird ersichtlich, dass die äußeren Mangan-Atome formal von höherer negativer Ladung in ihrer direkten Koordinationsumgebung (ohne Berücksichtigung der zusätzlichen zwei negativen Ladungen des gesamten Clusters) umgeben sind (insgesamt $-2\frac{1}{3}$) als die inneren Mangan-Atome (insgesamt $-1\frac{1}{3}$). Dies deutet darauf hin, dass die äußeren Atome näher an der

formalen Oxidationsstufe +II liegen, während die inneren als Mn^{I} -Atome angesehen werden können. Die verschiedenen Koordinationsmodi sollten daher die elektronische Struktur und Bindung sowie die magnetischen Wechselwirkungen innerhalb dieses Anions beeinflussen. Durch die Kombination von zwei Mn^{I} -Ionen (Mn1 und $\text{Mn1}'$; $S = 2$) mit zwei Mn^{II} -Ionen (Mn2 und $\text{Mn2}'$; $S = 5/2$) kann ein Gesamtspin von $S = 0$ für ein Maximum an antiferromagnetischen Wechselwirkungen oder einen Gesamtspin von $S = 9$ für eine ausschließlich ferromagnetische Kopplung entstehen. In komplexeren Fällen kann auch ein Spinzustand dazwischen auftreten. Theoretisch sollten diese drei möglichen Kopplungen durch magnetische Messungen oder Elektronenspinresonanz-Messungen unterscheidbar sein, da die Kristalle jedoch am Boden des Schlenkrohrs in sehr geringen Ausbeuten und bedeckt mit Metallpulver wachsen, konnte bisher nicht genügend Reinsubstanz für solche Experimente isoliert werden.

Es wurden DFT-Rechnungen^[431] (TPSSH-Funktional^[432], def2-TZVP-Basissätze^[433]; Details siehe Kapitel 6.7.1) durchgeführt, um die unterschiedlichen formalen Ladungen zu erklären und die elektronische Situation und mögliche magnetische Kopplungsschemata im Cluster-Anion von Verbindung **8** besser verstehen zu können. Für die durch Einkristallmessungen erhaltene Struktur kann ein *high-spin*-Zustand mit 18 ungepaarten Elektronen und ein *broken-symmetry*-Zustand mit abwechselndem Überschuss an Elektronen der Spintypen (α vs. β) an den vier Mangan-Atomen berechnet werden. Da letzterer um -75 kJ/mol bevorzugt ist, liegt eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den magnetischen Mn-Atomen nahe. Darüber hinaus ist die HOMO-LUMO-Lücke für den *broken-symmetry*-Zustand (1,85 eV) signifikant größer, als für den *high-spin*-Zustand (1,13 eV). MULLIKEN-Populationsanalysen zeigen jedoch, dass eine eindeutige Zuordnung der Oxidationsstufen schwierig ist. Die beiden inneren Mangan-Atome weisen tatsächlich eine etwas höhere Besetzung der d-Orbitale (jeweils 5,58 Elektronen) auf, als die beiden äußeren Mangan-Atome (jeweils 5,41 Elektronen), aber ein Lokalisierungsverfahren ergibt entweder fünf α -Spin- oder fünf β -Spin-Orbitale an jedem der vier Mangan-Atome. Die Elektronen des entsprechenden Minoritätsspins sind eher in Bindungen zu den Bismut-Atomen lokalisiert, was an die elektronische Situation in Verbindung **2** erinnert. Wie in Verbindung **2**, aber noch ausgeprägter, ist die Bindungsordnung der Bi–Bi-Bindungen reduziert (WIBERG-Index = 0,87) und die Bindungslänge ist im Vergleich zu freiem Bi_2^{2-} -Ion um $0,123$ Å größer, in hervorragender Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung ($\Delta d(\text{Bi–Bi}) = 0,178$ Å).

Verbindung **3** konnte erstmals von KLIPPSTEIN in ihrer Masterarbeit dargestellt werden.^[418] Die geringe Qualität der Kristalle lieferte einen Datensatz, der lediglich die Verfeinerung des Schweratomgerüsts ermöglichte. Obwohl viele Versuche unter Variation der Reaktionszeiten, Reaktionstemperaturen, Lösungsmittelkombinationen für das Reaktionsmedium und das Überschichtungssolvens, Diffusionsmethoden (z. B. direkte Überschichtung, Diffusionsüberschichtung mit Trennwand oder Rohr-im-Rohr-Technik oder mit reinem THF als Trennschicht zwischen Reaktionslösung und Überschichtungssolvens), Abkühlungsraten und Endtemperaturen getestet wurden, konnten keine qualitativ hochwertigeren Einkristalle gezüchtet werden. Aufgrund ihrer Tendenz gestapelt und verwachsen, als feine, biegsame Nadeln auszukristallisieren, war keine manuelle Trennung mit einem Skalpel zur Gewinnung eines Einkristalles für eine Untersuchung mittels röntgenografischer Methoden möglich (Abbildung 41). Daher wurden zwar neue Datensätze gemessen, jedoch waren diese qualitativ dem bereits von WEINERT gemessenen nicht überlegen. Dennoch soll der Vollständigkeit halber hier Verbindung **3** und dessen Anion anhand eines neuen Datensatzes diskutiert werden.

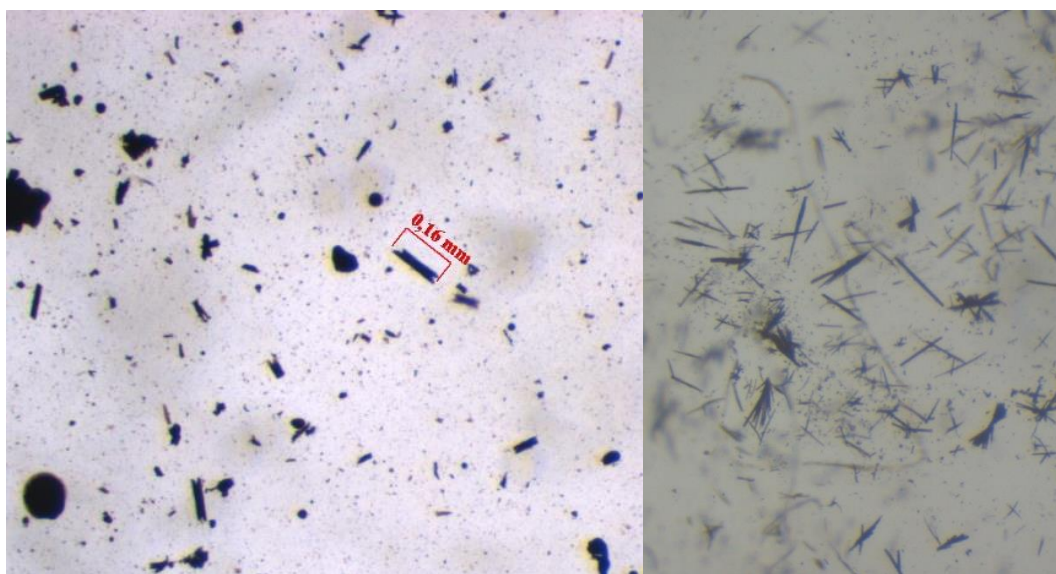


Abbildung 41: Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach der Überschichtung mit Toluol bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)\cdot\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF erhaltenen, geschichteten und sehr dünnen Kristalle von Verbindung **3** aus zwei Ansätzen. Der Maßstabsbalken links zeigt die typische Größe eines (Poly-)Kristalls.

Bisher wurde die Raumgruppe, in der Verbindung **3** kristallisiert, mit $P\bar{1}$ bestimmt. Eine Lösung in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $I2/a$ ergibt sehr ähnliche R/wR -Werte bei verdoppelter Zelle. Da die Kristalle aufgrund ihrer Qualität (Verwachsung/Stapelung) nur bis $2\theta = 35^\circ$ streuen, können in der anschließenden Verfeinerung des Datensatzes die leichteren Atome des Kryptand-Moleküls nicht lokalisiert werden. Diese sind allerdings wichtig für eine abschließende Bestimmung der Raumgruppe, weshalb eine finale Bestimmung noch aussteht. Die Atomabstände des Anionengerüsts sind davon wenig beeinflusst, weshalb hier dessen Struktur in der monoklinen Zelle diskutiert wird.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **3**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 42 dargestellt.

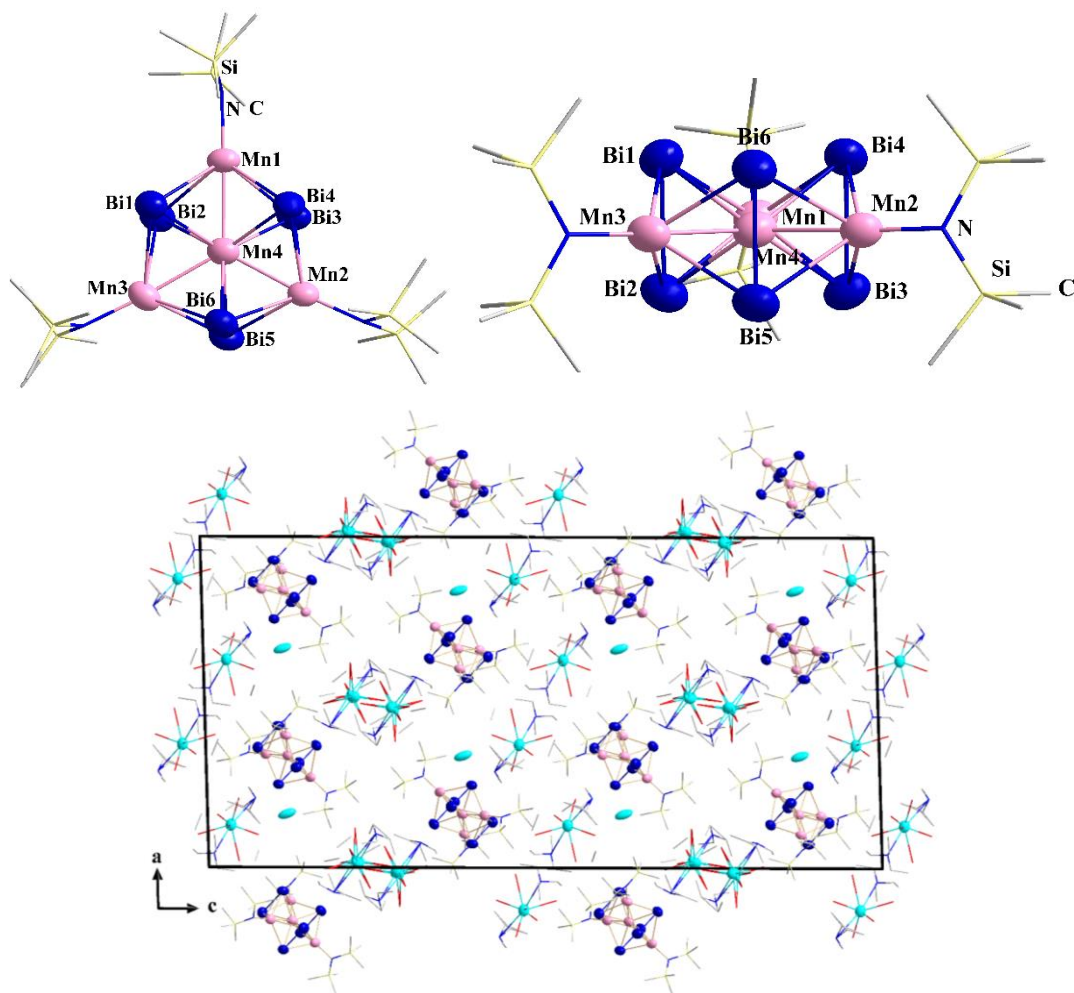


Abbildung 42: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung **3** in zwei Orientierungen (oben) sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der b -Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich formal drei $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Moleküle und das Anion. Ob weitere Lösungsmittelmoleküle in den Hohlräumen der Struktur existieren, konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen wurde mittels der RIGU-, DFIX- und DANG-Restraints in SHELXL auf deren optimale Struktur angepasst, wobei keines der Atome leichter Elemente anisotrop verfeinert werden konnte.

Das Anion in Verbindung **3** wird ebenfalls aus Bi_2^{2-} -Hanteln aufgebaut. Diese koordinieren trigonal prismatisch an ein zentrales, $\mu^3, \eta^2: \eta^2: \eta^2$ -koordiniertes Mangan-Atom ($\text{Mn}4$). Die drei Seitenflächen des durch die drei $\{\text{Bi}_2\}$ -Einheiten aufgespannten Bi_6 -Prismas werden von jeweils einem $[\text{Mn}(\text{hmds})]^+$ -Fragment überkappt. Obwohl die Kryptand-Moleküle der Kalium-Gegenionen nicht vollständig verfeinert werden konnten, wird von drei Kalium-Ionen pro Anion in Verbindung **3** ausgegangen. Mit einer Gesamtladung des Clusters von $3-$ und drei Bi_2^{2-} -Einheiten pro Anion muss die $\{\text{Mn} @ [\text{Mn}(\text{hmds})]_3\}$ -Einheit eine Ladung von $+3$ zur Ladungsneutralität beitragen. Die Mangan-Atome, die einen terminalen $(\text{hmds})^-$ -Liganden tragen, werden als zweifach positiv geladen angesehen, weshalb das zentrale Mangan-Atom als Mn^0 betrachtet werden muss, um die postulierte Ladungsbilanz zu erfüllen. Dies wurde in KLIPPSTEINS Masterarbeit ebenfalls postuliert.^[418]

Da alle Atome auf allgemeinen Lagen liegen, weist das intermetalloide Cluster-Anion in Verbindung **3** nur *pseudo*-Symmetrien auf. Dazu gehören drei *pseudo*- C_2 -Achsen entlang der $\text{Mn}_x\text{--Mn}4\text{--Bi}_2$ -Achsen ($x = 1, 2, 3$) und eine *pseudo*- C_3 -Achse orthogonal zur aufgespannten Ebene der Mangan-Atome, wodurch eine Spiegelebene parallel zur Mangan-Ebene entsteht.

Auf eine genauere Diskussion der Bindungslängen wird an dieser Stelle aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes verzichtet.

3.2.2 Bildung heterometallischer Cluster durch Umsetzung der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salze ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ in THF

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.2.1 wurden weitere niedrig-kordinierte, Redox-inerte Übergangsmetall-Komplexe auf ihre Eignung als elektrophile Reaktanden geprüft.

In quantenchemischen Rechnungen (DFT^[431], TPSSh-Funktional^[432], def2-TZVP-Basissätze^[433], durchgeführt von A. SCHMIDT und F. WEIGEND) konnte gezeigt werden, dass verfügbare leere d-Orbitale einen entscheidenden Einfluss auf die Strukturmerkmale der resultierenden Anionen haben. Dafür wurden die Mangan-Atome durch Zink-Atome ersetzt, welche keine unbesetzten d-Orbitale aufweisen. Dies führt im Anion der Verbindung **2** zu einem Wechsel von einer *side-on*- zu einer *end-on*-verbrückenden Bi_2^{2-} -Einheit mit einer Zn–Bi–Bi–Zn-Zick-Zack-Konformation (Abbildung 43). Die quantenchemische Berechnung einer Zink-Spezies, ausgehend von einer Struktur gemäß der in Verbindung **2** beobachteten konvergierte nur mit Symmetrieeinschränkungen in ein lokales Minimum. Unter Symmetrieeinschränkungen wurde eine lokale Minimumsstruktur erhalten, die gegenüber dem *end-on*-Isomer energetisch um +48 kJ/mol ungünstiger ist.

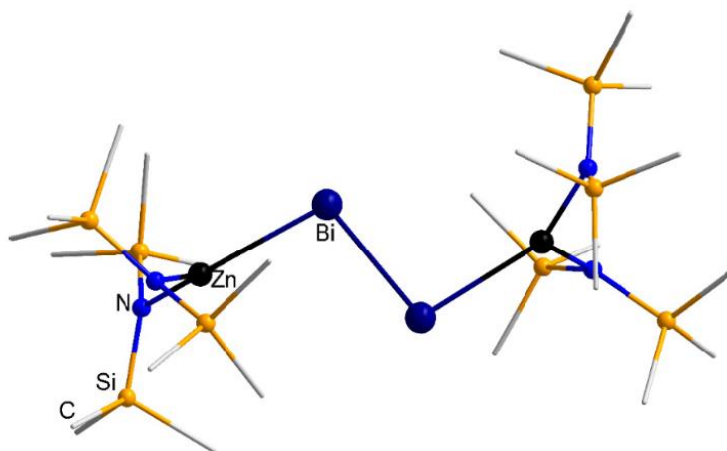


Abbildung 43: Berechnete molekulare Anionen-Struktur der *end-on*-Koordination zweier $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ -Komplexe an eine Bi_2^{2-} -Einheit. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).

Diese Berechnungen zeigen, dass die Reaktionsprodukte durch den Besetzungsgrad der d-Orbitale am Übergangsmetall-Atom beeinflusst werden. Daher war anzunehmen, dass Reaktionen der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salze ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ zu anderen Produkten führen würden, als bei der äquivalenten Umsetzung mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$.

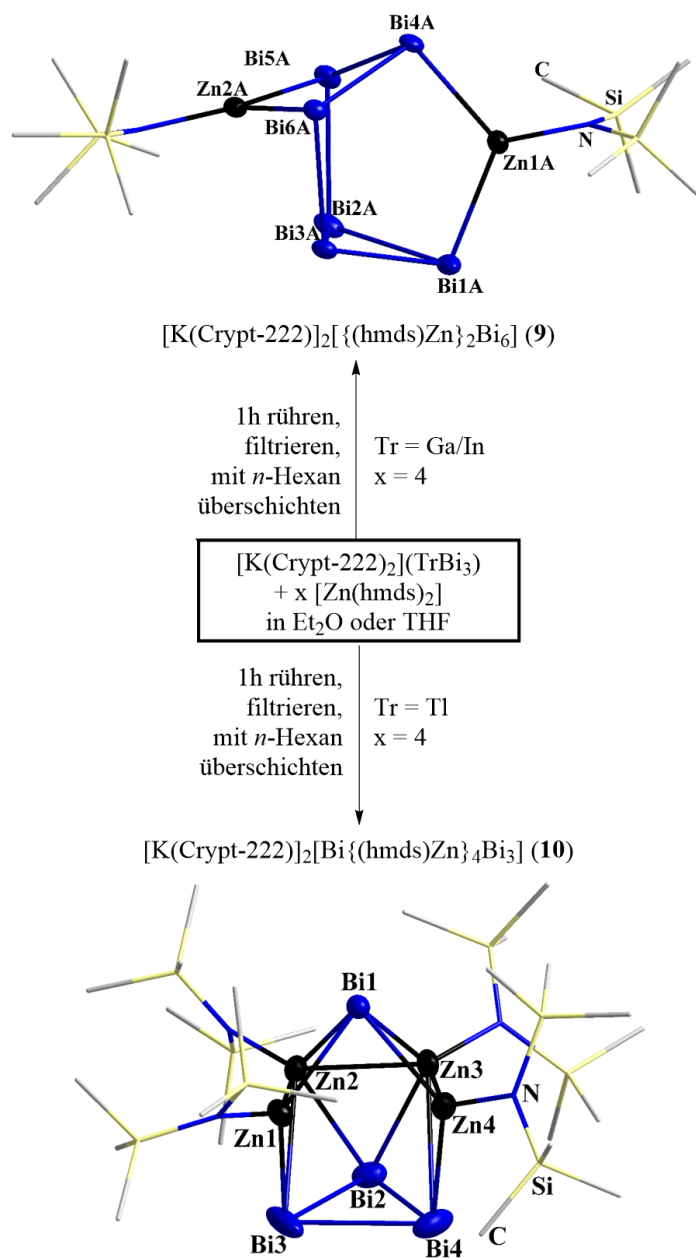
Zur Untersuchung dieser These wurden Umsetzungen der $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TrBi}_3) \cdot x\text{n}$ -Salze ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, x = 1; \text{Tl}, x = 0,5$) mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ durchgeführt. Die dabei erhaltenen Reaktionslösungen sahen denen der Reaktionslösungen mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ (Abbildung 29) sehr ähnlich, was für eine erfolgreiche Umsetzung sprach (Abbildung 44).



Abbildung 44: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{n}$ mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ in THF nach 2 h.

Nach mehreren Tagen wurden aus den mit *n*-Hexan überschichteten Reaktionslösungen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{n}$ und $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{n}$ mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ schwarze, blockförmige Kristalle von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2\text{Bi}_6] \cdot 1,5\text{THF}$ (**9**) erhalten (Abbildung 45, links). Wie bei den in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Experimenten führte die Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ zur Bildung von Verbindungen desselben Anionmotivs. Auch in dieser Umsetzung wird daher davon ausgegangen, dass die Trierl-Atome keine Rolle in der Darstellung von Verbindung **9** spielen und es sich vermutlich um eine Reaktion des im Edukt enthaltenen Bi_2^{2-} -Salzes handelt.

Kristalle mit ähnlichem Habitus (Abbildung 52), allerdings bestehend aus $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\text{Bi}\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_4\text{Bi}_3]$ (**10**), konnten aus der überschichteten Reaktionslösung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{n}$ mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ isoliert werden (Schema 8). Wie in den Umsetzungen mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ wachsen die Kristalle am Boden der Kristallisationsgefäße und sind mit Metallpulver (vermutlich elementares Trierl) bedeckt. Als Nebenprodukt werden farblose Kristalle von $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Zn}(\text{hmds})_3] \cdot 0,5n\text{-Hexan}$ erhalten, welche im gleichen Kristallgitter wie $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Mn}(\text{hmds})_3] \cdot 0,5n\text{-Hexan}$ kristallisieren.^[422]



Schema 8: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung 9 und 10 sowie Illustration der Molekülstruktur ihrer Anionen. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Kristalllösungsmittel werden nur im Fließtext angegeben. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).

3.2.2.1 Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3)$ -en und $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)$ -en mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$

Die Bestimmung der Kristallstruktur von Verbindung **9** ist nicht trivial, da eine Lösung der Struktur mittels *intrinsic-phasing*-Methodik (ShelXT)^[450] in der vorgeschlagenen monoklinen Symmetrie zu hohen R/wR -Faktoren führt, obwohl die Verfeinerung gute anisotrope Auslenkungsparameter zeigt. Die einzelnen, gut aufgelösten Reflexe der Bildplatten (Abbildung 45, rechts) zeigen keine Anzeichen für nicht-meroedrische Verzwillingung. Das ungewöhnliche Verhalten könnte daher auf eine meroedrische oder *pseudo*-meroedrische Verzwillingung hindeuten. Dennoch konnte im monoklinen Kristallsystem keine zufriedenstellende Zwillingsmatrix gefunden werden. Schlussendlich führte eine Strukturlösung in $P\bar{1}$ und Verfeinerung mit einer inversen Zwillingsdomäne von ~48 % zur finalen Strukturlösung. Daher wird Verbindung **9** als triklin, *pseudo*-meroedrisch-verzwillingte Struktur beschrieben. Sie kristallisiert demnach in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 11,6074(6) \text{ \AA}$, $b = 15,7047(8) \text{ \AA}$, $c = 26,4765(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 83,259(2)^\circ$, $\beta = 77,335(2)^\circ$, $\gamma = 68,268(2)^\circ$, $V = 4370,8(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$.

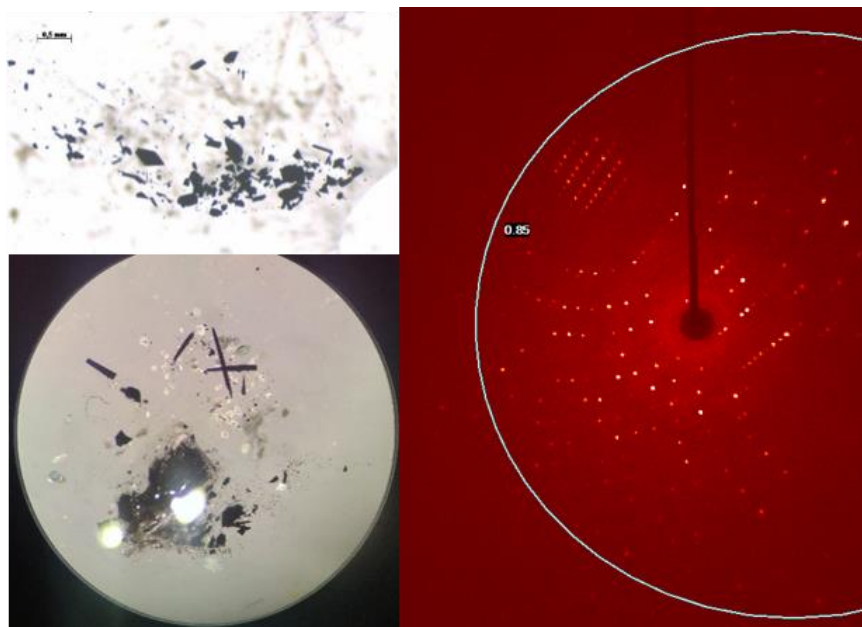


Abbildung 45: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit *n*-Hexan bei -40°C aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)$ -en mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ in THF erhaltenen Kristalle von Verbindung **9** (links) und eine Bildplatte mit Reflexen der Einkristallmessung mittels Röntgenstrahlung, der Kreis markiert $d_{\min}(\text{Mo}) = 0,85$ (entsprechend $2\theta = 50^\circ$, rechts).

Die Molekülstrukturen des Anions und die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 46 dargestellt.

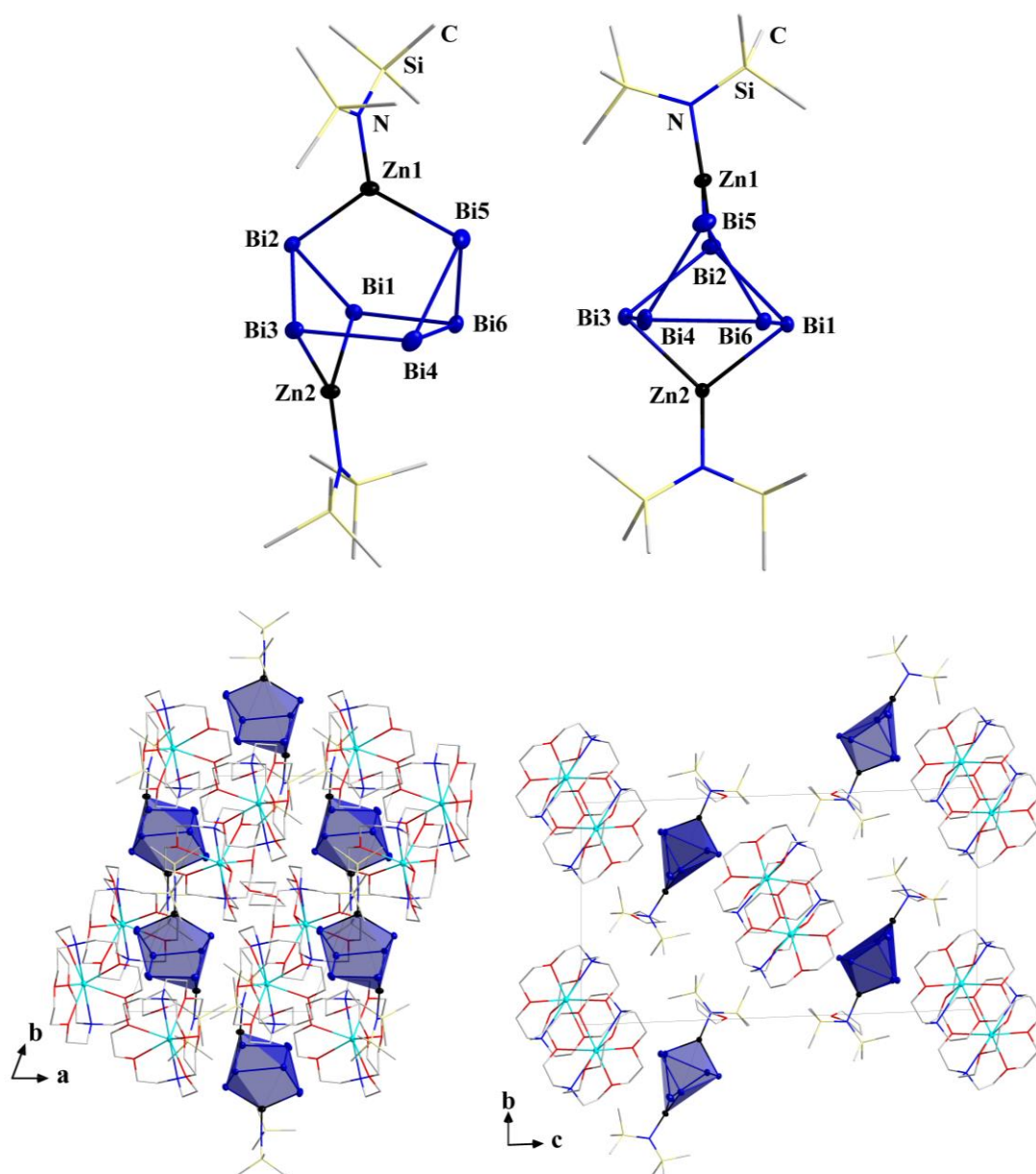


Abbildung 46: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 9 in zwei Orientierungen ohne Illustration der Fehlordnung (oben) und erweiterte Elementarzelle ohne Illustration der Fehlordnung mit hervorgehobenen Bi₆-Einheiten in zwei Orientierungen mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse und *a*-Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau).

Die asymmetrische Einheit der Struktur weist ein auf zwei unterschiedlichen Positionen statistisch fehlgeordnetes Schweratomgerüst $\{\text{Zn}_2\text{Bi}_6\}$ ($A/B = 0,12:0,88$), zwei kristallografisch unabhängige $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Ionen und 1,5 THF-Moleküle auf. Dabei werden die zwei zusammengehörigen Atompositionen der Fehlordnung durch eine *pseudo*- C_2 -Achse parallel zur y -Achse/ b -Achse der Einkristalle (mit *pseudo*-Symmetriezentrum auf der 4e-Lage in der von der Verzwillingung suggerierten Raumgruppe $C2/c$) erzeugt.

Da die (hmds)⁻-Liganden keinerlei Fehlordnung aufweisen, wird davon ausgegangen, dass sie als eine Art „Anker“ in der Struktur wirken, an denen das Schweratomgerüst „aufgehängt“ wird. Das halbbesetzte THF-Molekül konnte nicht vollständig verfeinert werden, daher wurden die Strukturparameter durch die Verwendung der entsprechenden Restraints und Constraints in SHELXL und der FragmentDataBase in Olex2-1.5^[451] auf ihre bekannte Struktur eingeschränkt.

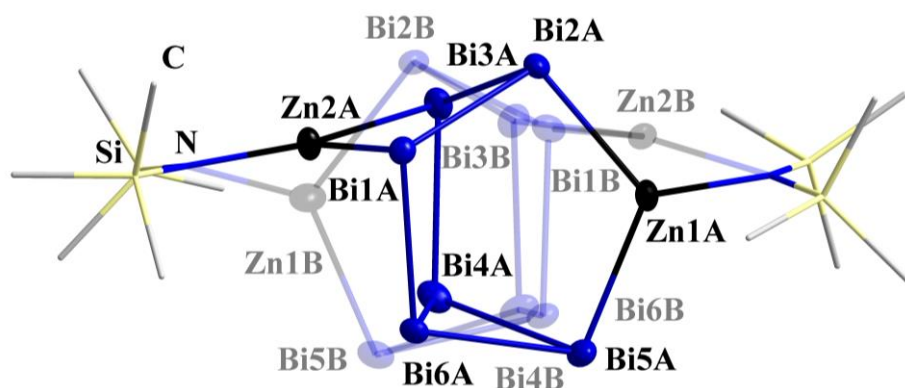


Abbildung 47: Molekülstruktur des Anions in Verbindung 9. Die statistische Fehlordnung der $\{\text{Bi}_6\text{Zn}_2\}$ -Einheit wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).

Mittels μ -RFA-Messungen wurde das potentielle Verhältnis der Schweratome in den Kristallen von Verbindung **9** bestätigt. Ein etwaiger Einbau von Triel-Atomen konnte damit sicher ausgeschlossen werden (Tabelle 4, Abbildung 118 im Anhang).

Tabelle 4: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 9.

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %	Element-verhältnis	
					Exp.	Calc.
9	Zn	K $_{\alpha}$	10,6	22,9	2,00	2,00
	Bi	L $_{\alpha}$	83,9	57,1	5,27	6,00

Die Anordnung der Bismut-Atome im Anion von Verbindung **9** kann als Wannen-artige {Bi₆}-Einheit beschrieben und in diesem Zusammenhang diskutiert werden.

Bi₆^{q-}-Einheiten sind in der Literatur wenig vertreten. Bisher wurden nur drei Struktur motive für {Bi₆}-Substrukturen in insgesamt zehn Verbindungen beschrieben: eine Sessel-Konformation, eine Kronen-Konformation und eine trigonal-prismatische Konformation (Abbildung 48). In fünf der zehn Verbindungen nimmt die {Bi₆}-Einheit die Sessel-Konformation ein, während sie s-Block-, d-Block- oder f-Block-Metall-Ionen koordiniert: In $\frac{1}{\infty}[(\mu\text{-NH}_3)_4\text{K}_2\text{Bi}_6]^{2-}$ sind hierbei [K₂Bi₆]²⁻-Einheiten durch jeweils vier Ammoniak-Moleküle verbunden und bilden so einen ein-dimensional unendlichen Strang.^[229] Im [Ni_{0,3}@{Ni₆(CO)₈Bi₆}]⁴⁻-Cluster wird die {Bi₆}-Einheit von zwei ringförmigen {Ni₃}-Einheiten überkappt, wobei sich insgesamt eine Ikosaeder-artige Struktur ausbildet,^[188] und im [{Ln(C₅Me₅)₂Bi₆}]²⁻-Cluster (Ln = Tb, Dy, Y) resultiert eine (verzernte) Cuban-ähnliche Struktur aus der Koordination eines stark gefalteten Bi₆⁶⁻-Anions an zwei f-Block-Metall-Komplexfragmente. Diese {Bi₆}-Einheit ist isoelektronisch zu S₆.^[322,338]

Das zweite Struktur motiv findet sich bisher in zwei bekannten Verbindungen. Die {Bi₆}-Einheit bildet eine Kronen-artiges Motiv aus, das einem {Bi₃}-Ring mit drei angesetzten „Flügeln“ entspricht. Dieses Anionmotiv wird zum einen als Untereinheit im größeren Gerüst des [Rh@Bi₁₀{Rh(CO)₆}]³⁻-Clusters gefunden und kann zum anderen im [{LGa(Cl)}₃Bi₆]⁺-Cluster (L = HC[C(Me)NDipp]₂) über die „Flügel“-Atome an ein Gallium-Komplexfragment koordinieren.^[452,453]

Als drittes Struktur motiv kann die {Bi₆}-Einheit eine trigonal-prismatische Struktur ausbilden. Bisher wurden drei solcher Cluster isoliert, die allesamt auf 12-Elektronen-Übergangsmetall-Komplexfragmente ([Mo(CO)₃], [Ru(C₅H₅)]⁺ oder [Ir(COD)]⁺) basieren.

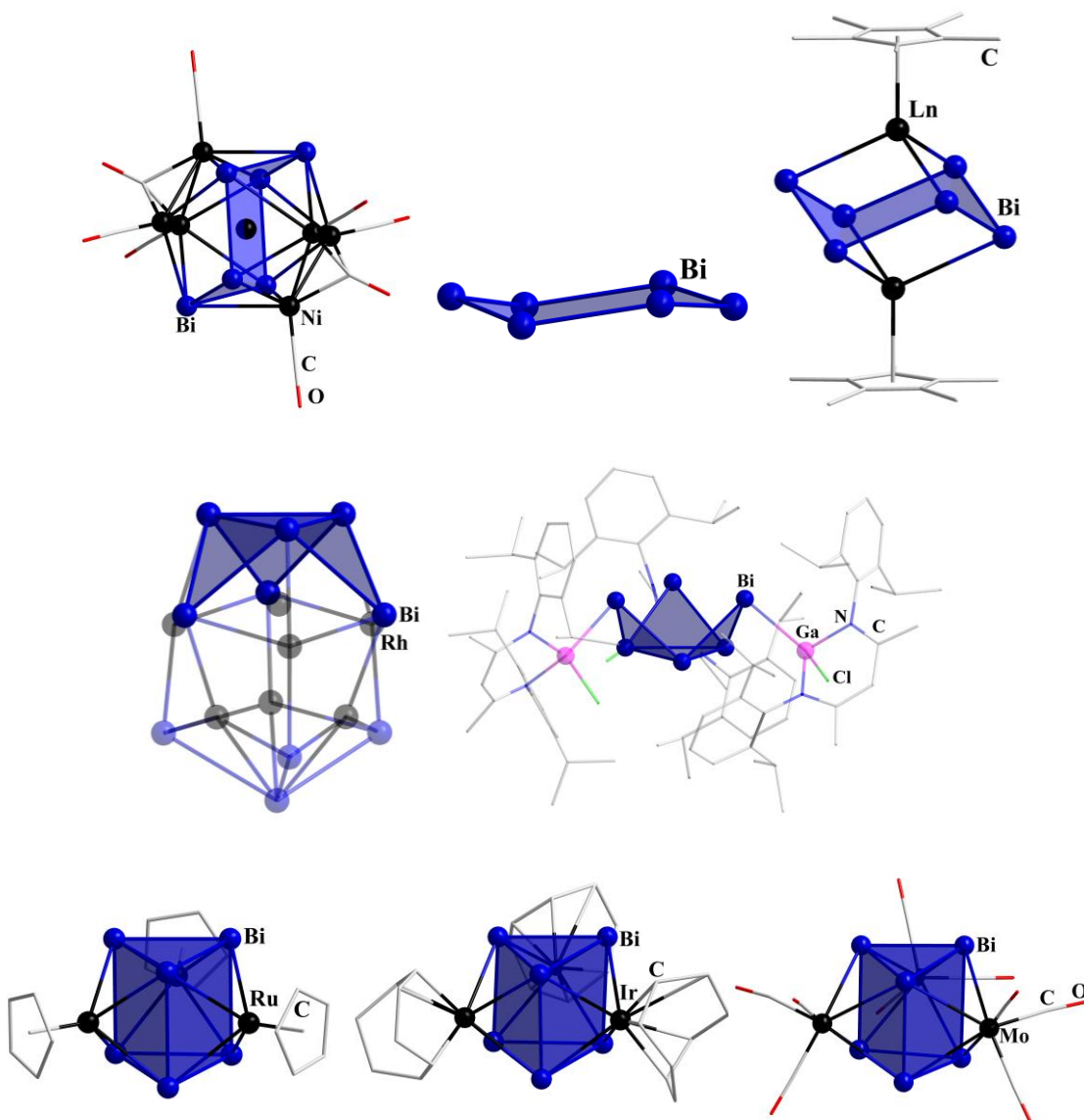


Abbildung 48: Molekülstrukturen aller bekannten {Bi₆}-Einheiten in Sessel-Konfiguration (obere Reihe), in Kronen-Konfiguration (mittlere Reihe) und in trigonal-prismatischer Konfiguration (untere Reihe). Der ikosaedrische [Ni_{0,33}@{Bi₆Ni₆(CO)₈}]⁴⁻-Cluster (links oben), das nackte Bi₆⁴⁻-Anion (Mitte oben) und der [(C₅Me₅)Ln]₂Bi₆²⁻-Cluster (Ln = Dy, Tb, rechts oben), der [Rh@Bi₁₀(RhCO)₆]³⁻-Cluster (Mitte links), der [LGa(Cl)]₃Bi₆⁺-Cluster (L = HC[C(Me)NDipp]₂, Mitte rechts), sowie der [Bi₆(ML_n)₃]^{q-}-Cluster (M = Ru, L = C₅H₅, n/q = 1/1, links unten; M = Ir, L = COD, n/q = 1/1, Mitte unten; M = Mo, L = CO, n/q = 3/4, rechts unten) jeweils mit hervorgehobener Bi₆-Einheit.^[188,229,308,322,388,452,453] Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), M/Ln (schwarz), Ga (pink), Cl (grün), C (grau), O (rot); N (blau).

Der Verzerrungsgrad der trigonal-prismatischen $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit scheint vom koordinierten Komplexfragment abhängig zu sein. Während die $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit im $[\text{Bi}_6\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_3]^{4-}$ -Cluster deutlich und in $[\{\text{Ir}(\text{COD})\}_3\text{Bi}_6]^-$ -Cluster leicht verzerrt vorliegt, liegt sie im $[\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3\text{Bi}_6]^-$ -Cluster annähernd unverzerrt vor.^[308,388] Dabei korreliert der Grad der Verzerrung mit der (erwarteten) Ladung der $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheiten: Formal beträgt die Ladung dieser Einheit in allen drei Clustern 4^- . Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der LEWIS-sauren Übergangsmetall-Komplexfragmente wird die auf dieser Einheit verbleibende Ladung jedoch reduziert. Entsprechend der geringsten Verzerrung sollte die verbleibende Ladung im $[\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3\text{Bi}_6]^-$ -Cluster näher an Bi_6^{2-} liegen, während die $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheiten der verzerrten $[\{\text{Ir}(\text{COD})\}_3\text{Bi}_6]^-$ - und $[\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_3\text{Bi}_6]^{4-}$ -Cluster elektronenreicher sein sollten. Diese subtilen strukturellen Unterschiede beeinflussen die elektronischen Situationen und führen zum Phänomen der ϕ -Aromatizität, allerdings nur im Cluster, welcher auf der regulären Bi_6^{2-} -Einheit basiert.^[388] Detaillierte quantenchemische Untersuchungen haben gezeigt, dass die $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit des unregelmäßigsten $[\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_3\text{Bi}_6]^{4-}$ -Clusters, der eines Bi_6^{3-} -Anions entspricht.^[308] Somit wurde die formal zugrunde liegenden Bi_6^{4-} -Einheit eine der vier Ladungen entzogen. Da bisher keines der entsprechenden reinen Bi_6^{q-} -Anionen ($q = 2, 3, 4, 6$) beschrieben wurde, sind direkte Strukturvergleiche bisher nicht möglich.

Es ist anzumerken, dass 12-Elektronen-Komplexfragmente nicht notwendigerweise in Verbindungen mit $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheiten auftreten oder bei einer Umsetzung zur Ausbildung einer solchen führen. So resultieren aus der Umsetzung mit $[(\text{L})\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M/L} = \text{Cr/Mesitylen, Benzol; W/COD}$) zumeist Strukturen mit Ozon-ähnlichen oder ringförmigen Bi_3 -Einheiten mit koordinierenden $[\text{M}(\text{CO})_3]$ -Fragmenten,^[302,307,454] während bei der Umsetzung mit $[\text{ZnPh}_2]$ alle Liganden am Übergangsmetall verdrängt werden und sich der intermetalloide $[\text{Zn}@\text{(Zn}_8\text{Bi}_4)\text{Bi}_7]^{5-}$ -Cluster bildet.^[283]

Das Anion in Verbindung **9** weist die erste Wannen-förmige {Bi₆}-Einheit auf. Dabei sind zwei der Atome am Boden der Wanne (Bi4 und Bi6) miteinander und somit dreifach gebunden. Nach dem *Pseudo*-Element-Konzept sollten die anderen, zweifach gebundenen Atome eine negative Ladung aufweisen, was bereits darauf hindeutet, dass dem heterometallischen Cluster ein echtes Bi₆⁴⁻-Anion zugrunde liegt. Diese vier Bismut-Atome koordinieren jeweils paarweise η^2 -artig an die beiden [Zn(hmds)]⁺-Einheiten. Die erwartete vierfach negative Ladung der {Bi₆}-Einheit passt zu der Anwesenheit von zwei [Zn(hmds)]⁺-Einheiten und zwei [K(Crypt-222)]⁺-Kationen pro Formeleinheit.

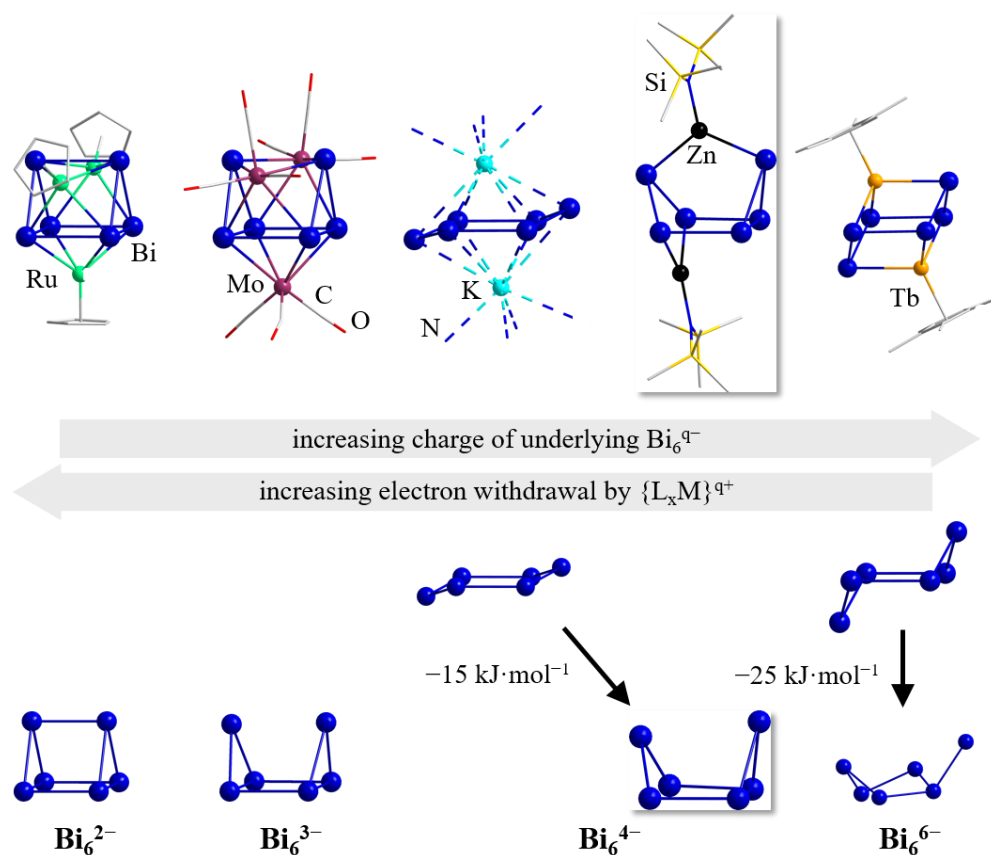
Die Bi–Bi-Abstände innerhalb der Wannen-artigen Struktur betragen zwischen 2,918(3) Å und 3,010(3) Å, was mit den berichteten Werten des [Ni_{0,3}@{Ni₆(CO)₈Bi₆}]⁴⁻- (3,0158(6)–3,0349(5) Å) und des [K₂Bi₆]²⁻-Anions (2,954(2)–2,980(2) Å) übereinstimmt.^[188,229]

Im Vergleich zu den Bi–Bi-Abständen, die in den trigonal-prismatischen {Bi₆}-basierten Verbindungen beobachtet werden (3,0664(9)–3,5554(7) Å),^[308,388] sind diejenigen Bi–Bi-Abstände im Anion von Verbindung **9**, die als bindende Wechselwirkungen betrachtet werden können, im Durchschnitt deutlich kürzer. Allerdings sind die zwei Abstände zwischen Bi1–Bi3 (4,0496(29) Å) und Bi2–Bi5 (4,6302(39) Å) deutlich aufgeweitet und werden deshalb als nicht bindend angesehen. Da sich ihre Beträge aber teilweise noch innerhalb des doppelten VAN-DER-WAALS-Radius ($R_{vdw}(\text{Bi}) = 2,07$) befinden, könnte das auf eine schwache Wechselwirkung hindeuten.^[455,456] Ein weiterer deutlicher Unterschied zwischen der Clusterstruktur in Verbindung **9** und den Clustern, die auf einer trigonal-prismatischen {Bi₆}-Einheit basieren, besteht darin, dass in Verbindung **9** nur zwei statt drei Übergangsmetall-Komplexfragmente koordiniert sind. Diese binden auch an zwei Bismut-Atome der {Bi₆}-Einheit, statt an vier.

Die Zink-Atome sind von zwei Bismut- und einem Stickstoff-Atom *quasi*-trigonal-planar umgeben (leichte pyramidalisiert, Summe der Winkel: 359,2° für Zn1; 358,2° für Zn2). Die Bi–Zn-Abständen betragen dabei 2,687(8)–2,730(7) Å. Literaturbekannte Zn–Bi-Einfachbindungen sind mit ~2,8 Å^[283,457–461] deutlich länger. Ähnlich kurze Atomabstände werden für Zn–Bi-Bindungen in ZINTL-Anionen beschrieben, die dreifach koordinierte Zink-Atome aufweisen.^[300,343,462] Noch kürzere Bindungen kommen nur in Systemen mit konjugierten π -Bindungen vor, wie in der fünfeckigen Substruktur des [BiZnBi₄]⁵⁻-Anions (2,736(2) Å),^[463] oder im CO₂-ähnlichen [Bi=Zn=Bi]⁴⁻-Anion (2,5528(5) Å).^[464]

Alternativ kann die Clusterstruktur als Nortricyclan-artige $[\text{Zn}(\text{hmds})\text{Bi}_6]^{3-}$ -Einheit beschrieben werden, wobei das Zink-Atom eine der drei zweifach gebundenen Ecken des Nortricyclan-Käfigs besetzt. Die anderen beiden zweifach gebundenen Positionen sind mit Bismut-Atomen besetzt und koordinieren η^2 -artig an die zweite $[\text{Zn}(\text{hmds})]^+$ -Einheit. Das Strukturmotiv des $\{\text{M}_2\text{Pn}_6\}$ -Käfigs ist bereits von $[\{\text{Ga}(\text{L})\}_2\text{P}_6] \cdot (\text{L} = \text{Dipp}(4\text{-(Dipp-imino)-pent-2-en-2-yl)amid})$ bekannt.^[465] Auch diese Beschreibung des Cluster-Anions aus Verbindung **9** fügt sich damit nahtlos in die Reihe der Pn_n^{q-} -Strukturen ein, die aus formal neutralen, dreifach gebundenen Pn^0 -Atomen und formal mono-anionischen, zweifach gebundenen Pn^- -Atomen aufgebaut sind. Die Gesamtladung der Nortricyclan-artigen $\{\text{Zn}(\text{hmds})\text{Bi}_6\}$ -Einheit entspricht somit der Ladung bekannter Bi_7^{3-} -Käfige (vgl. Abbildung 15, Abbildung 22).^[72,300] Die Bi–Bi-Abstände liegen mit 2,955(8)–3,034(7) Å in einem ähnlichen Bereich (2,897–3,100 Å homoatomares Bi_7^{3-} ; 2,930–3,0723 Å in koordinierendem Bi_7^{3-})^[72,300]. Die drei Arten von Bindungen innerhalb der Nortricyclan-Käfige werden unterschieden in Bindungen zwischen apikalem und verbrückenden, zweibindigen Atomen (A), solche zwischen verbrückenden und basalen Atomen im Dreiring (B) und solche nur zwischen basalen Atomen (C, Abbildung 14). Die Vergrößerung des Abstands ($\text{B} < \text{A} < \text{C}$), der von allen freien Pn_7^{3-} -Homologen bekannt ist,^[72] wird durch den $[\text{Zn}(\text{hmds})]$ -Einbau zu $\text{A} < \text{C} < \text{B}$ verzerrt.

Um die Struktur und Bindung des Clusteranions in Verbindung **9** detaillierter zu verstehen und sie mit der Ladung der zugrunde liegenden $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit zu korrelieren, wurden von A. SCHMIDT und F. WEIGEND umfassende quantenchemische Studien mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[431] unter Verwendung des TPSS-Funktional^[432] und dhf-TZVP-Basissätze^[466,467] sowie COSMO zur Kompensation der negativen Ladungen durchgeführt.^[434,435] Die berechneten nackten Bi_6^{q-} -Anionen und darauf basierende experimentell beobachtete Cluster sind in Schema 9 dargestellt.



Schema 9: Strukturen experimentell beobachteter Cluster basierend auf Bi_6^{q-} -Unterstrukturen (oben). Von links: $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Bi}_6]^-$,^[388] $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bi}_6]^{4-}$,^[308] $[(\text{NH}_3)_8\text{K}_2\text{Bi}_6]^{2-}$,^[229] $[\text{Zn}(\text{hmds})_2\text{Bi}_6]^{2-}$ (in Verbindung **9**, hervorgehoben durch ein Kästchen mit Schatten; diese Arbeit) und $[\text{Tb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Bi}_6]^{2-}$,^[322] mit zunehmender verbleibender Ladung auf der $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit in dieser Reihenfolge gemäß der Studium. Berechnete Strukturen nackter Bi_6^{q-} -Cluster (unten). Die Strukturen wurden durch gleichzeitige Optimierung geometrischer und elektronischer Strukturen mit DFT-Methoden (Einzelheiten siehe Kapitel 6.7.2) erhalten, ausgehend von der Struktur des trigonal prismatischen Bi_6^{2-} (unten links) durch Zuordnung der in der Abbildung angegebenen Ladungen. Für Bi_6^{4-} und Bi_6^{6-} werden zwei isomere Strukturen gezeigt, die symmetrischere Isomere mit etwas höherer Energie (obere) und energetisch minimale Strukturen (untere) darstellen.

Die Berechnungen der Cluster, die eine trigonal-pismatische $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit enthalten, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Struktur (siehe Kapitel 6.7.2). Zuerst werden die Strukturen der bloßen Bi_6^{q-} -Cluster mit Ladungen $q = 2, 3, 4$ oder 6 verglichen. Wie bereits zuvor beobachtet,^[388] stellt der Bi_6^{2-} -Cluster ein regelmäßiges trigonales Prisma dar, während eine zunehmende negative Ladung dazu führt, dass sich Bi–Bi-Bindungen verlängern. Die Strukturen von Bi_6^{2-} (perfektes Prisma) und Bi_6^{3-} (mit einer gebrochenen Bi–Bi-Bindung) wurden experimentell als $\{\text{Bi}_6\}$ -Gerüste der heterometallischen $[\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3\text{Bi}_6]^-$ - und $[\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_3\text{Bi}_6]^{4-}$ -Cluster beobachtet.^[308,388]

Für Bi_6^{4-} und Bi_6^{6-} liefern die Berechnungen jeweils zwei lokale Minimumstrukturen. Die energiereicheren nehmen eine Sessel-Konformation an, während die globalen Minimum-Strukturen weniger symmetrisch und eher Wannen-artig sind. Dies steht im Einklang zur berechneten Struktur des As_6^{4-} -Anions, bei der die Wannen-Konformation ebenfalls dem globalen Minimum entspricht.^[228]

Die Sessel-Konformationen des nahezu planaren Bi_6^{4-} - und des deutlich stärker gefalteten Bi_6^{6-} -Anions wurden experimentell als Teil der heterometallischen $[\text{K}_2\text{Bi}_6]^{2-}$ - und $[\{\text{Tb}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2\text{Bi}_6]^{2-}$ -Cluster beobachtet.^[229,322] Die energetisch bevorzugten Wannen-ähnlichen Konformationen liegen energetisch um 15 kJ/mol ($q = 4$) bzw. 25 kJ/mol ($q = 6$) niedriger als die Sessel-artigen Isomere, obwohl sie deutlich weniger symmetrisch sind.

Die Struktur des Wannen-artigen Bi_6^{4-} -Anions kann von der des Bi_6^{3-} -Anions abgeleitet werden, indem eine zweite Bi–Bi-Bindung geöffnet wird. Folglich wird im „Wannen-artigen“ Bi_6^{6-} -Anion eine dritte Bindung aufgebrochen, was zu einer starken Verzerrung des restlichen Gerüsts führt: Nur eines der Bismut-Atome bleibt dreifach gebunden, ein weiteres weist nur noch eine Bindung auf. Diese zunehmende Verzerrung von Polymetallid-Käfigen mit zunehmender Elektronenzahl steht im Einklang mit den Beobachtungen, die für Cluster mit 12 Atomen gemacht wurden.^[212]

Bisher wurden nur die weniger stabilen Sessel-Konformationen in heterometallischen Clustern isoliert, während die Wannen-ähnlichen Strukturen bisher nicht Teil solcher Moleküle waren. Ausschlaggebend dafür ist die höhere Symmetrie der Sessel-Konformation, wodurch eine effizientere Koordination zweier Metall-Komplexfragmente ermöglicht wird. Somit stellt das Anion in Verbindung **9** eine einzigartige Ausnahme dar, die auf einem weniger symmetrischen, Wannen-artigen Bi_6^{4-} -Kern basiert.

Um die Ladungen der $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheiten zu bestätigen und die elektronische Situation in den heterometallischen Clustern zu verstehen, werden die Bi–Bi-Abstände in den berechneten, nackten Bi_6^{4-} -Clustern mit den Abständen der experimentell erhaltenen Strukturen verglichen. Da die Verzerrungen nicht immer mit denen der nackten Anionen identisch sind, wird hier auch auf die durchschnittlichen Bi–Bi-Abstände verwiesen, welche ein guter Indikator für Ladungen in Polymetallid-Anionen sind. Im berechneten Bi_6^{2-} -Anion betragen die Bi–Bi-Bindungslängen zwischen den beiden Dreiecken 3,463 Å. Damit sind sie etwas länger als die experimentell bestimmten Abstände, die im $[\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3\text{Bi}_6]^-$ -Cluster (3,276(1)–3,330(1) Å) beobachtet wurden.^[388]

In der für Bi_6^{3-} ohne Symmetrieeinschränkungen berechneten Struktur, verzerrt sich das Prisma insofern, dass einer der Bi–Bi-Kontakte zwischen den Dreiecken deutlich länger wird (3,839 Å), während zwei etwas kürzer werden, was zu einer Differenz von 0,75 Å führt; Zusätzlich wird eine der drei Seiten des Dreiecks um 0,24 Å verlängert. Dies ähnelt der experimentellen Beobachtung im $[\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_3\text{Bi}_6]^{4-}$ -Cluster, wobei die Aufweitung mit einem Bi–Bi-Abstand von 3,5554(7) Å nicht so ausgeprägt ist wie in der berechneten Struktur.^[308] Die Struktur des $[\{\text{Ir}(\text{COD})\}_3\text{Bi}_6]^-$ -Clusters zeigt keine Aufweitung einzelner Abstände zwischen den $\{\text{Bi}_3\}$ -Dreiecken (3,2522(4)–3,2742(4) Å). Die deutlich unterschiedlichen Bindungslängen innerhalb der Dreiecke (3,0709(5)–3,2593(5) Å) deuten allerdings darauf hin, dass der Kern der Struktur am besten als Bi_6^{3-} -Ion beschrieben werden sollte.^[388] Die Berechnung für das Bi_6^{4-} -Anion führt zu zwei verlängerten Bi–Bi-Bindungen innerhalb des Gerüsts (4,180 Å und 4,292 Å), die auch im Anion von Verbindung **9** beobachtet werden (4,0496(29) Å bzw. 4,6302(39) Å).

Schließlich wurden für diese trigonal-prismatischen, heteroatomaren Cluster und das Anion in Verbindung **9** die natürlichen Ladungen der Bismut-Atome mittels natürlicher Populationsanalysen (NPA) berechnet, um die Natur der $\{\text{Bi}_6\}$ -Substrukturen zu quantifizieren.^[468] Obwohl die NPA dazu neigt, die Ladungstrennung zu überschätzen (sichtbar an den mäßig positiven Zahlen für einige der Unterstrukturen), unterstützt der beobachtete Trend eindeutig die Ergebnisse:

Die Ladung der Bi_6^{4-} -Einheit wird durch Koordination an die Übergangsmetall-Fragmente reduziert. Am auffälligsten ist dies bei $[\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3\text{Bi}_6]^-$ mit einem regelmäßigen trigonalen Prisma, bei dem die Gesamtladung auf dem $\{\text{Bi}_6\}$ -Kern von –4 auf +0,82 verringert wird. Für die verzerrten trigonalen Prismen wird ein etwas geringerer Elektronenabzug beobachtet, mit +0,54 für die $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit in $[\{\text{Ir}(\text{COD})\}_3\text{Bi}_6]^-$ und +0,18 für die Einheit in $[\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_3\text{Bi}_6]^{4-}$. Für Verbindung **9**, welche das am stärksten verzerrte trigonale Prisma aufweist, das an isoliertes Bi_6^{4-} erinnert, wird die Ladung nur geringfügig reduziert und ergibt –2,55, was wiederum auf die

Überschätzung der Ladungstrennung durch NPA hinweist. Dies zeigt jedoch deutlich, dass die Menge an Elektronendichte, die einem Bi_6^{4-} -Cluster durch $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$, $[\text{Ir}(\text{COD})]^+$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Einheiten entzogen wird, unterschiedlich und deutlich größer ist als bei $[\text{Zn}(\text{hmds})]^+$. Abschließend wurden die MOs von Bi_6^{4-} (Abbildung 49, links) und $[\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2\text{Bi}_6]^{2-}$ (Abbildung 49, rechts) verglichen, um die Ähnlichkeiten in den elektronischen Strukturen zu veranschaulichen. Die MOs von Bi_6^{4-} und die des Anions in Verbindung **9** mit großen Bismut-Atomorbitalbeiträgen (AO) zeigen ein hohes Maß an Übereinstimmung, ähnlich den Ergebnissen, die für $[\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3\text{Bi}_6]^-$ und das nackte Bi_6^{2-} -Anion berichtet wurden.^[388] Die MOs 69 und 71 von Bi_6^{4-} finden sich in einer linearen Kombination in den MOs 187 und 188 des berechneten heterometallischen Clusteranions von Verbindung **9**.

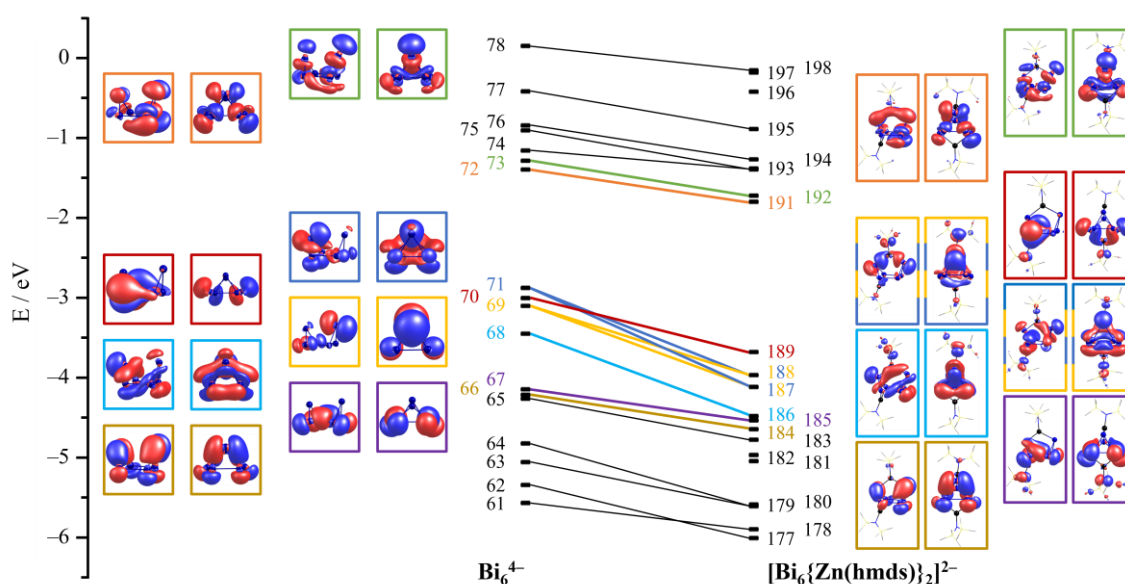


Abbildung 49: Grenzorbitalschemata des Bi_6^{4-} -Anions (links) und des berechneten Anions in Verbindung **9**, $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$, rechts) nach DFT-Berechnungen (TPSS/dhf-TZVP). Orbitale mit Energien unter -2 eV sind besetzt. Ausgewählte MOs (mit Orbital-Beiträgen der Bismut-Atome von 20 % oder mehr) werden dargestellt und miteinander verbunden, wobei für jedes der Paare eine bestimmte Farbe verwendet wird, um die enge Beziehung zwischen den elektronischen Strukturen der beiden Clusteranionen zu veranschaulichen. Die MOs 187 und 188 des heterometallischen Clusteranions in Verbindung **9** basieren auf einer Linearkombination der MOs 69 und 71 von Bi_6^{4-} . Alle Konturen sind bei einem Isowert von $\pm 0,027$ a.u. gezeichnet.

Das Anion in Verbindung **9** weist keine kristallographische Symmetrie auf, kann jedoch idealisiert einer C_3 -Symmetrie mit einer Spiegelebene durch Zn1, Zn2, Bi2 und Bi5 zugeordnet werden (siehe Abbildung 46). Es besteht jedoch die Tendenz, dass die $[\text{Zn}(\text{hmds})]^+$ -Einheit, an der Zn1 beteiligt ist, eine leicht geneigte Position auf der $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit einnimmt, wobei die $[\text{Zn}(\text{hmds})]^+$ -Einheit um $\sim 8^\circ$ aus der Bi2–Bi5–Zn2-Ebene herausgebogen wird (Abbildung 50). Die Biegung ist allerdings nicht annähernd stark genug ausgeprägt, als dass die Struktur des Anions als dreifach überkapptes Prisma beschrieben werden könnte, dem eine der $\{\text{ML}\}$ -Einheiten entzogen wurde. Tatsächlich wurde eine entsprechende „Defekt“-Struktur für $[\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}_2\text{Sb}_6]^{2-}$ berichtet,^[469] bei der die beiden $\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}$ -Einheiten zwei der drei (nahezu) rechteckigen Flächen des $\{\text{Sb}_6\}$ -Prismas perfekt abdecken.

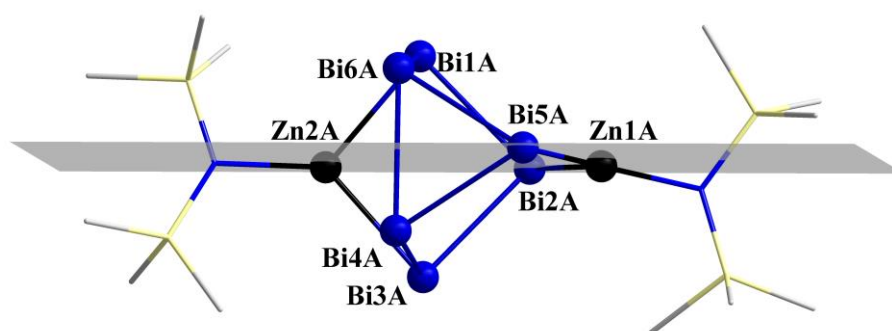


Abbildung 50: Anions in Verbindung **9** mit der idealisierten Spiegelebene (grau) und der geneigten (hmds)⁺-Gruppe am Zn1-Atom.

Es wurden verschiedene Minimum-Strukturen verglichen, die durch quantenchemische Berechnungen mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden: Hartree-Fock/dhf-TZVP, TPSS/dhf-TZVP, TPSS-D3/dhf-TZVP,^[470] oder TPSS-D4/dhf-TZVP^[471] (also DFT ohne oder mit D3- oder D4-Dispersionskorrektur), und MP2/ dhf-TZVP (mit oder ohne Einfrieren ausgewählter Valenzorbitale).^[472,473]

Die Ergebnisse zeigen, dass die Berücksichtigung der dispersiven Wechselwirkungen zu einer gewinkelten Struktur führt. Für TPSS-D4 und MP2 weisen die resultierenden Strukturen sogar zusätzliche Zn–Bi-Wechselwirkungen auf und stellen somit eher die „Defekt“-Struktur dar, die von einem dreifach verkappten Prisma abgeleitet ist, wie es für $[\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}_2\text{Sb}_6]^{2-}$ beobachtet wurde. In diesen Fällen werden also entweder die Dispersionswechselwirkungen in den Berechnungen überbewertet, oder es könnte eine (möglicherweise bevorzugte) „Defekt“-Struktur existieren, die aber im Fall von Verbindung **9** nicht kristallisiert.

Die beste Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Struktur von $[\{Zn(hmds)\}_2Bi_6]^{2-}$ findet sich in der Tat für die globale Minimum-Struktur, die mit dem TPSS-Funktional (ohne Dispersionskorrektur) erhalten wurde. Selbst wenn von einer stärker gekrümmten Ausgangsstruktur ausgegangen wird, bewegt sich die $\{Zn(hmds)\}$ -Einheit, an der Zn1 beteiligt ist, im endgültigen Konformer nach der Geometrieoptimierung wieder in eine (fast) aufrechte Position. Dies wird auch für ein entsprechendes Antimon-Kongener beobachtet. Im Gegensatz dazu werden bei einer entsprechenden Berechnung sowohl von $[\{Ru(C_5Me_5)\}_2Sb_6]^{2-}$ als auch von dessen Bismut-Kongener die gewinkelten Strukturen deutlich um 169 bzw. 275 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bevorzugt (siehe Abbildungen Abbildung 154 und Abbildung 155), wiederum in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Die Untersuchungen bestätigen einmal mehr das unterschiedliche Verhalten der 12-Elektronen-Fragmente $[Ru(C_5Me_5)]^+/[Ru(C_5H_5)]^+$ und $[Zn(hmds)]^+$, die durch $\{Pn_6\}$ -Einheiten ($Pn = Sb, Bi$) koordiniert sind.

Wie oben beschrieben, wurden für $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+ / [\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ -Fragmente an der Oberfläche eines $\{\text{Pn}_6\}$ -Cluster-Kerns sowohl eine zweifach überkappte Spezies, $[\text{Sb}_6\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}_2]^{2-}$, als auch eine dreifach überkappte Spezies, $[\text{Bi}_6\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3]^-$, beschrieben.^[388,469] Daher bleibt die Frage, warum nur zwei statt drei Metallkomplexfragmente durch die $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit im Anion von Verbindung **9** koordiniert werden. Um diese Frage zu beantworten, wurde ein hypothetischer Cluster $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_3]^-$ berechnet (TPSS/dhf-TZVP). Ausgehend von einem regelmäßigen $\{\text{Bi}_6\}$ -Prisma (Abbildung 51, links), das drei $[\text{Zn}(\text{hmds})]^+$ -Einheiten in einer regelmäßigen $\mu^3, \eta^4: \eta^4: \eta^4$ -Form koordiniert, konvergierte die Geometrieoptimierung zu einer Struktur auf der Grundlage des (unsymmetrischen) Bi_6^{4-} -Kerns, wie sie in Verbindung **9** gefunden wurde (Abbildung 51, rechts).

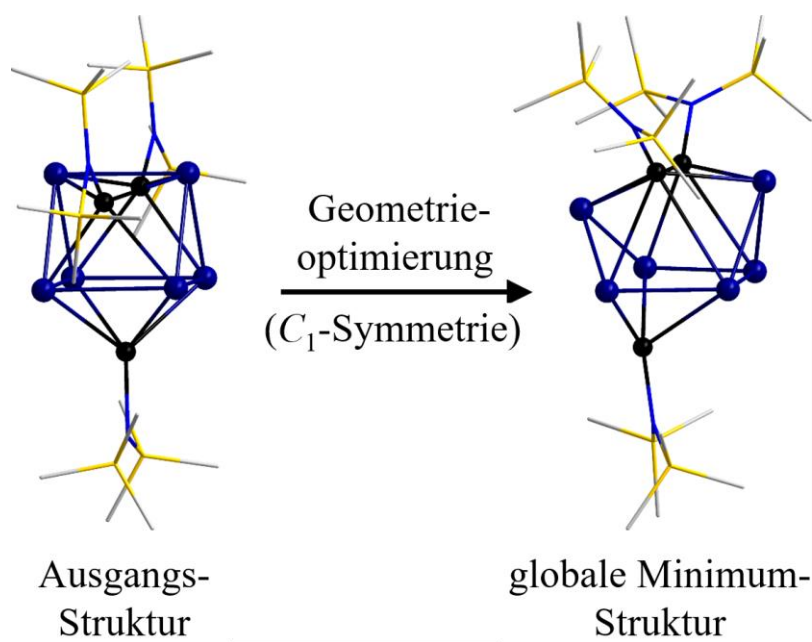
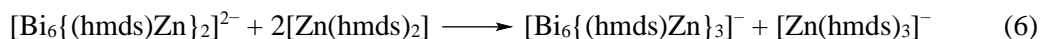


Abbildung 51: Entwicklung der Strukturen während der Geometrieoptimierung des hypothetischen Clusters $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_3]^-$, berechnet mit TPSS/dhf-TZVP. Ausgangsstruktur auf der Grundlage eines regelmäßigen trigonalen Prismas (links) und globale Minimum-Struktur auf der Grundlage einer Wannen-förmigen $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit (rechts).

Als nächstes wurde die Reaktionsenergie für die Bildung von hypothetischem $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_3]^-$ (in seiner energetischen Minimalstruktur) aus dem Clusteranion in Verbindung **9** unter Zugabe eines weiteren Äquivalents von $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ und Freisetzung des (hier beobachteten) Nebenprodukts $[\text{Zn}(\text{hmds})_3]^-$ berechnet, gemäß Gleichung (6).



Die Reaktionsenergie beträgt $+6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was darauf hindeutet, dass die Spezies mit nur zwei $[\text{Zn}(\text{hmds})]^+$ -Einheiten im gegebenen Reaktionssystem leicht bevorzugt ist. Natürlich ist dieses Ergebnis angesichts des geringen Energieunterschieds mit Vorsicht zu genießen. Es deutet jedoch darauf hin, dass die Koordination von drei Übergangsmetall-Fragmenten durch ein Wannen-förmiges Bi_6^{4-} im Allgemeinen nicht so ideal ist, wie die Koordination durch ein Bi_6^{2-} Prisma. Zur Verwirklichung des letztgenannten Strukturmotivs scheint die elektronenziehende Wirkung von $[\text{Zn}(\text{hmds})]^+$ jedoch nicht auszureichen.

3.2.2.2 Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$

Trotz einer völlig analogen Reaktionsführung, entstanden bei der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ Kristalle mit ähnlichem Habitus wie bei Umsetzungen der homologen ZINTL-Salze (Schema 8), aber einer anderen Zelle, welche sich als $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\text{Bi}\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_4\text{Bi}_3]$ (**10**) herausstellten (Abbildung 52).

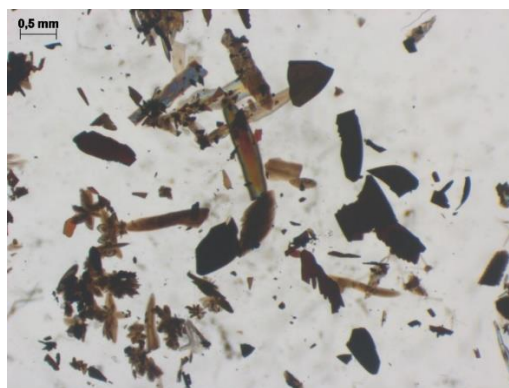


Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit *n*-Hexan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ in THF erhaltenen Kristalle von Verbindung **10** (schwarz) neben Kristallen des Nebenproduktes $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Zn}(\text{hmds})_3]$ (bräunlich, durchsichtig).

Verbindung **10** kristallisiert in der zentrosymmetrischen, triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 12,903(2) \text{ \AA}$, $b = 14,852(3) \text{ \AA}$, $c = 27,917(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,258(15)^\circ$, $\beta = 84,619(14)^\circ$, $\gamma = 68,185(5)^\circ$, $V = 4915,9(15) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **10**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 53 dargestellt.

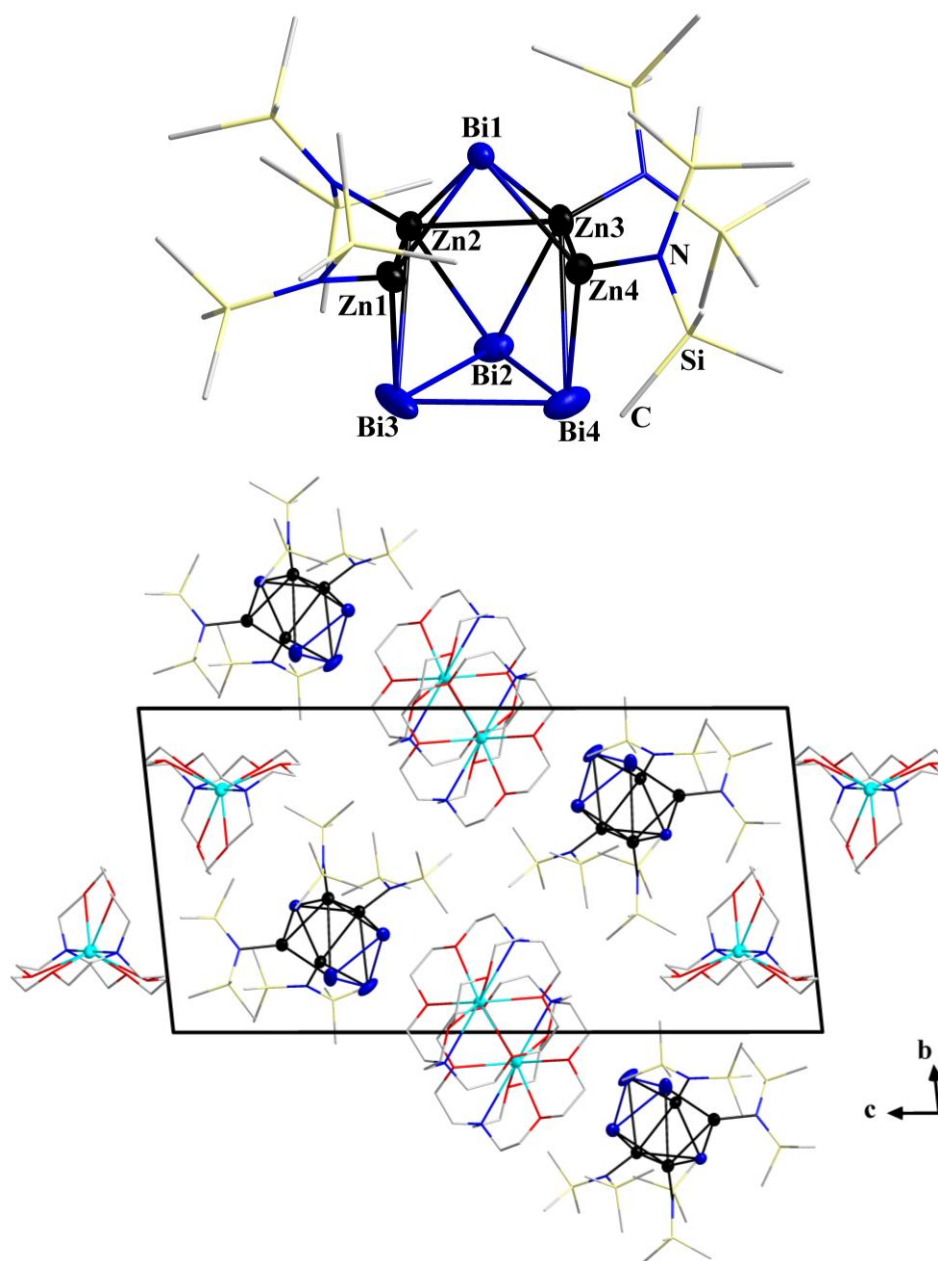


Abbildung 53: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung **10** (oben), sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der a -Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau).

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **10** besteht aus dem $[\text{Bi}\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_4\text{Bi}_3]^{2-}$ -Anion und zwei kristallografisch unabhängigen $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Molekülen. Sie enthält, anders als Verbindung **9**, keine kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle. Die organischen Bestandteile und deren Struktur konnten ohne Einschränkungen verfeinert werden, lediglich die Verfeinerung einiger anisotroper Auslenkungsparameter musste mit einem ISOR-Befehl in SHELXL beschränkt werden. Nahe der Bismut-Atome befinden sich noch Peaks mit Restelektronendichte ($3,41\text{--}2,09\text{ e/\AA}^3$), die auf eine mögliche Fehlordnung des Clusters hindeuten. Jedoch konnte keine zufriedenstellendere Verfeinerung eines entsprechenden Fehlordnungsmodells erzielt werden. Auch eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ergab keine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung.

Thallium- und Bismut-Atome sind mittels röntgenografischer Methoden aufgrund der sehr ähnlichen Elektronenzahl nicht unterscheidbar und ihre binären Cluster weisen oft eine Mischbesetzung auf einzelnen Atompositionen auf. Daher wurde das potentielle Verhältnis der Schweratome in den Kristallen von Verbindung **10** mittels μ -RFA-Messungen bestätigt (Tabelle 5, Abbildung 119 im Anhang).

Tabelle 5: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung **10.**

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %	Element-verhältnis	
					Exp.	Calc.
10	Zn	K_α	21,2	30,8	1,09	1,00
	Bi	L_α	61,9	28,2	1,00	1,00

Das Anion in Verbindung **10** besteht aus einem basalen Bi_3 -Ring, der über eine kettenförmige $[\text{Zn}(\text{hmds})]_4$ -Einheit mit einem apikalen Bismut-Atom verknüpft wird. Die Zink-Atome der $\{\text{Zn}(\text{hmds})\}^+$ -Einheiten sind trapezförmig (Diederwinkel $\sim 0,1^\circ$) angeordnet, mit einem deutlich längeren Abstand zwischen dem Zn1- und Zn4-Atom ($d(\text{Zn}\text{--}\text{Zn}) = 3,3053(45)\text{ \AA}$). Die anderen Zn–Zn-Abstände in dieser Zn_4 -Einheit liegen zwischen $2,670(2)\text{ \AA}$ und $2,815(2)\text{ \AA}$. Die so aufgespannte Ebene wird auf der einen Seite von einem Bi_3^{q-} -Dreiring $\mu^4, \eta: \eta^2: \eta$ -artig koordiniert und auf der anderen Seite μ^4, η^1 -artig von einem Bi^{q-} -Ion überkappt.

Die Bi–Bi-Abstände im Dreiring liegen zwischen $2,9691(10)\text{ \AA}$ und $3,0022(12)\text{ \AA}$ und entsprechen so Literaturwerten zu diesem Motiv.^[307,474] Während die Abstände der Zink-Atome zum überkappenden Bismut-Atom zwischen $2,7074(16)\text{ \AA}$ und $2,7664(16)\text{ \AA}$ liegen, sind die Abstände zu den Bismut-Atomen des Rings mit $2,730(3)\text{--}2,875(3)\text{ \AA}$ verlängert. Damit sind diese

Bindungen im Vergleich zu denen in Verbindung **9** leicht aufgeweitet und liegen im Bereich von Zn–Bi-Einfachbindungen mit $d(\text{Bi–Zn}) \sim 2,8 \text{ \AA}$.^[283,457–460] Wie im Anion von Verbindung **9** sind die Zink-Atome *quasi*-trigonal-planar durch zwei Bismut- und ein Stickstoff-Atom koordiniert, wobei die Zink-Atome leicht aus der Ebene herausstehen.

Quantenchemische Rechnungen (DFT,^[431] TPSS-Funktional,^[432] dhf-TZVP-Basissätze^[433,466]) wurden von L. GUGGOLZ durchgeführt, um die elektronische Struktur des Anions in Verbindung **10** mittels einer MULLIKEN^[475]- und einer *Natural-Population-Analyse* (NPA)^[468] näher zu beleuchten (Details siehe Kapitel 6.7.3). Wenngleich die Ergebnisse der beiden Populationsanalysen im Betrag voneinander abweichen (Tabelle 6), stehen die berechneten Partialladungen in einem ähnlichen Verhältnis zueinander und zeigen, dass die Zink-Atome leicht oxidiert und die Bismut-Atome leicht reduziert vorliegen.

Tabelle 6: Berechnete Partialladungen gemäß Mulliken- bzw. Natural-Population-Analyse.

Atom	Mulliken	NPA
Zn1	0,30	1,17
Zn2	0,25	1,18
Zn3	0,12	1,18
Zn4	0,43	1,19
Bi1	–0,57	–1,40
Bi2	–0,28	–0,57
Bi3	–0,34	–0,55
Bi4	–0,32	–0,60

Die Stabilisierung eines Bi₃-Rings und eines einzelnen Bismut-Atoms innerhalb einer Struktur könnte Aufschluss darüber geben, welche Bi_n^{q–}-Fragmente in THF-Lösungen der (TrBi₃)^{2–}-Salze (Tr = Ga, In, Tl) vorliegen. Während in Kapitel 3.2.1 Strukturen vorgestellt wurden, die zumeist auf Bi₂-Hanteln basieren, zeigt sich hier, dass auch Bi₃-Fragmente und isolierte Bismut-Atome (Bi^{3–}) aus der Lösung eingefangen werden können. Ob diese aus Bi₂-Hanteln entstanden sind oder isoliert beziehungsweise und voneinander in Lösung vorlagen, ist noch nicht geklärt.

3.2.3 Weitere Umsetzungen der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salze (Tr = Ga, In, Tl) mit Übergangsmetall-Komplexen in THF

Die Verwendung von sterisch wenig anspruchsvollen Amiden als Liganden an Redox-inerten Übergangsmetall-Komplexen erwies sich als zielführend bei der Darstellung von heterometallischen ZINTL-Clustern in Ethern. Um den Einfluss des sterischen Anspruchs der Liganden näher zu untersuchen, wurde (2,6-Diisopropylphenyl)(trimethylsilyl)amid (NDippTMS^-) durch Lithiierung von Diisopropylanilin mit $n\text{-BuLi}$ und Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) dargestellt (siehe Kapitel 5.4.3).^[476] Die Umsetzung zum Mangan-Komplex $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ mit MnCl_2 wurde mit dem Kaliumsalz des Liganden durchgeführt, angelehnt an die Synthese von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$.^[420,449]

Die Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ mit den $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salzen (Tr = Ga, In, Tl) in THF führte zu dunkelbraunen Lösungen, was für eine erfolgreiche Reaktion spricht (Abbildung 54).

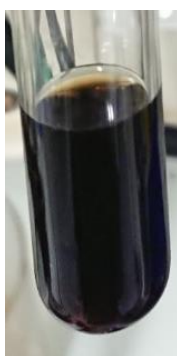


Abbildung 54: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ in THF nach 2 h.

Aus all diesen Lösungen konnten durch Überschichtung mit *n*-Hexan schwarze, sphärische (Poly-)Kristalle neben bräunlichen, blockförmigen Kristallen isoliert werden. Der Hauptteil des Produktgemischs lag allerdings Öl-artig vor und konnte auch durch Waschen und Umkristallisieren nicht als Feststoff oder in Form von Einkristallen erhalten werden.

Die bräunlichen Kristalle stellten sich als $[K(\text{Crypt-222})]^+$ -Salz eines vierfach $(\text{NHDipp})^-$ -koordinierten Mn^{2+} -Kations heraus (**11**, Abbildung 55, rechts). Die Farbe der Kristalle dieser eigentlich farblosen Verbindung wurde wieder durch Anlagerungen der Lösung bräunlich verfärbt. Das ^1H -NMR-Spektrum des bei der Edukt-Synthese eingesetzten KNDippTMS wies keinen Hinweis auf mögliche Nebenprodukte mit diesem Substitutionsmuster auf (Abbildung 55, links). Die Synthese des Mangan-Komplexes kann zwar aufgrund des starken Paramagnetismus schwer analytisch untersucht werden, wurde jedoch nach der Literaturvorschrift durchgeführt. Daher ist davon auszugehen, dass die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe während der Reaktion mit dem ZINTL-Salz abgespalten worden ist. Ihr Verbleib ist allerdings ungeklärt.

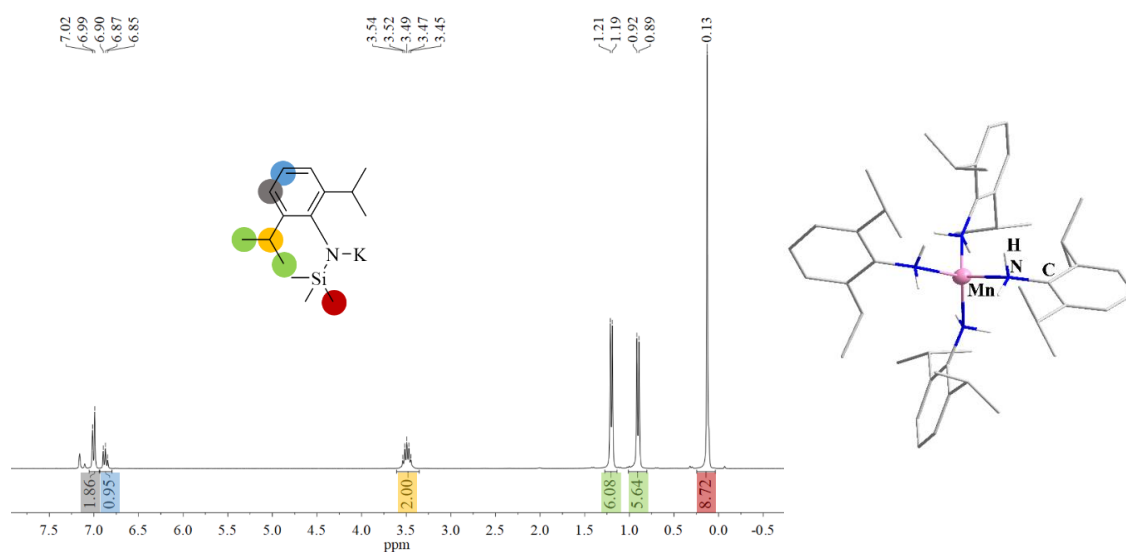


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum von KNDippTMS in C_6D_6 mit farblicher Zuordnung der Protonen im Molekül und im Spektrum (links) und molekulare Struktur des $[\text{Mn}(\text{NHDipp})_4]^{2-}$ -Anions in Verbindung **11** (rechts). Der thermische Auslenkungsparameter ist mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und die einzig relevanten gezeigten Wasserstoffatome sind zu 50 % besetzt, da sie auf beiden Positionen sitzen können. Farbschema: Mn (rosa), N (blau), C (grau), H (weiß).

Die schwarzen „sphärischen“ Kristalle stellten sich als polykristallines Material heraus, das nicht mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht werden konnte. μ -RFA-Messungen zeigten, dass es sich dabei vermutlich um eine K/Bi-basierte Spezies handelt, die weder Gallium- noch Mangan-Atome enthält (Abbildung 56, obere Kristalle). Obwohl viele Versuche zur Variation der Reaktionsparameter (Lösungsmittel, Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Übersichtungssolvens und Kristallisationstemperatur) unternommen wurden, konnten keine Kristalle erhalten werden, die sich für eine Einkristallmessung geeignet hätten.

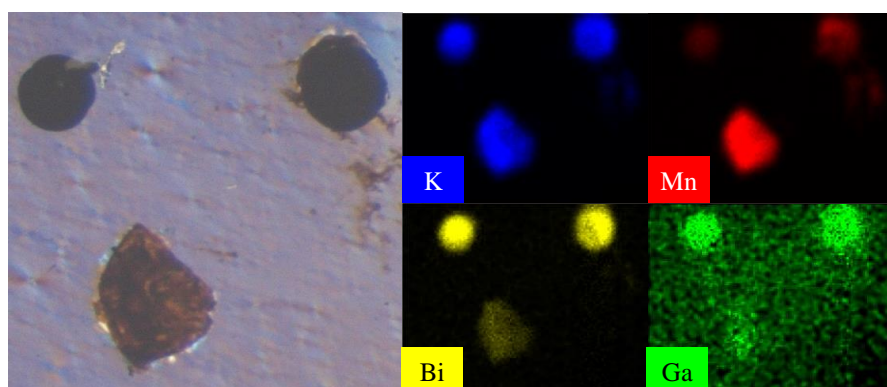


Abbildung 56: Lichtmikroskopische Aufnahme (links) der nach der Übersichtung mit *n*-Hexan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3)$ -en mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ in THF erhaltenen „sphärischen“ Kristalle (schwarz, oben), neben Kristallen des Nebenproduktes $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\text{Mn}(\text{NHDipp})_4]$ (bräunlich, durchsichtig, unten). μ -RFA-Flächenanalyse der Kristalle (rechts) mit farblicher Markierung der jeweiligen Elemente (rechts). Farbcode: K (blau), Mn (rot), Bi (gelb), Ga (grün).

Anschließend wurde versucht, die Abspaltung der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen durch den Austausch gegen eine μ -N-verbrückende Silyl-Gruppe zu verhindern. Ziel dabei war es die Bildung des vierfach substituierten Mangan-Komplexes in Verbindung **11** als Nebenprodukt zu unterdrücken und dadurch die Kristallisation des Salzes eines heterometallischen ZINTL-Clusters zu fördern. Dafür wurde *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,1-dimethylsilandiamin ((HNDipp)₂DMS) nach Literaturvorschrift^[477] synthetisiert (Abbildung 57, links), alkyliert und zum Mangan-Komplex $[\text{Mn}_2\{(\text{NDipp})_2\text{DMS}\}_2]$ umgesetzt.^[478] Die Umsetzung dieses Komplexes mit den $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salzen (Tr = Ga, In, Tl) in THF führte zu dunkelbraunen Lösungen, was ebenfalls für eine erfolgreiche Reaktion spricht (Abbildung 57, rechts).

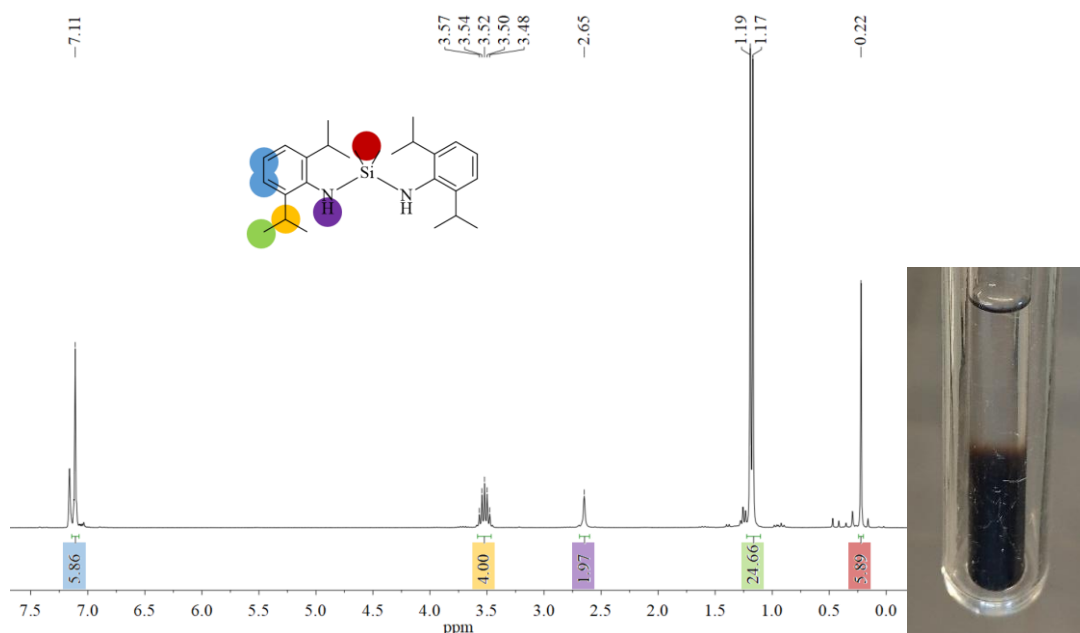


Abbildung 57: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{HNDipp})_2\text{DMS}$ in C_6D_6 mit farblicher Zuordnung der Protonen im Molekül und im Spektrum (links). Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3)\cdot\text{n}$ mit $[\text{Mn}_2\{(\text{NDipp})_2\text{DMS}\}_2]$ in THF nach 30 Minuten und anschließender Überschichtung mit *n*-Hexan (rechts).

Leider konnten keine Einkristalle aus den Reaktionslösungen isoliert werden. Stattdessen entstanden immer tropfenförmige, ölige Rinnsale an der Wand des Reaktionsgefäßes, die sich weder waschen noch umkristallieren ließen. Die Veränderung von Reaktionslösungsmittel, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Überschichtungssolvens beziehungsweise dessen Volumina oder Kristallisationstemperatur ergab ebenfalls keine einkristallinen Produkte.

Auch die Verwendung von Mangan-Komplexen mit Bis(dimethyl(phenyl)silyl)amid, Di-*tert*-butylamid und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin als Liganden ergaben trotz vieler Versuche mit unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen zwar dunkelbraune Reaktionslösungen, allerdings nur ölige Produkte. Da sie sich beim Versuch sie von der Wand des Reaktionsgefäßes abzutragen immer sofort zersetzten wurden diese nicht weiter untersucht.

Reaktionen der Salze mit $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) und dem Alkyl-Komplex $[\text{Mn}(\text{Mes})_2]$ (Mes: Mesitylen, 1,3,5-Trimethylbenzol) führten zwar zu einer bräunlichen Lösung, allerdings ließ ihre helle Farbe nicht auf eine erfolgreiche Reaktion zu einem Bismut-basierten ZINTL-Salz schließen. Durch Überschichten wurden aus dieser Lösung nur farblose Kristalle der Verbindung $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{MnMes}_3]$ erhalten. Dessen Anion ist bereits literaturbekannt.^[479]

Versuche, *n*-heterocyclische Carbene ($[(\text{NHC})\text{MCl}_2]$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$; $\text{NHC} = \text{IMes} = 1,3\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{imidazolium}$, $\text{IDipp} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazolium}$) als Liganden in diese Reaktionen einzuführen, scheiterten ebenfalls. Die farblosen Reaktionslösungen legen nahe, dass keine Umsetzung zwischen dem in THF gelöstem Komplex und dem ZINTL-Salz stattgefunden hat. Vermutlich können die Cl^- -Ionen in THF nicht so leicht abgestreift werden, und daher wird keine Koordinationsstelle für das ZINTL-Anion frei.

Da die oben genannten, anderen Ligandensysteme entweder zu öligen Produkten oder zu keiner sichtbaren Umsetzung führten, wurde der (hmds)⁻-Ligand beibehalten, dafür aber das Redox-inerte 3d-Metallatom (Mn^{II}, Zn^{II}) gegen andere d¹⁰-Metallatome (Cu^I, Cd^{II}) ausgetauscht. Die gewünschten Metall-Komplexe wurden wieder aus K(hmds) und dem entsprechenden Metallchlorid dargestellt. Bei ihrer Umsetzung in THF mit Salzen der (TrBi₃)²⁻-Anionen (Tr = Ga, In, Tl) konnte trotz verschiedenster Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen keine Umsetzung beobachtet werden (Abbildung 58).

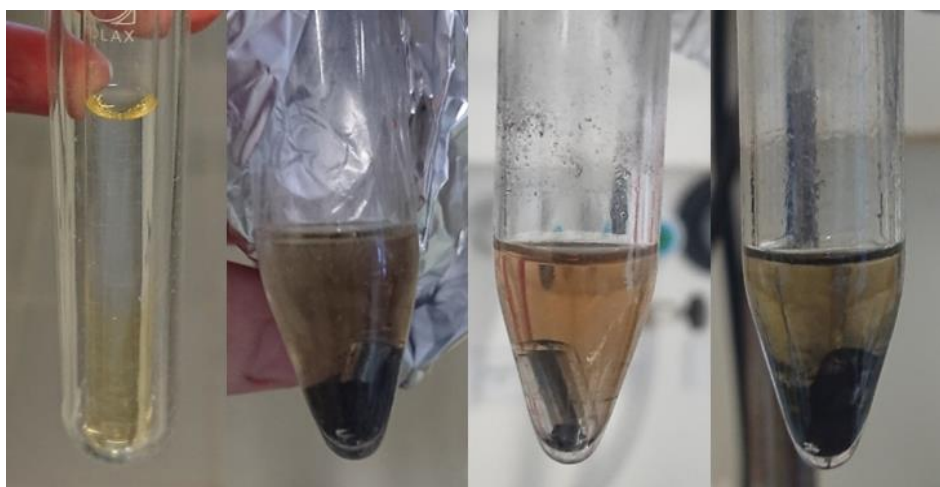


Abbildung 58: Reaktionslösungen der Umsetzung von [K(Crypt-222)]₂(InBi₃)-en mit [Cu(hmds)]₄ nach 30 min in THF (links, filtriert und überschichtet mit *n*-Hexan) und [K(Crypt-222)]₂(InBi₃)-en mit [Cd(hmds)₂] in THF nach 30 Minuten bei 22 °C (Mitte, links), nach 30 Minuten bei 70 °C (Mitte, rechts) und nach 5 h bei 70 °C (rechts).

Bisher wurden Übergangsmetall-Komplexe mit Redox-inerter Elektronenkonfiguration diskutiert. In dieser Arbeit führten Umsetzungen der ZINTL-Salze mit amidischen, Redox-aktiven Fe^{II} -, Cr^{II} - und Co^{II} -Komplexen in THF immer zur Reduktion der Übergangsmetall-Atome durch das ZINTL-Ion. Die zersetzten ZINTL-Salze wurden bei der Filtration der Reaktionslösung als schwarzes Pulver abgetrennt. Die Farbe der resultierenden Lösungen deutete bereits auf keine erfolgreiche Umsetzung unter Bildung von Bismut-basierten ZINTL-Verbindungen hin, die diese Lösungen zumeist dunkelbraun färben (Abbildung 59). Aus einigen tieffarbigten Lösungen wurden nach Überschichtung Kristalle der literaturbekannten $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{M}^{\text{I}}(\text{L})_2]$ -Salze erhalten, deren Zusammensetzung mittels μ -RFA-Messungen und röntgenografischer Zell-Bestimmung bestätigt wurde.^[480–482]



Abbildung 59: Reaktionslösungen der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3)$ -en mit $[\text{Cr}(\text{NDippTiPS})_2]$ (TiPS: Triisopropylsilyl; links), $[\text{Fe}(\text{hmds})_2]$ (Mitte links), $[\text{Fe}(\text{NDippTMS})_2]$ (Mitte rechts), $[\text{Co}(\text{NDippTMS})_2]$ (rechts) nach der Filtration.

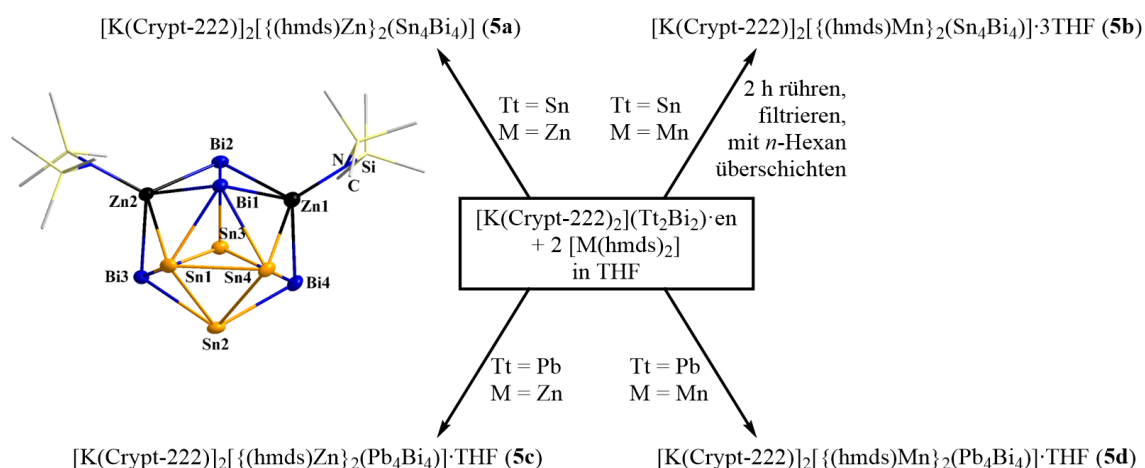
Zur Vermeidung dieser unerwünschten Redoxreaktion wurden die bereits reduzierten $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{M}^{\text{I}}(\text{L})_2]$ -Komplexe ($\text{M}^{\text{I}}/\text{L} = \text{Co}/\text{hmds}$, Fe/hmds , $\text{Fe}/\text{NDippTMS}$) direkt mit ZINTL-Salzen in THF zur Reaktion gebracht. Diese Umsetzungen zeigten keinerlei Anzeichen für eine erfolgreiche Reaktion, unabhängig von Reaktionszeit, Reaktionstemperatur oder Stöchiometrie. Die filtrierten Lösungen wiesen lediglich die Farben der gelösten Übergangsmetall-Komplex auf und wurden nicht weiter untersucht (Farben wie in Abbildung 59). Der isolierte, ungelöste Feststoff konnte in en gelöst werden und zeigte dabei die typische grüne Farbe des jeweiligen ZINTL-Salzes, hervorgerufen durch Bi_4^{2-} (dunkelgrün)^[221] bzw. $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ (waldgrün)^[80]. Es handelt sich dabei um unreaktierte Bestandteile des Startmaterials.

Auch Amid- oder Aryl-Komplexe von Lanthanoid-Ionen ($[\text{La}(\text{hmds})_3]$, $[\text{Nd}(\text{NDippTMS})_2\text{Cl}]$,^[483] $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ und $[\text{Sm}(\text{hmds})_2]$) führten zu keiner Reaktion bei einer Umsetzung mit ZINTL-Salzen in Ethern. Selbst aus Lösungen, deren Farbe intensiv genug für eine erfolgreiche Reaktion zu sein schien, entstanden nach Überschichten keine Kristalle und auch kein metallischer Niederschlag. Dies deutet daraufhin, dass die metallischen Bestandteile durch Filtrieren der

Reaktionslösung abgetrennt wurden und sich in der Lösung nur noch (bisher unbekannte) lösliche Lanthanoid-Komplexe befanden, die eine dunkle Farbe aufwiesen.

3.2.4 Bildung heterometallischer Cluster durch Umsetzung der $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Salze ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) in THF

Wie bereits in Kapitel 1.6.3 erwähnt, gibt es neben den Salzen mit *pseudo*-tetraedrischen $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen auch solche mit $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$), welche ebenfalls auf ihre Reaktivität gegenüber $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) untersucht wurden (Schema 10). Alle im Folgenden diskutierten Strukturen wurden erstmals in den Bachelorarbeiten von K. HOFFMANN^[417] und A. SCHMIDT^[416] dargestellt. In dieser Arbeit wurden neue Einkristalle gezüchtet, um publikationsfähige Einkristallstruktur-Datensätze zu erhalten und die restliche Analytik angefertigt.



Schema 10: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen der Verbindungen 5a–5d mit isostrukturellen Cluster-Anionen. Als Beispiel wird die Molekülstruktur des Anions in Verbindung 5a gezeigt.

Die Reaktionslösungen aus den (hmds)⁻-Komplexen und den ZINTL-Salzen in THF verfärben sich, wie bei den (TrBi₃)²⁻-Umsetzungen (vgl. Abbildung 29), augenblicklich dunkelbraun (Abbildung 60). Dies spricht für eine erfolgreiche Reaktion. Die ESI(-)-Massenspektren frisch hergestellter Lösungen zeigten jedoch lediglich Fragmentensignale, die auf eine erneut hohe Zersetzungstendenz unter ESI-MS-Bedingungen hinweisen.

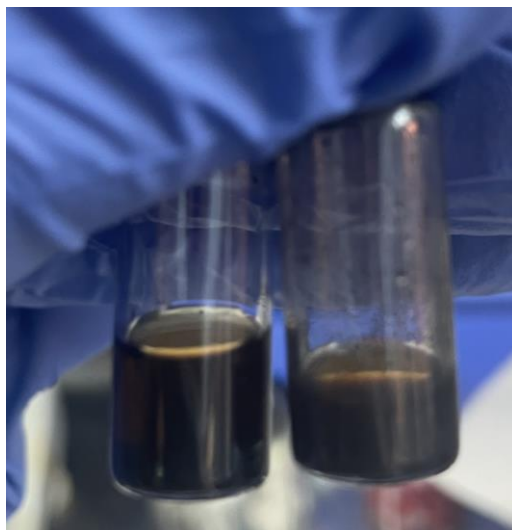


Abbildung 60: Filtrierte Reaktionslösungen nach Umsetzungen von [K(Crypt-222)]₂(Sn₂Bi₂)-en mit [Mn(hmds)₂] (links) und [Zn(hmds)₂] (rechts) in THF nach fünf Minuten.

Für die verschiedenen Triel-Kombinationen wurden, sowohl abhängig vom Triel-Element als auch vom Übergangsmetall-Komplex, unterschiedliche Verbindungen erhalten. In den Umsetzungen der Salze mit $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen hingegen entstanden für alle Permutationen Verbindungen desselben Anionenmotivs, die mit $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Kationen und variierenden Mengen Solvens auskristallisieren: $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{M}\}_2(\text{Tt}_4\text{Bi}_4)] \cdot x\text{THF}$ (**5a** {Tt = Sn, M = Zn, x = 0}, **5b** {Tt = Sn, M = Mn, x = 3}, **5c** {Tt = Pb, M = Zn, x = 1}, **5d** {Tt = Pb, M = Mn, x = 1}). Dabei war die Qualität der Einkristalle deutlich vom verwendeten Metall-Komplex abhängig. Die Umsetzungen mit dem Zink-Komplex führten zu großen Kristallen mit guter Streukraft für Röntgenstrahlung (Abbildung 61; **5a**, **5c**), während die Umsetzungen des Mangan-Komplexes zu verwachsenen, schwer messbaren Kristallen führten, die sich nicht in gleicher Weise für die Röntgen-Einkristall-Kristallstrukturanalyse eigneten (Abbildung 61; **5b**, **5d**).

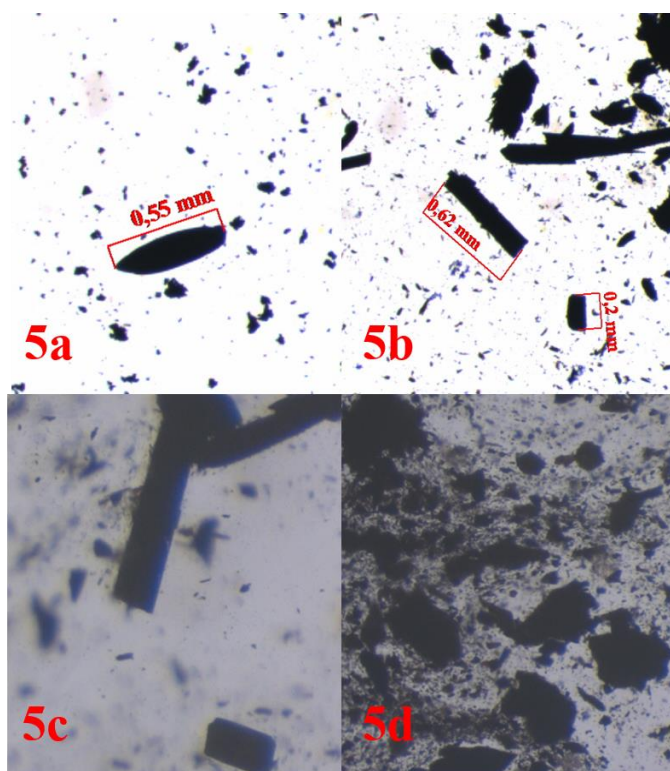


Abbildung 61: Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach der Übersättigung der jeweiligen Reaktionslösungen mit *n*-Hexan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhaltenen Kristalle von Verbindung **5a–5d** nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)$ -en mit $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ (Tt/M = Sn/Zn, Sn/Mn, Pb/Zn, Pb/Mn) in THF. Die Maßstabsbalken oben zeigen die typische Größe der Einkristalle.

Das potentielle Verhältnis der Schweratome in den Kristallen der Verbindungen **5** wurde mittels μ -RFA-Messungen untersucht. Das Verhältnis von Tetrel- zu Bismut-Atomen konnte für alle vier Anionen zu 1:1 bestimmt werden (Tabelle 7, Abbildung 120–Abbildung 123 im Anhang).

Tabelle 7 Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 5a–5d.

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %.	Element-verhältnis	
					Exp.	Calc.
5a	Bi	L_{α}	57,6	39,0	4,00	4,00
	Sn	L_{α}	31,7	37,8	3,87	4,00
	Zn	K_{α}	10,7	23,2	2,38	2,00
5b	Bi	L_{α}	54,5	31,0	4,00	4,00
	Sn	L_{α}	31,7	31,8	4,10	4,00
	Mn	K_{α}	10,2	22,0	2,83	2,00
5c	Bi	L_{α}	37,7	20,2	4,00	4,00
	Pb	L_{α}	39,8	21,4	4,23	4,00
	Zn	K_{α}	7,41	12,7	2,51	2,00
5d	Bi	L_{α}	41,0	24,4	4,00	4,00
	Pb	L_{α}	39,7	23,9	3,92	4,00
	Mn	K_{α}	10,9	24,7	4,05	2,00

Verbindung **5a** kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 15,6402(5) \text{ \AA}$, $b = 24,3139(8) \text{ \AA}$, $c = 23,2279(8) \text{ \AA}$, $\beta = 99,233(1)^\circ$, $V = 8718,53(50) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$, wohingegen die Verbindungen **5b–5d** in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 15,292(2) \text{ \AA}$, $b = 15,529(4) \text{ \AA}$, $c = 22,530(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 99,621(10)^\circ$, $\beta = 101,097(15)^\circ$, $\gamma = 113,773(19)^\circ$, $V = 4622,84(190) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (**5b**); $a = 14,543(2) \text{ \AA}$, $b = 15,211(3) \text{ \AA}$, $c = 21,825(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 94,206(11)^\circ$, $\beta = 106,030(18)^\circ$, $\gamma = 109,151(4)^\circ$, $V = 4311,41(140) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (**5c**); $a = 14,684(3) \text{ \AA}$, $b = 15,154(3) \text{ \AA}$, $c = 21,941(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 94,37(3)^\circ$, $\beta = 106,00(3)^\circ$, $\gamma = 109,84(3)^\circ$, $V = 4336,15(180) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (**5d**) kristallisieren. Dies ist auf die unterschiedliche Anzahl an kokristallisierenden Lösungsmittelmolekülen (THF) zurückzuführen.

Die molekulare Struktur der Anionen in den Verbindungen **5a–5d**, sowie beispielhafte, erweiterten Elementarzellen von Verbindung **5a** und **5c** sind in Abbildung 62 dargestellt.

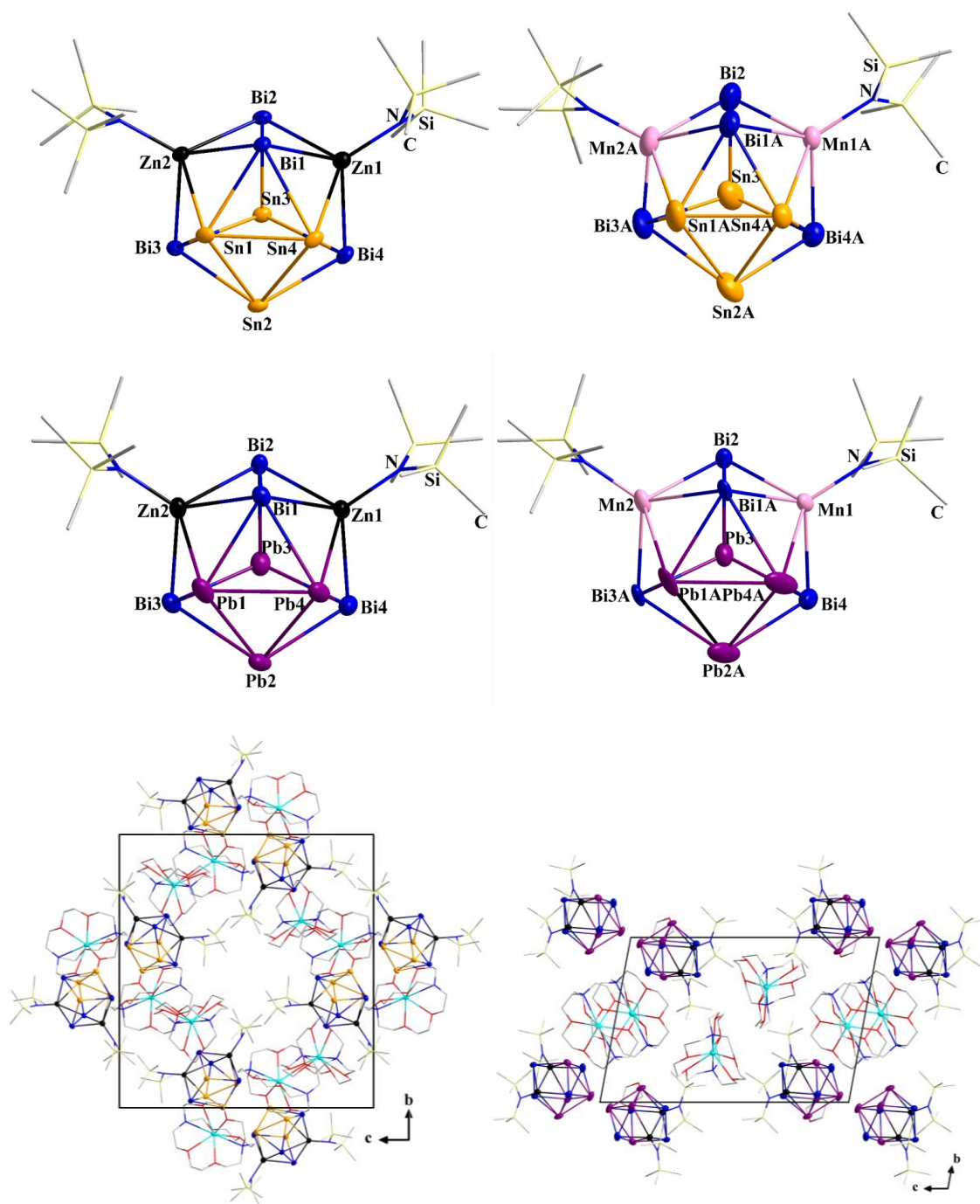


Abbildung 62: Molekulare Struktur der Anionen in den Verbindungen 5a–5d ohne Illustration der Fehlordnung (oben) und erweiterte Elementarzellen der Verbindung 5a (monoklines Kristallsystem, unten links) und der Verbindung 5c (triklines Kristallsystem, unten rechts) mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Pb (lila), Zn (schwarz), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), O (rot), Si (gelb), C (grau).

Während die asymmetrische Einheit von Verbindung **5a** zwei kristallografisch unabhängige $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Moleküle und ein Cluster-Anion enthält, umfassen die der niedersymmetrischen Verbindungen **5b–5d** jeweils vier $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Einheiten und zwei Cluster-Anionen neben einer variierenden Anzahl an THF-Molekülen.

Verbindung **5a** beinhaltet weder kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle noch Fehlordnungen der Moleküle, und es waren keine Restraints zur Verfeinerung der organischen Bestandteile nötig. Die größte Restelektronendichte ($\sim 3,1 \text{ e}/\text{\AA}$) neben den $\text{Bi}3$ - und $\text{Sn}2$ -Atomen könnten auf eine mögliche Fehlordnung hindeuten. Eine Verfeinerung mit geteilten Atompositionen erbrachte jedoch keine signifikante Verbesserung der Werte und auch eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren lieferte keinen Hinweis auf eine signifikante Abweichung von der vollständigen Besetzung dieser Atome.

Das Cluster-Anion in Verbindung **5b** (Abbildung 63) weist eine statistische Fehlordnung des Schweratomgerüsts über zwei leicht unterschiedliche Sätze von Atompositionen (A und B) mit entsprechenden Teilbesetzungen (26:74) auf, wobei allerdings nur eine der $[\text{Mn}(\text{hmds})]^+$ -Einheiten ebenfalls fehlgeordnet ist. Die andere scheint als eine Art „Anker“ zu fungieren, der die beiden Cluster-Orientierungen in der Struktur fixiert. Der Peak der maximalen Restelektronendichte ($3,1 \text{ e}/\text{\AA}$) liegt neben den $\text{Bi}4$ -Atomen, wobei eine entsprechende Fehlordnung von $\text{Bi}4$ zu keiner zufriedenstellenden Verfeinerung führte. Zusätzlich verfügt Verbindung **5b** über drei THF-Moleküle, von denen zwei eine statistische Fehlordnung der zwei leicht unterschiedlichen Sätzen von Atompositionen mit entsprechenden Teilbesetzungen (50:50) aufweisen, und das dritte an das von Kryptand komplexierte $\text{K}2$ -Atom koordiniert. Eines der fehlgeordneten THF-Moleküle lässt sich trotz der Unterbesetzung und Strukturanpassung mittels der SADI-, RIGU und SIMU-Restraints in SHELXL nicht unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter verfeinern.

Das nicht THF-koordinierte Kryptand-Molekül (um $\text{K}1$) ist ebenfalls statistisch auf zwei leicht unterschiedlichen Sätzen von Atompositionen mit entsprechenden Teilbesetzungen (50:50) fehlgeordnet. Er wurde mittels der SADI-, RIGU- und SIMU-Restraints in SHELXL auf die optimale Kryptand-Struktur angepasst und die Verfeinerung einiger der anisotropen Auslenkungsparameter wurde zusätzlich mittels ISOR-Befehlen eingeschränkt.

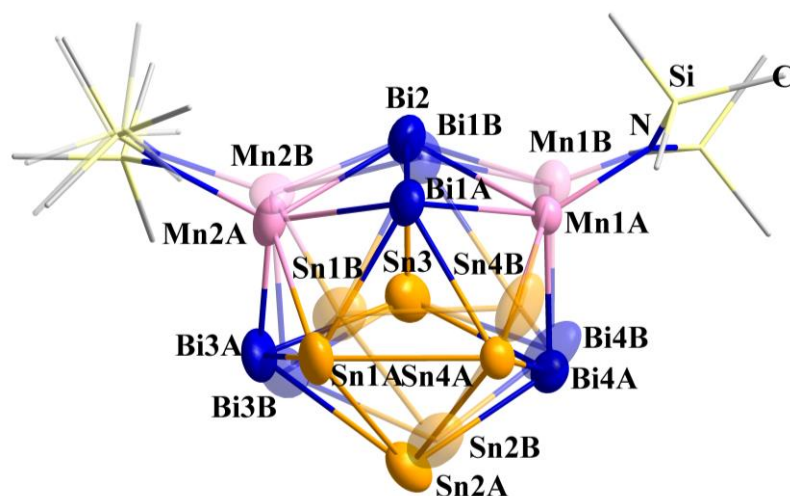


Abbildung 63: Molekülstruktur des Anions in Verbindung 5b. Die statistische Fehlordnung der $\{Sn_4Bi_4Mn_2\}$ -Einheit auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau).

Verbindung **5c** weist kaum Fehlordnungen auf. Lediglich eine $Si(CH_3)_3$ -Gruppe des Cluster-Aniones musste statistisch auf zwei leicht unterschiedlichen Sätzen von Atompositionen mit entsprechenden Teilbesetzungen (50:50) fehlgeordnet werden. Teilweise wurde die Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter mittels ISOR-Befehlen eingeschränkt. Die Peaks größter Restelektronendichte ($\sim 3,2 \text{ e}/\text{\AA}$) neben den Atomen Pb2 und Pb4 konnten wiederum nicht sinnvoll in ein Fehlordnungsmodell integriert werden, und auch eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren lieferte keinen Hinweis auf eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung der ursprünglichen Atompositionen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich zusätzlich ein freies, unkoordiniertes THF-Molekül. Generell ist festzustellen, dass die Zink-basierten Cluster dieses Typs bessere Kristallqualitäten mit deutlich weniger Fehlordnungsproblemen liefern.

In die Kristallisation von Verbindung **5d** wurde viel Arbeit investiert, doch trotz vieler Versuche zu Lösungsmitteln und Übersichtungssolvendien und deren jeweiligen Volumina sowie Kristallisationstemperaturen konnten keine qualitativ hochwertigen Kristalle gezüchtet werden. Daher wird hier die Struktur aus der Bachelorarbeit von SCHMIDTs wiedergegeben.^[416] Auch hier wird das Cluster-Anion sowie eine $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Einheit mit zwei leicht unterschiedlichen Sätzen von Atompositionen (A und B) mit entsprechenden Teilbesetzungen (35:65) beschrieben, während die zweite $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe wieder ohne Fehlordnung in der Struktur vorliegt. Die Peaks größter Restelektronendichte ($\sim 3,5 \text{ e}/\text{\AA}$) befinden sich wieder im Bereich des Schweratomgerüst (neben den Atomen Pb1 und Pb3), wobei eine weitere Aufteilung der Atompositionen auf eine dritte Fehlordnungsposition mittels des SUMP-Befehls in SHELXL nicht zu positiven Besetzungsfaktoren führte. Es wird angenommen, dass die nur mäßige Qualität der Kristalle eine weitere Verfeinerung der Atompositionen verhindert. Die asymmetrische Einheit weist zusätzlich noch ein unkoordiniertes THF-Molekül auf.

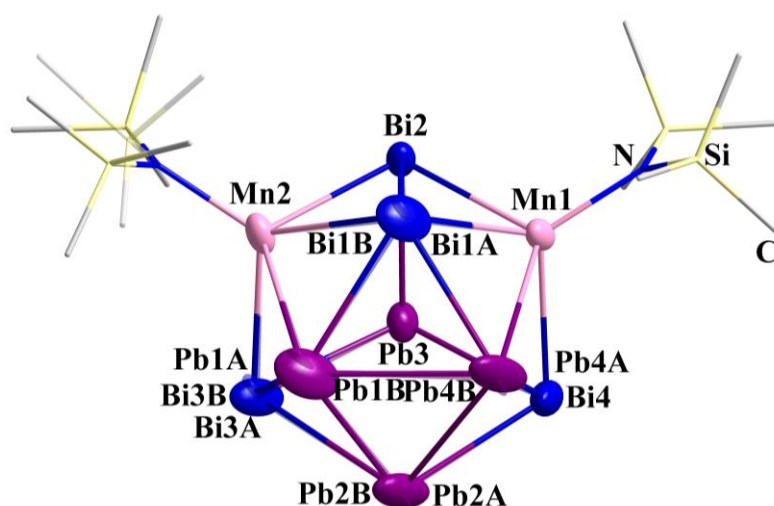


Abbildung 64: Molekülstruktur des Anions in Verbindung **5d**. Die statistische Fehlordnung der $\{\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{Mn}_2\}$ -Einheit auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Pb (lila), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau).

Die Fehlordnungen in Verbindung **5b** und **5d** kann weder durch Berücksichtigung einer größeren Elementarzelle noch einer niedersymmetrischen Raumgruppe umgangen werden. Eine Strukturlösung und Verfeinerung in der nicht-zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe *P1* führten zum gleichen Ergebnis.

Die molekulare Struktur der Anionen in den Verbindungen **5a–5d** kann von denen der bekannten isoelektronischen Anionen $(\text{Sn}_4\text{Bi}_4)^{4-}$ und $(\text{Sn}_3\text{Bi}_5)^{3-}$ abgeleitet werden (Abbildung 65, links), wobei ersteres erstmals durch Auflösen von CsSnBi in flüssigem Ammoniak und anschließender Kristallisation bei -40 °C isoliert wurde.^[76,261] Die unterschiedlichen Zusammensetzungen korrelieren dabei mit den verschiedenen Ladungen nach dem *Pseudo*-Element-Konzept. Ein Tl^- -Atom kann demnach durch ein Pn^0 -Atom ersetzt werden. Das vollständig geordnete $(\text{Sn}_4\text{Bi}_4)^{4-}$ -Anion erlaubte zum ersten Mal die Bestimmung von diskreten Bindungslängen in Sn/Bi-basierten ZINTL-Anionen.

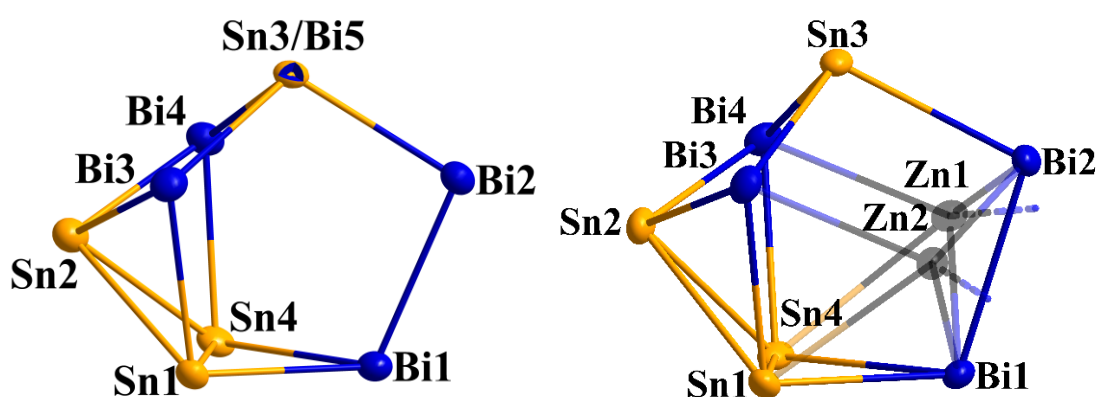


Abbildung 65: Molekülstruktur von $(\text{Sn}_{3+x}\text{Bi}_{5-x})^{(3+x)-}$ ($x = 0, 1$, links) und von dem Anion aus Verbindung **5a** (rechts) in gleicher Ausrichtung.^[76,261] Zur Übersichtlichkeit werden die $(\text{hmds})^-$ -Liganden nicht dargestellt. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Zn (schwarz, halbtransparent).

Das {Sn₄Bi₄}-Gerüst der Cluster weist eine einfach überkappte, Nortricyclan-artige Käfigstruktur auf. Die dreieckige Basis besteht gemäß DFT-Rechnungen, die hierzu von A. SCHMIDT durchgeführt wurden,^[416] aus zwei Tetrel- und einem Bismut-Atom, die durch drei Bismut-Atome mit dem apikalen Tetrel-Atom verbunden sind. Die so gebildete symmetrische, viereckige Fläche, aufgespannt von Tt1, Tt4, Bi3 und Bi4, wird vom vierten Tetrel-Atom (Tt2) η^4 -artig überkappt. Die Atomverteilung der Tetrel- und Bismut-Atome entspricht der berechneten Minimum-Struktur des [Tt₄Bi₄]⁴⁻-Anions.^[312]

Dieses achttatomige Gerüst entspricht nach den WADE-MINGOS-Regeln einem *iso-hypho*-Käfig (GE = 4·4 + 4·5 + 4 – 2·8 = 24 = 2n + 8, n = 8). Die größere Anzahl an deltaedrischen, achtatomigen ZINTL-Anionen kann hingegen als *arachno*-Käfig beschrieben werden. Eine ausführliche Diskussion wird im Verlauf von Kapitel 3.2.5 gegeben.

Alle Bindungslängen und -winkel in den Sn/Bi-Gerüsten stimmen gut mit den Werten des binären Anions überein. Die Pb–Bi-Bindungen sind naturgemäß länger (Tabelle 8). Durch die Koordination der d-Block-Metall-Komplex(fragment)e werden die Anionen zu ternären Clustern mit zehn Atomen erweitert. Dabei fungiert der Cluster-Kern als zweifacher vierzähliger $\mu^2, \eta^4: \eta^4$ -Ligand für zwei [M(hm₂ds)]⁺-Fragmente, die die beiden anderen äquivalenten viereckigen Flächen überkappen. Dadurch reduziert sich die Gesamtladung des Anions auf 2–. Das Ergebnis ist ein dreifach überkappter Nortricyclan-artiger Käfig. Die M–Bi-Abstände sind vergleichbar mit denen der kovalenten Einfachbindungen aus der Literatur (Tabelle 8),^[283,423–429,438,457–460] wohingegen die M–Tt-Abstände deutlich aufgeweitet sind (d(Zn–Sn) ~2,8 Å,^[371,484] d(Mn–Sn) ~2,5 Å,^[485] d(Zn–Pb) ~2,8 Å,^[371] d(Mn–Pb) ~2,7 Å).^[486,487]

Tabelle 8: Gemittelte Atomabstände in den Verbindungen 5a–5d im Vergleich zu freiem (Sn₄Bi₄)⁴⁻.

Mittlere Atomabstände	(Sn ₄ Bi ₄) ⁴⁻ ^[261]	5a	5b	5c	5d
Tt–Bi	2,963 Å	2,995 Å	3,025 Å	3,063 Å	3,075 Å
Bi–Bi	3,031 Å	3,120 Å	3,062 Å	3,090 Å	3,053 Å
Tt–Tt	3,060 Å	3,069 Å	3,071 Å	3,212 Å	3,231 Å
M–Tt	-	3,064 Å	3,164 Å	3,132 Å	3,165 Å
M–Bi	-	2,837 Å	2,847 Å	2,848 Å	2,906 Å

Dies weist darauf hin, dass das koordinierte Übergangsmetall-Komplexfragmente die Cluster-Struktur nicht wesentlich beeinflusst. Lediglich die Längen der Bindungen zum jeweiligen Übergangsmetallatom unterscheiden sich voneinander. Dies entspricht dem Trend der Ionenradien in der 4. Periode. Da der Ionenradius des Zn^{II} -Kations kleiner ist als der des Mn^{II} -Kations, ergeben sich kürzere Bindungslängen der Zink-Atome zu den benachbarten p-Block-Atomen im Vergleich zu den entsprechenden Bindungslängen unter Beteiligung der Mangan-Atome.

Ein genauerer Blick auf die Packung der Anionen zeigt, dass sich aufgrund der Inversion Cluster-Paare mit einem intermolekularen Abstand von $\sim 3,6 \text{ \AA}$ zwischen Tt2 und Tt4' bzw. Tt2' und Tt4 bilden (Abbildung 66). Dabei befindet sich das Inversionszentrum in der Mitte der von Tt2, Tt2', Tt4 und Tt4' aufgespannten Fläche, unabhängig davon, ob die Verbindung in der monoklinen oder triklinen Zelle kristallisiert.

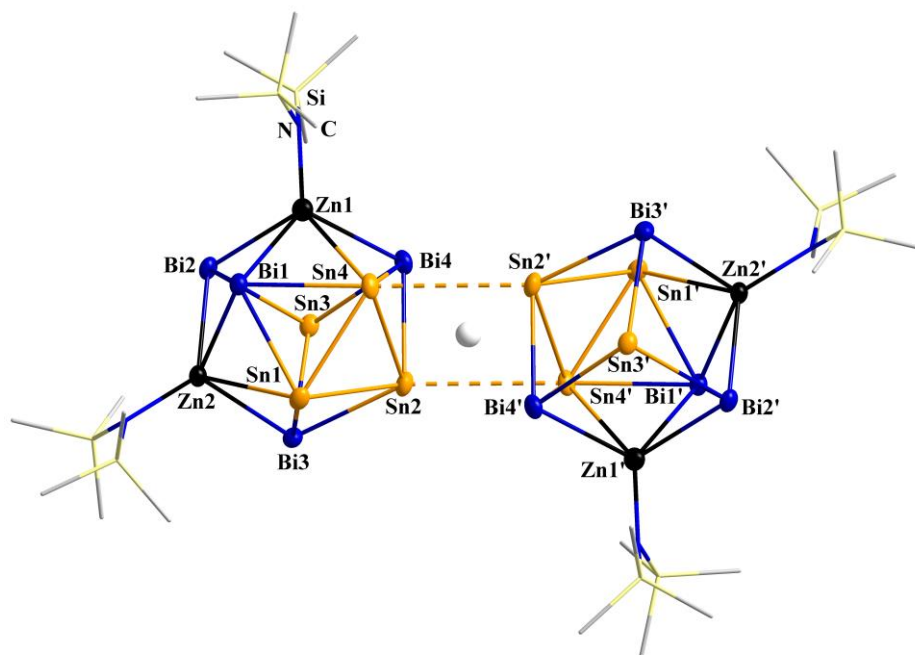


Abbildung 66: Durch Inversionssymmetrie erzeugte Cluster-Anionen-Paare in der Struktur von Verbindung 5a mit Kennzeichnung des Inversionszentrums (weiße Kugel) und Kennzeichnung der nahen intermolekularen Sn-Sn-Abstände (gestrichelte Linien). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).

Die Bindungslängen zwischen Tt2 und Tt4' bzw. Tt2' und Tt4 sind bei den Zinn- und Blei-basierten Clustern sehr ähnlich (**5a** = 3,73 Å; **5b** = 3,60 Å; **5c** = 3,70 Å; **5d** = 3,63 Å). Da dieser Atomabstand zu groß für eine kovalente Wechselwirkung ist, aber immer noch innerhalb des doppelten VAN-DER-WAALS-Radius liegt ($R_{vdw}(Sn) = 2,17$, $R_{vdw}(Pb) = 2,02$),^[455,456] könnte das auf eine schwache Wechselwirkung hindeuten. Dabei ist aufgrund des größeren Blei-Atoms davon auszugehen, dass die intermolekularen Wechselwirkungen in den Verbindungen **5c** und **5d** stärker sind, als in den Verbindungen **5a** und **5b**. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden von F. TAMBORNINO die HIRSHFELD-Oberflächen der Anionen in Verbindung **5a** und **5c** berechnet. HIRSHFELD-Oberflächen umschließen Moleküle innerhalb von Kristallen und werden definiert als der Bereich, in dem der Beitrag der Elektronendichte innerhalb eines Moleküls den aller anderen Moleküle im Kristall übersteigt. Für jeden Punkt auf der HIRSHFELD-Oberfläche kann der Abstand zum nächstgelegenen Atom innerhalb des Moleküls (d_i), sowie der Abstand zum nächstgelegenen Atom auf dem Nachbarmolekül (d_e) bestimmt werden. Dabei wird die Art der Wechselwirkung der inneren Atome zu den nächstäußeren Atomen farbig hervorgehoben. Eine blaue Einfärbung bedeutet, dass die nächsten Atome weiter als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beteiligten Atome entfernt sind. Eine weiße Fläche besagt, dass der Abstand in etwa der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beteiligten Atome entspricht und rot zeigt, dass der Abstand näher als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beteiligten Atome ist. Je dunkler die rote Einfärbung, desto kürzer sind die Atomabstände. Werden d_i und d_e gegeneinander als 2D-Histogramm aufgetragen, entsteht das spezifische Fingerabdruckdiagramm. Durch visuellen Vergleich verschiedener Polymorphe^[488]/ Modifikationen können so Unterschiede im Polymorphismus untersucht werden.^[489–491]

Hier wurden die HIRSHFELD-Oberflächen der Anionen der Verbindungen **5a** und **5c** miteinander verglichen, da die Datensätze weniger Fehlordnung aufweisen, als die der Mangan-basierten Anionen, und daher die HIRSHFELD-Oberfläche genauer bestimmt werden kann (Abbildung 67).

Die $\text{Tt2}\cdots\text{Tt4}'$ -/ $\text{Tt2}'\cdots\text{Tt4}$ -Kontakte sind auf der HIRSHFELD-Oberfläche als leuchtend rote Punkte sichtbar, und die Kontakte werden als gestrichelte Bindung hervorgehoben. Für beide Verbindungen sind diese Wechselwirkungen die einzigen, die deutlich kürzer sind als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. An der dunkleren Einfärbung ist zu sehen, dass die $\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ -Wechselwirkungen stärker ausgeprägt sind als die zwischen den Sn-Atomen (Abbildung 67, links). Das Fingerabdruckdiagramm zeigt diese Wechselwirkungen ebenfalls, allerdings treten diese kurzen Kontakte im Diagramm nicht als Spitzen hervor, da aufgrund der großen VAN-DER-WAALS-Radien schwerer Tetrel-Atome auch die „kurzen“ Kontakte nicht kürzer als die $\text{H}\cdots\text{H}$ -Kontakte sind, welche das Diagramm dominieren. Die $\text{Tt}\cdots\text{Tt}$ -Wechselwirkungen werden erst sichtbar, wenn die Diagramme nach der spezifischen Paarung von Atomtypen aufgeschlüsselt werden. Darüber hinaus machen sie nur einen Bruchteil der gesamten HIRSHFELD-Oberfläche aus, nämlich 1,6 % für die Verbindungen **5a** beziehungsweise 2,4 % für Verbindung **5c**. Den mit Abstand größten Beitrag zur Gesamtoberfläche leisten die $\text{H}\cdots\text{H}$ -Kontakte mit 74,4 % und 73,3 %, was auf schwache Dispersionskräfte zwischen $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen der Cluster-Anionen und den benachbarten $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Kationen (und für Verbindung **5c** den benachbarten THF-Molekülen) hinweist. Die Fingerabdruckdiagramme zeigen, dass diese den gesamten Bereich interatomarer Abstände abdecken. Die Cluster-Ionen wechselwirken auch mit den umgebenden $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Ionen (und für Verbindung **5c** auch mit den THF-Molekülen), sichtbar an dem signifikanten Beitrag von $\text{Bi}\cdots\text{H}$ -Kontakten. Auch hier handelt es sich nur um schwache Wechselwirkungen, wie die großen interatomaren Abstände zeigen.

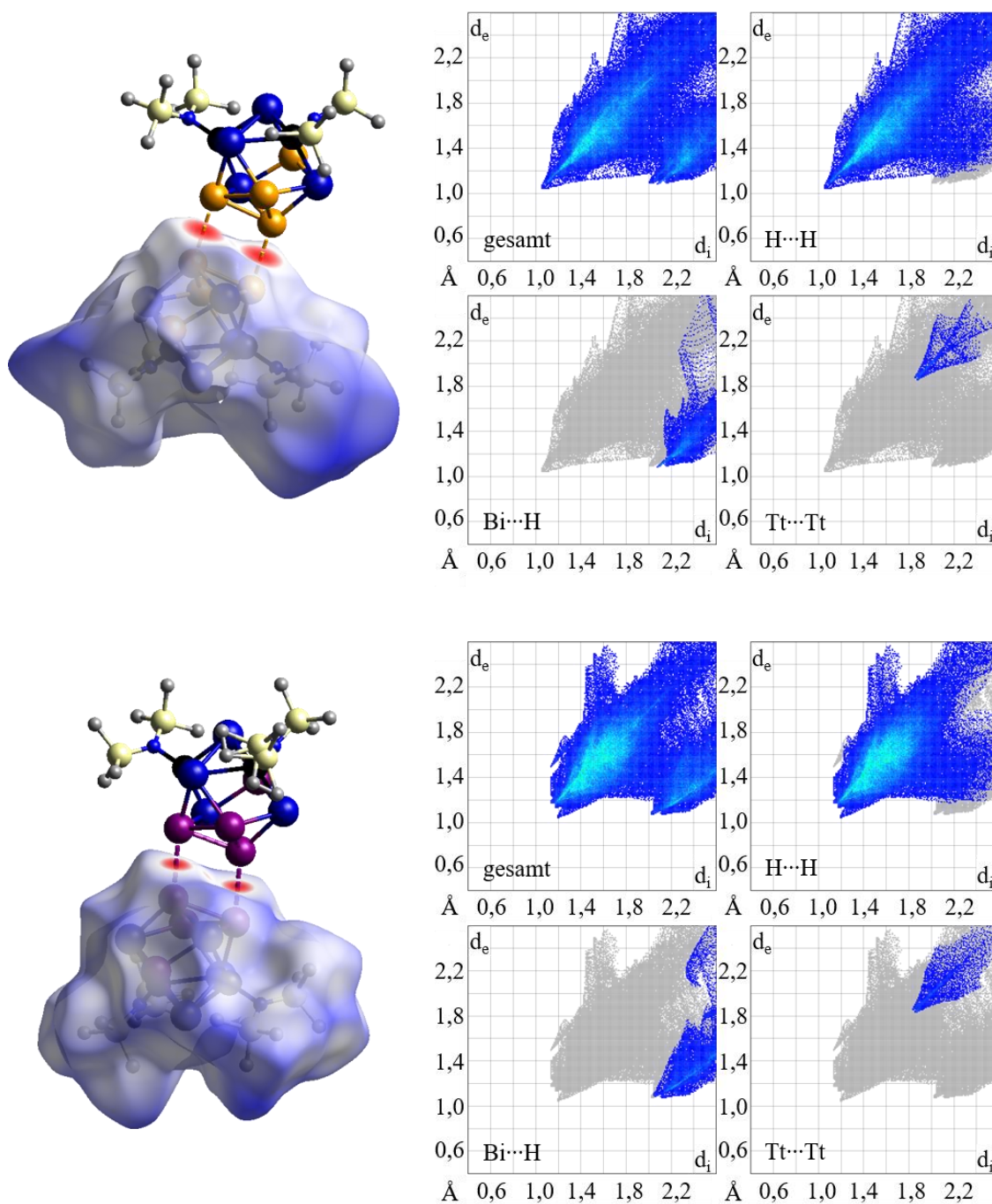
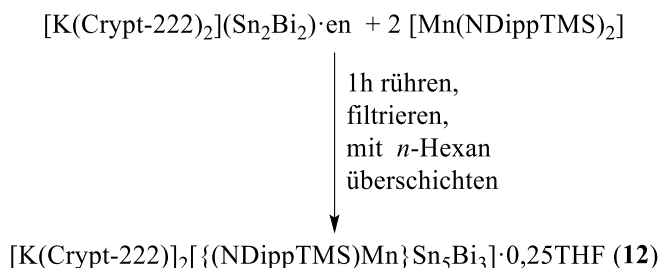


Abbildung 67: Linke Seite: HIRSHFELD-Oberfläche für das Cluster-Anion der Verbindung 5a (oben links) und 5c (unten links). Der benachbarte Cluster wird ebenfalls angezeigt, wobei die zugehörigen engen Kontakte als gestrichelte Linie hervorgehoben sind. Rechte Seite: Fingerabdruckdiagramme für das Cluster-Anion der Verbindung 5a (oben rechts) und 5c (unten rechts). Oben links werden alle Kontakte angezeigt, während die anderen Fingerabdruckdiagramme nach Beiträgen bestimmter Paare von Atomtypen aufgeschlüsselt sind. Oben rechts: $H\cdots H$ -Kontakte (74,7 %; 73,3 %); unten links: $Bi\cdots H$ -Kontakte (9,9 %; 10,6 %); unten rechts: $Tt\cdots Tt$ -Kontakte (1,6 %; 2,4 %). Für jedes Diagramm ist der graue Schatten ein Umriss des gesamten Fingerabdruckdiagramms.

3.2.5 Bildung heterometallischer Cluster durch Umsetzung des $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Salzes mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ in THF

Die Umsetzungen der Salze mit *pseudo*-tetraedrischen $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) und Redox-inerten Übergangsmetall-Komplexen, die kleine, sterisch wenig anspruchsvolle Amid-Liganden tragen, führten zur Darstellung von heterometallischen ZINTL-Clustern in Ethern (vgl. Kapitel 3.2.4). Um den Einfluss des sterischen Anspruchs des Ligandens auf die ausgebildete Cluster-Struktur zu untersuchen, wurden auch Umsetzungen mit dem sterisch anspruchsvolleren (2,6-Diisopropylphenyl)(trimethylsilyl)amid als Ligand am d-Block-Metallatom durchgeführt (Schema 11). Die Umsetzungen der $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit $[\text{M}(\text{NDippTMS})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) in THF führten zur Ausbildung dunkelbrauner Reaktionslösungen (Abbildung 68, links). Allerdings konnten bisher nur aus der Umsetzung des $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Salzes mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ Einkristalle der Verbindung $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{NDippTMS})\text{Mn}\}(\eta^4\text{-Sn}_5\text{Bi}_3)] \cdot 0,25\text{THF}$ (**12**), isoliert werden (Abbildung 68, rechts).



Schema 11: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthese von Verbindung 12.

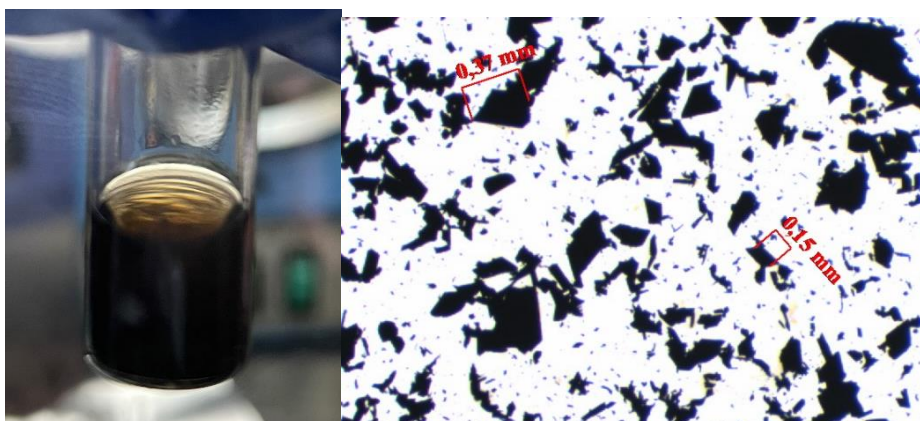


Abbildung 68: Filtrierte Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)\cdot\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ in THF nach 2 h (links) und lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit *n*-Hexan bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle von Verbindung 12. Die Maßstabsbalken zeigen die typische Größe der Einkristalle.

Alle anderen Permutationen resultierten wie bei den Umsetzungen der Salze mit $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen in öligen Produkten (vgl. Kapitel 3.2.3), die trotz vieler Versuche nicht kristallisierten. Wie in Kapitel 3.2.4 dargelegt, weisen das $(\text{Pb}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anion und das $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anion tendenziell eine sehr ähnliche Neigung zur Reorganisation auf.^[492] Es ist daher davon auszugehen, dass die anderen Permutationen dasselbe Anionmotiv liefern würden. In den bisherigen Kristallisationsversuchen konnte allerdings kein Hinweis darauf gefunden werden. Die Verbindungen **5a–5d** zeigen, dass variierende Mengen an kokristallisierenden Lösungsmittelmolekülen zur Ausbildung von Einkristallen nötig sein können. Da bei Verwendung der bisherigen Lösungsmittel THF und *n*-Hexan keine Kristallisation beobachtet werden konnte, sollten in weiteren Versuchen andere Lösungsmittel angeboten werden, durch deren Kokristallisation die Verbindungen eventuell isoliert werden könnten.

Verbindung **12** kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 25,711(4) \text{ \AA}$, $b = 11,823(3) \text{ \AA}$, $c = 26,235(5) \text{ \AA}$, $\beta = 108,415(9)^\circ$, $V = 7567(3) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **12**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 69 dargestellt.

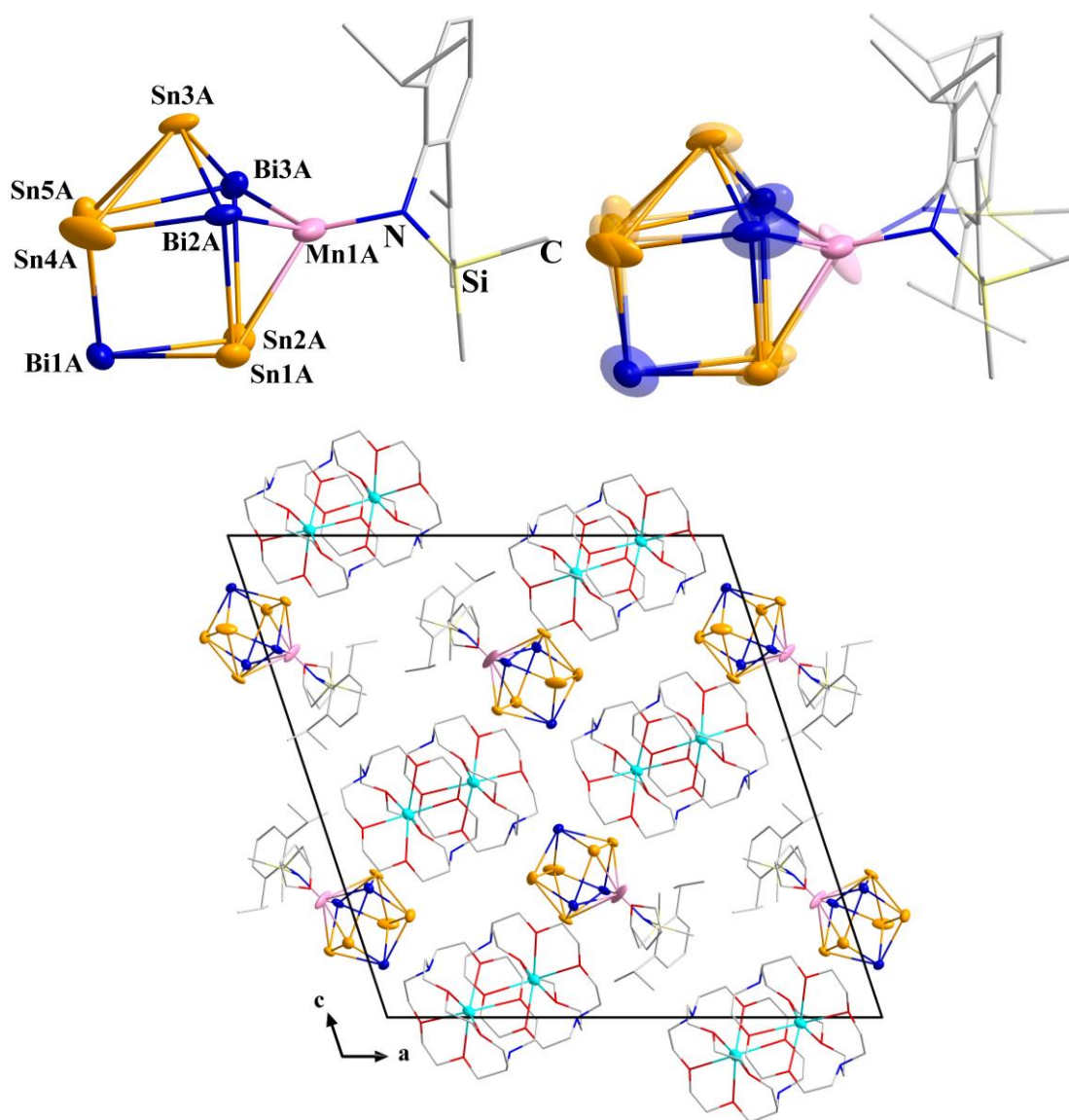


Abbildung 69: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung **12** ohne (oben links) und mit (oben rechts) Illustration der Fehlordnung, sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der b -Achse ohne Illustration der Fehlordnung (unten). Die statistische Fehlordnung auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau).

Die asymmetrische Einheit enthält zwei $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Einheiten, einen anionischen Cluster (Abbildung 69, oben links) und ein zu 0,25 besetztes, kokristallisiertes THF-Molekül. Die Verfeinerung des Clusters unter Berücksichtigung einer statistischen Fehlordnung des gesamten Anions über zwei leicht unterschiedliche Sätze von Atompositionen (A und B) mit entsprechender Teilbesetzung (0,50:0,50) führte zu den besten Ergebnissen (Abbildung 69, oben rechts). In dieser Struktur erwies sich die Zuordnung der Zinn- und Bismut-Atome als eindeutig und nicht von einer Positionsteilbesetzung betroffen. Sie entspricht der durch Störungstheorie bestimmten Zuordnung für den verwandten $[\text{CuSn}_5\text{Bi}_3]^{2-}$ -Cluster.^[247]

Der organische Ligand weist daher ebenfalls eine statistische Fehlordnung über zwei leicht unterschiedliche Sätze von Atompositionen (A und B) mit entsprechenden Teilbesetzungen (0,50:0,50) auf, wobei seine optimale Struktur mittels AFIX-Befehlen angepasst werden musste und als „*rigid-body*“ verfeinert wurde. Eine Verfeinerung der betreffenden Atompositionen unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter war nicht möglich.

Der Peak der höchsten Restelektronendichte ($2,8 \text{ e}/\text{\AA}^3$) befindet sich in der Nähe von Bi1, wobei eine weitere Aufspaltung der Atompositionen zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führte. Auch eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ergab keine signifikante Abweichung von den bereits verfeinerten halbbesetzten Positionen. Die Fehlordnung konnte weder durch Berücksichtigung einer größeren Elementarzelle noch einer niedersymmetrischeren Raumgruppe umgangen werden. Eine Strukturlösung und Verfeinerung in der nicht-zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe *P*1 führten zum gleichen Ergebnis. Auch eine Überstruktur konnte durch die Analyse des reziproken Raums ausgeschlossen werden.

Zinn- und Bismut-Atome sind zwar theoretisch mittels röntgenografischer Methoden unterscheidbar, ihre binären Anionenkäfige weisen aber oft eine Mischbesetzung auf einzelnen Atompositionen auf. Daher wurde das potentielle Verhältnis der Schweratome in den Kristallen von Verbindung **12** mittels μ -RFA-Messungen bestätigt (Tabelle 9, Abbildung 124 im Anhang).

Tabelle 9: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 12.

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %	Element-verhältnis	
					Exp.	Calc.
12	Sn	K_α	46,8	42,9	5,06	5,00
	Bi	L_α	38,7	20,2	2,38	3,00
	Mn	L_α	4,28	8,48	1,00	1,00

Die Struktur des binären Käfigs besteht aus einer dreieckigen, von Bi1, Sn1 und Sn2 aufgespannten Grundfläche, die durch vier verbrückende Atome (Sn4, Sn5, Bi2, Bi3) mit dem apikalen Sn3-Atom verknüpft wird. Die Sn–Sn-Abstände liegen zwischen 2,969(7) Å und 3,093(7) Å, wobei der kürzeste Abstand zwischen den Sn1- und Sn2-Atomen zu finden ist. Sie sind im Durchschnitt ($\sim 3,03$ Å) ähnlich lang, wie der gemittelte Wert für das Sn_9^{4-} -Anion (2,928(6)–3,308(5) Å; Mittelwert 3,02 Å), streuen allerdings nicht so stark um den Mittelwert.^[54] Die Sn–Bi-Abstände liegen gemittelt bei $\sim 2,98$ Å ohne starke Streuung und entsprechen den Werten, die für Sn–Bi-Abstände für ZINTL-Anionen in der Literatur^[76,78,261] und den Cluster in Verbindung **5a** beschrieben wurden. Die vier äquatorialen Atome bilden eine Trapez-artige Fläche aus, wobei der Abstand zwischen den Atomen Bi2 und Bi3 (4,8 Å) aufgeweitet ist und als nicht-bindend betrachtet werden kann. Dadurch entsteht eine offene, gewinkelte Fünfecksfläche an der einen Seite des Clusters, aufgespannt von Sn1, Sn2, Bi3, Sn3 und Bi3. Diese wird unter Ausschluss des Sn3-Atoms η^4 -artig von einer $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})]^+$ -Einheit überkappt, wodurch ein neunatomiger heterometallischer ZINTL-Cluster entsteht. Das Mangan-Atom ist zwar merklich in die Mitte der fünfeckigen Fläche verschoben, der Abstand zum Sn3-Atom ist mit 3,264(10) Å allerdings zu groß für eine Bindung. Da der Abstand innerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegt ($R_{\text{vdw}}(\text{Sn}) = 2,17$, $R_{\text{vdw}}(\text{Mn}) = 1,97$), könnte das auf eine schwache Wechselwirkung hindeuten.^[455,456] Die vier weiteren Mn–Sn/Bi-Bindungen liegen mit 2,889(6) Å bis 3,028(7) Å im erwarteten Bereich, wobei die Mn–Bi-Abstände denen literaturbekannter kovalenter Einfachbindungen nahe kommen (2,80 – 2,97 Å).^[423–425,428,429,457,458] Die Mn–Sn-Abstände weisen eine deutliche Aufweitung gegenüber Literaturwerten ($\sim 2,5$ Å)^[485] auf. Hieraus lässt sich eine stärker ionische Sn–Bi-Wechselwirkung schließen.

Das $[\text{MTt}_5\text{Pn}_3]\}^{2-}$ -Clustermotiv wurde erstmals 2016 in dem $[(\text{CuSn}_5\text{Sb}_3)^{2-}]_2$ -Cluster-Dimer gefunden, in welchem zwei $(\text{Sn}_5\text{Sb}_3)^{3-}$ -Käfige über zwei Cu^{I} -Atome verknüpft sind. Es konnte mittels DFT-Studien gezeigt werden, dass keine Bindung zwischen den Kupfer-Atomen vorliegt.^[247] Mittlerweile sind auch die Gold-Analoga des Dimers mit den Hauptgruppenelementkombinationen Sn/Sb, Pb/Sb und Sn/Bi bekannt (Abbildung 70).^[492] Ein Vergleich der Bindungslängen im Sn/Bi-basierten Cluster-Dimer mit dem monomeren Cluster-Anion in Verbindung **12** zeigt, dass die Sn–Bi-Bindungen ($\sim 3,01$ Å) und die Sn–Sn-Bindungen ($\sim 3,05$ Å) im Dimer tendenziell etwas aufgeweitet sind. Das Gold-Atom überkappt in diesem Cluster ebenfalls die verzerrt-quadratische $\{\text{Sn}_2\text{Bi}_2\}$ -Fläche, wobei hier der Abstand zum apikalen Sn-Atom nur $2,9558(15)$ Å beträgt. Auch die bindenden Au–Sn/Bi-Abstände sind kürzer als die Mn–Sn/Bi-Abstände im Anion von Verbindung **12**. Das Gold-Atom liegt trotz des größeren Ionenradius deutlich näher am aufgespannten Fünfring, was stärker kovalente Wechselwirkungen anzeigt.

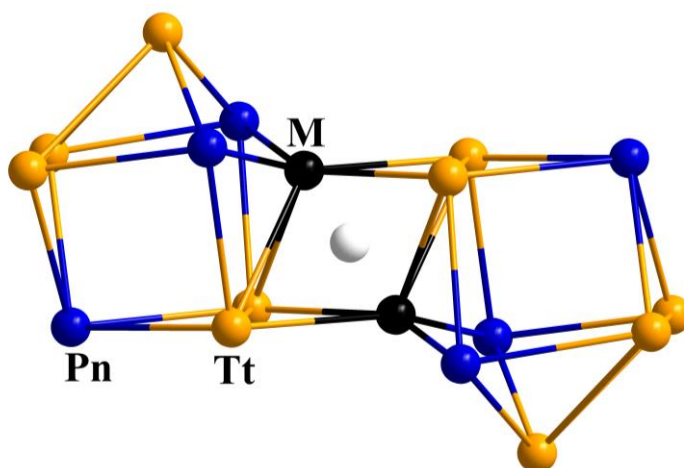


Abbildung 70: Molekulare Struktur des anionischen $[\{\text{MTt}_5\text{Pn}_3\}^{2-}]_2$ -Dimers ($\text{M/Tt/Pn} = \text{Au/Sn/Bi}, \text{Au/Sn/Sb}, \text{Au/Pb/Sb}, \text{Cu/Sn/Sb}$) mit Kennzeichnung des Inversionszentrums (weiße Kugel).^[247,492] Farbschema: Pn (dunkelblau), Tt (dunkelgelb), M (schwarz).

Das Anion in Verbindung **12** kann in diesem Zusammenhang als monomeres Homologes der genannten Cluster-Dimere diskutiert werden. In den literaturbekannten Verbindungen werden alle Liganden des Übergangsmetall-Komplexes abgestreift und die Koordinationssphäre des Metall-Kations durch die Dimerisierung abgesättigt. Die Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln zeigen, dass amidische Liganden der Übergangsmetall-Komplexe bei Umsetzungen mit ZINTL-Anionen in THF üblicherweise nicht oder nur partiell abgestreift werden. Das führt in diesem Fall dazu, dass keine Dimerisierung zur Stabilisierung des Übergangsmetall-Atoms nötig ist. Sollte sich im Laufe der Umsetzung allerdings ein entsprechendes Dimer ausgebildet haben, wäre das entsprechende, als am wahrscheinlichsten anzunehmende, $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Salz wohl nicht in THF löslich und deshalb ausgefallen und abfiltriert worden.

Ein isoliertes deltaedrisches $(\text{Tt}_5\text{Pn}_3)^{3-}$ -Anion ist bisher nur von der Elementkombination Sn/Sb bekannt, wohingegen die dazu isoelektronischen Isomere $(\text{Tt}_4\text{Pn}_4)^{2-}$ bereits für die Elementkombinationen Sn/Sb und Sn/Bi isoliert werden konnten.^[77,78,257] Die unterschiedlichen Zusammensetzungen korrelieren dabei mit den verschiedenen Ladungen nach dem *Pseudo*-Element-Konzept. Ein Tt^- -Atom kann demnach durch ein Pn^0 -Atom ersetzt werden. Trotz gleicher Gerüstelektronenzahl weicht deren Struktur dabei jedoch von der, im Anion von Verbindung **12** sowie in den genannten Cluster-Dimeren beobachteten, ab: Die Grundfläche der binären Käfige bildet eine *pseudo*-quadratische $\{\text{Tt}_2\text{Pn}_2\}$ - beziehungsweise $\{\text{TtPn}_3\}$ -Einheit, welche durch über eine geöffnete Dreiecksfläche aus Tetrel-Atomen mit dem apikalen Pentel-Atom verknüpft wird (Abbildung 71, links). Dabei zeigte sich, dass für die Kristallisation der höher geladenen Spezies das kleinere $[\text{n-Bu}_4\text{P}]^+$ -Kation anstelle von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Kationen förderlich sein kann. Beide Anionen-Typen können als *iso-arachno*-Käfige beschrieben werden, da formal zwei nicht benachbarte Ecken des *closo*-Käfigs entfernt wurden. Vervollständigt wird diese Serie an achttatomigen (*iso*-)*arachno*-Käfig-Strukturen durch das homoatomare Sn_8^{6-} -Anion mit quadratisch antiprismatischer Struktur (Abbildung 71, rechts).^[81] Dieses Motiv ist auch von kationischen Pn_8^{2+} -Kationen ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) bekannt.^[4,493] Quantenchemische Rechnungen an den drei $(\text{Tt}_x\text{Pn}_{8-x})^{2-x}$ -Stereoisomeren zeigen, dass die tatsächlich ausgebildete Struktur isoelektrischer ZINTL-Anionen deutlicher von der tatsächlichen Zusammensetzung als von der Elektronenzahl abhängig ist. Die Energien der drei Strukturen zeigen eine starke Abhängigkeit von der exakten Zusammensetzung der $(\text{Tt}_x\text{Pn}_{8-x})^{2-x}$ -Anionen, wobei jeder Typ für mindestens eine Zusammensetzung das globale Minimum darstellt. Da in der quadratisch antiprismatischen Struktur jede Atomposition gleichwertig ist, wird diese eher von den homoatomaren Anionen bevorzugt.^[77]

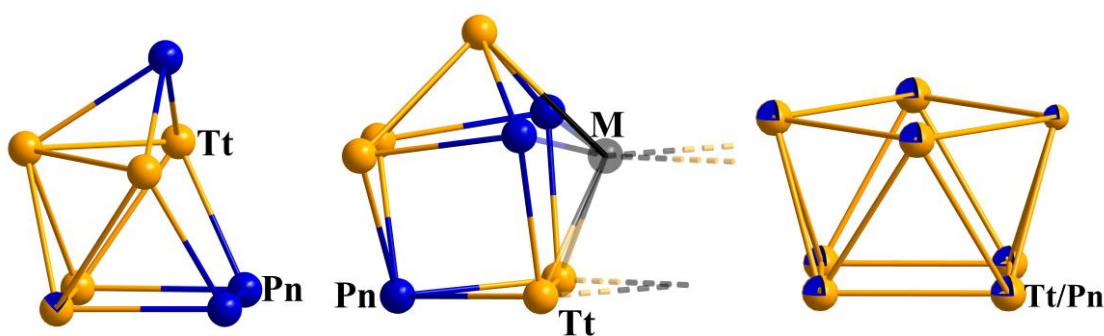


Abbildung 71: Molekulare Strukturen der auf isoelektronischen $(Tt_xPn_{8-x})^{x-2}$ -Anionen basierenden Strukturen mit angedeuteter Koordination von d-Block-Metallatomen. Atome sind als sphärische Kugeln gezeigt, da nur die Atomposition und -art von Belang ist. Farbschema: Tt (dunkelgelb), Pn (dunkelblau), M (schwarz).

Das Anion in Verbindung **12** weist wie die Anionen in den Verbindungen **5a–5d** ebenfalls einen achttatomigen Käfig aus p-Block-Metallatomen auf, weicht in seiner Zusammensetzung aber von denen in den Verbindungen **5** ab, woraus auch die geänderte Struktur resultiert. Das Sn/Bi-Gerüst wird in diesem Fall von fünf Zinn- und drei Bismut-Atomen aufgespannt, wodurch sich ein deltaederisches Sturkturmotiv ergibt. Mit 22 Gerüstelektronen ($GE = 5 \cdot 4 + 3 \cdot 5 + 3$) bei acht Ecken entspricht dieser Käfig dem *arachno*-Typ ($2n + 6$, $n = 8$), welcher zwei Elektronen weniger aufweist als der in den Verbindungen **5**. Der Käfig kann demnach formal durch das Entfernen zweier benachbarter Ecken des zugehörigen *closo*-Käfigs (zweifachüberkappedes quadratisches Antiprisma) abgeleitet werden, wie er z.B. für das Pb_{10}^{2-} -Anion bekannt ist (Abbildung 72).^[494,495]

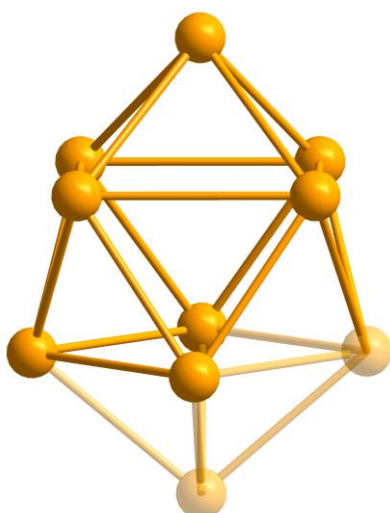


Abbildung 72: Schematische Darstellung eines *closo*-Käfigs mit zehn Ecken unter Hervorhebung seiner zu entfernder Ecken zur Bildung (unter zusätzlicher Verzerrung) des *arachno*-Käfigs in Verbindung **12**.

3.2.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In Kapitel 3.2 wurde ein neuartiger Syntheseansatz zur ZINTL-Chemie in gängigen organischen Lösungsmitteln vorgestellt. Er beruht auf der Kombination zweier scheinbar widersprüchlicher Systeme: Einerseits der Salze binärer ZINTL-Anionen (TrBi_3)²⁻ (Tr = Ga, In, Tl) und (Tt_2Bi_2)²⁻ (Tt = Sn, Pb), welche ausschließlich in hochpolaren Lösungsmitteln löslich sind, und andererseits niedrig-koordinierte Amid-Komplexe $[\text{M}(\text{L})_2]$ (M = Mn, Zn; L = hm₂s, NDippTMS), die gegenüber solchen Lösungsmitteln empfindlich sind, sich aber in Ethern gut lösen. Eine Kombination dieser beiden Substanzklassen in THF bzw. Et₂O führt nicht nur zu einer Reaktion, sondern auch zur Bildung und Isolierung binärer und ternärer ZINTL-Cluster.

Für die Umsetzung der Salze mit (TrBi_3)²⁻-Anionen (Tr = Ga, In, Tl) und $[\text{Mn}(\text{hm}_2\text{s})_2]$ konnten in einer kombinierten experimentellen und theoretischen Studie die Entstehung sowie die ungewöhnlichen (elektronischen) Strukturen der neuen Cluster-Anionen in den Verbindungen **1**, **2** und **8** aufgeklärt werden. Dabei konnte im Anion von Verbindung **1** erstmals das (TlBi_3)²⁻-Ion als Ligand für Übergangsmetall-Komplex(fragment)e beobachtet werden. Die Überführung des gesamten Tetraeders in Lösung ohne Reorganisation eröffnet zudem die Möglichkeit von Folgereaktionen dieser Transfer-Spezies des ZINTL-Anions in gängigen Lösungsmitteln.

Alle anionischen Cluster, die nach Reaktionen der Salze mit (GaBi_3)²⁻- und (InBi_3)²⁻-Anionen isoliert werden konnten, basieren auf Bi_2 ²⁻-Hanteln. Sie wurden in einer weiteren Studie auch über Umsetzungen mit dem $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Salz des Bi_2 ²⁻ dargestellt. Das Anion in Verbindung **2** weist wahrscheinlich eine schwache, ferromagnetische Kopplung der Mn^{II}-Ionen über die μ -verbrückende Bi_2 -Einheit auf. Das Anion in Verbindung **8** kann als oxidativ gekoppeltes Dimer des Anions in Verbindung **2** betrachtet werden. Es eröffnet damit einen Einblick in das Wachstum von binären Polyanionen. Unter Freisetzung von vier (hm₂s)⁻-Liganden und einer damit einhergehenden 2e⁻-Oxidation, entsteht ein Anion mit formal gemischtvalenter $\{\text{Mn}^{\text{I}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\}$ -Einheit, verbrückt durch zwei Bi_2 -Einheiten. Die in Vorarbeiten erstmals beobachtete Verbindung **3** konnte nicht reproduziert, beziehungsweise aufgrund schlechter Kristallinität der Verbindungen nicht abschließend charakterisiert werden. Allen vorgestellten Verbindungen gemeinsam ist ihre vergleichsweise hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit, Sauerstoff und Licht, die sowohl ESI-MS-Messungen als auch reproduzierbare magnetische Messungen verhinderte. Gleichzeitig steht dies im Einklang mit der quantenchemischen Berechnung relativ niedriger Energiebarrieren für Strukturänderungen.

Trotz gleicher Reaktionsführung weisen die Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Salzen mit $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen (und teilweise Bi_2^{2-}) und dem Redox-inerten $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ -Komplex völlig andere Cluster-Strukturen im Produkt auf. So wird für die $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}$) sowie für Bi_2^{2-} als Startmaterialien eine Bi_6^{4-} -Einheit im Anion von Verbindung **9** erhalten, welche an zwei $[\text{Zn}(\text{hmds})]^+$ -Einheiten koordiniert. Für die Aggregation der Bismut-basierten Polyanionen in THF scheint eine Beteiligung des Triel-Atoms nicht zwingend nötig zu sein. Die $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit liegt in einer Wannen-artigen Konformation vor und vervollständigt als bisher fehlendes Glied die Reihe der bekannten Cluster mit Bi_6^{q-} -Einheiten.^[188,229,308,322,388] Eine ausführliche Studie, in der die Wechselwirkung von Substrukturen solcher Anionen mit verschiedenen 12-Elektronen-Übergangsmetall-Komplexfragmenten verglichen wurden, zeigte, dass letztere einen ausschlaggebenden Einfluss auf die Ladung q und damit auf die Architektur der beteiligten $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit haben. Das Strukturmotiv wiederum beeinflusst die Anzahl der Übergangsmetallkomplexe, die durch diese Substruktur günstig koordiniert werden können. Es ist davon auszugehen, dass entsprechende Einflüsse auch für andere Cluster auf Basis anderer Polybismuthid-Einheiten gelten, was sowohl zum Verständnis als auch zum Design von Bismut-basierten heterometallischen Clustern beitragen wird. Im Vergleich zu anderen Clustern mit 12-Elektronen-Übergangsmetall-Komplexfragmenten, die von einer $\{\text{Bi}_6\}$ -Einheit koordiniert werden, hinterlässt das weniger LEWIS-saure und daher weniger Elektronen abziehende $[\text{Zn}(\text{hmds})]^+$ -Fragment mehr Elektronendichte auf dem Clusterkern. Dies gilt sowohl für zwei als auch (hypothetisch) für drei dieser Fragmente. Daher ergibt sich bei dieser Zusammensetzung kein trigonal prismatischer Bi_6^{2-} -Kern, sondern eine eher unsymmetrische, Wannen-artige Struktur, die der berechneten Struktur eines (hypothetischen) nackten Bi_6^{4-} -Anions ähnelt. Dies zeigt, dass die Variation des Übergangsmetallkomplexes zur Feinabstimmung der elektronischen und geometrischen Struktur des Polybismuthid-Clusterkerns dient. Dies hat enorme Auswirkungen auf die Gesamteigenschaften des gesamten Clusteranions, was für die künftige Entwicklung von Katalysatoren oder Materialien nützlich sein könnte, bei denen kleine Änderungen der Clustergeometrie große Auswirkungen haben können. Die äquivalente Umsetzung des Salzes mit $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion zeigt deutlich, wie stark das Produktspektrum der Umsetzungen in THF sowohl vom ZINTL-Anion, als auch vom d-Block-Metall-Komplex abhängt: Verbindung **10** weist ein Anion auf, in welchem eine ringförmige Bi_3^{3-} -Einheit sowie ein einzelnes Bi^{3-} -Atom auftreten.

Bismut ist in der ZINTL-Chemie dafür bekannt, kleine Ringe und Ketten mit Einfach- oder Mehrfachbindungen auszubilden, die nebeneinander in Lösung vorliegen. Auch in THF scheinen die Bi_n^{q-} -Fragmente Bi^{q-} , Bi_2^{q-} , Bi_3^{q-} und das Oxidationsprodukt Bi_6^{q-} zu koexistieren. Je nach experimentellen Bedingungen und abhängig von der Art des Übergangsmetallatoms im Komplex oder

der involvierten Triel-Atomsorte, werden verschiedene Bismutid-Spezies in das Produkt eingebunden und können durch Kristallisation isoliert werden. Für Zink-Komplexe werden im Gegensatz zu Reaktionen mit Mangan-Komplexen keine Strukturen auf Basis der Bi_2 -Hantel erhalten. Versuche weitere Ligandensysteme oder weitere d-Block-Metallatome einzuführen, scheiterten an der Bildung von öligen Produkten oder der Zersetzung der Reaktanden durch Redox-Reaktionen.

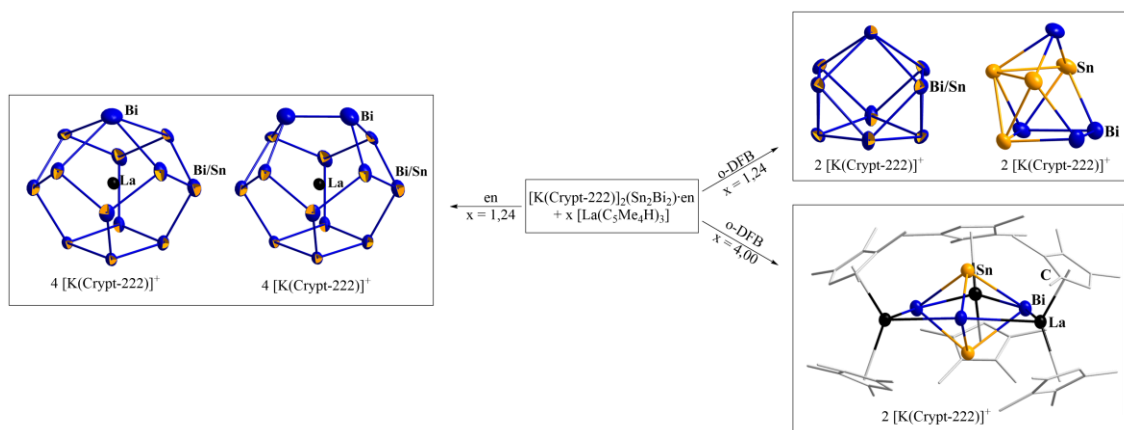
Die Untersuchung der Reaktivität von Salzen mit $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) gegenüber $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) resultierte in der Ausbildung isostruktureller, achtatomi-ger Anionemotive in den Verbindungen **5a–5d** für alle Permutationen der p- und d-Block-Metallsorten. Das Strukturmotiv des Sn/Bi-Gerüsts, das bereits aus Reaktionen des „CsSnBi“ mit 18-Krone-6 in NH_3 bekannt war,^[76] wird nicht signifikant von den koordinierenden Komplexfragmenten beeinflusst. Bemerkenswert ist die Ausbildung von Cluster-Anionen-Paaren mit kurzen intermolekularen $\text{Tt}\cdots\text{Tt}$ -Kontakten im Kristall. Diese Paar-Bildung ist im Falle des Bleis stärker ausgeprägt als im Falle des Zinns.

Aus der Umsetzung des Salzes mit $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anion mit dem sterisch anspruchsvolleren $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ -Komplex konnte Verbindung **12** erhalten werden. Auch dieses Anion basiert auf einem achtatomigen Schweratom-Gerüst, weist aber eine von Verbindung **5** abweichende stöchiometrische Zusammensetzung auf, woraus eine geänderte Geometrie resultiert. Die Sterik des Liganden scheint einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur des ausgebildeten Clusters zu haben. Das Schweratom-Gerüst ist bereits als Dimer bekannt und konnte durch die Absättigung des Übergangsmetall-Atoms mit einem Liganden nun erstmals als Monomer erhalten werden.

Diese Ergebnisse sind im Einklang mit früheren Beobachtungen für Reaktionen in en als Lösungsmittel,^[80,187,300,315,318,320,496] gemäß der Umsetzungen der Salze mit $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen zumeist Bismut-reiche Produkte mit Bismut als einziger Hauptgruppenelement-Komponente in den Cluster-Anionen liefern. Wie zuvor in en beobachtet scheinen auch in THF Elementkombinationen, die einen signifikanten Größenunterschied der Atome aufweisen, bzw. keine ausreichend hohen Bindungsenergien während der Reaktionen erreichen, zu Elementsegregation zu neigen. Diese wird auf der Stufe der Bismut-reichen Nanostrukturen beendet, bevor sich schließlich elementares Bismut bildet. Dazu gegensätzlich verhalten sich die Salze der $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen. Ihre heteroatomaren Bindungen scheinen aufgrund passenderer Atomgrößen stabiler zu sein, wodurch entsprechende Umsetzungen eher zu weniger Bismut-reichen, dafür ternären Produkten führen.

3.3 Folgechemie heterometallischer, (hmds)⁻-tragender ZINTL-Cluster mit Lanthanoid-Komplexen in THF

In seiner Masterarbeit zeigte Y. LOHSE erstmals die Verwendung von *o*-DFB als Lösungsmittel in der ZINTL-Chemie.^[497] Dabei wurde deutlich, dass bereits in en untersuchte Reaktionen in *o*-DFB zu anderen Ergebnissen beziehungsweise Produkten führen (Schema 12).



Schema 12: Reaktionsschema für die Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Sn}_2\text{Bi}_2) \cdot \text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in en (links) und *o*-DFB (rechts) mit Angabe der Stöchiometrien und Illustration der Anionmotive der Produkte.^[78,314,497]
Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), La (schwarz), C (grau).

Wie von F. LIPS beschrieben, liefert die Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Sn}_2\text{Bi}_2) \cdot \text{en}$ mit 1,24 eq. $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in en eine Verbindung mit den 14- und 15-atomigen endohedralen Cluster-Anionen $[\text{La}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ und $[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$.^[314] Aus *o*-DFB kristallisiert bei gleicher Reaktionsführung ein Salz des bereits aus einer Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Sn}_2\text{Bi}_2) \cdot \text{en}$ mit $[\text{Zn}(\text{Ph})_2]$ bekannten anionischen *nido*-Käfigs $(\text{Sn}_2\text{Bi}_7)^{2-}$ neben dem Salz eines kürzlich von Y. LOHSE beschriebenen $(\text{Sn}_4\text{Bi}_4)^{2-}$ -Anions (siehe Kapitel 3.2.5) aus.^[78,498] Letzteres kann als *arachno*-Käfig beschrieben werden, dessen Struktur bereits vom $(\text{Sn}_4\text{Sb}_4)^{2-}$ -Anion in $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Sn}_4\text{Sb}_4)$ beziehungsweise vom $(\text{Sn}_5\text{Sb}_3)^{3-}$ -Anion in $[\text{nBu}_4\text{P}]_3(\text{Sn}_5\text{Sb}_3)$ bekannt ist.^[77,257] Durch die Erhöhung der Äquivalente an $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ auf 4,00 wurde das Produktspektrum verändert und ausschließlich Kristalle der Verbindung $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$ (**I**) erhalten. Diese weist als erste Verbindung ein ternäres ZINTL-Anion mit $[\text{Ln}(\text{L})]$ -Fragmenten auf seiner Oberfläche auf.^[497,499]

In der Literatur sind bereits einige ternäre heterometallische ZINTL-Anionen beschrieben worden. Der Einbau von Lanthanoid-Komplexfragmenten auf ihrer Oberfläche unter Erhalt einiger Liganden war jedoch bisher unbekannt. Da eine Darstellung solcher Verbindungen in en bisher

nicht geglückt ist, kann davon ausgegangen werden, dass der relativ aggressive (LEWIS-)basische Charakter des Amins dies verhindert. Das weniger LEWIS-basische, aber ähnlich polare Lösungsmittel *o*-DFB ist in der Lage, eine Cluster-Bildung zu fördern und gleichzeitig Liganden an Metall-Komplexen zu erhalten. Ein ähnliches Verhalten wurde für das weniger polare Lösungsmittel THF unter Zuhilfenahme von $[M(\text{hmds})_2]$, $M = \text{Mn}, \text{Zn}$ beobachtet (siehe Kapitel 3.1), in welchem heterometallische Cluster mit Liganden erhalten werden konnten. In diesem Kapitel werden erste Ergebnisse der Folgechemie solcher Verbindungen und ihrer Lösungen vorgestellt.

Für die Darstellung ternärer Cluster unter Einbeziehungen von f-Block-Metallatomen wurde $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{n}$ als ZINTL-Salz gewählt, da es von allen binären, Thallium-basierten ZINTL-Salzen dasjenige mit der größten Tendenz zur Übertragung des Thallium-Atoms in die Produkte ist. Außerdem konnte gezeigt werden, dass das gesamte $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion in Lösung überführt und aus dieser auch wieder auskristallisiert werden kann (siehe Kapitel 3.2.1).

3.3.1 Bildung eines heterometallischen La/Tl/Bi-Clusters

In einer ersten Reaktion wurde $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in Anwesenheit von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF umgesetzt und die filtrierte Reaktionslösung mit *n*-Hexan oder mit Toluol überschichtet (Schema 13).

In dieser Umsetzung fungiert der (hmds)⁻-Komplex vermutlich als Transferreagenz. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben, koordiniert $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ als Ganzes an das *pseudo*-tetraedrische $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion und überführt es in Lösung (Abbildung 73, links). Vermutlich kommt es erst dann zu einer Reaktion mit dem Lanthanoid-Komplex. Optisch wird das durch eine Verdunklung der Lösungsfarbe bei nachträglicher Zugabe des Lanthan-Komplexes in die ZINTL-Salz/ $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ -basierte Suspension deutlich (Abbildung 73, Mitte). Die Rolle als Transferreagenz wird durch die Tatsache gestützt, dass bei einer Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in THF in Abwesenheit des (hmds)⁻-Komplexes keine Reaktion anhand der Bildung einer dunklen Lösung festgestellt werden kann (Abbildung 73, rechts).

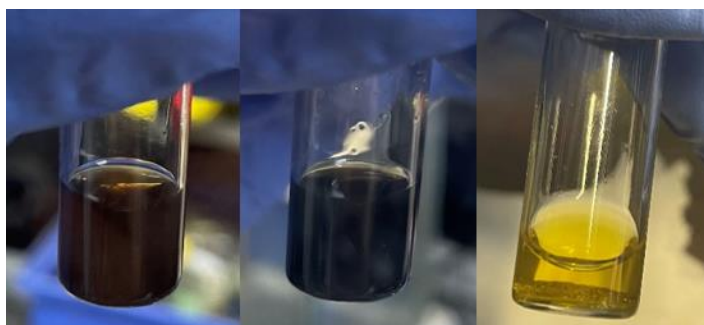
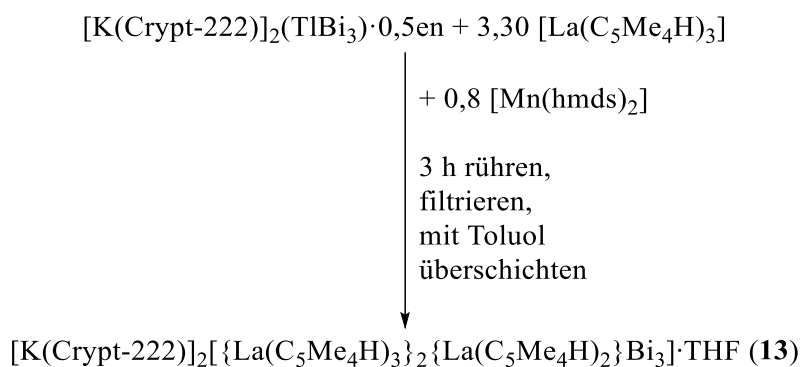


Abbildung 73: Lösung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{TlBi}_3 \cdot 0,5\text{en}$ und $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF (links) und Reaktionslösung in Gegenwart aller Reaktanden in THF (Mitte), sowie Suspension von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ und $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in THF (rechts) in THF.

Leider konnte diese Transfertätigkeit in Lösung nicht massenspektrometrisch nachgewiesen werden, da bei der Untersuchung der Reaktionslösung mittels ESI(-)-MS-Messung nur Signale von Fragmenten detektiert wurden, die sich keiner sinnvollen Zusammensetzung zuordnen ließen (Abbildung 148, im Anhang).

Aus der mit Toluol überschichteten Reaktionslösung konnten schwarze, blockförmige Kristalle von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\}_2\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}\text{Bi}_3]\cdot\text{THF}$ (**13**) neben mindestens zwei weitere Sorten von Kristallen erhalten werden (Abbildung 74), die aber aufgrund ihrer schlechten Qualität bisher nicht mittels röntgenografischer Methoden untersucht werden konnten. Die Verbindung **4**, die von J. KLIPPSTEIN in ihrer Masterarbeit durch Überschichten der gleichen Reaktionslösung mit *n*-Hexan isoliert wurden,^[418] konnte in dieser Arbeit nicht reproduziert werden. Ob es sich bei den nicht untersuchten Kristallen um diese Verbindung handeln könnte, ist Bestandteil aktueller Forschung.



Schema 13: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung 13.

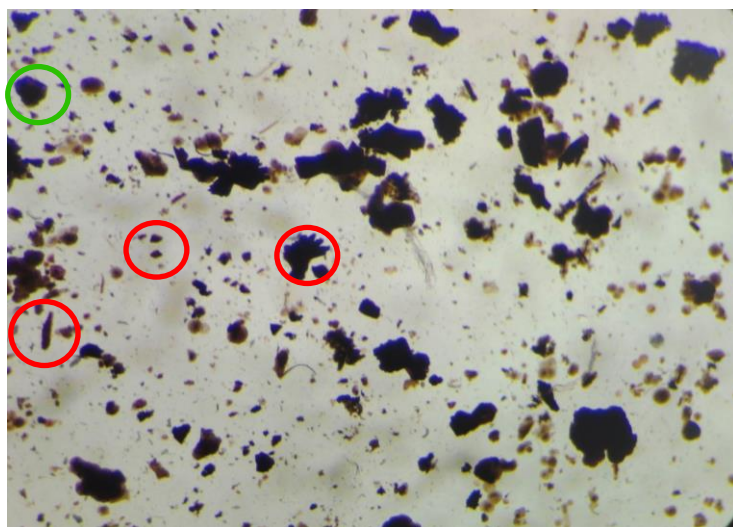


Abbildung 74: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit Toluol bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in THF in Anwesenheit von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ erhaltenen, stark verwachsenen Kristalle. Farbschema: gemessen (grün), unbekannt (rot).

Verbindung **13** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 14,8828(6)\text{ \AA}$, $b = 16,9212(9)\text{ \AA}$, $c = 28,0187(18)\text{ \AA}$, $\alpha = 94,372(5)^{\circ}$, $\beta = 90,572(4)^{\circ}$, $\gamma = 99,396(4)^{\circ}$, $V = 6939,4(6)\text{ \AA}^3$ und $Z = 1$. Aufgrund der relativ geringen Kristallqualität und der daraus resultierenden fehlenden Intensität der Reflexe bei hohen Winkeln konnte aus dem Datensatz nur die Strukturen des Anions und der Gegenionen unter Verwendung isotroper Auslenkungsparameter verfeinert werden. Bei der Verfeinerung der Schweratome unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter fiel auf, dass sich die thermischen Auslenkungsellipsoide alle in dieselbe Richtung neigen. Meistens tritt ein solches Verhalten bei Datensätzen auf, für die nicht genügend Daten gemessen wurden, oder es liegt ein bisher unbekanntes Zwillingsproblem vor und es wurde resultierend eine falsche Raumgruppe bestimmt. Zusätzlich konnten nicht alle leichten Atome der Kryptand-Moleküle gefunden werden, was vermutlich auf eine zusätzliche Fehlordnung eines der Kryptand-Moleküle hindeutet. Da bisherige Reproduktionen nicht zu Kristallen besserer Qualität geführt haben, müssen für eine Behebung dieser Probleme zukünftig die Kristallisationsparameter näher untersucht werden. Daher sind die im folgenden diskutierten Atomabstände als vorläufig anzusehen. Der vorläufigen Strukturklärung zufolge beinhaltet die asymmetrische Einheit das Cluster-Anion, zwei kristallografisch unabhängige $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Einheiten und zwei halbbesetzte, freie THF-Moleküle.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **13**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 75 dargestellt.

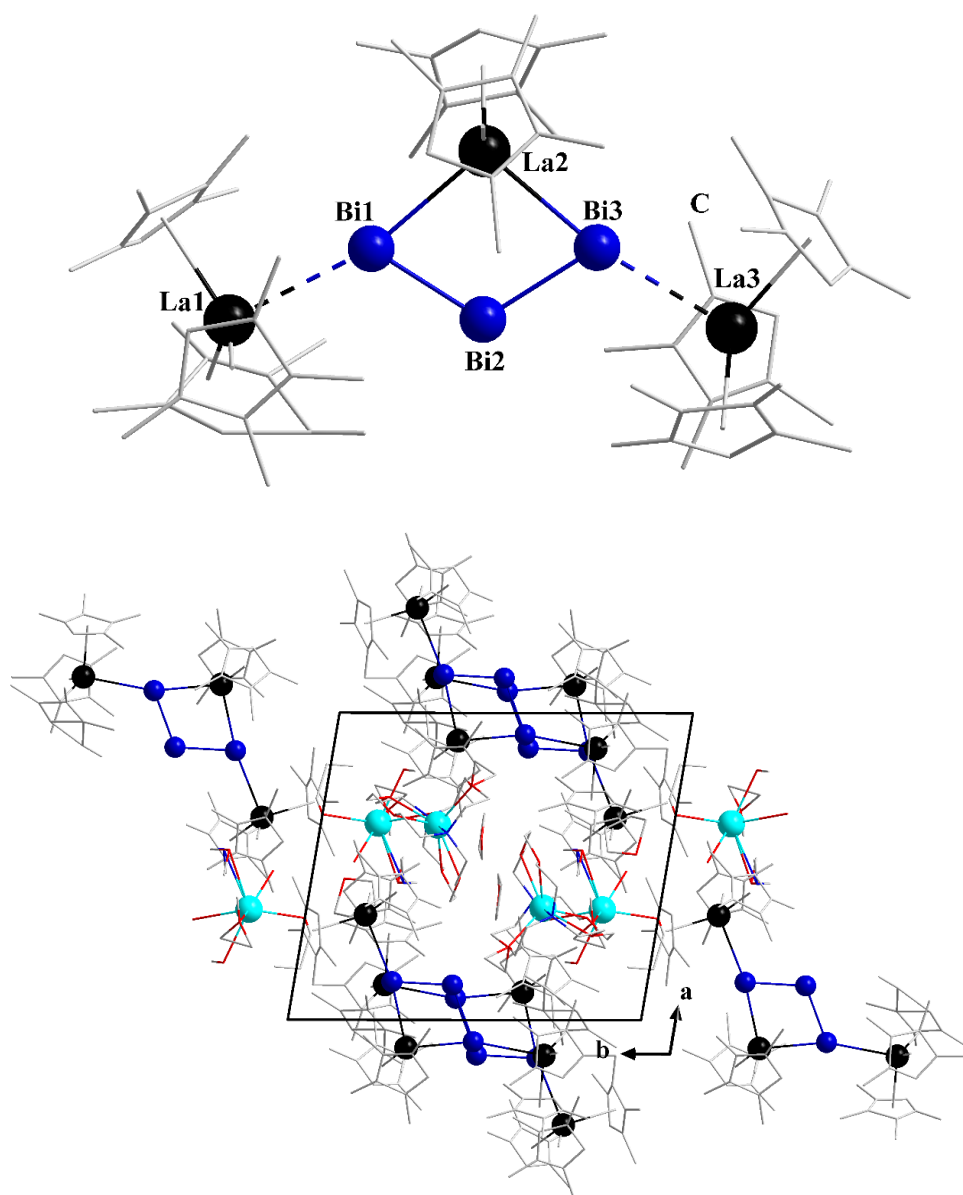


Abbildung 75: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung 13 (oben), sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse (unten). Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Ln (schwarz), K (türkis), N (blau), O (rot), C (grau).

Das $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\}_2\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}\text{Bi}_3]^{2-}$ -Anion basiert auf einer kettenförmigen, Bi_3^{3-} -Einheit, die zu SO_2 und Ozon isoelektronisch ist und über die CH-Analogie zu Bi^- auch als Allyl-artig beschrieben werden kann. Dabei betragen die Bi–Bi-Abstände 2,903(2) Å und 2,919(2) Å und der Bi–Bi–Bi-Winkel beträgt $113,88(6)^\circ$, vgl. $\text{O}_3 = 116,8^\circ$ und $\text{SO}_2 = 119,5^\circ$.^[2] Die Bindungsordnung der Bi–Bi-Bindungen liegt damit, wie für eine Ozon-artige Einheit erwartet, zwischen der einer Einfach^[143]- und einer Doppelbindung.^[141,142] Über die beiden endständigen Bismut-Atome koordiniert diese Bi_3 -Einheit η^2 -artig an ein $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]^+$ -Fragment unter Ausbildung einer planaren, leicht verzerrten Raute. Dabei betragen die bindenden Bi–La-Abstände 3,241(3) Å und 3,255(2) Å, und der Bi–La–Bi-Winkel beträgt $97,38(7)^\circ$. Der Bi2–La-Abstand ist mit 3,732(3) Å zwar zu groß für eine bindende Wechselwirkung zwischen den Atomen, liegt allerdings innerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ($R_{\text{vdw}}(\text{Bi}) = 2,07$, $R_{\text{vdw}}(\text{La}) = 2,40$), was eine schwache Wechselwirkung zulassen könnte.^[455,456]

An den endständigen Bismut-Atomen befindet sich jeweils noch eine neutrale $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ -Einheit. Hier beträgt der Bi–La-Abstand 3,440(3) Å und 3,448(2) Å, weshalb nur von einer schwachen Koordination des (Edukt-)Komplexes auszugehen ist.

Die meisten der bekannten Übergangsmetall-Komplexe von Ozon-artigen Pentel-Anionen sind entweder nicht planar, oder das d-Block-Atom ist nicht vierfach koordiniert. Der Pn–Pn–Pn-Winkel variiert zwischen 100° und 120° .^[500,501] Die meisten Pn_3^{3-} -Einheiten der leichteren Homologe mit μ, η^2 -artiger Koordination eines Übergangsmetall-Fragments bilden zwar viergliedrige Ringstrukturen aus, diese sind allerdings eher schmetterlingsförmig.^[502,503] Heterometallische Cluster mit Ozon-artiger Bi_3 -Einheit sind bisher in Form verzerrt-trigonal bipyramidaler Cluster $[\text{Bi}_3\text{M}_2(\text{CO})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$),^[302,308] $[\text{Bi}_3\text{Ni}_4(\text{CO})_6]^{3-}$ und $[\text{Bi}_3\text{Ni}_6(\text{CO})_9]^{3-}$ für das Bi_3^{3-} -Anion und $[\text{Bi}_3\{\text{Rh}(\text{COD})\}_3]^{2-}$ für das Bi_3^{5-} -Anion bekannt.^[188,304] Unabhängig von der Ladung betragen die Bi–Bi-Abstände in den fünf Anionen $\sim 2,9$ Å und stimmen damit gut mit denen des Anions in Verbindung **13** überein. Die meisten dieser Anionen (ausgeschlossen $[\text{Bi}_3\text{Ni}_6(\text{CO})_9]^{3-}$) bilden Bipyramiden aus, in denen die Bismut-Atome die apikalen Positionen und eine Position der Äquatorialebene besetzen. Sie unterscheiden sich in der Zahl der Ecken jener Ebene. Dabei verringert sich der Bi–Bi–Bi-Winkel mit steigender Anzahl der Ecken.

In der Literatur ist ein zum Anion in Verbindung **13** sehr ähnlicher Sb_3^{3-} -basierter Cluster beschrieben, allerdings mit einer $\mu^3, \eta^2: \eta^2: \eta^1$ -artigen Koordination von zwei $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$ -Einheiten und einer $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{THF}]^+$ -Einheit (Abbildung 76).^[333] Auch in dieser Struktur befindet sich die Sb–Sb-Bindungslänge mit $\sim 2,7$ Å zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.^[504,505] Der Sb–Sm–Sb-Winkel im Sb_3Sm -Vierring ist mit $90,7^\circ$ spitzer als der Sb–Sb–Sb-Winkel mit $114,5^\circ$. Wie im Anion in Verbindung **13** sind alle Lanthanoid-Atome

pseudo-vierfach koordiniert, wobei nur eines der endständigen Samarium-Komplexfragmente wie im Anion in Verbindung **13** terminal gebunden ist. Es wird zudem durch ein THF-Molekül koordinativ abgesättigt, so dass die einfach positive Ladung des Fragments erhalten bleibt, anders als bei einer dreifachen Koordination durch $(C_5Me_4R)^-$ -Liganden ($R = H, Me$). Das zweite endständige Samarium-Komplexfragment wird nicht durch einen dritten Liganden, sondern durch eine weitere Koordination durch das mittlere Antimon-Atom abgesättigt. Die Sb–Sm-Abstände liegen zwischen 3,18 Å und 3,20 Å, wobei der Abstand zum terminalen Samarium-Atom der längste ist. Diese von der in Verbindung **13** abweichende Koordination könnte mit dem größeren sterischen Anspruch der $(C_5Me_5)^-$ -Liganden erklärt werden. An den kleineren Antimon-Atomen scheint nicht genug Platz für dreifach $(C_5Me_5)^-$ -koordinierte Samarium-Komplexfragmente zu sein. Möglicherweise waren aber die Kristallisationsbedingungen ausschlaggebend: Der Samarium-basierte Komplex wurde in Toluol aus dem Antimon-Organyl $(n-Bu)_3Sb$ und $[Sm(C_5Me_5)_3]$ dargestellt. Das Koordinationsmuster in der Antimon-Verbindung resultiert in der Bildung einer neutralen Verbindung, wohingegen Verbindung **13** Anion und Kationen enthält.

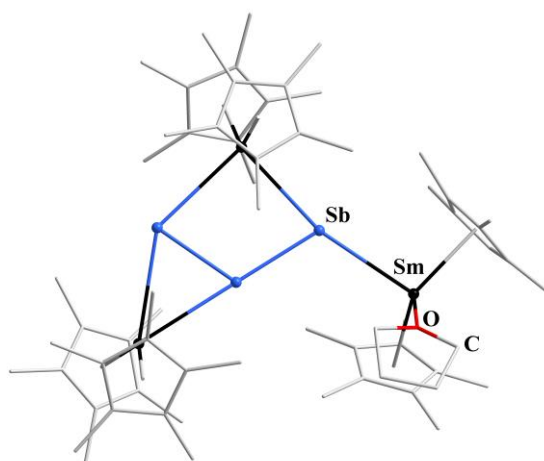
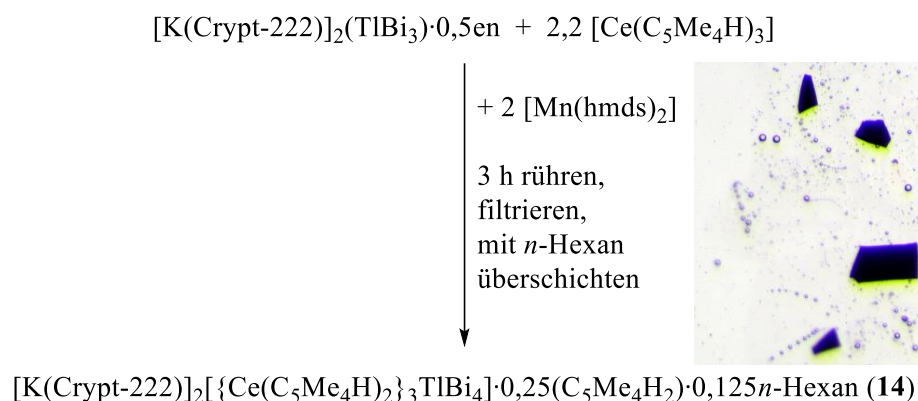


Abbildung 76: Molekulare Struktur des literaturbekannten Komplexes $[{Sm(C_5Me_5)_2}_2\{Sm(C_5Me_5)_2THF\}Sb_3]$.^[333] Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Ln (schwarz), O (rot), C (grau).

3.3.2 Bildung eines heterometallischen Ce/Tl/Bi-Clusters

Nach der erfolgreichen Umsetzung des $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ -Komplexes mit dem $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Salz unter in Gegenwart von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF, wurden im Folgenden auch der analoge Lanthanoid-Komplex $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ auf seine Reaktivität hin untersucht (Schema 14). Durch die paramagnetische Natur des Komplexes, war auch die Bestimmung magnetischer Eigenschaften etwaiger Produkte angedacht.

Bei der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in Anwesenheit von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF entsteht direkt eine dunkelbraune Lösung, die über mehrere Stunden stabil ist. Aus dieser konnten durch Filtration und anschließendes Übersichten mit *n*-Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ schwarze, blockförmige Kristalle von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{TlBi}_4] \cdot 0,25\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2 \cdot 0,125n\text{-Hexan}$ (**14**) isoliert werden (Schema 14, rechts). Erfahrungsgemäß wird durch die Änderung des Übersichtungssolvens in THF-Umsetzungen auch das Produktspektrum verändert (vgl. Kapitel 3.2.1). Daher war es wenig verwunderlich, dass sich diese Kristalle nicht als Cer-basiertes Äquivalent von Verbindung **13** herstellten. Bisher führte die Übersichtung mit Toluol nicht zur Bildung von Kristallen, weshalb die Untersuchung der Kristallisationsbedingungen Teil aktueller Forschung sind.



Schema 14: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthese von Verbindung **14** und lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit *n*-Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in THF in Anwesenheit von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ erhaltenen Kristalle von Verbindung **14** (rechts).

Verbindung **14** kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 15,954(4) \text{ \AA}$, $b = 28,0512(19) \text{ \AA}$, $c = 26,982(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,462(9)^\circ$, $V = 12074,83(341) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **14**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 77 dargestellt.

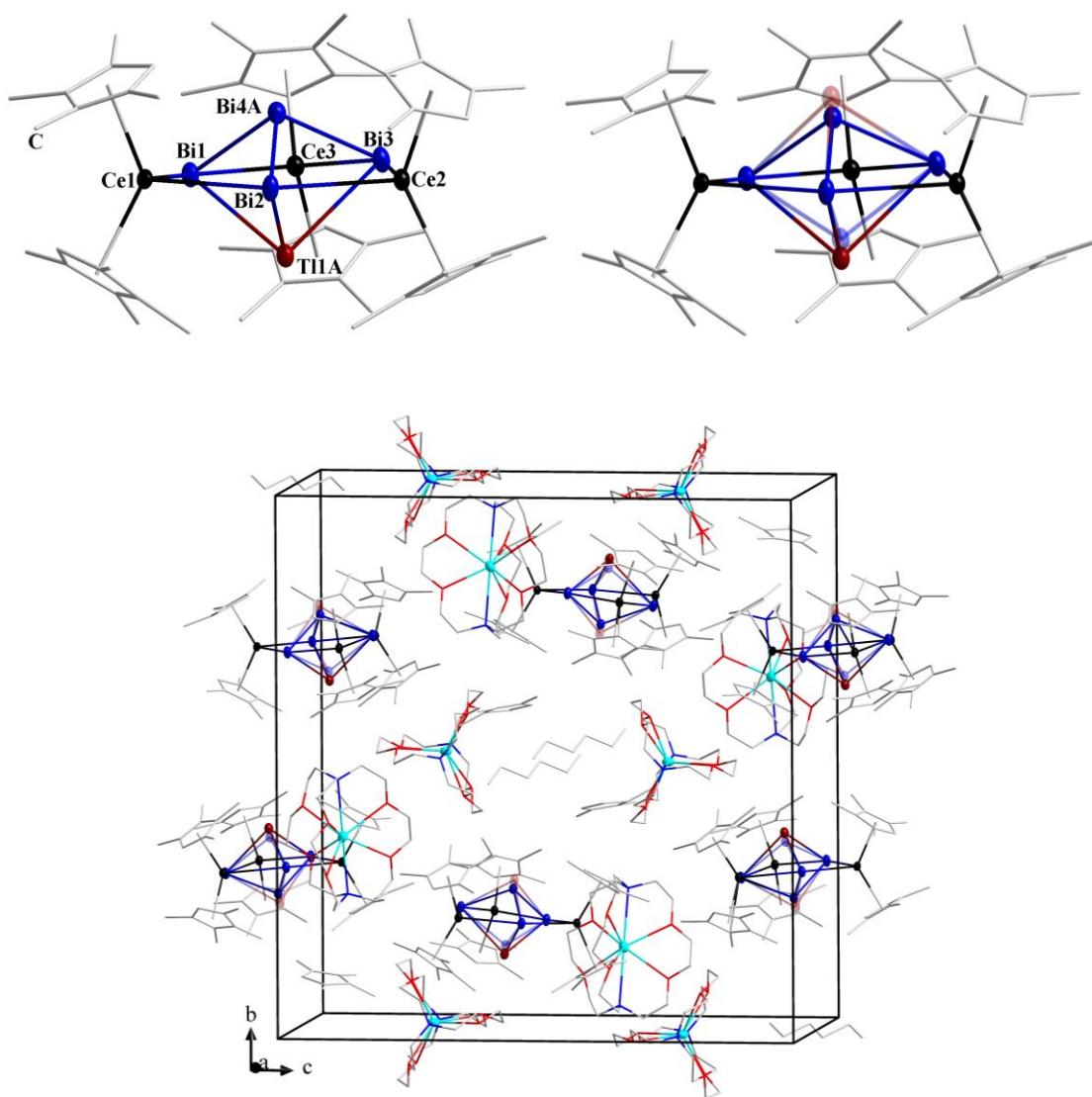


Abbildung 77: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung **14** ohne (oben links) und mit (oben rechts) Illustration der Fehlordnung, sowie erweiterte Elementarzelle (unten). Die statistische Fehlordnung eines Bismut- und eines Thallium-Atoms auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Ce (schwarz), K (türkis), N (blau), O (rot), C (grau).

Die asymmetrische Einheit beinhaltet das Cluster-Anion, dessen apikale Schweratome an den Spitzen oben und unten auf zwei kristallografisch unabhängigen Positionen (nicht Symmetriegeneriert) statistisch fehlgeordnet sind. Des Weiteren enthält die asymmetrische Einheit zwei kristallografisch unabhängige $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Einheiten, sowie ein zu 0,25 besetztes $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2$ -Molekül und ein zu halbes *n*-Hexan-Molekül, welches durch Inversion zu 0,25 (C_6H_{14}) vervollständigt wird. Zur Verfeinerung der Struktur waren keine Restraints oder Constraints nötig, lediglich die Verfeinerung einiger anisotroper Auslenkungsparameter wurde zusätzlich mittels ISOR-Befehlen eingeschränkt.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **14** ist isostrukturell zu $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ in $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$ (**I**) (siehe Kapitel 3.3). Wie bei der Lanthan-Verbindung basiert die Cluster-Struktur auf einem leicht gewellten, sechsgliedrigen $\{\text{Ln}_3\text{Bi}_3\}$ -Ring ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), der die Äquatorialebene des Clusters bildet. Dieser wird entweder von zwei Zinn-Atomen oder einem Thallium- und einem Bismut-Atom durch Bindung an die drei Bismut-Atome im Ring oberhalb und unterhalb der Ebene überkappt. Dadurch wird eine bipyramidale Struktur aufgespannt. Jedes der Lanthanoid-Atome wird durch zwei verbleibende $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$ -Liganden abgesättigt, deren Orientierung weiter unten diskutiert wird. Die beiden Anionen stellen die ersten Vertreter ternärer ZINTL-Cluster mit ligandentragenden f-Element-Komplexfragmenten auf ihrer Oberfläche dar. Generell sind bisher nur sehr wenige, binäre ZINTL-Cluster mit ligandentragenden Lanthanoid-Fragmenten bekannt, z.B. $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}_2\text{Bi}_6]^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$), $[\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\}_2(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-Bi}_2)]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$), $[\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\}_2(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-Bi}_2)]^-$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$) und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_3(\mu, \eta^2: \eta^2: \eta^1\text{-Sb}_3)$.^[322,323,333,441]

Die Anionenstruktur kann auf zwei Wegen beschrieben werden. Einerseits können die $(\text{Sn}_2\text{Bi}_3)^{5-}$ - oder $(\text{TlBi}_4)^{5-}$ -Käfige als bisher unbekannte *hypho*-Käfige mit 28 VE (für $n = 5$ Ecken entspricht dies $28 - 2 \cdot 5 = 18 = 2 \cdot 5 + 8$ Gerüstelektronen), nach den WADE-MINGOS-Regeln beschrieben werden,^[506,507] welche an drei $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]^+$ -Komplexfragmente koordinieren. Alternativ können diese Substrukturen mithilfe des *Pseudo*-Element-Konzepts als elektronenpräzises Anion mit zwei dreifach verknüpften Sn^- -Atome (*Pseudo*-Gruppe 15) oder einem dreifach verknüpften Tl^{2-} -Atom (*Pseudo*-Gruppe 15) und einem dreifach verknüpften Bi^0 -Atom beschrieben werden, die jeweils an die drei äquatorialen zweifach verknüpften Bi^- -Ionen binden (*Pseudo*-Gruppe 16). Eine elektronenpräzise Zählweise ergibt somit ebenfalls $2/5 \cdot 5n + 3/5 \cdot 6n = 28$ VE ($n = 5$). Dass die Käfig-Struktur sowohl über die WADE-MINGOS-Regeln für elektronend Cluster, als auch mit dem *Pseudo*-Element-Konzept für elektronenpräzise Verbindungen erklärt werden kann, ist auf die Cluster-Größe zurückzuführen, bei der die „reguläre“ Valenzelektronenzahl klein genug ist,

um der eines *hypho*-Käfigs zu entsprechen. Ähnliches ist bei Si_4^{4-} (*nido*-Käfig versus *pseudo*- P_4) zu beobachten (siehe Kapitel 1.6).^[212] Die äquatorialen Bismut-Atome koordinieren die $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]^+$ -Fragmente jeweils über ihre beiden freien Elektronenpaare.

Im Vergleich mit organischen Molekülen fällt eine Ähnlichkeit zu [1.1.1]Propellan auf.^[508] Propellan-artige beziehungsweise bipyramidale Struktur motive sind auch in anorganischen Verbindungen wie $[\text{Ge}_2(\text{SiMes}_2)_3]$, $[\text{Si}_6\text{R}_6]$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$), $[(\text{R}_2\text{Sn})_3\text{Sn}_2]$ ($\text{R} = 2,6\text{-Diethylphenyl}$), $[\text{Ge}_2\{\text{Sn}(\text{X})\text{Ar}^\#\}_3]$ ($\text{Ar}^\# = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Mes}_2$; $\text{X} = \{\text{Cl/I}\}$), $[\text{Ga}_2\{\text{Ge}(\text{X})\text{Ar}^\#\}_3]$ ($\text{X} = \{\text{Cl/I}\}$), $[\text{Ge}_6\text{Ar}'_2]$ und $[\text{Sn}_4(\text{GeAr}')_2]$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Dipp}_2$; $\text{Dipp} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$) bekannt.^{[509–}

515]

Da Bismut- und Thallium-Atome im Anion von Verbindung **14** mit normalen röntgenografischen Methoden nicht unterscheidbar sind, wurde nach der Zuordnung nach dem *Pseudo*-Element-Konzept das potentielle Verhältnis der Schweratome in den Kristallen mittels μ -RFA-Messung bestätigt (Tabelle 10). Innerhalb des Fehlers der Methode stimmen die Zahlen gut mit den berechneten Werten überein. Die Tatsache, dass der Cer-Gehalt leicht überschätzt wird, während der Thallium- und Bismut-Gehalt leicht unterschätzt wird, kann auf den vergleichsweise hohen Hintergrund zurückgeführt werden, der die Genauigkeit der Messung insbesondere in den schwersten Atomregionen beeinträchtigt (Abbildung 125 im Anhang).

Tabelle 10: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 14.

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %	Element- verhältnis	
					Exp.	Calc.
14	Bi	L $_{\alpha}$	43,7	43,8	3,50	4,00
	Tl	L $_{\alpha}$	10,4	10,6	0,90	1,00
	Ce	L $_{\alpha}$	30,5	45,6	3,60	3,00

Die Molekülstrukturen der $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ - und $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{TiBi}_4]^{2-}$ -Anionen sind weitgehend identisch, mit Ln–Bi-Abständen von 3,223(1)–3,271(1) Å im Lanthan-Cluster und 3,212(1)–3,269(1) Å im Cer-Cluster, in perfekter Übereinstimmung mit den leicht unterschiedlichen Ionenradien der Ln^{III} -Ionen.

Die Atomabstände innerhalb dieser p-Block-Metallatom-Gerüste betragen 3,030(1)–3,110(1) Å (Bi–Sn) und 3,007(4)–3,097(4) Å beziehungsweise 3,238(4)–3,365(4) Å (Bi–Bi bzw. Bi–Ti), übereinstimmend mit den unterschiedlichen Atomgrößen der verschiedenen p-Block-Metallatome und Literaturwerten.^[80,300] Die nicht-bindenden Bi–Bi-Abstände zwischen den äquatorialen Bismut-Atomen in den Cluster-Strukturen liegen bei 4,418(1)–4,493(1) Å im Lanthan-Cluster und bei 4,562(1)–4,649(1) Å im Cer-Cluster.^[455,456]

Zur Untersuchung der elektronischen Strukturen und Ringströme in den Cluster-Anionen wurden quantenchemische Rechnungen mit Methoden der DFT von Y. FRANZKE und F. WEIGEND durchgeführt. Alle Berechnungen wurden mit der Programmsuite TURBOMOLE durchgeführt.^[431,516] Zur Strukturoptimierung wurde das TPSS-Funktional^[432] und def2-TZVP-Basissätze^[433] mit Auxilliar-Basissätzen^[517] sowie Small-Core-Effektivität Kernpotentiale (ECPs) verwendet.^[467,518,519] Die Kompensation negativer Ladung erfolgte mit COSMO.^[434,435]

Für skalarrelativistische All-Elektronen-Berechnungen mit dem exakten zweikomponentigen Hamilton-Operator in seiner lokalen Näherung (DLU-X2C),^[413,520–524] wurden die für NMR maßgeschneiderten x2c-TZVPall-s-Basissätze verwendet.^[523] Kern-unabhängige chemische Verschiebungen^[525] (NICS) wurden im Massenschwerpunkt und die magnetisch induzierte Stromdichte wurde direkt mit der GIMIC-Methode berechnet.^[526–528] Die Ergebnisse der GIMIC-Methode gelten quantitativ als zuverlässiger, aber die NICS- und GIMIC-Werte stimmen in dieser Arbeit qualitativ überein. Die Ergebnisse wurden mit den Funktionalen cTPSS,^[529–531] cTPSSh,^[532] PBE0,^[533] ωB97X-D,^[534] und cTMHF^[535] bestätigt. Weitere Einzelheiten siehe Kapitel 6.7.4.

Die p-Block-Atom-Gerüste können mittels Boys-Lokalisierung^[536] durch sechs Einfachbindungen zwischen den Zinn- bzw. Thallium- und Bismut-Atomen, jeweils einem freien Elektronenpaar an den Zinn- bzw. den apikalen Bismut-Atomen zwei freien Elektronenpaaren an den Thallium-Atomen und jeweils zwei freien Elektronenpaaren an den Bismut-Atomen in der Ebene beschrieben werden. Dieses koordiniert an drei $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]^+$ -Komplexfragmente ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), wobei diese Interaktion größtenteils ionisch ist. Dennoch kann eine geringe Delokalisierung der 6p-Orbitale der Bismut-Atome hin zu den unbesetzten 5d-Orbitalen der Lanthanoid-Atome festgestellt werden. Abbildung 78 zeigt oben die relevanten kanonischen MOs exemplarisch für ein leicht vereinfachtes $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Modellsystem in D_{3h} -Symmetrie. Die Delokalisierung der Orbitale wird sichtbar durch den Unterschied zwischen den Dichten des Gesamtsystems und den separat berechneten Komponenten (Abbildung 78, unten).

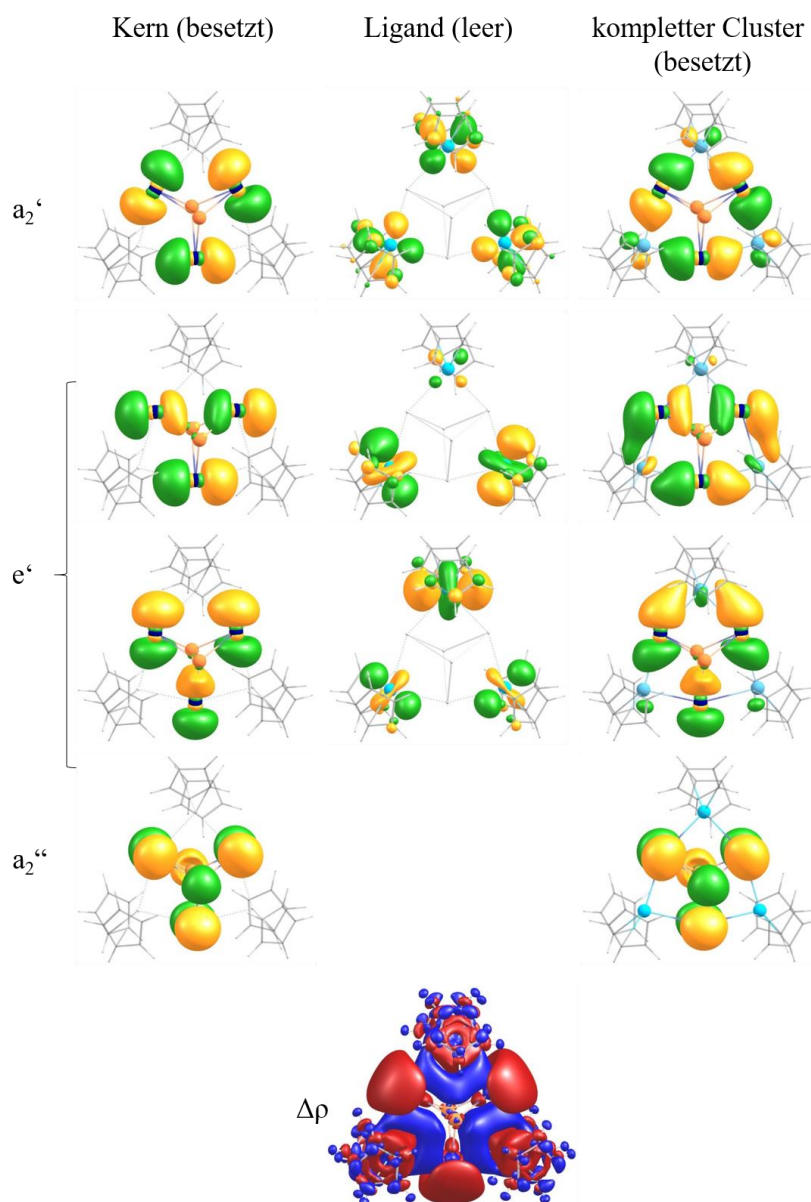


Abbildung 78: Schematische Darstellung der Wechselwirkung im Modellcluster $[(C_5H_5)_2La]_3Sn_2Bi_3^{2-}$. Orbitale, die für die Differenz der Elektronendichten $\Delta\rho$ relevant sind, nämlich besetzte Molekülorbitale (MOs) des negativ geladenen Kerns ($a_2'' = \text{HOMO}$, $e' = \text{HOMO}-1$, $a_2' = \text{HOMO}-2$) und unbesetzte MOs der positiv geladenen Liganden ($e' = \text{LUMO}+1$, $a_2' = \text{LUMO}+3$) sowie resultierende Orbitale für das zusammengesetzte System ($a_2'' = \text{HOMO}$, $e' = \text{HOMO}-1$, $a_2' = \text{HOMO}-2$). Konturen der Amplituden sind bei 0,03 a.u. gezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), La (türkis), C (grau), H (weiß). Auch in der linken und mittleren Spalte sind zur besseren Übersichtlichkeit die Liganden bzw. Kernatome eingezeichnet, jedoch nicht berechnet (oben). Differenz der Elektronendichten ($\Delta\rho$) zwischen dem $[(C_5H_5)_2La]_3Sn_2Bi_3^{2-}$ -Modellsystems als Ganzes und seiner separat berechneten Teile, einem $(Sn_2Bi_3)^{5-}$ -Kern und drei $[Ln(C_5H_5)_2]^+$ -Gruppen. Blaue Farbe zeigt einen Dichteüberschuss für das zusammengesetzte System an, rote Farbe einen Dichteüberschuss für die separat berechneten Teile. Konturen sind bei 0,001 a.u. gezeichnet.

Um die Unterschiede zwischen den Lanthan- und der Cer-Clustern zu verdeutlichen, bietet sich der Vergleich der vereinfachten Modellstrukturen mit (C_5H_5)-Liganden an. Diese erlauben die Beibehaltung der dreizähligen Symmetrie, also D_{3h} für die Lanthan-Verbindung und C_{3v} für die Cer-Verbindung. Letztere besitzt auf der Drehachse ober- und unterhalb der Ringebene anstelle zweier identischer Atome der Gruppe 14 (Sn) in Verbindung **I** eines der Gruppe 13 (Tl) und eines der Gruppe 15 (Bi), sowie drei Cer-Atome (f^1 -Besetzung) statt drei Lanthan-Atomen (f^0 -Besetzung). In Abbildung 79 sind links die vier Orbitale der Lanthan-Verbindung dargestellt, die in der Ringebene liegen und somit für den magnetisch induzierten Strom verantwortlich sind. Diese finden sich in ähnlicher Form auch jeweils als α - und β -Orbitale in der Cer-Verbindung (Mitte und rechte Spalte), hinzu kommen noch drei α -Orbitale, in denen die insgesamt drei ungepaarten f-Elektronen der Cer-Atome beheimatet sind. Passend zur Ähnlichkeit der elektronischen Struktur sind auch die berechneten Ringströme denen der Lanthan-Verbindung ähnlich, allerdings um ca. 20 % kleiner. Da die Cer-Verbindung keine Spiegelebene senkrecht zur dreizähligen Achse aufweist, wird eine Verdrehung der p-Orbitale der Bismut-Atome insbesondere bei den e-Darstellungen (zweite und dritte Reihe) möglich, was dem Stromfluss offensichtlich abträglich ist.

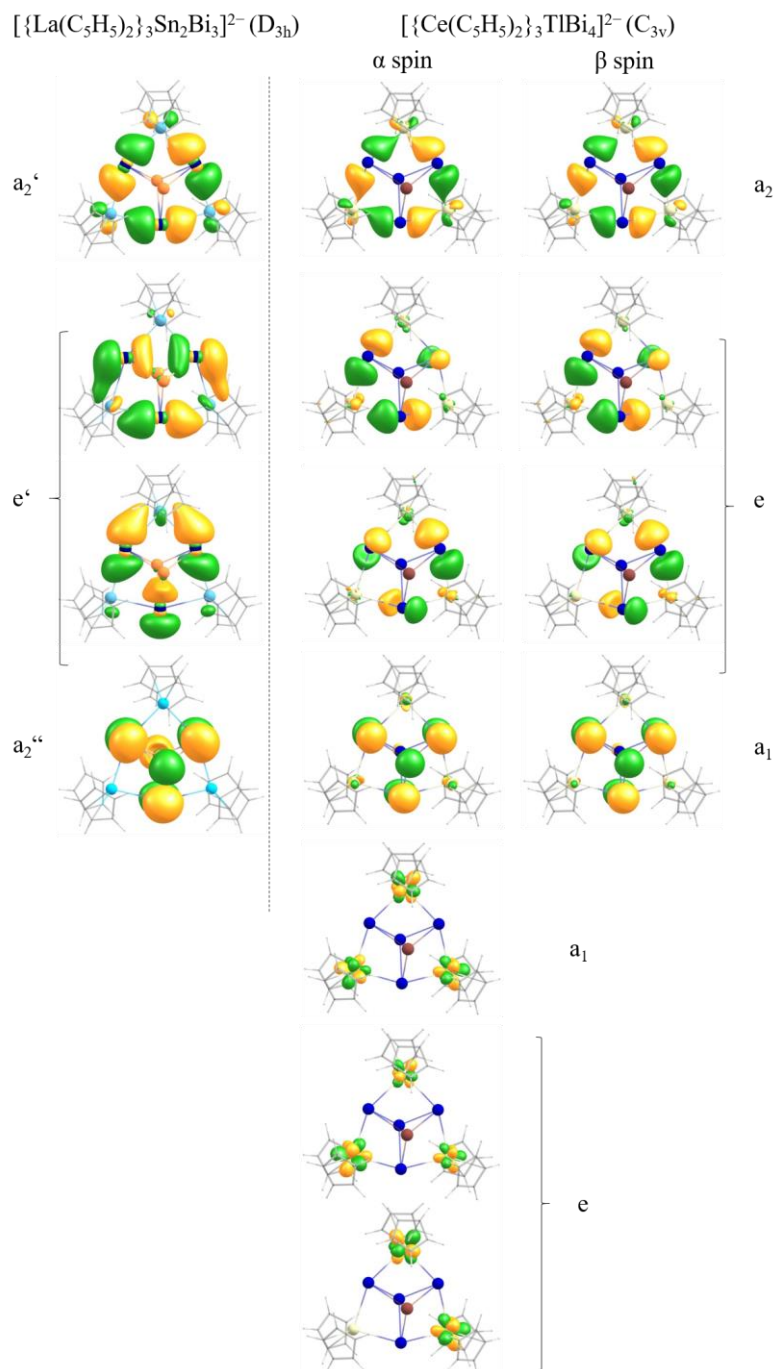


Abbildung 79: Vergleichende Darstellung der für den Ringstrom relevante Orbitale der Modellsysteme $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ - und $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{TlBi}_4]^{2-}$. Resultierende Orbitale für das aus besetzten Orbitalen des negativ geladenen Kerns und unbesetzten MOs der positiv geladenen Liganden zusammengesetzte $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -System (a_2'' = HOMO, e' = HOMO-1, a_2' = HOMO-2, rechts). Auf gleiche Weise erhaltene α - und β -Orbitale des $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{TlBi}_4]^{2-}$ -Systems mit zusätzlichen drei α -Orbitalen, in denen die insgesamt drei ungepaarten f-Elektronen der Cer-Atome lokalisiert sind (links). Konturen für Amplituden sind bei 0,03 a.u. gezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), Tl (rotbraun), La (türkis), Ce (beige), C (grau), H (weiß).

Die Delokalisierung der Elektronen von den 6p-Orbitalen der Bismut-Atome hin zu den unbesetzten 5d-Orbitalen der Lanthanoid-Atome führt aufgrund der magnetischen Induktion zu einem Ringstrom. Die Vektorgröße der magnetisch induzierten Stromdichte, berechnet in der $\{\text{La}_3\text{Bi}_3\}$ -Ebene des realen Clusters $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$, ist oben in Abbildung 80 dargestellt. Da sich die Bilder der magnetisch induzierten Stromdichte und der Ringströme der Cluster $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{TlBi}_4]^{2-}$ und $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ sehr ähnlich sind, werden nur Letztere als Beispiel gezeigt und diskutiert.

Der Ringstrom ist an der gelblichen und grünlichen Kontur entlang des Sechsrings erkennbar. Wie üblich^[320,388] weisen auch die elektronenreichen Bismut-Atome einen lokalen Ringstrom auf. Ein solcher lokaler Ringstrom trägt nicht zum globalen Netto-Ringstrom bei. Der diatrophe Stromfluss ist unten in Abbildung 80 dargestellt und bestätigt die Existenz eines globalen Ringstroms. Der Stromfluss weist aufgrund seiner Entstehungsweise eine einzigartige hypotrochoide Form auf. Die Quantifizierung erfolgte durch numerische Integration (siehe Abbildung 158 und Abbildung 159 im Anhang). Für den $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Cluster wird ein starker Beitrag der Zinn-Atome beobachtet, wenn die Integrationsebene im Zentrum der Zinn-Atome beginnt, was naturgemäß verhindert, dass ihr lokaler Ringstrom aufgehoben wird (ähnlich wie für die Lithium-Atome in Cu_4Li_2).^[537] Um den Stromfluss durch den $\{\text{La}_3\text{Bi}_3\}$ -Ring selbst zu untersuchen, wurden daher die Zinn-Atome von der Integration ausgeschlossen (siehe Abbildung 160 und Abbildung 161 im Anhang). Auf diese Weise wird ein diatroper Nettoringstrom von +14 nA/T ermittelt. Die Beschränkung der Integrationsebene von 10 auf 0,5 Bohr oberhalb und unterhalb der $\{\text{La}_3\text{Bi}_3\}$ -Ebene ergibt einen Ringstrom von +5 nA/T, was auf einen beträchtlichen Stromfluss in der $\{\text{La}_3\text{Bi}_3\}$ -Ebene hinweist. Bemerkenswert ist, dass kein Ringstrom berechnet wird, wenn die zugrunde liegende $(\text{Sn}_2\text{Bi}_3)^{5-}$ -Einheit allein betrachtet wird. Dies deutet darauf hin, dass die oben erwähnte Elektronendelokalisierung für das Auftreten des Stroms zwingend erforderlich ist.

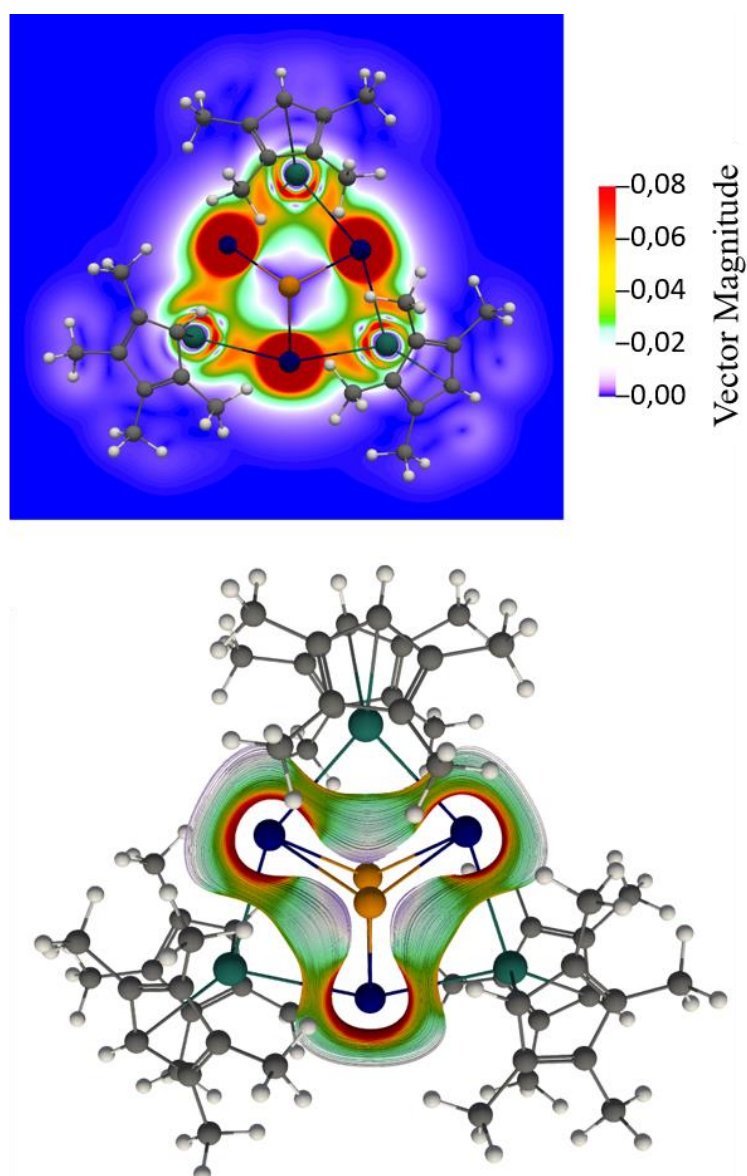


Abbildung 80: Magnetisch induzierte Stromdichte und globaler diatropher Ringstroms des Clusters $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$. Vektorgröße der magnetisch induzierten Stromdichte (in nA/T), berechnet in der $\{La_3Bi_3\}$ -Ebene (oben). Das Magnetfeld verläuft senkrecht zu dieser Ebene. Die Skala wird auf der rechten Seite angezeigt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sn (dunkelgelb), La (grün), C (grau), H (weiß). Es gibt einen globalen Ringstrom, der alle drei Bismut-Atome umfasst, und lokale Ringströme an den Fragmenten des $[La(C_5Me_4H)_2]^+$ -Komplexes. Alle schweren Atome weisen außerdem einen starken lokalen Ringstrom auf, der nicht zum globalen Ringstrom beiträgt. Diese Rechnungen wurden zur Einsparung von Rechenzeit mit ECPs mit kleinem Kern berechnet (ECP-28 für Zinn, ECP-46 für Lanthan und ECP-60 für Bismut). Stromliniendarstellung der globalen, diatropen Ringströme, dargestellt als magnetisch induzierte Stromdichte (Vorwärtsintegration) und globaler Ringstrom (im gleichen Maßstab wie in Abbildung 78) für den Cluster $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$, berechnet mit Small-core-ECPs (unten). Das Magnetfeld verläuft senkrecht zur $\{La_3Bi_3\}$ -Ebene.

Die isotropen NICS-Werte liegen zwischen $-14,6$ ppm und $-17,3$ ppm. Hier wird der isotrope Wert von der zz -Tensorkomponente dominiert, die etwa -45 ppm beträgt, während die xx - und yy -Komponente nahezu verschwinden. Ähnliche Ergebnisse werden für das $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Modellsystem in D_{3h} -Symmetrie erhalten. Für den $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{TlBi}_4]^{2-}$ -Cluster liegen die Verhältnisse sehr ähnlich. Hier wurde nur das (c)TPSS-Funktional verwendet. Die Stromstärke beträgt etwa $+12$ nA/T, während die isotropen NICS-Werte einen Bereich von $-15,3$ bis $-15,6$ ppm abdecken, der wiederum von der zz -Komponente dominiert wird. Die Spin-Bahn-Kopplung ist für den Ringstrom von untergeordneter Bedeutung und hat keinen nennenswerten Einfluss auf die NMR-Eigenschaften oder die NICS-Werte (siehe Ergänzungsarchiv „NMR-Calculations.zip“ der eingereichten Veröffentlichung und Tabelle 35 im Anhang).

Ausschlaggebend für die weitere Untersuchung des Ringstroms ist die Orientierung der $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$ -Liganden an den Lanthanoid-Atomen. Eine nähere Betrachtung zeigt, dass die sechs Wasserstoff-Atome, die als C–H-Gruppen direkt an die $\{\text{C}_5\}$ -Ringe der sechs $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$ -Liganden gebunden sind, zwei unterschiedliche Orientierungen aufweisen. Wie in Abbildung 81 hervorgehoben, zeigen zwei dieser Wasserstoff-Atome in Richtung des $(\text{Sn}_2\text{Bi}_3)^{5-}$ - beziehungsweise $(\text{TlBi}_4)^{5-}$ -Clusterkerns (als „H_{in}“ bezeichnet), während vier Wasserstoff-Atome davon wegzeigen (als „H_{out}“ bezeichnet). Diese zwei voneinander abweichenden Orientierungen sollten durch den Ringstrom unterschiedlich beeinflusst werden, wodurch sich ihre chemische Verschiebung im NMR-Spektrum unterscheidet. Eine solche Eigenschaft kann verwendet werden, um experimentelle Beweise für einen Ringstrom zu erhalten, der in einer Metallclustereinheit fließt. In Bezug auf den $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Cluster betrifft dies den Kern aus einer $(\text{Sn}_2\text{Bi}_3)^{5-}$ -Einheit, die an drei Lanthanoid-Ionen koordiniert, aber das Konzept der Analyse von NMR-Verschiebungen asymmetrischer Liganden kann grundsätzlich auch auf andere Fälle übertragen und angewendet werden, in denen asymmetrische, organische Liganden einen Metallclusterkern stabilisieren.

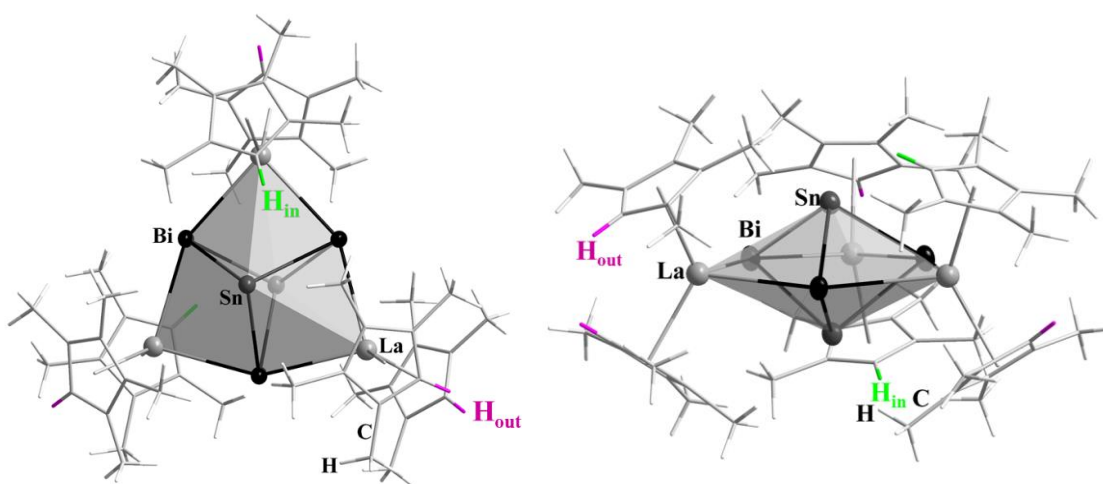


Abbildung 81: Verschiedene Orientierungen der Wasserstoff-Atome, die an den {C₅}-Ring der sechs (C₅Me₄H)[−]-Liganden gebunden sind, bezeichnet als „H_{in}“ (d. h. nach innen gerichtete C–H-Gruppen, grün) und „H_{out}“ (d. h. nach außen gerichtete C–H-Gruppen, rosa), relativ zur {La₃Sn₂Bi₃}-Unterstruktur, dargestellt in grauer polyedrischer Darstellung in zwei Orientierungen.

Das ¹H-NMR-Spektrum, das von Y. LOHSE an einer Lösung von Einkristallen der diamagnetischen Verbindung **I** in dmf-d₇ aufgenommen wurde, ist oben in Abbildung 82 dargestellt. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 5,50 ppm kann den Protonen zugeordnet werden, die in 5-Position direkt an den Cyclopentadienylring gebunden sind (C–H-Gruppen). Das Singulett bei 3,62 ppm sowie die beiden Triplets bei 3,59 ppm und 2,58 ppm werden durch Protonen der Crypt-222-Moleküle verursacht. Die Protonen der CH₃-Gruppen an den (C₅Me₄H)[−]-Liganden (in Abbildung 82 als Cp^{Me₄} bezeichnet) können als zwei Singulets für die chemisch äquivalenten CH₃-Gruppen in 1- und 4-Position (δ = 1,74 ppm) und diejenigen in 2- bzw. 3-Position (δ = 1,97 ppm) nachgewiesen werden.

Es ist wenig verwunderlich, dass alle chemisch äquivalenten Protonen am (C₅Me₄H)[−]-Liganden in Lösung nur ein Signal erzeugen. Aufgrund der schnellen Rotation der Liganden um die Lanthan-{C₅-Schwerpunkt}-Achse im Vergleich zur NMR-Zeitskala wird ein Durchschnittswert erhalten und es kann in Lösung nicht zwischen den zum Sn/Bi-Clusterkern hin- oder von diesem wegweisenden C–H-Gruppen der (C₅Me₄H)[−]-Liganden unterschieden werden. Daher wurde ein ¹³C{¹H} HETCOR 2D-MAS-NMR-Spektrum von N. MATHEW aus der Arbeitsgruppe SCHMEDT AUF DER GÜNNE an einer pulverisierten Probe von kristallinem [K(Crypt-222)]₂[{La(C₅Me₄H)₂}₃Sn₂Bi₃]·0,66Toluol gemessen, um den Einfluss des Ringstroms des Clusters auf die chemische Verschiebung der Protonen der C–H-Gruppen zu analysieren und zu bestätigen. Das Spektrum ist unten in Abbildung 82 dargestellt, die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Auflösung des HETCOR-Spektrums ist etwas geringer als die

des ¹H-DEPTH-Spektrums (dargestellt als Projektion rechts), da die experimentelle Zeit die Erfassungszeit in der indirekten Dimension begrenzt, und weil der Felddrift die Signale im 2D-Spektrum leicht verbreitert. Bemerkenswert ist, dass alle erwarteten Resonanzen gefunden werden. Einige von ihnen (z. B. die des Crypt-222-Moleküls) erfahren eine Verbreiterung durch Kreuzterme zwischen der Quadrupol-Wechselwirkung der benachbarten schweren Atome und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Durch die korrelierten ¹³C-Resonanzen können die ¹H-NMR-Peaks der (C₅Me₄H)⁻-Liganden denen im Bereich von 6,49 bis ~5,81 ppm zugeordnet werden. Die Signale der C–H-Gruppen können nicht vollständig aufgelöst werden, befinden sich aber in dem Bereich, der aus quantenchemischen Berechnungen zu erwarten ist (Tabelle 11). Zwei scharfe Signale bei 6,80 und 6,61 ppm stammen von mobilen Toluolmolekülen, was mit der im Kristall beobachteten Fehlordnung dieser Positionen kongruiert.

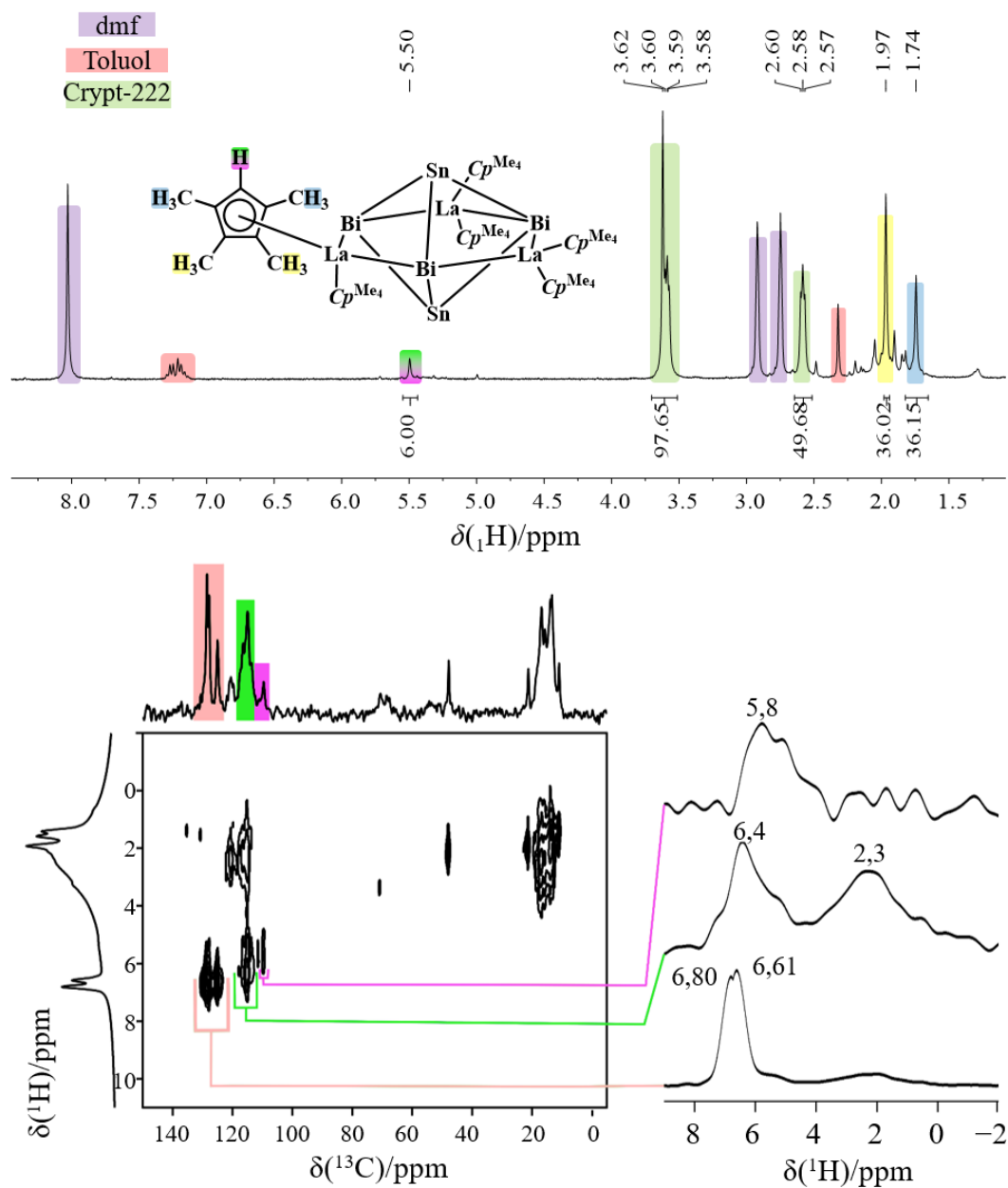


Abbildung 82: NMR-Spektren von Verbindung I in dmf- d_7 -Lösung (oben) und im Festkörper (unten). ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von Einkristallen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$ in dmf- d_7 . $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$ -Liganden werden als Cp^{Me_4} bezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber wird für die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Wasserstoffatomen ein Farbcode verwendet. Andere, schwache Signale im aliphatischen Bereich sind auf Vakuumfett zurückzuführen. 2D- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -heteronukleares Korrelations-NMR-Spektrum von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$ unter Verwendung von Kreuzpolarisations-MAS bei einer Rotationsfrequenz von 20 kHz und einer Kontaktzeit von 1 ms. Das obere 1D-Spektrum ist eine Summenprojektion. Das linke 1D-Spektrum entspricht einem separaten 1D- ^1H -MAS-NMR-Spektrum, das mit der hintergrundkompensierten Pulssequenz (DEPTH) aufgenommen wurde. Die Spektren auf der rechten Seite stellen ^1H -Summenprojektionen aus den angegebenen Bereichen dar.

Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktanden $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ und in der Clusterverbindung **I** erfolgte schließlich durch quantenchemische Berechnungen (Tabelle 11; Für die NMR-Berechnungen wurden das TPSS-Funktional,^[538,539] x2c-TZVPall-s-Basissätze^[433] und COSMO verwendet, letzterer diente der Modellierung der Umgebung aus Lösungsmittelmolekülen mit der entsprechenden Lösungsmittelpermittivität und dem Brechungsindex).^[434,435] Die berechneten Werte bestätigen, dass die chemischen Verschiebungen der Protonen der C–H-Gruppen durch ihre räumliche Orientierung in Bezug auf den $(\text{Sn}_2\text{Bi}_3)^{5-}$ -Kern beeinflusst werden. Für die beiden Protonen der C–H-Gruppen, die zum Kern zeigen („ H_{in} “) werden mit den in Tabelle 11 angegebenen unterschiedlichen Methoden merklich größere chemische Verschiebungen (6,57–6,92 ppm) berechnet, als für die anderen vier, vom Clusterkern wegweisenden, Protonen („ H_{out} “; 5,25–5,59 ppm). Diese Werte stimmen gut mit den mittels MAS-NMR-Spektroskopie beobachteten chemischen Verschiebungen überein (6,49 bzw. 5,81 ppm).

Die beobachtete (5,74 ppm in C_6D_6) und berechnete (5,48 ppm) chemische Verschiebung der Protonen am $\{\text{C}_5\}$ -Ring des Reaktanden $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ ist im Vergleich mit der für „ H_{in} “ in Verbindung **I** deutlich in Richtung Hochfeld verschoben. Um den Einfluss des Sn/Bi-Gerüsts (und dessen Ringstroms) auf die chemische Verschiebung zu untersuchen, wurde ein hypothetischer „ $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]\text{Br}^-$ “-Komplex (5,88 ppm) berechnet. In diesem wird der $\{\text{Sn}_2\text{Bi}_3\}$ -Clusterkern durch ein Brom-Atom ersetzt, wobei die gleiche schräge Ausrichtung der Liganden und ähnliche natürlichen Ladungen am Lanthan-Atom wie im Cluster berücksichtigt wurden (während das entsprechende $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]^+$ -Kation eine ziemlich hohe natürliche Ladung am Lanthan-Atom aufweist). Die chemische Verschiebung (5,88 ppm) des entsprechenden Protons im hypothetischen Komplex unterscheidet sich ebenfalls deutlich von der für „ H_{in} “ in Verbindung **I**. Für weitere Details siehe Tabelle 38 im Anhang. Darüber hinaus stimmt auch der für DMF-Lösungsmittelbedingungen berechnete Durchschnittswert (5,86 ppm) gut mit den in Lösung beobachteten Durchschnittswerten (5,50 ppm) überein, was diese Überlegungen und die Eignung der angewandten Methoden bestätigt.

Es wurde daher durch Messung der ^1H -NMR-Verschiebungen gezeigt, dass Protonen an den organischen Substituenten als Sonde für den Ringstrom dienen können, der in einem zugrunde liegenden Metallcluster induziert wird.

Tabelle 11: Zusammenfassung der experimentell gemessenen (Lösung, Festkörper) und berechneten (X2C, TPSS, x2c-TZVPall-s, COSMO) chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktanten $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ und von der Clusterverbindung $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben: unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuummodells ($\epsilon = \infty$). Die Positionen der Protonen der CH_3 -Gruppen sind in Bezug auf die Position der CH_3 -Gruppe am $\{\text{C}_5\}$ -Ring angegeben, und die der H-Atome der C–H-Gruppen (grauer Hintergrund) sind in Bezug auf ihre Ausrichtung relativ zum Sn/Bi-Clusterkern angegeben (nach innen, grün oder nach außen, rosa). Alle Werte sind in ppm angegeben.

Position in $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$		Exp. (solv.)	Exp. (Festkörper)	Calc. (solv., TPSS)	Calc. ($\epsilon = \infty$, TPSS)
$[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ (solv.: C_6D_6)					
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	av.	5,74	–	5,48	5,36
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	1, 4 (av.)	1,85	–	1,46	1,35
	2, 3 (av.)	2,02	–	1,63	1,50
Hypothetical “$[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]\text{Br}$” fragment (solv.: dmf)					
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	5 (H^{in})	–	–	5,88	5,72
	5 (H^{out})	–	–	6,02	5,88
$[\{\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ (solv.: dmf) or $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$ (Festkörper)					
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	5 (H^{in})	–	6,43	6,80	6,65
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	5 (H^{out})	–	5,81	5,39	5,23
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	av.	5,50	6,04	5,86	5,70
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	1, 4 (av.)	1,74	1,65	2,04	1,89
	2, 3 (av.)	1,97	2,31	2,16	2,00

Verbindung **I** bot sich für diese Untersuchungen zuerst an, da diese Verbindung sehr rein in guter Ausbeute erhalten werden konnte und zudem diamagnetisch ist. Verbindung **14** hingegen kristallisiert in geringer Ausbeute am Boden des Gefäßes, bedeckt mit schwarzem Pulver. Die ^1H -NMR-Messungen wären allerdings auch an den paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung **14** gescheitert, die sich bereits in Lösung durch deutliche Hochfeld-Verschiebung bemerkbar machen, und die entsprechende quantenchemische Rechnungen zu diesen Eigenschaften erheblich aufwendiger gestaltet hätten. Abbildung 83 zeigt ein vorläufiges $^1\text{H}_{\text{para}}$ -NMR-Spektrum, gemessen aus gewaschenen und anschließend unter vermindertem Druck getrockneten Kristallen. Da die Ausbeute zu gering zum Auskratzen ist, wurden die Kristalle direkt aus dem Reaktionsgefäß gewonnen. Zusätzlich ist die Löslichkeit der Verbindung in THF- d_8 relativ gering. Allerdings führten Lösungsversuche in polareren Lösungsmitteln wie DMF- d_7 und MeCN- d_3 nur zu schneller Zersetzung der Verbindung und der Detektion von vielen Signalen im NMR-Spektrum, die sich keinen Protonen aus bekannten Verbindungen zuordnen ließen.

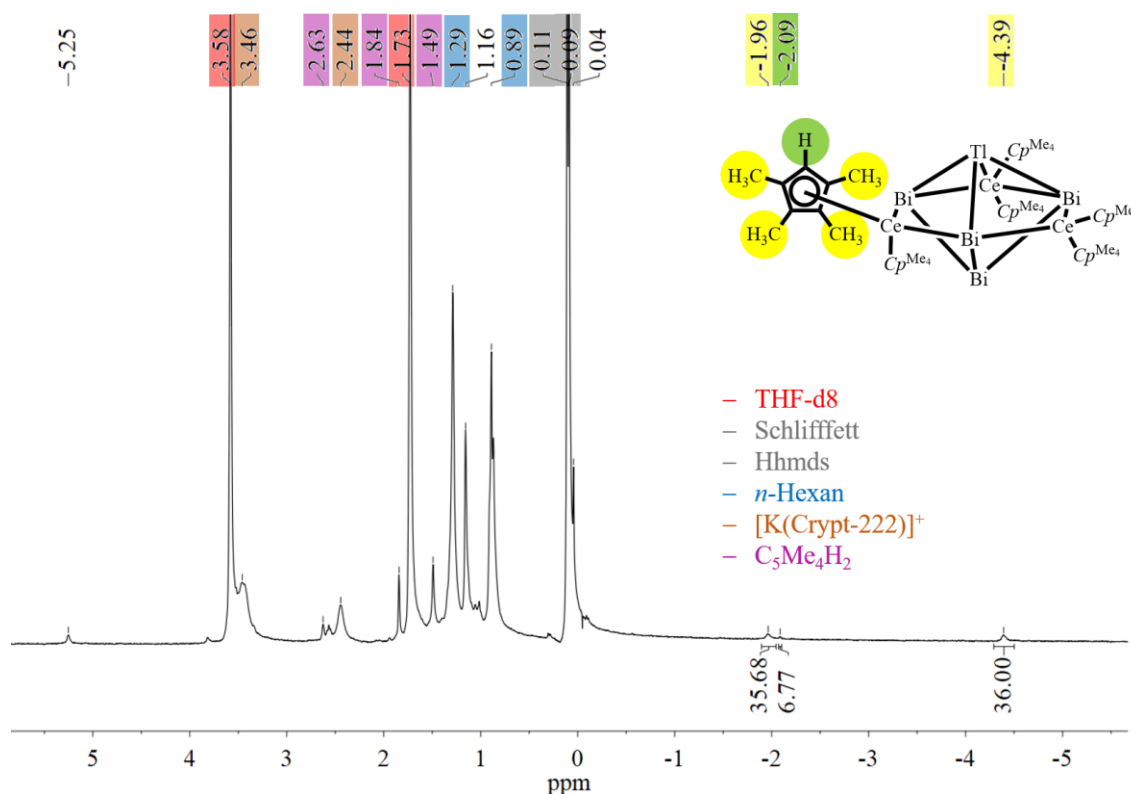


Abbildung 83: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **14** in THF- d_8 mit farblicher Zuordnung der Protonen im Molekül und im Spektrum.

3.3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Kapitel 3.3 befasst sich mit der Folgechemie der in Kapitel 3.2 beschriebenen Lösung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TiBi}_3) \cdot 0,5 \text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$. Es konnte gezeigt werden, dass ZINTL-Anionen, die durch Addition von $[\text{Mn}(\text{hmds})_n]$ -Fragmenten in Lösung überführt wurden, mit weiteren zugesetzten Komplexen eine Reaktion eingehen können. Die $[\text{Mn}(\text{hmds})_n]$ -Einheiten wurden dabei nicht im Produkt wiedergefunden und daher vermutlich während der Reaktion verdrängt. Bei einer Umsetzung des ZINTL-Salzes mit einem f-Block-Metall-Komplex in THF fand keine Reaktion statt, wodurch die Bedeutung von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ als Transferreagenz bestätigt werden konnte. Da THF im Vergleich zu en weniger (LEWIS-)basisch ist, bleiben die organischen Liganden am f-Block-Metall-Komplex zumindest teilweise erhalten. Die Reaktion stoppt daher bei den heterometallischen Clustern und es kommt zu keiner weiteren Reaktion, die in einer endohedralen Einlagerung der Lanthanoid-Atome resultieren würde. Daher konnten aus THF bisher kein intermetalloider Lanthanoid-basierter Cluster isoliert werden.

Die Umsetzung des Salzes mit $(\text{TiBi}_3)^{2-}$ -Anion und $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in THF in Anwesenheit von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ resultierte nach Überschichtung mit Toluol in der Bildung des Anions $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\}_2\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}\text{Bi}_3]^{2-}$ in Verbindung **13**. Ein ähnliches Anion ist bereits auf Antimon-Basis in Verbindung $[\{\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\}_2\{\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{THF}\}\text{Sb}_3]$ bekannt.^[333]

Dieselbe Reaktionsführung unter Verwendung des Lanthanoid-Komplexes $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ führte nach Überschichtung mit *n*-Hexan zur Bildung des Anions $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{TiBi}_4]^{2-}$ in Verbindung **14**. Dieses Anionenmotiv ist bereits aus $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66 \text{Toluol}$ (**I**) bekannt, dargestellt durch Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Sn}_2\text{Bi}_2) \cdot \text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in *o*-DFB.^[499] In Kapitel 3.1 wurde bereits dargelegt, dass bei Umsetzungen in THF das Produktspektrum durch die Wahl des Überschichtungssolvens beeinflussbar ist. Es zeigte sich außerdem, dass die Verwendung verschiedener Lösungsmittel und Reaktionswege zur Ausbildung desselben Anionenmotivs führen kann. Die beiden Anionen stellen die ersten ternären ZINTL-Cluster mit $[\text{Ln}(\text{L})_n]$ -Fragmenten auf ihrer Oberfläche dar. Während die *hypho*-artigen, fünfeckigen Cluster-Gerüste keine aromatischen Eigenschaften aufweisen, führt die Elektronendelokalisierung von Bi(6p)- zu Ln(5d)-Orbitalen zum Auftreten eines Ringstroms. Dieser hat eine hypotrochoidale Form und fließt durch die Bismut-Atome außerhalb des Clusters und die Lanthanoid-Atome innerhalb des Clusters. Am der Zinn-basierten Verbindung konnte erstmals ein quantenchemisch berechneter Ringstrom anhand von Festkörper-NMR-Spektroskopie experimentell bestätigt werden. Im NMR-Experiment konnte sein Einfluss auf die chemische Verschiebung der unsymmetrischen $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ -Gruppen an den Lanthan-Atomen gezeigt werden. Nach einem solchen Beweis

wurde lange gesucht und er bestätigt zahlreiche Hypothesen, die für verwandte aromatische Cluster aufgestellt wurden.

Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, scheinen verschiedenste kleine, Bismut-basierte Polyanionen in THF-Lösungen vorzuliegen, deren Kristallisation stark von den verwendeten Metall-Komplexen und den Übersichtungssolventien abhängig ist. Gleiches gilt anscheinend für die Folgechemie der durch (hmds)⁻-Komplexe in Lösung überführten Spezies. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch das zum Anion in Verbindung **14** isotype Anion des Lanthan-Komplexes (und anders herum) realisierbar ist bzw. in Lösung vorliegt, aber bisher nicht kristallisiert werden konnte.

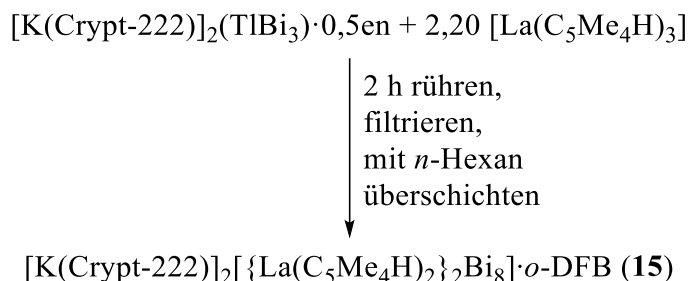
3.4 Bildung heterometallischer und intermetalloider Cluster in *o*-DFB

Nachdem die Verwendung von *o*-DFB als Lösungsmittel in Umsetzungen des Salzes mit $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anion erfolgreich zur Isolierung bis *dato* postulierter, aber nicht isolierter Strukturmotive führte (siehe Kapitel 3.3),^[499] wurde es ebenfalls als alternatives Lösungsmittel für die Synthese von Polybismutiden untersucht. Studien zur Löslichkeit der Salze mit $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) in *o*-DFB zeigten eine begrenzte Stabilität. Die Zersetzungstendenz der $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen in *o*-DFB ist invers zum Trend steigender Stabilität gemäß $\text{Tr} = \text{Ga} < \text{In} < \text{Tl}$.^[264] Diese Trends basieren auf der sichtbaren Entfärbung der anfangs intensiv farbigen Lösungen bei gleichzeitigem Ausfallen von schwarzem Pulver. Dennoch reichte die Stabilität in *o*-DFB für eine erfolgreiche Reaktion mit Übergangsmetall- und Lanthanoid-Komplexen aus. Obwohl das $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion stabiler ist als seine leichteren Homologen, wird gelegentlich das Thallium-Atom unter Bildung Bismut-reicher Strukturen abgespalten.

Wie bereits erwähnt, schränkt die aggressive, stark (LEWIS-)basische Natur von *o*-DFB häufig die Auswahl an Übergangsmetall-Komplexen als Reaktanden ein. Aufgrund der Basizität verdrängt *o*-DFB oft die Liganden an den Übergangsmetallatomen, wodurch die Komplexe zersetzt werden. Bei der Verwendung von *o*-DFB ist aufgrund der nicht (LEWIS-)basischen Natur die Beständigkeit der Komplexe und Ligandensysteme deutlich erhöht, wodurch generell neue Cluster-Zusammensetzungen und -Strukturen zugänglich werden. Im Folgenden werden erste Umsetzungen des Salzes mit dem *pseudo*-tetraederischen $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion in *o*-DFB vorgestellt.

3.4.1 Bildung eines heterometallischen La/Bi-Clusters

Nach der Umsetzung des Salzes mit $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion und $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in THF in Anwesenheit des Transferreagenz $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ wurde das gleiche Anionenmotiv wie bei der Umsetzung des Salzes mit $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anion und $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in *o*-DFB erhalten (siehe Kapitel 3.3 und 3.3.2). Daher wurde im Anschluss die Umsetzung des Salzes mit $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion und $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in *o*-DFB untersucht (Schema 15). Dabei bildete sich auch ohne die Zugabe von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ eine stabile, dunkelbraune Lösung, aus der durch Überschichtung mit *n*-Hexan sehr dünne, nadelförmige Kristalle der Verbindung $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_2\text{Bi}_8] \cdot o\text{-DFB}$ (**15**) erhalten werden konnten (Abbildung 84).



Schema 15: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthese von Verbindung **15**.

Die ZINTL-Chemie ist dafür bekannt, dass eine Änderung des Reaktionsmediums zur Änderung der Produktpalette einer Umsetzung führt. Es ist daher weniger verwunderlich, dass sich in *o*-DFB trotz ähnlicher Reaktionsführung eine von Verbindung **13** und **14** abweichende Anionen-Struktur im Produkt ausbildet. Bei der Darstellung der zu Verbindung **14** isostrukturellen Verbindung aus dem $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Salz und $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ wurde dieselbe Reaktionsführung wie für die Darstellung von Verbindung **15** gewählt, jedoch wurde die filtrierte Reaktionslösung mit Toluol überschichtet. Bisher konnten bei der Umsetzung des Salzes mit $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion und $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ keine Kristalle durch Überschichten mit Toluol erhalten werden. Daher ist nicht abschließend geklärt, wie sich die Änderung des Überschichtungssolvens auf die Produktbildung auswirkt.

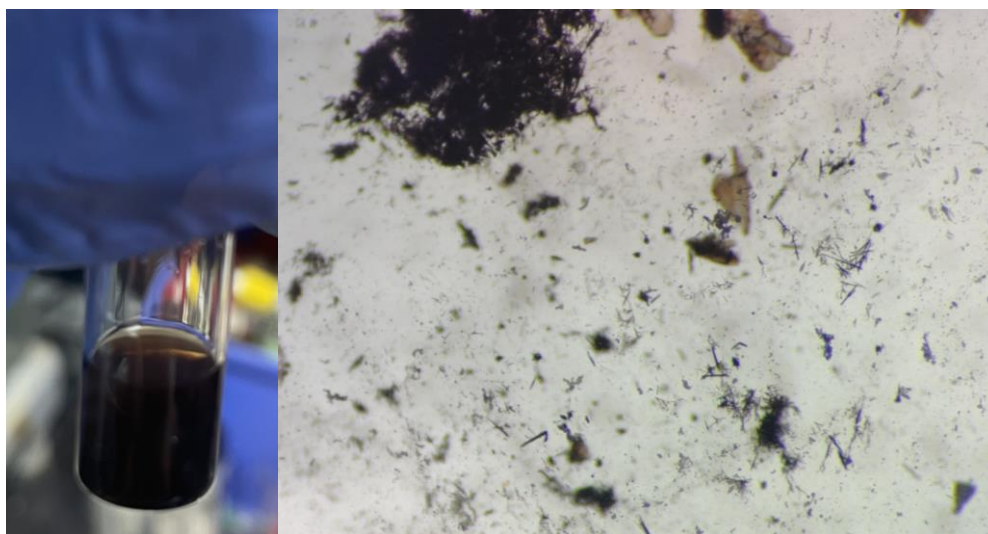


Abbildung 84: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{n}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in *o*-DFB nach 2 h (links). Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Überschichtung mit *n*-Hexan bei -20°C aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle von Verbindung 15 (rechts).

In massenspektrometrischen Untersuchungen der Reaktionslösung wurden nur Signale geringer Masse detektiert, die keinen Fragmenten zugeordnet werden konnten (Abbildung 149, im Anhang). Die Isotopenverteilung deutet auf Bi/Ln-basierte Fragmente mit organischen Resten hin, während über die Isotopenverteilung der Signale das Vorhandensein von Thallium-Atomen in diesen Fragmenten ausgeschlossen werden kann. Die dunkle Farbe der Lösung während und nach der Messung und die Detektierung eines starken Signals für $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ im positiven Ionenmodus deuten nicht auf eine Zersetzung der Reaktionslösung hin. Es zeigte sich im Laufe dieser Untersuchungen, dass massenspektrometrische Untersuchungen an Reaktionslösungen der Umsetzungen von ZINTL-Anionen in *o*-DFB selten eindeutige Resultate liefern.

Verbindung **15** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 14,5942(15) \text{ \AA}$, $b = 16,3945(16) \text{ \AA}$, $c = 22,589(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 103,222(8)^\circ$, $\beta = 102,847(8)^\circ$, $\gamma = 101,924(8)^\circ$, $V = 4937,4(9) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Aufgrund der geringen Streukraft der Kristalle, welche die Messung von Reflexintensitäten bei höheren Winkeln verhinderte, konnte bisher nur eine vorläufige Struktur verfeinert werden. In der geringen Kristallqualität begründet sich auch der R_{int} -Wert von über 50 %.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **15**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 85 dargestellt.

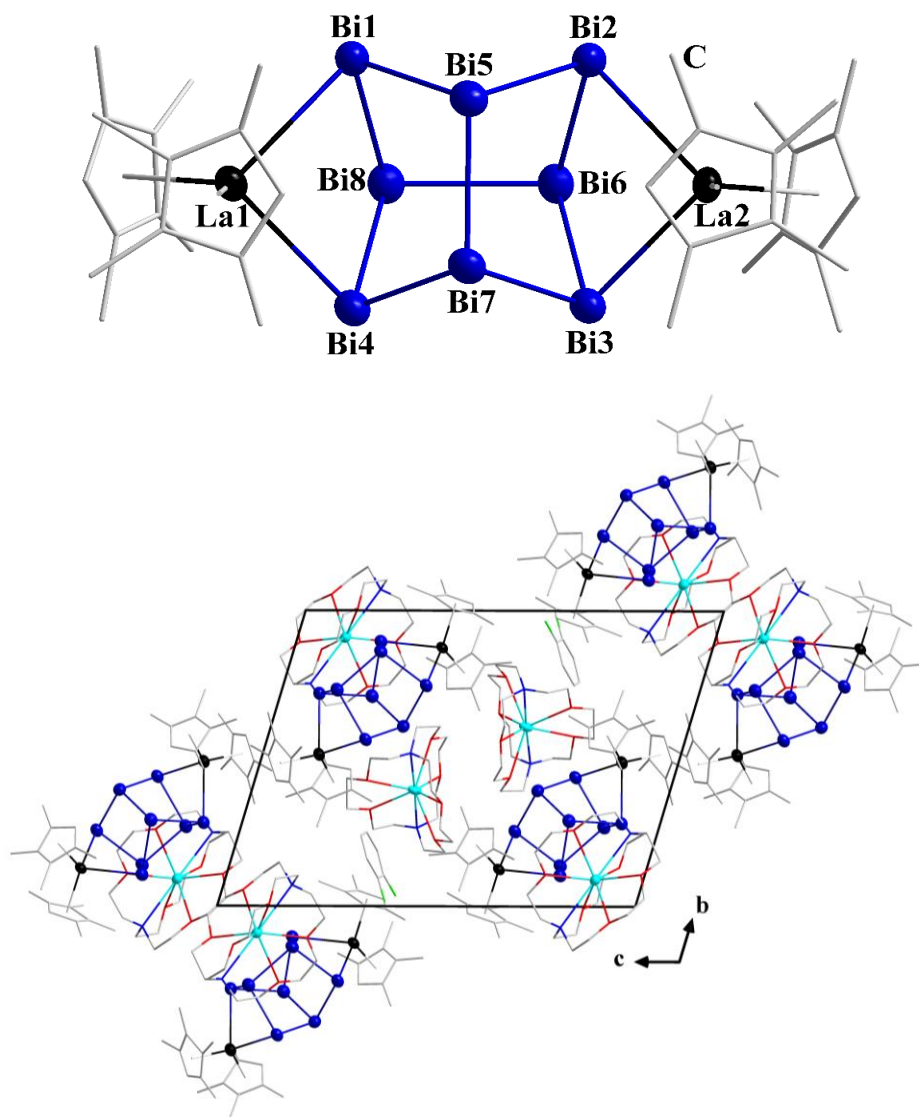


Abbildung 85: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung **15** (oben), sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der a -Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), La (schwarz), K (türkis), N (blau), O (rot), C (grau).

Die asymmetrische Einheit beinhaltet das Cluster-Anion, zwei kristallografisch unabhängige $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Einheiten und ein freies, unkoordiniertes *o*-DFB-Molekül. Alle Atome befinden sich dabei auf allgemeinen Atomlagen. Die Positionen der Schweratome konnten unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert werden und es wurden auch alle Positionen der leichteren Atome auf der FOURIER-Karte der Elektronendichte gefunden. Letztere mussten jedoch wegen der limitierten Datenqualität und -menge unter Verwendung isotroper Auslenkungsparameter verfeinert werden.

Das Anion in Verbindung **15** besteht aus einem D_{2d} -symmetrischen Bi_8^{4-} -Gerüst, welches *trans- $\mu, \eta^2: \eta^2$* -artig an zwei $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]^+$ -Fragmente koordiniert. Dabei weist der Bi_8^{4-} -Käfig eine strukturelle Ähnlichkeit mit der Molekülstruktur von Realgar (As_4S_4)^[540] und dem Kohlenstoffgerüst von Cunean^[541] auf. Die bindenden Bi–Bi-Abstände betragen $\sim 2,99 \text{ \AA}$ und entsprechen damit Bi–Bi-Einfachbindungen.^[143] Während die Bi–La-Abstände zu den äußeren Bi-Atomen (Bi1–Bi4) $\sim 3,28 \text{ \AA}$ betragen, sind die Kontakte zu den inneren Bismut-Atomen (Bi5–Bi8) mit $\sim 3,96 \text{ \AA}$ nicht bindend, allerdings noch innerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ($R_{\text{vdW}}(\text{Bi}) = 2,07$, $R_{\text{vdW}}(\text{La}) = 2,40$), was eine schwache Wechselwirkung zulassen könnte.^[455]

Die Struktur des $\{\text{Bi}_8\}$ -Gerüsts ist von den Pentelen bekannt. Als Teil der unendlich ausgedehnten zweidimensionalen Stränge im HITTORFSCHEN Phosphor tritt diese Käfigstruktur bei Phosphor sogar in der Elementstruktur auf.^[542] Das Pn_8^{4-} -Käfigmotiv ist für die Pentele $\text{Pn} = \text{P–Sb}$ elementrein^[330–332, 465, 543–549] und im Pentel-Gemisch (N/P, P/Sb, As/Sb)^[550, 551] bekannt. Die meisten dieser Käfige koordinieren über die äußeren Pentel-Atome symmetrisch an vier Metall-Komplexfragmente. Nur in wenigen Ausnahmen kommt es analog zum Anion in Verbindung **15** zu einer zweifachen Koordination (Abbildung 86, links).^[465, 545]

Für Bismut ist in der Literatur neben einigen kationischen *arachno*- Bi_8^{2+} -Käfig mit quadratisch antiprismatischer Struktur,^[552–556] nur ein Anion mit Bi_8^{4-} -Einheit^[557] bekannt, welche die Realgar-Struktur aufweist (Abbildung 86, rechts). Diese Verbindung wurde allerdings über Bismut-Organyle, nicht ausgehend von ZINTL-Verbindungen synthetisiert. In $[(\text{L}_2\text{Mg})_4(\mu^4, \eta^2: \eta^2: \eta^2: \eta^2\text{-Bi}_8)]$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2$) koordinieren die äußeren Bismut-Atome an vier Magnesium-Komplexfragmente. Die Bi–Bi-Abstände ähneln mit denen in Verbindung **15**. Es wird eine leichte Verlängerung der Bi–Bi-Bindungen ($3,05 \text{ \AA}$ vs. $2,97 \text{ \AA}$) zwischen den inneren Bismut-Atomen beschrieben. Diese ist im Anion von Verbindung **15** ebenfalls sichtbar ($3,1 \text{ \AA}$ vs. $2,97 \text{ \AA}$). Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist in den Bi–Bi–Bi-Winkeln zu sehen. Während in $[(\text{L}_2\text{Mg})_4(\mu^4, \eta^2: \eta^2: \eta^2: \eta^2\text{-Bi}_8)]$ alle Winkel $\sim 90,7^\circ$ aufweisen, sind die Winkel des Anions in Verbindung **15** durch die „unsymmetrischerere“

Koordination deutlich unterschiedlicher. So weisen die nicht koordinierenden Seiten einen Bi–Bi-Winkel von $91,3^\circ$ auf, wohingegen der Winkel durch die Koordination der Lanthan-Komplexfragmente auf den beiden anderen Seiten auf $100,5^\circ$ aufgeweitet wird.

Die Bi–La-Abstände betragen $\sim 3,32 \text{ \AA}$. Während in den beiden verwandten Magnesium-Verbindungen $[(L_2Mg)_4(\mu^4, \eta^2: \eta^2: \eta^2: \eta^2-Pn_8)]$ ($Pn = Sb, Bi$) die Abstände zwischen den inneren Pentel-Atomen und den Magnesium-Atomen von der Größe der Pentel-Atome unbeeinflusst scheinen ($Pn-Mg = 3,68 \text{ \AA}$ sowohl für $Pn = Sb$ als auch für $Pn = Bi$), sind im Anion von Verbindung **15** die nicht-bindenden $Bi \cdots La$ -Abstände deutlich länger ($\sim 3,96 \text{ \AA}$).^[557,558]

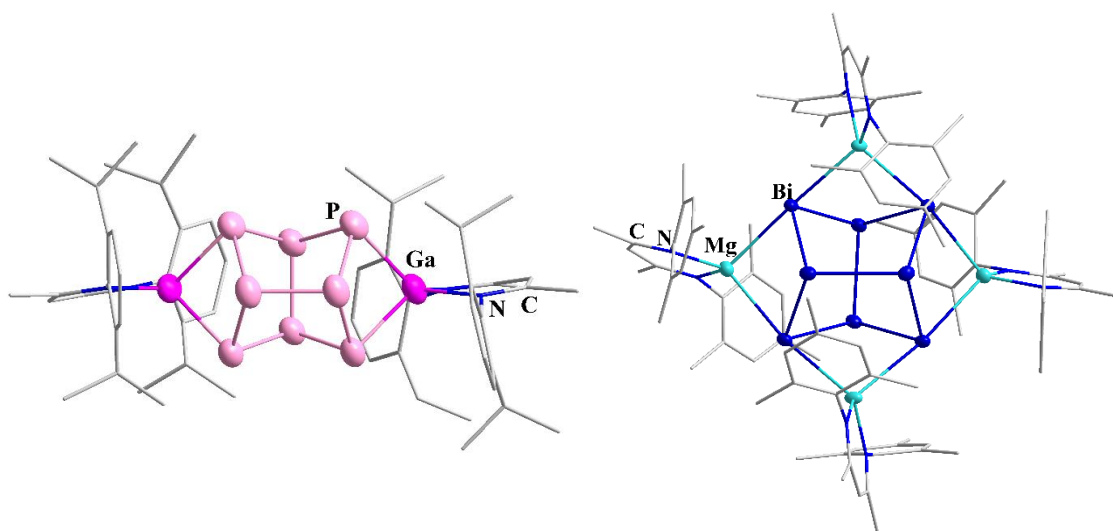


Abbildung 86: Molekulare Struktur von $[(L)Ga]_2P_8$ ($HC[C(CH_3)N(2,6-(CH(CH_3)_2)_2C_6H_3)]_2$, links)^[465] und $[(L)Mg]_4Bi_8$ ($L = HC[C(CH_3)N(2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2)]_2$, rechts).^[557] Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mg (hellblau), P (rosa), Ga (pink), N (blau), C (grau).

Quantenchemischen Rechnungen zufolge ist für die leichteren Pentele das Realgar-artige Strukturmotiv das stabilste. Dies trifft allerdings nicht für $Pn = Bi$ zu. Entsprechende Studien zu Li_4Bi_8 zeigten, dass für Bismut eine Endohomonorborene-artige Struktur die energetische Minimum-Struktur darstellt, wohingegen die Realgar-Struktur energetisch um $2,8 \text{ kJ/mol}$ ungünstiger ist. Allerdings konnte auch ein signifikanter Einfluss der Liganden-Umgebung auf die relative Stabilität der Isomere festgestellt werden.^[559]

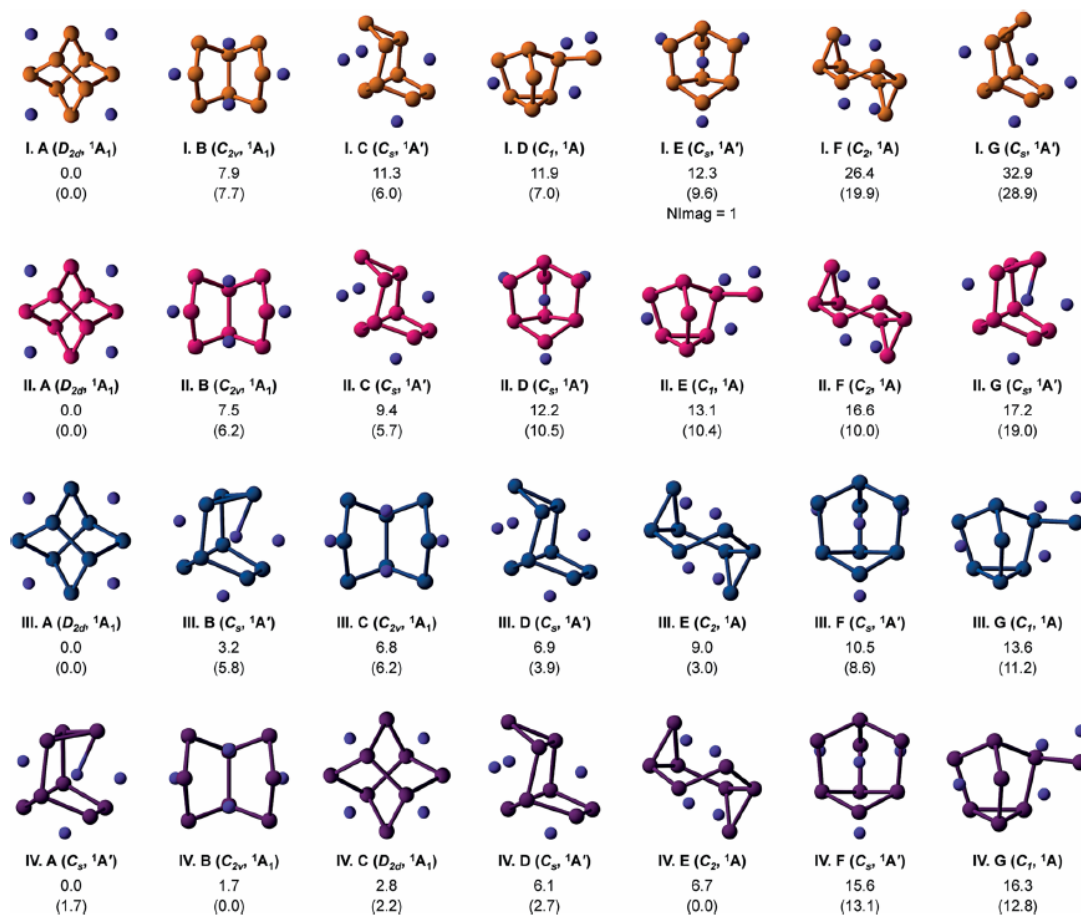


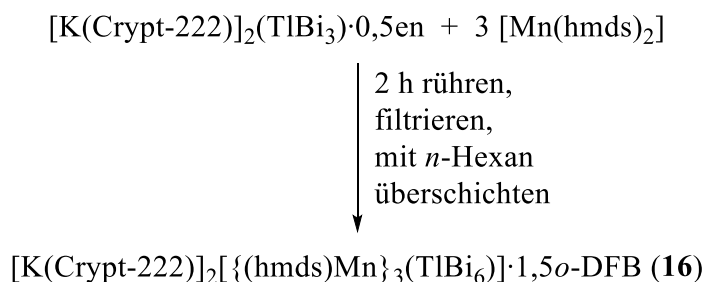
Abbildung 87: Repräsentative Isomere von (I) Li_4P_8 , (II) Li_4As_8 , (III) Li_4Sb_8 und (IV) Li_4Bi_8 , ihre Punktgruppensymmetrien, spektroskopischen Zustände und ZPE-korrigierten (PBE0/def2-TZVP) relativen Energien [kcal/mol]. Die Energien sind für CCSD(T)/aug-cc pVDZ(-PP)//PBE0/def2-TZVP + ΔSR (E = P, As) + ΔSO und PBE0/def2 TZVP + ΔSR (E = P, As) angegeben + ΔSO (in Klammern).^[559]

3.4.2 Bildung eines heterometallischen Mn/Tl/Bi-Clusters

o-DFB wurde auch auf seine Reaktivität gegenüber (hmds)[−]-Komplexen von Mangan und Zink getestet (Schema 16).

Die Umsetzung von [K(Crypt-222)]₂(TrBi₃)·*x*en (Tr = Ga, *x* = 1; In, *x* = 1; Tl, *x* = 0,5) mit [M(hmds)₂] (M = Mn, Zn) ergab für alle Permutationen dunkelbraune Lösungen (Abbildung 88, links), welche sich aber fast alle nach der Überschichtung mit *n*-Hexan innerhalb einer Woche bei −20 °C entfärbten. Auch die Variation der Reaktionszeit (5 min bis 4 h), des Überschichtungssolvens (*n*-Hexan, Toluol, MTBE), der relativen Volumina von Lösungsmittel zu Überschichtungssolvens (1:1, 1:2, 1:3) sowie der Lagerungstemperatur (20 °C, 0 °C, −10 °C) ergaben keine Änderung.

Einzig aus Umsetzung von [K(Crypt-222)]₂(TlBi₃)·0,5en mit [Mn(hmds)₂] resultierten einige wenige Kristalle einer Verbindung der Zusammensetzung [K(Crypt-222)]₂[{(hmds)Mn}₃(TlBi₆)]·1,5*o*-DFB (**16**, Abbildung 88 rechts). Dies zeigt, wie entscheidend der Einfluss des Lösungsmittels auf die Ausbildung der Produkt-Cluster zu sein scheint: Während in der äquivalenten THF-Umsetzungen das (TlBi₃)^{2−}-*pseudo*-Tetraeder als ganzes durch Koordination ganzer [Mn(hmds)₂]-Einheiten in Lösung überführt wird, kommt es in *o*-DFB zur Reorganisation des p-Block-Metallatom-Gerüsts. Wie in den in Kapitel 3.2 beschriebenen THF-Lösungen konnten auch im ESI(−)-Massenspektrum dieser *o*-DFB-Reaktionslösung keine Signale zugeordnet werden (Abbildung 150, im Anhang).



Schema 16: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung 16.

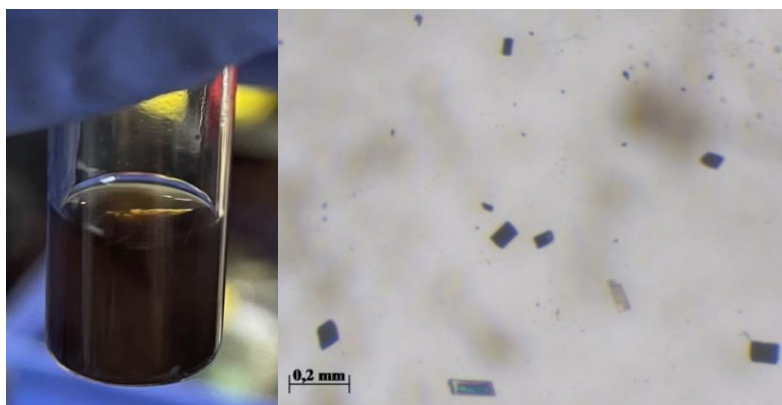


Abbildung 88: Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3)\cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in *o*-DFB nach 2 h (links). Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit *n*-Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle von Verbindung 16 (rechts). Der Maßstabsbalken zeigt die typische Größe der Einkristalle.

Verbindung **16** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 15,942(3) \text{ \AA}$, $b = 23,568(4) \text{ \AA}$, $c = 17,925 \text{ \AA}$, $\alpha = 105,335(8)^\circ$, $\beta = 94,744(15)^\circ$, $\gamma = 99,094(12)^\circ$, $V = 9906(3) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **16**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 89 dargestellt.

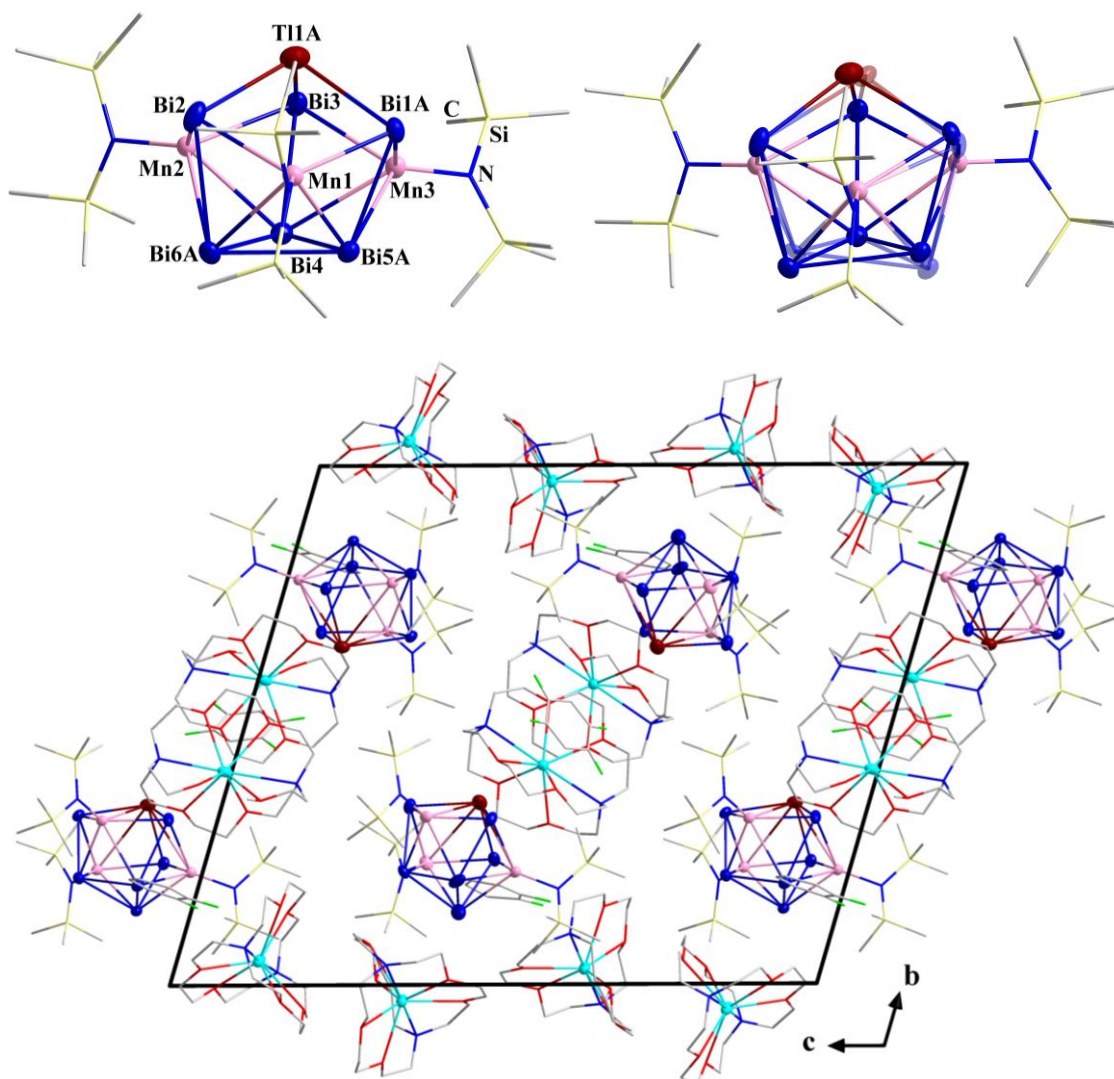


Abbildung 89: Molekulare Struktur des Anions in Verbindung **16** ohne (oben links) und mit (oben rechts) Illustration der Fehlordnung, sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der a -Achse ohne Illustration der Fehlordnung (unten). Die statistische Fehlordnung auf (nahezu) identische Atompositionen wird mit einem Satz A-Split-Positionen (farbig) und einem Satz B-Split-Positionen (halb-transparent) beschrieben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Mn (rosa), K (türkis), N (blau), Si (gelb), O (rot), C (grau), F (grün).

Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei, teilweise statistisch auf zwei unterschiedlichen Sätze von Atompositionen (A und B) mit entsprechender Teilbesetzung (0,3:0,7; 0,4:0,6) fehlgeordnete Anionen. Die Peaks größter Restelektronendichte ($\sim 3,2 \text{ e}/\text{\AA}$) neben den Bismut-Atomen könnten auf eine weitere Fehlordnung hindeuten. Eine weitere Aufspaltung der Atompositionen führte allerdings nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen aufgrund nicht positiver Auslenkungsparameter. Von den sechs $[\text{Mn}(\text{hmds})]^+$ -Einheiten in der asymmetrischen Einheit ist nur eine auf zwei unterschiedliche Sätze von Atompositionen (A und B) mit entsprechender Teilbesetzung (0,4:0,6) fehlgeordnet. Deren Struktur wurde mit Hilfe der RIGU-, SIMU-, SADI-, DFIX- und DANG-Restraints in SHELXL auf die optimale $(\text{hmds})^-$ -Struktur angepasst und die Verfeinerung einiger der anisotropen Auslenkungsparameter wurde zusätzlich mittels ISOR-Befehlen eingeschränkt. Von den vier kristallografisch unabhängigen $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Molekülen in der asymmetrischen Einheit weisen zwei eine statistische Fehlordnung der Kryptand-Moleküle (0,5:0,5; 0,4:0,6) auf. Ihre Struktur konnte ohne Einschränkung verfeinert werden, lediglich die Verfeinerung einiger der anisotropen Auslenkungsparameter wurde zusätzlich mittels ISOR-Befehlen eingeschränkt. Diese Fehlordnungen kann weder durch Berücksichtigung einer größeren Elementarzelle noch einer niedersymmetrischen Raumgruppe umgangen werden. Eine Strukturlösung und Verfeinerung in der nicht-zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe *P1* führte zum gleichen Ergebnis.

Zusätzlich enthält die asymmetrische Einheit noch vier *o*-DFB-Moleküle. Während zwei davon an zwei Kryptand-koordinierte Kalium-Atome koordinieren, liegen zwei weitere frei in der asymmetrischen Einheit vor, wobei sie sich jeweils nur zur Hälfte in der Einheit befinden (Mittelpunkt des sechsgliedrigen Rings ist auf 1g Lage).

Das $[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\mu^3, \eta^4: \eta^4: \eta^4\text{-TlBi}_6)]^-$ -Anion in Verbindung **16** weist den ersten binären Nortricyclan-artigen Käfig mit Thallium- und Bismut-Atomen auf. Da Bismut und Thallium mittels röntgenografischer Methoden nicht unterscheidbar sind, erfolgte die Bestimmung des potentiellen Verhältnisses der Schweratome in den Kristallen auf Basis des *Pseudo*-Element-Konzepts und wurde mittels μ -RFA-Messung bestätigt. Ein reiner Bi_7 -Cluster mit einer Ladung von 3^- und drei $[\text{Mn}(\text{hmds})]^+$ -Fragmenten würde für Verbindung **16** zu einem neutralen Cluster ohne Gegenionen führen. Ein reiner Tl_7 -Käfig besäße eine sehr hohe Gesamtladung von 11^- , welche nur in Festphasen stabilisierbar ist. Die zwei $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Einheiten im Kristall weisen die Gesamtladung des Clusters zudem als 2^- aus. Ein Thallium-Atom kann laut des *Pseudo*-Element-Konzepts das Bindungsverhalten eines Bismut-Atoms durch Aufnahme zweier zusätzlicher Elektronen nachahmen, wodurch ein zu Bi_7^{3-} isoelektronischer und isostruktureller $(\text{TlBi}_6)^{5-}$ -Käfig entsteht. Durch Koordination an die drei $[\text{Mn}(\text{hmds})]^+$ -Einheiten entsteht das Cluster-Anion in Verbindung

16. Das Verhältnis Bismut zu Thallium von 6:1 konnte mittels μ -RFA-Messung bestätigt werden (Tabelle 12, Abbildung 126 im Anhang). Thallium- und Bismut-Atome können durch Standard-Röntgenbeugungsexperimente nicht unterschieden werden. Intuitiv scheint es jedoch plausibel die Spitze des Kafigs mit Thallium zu besetzen.

Tabelle 12: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 16.

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %	Element Verhältnis	
					Exp.	Calc.
16	Bi	L_{α}	68,0	40,1	5,94	6,00
	Tl	L_{α}	11,2	6,74	1,00	1,00
	Mn	K_{α}	13,5	30,3	4,45	3,00

Die Bi–Bi/Tl-Bindungen sind im Vergleich zum isolierten Bi_7^{3-} leicht aufgeweitet.^[72] Die Abstände zwischen dem apikalen Atom und den verbrückenden Atomen (Bindung A) betragen 2,9081(15)–3,0197(17) Å (2,931 Å in Bi_7^{3-}), die zwischen den verbrückenden Atomen und dem basalen Dreiring (Bindungen B) 3,0317(6)–3,2034(11) Å (2,897 Å in Bi_7^{3-}) und die im basalen Dreiring (Bindungen C) 3,0651(12)–3,1907(12) Å (3,071 Å in Bi_7^{3-}). Damit ergeben sich für die Bindung B:A:C die Verhältnisse 1,00:0,96:1,02 (1,00:1,011:1,060 in Bi_7^{3-} , Abbildung 14). Die Aufweitung der Bi–Bi-Abstände B und C, während die Abstände A im Vergleich zum isolierten Bi_7^{3-} quasi unverändert bleiben, ist im Einklang mit der η^4 -artigen Koordination des p-Block-Metall-Gerüsts an die Mangan-Komplexfragmente ohne koordinative Beteiligung des apikalen (Thallium-)Atoms. Die Bi–Bi-Bindungen der koordinierenden Bismut-Atome werden durch die Koordination geschwächt und daher länger. Die Mangan-Atome liegen nicht mittig über den Bi_4 -Flächen, sondern sind in Richtung des apikalen Atoms verschoben, weshalb die Mn– Bi_{basal} -Abstände ($\sim 3,10$ Å) auch im Mittel länger als die Mn– $\text{Bi}_{\text{verbrückend}}$ -Abstände ($\sim 2,90$ Å) sind. Sie sind signifikant länger als zuvor beschriebene kovalente Bi–Mn-Bindungen ($\sim 2,85$ Å).^[423–429] Die Mn–Tl-Abstände sind mit $\sim 3,60$ Å signifikant größer als die von literaturbekannten Mn–Tl-Einfachbindungen,^[426] aber dennoch kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ($R_{\text{vdW}}(\text{Tl}) = 1,96$, $R_{\text{vdW}}(\text{Mn}) = 1,97$),^[455,456] was eine schwache Wechselwirkung zulassen könnte. Wie bereits erwähnt, neigen die leichteren Pentele ($\text{Pn} = \text{P–Sb}$) stark zur Ausbildung von elektronenpräzisen Nortricyclan-ähnlichen Pn_7^{3-} -Käfigen (siehe Kapitel 1.6.2). Diese können problemlos aus binären Feststoffen extrahiert werden.^[104] Die Umsetzungen mit Übergangsmetall-Komplexen können durch Bindungsbrüche zur Umlagerung des Käfigs zu Norbornan-ähnlichen Strukturen führen.^[560–562] Die Umsetzung von Sb_7^{3-} mit dem

$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ -Komplex führt zur Koordination des 12-Elektronen-Fragments $[\text{Ni}(\text{CO})]$. Durch Umlagerung entsteht der mit WADE-MINGOS-Regeln beschreibbare 10-atomige Cluster $[\text{Sb}_7\{\text{Ni}(\text{CO})\}_3]^{3-}$ mit ungewöhnlicher Struktur (Abbildung 90).^[563]

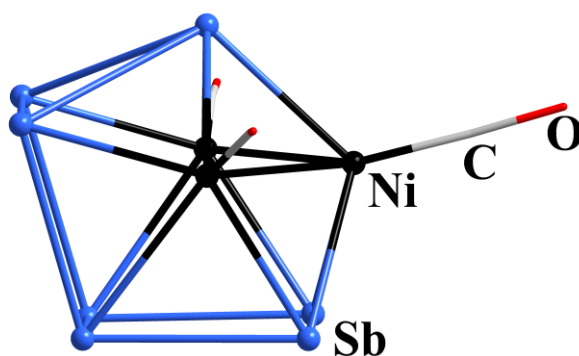


Abbildung 90: Molekulare Struktur des Clusters $[\text{Sb}_7\{\text{Ni}(\text{CO})\}_3]^{3-}$. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbschema: Sb (blau), Ni(schwarz), O (rot) C (grau).^[563]

Obwohl das Bi_7^{3-} -Anion mittlerweile präparativ zugänglich ist, ist die Untersuchung seiner Chemie durch den aufwendigen Darstellungsprozess aus kleineren, Bismut-basierten Polyanionen und einem Übergangsmetall-Komplex als Oxidationsmittel in Pyridin, sowie der geringen Ausbeute erschwert.^[72] Umsetzungen des $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Salzes mit den 12-Elektronen-Komplexen $[\text{CdPh}_2]$ und $[\text{HgPh}_2]$ in en/Crypt-222 zeigten einerseits, dass sich dieses binäre Anion zur Darstellung von Bi_7^{3-} -Clustern eignet und andererseits, dass auch Cluster unter Einbindung von Thallium-Atomen ausgebildet werden können.^[300]

Die Umsetzung des binären Feststoffes der nominalen Zusammensetzung K_5Bi_4 mit $[\text{M}(\text{CO})_2\text{X}]$ ($\text{M/X} = \text{Co/C}_5\text{H}_5$, Rh/acac , $\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$) führte zur Bildung des $[\text{Bi}_7\{\text{M}(\text{CO})\}_3]^{2-}$ -Anions (Abbildung 91, links).^[564] Trotz analoger Zusammensetzung zu $[\text{Sb}_7\{\text{Ni}(\text{CO})\}_3]^{3-}$ ist aufgrund der anderen Elektronenzahl und Atomsorten allerdings die Struktur verschieden. Die monovalenten $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CO})]^+$ -Fragmente wirken dabei als Oxidationsmittel zur Darstellung des Bi_7^{3-} -Clusters aus kleineren, Bismut-basierten Polyanionen, wodurch sie zu $[\text{M}(\text{CO})]_3^+$ formal partiell reduziert werden. Der Cluster-Kern basiert auf einer Nortricyclan-artigen Struktur mit einem apikalen, drei verbrückenden und drei basalen Bismut-Atomen, jedoch ist der gesamte Käfig infolge der Koordination an die Metall-Komplexfragmente aufgeweitet. Die Bindungslängenverhältnisse B:A:C der drei Bi–Bi-Bindungstypen weichen daher deutlich von den für isolierte Pn_7^{3-} -Cluster berichteten (vgl. Kapitel 1.6.2)^[72] und von denen im Anion in Verbindung **16** ab. Diese Abweichung ist abhängig vom Übergangsmetall im koordinierenden Fragment.

Während von den Pn_7^{3-} -Clustern der leichteren Homologe einfache η^1 -, η^2 -, η^4 -Koordination an Übergangsmetallfragmente beschrieben wurde, liegt in $[\text{Bi}_7\{\text{M}(\text{CO})\}_3]^{2-}$ das erste Beispiel einer dreifachen multi-metallischen η^5 -Koordination vor.^[104,564]

Wie $[\text{Bi}_7\{\text{M}(\text{CO})\}_3]^{2-}$ kann auch das Anion in Verbindung **16** als Deltaeder mit zehn Ecken beschrieben werden. Durch die deutlich über der Bi_4 -Ebene liegenden Mangan-Atome erhält der Cluster eine convexe, sphärische Form (Abbildung 91, rechts). Im Unterschied zum $[\text{Bi}_7\{\text{M}(\text{CO})\}_3]^{2-}$ sind dadurch die M–M-Abstände deutlich vergrößert ($\sim 4,7 \text{ \AA}$) und es findet keine Wechselwirkung statt.

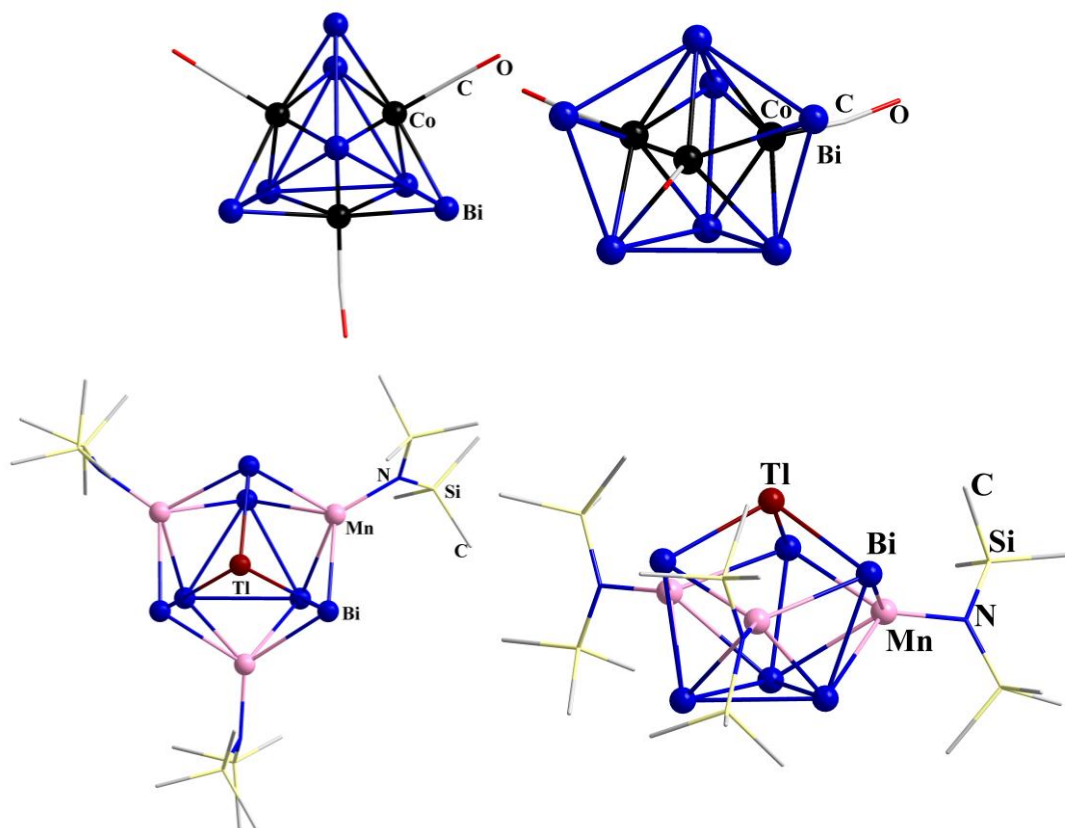


Abbildung 91: Molekulare Strukturen der {Bi₇M₃}-Deltaeder in [Bi₇{Co(CO)}₃]²⁻ (oben) und in [Bi₇{Mn(hmde)}₃]²⁻ (unten) in jeweils zwei Orientierungen. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Co (schwarz), Tl (rotbraun), Mn (rosa), O (rot) N (blau), Si (gelb), C (grau).

Anschließende Untersuchungen der analogen Umsetzung mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ führten bisher zwar zu dunklen Lösungen, allerdings nicht zur Bildung von Kristallen nach Überschichtung der filtrierten Reaktionslösung.

Ein hochaufgelöstes ESI(-)-Massenspektrum dieser filtrierten Reaktionslösung zeigte trotz Anwesenheit von $(\text{hmds})^-$ -Gruppen ausnahmsweise zuordenbare Signale verschiedener $\text{Bi}_n^{\text{q}-}$ -Fragmente und auch ein Signal des bekannten Nebenproduktanions $[\text{Zn}(\text{hmds})_3]^-$. Zusätzlich wurde bei 3431 m/z ein Signal detektiert, dessen Isotopenmuster zu einem Zink-Organyl-basierten, binären Tl/Bi-Cluster passen könnte. Allerdings wurde bisher keine Zusammensetzung gefunden, die der hohen Masse entsprechen würde (Abbildung 92).

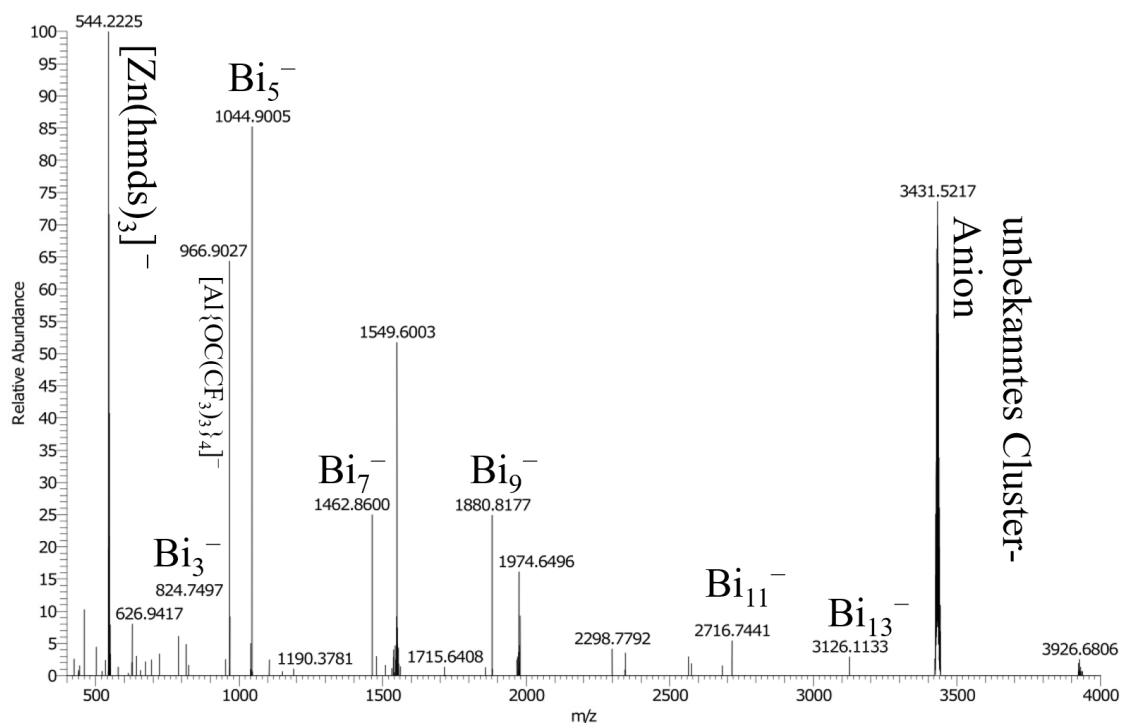


Abbildung 92: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})_2]\text{TlBi}_3 \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ in *o*-DFB nach 2 h. Gekennzeichnet sind alle Signale, die sich einer Spezies zuordnen ließen, einschließlich des Signals einer bislang unbekannten Cluster-Verbindung. Das Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ^[565] befand sich als Verunreinigung durch eine vorherige Messung noch im Massenspektrometer.

3.4.3 Bildung eines heterometallischen Co/Bi-Clusters

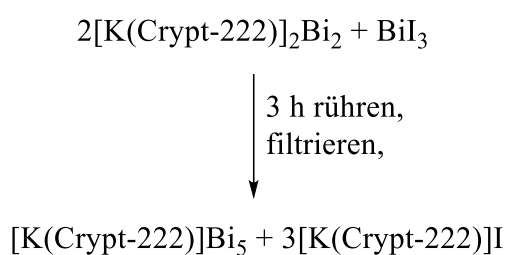
Wie in Kapitel 1.6.2 bereits erwähnt, können zum $(C_5H_5)^-$ -Ion ioselektronische Pn_5^- -Ionen als Liganden durch Koordination von Übergangsmetall-Komplexfragmenten stabilisiert werden, wobei der experimentelle Beweis dafür im Falle des Bi_5^- noch fehlte.

Mittlerweile sind Bi_n^{q-} -Einheiten von $n = 2$,^[141] als isolierte Bi_2^{2-} -Anionen, bis $n = 18$,^[266] im $[Ru(COD)_4Bi_{18}]^{4-}$ -Cluster, bekannt. Doch für Spezies mit $n < 10$ ^[72,80,141,144,188,302,308,388,454] ist das Bi_5^{q-} -Ion das einzige noch fehlende Glied der Reihe. Dabei ist das Fünfring-Motiv ein dominantes Strukturmotiv in der Pentel-Chemie und seine Existenz konnte sowohl in Photoelektronenspektren, nach Erzeugung in einer Pulsed-Arc-Cluster-Ionenquelle (PACIS)^[566] als auch als Fragment größter Häufigkeit in Massenspektren von Polybismutid-Lösungen nachgewiesen werden.^[266] Für die leichteren Elemente der Gruppe ist die Synthese des Pn_5 -Rings gut etabliert: Das Pentazolat-Anion N_5^- kann durch Spaltung der C–N-Bindung von Arylpentazolen unter Verwendung von *meta*-Chlorperoxybenzoesäure (*m*-CPBA) und Übergangsmetall-Komplexen als Abfangreagenzien gewonnen werden,^[567] Pentaphosphacyclopentadienid- und Pentaarsacyclopentadienid-Anionen, P_5^- und As_5^- , werden durch Reduktion von P_4^- bzw. As_4^- -Tetraedern dargestellt,^[402,406] und das Pentastibacyclopentadienid-Analogon Sb_5^- wurde ausgehend von *t*-Bu₄Sb₄ synthetisiert.^[403]

Bemerkenswerterweise konnte das zum Bi_5^- -Ion direkte Analogon der Gruppe 14, das Pb_5^{6-} -Anion, in einem Komplex mit zwei $\{Mo(CO)_3\}^+$ -Einheiten isoliert werden.^[398] Dessen elektronische Situation konnte jedoch nicht vollständig geklärt werden und ließ mehrere unterschiedliche Interpretationen zu. Darüber hinaus wird nicht erwartet, dass das Pb_5^{6-} -Ion aufgrund seiner hohen Ladung und der mit der Toxizität von Blei verbundenen Probleme ein sinnvoller Ersatz für den $(C_5H_5)^-$ -Liganden ist. Im Gegensatz dazu wäre es äußerst wünschenswert, Zugang zum Bi_5^- -Analogon des $(C_5H_5)^-$ -Liganden zu erhalten, angesichts der Ungiftigkeit und der angemessenen Häufigkeit von elementarem Bismut.

Seit den Arbeiten von ZINTL zu den heute gleichnamigen Anionen wurde die Existenz eines fünfatomigen Polybismutid-Anions postuliert. Damals lieferte die potentiometrische Titration einer flüssigen Ammoniak-Lösung von Natrium mit BiI_3 in Anwesenheit von Bi_7^{3-} -Anionen aus Bismut-reichen Na/Bi-Legierungen den Hinweis auf die Existenz eines Bi_5^{3-} -Ions neben weiteren Bismut-basierten Polyanionen.^[39]

Dieses Experiment wurde von B. PEERLESS in leicht abgewandelter Form wiederholt: Als Quelle für anionisches Bismut wurde $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ verwendet und im Verhältnis 2:1 mit BiI_3 in en gelöst (Schema 17).



Schema 17: Postuliertes Reaktionsschema für die Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ mit BiI_3 im Verhältnis 2:1.

Die dunkelgrüne Lösung, die sich über metallischem Rückstand bildete, wurde abfiltriert und mittels ESI(-)-MS-Messung untersucht. Das Spektrum weist wenige Signale auf, was für eine selektive Reaktion spricht (Abbildung 93). Dabei kann das Signal mit höchster Intensität bei 1044,9 m/z der Masse des Bi_5^- -Ions zugeordnet werden. Da Polybismutid(-fragmente)e in ESI(-)-Messungen typischerweise als monoanionische Spezies detektiert werden, kann so nicht bestimmt werden, ob sich das Bi_5^- -Ion oder das Bi_5^{3-} -Ion in Lösung befand. Das stöchiometrische Verhältnis der Reaktanden und die sehr selektive Produktbildung legt allerdings nahe, dass es sich tatsächlich initial bereits um Bi_5^- handelte.

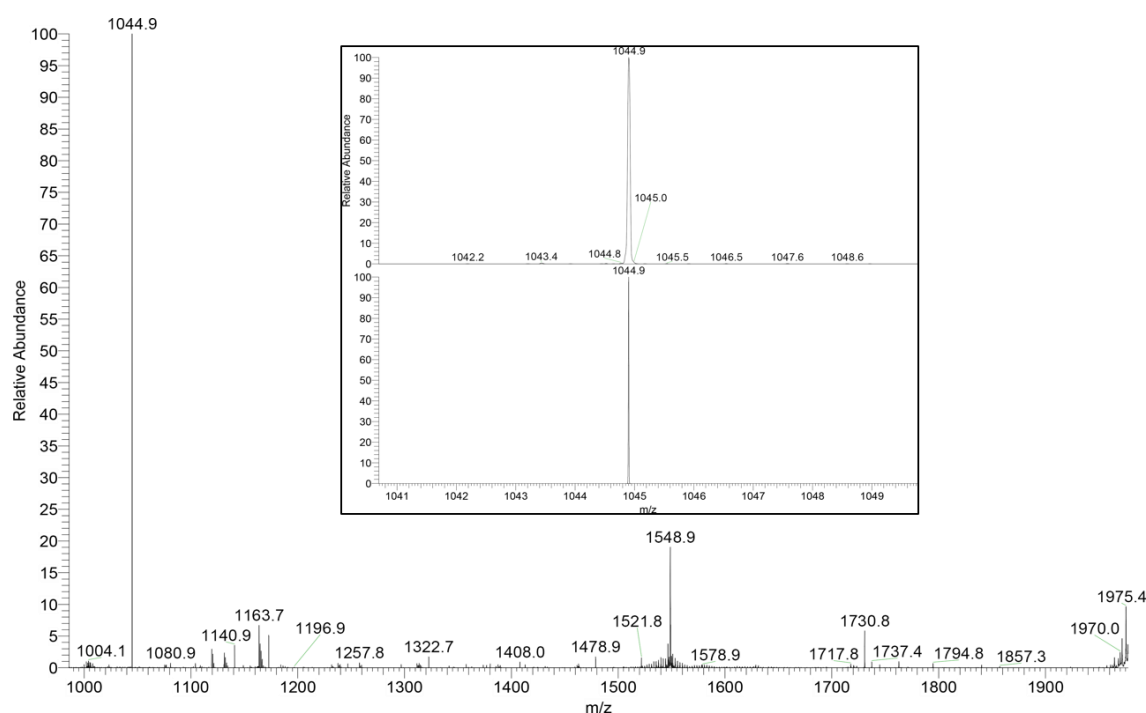


Abbildung 93: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ mit BI_3 im Verhältnis 2:1 nach 3 h in en. Gekennzeichnet ist das intensivste Signal bei 1044,9 m/z, welches der molekularen Masse des Bi_5^- -Ions entspricht. Der Einschub zeigt die Hochauflösung des gemessenen (oben) und simulierten (unten) Signals.

Massenspektrometrische Untersuchungen dieser Art allein geben keinen Aufschluss über die Struktur des vorliegenden Anions. Daher wurde von F. WEIGEND mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen^[431] untersucht, ob die Pn_5^{9-} -Anionen ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) eher in einer Ring- oder Käfig-förmigen Konformation vorliegen. Verwendet wurde dafür das PBE-Funktional^[568] mit dem dhf-TZVP-Basissatz^[466] zusammen mit entsprechendem effektiven Kernpotential^[467] für Bismut (Details siehe 6.7.5). Eine uneingeschränkte Suche nach der globalen Minimumstruktur des Bi_5^- -Ions mittels generischem Algorithmusverfahren,^[569] ergab eine fünfgliedrige Ringstruktur als Minimum der Energieoberfläche. Eine überkappte schmetterlingsförmige Struktur wurde als zweitstabilstes Isomer identifiziert, dessen Energie um 30 kJ/mol höher liegt (Abbildung 94).

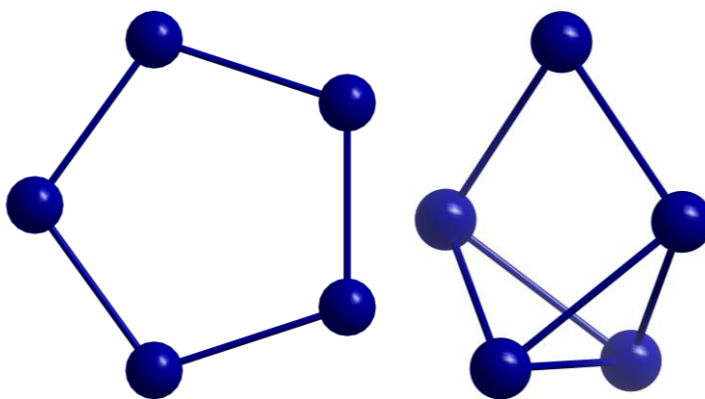


Abbildung 94: Molekülstrukturen der beiden energetisch günstigsten Modifikationen von Bi_5^- , ein planarer fünfgliedriger Ring (D_{5h} , links) und ein einfach-überkapptes Schmetterlings-artiges Isomer (C_{2v} , +30 kJ/mol, rechts) gemäß DFT-Rechnungen.

Standard-DFT- sowie HARTREE-FOCK und MP2-Rechnungen reproduzierten diesen Wert typischerweise innerhalb von ± 10 kJ/mol, siehe Tabelle 40 im Anhang. Wird die Spin-Bahn-Kopplung^[570] mit einbezogen, erhöht sich die Präferenz für den Ring auf 66 kJ/mol, wobei der signifikante Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Energieoberfläche für Bismutid-Käfige typisch ist.^[571] In der Ring-förmigen Struktur weisen die Bismut-Atome Abstände von 2,88 Å auf (2,92 Å unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung). Es wurde außerdem festgestellt, dass die energetische Präferenz für den Ring bei den leichteren Homologen stärker ausgeprägt ist; für Antimon, Arsen und Phosphor beträgt sie 46 kJ/mol, 110 kJ/mol und 141 kJ/mol (ohne Spin-Bahn-Kopplung). Die energiereichsten, besetzten MOs des Bi_5^- -Ions werden von den 6p-Orbitalen gebildet. Sie sind analog zu denen des $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Ions, jedoch mit unterschiedlichen Energiedifferenzen und auch einer anderen Abfolge der Energien für die 2D-superatomaren MOs

vom s-, p-, d- und f-Typ (Abbildung 95 oben). Durch ein PIPEK-MEZEY-MO-Lokalisierungsverfahren^[572] lassen sich aus den kanonischen MOs fünf Bi–Bi-zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen (Einfachbindungen) und drei π -artige Bindungen sowie fünf freie Elektronenpaare (C–H-analog) erzeugen (Abbildung 95, Mitte). Das Vorhandensein eines delokalisierten π -Systems (sechs π -Elektronen an fünf Atomen) impliziert das Auftreten eines magnetisch-induzierten Ringstroms, der mittels GIMIC berechnet wurden.^[526] Dabei sind die Werte für Bi_5^- (14,4 nA/T) und $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ (13,8 nA/T) sehr ähnlich, wodurch sich die Aromatizität für beide Systeme widerspiegelt (Abbildung 95, unten). Auch die für die leichteren Homologen Sb_5^- (17,6 nA/T), As_5^- (18,6 nA/T), P_5^- (19,6 nA/T) bestimmten Werte liegen in diesem Bereich. Die Bevorzugung der Ringstruktur des Pn_5^- -Anions gegenüber dem überkappten Schmetterlings-artige Isomer kann somit zumindest teilweise auf die Stabilisierung durch 6π -Hückel-Aromatizität zurückgeführt werden. Die 6s-Orbitale des Bi_5^- -Ions sind viel energieärmer und für die Bindung nicht relevant.

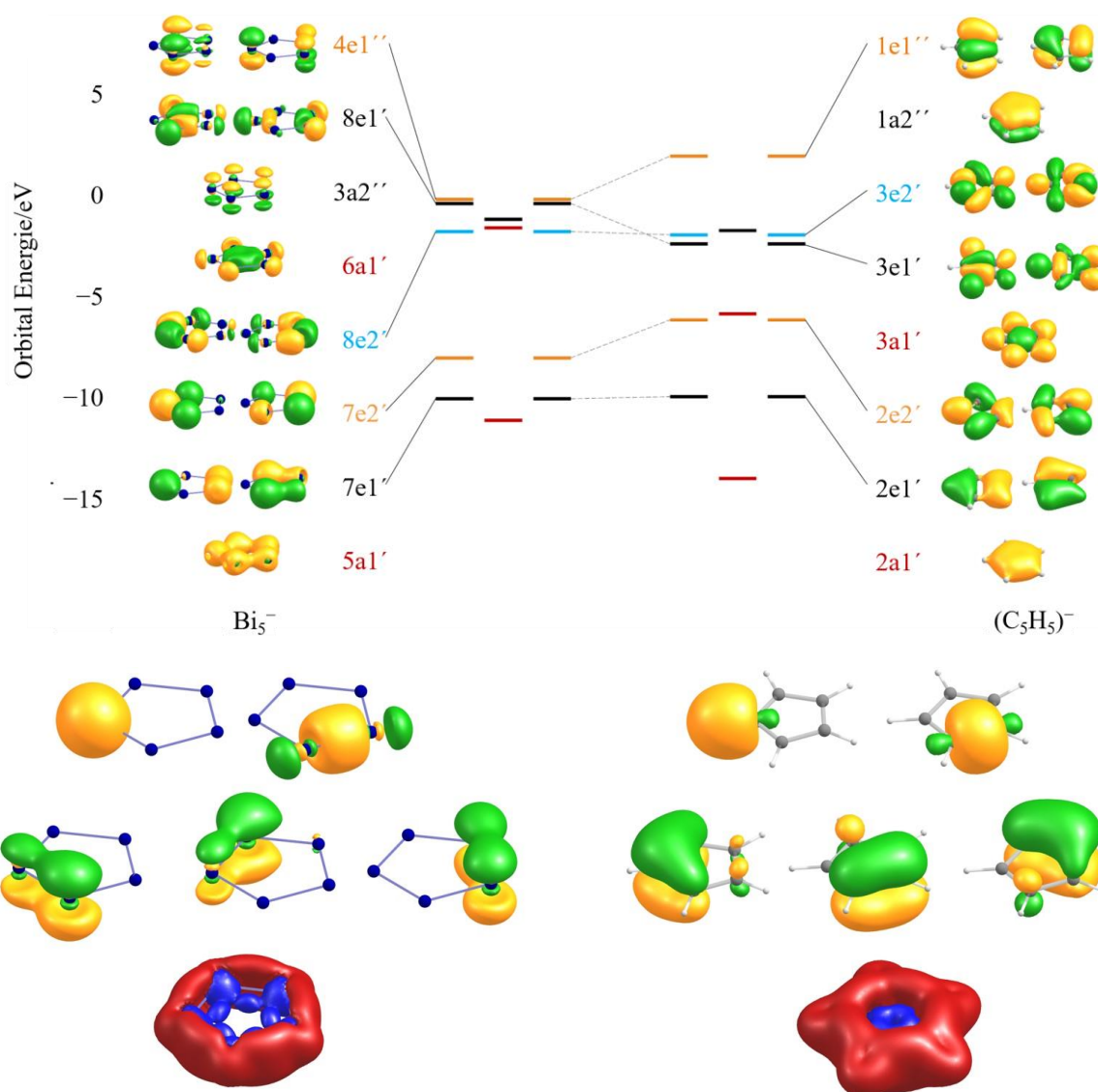
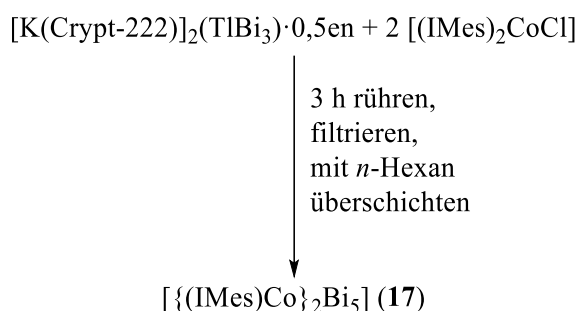


Abbildung 95: Elektronische Struktur des Bi_5^- -Ions einschließlich π -aromatischer Merkmale gemäß quantenchemischer Studien im Vergleich zum $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Ion. Energien und Amplituden der Valenz-MOs von Bi_5^- (oben links) und $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ (oben rechts). Verschiedene (2D-)superatomare MO-Typen, werden durch unterschiedliche Farben der MO-Energielevel und MULLIKEN-Symbole gekennzeichnet: s-Typ (rot), p-Typ (schwarz), d-Typ (orange), f-Typ (blau). Konturen sind bei $\pm 0,04$ a.u. gezeichnet.

Amplituden lokalisierter MOs von Bi_5^- (Mitte links) und $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ (Mitte rechts). Konturen sind bei $\pm 0,05$ a.u. gezeichnet. In der oberen Reihe ist jeweils nur ein Vertreter der fünf entsprechenden LMOs dargestellt. Konturdiagramm des Absolutwerts der magnetisch induzierten Stromdichte, gezeichnet bei $0,025$ a.u.. Konturen für paratrophe Ströme verlaufend im Uhrzeigersinn sind in Blau dargestellt, jene für diatrophe Ströme verlaufend gegen den Uhrzeigersinn in Rot (unten).

Sowohl Versuche, ein Salz des Bi_5^- -Ions aus diesen Lösungen auszukristallisieren, als auch Abfangexperimente mit Übergangsmetall-Komplexen waren bisher nicht erfolgreich, da geeignete Bedingungen für diese Schritte offenbar noch nicht optimiert werden konnten. Basierend auf dem Wissen, dass das schwerste Analogon des $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Ions tatsächlich hergestellt werden kann und in Lösung vorliegt, wurden nach alternativen experimentellen Ansätzen zur Bildung des Bi_5^{4-} -Ions durch Variation der Quelle für die Bismut-Atome und des Lösungsmittels für *in-situ* Reaktionen mit Übergangsmetall-Komplexen gesucht. Hier kann das aus den vorangegangenen Beobachtungen gewonnene Wissen zu binären Zintl-Anionen als Ausgangsstoff für die Erzeugung von Polybismutid-Einheiten, insbesondere Bi_5^- , zur Geltung. Das Bi_5^- -Anion konnte schließlich nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ in *o*-DFB in dem inversen Sandwich-Komplex $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-Bi}_5)]$ (**17**) eingefangen werden (Schema 18).



Schema 18: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung 17.

Diese Umsetzung führte sofort zur Bildung einer dunkelbraunen Lösung mit einer kleinen Menge schwarzem Niederschlags, der durch Filtration abgetrennt wurde und eine klare Reaktionslösung (Abbildung 96) hinterließ. Der Versuch, die Umsetzung mit IDipp-Liganden zu wiederholen, scheiterte an der Darstellung des $[(\text{IDipp})_2\text{CoCl}]$ -Komplexes, da der Ligand vermutlich aus sterischen Gründen keine Reaktion mit CoCl eingeht. Umsetzungen mit dem zweiwertigen $[(\text{IMes})\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ führten zwar zur Bildung dunkelbrauner Lösungen, diese zersetzten sich allerdings innerhalb eines Tages, sichtbar durch das Entfärben der Lösung bei gleichzeitiger Ausbildung eines schwarzen Niederschlags.

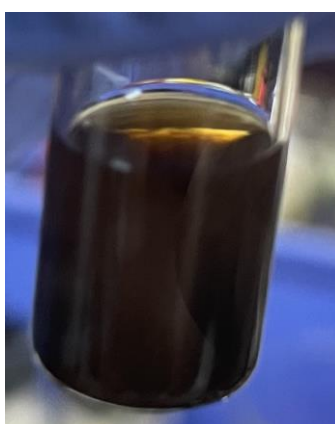


Abbildung 96: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ in *o*-DFB nach 3 h.

Im *in-situ*-ESI(-)-Massenspektrum der filtrierten Reaktionslösung der Umsetzung unter Einsatz von [(IMes)₂CoCl] nach fünf Minuten Reaktionszeit wurde lediglich ein relevantes Signal bei 1044,9 m/z für das isolierte Bi₅⁻-Ion detektiert (Abbildung 97). Dies verdeutlicht die schnelle und selektive Bildung des Bi₅⁻-Ions in diesem System.

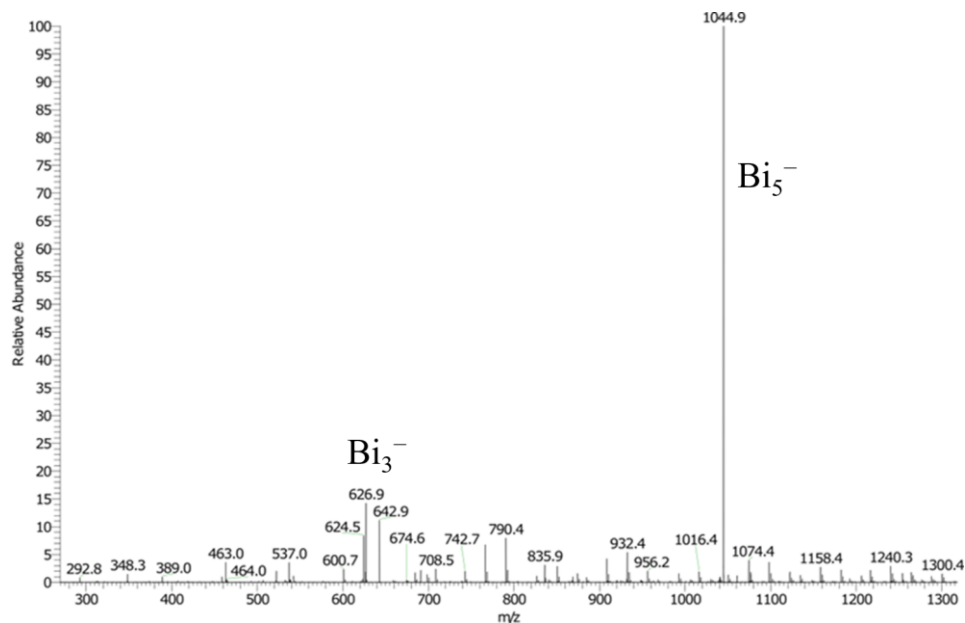


Abbildung 97: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von [K(Crypt-222)]₂(TlBi₃)·0,5en mit [(IMes)₂CoCl] in *o*-DFB nach 5 Minuten mit Kennzeichnung der identifizierten Signale.

Eine anschließende ESI(-)-MS-Messung dieser Reaktionslösung nach zwei Stunden Reaktionszeit zeigte wieder ein Signal bei 1044,9 m/z für das isolierte Bi_5^- -Ion, sowie ein neues bei 1771,1 m/z für eine Verbindung, die der chemischen Formel des $\{[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5\}^-$ -Ions zugeordnet werden kann (Abbildung 98). Offenbar bildet sich der Cluster bereits während der Umsetzung in Lösung und bleibt unter den Bedingungen im Massenspektrometer stabil.

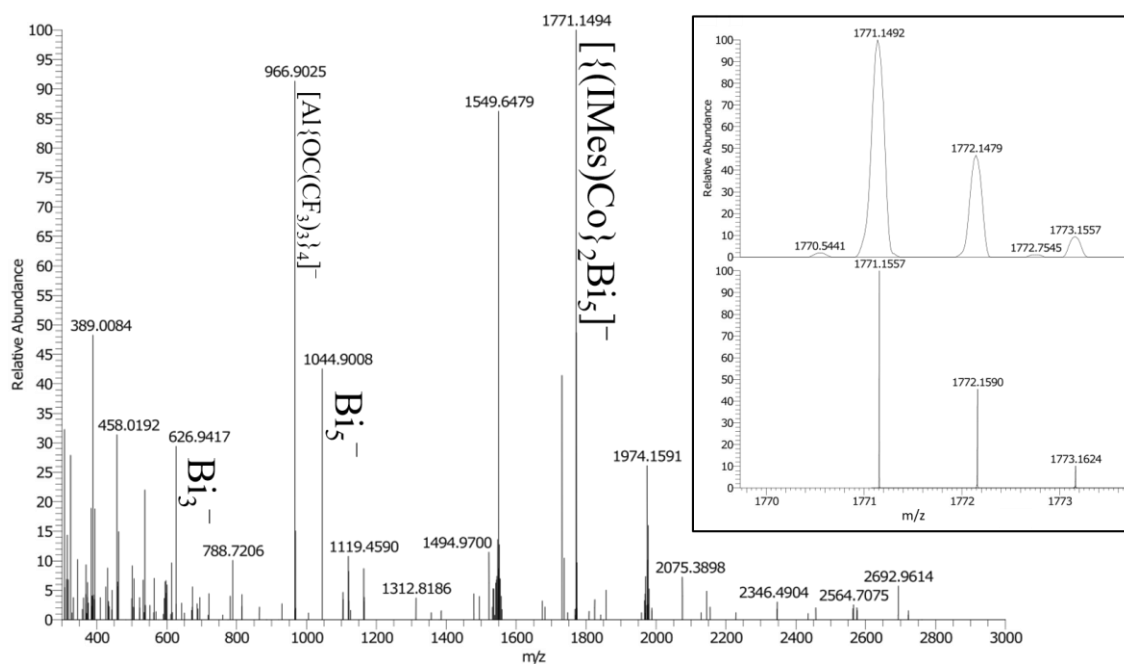


Abbildung 98: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{n}$ mit $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ in o-DFB nach 2 h mit Kennzeichnung der identifizierten Signale. Der Einschub zeigt die Hochauflösung des gemessenen (oben) und simulierten (unten) Signals des $\{[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5\}^-$ -Ions. Das Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ^[565] befand sich als Verunreinigung durch eine vorherige Messung noch im Massenspektrometer.

Die Hochauflösungen von Signalen geringerer Intensität zeigen auch weitere $(\text{Bi}_n\text{Co}_m)^-$ -Fragmente, die möglicherweise aber erst durch Fragmentierung im Spektrometer entstehen (Abbildung 99).

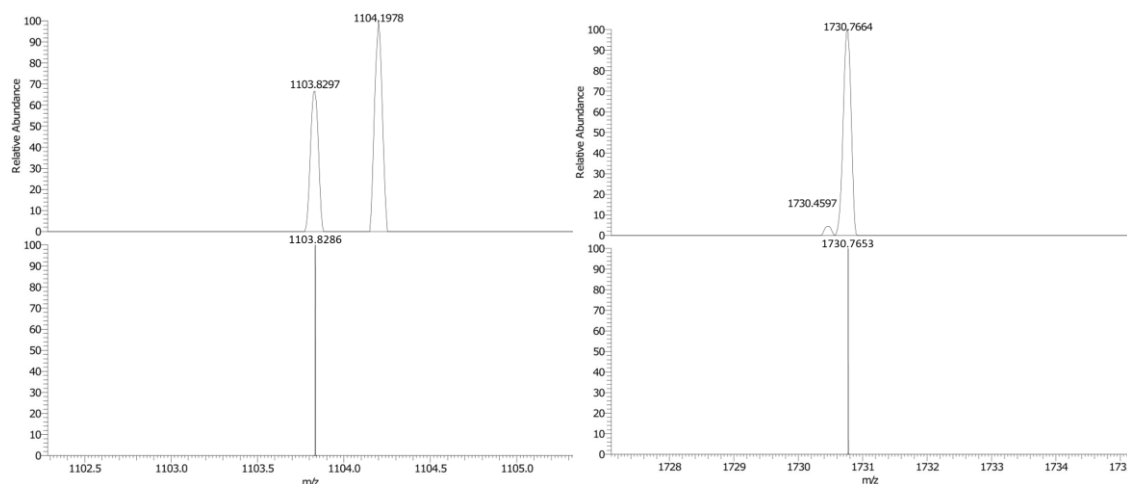


Abbildung 99: Hochauflöste Ausschnitte des Massenspektrums im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TiBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $(\text{IMes})_2\text{CoCl}$ in *o*-DFB nach 2 h. Diese zeigen die Existenz der $(\text{Bi}_n\text{Co}_m)^-$ -Fragmente $(\text{Bi}_5\text{Co})^-$ (links) und $(\text{Bi}_8\text{Co})^-$ (rechts; oben gemessen, unten simuliert).

Die Verbindungen in der filtrierten Reaktionslösung wurden darüber hinaus ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Dafür wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 0,5 mL THF- d_8 aufgenommen, und diese Suspension in ein NMR-Rohr filtriert. Im Folgenden werden die beobachteten Signale (schwarz) mit denen des reinen $(\text{IMes})_2\text{CoCl}$ -Komplexes (rot) verglichen (Abbildung 100). Es werden zwei unterschiedlichen Signalsätzen für Crypt-222 detektiert, die von Kalium-koordinierenden einerseits und freiem Kryptand-Molekülen andererseits herrühren. Dabei können die Signale bei $\delta = 2,57, 3,52$ und $3,60$ ppm dem freien Kryptanden (siehe Abbildung 144) und die Signale bei $\delta = 2,40, 3,42$ und $3,58$ ppm (liegt unter dem Signal des freien Kryptanden) dem Kalium-koordinierenden zugeordnet werden (siehe Abbildung 83). Die unerwartete Hochfeldverschiebung konnte bisher nicht erklärt werden.

Zusätzlich werden Signale für freies IMes gefunden (Abbildung 100, linke Vergrößerung). Dies ist nicht verwunderlich, da bei der postulierten Reaktion nach Schema 18 ein IMes-Ligand pro Cobalt-Komplex abgespalten wird. Einzig das Signal der *backbone*-Protonen bei $\sim 6,5$ ppm (lila) liegt unter dem von *o*-DFB und ist daher im Spektrum nicht identifizierbar. Die Intensitäten der Signale der Cluster-gebundenen Liganden, sowie die der Liganden im reinen Cobalt-Komplex, sind aufgrund des Paramagnetismus gering und, im Vergleich zum freien Liganden, deutlich in

Richtung Hochfeld verschoben. Dennoch werden passende Signale detektiert (Abbildung 100, rechte Vergrößerung). Ob diese nun zu Cluster-gebundenem Liganden oder zu dem Edukt gehören, konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Aufgrund der Signale im ESI(-)Massenspektrum, die zeigen, dass sich der Cluster bereits in Lösung bildet, und der eindeutig detektierten Menge an freiem NHC in der Lösung, wird davon ausgegangen, dass es sich um Cluster-gebundene Ligandensignale handelt. Deren chemische Verschiebungen werden vermutlich vom $\{Bi_5\}$ -Ring nicht wesentlich beeinflusst und daher im selben Bereich erwartet.

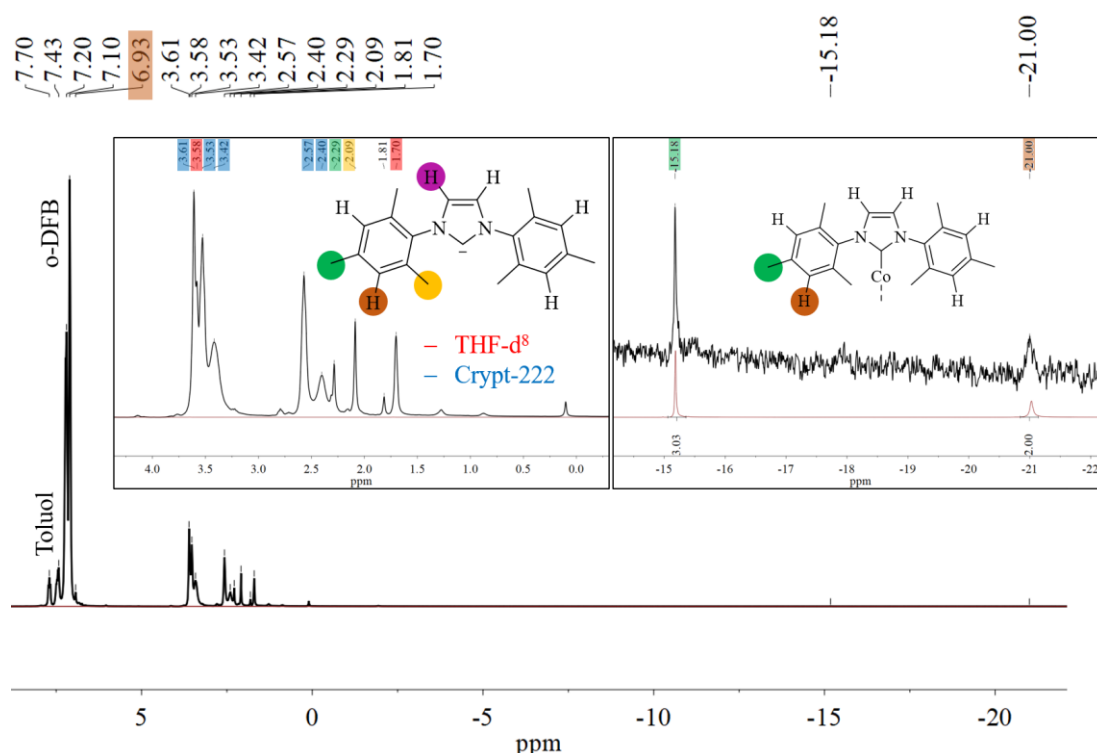


Abbildung 100: 1H -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte (schwarz) im Vergleich zu reinem $[(IMes)_2CoCl]$ -Komplex (rot) in THF- d_8 (rote Markierung) mit Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Protonen. Die Hochauflösungen zeigen die Bereiche, in denen Signale des freien IMes- (links) und des an Cobalt-Atome gebundenen IMes-Moleküls (rechts) detektiert werden.

Eine Übersichtung der filtrierten Reaktionslösung mit *n*-Hexan ergab nach einem Monat eine kleine Menge dunkelbrauner, plättchenförmiger Kristalle des neutralen Komplexes $[(\text{IMes})\text{Co}]_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-Bi}_5)$ (**17**) in ausgezeichneter Kristallqualität (Abbildung 101).

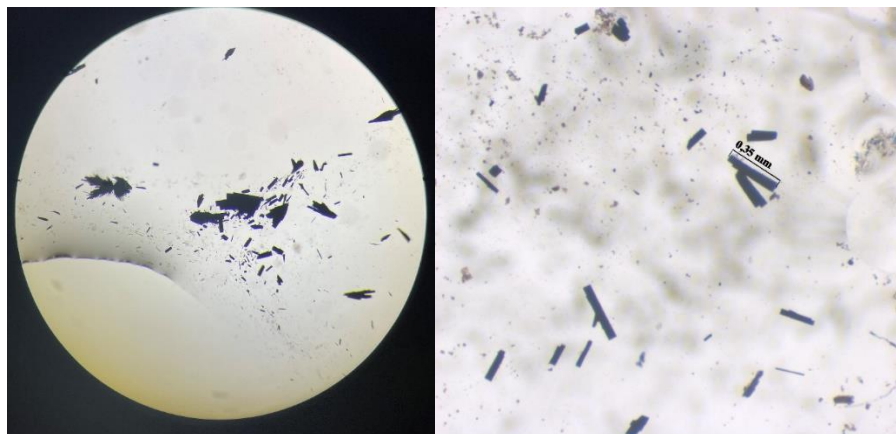


Abbildung 101: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit *n*-Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ in *o*-DFB erhaltenen Kristalle von Verbindung **17** (links) und Aufnahme eines röntgenografisch untersuchten Kristalls (rechts). Der Maßstabsbalken zeigt die typische Größe eines Einkristalls.

Verbindung **17** kristallisiert in der zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* mit $a = 17,1783(12) \text{ \AA}$, $b = 15,058(3) \text{ \AA}$, $c = 17,048(4) \text{ \AA}$, $V = 4409,7(14) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die molekulare Struktur von Verbindung **17** sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 102 dargestellt.

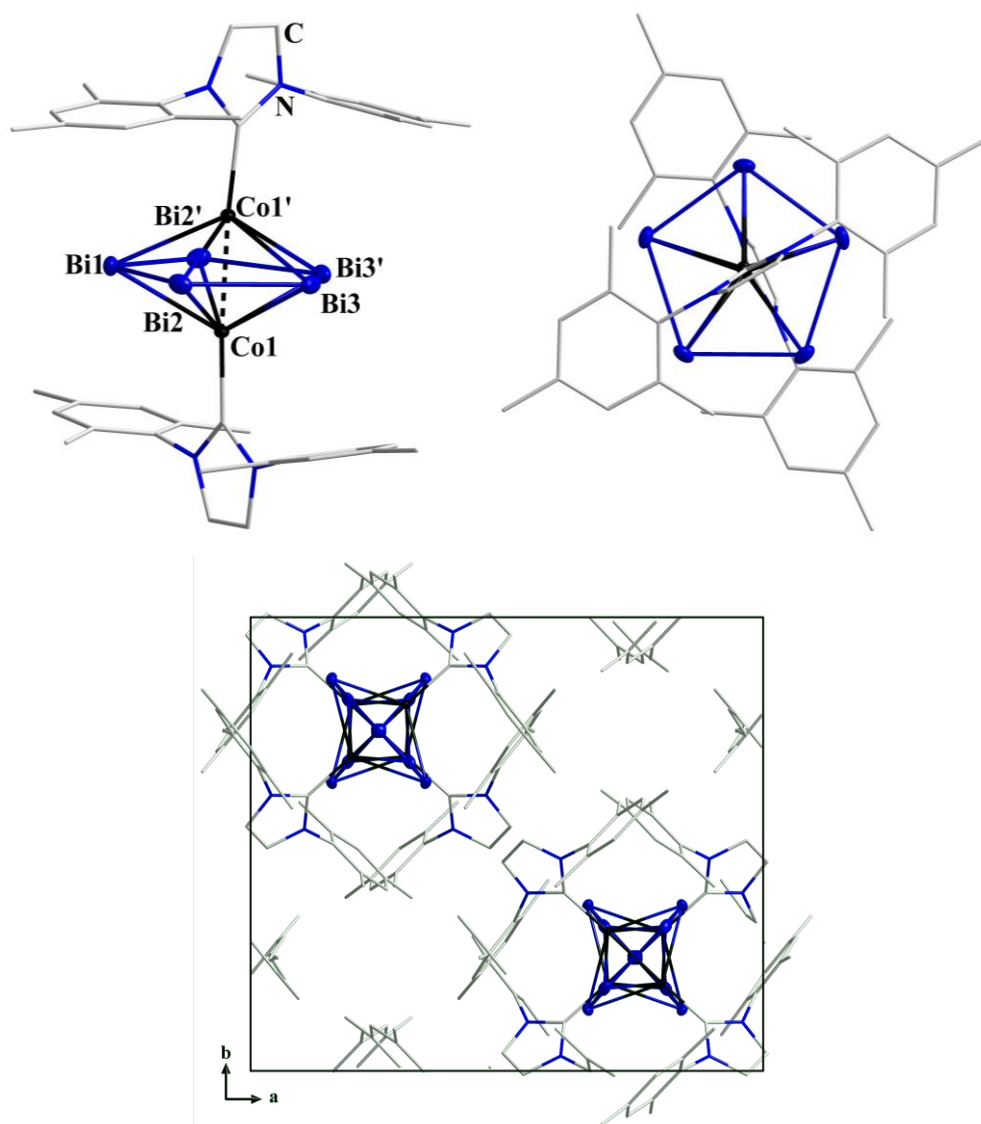


Abbildung 102: Molekulare Struktur der Verbindung **17** in zwei Orientierungen (oben), sowie die erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Co (schwarz), N (blau), C (grau).

Die asymmetrische Einheit enthält ausschließlich ein halbes Cluster-Molekül. Das vollständige Molekül wird durch eine C_2 -Achse symmetriegeneriert, die durch Bi1 (4d-Lage) und das Zentrum der Bi3–Bi3'-Bindung (4d-Lage) verläuft. Zur Verfeinerung der Struktur waren keine Restraints oder Constraints nötig.

Das Molekül weist eine inverse Sandwich-Struktur auf, basierend auf einem nahezu planaren $\mu, \eta^5: \eta^5$ -Bi₅-Ring zwischen zwei Cobalt-Atomen ober- und unterhalb der Ringmitte, die ihrerseits von je einem IMes-Liganden koordiniert werden (Abbildung 102, oben). Dabei zeigt der Co–Bi₅–Co-Winkel mit 179,27° eine nur geringe Abweichung von der Überkappung der Ringmitten. Die Cobalt-Atome weisen zueinander einen Abstand von 2,5157(8) Å auf, welcher auf eine schwache Wechselwirkung hindeuten könnte.

Dies konnte durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden (siehe unten). Die Bi–Bi-Bindungslängen sind bemerkenswert ähnlich (2,9035(3)–2,9097(3) Å) und liegen zwischen denen einer Bi=Bi-Doppelbindung und einer Bi–Bi-Einfachbindung (vgl. 2,8377(7) Å in Bi₂²⁻ und 2,990(2) Å in Ph₄Bi₂).^[141,143] Diese Angleichung der Bindungslängen ist im Einklang mit der Betrachtung des Rings als delokalisierte, aromatische Struktur, ähnlich der des isoelektronischen (C₅H₅)⁻-Ions und der leichteren Pn₅⁻-Homologen. Die beiden IMes-Liganden sind in einer gestaffelten Konformation zueinander angeordnet, höchstwahrscheinlich um eine optimale Packung der Moleküle im Kristallgitter zu ermöglichen. Mit einem C_{Carben}–Co–Co'-Winkel von 175,97(1)° zeigen die Carben-Liganden eine fast in Richtung der Co···Co'-Achse verlaufende Koordination.

Anders als bei den meisten heterometallischen Verbindungen, die durch Reaktionen von ZINTL-Anionen erhalten werden, gab die Verfeinerung der Kristallstruktur nur Hinweise auf dieses Molekül, das daher als neutral anzusehen ist. Die Kanäle, die entlang der kristallographischen *c*-Achse bei (1/4, 1/4, *z*) und (3/4, 3/4, *z*) durch den Kristall verlaufen, enthalten keinerlei Elektronendichte, außer die der Bindungen zu den Wasserstoff-Atomen an den IMes-Liganden (Abbildung 102, unten). Nackte, isolierte H⁺-Ionen könnten in diesen Kanälen, die durch eher unpolare organische Gruppen aufgespannt und begrenzt werden, mit größer Wahrscheinlichkeit nicht stabilisiert werden.

Zusätzlich zeigten μ -RFA-Messungen (Tabelle 13, Abbildung 127 im Anhang), dass keine weiteren Elemente (in diesem Messaufbau schwerer als Natrium) im Kristall vorliegen, die ein Kation bilden oder als Kation wirken könnten, wie z.B. das $[\text{K}(\text{Crypt-222})]^+$ -Molekül. Die Güte des Datensatzes schließt auch etwaige positiv geladene Lösungsmittel-Moleküle oder entsprechende Derivate, aus. Daher ist davon auszugehen, dass Verbindung **17** neben dem komplexen, neutralen Cluster-Molekül $[(\text{IMes})\text{Co}]_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-Bi}_5)$ keine weiteren Komponenten enthält.

Tabelle 13: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusetzungen in Verbindung 17.

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %	Element-verhältnis	
					Exp.	Calc.
17	Bi	L_α	89,9	71,6	5,04	5,00
	Co	K_α	10,1	28,4	2,00	2,00

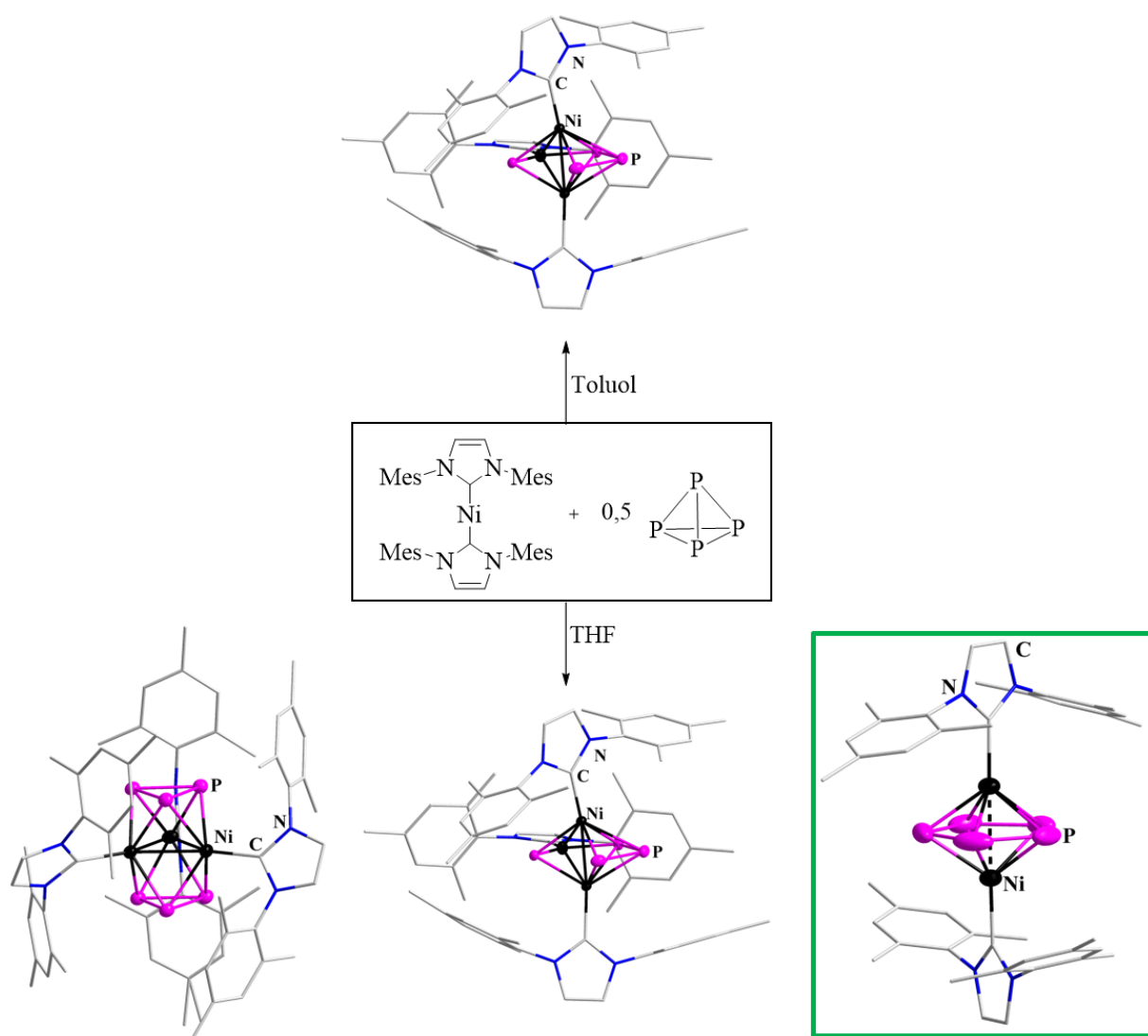
Die neutrale Natur des Clusters **17** ist für Verbindungen, die aus rein anorganischen ZINTL-Anionen und Metall-Komplexen bestehen, äußerst ungewöhnlich^[86,104,106,111,113,212,387,573] und führt zu einer interessanten elektronischen Situation. Auf der Grundlage des *Pseudo*-Element-Konzepts sollte der $\{\text{Bi}_5\}$ -Ring eine einfach negative Ladung aufweisen, woraus sich unter Berücksichtigung der neutralen NHC-Liganden und durch das eindeutige Fehlen eines Gegenions die Oxidationsstufen 0 und +1 für die beiden Cobalt-Atome ergeben. Der resultierende Komplex ist demnach gemischtvalent und offenschalig.

Auch die bisher bekannten homo-, beziehungsweise heteroleptischen inversen Sandwich-Komplexe mit $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Analoge als Liganden (P_5^- , As_5^- , Sb_5^- oder $(\text{P}_4\text{Tt})^{2-}$ mit $\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) wurden, außer zwei kationischen heteroleptischen Spezies in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})][\text{PF}_6]$ ^[404] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-As}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)][\text{PF}_6]$,^[402] stetes als neutrale Komplexe beschrieben: $[\{(\text{C}_5\text{R}_4\text{R}')\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5)]$ ($\text{R/R}' = \text{H/H}, \text{H/Me}, \text{Me/Me}$),^[405] $[\{(\text{IMes})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5)]$,^[408,409] $[\{\text{IDippNi}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5)]$,^[408,409] $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-As}_5)]$,^[410] $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-As}_5)]$ ($\text{R} = \text{Me/Me}, \text{Me/Et}$),^[407] $[\{(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-E}_5)\text{M}'(\text{CO})_3\}]$ ($\text{M/E/M}' = \text{Fe/P/Mo}, \text{Fe/As/Cr}, \text{Fe/As/Mo}$),^[411] $[\{(\eta^5\text{-1,2,4-}t\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-Sb}_5)]$,^[403] $[\{(\eta^5\text{-1,2,4-}t\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}\}(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-Sb}_5)\{(\eta^5\text{-1,4-}t\text{-Bu}_2\text{-2-MeC}_5\text{H}_2)\text{Mo}\}]$,^[403] und $[\{(\eta^4\text{-}t\text{-Bu}_2\text{C}_2\text{P}_2)\text{Co}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_4\text{Tt})]$.^[412]

Die Struktur der ersten As_5 -basierten Spezies wurde 1982 zunächst als As_5^{4-} -Ion mit zwei koordinierenden $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}^{\text{III}}]^{2+}$ -Einheiten beschrieben, was sich später als falsch herausstellte

und ebenfalls nicht mit den quantenchemischen Rechnungen in dieser Arbeit übereinstimmt. Einige der anderen Verbindungen ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}]_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5)$, $[\{\text{IPrNi}\}_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5)]$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}]_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-As}_5)$, $[(\eta^5\text{-1,2,4-}t\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}]_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-Sb}_5)$, und $[(\eta^5\text{-1,2,4-}t\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}](\mu, \eta^5: \eta^5\text{-Sb}_5)\{(\eta^5\text{-1,4-}t\text{-Bu}_2\text{-2-MeC}_5\text{H}_2)\text{Mo}\})$ wurden explizit als paramagnetisch diskutiert. Alle nach 1982 veröffentlichten Pn_5^- -Liganden in Komplexen wurden (richtigerweise) als Analoga des $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Liganden betrachtet.

Ein Beispiel wird hier näher betrachtet, da diese Umsetzung Inspiration für die Ergebnisse in Kapitel 3.4.4 ist. 2020 wurden verschiedene Verbindungen als Produkte der Umsetzung von P_4 mit $[(\text{IMes})_2\text{Ni}^0]$ in THF und Toluol veröffentlicht, unter anderem $[(\text{IMes})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5)$ (Schema 19, grüner Kasten).^[408,409] Dieser erinnert mit seiner zweikernigen, inversen Sandwich-Struktur mit einem verbrückenden, zyklischen $\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5^-$ -Liganden stark an Verbindung **17**. Auch in dieser Struktur liegt ein planarer fünfgliedriger Pentelid-Ring vor, dessen Bindungslängen bemerkenswert ähnlich sind, und der zwei Übergangsmetall-IMes-Fragmente $\mu, \eta^5: \eta^5$ -artig verbrückt. Die beiden IMes-Liganden sind auch hier im Kristall in einer gestaffelten Konformation zueinander angeordnet und liegen mit einem $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-Ni-Ni'}$ -Winkel von $179,19^\circ$ quasi in einer Linie mit der $\text{Ni}\cdots\text{Ni'}$ -Achse. Für die Ladungsneutralität wird den Nickel-Atomen ebenfalls eine gemischte Valenz von formal Ni^0/Ni^I zugeordnet. Die Berechnung der magnetischen Eigenschaften ergab eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden Nickel-Atomen und zwischen jedem der Nickel-Atome und dem $\{\text{P}_5\}$ -Ring. Dies konnte durch EPR-Spektroskopie bestätigt werden: Unter der Annahme von fünf äquivalenten Phosphor-Atomen, konnte das erhaltene Spektrum der Verbindung als paramagnetisches $S = 1/2$ -System mit Hyperfeinkopplung der Nickel-Atome mit allen fünf Phosphor-Atomen simuliert werden. Damit geht auch die Bestätigung der Nickel-Atome als „formal“ Ni^0 ($3d^8 4s^2$) ohne ungepaarte Elektronen und Ni^I ($3d^7 4s^2$) mit einem ungepaarten Elektron einher.



Schema 19: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Umsetzung von $[(\text{IMes})_2\text{Ni}]$ mit P_4 in Toluol (oben) und THF (unten) mit Markierung des diskutierten $[(\text{IMes})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-P}_5)$.^[408,409]

Diese Analogie ist ein starker Hinweis darauf, dass die Situation in Verbindung **17**, die als erste in der Reihe der $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Analoge auf Bismut basiert, ebenfalls als gemischtvalent zu verstehen ist. Zur Bestätigung dieser Schlussfolgerung wurden die elektronischen Eigenschaften und die Bindung innerhalb von Verbindung **17** durch magnetische Messungen und quantenchemische Berechnungen untersucht.

μ -SQUID-Messungen (Details siehe Kapitel 5.1.4) am Einkristall wurden von S. PAUL aus der Arbeitsgruppe WERNSDORFER bei sub-Kelvin-Temperaturen durchgeführt, um die paramagnetische Natur von Verbindung **17** zu bestätigen (Details siehe Kapitel 6.6.1). Die von der Temperatur- und der Feldänderungs-Rate abhängigen $M(H)$ -Kurven oben links und rechts in Abbildung 103 zeigen deutliche Sättigungsfelder und ein ausreichend großes μ -SQUID-Signal, um den Spin der magnetischen Ionen anzuzeigen. Die von der Änderungs-Rate abhängigen $M(H)$ -Kurven, gemessen bei 30 mK, weisen bei höheren Änderungs-Raten eine Hysterese auf (siehe Abbildung 103 oben rechts), welche auf eine leichte intra- oder intermolekulare Wechselwirkung hindeutet. Diese wird höchstwahrscheinlich von der intramolekularen Co–Co-Wechselwirkung über den Atomabstand (2,5157(8) Å, siehe auch unten) dominiert. Die Form der $M(H)$ -Kurve, die von einem scharfen Übergang um das Null-Feld dominiert wird, weist auf eine ferromagnetische Natur der Wechselwirkung hin, da eine antiferromagnetische Wechselwirkung normalerweise eine flache $M(H)$ -Kurve um das Null-Feld zwischen zwei scharfen Übergängen aufweist.^[574] Eine signifikante Abhängigkeit der Änderungs-Rate von $M(H)$ weist auf eine geringe Tunnelaufspaltung im Energiediagramm (ZEEMAN) um das Null-Feld und thermisch dominierte Relaxation hin. Darüber hinaus trägt der Phononen-*bottleneck*-Effekt^[575,576] möglicherweise zur Hysterese eines solchen *low-spin*-Systems bei, wobei die Relaxation durch einzelne Phononen-Anregungsprozesse vermittelt wird. Dies wird hier angenommen, da die schnelleren Änderungs-Raten oben rechts in Abbildung 103 eine geringfügige Änderung von $dM(H)/dH$ bei einem Feldes von etwa 0,2 T zeigen, möglicherweise ein Zeichen eines Phononen-*bottleneck*, der zusammen mit der Hysterese für langsamere Änderungs-Raten abnimmt.

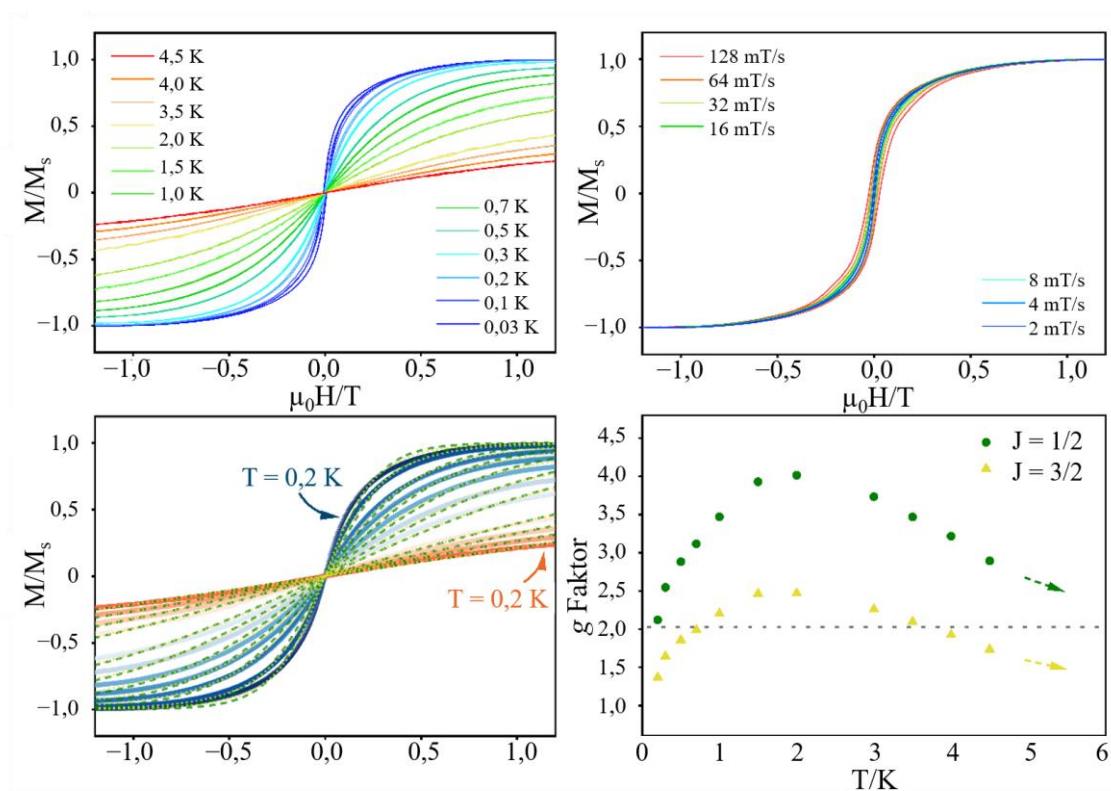


Abbildung 103: μ -SQUID-Messung an Einkristallen der Verbindung 17. Normalisierte $M(H)$ -Kurven, erhalten bei verschiedenen Badtemperaturen mit einer festen Feldänderungs-Rate von 0,016 T/s (oben links) und bei einer festen Badtemperatur $T = 30$ mK mit unterschiedlichen Feldänderungs-Raten (oben rechts). Durchschnittliche und symmetrische $M_{av}/M_S(H)$ -Kurven (rote bis blaue Linien), die aus Vorwärts- und Rückwärtsfeldzyklen erhalten wurden, die an BRILLOUIN-Funktionen angepasst wurden. Die grün gestrichelten und gelb gepunkteten Linien zeigen die Armatoren mit $J = 1/2$ bzw. $3/2$. Um jede Kurve anzupassen, wird angenommen, dass die Spin-Temperatur gleich der entsprechenden Badtemperatur T ist (unten links). Die ermittelten g -Faktoren sind für die beiden Fälle $J = 1/2$ und $3/2$ dargestellt. Die gepunktete Linie zeigt den durch DFT-Studien berechneten g -Faktor-Wert (unten rechts).

Bei Temperaturen über 0,2 K verschwindet die Hysterese, was den Wechsel zu einer paramagnetischen Natur der Verbindung anzeigt, siehe oben links in Abbildung 103. Die paramagnetischen, experimentellen Kurven werden verwendet, um die symmetrischen und durchschnittlichen $M_{av}(H)$ -Kurven durch Mittelung über die Vorwärts- und Rückwärtsfeldzyklen von $M(H)$ zu erhalten, wie unten links in Abbildung 103 dargestellt. Diese werden an die BRILLOUIN-Funktionen,^[577] Gleichung (4), angepasst

$$M/M_s = B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad (7)$$

mit $x = Jg\mu_B\mu_0H/(K_B T_{spin})$. Es wurde ein J -Wert für den Grundzustand angenommen, um den g -Faktor zu erhalten, während die Spin-Temperatur T_{spin} als gleich der entsprechenden Badtemperatur T für $T \geq 0,2$ K angenommen wird. Eine gute Anpassung mit reduziertem $R^2 > 0,996$ (für $J = 1/2$) und $R^2 > 0,997$ (für $J = 3/2$) bestätigt die paramagnetische Natur. Da eine ungerade Anzahl ungepaarter Elektronen in der gemischtvalenten Verbindung erwartet wurde, wurden nur die gebrochenen J -Werte berücksichtigt.

Abbildung 103 unten rechst zeigt die aus den Anpassungen erhaltenen g -Faktoren für diese beiden Fälle $J = 1/2$ und $J = 3/2$. Obwohl die Anpassungsqualität für den Fall $J = 3/2$ etwas besser ist, zeigt Abbildung 103 unten rechts $J = 1/2$ als das plausibelste Szenario. Begründet werden kann dies folgendermaßen: Erstens beeinflusst in den meisten molekularen Magneten das Quantentunneln der Magnetisierung (QTM) am Nullfeld-Antiniveauübergang zwischen den magnetischen Zuständen erheblich die Form der $M(H)$ -Kurven bei niedrigen Temperaturen. Zweitens ist die Annahme $T_{spin} = T$ nicht korrekt, da sie von der Thermalisierung des Kristalls zum Substrat abhängt und der Phononen-*bottleneck*-Effekt^[575,576] große Unterschiede zwischen T_{spin} und T verursachen kann. Drittens kann ein kleiner Beitrag des RAMAN-Relaxationsprozesses auch die experimentelle $M(H)$ -Kurve in Übergangsmetall-basierten Systemen geringfügig beeinflussen. Diese Effekte, die in der BRILLOUIN-Funktion nicht berücksichtigt werden, führen zu einer erheblichen Diskrepanz zwischen den experimentellen Daten und den Anpassungen sowie zu großen Abweichungen der angepassten g -Faktoren vom tatsächlichen Wert. Mit zunehmendem T weist ein abrupter Anstieg, gefolgt von einem langsamen Abfall der angepassten g -Werte, darauf hin, dass mehrere Relaxationsmechanismen im Spiel sind. Eine Sättigung des korrekten g -Werts wird bei höherem T erwartet (siehe die Pfeile unten rechts in Abbildung 103), da die genannten Effekte bei erhöhten Temperaturen vernachlässigbar wenig beitragen. Das klassische, paramagnetische Szenario, das ausschließlich durch die BRILLOUIN-Funktion beschrieben wird, wird bei höheren Temperaturen wieder erreicht, bis die angeregten

Spinzustände über mehrere tausend Kelvin (siehe unten) zugänglich sind. Schließlich tendiert der angepasste g -Faktor für $J = 1/2$ zur Sättigung (siehe den grünen Pfeil unten rechts in Abbildung 103) in Richtung des aus quantenchemischen Berechnungen erwarteten Werts ($g \approx 2,03$, Tabelle 14). Dies schließt die Annahme von $J = 3/2$ und höhere Spins in der BRILLOUIN-Funktion aus, da diese nicht zu sinnvollen Sättigungswerten des angepassten g -Faktors führen.

Es wurden auch winkelabhängige $M(H)$ -Kurven bei 30 mK erhalten, um die Ableitungen $dM(H)/dH$ mit der Richtung des angelegten Feldes abzubilden (siehe Abbildung 151 im Anhang), aber die Anisotropie ist aufgrund der nahezu paramagnetischen Natur nicht klar sichtbar und möglicherweise isotrop mit $J = S = 1/2$. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Vorhandensein eines signifikanten μ -SQUID-Signals, die im gemessenen $M(H)$ -Diagramm beobachtete Sättigung und die Anpassungen mit den paramagnetischen BRILLOUIN-Funktionen vollständig damit übereinstimmen, dass es sich bei Verbindung **17** um eine offenschalige Verbindung mit möglicherweise $J = S = 1/2$ handelt. Dies rationalisiert die Formulierung von Verbindung **17** als neutralen gemischtvalenten Co^I/Co^0 -Komplex.

Die quantenchemische Rechnungen wurden von F. WEIGEND unter Verwendung des PBE-Funktional^[568] mit dhf-TZVP-Basissätzen^[466] und für Bismut mit entsprechendem effektiven Kernpotential^[467] durchgeführt, um die elektronische Struktur, insbesondere die Rolle des $\{\text{Bi}_5\}$ -Rings in Verbindung **17** aufzuklären (Details siehe Kapitel 6.7.5). Dabei erwies sich die Berechnung von $[(\text{IMesCo})_2\text{Bi}_5]$ als Herausforderung für die Quantenchemie, da das Energieniveau der d-Orbitale des Cobalts äußerst empfindlich auf die verwendeten Funktionale reagierte (zuzüglich der oben für die $\{\text{Bi}_5\}$ -Einheit beschriebenen Effekte). Durch eine umfassende Studie (Einzelheiten, einschließlich anderer Methoden siehe Kapitel 6.7.5), die für Verbindung **17** und jeweils ein Beispiel der analogen Komplexe mit dem P_5^- , As_5^- oder Sb_5^- -Liganden durchgeführt wurde, konnte jedoch eine Methodik gefunden werden, die sich zur korrekten Beschreibung der Struktur eignet. Damit kann auch die elektronische Situation des neutralen Komplexes **17** beurteilt werden.

Wie oben beschrieben weist Verbindung **17** vermutlich eine ungerade Anzahl an Elektronen auf. Dies steht im Gegensatz zu seinem (hypothetischen) anionischen $[(\text{IMesCo})_2\text{Bi}_5]^-$ -Gegenstück, das diamagnetisch wäre und daher als Ausgangspunkt für diese Diskussion diene, da Verbindung **17** durch die Entfernung eines Elektrons aus dem Anion beschrieben werden kann.

Abbildung 104 zeigt in der Mitte die Grenzorbitale des hypothetischen Anions in Beziehung zu denen von reinem Bi_5^- (Abbildung 104 links, D_{5h} -Symmetrie). Rechts in Abbildung 104 werden sie im Vergleich zu den Grenzorbitalen der neutralen offenschaligen Verbindung $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]$ (^2B -Zustand), dargestellt. Für beide Komplexe wurde eine C_2 -Symmetrie angenommen, wobei die Rotationsachse in der Abbildung von links nach rechts verläuft. Die berechneten Strukturparameter für das Anion, aufgeführt in Tabelle 14, stimmen sehr gut mit den Einkristallröntgenstrukturdaten für die neutrale Spezies überein, typischerweise innerhalb von 0,02 Å.

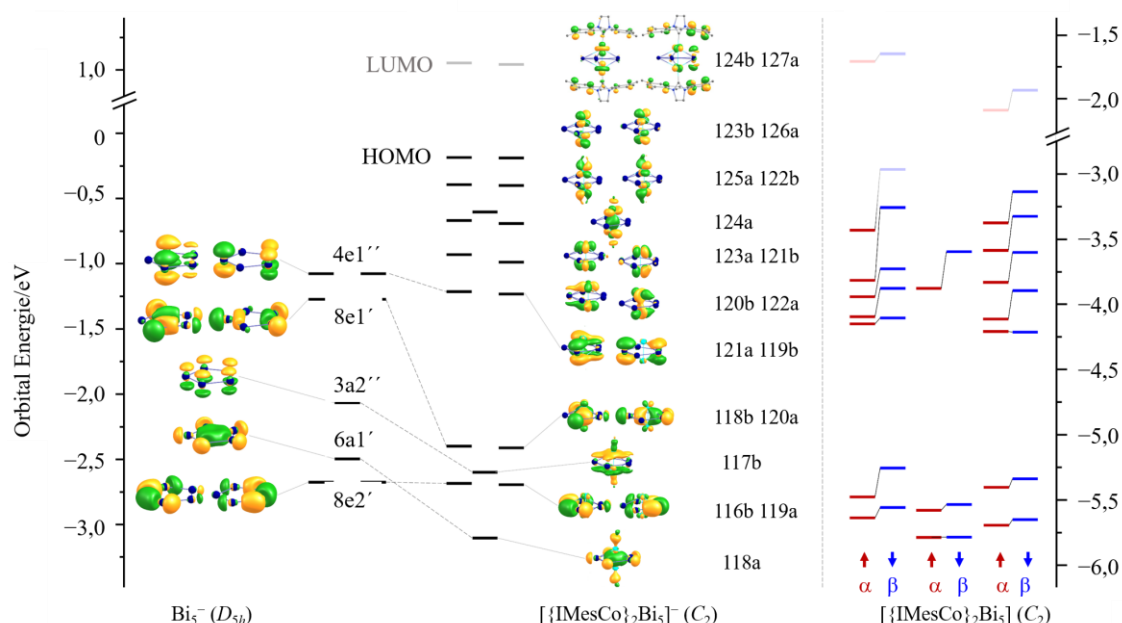


Abbildung 104: Elektronische Struktur (Grenzorbitalschema) des Bi_5^- -Ions, des hypothetischen Anions $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]^-$ und des neutralen Komplexes $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]$ (17), gemäß quantenchemischer Berechnungen. Die acht energie-reichsten („höchsten“) besetzten MOs des Bi_5^- -Ions (links). Konturen sind bei 0,04 a.u. gezeichnet. Die 17 höchsten besetzten MOs (schwarze Balken) und zwei niedrigste unbesetzten MOs (graue Balken) des $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]^-$ -Ions (Mitte). Konturen sind bei 0,04 a.u. gezeichnet. Die Beiträge der IMes-Gruppen für die höchsten besetzten MOs sind sehr gering. Die Atome dieser Gruppen sind daher in den Bildern nicht gezeigt, mit Ausnahme von LUMO und LUMO+1, zu denen sie erheblich beitragen. Die 17 höchsten besetzten α -Spin-MOs (rote Balken) und 16 höchste β -Spin-MOs (blaue Balken) sowie die zwei niedrigsten unbesetzten α -Spin-MOs (hellrote Balken) und die drei niedrigsten unbesetzten β -Spin-MOs (hellblaue Balken) des *open-shell*-Komplexes $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2\text{Bi}_5]$ in seinem bevorzugten ^2B -Zustand (rechts, siehe auch unten). Graue Linien zwischen α - und β -Spin-MOs veranschaulichen die Aufhebung der Entartung im Vergleich zu den MOs mit geschlossener Schale. Die Energieniveaus der beiden Komplexe unterscheiden sich natürlich aufgrund der Anwesenheit oder Abwesenheit einer negativen Ladung.

Die energiereichsten („höchsten“) neun besetzten MOs des Anions befinden sich hauptsächlich an den beiden Cobalt-Atomen. Die mit absteigender Energie folgenden acht sind eindeutig mit ihren Gegenstücken im reinen Bi_5^- verwandt, die meisten von ihnen werden jedoch deutlich durch bindende Beimischungen der (d)-Orbitale des Cobalts stabilisiert. HOMO und HOMO–1 sind (nahezu) entartete symmetrische und antisymmetrische Linearkombinationen von (d)-Orbitalen des Cobalts, die in einer Ebene mit den IMes-Ringen liegen. Die nahezu entarteten HOMO–2 und HOMO–3 sind Linearkombinationen von (d)-Orbitalen des Cobalts senkrecht zu den IMes-Ringen. Daher zeigen sie eine leichte Wechselwirkung mit den (p)-Orbitalen des benachbarten C-Atoms des Rings. Das HOMO–4 (MO 124a) ist die bindende Kombination von (d)-Orbitalen der Cobalt-Atome entlang der Co–Co-Achse.

Eine vollständig lokalisierte Beschreibung der Bindungssituation ist nicht möglich, was die inhärent multizentrische und Cluster-artige Natur der $\{\text{Co}_2\text{Bi}_5\}$ -Einheit veranschaulicht. Das Ergebnis des PIPEK-MEZEY-MO-Lokalisierungsverfahrens kann als zwei nicht wechselwirkende (d)-Orbitale der Cobalt-Atome (entspricht HOMO und HOMO–1), eine Co–Co-Bindung (entspricht HOMO–4) und fünf Bi–Bi-Bindungen beschrieben werden, mit kleineren Beiträgen der Cobalt-Atome, einer Co–C-Bindung pro Cobalt-Atom und sieben nicht lokalisierbaren Orbitalen mit Beiträgen von Bismut und Cobalt.

Neutrale Spezies mit elektronischen Dublettzuständen ($S = 1/2$) können durch Entfernung eines Elektrons entweder aus MO 126a (^2A) oder aus MO 123b (^2B , dargestellt in Abbildung 104c) erhalten werden. Darüber hinaus kann durch Linearkombination beider ein *broken-symmetry*-Zustand konstruiert werden, bei dem sich das ungepaarte Elektron hauptsächlich an einem der beiden Cobalt-Atome befindet. Diese drei Zustände sind energetisch nahezu entartet, siehe Tabelle 14. Für jeden Zustand sind die Spindichte, sowie die entsprechenden natürlichen Orbitale mit Besetzungseigenwerten nahe 1,0 (d. h. Besetzung durch 1 Elektron) in Abbildung 105 dargestellt. Die hohe Ähnlichkeit dieser natürlichen Orbitale (Abbildung 105) mit den kanonischen Orbitalen (Abbildung 104) weist auf eine hohe Stabilität der elektronischen Struktur nach Entfernung eines Elektrons hin. Infolgedessen sind die HOMO-LUMO-Lücken für den Dublettzustand klein ($\sim 0,2$ eV). Auch die Änderungen der Strukturparameter sind eher gering, siehe Tabelle 14, da das Elektron aus nicht-bindenden Orbitalen entfernt wird. Der energetisch niedrigste Quartettzustand ^4A ($S = 3/2$), wird durch die Besetzung von 123b, 126a und 124b mit jeweils einem Elektron erhalten. Dieser Zustand kann als Grundzustand ausgeschlossen werden, zum einen aufgrund seiner Energie, die 46 kJ/mol über den Dubletts liegt, und zum anderen aufgrund seiner Strukturparameter. Der Co–Co-Abstand ist mehr als $0,10 \text{ \AA}$ zu groß und der C–Co–Co-Winkel ist etwa 10° kleiner als in der experimentell bestimmten Struktur. Daraus kann

geschlossen werden, dass in $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ (**17**) das HOMO und das HOMO–1, und damit die beiden (d)-Orbitale der Cobalt-Atome in der Ebene der IMes-Ringe, insgesamt mit drei Elektronen besetzt sind (statt mit vier wie beim Anion).

Tabelle 14: Strukturdaten und elektronische Strukturdaten von Verbindung 17 und von dem hypothetischen Anion $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5^-$, erhalten mit dem PBE-Funktional, dhf-TZVP-Basissätzen und für Bismut mit entsprechendem effektiven Kernpotential. Spaltenbeschriftung: Co–Co, Co–Bi, Bi–Bi und C–Co–Co geben die Abstände und Winkel an. E bezeichnet die Energie relativ zum ^2B -Zustand. In der folgenden Spalte sind die S^2 -Werte und ihre Abweichungen vom Wert für das reine Dublett/Quartett angegeben, g ist der berechnete g-Faktor, Gap bezeichnet die HOMO-LUMO-Energielücke und N_{ue} die Anzahl der ungepaarten Elektronen an den Co-Atomen und am $\{\text{Bi}_5\}$ -Ring gemäß einer MULLIKEN-Analyse^[475]. Zeilenbeschriftung: M^- bezeichnet die anionische (diamagnetische) Spezies, alle nachfolgenden Zeilen listen Daten für die neutrale Spezies auf. ^2A ist die Besetzung des Orbitals 126a (HOMO innerhalb der irreduziblen Darstellung vom Typ a) einfach besetzt, in ^2B 123b (HOMO innerhalb der irreduziblen Darstellung vom Typ b).), ^2BS ist ein *broken-symmetry*-Zustand mit insgesamt einem ungepaarten Elektron. In ^4A befinden sich die ungepaarten Elektronen in 126a, 123b und 124b, siehe auch Abbildung 105.

	Co–Co [Å]	Co–Bi [Å]	Bi–Bi [Å]	C–Co–Co [°]	E [kJ mol ^{–1}]	$S^2 \cdot (S^2 - S[S+1])$	g	Gap [eV]	N_{ue} (Co/Co/Bi ₅)
X-ray	2,52	2,75–2,79	2,90– 2,91	176	-	-		-	-
M^-	2,53	2,72–2,83	2,91– 2,93	176		0		1,235	0,0/0,0/0,0
^2A	2,56	2,70–2,88	2,90– 2,96	170	0	0,811 (0,061)	2,03	0,254	0,49/0,49/0,03
^2B	2,57	2,72–2,85	2,89– 2,92	179	0	0,764 (0,014)	2,03	0,169	0,44/0,44/0,19
^2BS	2,53	2,67–2,86	2,90– 2,94	178/169	–3	0,830 (0,083)	2,05	0,331	1,20/– 0,19/0,04
^4A	2,65	2,76–2,95	2,93– 2,94	167	+46	3,887(0,137)	1,93	0,057	1,51/1,51/0,05

Auch die Anwendbarkeit von Hybridfunktionen wie PBE0 wurde getestet.^[568] Es wurde jedoch festgestellt, dass die mit PBE0 erhaltenen Ergebnisse weitaus weniger aussagekräftig sind: Während für das Anion die mit PBE0 berechneten Strukturparameter den mit PBE berechneten recht ähnlich sind, reagieren die Strukturparameter der neutralen Spezies in Dublettzuständen stark auf diese Änderung. Dies zeigt sich in verlängerten Co–Co-Abständen von +12, +13 und +49 pm für die ^2A -, ^2B - und ^2BS -Zustände, für den Quartettzustand wurde sogar eine

Verlängerung von +60 pm beobachtet. Details werden in Kapitel 6.7.5 besprochen, siehe Abbildung 164 und Tabelle 41 im Anhang.

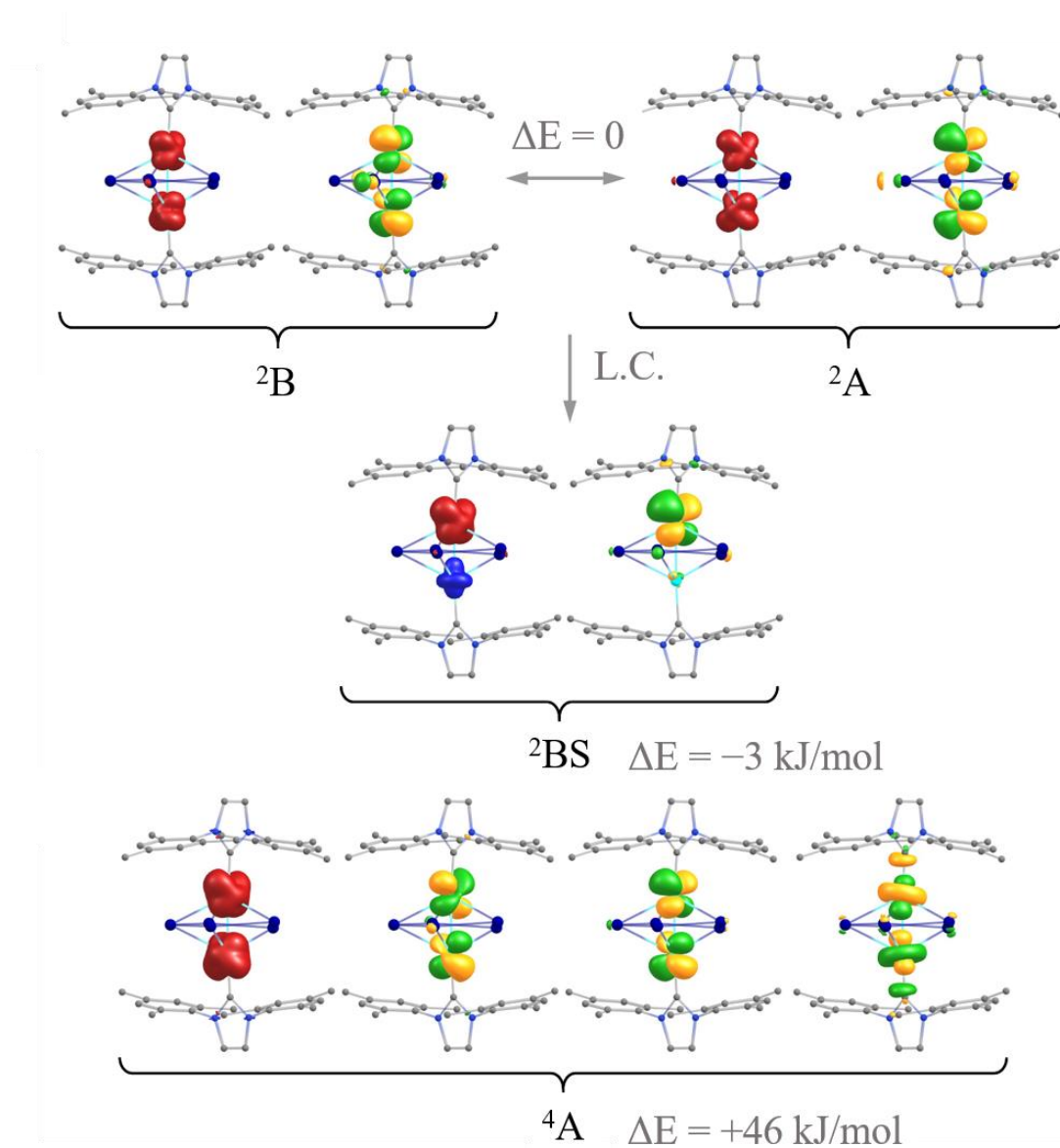


Abbildung 105: Spindichten und natürliche Orbitale mit Besetzungen nahe 1,0 für vier mögliche Zustände von $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bis}$ gemäß Berechnung mittels PBE/def2-TZVP. Spindichten (rot/blau) und natürliche Orbitale (grün/gelb) für die beiden ^2B - und ^2A -Dublett-Grundzustände ($S = 1/2$, oben). Spindichte (rot/blau) und natürliches Orbital (grün/gelb) für den *broken-symmetry*- ^2BS -Dublettzustand ($S = 1/2$), der aus einer Linearkombination der ^2B - und ^2A -Zustände resultiert (Mitte). Spindichte (rot/blau) und natürliche Orbitale (grün/gelb) für den ^4A -Quartett-Grundzustand ($S = 3/2$, unten). Konturen sind bei 0,004 a.u. für die Spindichten und bei 0,04 a.u. für die natürlichen Orbitale gezeichnet. Energieunterschiede (grau) werden in Bezug auf den ^2B -Zustand angegeben.

Abschließend wird die elektronische Struktur von Verbindung **17** noch mit denen der verwandten, literaturbekannten Verbindungen $[(\text{IMes})\text{Ni}]_2\text{P}_5$,^[409] $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}]_2\text{As}_5$ ^[410] und $[(1,2,4\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}]_2\text{Sb}_5$ ^[403] verglichen, von denen die beiden letztgenannten einander sehr ähnlich sind. Wie oben werden zunächst die entsprechenden Anionen betrachtet, die für alle vier Verbindungen elektronisch geschlossenschalige Systeme sind, und dann das Orbital identifiziert, das für die neutralen Spezies nur einfach besetzt ist. Alle analogen Cluster haben zwei Valenzelektronen mehr als der $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ -Cluster, folglich wird dessen LUMO zum HOMO der Vergleichsverbindungen (siehe oberer Teil von Abbildung 165 im Anhang). Im $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}]_2\text{As}_5$ -Cluster tragen weniger Valenzelektronen zu den Grenzorbitalen bei, als im $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ -Cluster. Hier sind das entartete HOMO und HOMO-1 eng mit HOMO-5 und HOMO-6 vom $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ -Cluster verwandt. Das Gleiche gilt für den $[(1,2,4\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}]_2\text{Sb}_5$ -Cluster. Für jede neutrale Verbindung ist im unteren Teil der Abbildung 165 im Anhang das natürliche Orbital (NO) mit einem Besetzungseigenwert nahe 1,0 (d. h. dasjenige, das die ungepaarten Elektronen im Dublettzustand darstellt) für die experimentell ermittelte Struktur dargestellt. Für den $[(\text{IMes})\text{Ni}]_2\text{P}_5$ -Cluster ist die Form des NO praktisch identisch mit der des entsprechenden HOMO der (strukturopptimierten) anionischen Spezies, die C_2 -Symmetrie bleibt für die neutralen Spezies erhalten (abgesehen von leichten Abweichungen, die sich vermutlich auf Packungseffekte im Kristall zurückführen lassen). Die Form des NO des $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ -Clusters kommt der des C_1 -symmetrischen *broken-symmetry*-Zustands sehr nahe (siehe Abbildung 105). Für den $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}]_2\text{As}_5$ -Cluster (und den $[(1,2,4\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}]_2\text{Sb}_5$ -Cluster, nicht gezeigt) ähnelt die Form einem Teil des entarteten HOMO des D_{5h} -symmetrischen Anions, dessen Symmetrie für die neutrale Spezies auf mindestens C_{2v} reduziert ist. Insgesamt können diese Verbindungen vom $[\{\text{LM}\}_2\text{Pn}_5]$ -Typ als (aromatischer) Pn_5^- -Ring mit erheblichen Orbitalwechselwirkungen zur einbettenden $\{\text{LM}\}^{2+}$ -Einheit beschrieben werden, wobei letztere ein ungepaartes Elektron über die beiden M-Atome verteilt aufweist. Ein detaillierterer, erweiterter Vergleich wird in der Abbildung 166 im Anhang dargestellt.

3.4.4 Bildung eines intermetalloiden Ni/Bi-Clusters

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.4.3 und inspiriert von dem literaturbekannten Phosphor-Nickel-Analogon von Verbindung **17** (Schema 19) ^[408,409] wurden nun noch die Nickel-basierten NHC-Komplexe $[(\text{IMes})_2\text{Ni}^0]$, $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ und $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ dargestellt ^[578–580] (Abbildung 106).

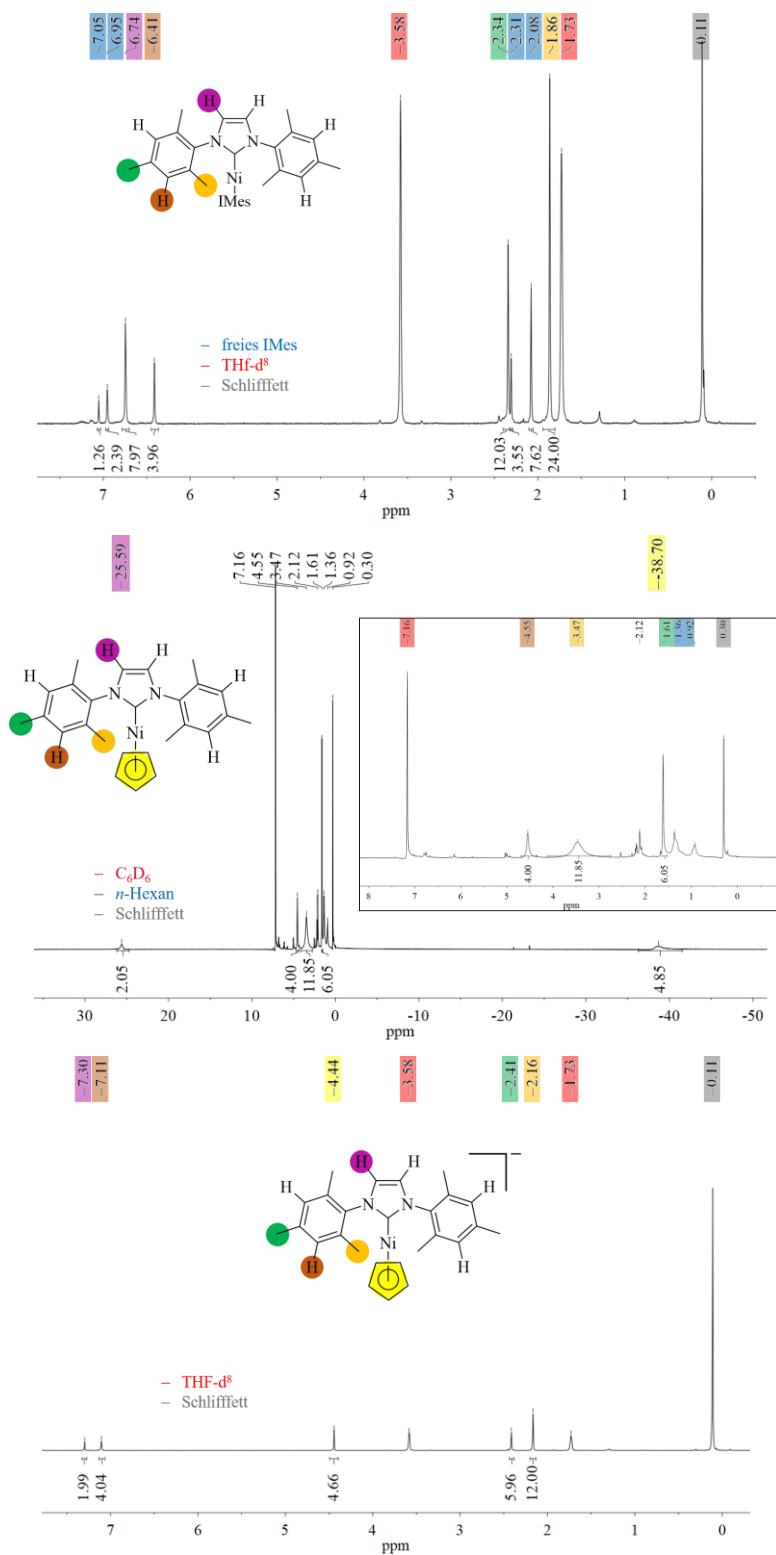


Abbildung 106: ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{IMes})_2\text{Ni}^0]$ (oben), $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (Mitte) und $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ (unten) in THF-d^8 oder C_6D_6 mit Zuordnung der Protonen im Molekül und im Spektrum.

Die drei Verbindungen wurden auf ihre Reaktivität gegenüber $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TrBi}_3) \cdot x\text{en}$ ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, x = 1; \text{Tl}, x = 0,5$) in *o*-DFB getestet. Dabei führten alle neun Umsetzungen nach 2 Stunden Reaktionszeit zunächst zu klaren, dunkelbraunen Lösungen (Abbildung 107).



Abbildung 107: Filtrierte Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ in *o*-DFB nach 3 h.

In massenspektrometrischen Untersuchungen dieser Reaktionslösungen werden einige Signale detektiert, allerdings war deren Analyse nicht eindeutig (Abbildung 108). Die Isotopenverteilung deutet auf Bi/Ni-basierte Fragmente mit organischen Resten hin, während basierend auf der Intensitätenverteilung der aufgespaltenen Signale das Vorhandensein von Thallium-Atomen in den Spezies ausgeschlossen werden konnte. Es konnte $[\{(IMes)_2Ni\}\{(C_5H_5)Ni\}Bi_2]$ als Fragment ausgemacht werden, welches am ehesten zu dem gemessenen Signal passt, aber eine leicht abweichende Masse und Intensitätenverteilung zeigt. Ein auffälliges Muster weiterer Signale in einem Inkrement von 74,02 m/z passt zum Signal des $(SiOMe_2)^-$ -Fragments,^[581] vermutlich infolge einer Kontaminierung der Lösung mit Silikonschliffett und der Anlagerung dieses Fragments an den Komplex. Die dunkle Farbe der Lösung, während und nach der Messung, das Ausbleiben eines metallischen Niederschlags sowie die Detektierung eines starken Signals für $[K(Crypt-222)]^+$ im positiven Ionenmodus deutet auf eine relativ stabile Reaktionslösung hin.

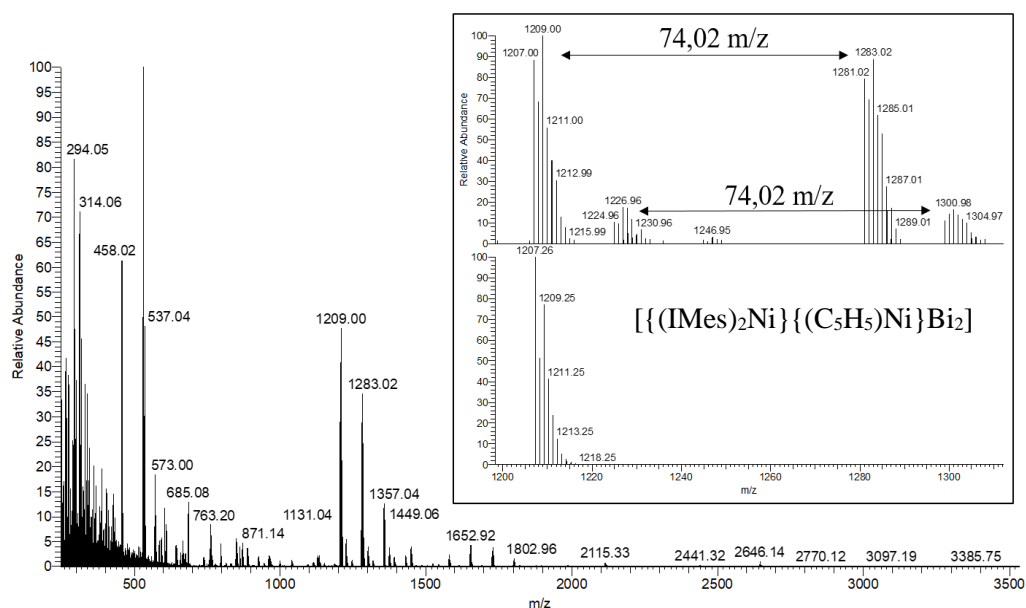
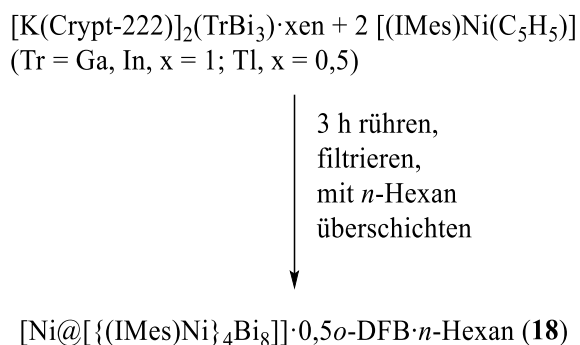


Abbildung 108: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[K(Crypt-222)]_2(TlBi_3) \cdot 0,5en$ mit $[(IMes)Ni(C_5H_5)]$ in *o*-DFB nach 2 h. Der Einschub zeigt die Hochauflösung zweier gemessener Signale mit dem Massenunterschied des $SiOMe_2$ -Fragments (oben) und das simulierte Signal für das mögliche Fragment $[\{(IMes)_2Ni\}\{(C_5H_5)Ni\}Bi_2]^-$ (unten) mit leidlicher, aber nicht exakter Übereinstimmung.

Eine Serie der genannten Umsetzungen, die von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TrBi}_3) \cdot x\text{n}$ ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}, x = 1; \text{Tl}, x = 0,5$) mit $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$, führte zur Isolierung eines einkristallinen Produkts, $[\text{Ni}@[\{(\text{IMes})\text{Ni}\}_4(\mu^4, \eta^4: \eta^4: \eta^4: \eta^4\text{-Bi}_8)]] \cdot o\text{-DFB} \cdot n\text{-Hexan}$ (**18**). Es zeigte sich auch hier wieder der Unterschied in der Reaktivität von *pseudo*-tetraedrischen Zintl-Anionen im Vergleich mit den isovalenzelektronischen Pn_4 -Molekülen.

Überschichtungsversuche mit Toluol oder Methyl-*tert*-butylether (MTBE) anstelle von *n*-Hexan sowie Umsetzungen der ZINTL-Salze mit den Ni^0 - und Ni^{II} -Komplexen führten nach längerer Standzeit zur Zersetzung der dunkelbraunen Lösung im Kühlschrank. Sichtbar war dies durch das Entfärben der Lösung innerhalb weniger Tage und die Bildung von schwarzem Feststoff am Boden der Gefäße.



Schema 20: Nicht-stöchiometrisches Reaktionsschema für die Synthesen von Verbindung **18**.

Filtration und Übersichtung der Reaktionslösung mit *n*-Hexan ergab nach Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ viele große, schwarze Kristalle (Abbildung 109). Unabhängig vom Triel-Element des verwendeten ZINTL-Präkursors entsprach die Zusammensetzung aller Kristalle der von Verbindung **18**.

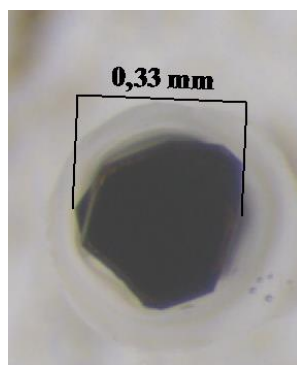


Abbildung 109: Lichtmikroskopische Aufnahme der nach der Übersichtung mit *n*-Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus der Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ in *o*-DFB erhaltenen Kristalle von Verbindung **18**. Der Maßstabsbalken zeigt die typische Größe eines Einkristalls.

Verbindung **18** kristallisiert in der zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit $a = 22,629(2) \text{ \AA}$, $b = 19,634(4) \text{ \AA}$, $c = 23,714(3) \text{ \AA}$, $V = 10536(3) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$.

Die molekulare Struktur des Anions in Verbindung **18**, sowie die erweiterte Elementarzelle sind in Abbildung 110 dargestellt.

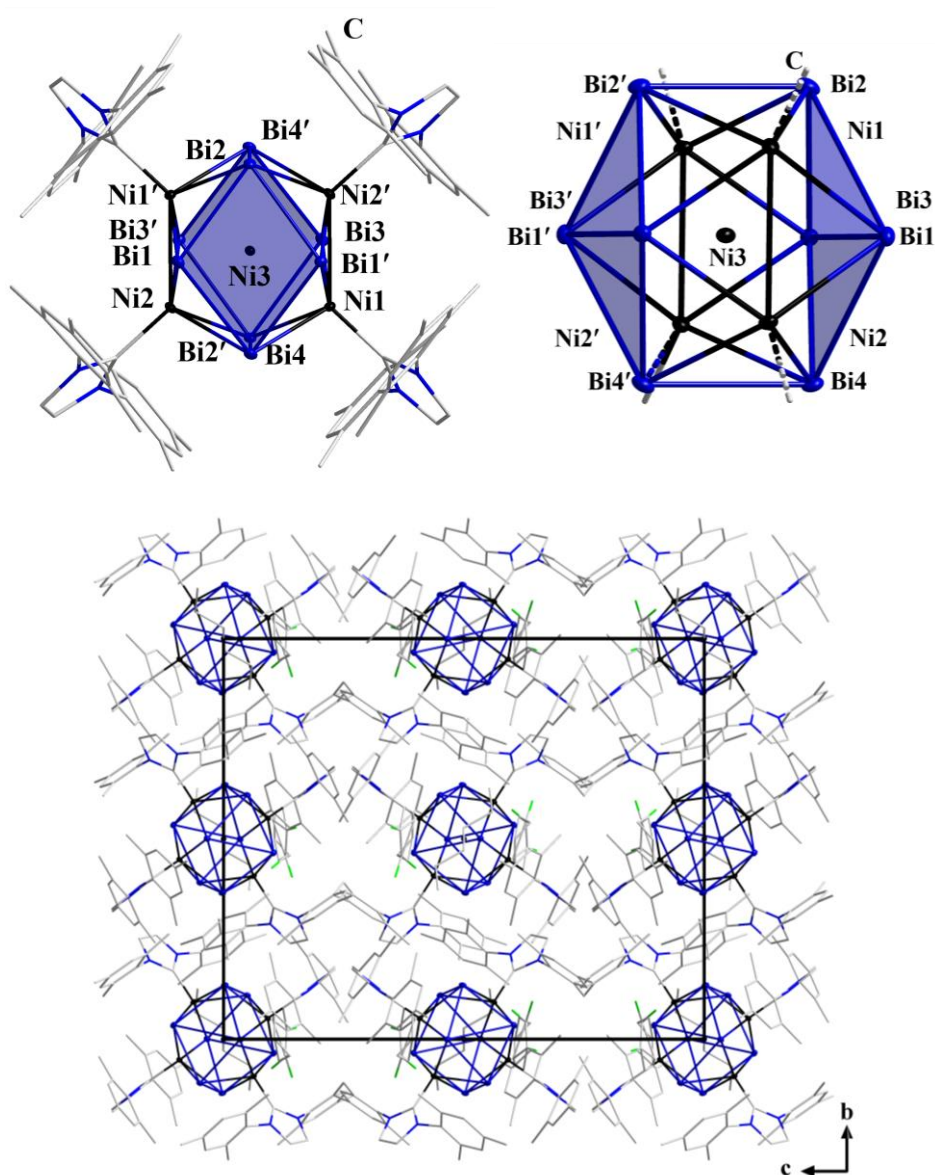


Abbildung 110: Molekulare Struktur von Verbindung **18** in zwei Orientierungen mit und ohne Ausblendung der NHC-Liganden (oben) und erweiterte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse (unten). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, und Wasserstoffatome und Liganden rechts werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Bi (dunkelblau), Ni (schwarz), N (blau), C (grau), F (grün).

Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein halbes Cluster-Molekül sowie ein halbbesetztes, fehlgeordnetes *o*-DFB-Molekül und ein halbes *n*-Hexan-Molekül. Das vollständige Cluster-Molekül wird durch Inversion symmetriegeneriert, wobei das Inversionszentrum im Ni3-Atom (4b Lage) liegt.

Für die Verfeinerung des *o*-DFB-Moleküls musste die Struktur mit Hilfe der RIGU-, SIMU-, SADI-, DFIX- und DANG-Restraints in SHELXL auf die optimale Struktur angepasst und die Verfeinerung einiger der anisotropen Auslenkungsparameter zusätzlich mittels ISOR-Befehlen eingeschränkt werden. Einige Atome des *o*-DFB-Moleküls sind gleichmäßig auf zwei Positionen fehlgeordnet. Der Peak der größten Elektronendichte ($2,49 \text{ e}^-/\text{\AA}$) befindet sich in der Nähe eines dieser Kohlenstoff-Atome, eine weitere Aufspaltung der Atompositionen führte allerdings nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Das *n*-Hexan-Molekül wird, wie der Cluster, durch Inversion symmetriegeneriert, wobei sich das Inversionszentrum in der Mitte der C13–C13'-Bindung (4a-Lage) befindet.

Der Cluster in Verbindung **18** kann als Bi_8^{4-} -Käfig beschrieben werden, der vier $[(\text{IMes})\text{Ni}]^+$ -Fragmente koordiniert und ein neutrales Ni^0 -Atom umschließt. Damit ist dies der erste intermetalloide Cluster, der aus *o*-DFB erhalten wurde und der erste von NHC-Liganden eingehüllte intermetalloide Cluster. Die Bestätigung des potentiellen Verhältnisses der Schweratome in den Kristallen und damit der Ausschluss von Triel-Elementen als Bestandteil des Schweratomgerüsts geschah mittels μ -RFA-Messungen (Tabelle 15, Abbildung 128 im Anhang).

Tabelle 15: Zusammenfassung der durch μ -RFA ermittelten Schweratom-Zusammensetzung in Verbindung 18.

Verbindung	Element	Serie	Element wt %	Atom %	Element-verhältnis	
					Exp.	Calc.
18	Bi	L_α	84,8	61,1	7,86	8,00
	Ni	K_α	15,2	38,9	5,00	5,00

Das Bi_8^{4-} -Schweratomgerüst wird aus zwei Schmetterlings-artigen $\{\text{Bi}_4\}$ -Einheiten aufgebaut, die über Bi2-Bi4' und Bi4-Bi2' verknüpft sind. Schmetterlings-artige Bi_4^{9-} -Einheiten in R_2Bi_4 und R_4Bi_4 wurden bisher laut Literatur durch Reduktion organisch-substituierter Bismut-Halogenide L_nBiX_m dargestellt und stets durch die Liganden stabilisiert. Die $\{\text{Bi}_4\}$ -Einheit in $[\{\text{L}(\text{Cl})\text{Ga}\}_2-\mu^1, \eta^1-\text{Bi}_4]$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$) ist aus annähernd gleichschenkligen Dreiecken mit gemeinsamer Bi–Bi-Kante aufgebaut, die in einem Winkel von $86,05(3)^\circ$ zueinander stehen.^[557] Damit ist die Fläche stärker gewinkelt als in der analogen $[\{\text{L}(\text{Cl})\text{Ga}\}_2-\mu^1, \eta^1-\text{Sb}_4]$ -

Verbindung ($L = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$).^[582] Die Bi_4^{4-} -Einheiten in R_4Bi_4 -Komplexen dagegen weisen zumeist einen deutlich größeren Winkel auf, welcher sich proportional zum steigenden sterischen Anspruch der Liganden vergrößert.^[583–586] Der Abstand zwischen den transannularen Bismut-Atomen der formal geöffneten Bindung ist zwar in allen Verbindungen signifikant größer als reguläre Bi–Bi-Einfachbindungen, aber dennoch kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ($R_{\text{vdW}}(\text{Bi}) = 2,07$),^[455,456] was auf eine schwache Wechselwirkung hindeuten könnte. Eine rein anorganische $[\text{Bi}_4]$ -Spezies ist das näherungsweise D_{4h} -symmetrische, isolierte Bi_4^{2-} -Anion, bei dem die Bi–Bi-Abstände bei $2,95 \text{ \AA}$ liegen und Bi–Bi–Bi-Winkeln im Ring annähernd 90° aufweisen.^[219]

Die aufgrund der Molekülsymmetrie zueinander äquivalenten, verknüpften Bi_4^{2-} -Einheiten in Verbindung **18** weichen allerdings deutlich von der Struktur des isolierten Bi_4^{2-} -Anions ab. Die gewinkelt aneinandergesetzten Dreiecksflächen sind nahezu gleichschenkelig mit einem Winkel von $\sim 70^\circ$ und einem längeren, nicht-bindenden Bi1–Bi3-Abstand von $3,6622(6) \text{ \AA}$. Auch der Abstand zwischen den annularen Bismut-Atomen Bi2 und Bi4 ist mit $4,9792(10) \text{ \AA}$ deutlich aufgeweitet, was sich auch im Diederwinkel von $150,164(15)^\circ$ widerspiegelt. Hier erfolgt die Bindung zum zweiten Vierring. Alle Bi–Bi-Kontakte im Vierring und die Bi2–Bi4'/Bi4–Bi2'-Bindungen zwischen den Ringen befinden sich mit Abständen zwischen $3,0267(6) \text{ \AA}$ und $3,19983(6) \text{ \AA}$ im Bereich von Bi–Bi-Einfachbindungen.^[143] Die Bi–Ni-Abstände zu den äußeren Ni^{I} -Atomen sind aufgrund der einfach positiven Ladung und der daraus resultierenden COULOMB-Wechselwirkung zum negativ geladenen Bismutid-Cluster-Gerüst kürzer ($2,6259(13)$ – $2,7701(13) \text{ \AA}$) als die zum endohedralen Nickel-Atom ($2,8523(4)$ – $2,9198(5) \text{ \AA}$).

Wie bereits in Kapitel 3.4.1 erwähnt sind einige kationische Bi_8^{2+} -Käfige mit einer quadratisch antiprismatischen Struktur bekannt,^[552–556] während das einzige bisher veröffentlichte Anion mit Bi_8^{4-} -Einheit^[557] eine strukturelle Ähnlichkeit mit Realgar (As_4S_4)^[540] und dem Kohlenstoffgerüst von Cunean^[541] aufweist (vgl. Kapitel 3.4.1). Die in Verbindung **18** ausgebildete Struktur ist in den quantenchemischen Studien zu Li_4Bi_8 nicht berücksichtigt, da sie vermutlich durch das endohedrale Atom stabilisiert wird.^[559]

Allerdings wird in der Literatur ein zum Bismutid-Käfig in Verbindung **18** isoelektronisches Te_8^{4+} -Kation beschrieben, welches eine ähnliche Struktur aufweist.^[587] Die annähernd quadratischen $\{\text{Te}_4\}$ -Einheiten weisen innerhalb der Ringe Te–Te-Einfachbindungen auf und sind über zwei leicht verlängerte Te–Te-Bindungen miteinander verknüpft (Abbildung 111). Dabei tragen die vier drei-bindigen Atome nach dem ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Konzept formal die positiven Ladungen. Die Krümmung der $\{\text{Te}_4\}$ -Einheiten (155°) ist dabei etwas geringer als die im Anion von Verbindung **18** (140°).

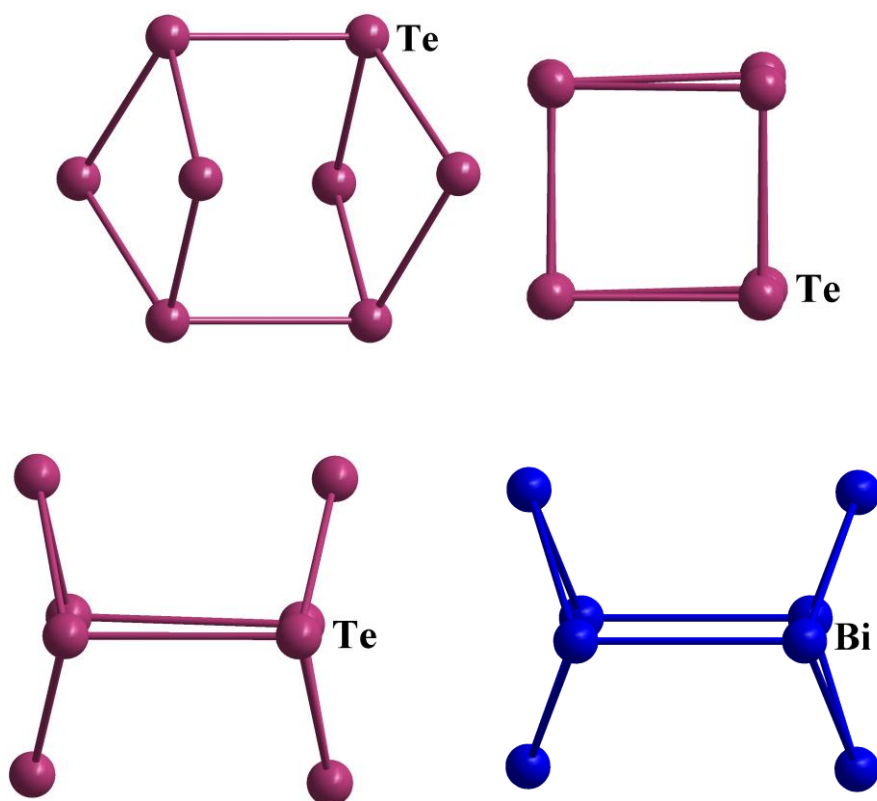


Abbildung 111: Molekulare Struktur des Te_8^{4+} -Kations in zwei Orientierungen (oben) und vergleichende Darstellung der gekrümmten $\{\text{E}_4\}$ -Einheiten von Te_8^{4+} und der Bi_8^{4-} -Einheit in Verbindung 18 (unten). Farbschema: Te (pflaume), Bi (dunkelblau).

Werden die Nickel-Atome auf der Cluster-Oberfläche berücksichtigt, kann der Cluster auch als Ikosaeder mit endohedralem Nickel-Atom beschrieben werden. In der Literatur sind zwei zur Struktur von Verbindung **18** verwandte, endohedrale ikosaedrische Cluster beschrieben, deren Cluster-Hülle jedoch von jeweils sechs Nickel- und sechs Bismut-Atomen aufgespannt werden (Abbildung 112).^[188,284]

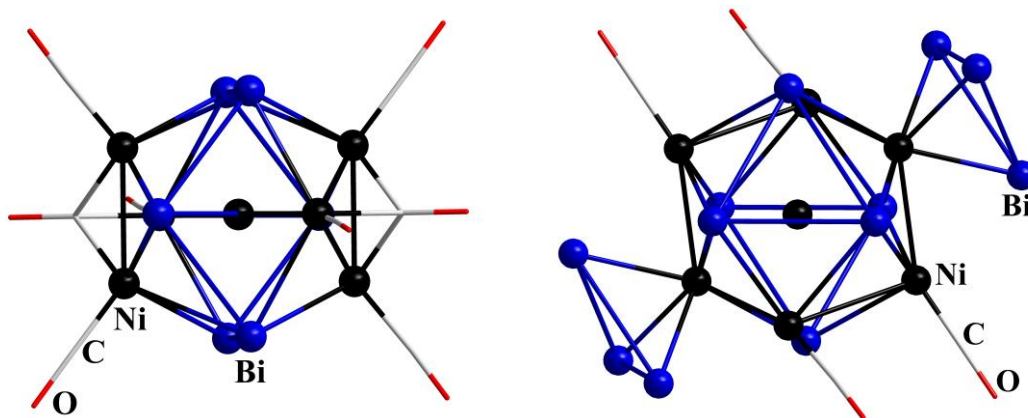


Abbildung 112: Molekulare Struktur der Cluster $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ (links) und $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$ (rechts).^[188,284] Farbschema: Bi (dunkelblau), Ni (schwarz), O (rot), C (grau).

In $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ wird eine Cyclohexan-ähnliche Bi_6^{4-} -Einheit in Sessel-Konformation von zwei Ni_3 -Dreiringen überkappt. Dabei trägt jedes Nickel-Atom einen Carbonyl-Liganden und ein weiterer koordiniert die Ni_3 -Einheit η^3 -artig.^[188] Die endohedrale Position ist für ein Drittel der Cluster besetzt, wobei die Struktur der Cluster-Hülle davon unbeeinflusst scheint.

In $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$ spannen die Nickel-Atome diese Cyclohexan-ähnliche Baueinheit auf, welche diesmal von zwei $\{\text{Bi}_3\}$ -Ringen überkappt wird. Dabei tragen vier Nickel-Atome einen Carbonyl-Liganden und zwei diametral gegenüberliegende Nickel-Atome sind durch jeweils eine weitere ringförmige $\{\text{Bi}_3\}$ -Einheit η^3 -artig koordiniert.^[284] Dieses Motiv ist auch von $[(\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10-2x}\text{Bi}_{2x})(\text{Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)_2]^{4-}$ bekannt, wobei hier jedoch keine axiale Anordnung der $\{\text{Bi}_3\}$ -Ringe vorliegt.^[394]

Abbildung 113 zeigt schematisch die drei annähernd ikosaedrischen Cluster-Kerne. Während das Anion in Verbindung **18** und $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$ mit 24 GE als *prä-closo*-Käfig ($2n$, $n = 12$) beschreibbar sind, gehört $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ mit 26 GE dem *closo*-Typ ($2n+2$, $n = 12$) an.

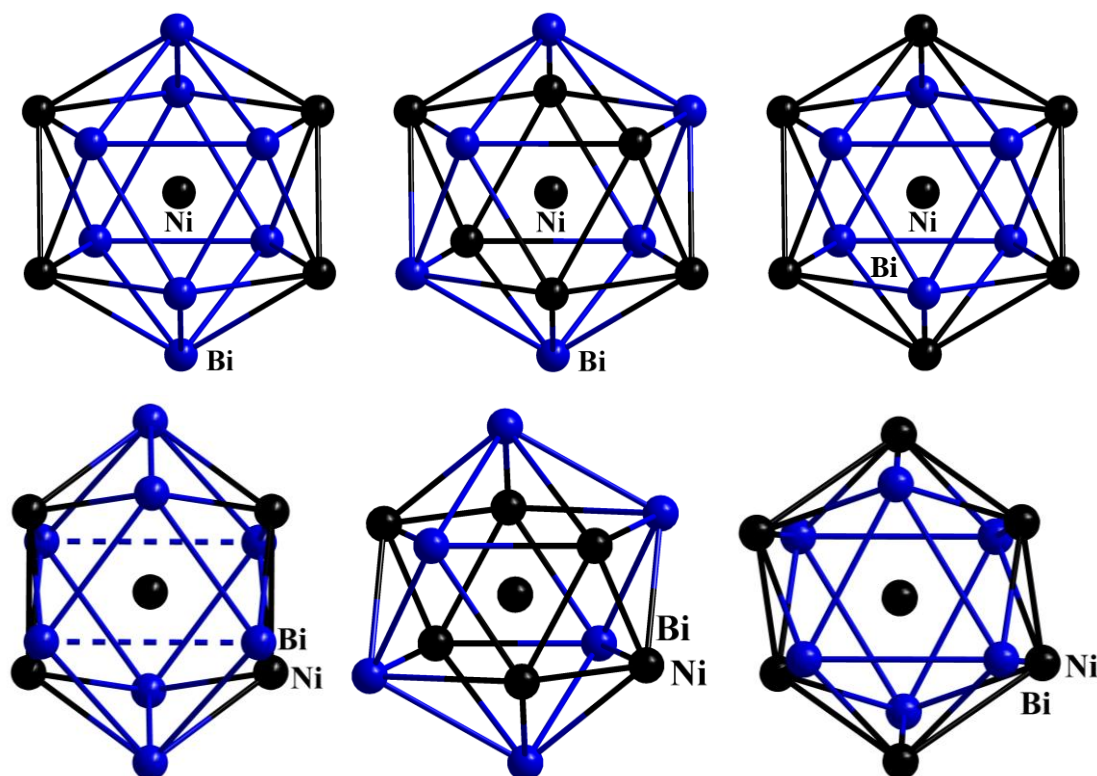


Abbildung 113: Schematische Illustration der idealen ikosaedrischen (oben) und realen (unten) $[\text{Ni}@\text{Bi}_{12-n}\text{Ni}_n]$ -Käfige im Anion von Verbindung **18** (links, $n = 4$), $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ (Mitte, $n = 6$) und $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$ (rechts, $n = 6$).

Obwohl der Cluster in Verbindung **18** acht statt sechs Bismut-Atomen aufweist, ist er nicht merklich voluminöser und seine Bindungslängen liegen im Bereich der beiden beschriebenen Cluster. Sie schwanken innerhalb einer Bindungsklasse allerdings weniger als bei $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$, welcher stärker verzerrt ist. Dies führt in der Literatur zu einer Beschreibung des Clusters als kanten-, ecken- und flächenverknüpfte *pseudo*-Tetraeder anstelle eines verzerrten Ikosaeders. Die Art der Beschreibung ist für Übergangsmetall-Carbonyl-Cluster weit verbreitet.^[588–590] In $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ sind sowohl die Bi–Bi-Abstände, als auch die Ni–Ni-Abstände vergleichsweise kurz, wodurch die Bi–Ni-Abstände aufgeweitet werden. Ein Vergleich der fünfeckigen Flächen, die einfach von Bismut oder Nickel überkappt sind, zeigt, dass die Winkel an den Nickel-Atomen immer deutlich größer sind, als die an den Bismut-

Atomen. Während sie bei $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$ und $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ zwischen 99° und 104° an den Bismut-Atomen und zwischen $\sim 113^\circ$ – 119° an den Nickel-Atomen liegen, weist der Cluster in Verbindung **18** $\sim 94^\circ$ an den Bismut-Atomen und $\sim 127^\circ$ an den Nickel-Atomen ohne große Schwankungen auf. Die Differenz der Winkel zwischen der fünfeckigen Fläche und den angrenzenden dreieckigen Flächen zeigt an, wie symmetrisch der Cluster-Rumpf ist. Die größte Varianz weist dabei der Cluster in Verbindung **18** auf. Daher wirkt er in Abbildung 113 unten links schmaler, was allerdings nur von dieser Seite stimmt.

Auch die Abweichung des überkappenden Atoms von der Flächenmitte kann verglichen werden. Es ist in $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$ um 7° in Richtung der Bi–Bi-Bindung verschoben und in $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ um 8° in Richtung der Ni–Ni-Bindung. Im Cluster-Kern von Verbindung **18** ist eine maximale Abweichung von 1° von der Flächenmitte zu beobachten. Alle diskutierten Werte sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Bindungslängen, -winkel, Valenz-, Gerüstelektronen und des Käfig-Typs nach WADE-MINGOS-Regeln der Cluster in Verbindung **18, $[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$ und $[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$.**

	Verbindung 18	$[\text{Ni}_{0,33}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$	$[\text{Ni}@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_4\}(\text{Bi}_3)_2]^{4-}$
$d(\text{Bi}-\text{Bi}) [\text{\AA}]$	3,0267(6)– 3,19983(6) 2,6259(13)–	3,0158(6)–3,0349(5)	3,2273(11)–3,3427(14)
$d(\text{Ni}_{\text{exo}}-\text{Bi}) [\text{\AA}]$	2,7701(13)	2,694(1)–3,029(1)	2,603(2)–2,811(2)
$d(\text{Ni}_{\text{exo}}-\text{Ni}_{\text{exo}}) [\text{\AA}]$	2,9367(18)	2,540(1)–2,570(1)	2,575(3)–3,006(3)
$d(\text{Ni}_{\text{endo}}-\text{Bi}) [\text{\AA}]$	2,8523(4)–2,9198(5)	2,681(14)–2,7875(4)	2,7628(7)–2,8543(8)
$d(\text{Ni}_{\text{endo}}-\text{Ni}_{\text{exo}}) [\text{\AA}]$	2,5095(12); 2,5183(12)	2,527(12)–2,5308(13)	2,408(2)–2,695(2)
$\angle \text{Bi}-\text{Bi}-\text{Ni} [\circ]$	94,30(3); 94,83(3)		103,41(6); 99,94(6)
$\angle \text{Ni}-\text{Bi}-\text{Ni} [\circ]$	94,98(4)	99,12(4); 99,33(4)	104,36(6)
$\angle \text{Ni}-\text{Ni}-\text{Bi} [\circ]$		110,47(5); 110,98(6)	
$\angle \text{Bi}-\text{Ni}-\text{Bi} [\circ]$	127,57(5); 128,28(5)	119,81(5)	113,91(7); 118,18(8)
VE	88	110	108
GE	24	26	24

Käfig-Typ	<i>Prä-closo</i>	<i>Closo</i>	<i>Prä-closo</i>
-----------	------------------	--------------	------------------

3.4.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In Kapitel 3.4 wurden die ersten Reaktionsstudien des Salzes des *pseudo*-tetraedrischen $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anions mit d- und f-Block-Metall-Komplexen in *o*-DFB vorgestellt.

o-DFB zeigte aufgrund der zu en ähnlichen Permittivität ein zufriedenstellendes Lösevermögen für ausgewählter ZINTL-Salze, ohne dass diese sofort mit dem Lösungsmittel reagierten.^[78] Tatsächlich ist die Stabilität mancher ZINTL-Salze in *o*-DFB begrenzt, reicht aber für Umsetzungen aus, und manche der kristallisierten Produkte sind (nach bisherigem Stand) unbegrenzt lange stabil. Zusätzlich wirkt *o*-DFB aufgrund der viel geringeren LEWIS-Basizität nicht als Ligand, zersetzt somit keine Komplexe und erweitert damit deutlich das Spektrum der verwendbaren Reaktanden. Bemerkenswert ist das geänderte Produktspektrum im Vergleich mit bereits bekannten Reaktionen in en, wodurch bisher nur quantenchemisch postulierte Clustermotive in Verbindungen erhalten werden konnten.

Aufbauend auf vorangegangenen Untersuchungen am Salz des $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anions wurde $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in *o*-DFB umgesetzt. Anstelle eines isotypen Anionenmotivs zu dem in Verbindung **13** beziehungsweise **14** wurde ein achttatomiges, Realgar-ähnliches Anion $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_2\text{Bi}_8]^{2-}$ in Verbindung **15** erhalten. Dies ist nicht ungewöhnlich, da binäre Triel-basierte Anionen häufig zur Abspaltung der Triel-Atome und zur Ausbildung von reinen Bismut-basierten Polyanionen neigen. Von den Umsetzungen der $(\text{Tl}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ - und $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Salze mit f-Block-Metall-Komplexen in en ist bekannt, dass sie deltaedrische, intermetalloide Cluster-Anionen liefern. In *o*-DFB konnten auch Verbindungen mit heterometallischen Lanthanoid-basierten Clustern beigetragen werden. Dabei scheint der Einfluss der Elementzusammensetzung stärker ausgeprägt zu sein, da Triel- und Tetrel-basierte Umsetzungen zu sehr unterschiedlichen Strukturen in den Produkt-Anionen führen. Die Struktur des dem neuartigen Cluster zugrundeliegenden Bi_8^{4-} -Anions ist zwar bereits bekannt, jedoch wurde es bisher nur aus Bismut-Organyle und nicht aus ZINTL-Anionen dargestellt. Zudem war die Koordination von nur zwei Metallkomplexen an ein solches Motiv bisher nicht beschrieben worden. Nachdem polyzyklische Polyanionen des Bismuts lange als nicht synthetisierbar galten, häufen sich in jüngster Vergangenheit die Beweise dafür, dass es nur die richtige Synthesestrategie zur Realisierung dieses Strukturmotivs benötigt.^[72,161]

So konnte in dieser Arbeit unter Verwendung eines Ni^{I} -Komplexes eine nochmals andere Bi_8^{4-} -Substruktur in $[\text{Ni}@\{(\text{IMes})\text{Ni}\}_4(\mu^4, \eta^4: \eta^4: \eta^4: \eta^4\text{-Bi}_8)]$ in Verbindung **18** dargestellt werden. Hierbei handelt es sich um die erste intermetalloide Struktur aus *o*-DFB. Die andere Atomanordnung kann auf den Einbau eines endohedralen Ni^0 -Atoms zurückgeführt werden.

Ein Vergleich des annähernd ikosaedrischen Cluster-Kerns mit literaturbekannten intermetalloiden *pseudo*-ikosaedrischen Cluster-Kernen auf Bi/Ni-Basis, allerdings mit anderer Ni:Bi-Zusammensetzung und anderer Ligandenumgebung, zeigt keine Aufweitung des Clusters aufgrund seines höheren Bismut-Anteils. Seine Bindungslängen liegen im Bereich der für die beiden anderen berichteten, wohingegen seine Verzerrung deutlich abweicht.^[188,284]

Durch die Verwendung von *o*-DFB konnte auch der erste binäre Nortriycyclan-artige Cluster, $[(\text{hmds})\text{Mn}]_3(\text{TlBi}_6)]^{2-}$, im Anion von Verbindung **16** isoliert werden. Dieser weist ein Tl^{2-} -Ion an der Spitze des Clusters auf, welches dem *Pseudo*-Element-Konzept folgt. Auch in dieser Verbindung zeigt sich, wie entscheidend die Wahl des Lösungsmittels für die Synthese einzelner ZINTL-Cluster ist. Während in den THF-Umsetzungen das $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -*pseudo*-Tetraeder als Ganzes durch Koordination von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ -Einheiten in Lösung überführt wird, kommt es in *o*-DFB zur Reorganisation des Schweratomgerüsts.

Einen weiteren Beweis dafür, dass die richtige Synthesestrategie zur Isolierung von Verbindungen mit lange postulierten, aber nicht realisierten Anionenmotiven entscheidend ist, lieferte die Umsetzung des Salzes mit dem $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Anion und $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$. Die daraus isolierte, ungewöhnlicherweise neutrale Verbindung **17** weist das seit langem gesuchte, planare, fünfgliedrige Bi_5^- -Anion, und damit das schwerste 6π -aromatische Vollmetall-Analogon des $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -Ions auf. Es vervollständigt somit die Reihe der Verbindungen mit Pn_5^- -Anionen, die für die leichteren Elemente von Gruppe 15 seit mehreren Jahren bekannt sind. Zwar konnte das Bi_5 -Molekül massenspektrometrisch auch in en-Lösungen verschiedenster Bismut-basierter ZINTL-Anionen und deren Umsetzungen detektiert werden, jedoch scheint der Co^{I} -Komplex eine entscheidende Rolle bei der Isolierung zu spielen. Während Umsetzungen von NHC-koordinierten d-Block-Metall-Komplexen mit ZINTL-Salzen in THF nie zu einer erfolgreichen Umsetzung führten und sich diese Komplexe in en immer zersetzten, scheint die weniger LEWIS-basische aber dennoch hoch polare Natur des *o*-DFBs für die Umsetzung des Co^{I} -Komplexes ebenfalls entscheidend zu sein. Durch quantenchemische Berechnungen und μ -SQUID-Analyse wurde bestätigt, dass es sich bei Verbindung **17** um einen neutralen, gemischtvalenten, offenschaligen $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^0$ -Komplex handelt. Die Synthese von Polypentelid-Verbindungen wurde lange Zeit durch leicht verfügbare Ausgangsmaterialien, insbesondere weißem Phosphor, vorangetrieben. Mittlerweile kann diese Chemie aufgrund eines tieferen Verständnisses der Chemie von Polybismutiden auf das Feld der Bismut-Chemie erweitert werden.

Alle aus *o*-DFB erhaltenen Cluster weisen organische Liganden auf ihrer Oberfläche auf, unabhängig davon, ob es sich um intermetalloide oder heterometallsiche Cluster handelt. Dies weist

darauf hin, dass *o*-DFB, obwohl es eine ähnliche Polarität wie en aufweist, deutlich geringere Tendenzen hat, Komplexe unter Abstreifung von Liganden zu zersetzen bzw. diese durch die Koordination an d- oder f-Block-Metallatome zu verdrängen. Damit eröffnet sich eine neue Vielzahl an verwendbaren Ligandensystemen und Komplexen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten die Lösungsmittel THF und *o*-DFB zur Darstellung von Polybismutid-Clustern ausgehend von Verbindungen der binären, *pseudo*-tetraedrischen ZINTL-Anionen etabliert werden.

Hierzu wurde eine, in den Vorarbeiten entwickelte, neue Synthesestrategie in Ethern angewendet. Dieser basiert auf der Kombination zweier scheinbar widersprüchlicher Systeme: Einerseits der Salze binärer ZINTL-Anionen (TrBi_3)²⁻ (Tr = Ga, In, Tl) und (Tt_2Bi_2)²⁻ (Tt = Sn, Pb), welche ausschließlich in hochpolaren Lösungsmitteln löslich sind, und andererseits niedrig-kordinierter Amid-Komplexe $[\text{M}(\text{L})_2]$ (M = Mn, Zn; L = hmds, NDippTMS), die gegenüber solchen Lösungsmitteln empfindlich sind, sich aber in Ethern gut lösen. Eine Kombination dieser beiden Substanzklassen in THF bzw. Et₂O führt nicht nur zu einer Reaktion, sondern auch zur Bildung und Isolierung binärer und ternärer ZINTL-Cluster.

Die Stabilität der in Lösung überführten ZINTL-Anionen ist dabei vergleichbar mit ihrer Stabilität in en. Die Triel-basierten Anionen zersetzen sich vorwiegend in kleine Bismut-basierte Polyanionen und führen zur Isolierung von binären Verbindungen, während Tetrel-basierte durch Reorganisation zur Isolierung von ternären Verbindungen führen. Schema 21 fasst alle durchgeführten Untersuchungen zusammen und zeigt die molekularen Anionenmotive der erhaltenen Verbindungen.

Gezielte Aufreinigung der Amid-basierten Startmaterialien und Optimierung der Kristallisationsbedingungen führte sowohl zu Einkristallen der bereits bekannten Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5a–5d** in besserer Qualität als in den Vorarbeiten (Schema 21, hellblaue Kästen), als auch zur Isolierung bisher unbekannter Verbindungen (Schema 21, dunkelblaue Kästen). So entstand Verbindung **8** als Sekundärprodukt aus Verbindung **2**, da eine längere Reaktionszeit zur Oxidation und Abspaltung von (hmds)⁻-Liganden führte. Zudem konnten in dieser Arbeit die Verbindungen ausgehend von (TrBi_3)²⁻-Anionen um solche mit {Zn(hmds)}-Fragmenten (Verbindung **9** und **10**) ergänzt werden. Dabei zeigte das Anion in Verbindung **9**, dass weniger elektronenziehende 12-Elektronen-Übergangsmetall-Komplexfragmente in der Lage sind, ein Wannen-artiges Bi₆⁴⁻-Anion zu stabilisieren. In theoretischen Studien wurde gezeigt, dass diese Übergangsmetall-Komplexfragmente einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Geometrie der {Bi₆}-Einheiten haben.

Neben den d-Block-Metallatomen scheint auch der verwendete Ligand eine entscheidende Rolle bei der Bildung verschiedener Produktverbindungen zu spielen. So führt die Verwendung

größerer amidischer Liganden oftmals zwar zu einer erfolgreichen Umsetzung, es konnten jedoch zumeist nur ölige Produktgemische erhalten werden. Bisher wurde nur eine Verbindung des größeren (NDippTMS)[−]-Liganden einkristallin isoliert (Verbindung **12** aus dem Salz mit (Sn₂Bi₂)^{2−}-Anion). Da sich bei den Verbindungen **5a–5d** zeigte, dass verschiedene Mengen bzw. Arten von kokristallisiertem Lösungsmittel die Kristallinität der gebildeten Produkte beeinflussen können, sollten in weiteren Kristallisationsversuchen verschiedene Lösungsmittel und -volumina angeboten werden.

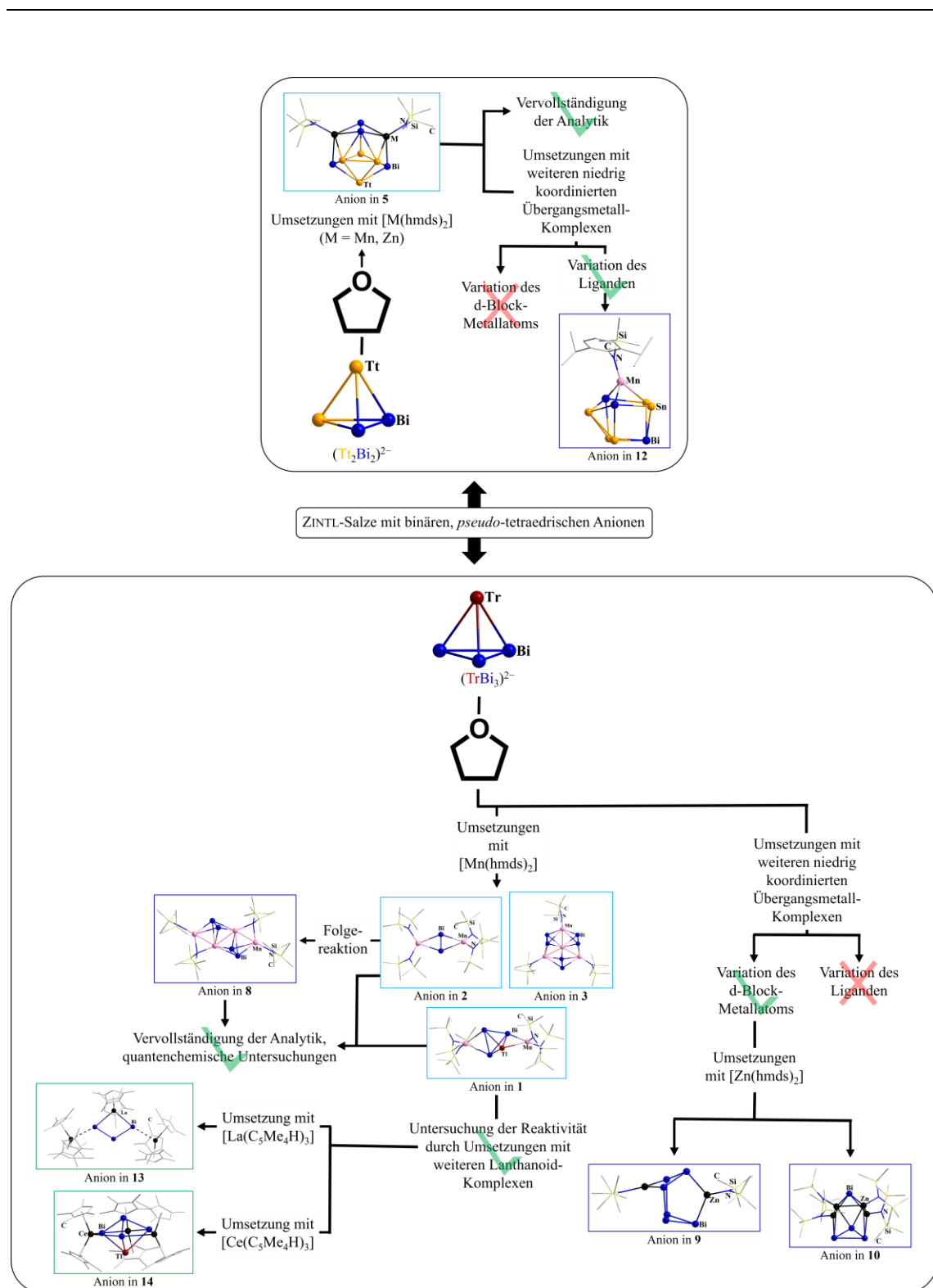
Während die Charakterisierung der Triel-basierten Verbindungen **1**, **2**, **8–10** vervollständigt und diese ebenfalls umfassend quantenchemisch untersucht werden konnten, ist die vollständige quantenchemische Untersuchung der Tetrel-basierten Verbindungen **5a–5d** noch Bestandteil aktueller Kooperationen.

In Reaktivitäts-Studien der Verbindung **1** konnte gezeigt werden, dass sich [Mn(hmds)₂] in THF als Transferreagenz für Folgereaktionen des in Lösung überführten (TlBi₃)^{2−}-Anions mit Lanthanoid-Komplexen eignet (Schema 21, grüne Kästen). Ziel war die Darstellung ternärer Verbindungen mit f-Block-Metall-Atomen auf der Cluster-Oberfläche des Anions. Erste Untersuchungen weisen auf einen großen Einfluss des verwendeten Komplexes und des Überschichtungssolvens hin. Bei der Umsetzung des [La(C₅Me₄H)₃]-Komplexes mit anschließender Überschichtung mit Toluol wurde ein binäres Anionenmotiv auf Bi₃^{3−}-Basis in Verbindung **13** isoliert. Bei der analogen Umsetzung mit [Ce(C₅Me₄H)₃] und anschließender Überschichtung mit *n*-Hexan wurde eine der ersten Anionenstrukturen mit Lanthanoid-Komplexfragmenten auf ihrer Cluster-Oberfläche in Verbindung **14** erhalten. Für Verbindung **14** wurde ein Ringstromfluss in der {Ln₃Bi₃}-Ebene mit hypotrochoider Form berechnet, welcher aufgrund der paramagnetischen Natur des Clusteranions nicht experimentell untersucht werden konnte. Durch 2D NMR-Messungen an der isoelektronischen, aber diamagnetischen Verbindung [K(Crypt-222)]₂[{La(C₅Me₄H)₂}₃Sn₂Bi₃]·0,66Toluol (**I**) konnte dieser einzigartige Ringstrom jedoch anhand seines Einflusses auf die chemische Verschiebung unterschiedlich orientierter CH-Gruppen nachgewiesen werden.

Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, scheinen verschiedenste kleine, Bismut-basierte Polyanionen in THF-Lösungen der ZINTL-Salze mit *pseudo*-tetraedrischen Anionen vorzuliegen, deren Kristallisation stark von den verwendeten Metall-Komplexen und den Überschichtungssolvens abhängig ist. Gleiches gilt anscheinend für die Folgechemie der durch (hmds)[−]-Komplexe in Lösung überführten Spezies. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch das zum Anion in Verbindung **14** isotype Anion des Lanthan-Komplexes (und anders herum) realisierbar ist bzw. in Lösung vorliegt, dieses allerdings nur auf bisher unbekannte Weise kristallisiert werden kann. Weitere Ansätze sind

Gegenstand aktuellster Forschung im Arbeitskreis. Zusätzlich sollten alle ZINTL-Anionen, die durch organische Abschirmung in Lösung gebracht werden können, auf ihre Reaktivität gegenüber weiteren Metall-Komplexen untersucht werden. Da Liganden in THF (im Gegensatz zu en) nicht oder nur teilweise verdrängt werden, könnten so Metallatome auf der Oberfläche von Clustern stabilisiert werden, die interessante Eigenschaften wie Magnetismus oder katalytische Aktivität aufweisen.

Die Reaktivität der Verbindungen **13** und **14** ist bisher nicht untersucht und sollte in weiteren Studien behandelt werden. Denkbar wäre eine weitere Addition LEWIS-basischer Cluster an die Lanthanoid-Atome unter Abspaltung weiterer organischer Liganden. Dies könnte, unter Lanthanoid-Verbrückung, zu bisher unbekannten quaternären Clustern führen. Des Weiteren könnten die zugänglichen Atome katalytische Aktivität aufweisen, was im Ansatz bereits in vorrangegangenen Studien zu anderen Clustern untersucht wurde,^[317,591] aber in diesen speziellen Fällen noch aussteht.



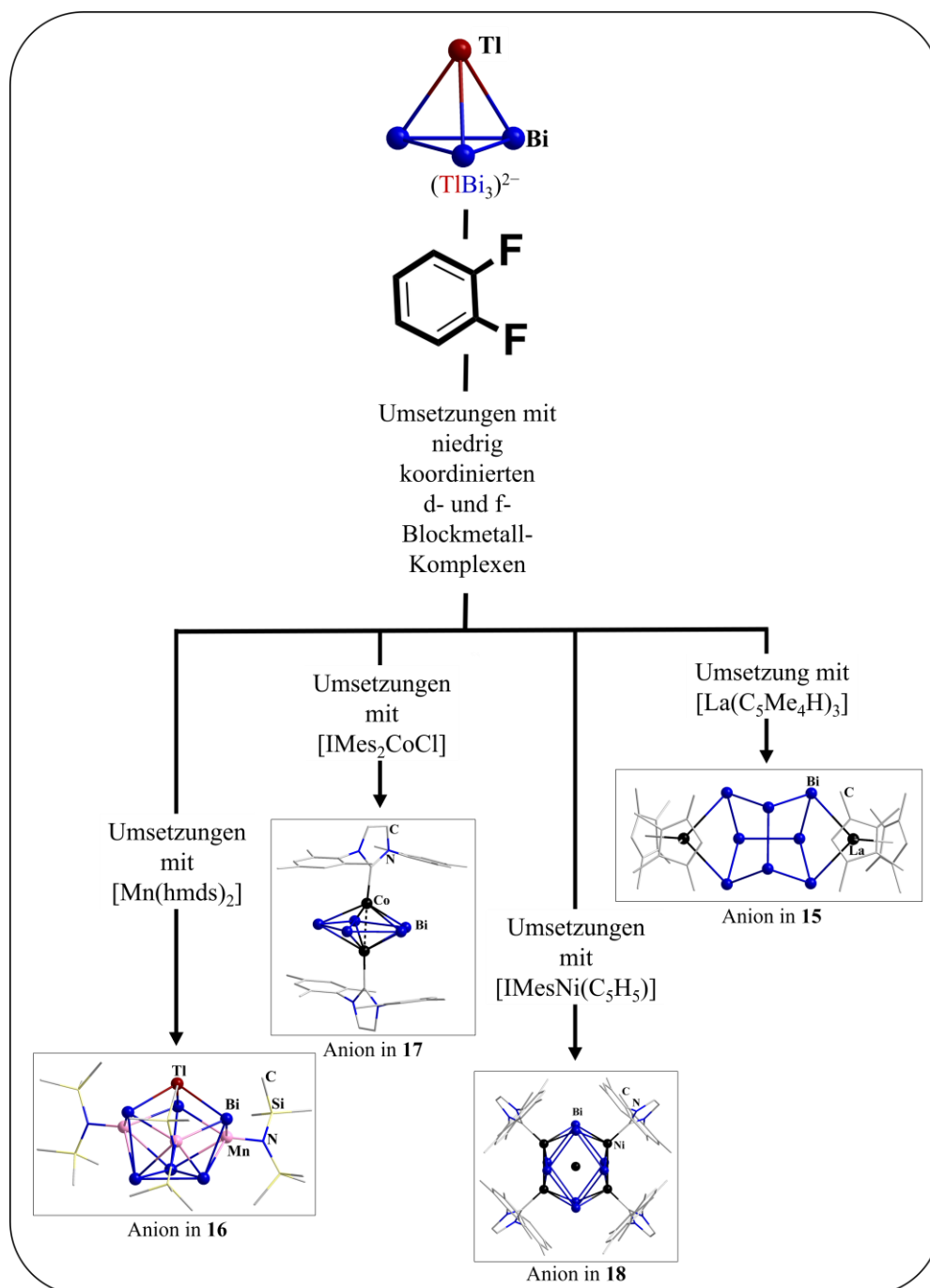
Schema 21: Schematische Zusammenfassung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in THF mit Illustration der molekularen Anionen-Strukturen der erhaltenen Verbindungen. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tt (dunkelgelb), Ti (rotbraun), M/La/Ce/Zn ($\text{M} = \text{Mn}/\text{Zn}$, schwarz), Mn (rosa), N (blau), Si (gelb), C (grau).

Im zweiten Projekt dieser Arbeit wurde der Einfluss von *o*-DFB als Lösungsmittel auf das erhaltene Produktspektrum untersucht. *o*-DFB hat dabei mehrere Vorteile: Während es eine ähnliche Polarität wie en aufweist und daher in der Lage ist, ZINTL-Salze zu lösen, ist es deutlich weniger toxisch. Zusätzlich zersetzt es aufgrund der geringeren LEWIS-Basizität die eingesetzten Komplexe nicht. Daher konnten in allen bisherigen Umsetzungen ZINTL-Cluster mit Liganden auf ihrer Oberfläche erhalten werden, unabhängig davon ob es sich um d-Block oder f-Block-Metall-Komplexe handelte. Schema 22 zeigt die Anionenmotive aller in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen aus *o*-DFB. Untersucht wurde dabei nur die Reaktivität des $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Salzes, da dabei am wahrscheinlichsten das Triel-Element in den Produkt-Cluster eingebaut wird. Der Einfluss des Lösungsmittels auf das Produktspektrum zeigt sich sowohl bei der Umsetzung mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ als auch mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$. Erstere resultierte abweichend von Verbindung **13** in einem Anionenmotiv basierend auf dem Bi_3^{3-} -Anion in Verbindung **15**. Die zweite Umsetzung liefert ein ternäres Anion mit dem ersten binären Nortricyclan-artigen Schweratomgerüst in Verbindung **16**. Da bisher keine Verbindung auf Basis von $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ isoliert werden konnte, sollten hier weitere Kristallisationsversuche angestrebt werden. Ein Vergleich der Anionenmotive könnte weitere Einblicke in die in Lösung vorhandenen Polyanionen und ihre Reaktivitäten liefern.

Anders als in THF kommt es in *o*-DFB auch zu Reaktionen mit NHC-dekorierten Übergangsmetall-Komplexen. Mit der Isolierung des neutralen $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ -Clusters (**17**) konnte abschließend die Reihe der $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ -analogen, 6π -aromatische Pn_5^- -Ringe vervollständigt und deren elektronische Struktur mittels quantenchemischer Untersuchungen beschrieben werden. Obwohl eine analoge Nickel-Phosphor-Verbindung, gewonnen aus P_4 , in der Literatur bekannt ist, resultierte die Umsetzung des $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ -Salzes mit $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ in dem ersten intermetalloiden Cluster $[\text{Ni}@[(\text{IMes})\text{Ni}]_4\text{Bi}_8]$ (**18**). Dies ist ein weiteres Beispiel für die grundverschiedene Reaktivität der binären, *pseudo*-tetraedrischen Anionen im Vergleich zu den isovalenzelektronischen Pn_4 -Molekülen. Da Verbindung **18** ungepaarte Elektronen am Nickel aufweist, sind magnetische Messungen und quantenchemische Untersuchungen noch Teil aktueller Forschung.

Die Verwendung von *o*-DFB als Lösungsmittel erwies sich im Laufe dieser Arbeit als zielführend bei der Synthese von binären und ternären ZINTL-Salzen mit bisher unbekannten Anionenmotiven. Seine milde Natur im Vergleich zu en eröffnet eine neue Vielzahl an verwendbaren Ligandensystemen und Komplexen. Neben weiteren Amid-Komplexen würde sich auch die Verwendung von cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen (CAACs) anbieten, um sterische und elektronische Effekte auf die Bildung der Schweratomgerüste zu untersuchen.

Generell sollte in weiteren Studien die Reaktivität der anderen bekannten ZINTL-Salze mit *pseudo*-tetraedrischen Anionen auf die bisher verwendeten Komplexe, sowie die Reaktivität aller ZINTL-Salze auf weitere f-Block- und d-Block-Metall-Komplexe untersucht werden.



Schema 22: Schematische Zusammenfassung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in *o*-DFB mit Illustration der molekularen Anionen-Strukturen der erhaltenen Verbindungen. Farbschema: Bi (dunkelblau), Tl (rotbraun), Mn (rosa), Co/Ni/La (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechniken

Zur Synthese, Handhabung oder Lagerung aller im Folgenden genannten Chemikalien wurde unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Diese wurde mit Hilfe einer Argon-Schutzgasapparatur nach SCHLENK mit Hochvakuumpumpe (10^{-3} mbar) oder eine Glovebox mit Argonatmosphäre bereitgestellt. Alle lichtempfindlichen Substanzen wurden in Braunglas-Gefäßen gelagert und lichtempfindliche Reaktionen in verdunkelten (Verwendung von Aluminium-Folie) SCHLENK-Rohren oder Gefäßen, durchgeführt. Kühlungsbedürftige Reaktionen wurden mit einer Aceton/Trockeneis-Mischung auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Soweit nicht anders angegeben wurde mit getrocknetem, sauerstoff- und wasserfreiem Lösungsmittel gearbeitet.

5.1.2 Chemikalien

Im Folgenden wird eine Liste der Chemikalien gegeben, die für diese Arbeit verwendet wurden. Für die Phasensynthesen wurden die elementaren Metalle K (Acros Organics, 98 %), Ga (Carl Roth, >99 %), In (Carl Roth, >99 %), Tl (Alfa Aesar, 99,9 %), Sn (VWR, 99,5 %), Pb (Thermo Fischer, >97 %), Bi (ChemPur, 99,5 %) verwendet wie sie geliefert wurden. Crypt-222 (Kryptofix 222, Sigma Aldrich) wurde im Vakuum getrocknet. KH (Sigma Aldrich) wurde als 30wt % in Mineralöl erhalten und auf einer Fritte mit *n*-Hexan ölfrei gewaschen, getrocknet und in die Glovebox eingeschleust. Für die Ligandensynthese wurde H(hmds) (abcr, 98,5 %), (PhMe₂Si)₂NH (abcr, 95 %), Glyoxal (Carl Roth, 40 % in H₂O), TMSCl (Sigma Aldrich, 98 %), DMSCl₂ (VWR, 99+ %), Paraformaldehyd (Carl Roth), KC₈ (abcr), Na(hmds) (Alfa Aesar, 98 %) und *n*-BuLi (Sigma Aldrich, 2,5M in *n*-Hexane) verwendet, wie sie geliefert wurden. Die Anilinderivate 2,4,6-Trimethylanilin (Sigma Aldrich, 98 %) und 2,6-Diisopropylanilin (Sigma Aldrich, 97 %) wurden vor der Verwendung destilliert. Alle Übergangsmetallsalze MnCl₂ (Sigma Aldrich, 98 %), ZnCl₂ (Sigma Aldrich, 98 %), CdCl₂ (Sigma Aldrich, 98 %), CuCl (Sigma Aldrich, >99 %), CoCl₂ (Sigma Aldrich, >98 %) und NdCl₃ (Sigma Thermo Fischer, 99,9 %) wurden in wasserfreier Form gekauft, unter vermindertem Druck getrocknet, in die Glovebox überführt und verwendet. Selbiges gilt für die verwendeten Übergangsmetall- und Lanthanoid-Komplexe

$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoCl}]$ (Sigma Aldrich, 97 %), $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (Sigma Aldrich), $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (Sigma Aldrich), $[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (Sigma Aldrich, 99,9 %), $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (Sigma Aldrich, 99,9 %), $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ (Sigma Aldrich, 99,9 %), $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ (VWR, 99,9 %).

5.1.3 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift getrocknet und von Sauerstoff befreit. Nach der Aufreinigung wurden sie unter Argonathmosphäre auf Molsieb (Carl Roth, 3 Å, 4 Å) im Dunklen gelagert und zeitnah verwendet.

En (Sigma Aldrich, > 99 %) und *o*-DFB (Apollo Scientific, 99 %) wurden 24 Stunden über CaH_2 unter Reflux erhitzt, destilliert und auf 4 Å-Molsieb gelagert. Et_2O (Carl Roth, > 99,5 %), THF (Acros Organics, 99 %), *n*-Hexan (Sigma Aldrich, >95 %), Toluol (Acros Organics, 99 %) wurden 24 Stunden über Kalium unter Reflux erhitzt, destilliert und auf 4 Å-Molsieb gelagert.

5.1.4 Charakterisierungsmethoden

5.1.4.1 Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) in Lösung

NMR-Spektroskopie wird in dieser Arbeit vor allem zur Reaktionskontrolle der selbst dargestellten Edukte verwendet, weshalb nur ^1H -NMR-Spektren aufgenommen wurden. Alle gezeigten ^1H -NMR-Spektren wurden an der Philipps-Universität Marburg bei 22 °C im angegebenen Lösungsmittel gemessen. Verwendet wurden dafür die Geräte AV III HD 250 MHz und AV II 300 MHz der Firma BRUKER. Alle Spektren wurden von mir in der Automation aufgenommen. Alle Spektren wurden mit MESTRENOVA 14.2.0-26256^[592] ausgewertet und analysiert. Die chemische Verschiebung δ der Signale wird in ppm relativ zu Tetramethylsilan als Standard angegeben. Als Referenz dient dann das Restprotonensignal der verwendeten deuterierten NMR-Lösungsmittel. Sind Multiplizitäten aufgelöst, werden diese mit s (singulett), d (duplett), t (triplett) und m (multiplett) angegeben.

5.1.4.2 Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) am Festkörper

^1H -1D-Spektroskopie an einer pulverisierten Probe aus kristallinem Material unter Verwendung der DEPTH^[593] Festkörper-NMR-Experimente wurden an einem kommerziellen 1,3-mm-MAS-Probenkopf und die $2\text{D}^{13}\text{C}$ - ^1H -heteronukleare Korrelation^[594] MAS NMR an einem 3,2 mm-MAS-Probenkopf bei einem Feld von 14,1 T an einem BRUKER AVANCE NEO-Spektrometer bei einer Frequenz von 600,2 MHz für ^1H bzw. 150,9 MHz für ^{13}C unter Verwendung von Zirkonoxidrotoren durchgeführt. Die Referenzierung erfolgte unter Verwendung von 1 % $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ in CDCl_3 als externe sekundäre Referenz für die ^1H -Resonanzfrequenz unter Verwendung der Ξ -Skala, wie von der IUPAC angegeben.^[595,596] HETCOR- und Kreuzpolarisationsexperimente wurden bei einer Rotationsfrequenz von 20 kHz gesammelt. Die Relaxationszeit T_1 wurde mithilfe eines Sättigungserholungsexperiments geschätzt und D_1 wurde für DEPTH-Experimente auf $3T_1$ gesetzt. Rotorsynchronisierte t_1 -Inkrementen wurden für alle 2D-Experimente verwendet und Daten gemäß der States-Methode gesammelt. Die verwendete Kontaktzeit betrug 1000 μs und TPPM-15^[597] wurde zur Entkopplung von ^1H -Spins mit einer Entkopplungsleistung von 85 kHz verwendet. Zur Dekonvolution und Anpassung der Spektren wurde das Programm deconv2Dxy^[598] verwendet.

5.1.4.3 Massenspektrometrie (ESI-MS)

Alle Massenspektren wurden mit der ESI-Methode im negativen Ionen-Modus unter Verwendung der Hochauflösung an einem Finnigan LTQ-FT-Spektrometer der Firma THERMO FISCHER SCIENTIFIC aufgenommen. Die verdünnte Reaktionslösung wurde in der Glovebox in eine 500 μ L Spritze nach Hamilton aufgezogen und unter Argonatmosphäre an das Gerät angeschlossen. Die Messung wurde mit J. BAMBERGER und F. GANSLMAIER an der Philipps-Universität Marburg durchgeführt und durch mich ausgewertet. Die Signale werden mit m/z angegeben.

5.1.4.4 Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analyse (μ -RFA)

Die μ -RFA-Analysen wurden mit einem Bruker Tornado M4-Spektrometer durchgeführt. Die Einkristallproben wurden mit einer kleinen Menge NVH-Immersionsöl (auf 4 Å-Molekularsieb gelagert) auf dem Probenhalter fixiert. Als Strahlungsquelle diente eine Rhodium-Röntgenröhre. Das Detektorsystem besteht aus zwei energiedispersiven XFlash-Röntgendetektoren nach dem SDD-Prinzip (Silicon Drift Detector) mit einem internen FET (Feldeffekttransistor). Die Messungen wurden bei ca. 2 mbar durchgeführt. Die Quantifizierung basierte auf der K-K-, Mn-K-, Zn-K-, Sn-L-, Tl-L-, Bi-L-, Pb-L-, La-L-, Ce-L-, Co-K-, Ni-K-Fluoreszenzemission. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm ESPRIT.^[599]

5.1.4.5 Supraleitende Quanteninterferenz-Messung (μ -SQUID)

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von Verbindung **II** erfolgte in Kooperation mit R.CLÉRAC mit einem Quantum Design MPMS-XL SQUID-Magnetometer, das zwischen 1,8 K und 400 K betrieben werden kann mit Gleichstromfeldern von bis zu 7 T. Die Messungen wurden an mikrokristallinen Proben (2,1, 12,9, 10,6, 9,9 und 16,2 mg) unter Argon durchgeführt, die in versiegelten doppelten Polypropylen/Polyethylen-Beutel abgefüllt waren (mit einer typischen Größe von $3 \times 0,5 \times 0,02$ cm³ und einer Masse von 32,5, 18,4, 24,9, 34,3 beziehungsweise 27,4 mg). Die Daten wurden um die intrinsischen diamagnetischen Beiträge der Probe und des Probenhalters korrigiert.

Ein Einkristall der Verbindung **12** wurde in der Nähe einer Anordnung von μ -SQUIDs auf einem Chip platziert und mit ApiezonTM-Fett thermisch behandelt. Die Probe wurde in einem Verdünnungskühlschrank, der mit einem 3D-Vektormagneten ausgestattet war, auf eine Grundtemperatur von 30 mK abgekühlt. Das Magnetfeld kann in jeder Richtung der μ -SQUID-Ebene mit einer Präzision von besser als $0,1^\circ$ angelegt werden, indem drei orthogonale Spulen separat angesteuert werden. Die Tieftemperatur-M(H)-Messungen (0,03–4,5 K) wurden an den Einkristallen bei verschiedenen Feldänderungs-Raten zwischen $0,002 \text{ T s}^{-1}$ und $0,128 \text{ T s}^{-1}$ mit einer Zeitauflösung von etwa 1 ms durchgeführt. Eine leichte Achse, die in dieser Stichprobe zwar nicht besonders ausgeprägt war, wurde mithilfe einer „Querfeldmethode“ geschätzt.^[600,601]

5.1.4.6 Quantenchemische Methoden

Alle Rechnungen die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden mit Turbomole^[431] von Koope-rationspartnern durchgeführt. Die jeweils verwendeten Funktionale, Basissätze und durchgeführten Rechnungen werden in den jeweiligen Kapiteln mit Verweisen auf den Anhang und in den zugehörigen Veröffentlichungen genauer beschrieben.

5.1.4.7 Einkristallstrukturanalyse

Einkristallstrukturbestimmung wurde an den Diffraktometern D8 Quest von BRUKER, IPDS II und StadiVari von STOE durchgeführt. Die Messungen am Flächendetektorsystemen IPDS II und am Photon 100 detector System D8 Quest mit Microfocus-Quelle wurden bei 100 K mit einem Graphit-Monochromator zur Isolierung der Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Messungen am Dectris Pilatus-Detektor-System StadiVari mit Microfocus-Quelle wurden bei 100 K mit einem Graphit-Monochromator zur Isolierung der Ga-K α -Strahlung ($\lambda = 1,34143 \text{ \AA}$) durchgeführt.

Die Strukturlösung erfolgte mittels intrinsischen Methoden (ShelXT-2018/2) in der Olex2-1.5-Software.^[450,451,602] Die Verfeinerung der erhaltenen Struktur erfolgte mittels der least-square-Methode on a F^2 mit SHELXL-2018/3 in Olex.^[451,602–604] Absorptionskorrekturen wurde mittels *multi-scan*-Methoden durchgeführt und die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal auf Basis des Reitermodells gesetzt und mit verfeinert.

Alle Abbildungen der Moleküle und Zellen wurden mit DIAMOND v4.3.2 von CRYSTAL IMPACT dargestellt.^[605] Alle Schweratome werden mit thermischen Auslenkungsparametern mit 50 %

Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt und C-, N-, O-Atome als Sticks. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome zumeist nicht dargestellt.

5.1.4.8 Analyse der Hirshfeld-Oberflächen

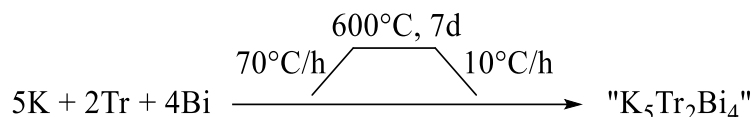
Die HIRSHFELD-Oberflächen wurden mit Crystal explorer 21 von F. TAMBORNINO analysiert.^[606]

5.1.4.9 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen von Kristallen wurde am Stereolichtmikroskop Stereo Discovery.V8 von CARL ZEISS durchgeführt. Das Mikroskop war mit einer hochintensiven Kaltlichtquelle CL 1500 ECO, einem Achromat S 0,63x-Objektiv (FWD 107 mm), einem PL 10x/21 Bro-Okular und der Mikroskopkamera AxioCam MRc 5 mit dem Kameraadapter 60N-C 2/3" 0,63x. ausgestattet. Das Foto-Rohmaterial wurde mit der Software AxioVision40x64 4.9.1 SP1 untersucht.^[607]

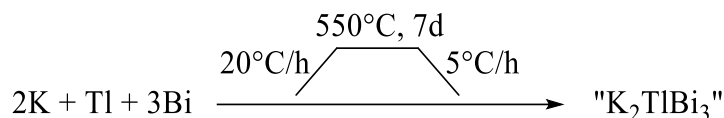
5.2 Darstellung der verwendeten ternären Feststoffe

5.2.1 Synthese der intermetallischen Feststoffe „K₅Ga₂Bi₄“ und „K₅In₂Bi₄“ [177,184]



Elementares Bismut- (17,1 mmol) und Triel-Pulver (8,50 mmol) wurden vermisch. Aus dem abgewogenen und von der Oxidschicht befreiten Kalium (21,4 mmol) wurde mit Handschuhen ein Würstchen geformt, welches mit dem Pulver umhüllt werden kann. Dadurch wurde das Einfüllen in die Nb-Ampulle ohne Anhängen erleichtert. Diese wurde mittels Ar-Lichtbogen-Schweißen nach WIG verschlossen und in eine Quarzglas-Ampulle überführt, anschließend auf 10⁻³ mbar evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nach dem im Schema angegebenen Temperaturprofil erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der metallische Schmelzkörper gemörsert. Die Einwagen wurden für jeweils 3,00 g Produkt angepasst.

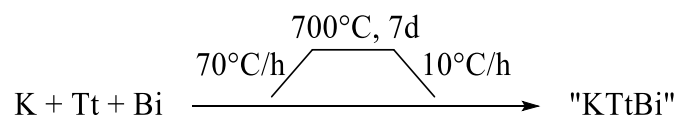
5.2.2 Synthese des intermetallischen Feststoffs „K₂TlBi₃“ [79]



Elementares Bismut- (2,07 g, 9,90 mmol, 3,00 eq.) und Thallium-Pulver (0,67 g, 3,30 mmol, 1,00 eq.) wurden vermisch. Aus dem abgewogenen und von der Oxidschicht befreiten Kalium (0,26 g, 6,60 mmol, 2,00 eq.) wurde mit Handschuhen ein Würstchen geformt, welches mit dem Pulver umhüllt wurde. Dadurch wurde das Einfüllen in die Nb-Ampulle ohne Anhängen erleichtert. Diese wurde mittels Ar-Lichtbogen-schweißen nach WIG verschlossen und in eine Quarzglas-Ampulle überführt. Diese wurde auf 10⁻³ mbar evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampulle wurde anschließend nach dem im Schema angegebenen Temperaturprofil erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der metallische Schmelzkörper gemörsert.

5.2.3 Synthese des intermetallischen Feststoffs „KSnBi“ und „KPbBi“

[262]



Elementares Bismut- (11,0 mmol) und Tetrel-Pulver (11,00 mmol) werden vermischt. Aus dem abgewogenen und von der Oxidschicht befreiten Kalium (11,00 mmol) wird mit Handschuhen ein Würstchen geformt, welches mit dem Pulver umhüllt wird. Dadurch wird das Einfüllen in die Nb-Ampulle ohne Anhängen erleichtert. Diese wird mittels Ar-Lichtbogen-schweißen nach WIG verschlossen und in eine Quazglas-Ampulle überführt. Diese wird auf 10^{-3} mbar evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampulle wird anschließend nach dem im Schema angegebenen Temperaturprofil erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der metallische Schmelzkörper gemörsert.

5.3 Aufschluss und Extraktion der ternären Feststoffe

5.3.1 Extraktion der intermetallischen Feststoffe „K₅Ga₂Bi₄“ und „K₅In₂Bi₄“ [177,184]

„K₅Tr₂Bi₄“(1.00eq.) werden mit Crypt-222 (5,05eq.) in 100 mL/g_{Phase} en umgesetzt und für 24 Stunden unter Lichtaschluss in einem spitzen SCHLENK-Rohr gerührt. Die Suspension wird 24 Stunden Ruhen lassen und die dunkelgrünblaue Lösung mit einer Kanüle abdekantiert. Das Lösungsmittel wird zunächst bei $6 \cdot 10^{-2}$ mbar im statischen Vakuum entfernt, um Spritzen zu vermeiden. Das restliche Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum entfernt. Muss die eingeeengte, aufkonzentrierte Lösung über Nacht gelagert werden, geschieht dies im 5 °C Kühlschrank. Der erhaltene kristalline Feststoff (~75 %, [K(Crypt-222)₂TrBi₃·en) wird zwei Mal mit 20 mL Toluol gewaschen, im Vakuum getrocknet und ausgekratzt.

5.3.2 Extraktion der intermetallischen Feststoffs „K₂TlBi₃“ [80]

„K₂TlBi₃“ (1,00 g, 1,05 mmol, 1,00 eq.) werden mit Crypt-222 (1,19 g, 3,18 mmol, 2,05 eq.) in 100 mL en umgesetzt und für 36 Stunden unter Lichtaschluss in einem spitzen SCHLENK-Rohr gerührt. Die Suspension wird 24 Stunden Ruhen lassen und die dunkelgrün farbene Lösung mit einer Kanüle abdekantiert. Das Lösungsmittel wird zunächst bei $6 \cdot 10^{-2}$ mbar im statischen Vakuum entfernt, um Spritzen zu vermeiden. Das restliche Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum entfernt. Muss die eingeeengte, aufkonzentrierte Lösung über Nacht gelagert werden, geschieht dies im 5 °C Kühlschrank. Der erhaltene kristalline Feststoff (~85 %, [K(Crypt-222)₂TlBi₃·0,5en) wird zwei Mal mit 20 mL Toluol gewaschen, im Vakuum getrocknet und ausgekratzt.

5.3.3 Extraktion der intermetallischen Feststoffe „KSnBi“ und „KPbBi“ [250,262]

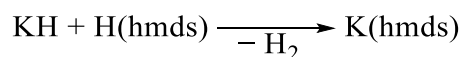
„KTtBi“ (1,00 eq.) werden mit Crypt-222 (1,05eq.) in 100 mL/g_{Phase} en umgesetzt und für 24 Stunden unter Lichtaschluss in einem spitzen SCHLENK-Rohr gerührt. Die Suspension wird 24 Stunden Ruhen lassen und die dunkelbraun farbene Lösung mit einer Kanüle abdekantiert. Das Lösungsmittel wird zunächst bei $6 \cdot 10^{-2}$ mbar im statischen Vakuum entfernt, um Spritzen zu vermeiden. Das restliche Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum entfernt. Muss die eingengte, aufkonzentrierte Lösung über Nacht gelagert werden, geschieht dies im 5 °C Kühlschrank. Der erhaltene kristalline Feststoff (~95 %, $[\text{K}(\text{Crypt-222})_2(\text{Tt}_2\text{Bi}_2) \cdot \text{en}]$) wird zwei Mal mit 20 mL Toluol gewaschen, im Vakuum getrocknet und ausgekratzt.

5.4 Darstellung der Übergangsmetall-Komplexe als Edukte

Es folgt eine Liste der in dieser Arbeit nach (zum Teil abgewandelter) Literaturvorschrift synthetisierten Übergangsmetall- und Lanthanoid-Komplexe. Alle nicht aufgeführten Edukte waren im Arbeitskreis bereits vorhanden und wurden nicht selbst dargestellt.

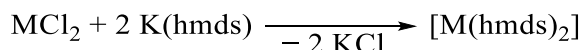
5.4.1 Synthese von $[M(\text{hmds})_2]$ ($M = \text{Mn, Zn, Cd}$)^[420,608]

5.4.1.1 Synthese von $\text{K}(\text{hmds})$ ^[609,610]



KH (2,58 g, mol, 64,00 mmol, 1,00 eq.) wurden in 60 ml THF vorgelegt und H(hmds) (13,5 mL, 64,00 mmol, 1,00 eq.) wurde langsam zugetropft. Die Suspension wurde über Nacht gerührt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloses Pulver $\text{K}(\text{hmds}) \cdot 0,75\text{THF}$ erhalten (14,76 g, 58,21 mmol, 91 %)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 295 K, 300 Hz) δ/ppm : 0.15 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).



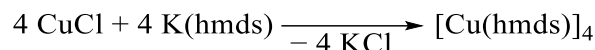
Verwendete Glasgeräte müssen gut ausgeheizt werden und das Arbeiten in der Glovebox bietet sich für den Ausschluss von Sauerstoff, besonders für den Mangan-Komplex, an. Manche (hmds)-Komplexe entstehen in einer exothermen Reaktion, die drei hier erwähnten allerdings nicht. MCl_2 (20 mmol, 1,00 eq.) und $\text{K}(\text{hmds}) \cdot 0,75\text{THF}$ (6,00 g, 39,07 mmol, 2,00 eq.) wurden unter Schutzgasatmosphäre mit 10 mL/mg $_{\text{MCl}_2}$ THF versetzt. Die Suspension wurde über Nacht gerührt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im statischen Vakuum vorsichtig umkondensiert. Dabei entstand ein blassrosa Feststoff für den Mangan-Komplex und farblose Flüssigkeiten für den Zn- und Cd-Komplex.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 295 K, 300 Hz) δ/ppm :

$M = \text{Zn}$: 0.20 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$M = \text{Cd}$: 0.19 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

5.4.2 Synthese von [Cu(hmds)]₄ ^[611]

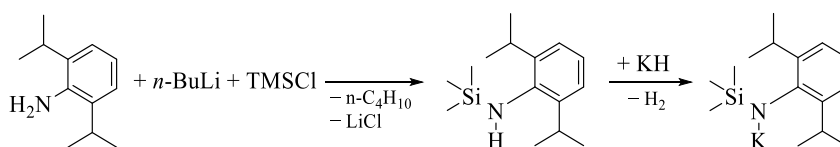


CuCl (1,00 g, 10,00 mmol, 1,00 eq.) und K(hmds) (1,69 g, 10,00 mmol, 1,00 eq.) wurden unter Schutzgasatmosphäre mit 15 mL THF versetzt. Die Suspension wurde eine Stunde gerührt, unter Rückfluss für 5 Stunden erhitzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 40 mL eines Gemischs aus *n*-Hexan/ DCM (1:1) aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter Vakuum entfernt. Der entstandene farblose Feststoff, wird mit 15 mL *n*-Hexan gewaschen. Die Ausbeute war sehr gering.

¹H-NMR (C₆D₆, 295 K, 300 Hz) δ/ppm: 0.35 (s, 24H, Si(CH₃)₃).

5.4.3 Synthese von [M(NDippTMS)₂] (M = Mn, Zn) ^[612]

5.4.3.1 Synthese von K(NDippTMS)

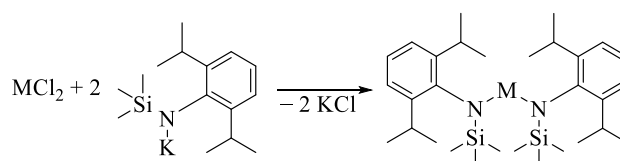


DippNH₂ (3,80 mL, 20,00 mmol, 1,00 eq.) wurde in 60 mL Et₂O bei –30 °C vorgelegt und unter starkem Rühren wurde *n*-BuLi (2,5M in *n*-Hexan, 8,00 mL, 20,00 mmol, 1,00 eq.) langsam zutropft. Nach dem Auftauen wurde die Suspension eine Stunde gerührt, auf 0 °C gekühlt und langsam mit TMSCl (2,6 mL, 20,00 mmol, 1,00 eq.) in 10 mL Et₂O versetzt. Die Suspension wurde 12 Stunden gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand umkondensiert. Das Produkt wurde als gelbliches Öl erhalten (4,69 g, 18,80 mmol, 94 %)

¹H-NMR (C₆D₆, 295 K, 300 Hz) δ/ppm: 0,11 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1,20 (d, 12H, C₆H₃–(CH(CH₃)₂)₂), 2,01 (s br, 1H, NH), 3,46 (sept, 2H, C₆H₃–(CH(CH₃)₂)₂), 7,01 (m, 3H, C₆H₃).

KH (0,75 g, 18,70 mmol, 1,00 eq.) wurde in 10 mL THF vorgelegt und H(NDippTMS) (4,69 g, 18,80 mmol, 1,00 eq.) wurden langsam zugegeben und die Suspension 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als farblosen Feststoff erhalten (5,15 g, 17,91 mmol, 96 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 295 K, 300 Hz) δ/ppm : 0,33 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1,24 (d, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 3,83 (sept, 2H, $\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 6,57 (t, 1H, C_6H_2), 7,01 ((d, 2H, C_6H_3).

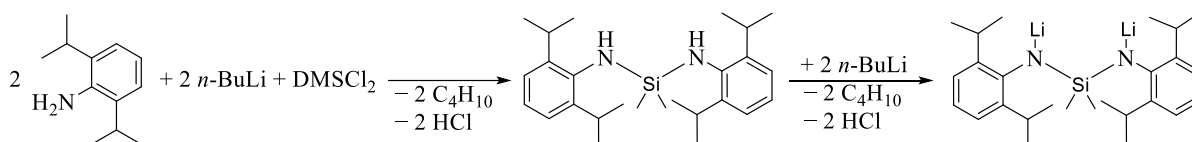


MCl_2 (4,00 mmol, 1,00 eq.) und $\text{K}(\text{NDippTMS})$ (2,30 g, 8,00 mmol, 2,00 eq.) wurden unter Schutzgasatmosphäre mit 30 mL THF versetzt. Die Suspension wurde über Nacht gerührt, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und das Filtrat auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es entstanden blassrosa Kristalle des Mangan-Komplexes und farblose Kristalle des Zink-Komplexes. Die Ausbeute konnte durch Einengen der Mutterlauge und erneutes Kühlen erhöht werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 295 K, 300 Hz) δ/ppm : M = Zn: 0,20 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0,87 (d, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1,24 (d, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 3,78 (sept, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 7,00 (m, 6H, C_6H_2).

5.4.4 Synthese von $[\text{Mn}_2\{(\text{NDipp})_2\text{DMS}\}_2]$ ^[478]

5.4.4.1 $(\text{LiNDipp})_2\text{DMS}$ ^[477]

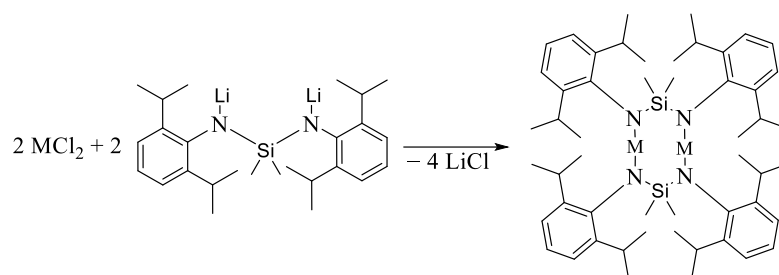


DippNH₂ (3,80 mL, 20,00 mmol, 1,00 eq.) wurde in 60 mL Et₂O bei –30 °C vorgelegt und unter starem Rühren wurde *n*-BuLi (2,5M in *n*-Hexan, 8,00 mL, 20,00 mmol, 1,00 eq.) langsam zugetropft. Nach dem Auftauen wurde die Suspension eine Stunde gerührt, auf 0 °C gekühlt und langsam mit DMSCl₂ (1,21 mL, 20,00 mmol, 0,50 eq.) in 10 mL Et₂O versetzt. Die Suspension wurde 12 Stunden gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als gelbliches Öl erhalten (4,5 g, 10,95 mmol, 55 %)

¹H-NMR (C₆D₆, 295 K, 300 Hz) δ /ppm: 0,22 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1,18 (d, 24H, C₆H₃–(CH(CH₃)₂)₂), 2,65 (s br, 2H, NH), 3,52 (sept, 4H, C₆H₃–(CH(CH₃)₂)₂), 7,11 (m, 6H, C₆H₃).

(HNDipp)₂DMS (2,74 g, 6,66 mmol, 1,00 eq.) wurde in 40 mL *n*-Hexan vorgelegt und *n*-BuLi (2,5M in *n*-Hexan, 5,37 mL, 13,43 mmol, 2,00 eq.) wurde langsam bei 0 °C zugegeben, die Suspension zum Auftauen 12 Stunden gerührt und das Lösungsmittel abdekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (2,80 g, 6,63 mmol, 99 %).

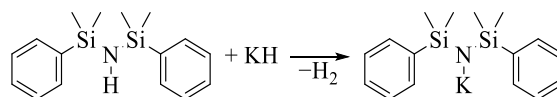
¹H-NMR (C₆D₆, 295 K, 300 Hz) δ /ppm: 0,03 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0,89 (m, 12H, C₆H₃–(CH(CH₃)₂)₂), 1,24 (d, 12H, C₆H₃–(CH(CH₃)₂)₂), 3,74 (sept, 4H, C₆H₃–(CH(CH₃)₂)₂), 6,89 (t, 1H, C₆H₂), 7,02 (d, 2H, C₆H₃).



MnCl_2 (0,61 g, 4,81 mmol, 2,00 eq.) wurde in 20 mL Et_2O suspendiert und langsam bei -35°C mit $(\text{LiNDipp})_2\text{DMS}$ (1,00 g, 2,40 mmol, 1,00 eq.) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht bei 22°C gerührt, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck auf 5 ml eingeeengt. Lagerung bei -40°C ergab orange farbene Kristalle, die extrem luft- und sauerstoffempfindlich sind.

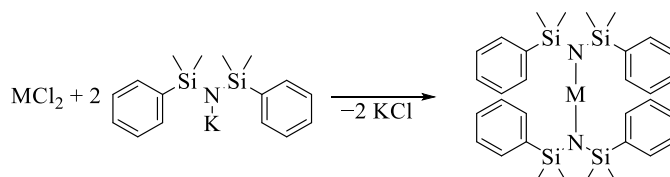
5.4.5 Synthese von $[M\{N(Si(CH_3)_2Ph)_2\}_2]$ (M = Mn, Zn) ^[613]

5.4.5.1 $LiN(Si(CH_3)_2Ph)_2$



$HN(Si(CH_3)_2Ph)_2$ (5,00 mL, 17,3 mmol, 1,00 eq.) wurde in 25 mL THF vorgelegt und mit KH (0,7 g, 17,4 mmol, 1,00 eq) versetzt. Die Suspension wurde 12 Stunden gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand drei Mal mit 15 mL *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff/0,5THF (3,99 g, 11,1 mmol, 65 %) erhalten.

1H -NMR (C_6D_6 , 295 K, 300 Hz) δ /ppm: 0,29 (s, 12H, $Si(CH_3)_2$), 7,18 (m, 6H, m-,p- CH_{Phenyl}), 7,51 (m, 4H, o- CH_{Phenyl}).

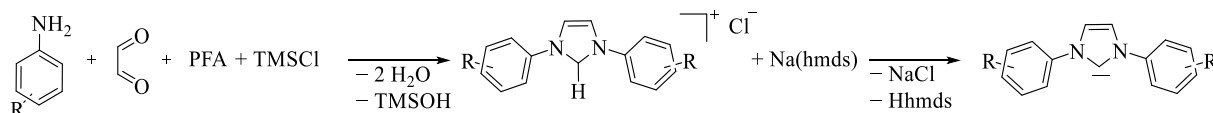


MCl_2 (2,50 mmol, 1,00 eq.) und $KN(Si(CH_3)_2Ph)_2$ (5,00 mmol, 2,00 eq.) wurden bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ mit 20 mL THF versetzt. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 6 mL *n*-Hexane gewaschen. Dabei entstand ein blassrosa Feststoff für den Mangan-Komplex (0,70 g, 1,12 mmol, 45 %) und farbloser Feststoff für den Zink-Komplex (0,81 g, 1,03 mmol, 41 %).

1H -NMR (C_6D_6 , 295 K, 300 Hz) δ /ppm: M = Zn: 0,23 (s, 24H, $Si(CH_3)_2$), 7,27 (m, 6H, m-,p- CH_{Phenyl}), 7,42 (m, 4H, o- CH_{Phenyl}).

5.4.6 Synthese von [(NHC)MnCl₂] und [(NHC)ZnCl₂]

5.4.6.1 Synthese der NHC-Liganden IMes und IDipp



R = 1,3,5-Trimethylbenzol,
1,3-Diisopropylbenzol

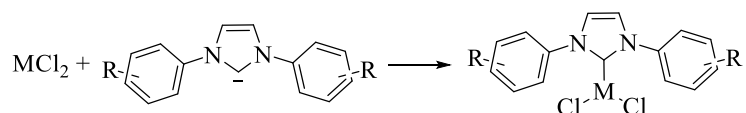
Glyoxal (1,74 g, 12,0 mmol, 1,00 eq.) wurde in 25 mL Isopropanol vorgelegt und mit 1,4,6-Trimethylanilin (3,37 mL, 24,0 mmol, 2,00 eq.) oder 2,6-Diisopropylanilin (4,53 ml, 24,0 mmol, 2,00 eq.) versetzt, 10 Stunden bei 22 °C gerührt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Isopropanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Ein Teil des hellgelben Feststoffes (8,00 mmol, 0,66 mmol) wurden mit Paraformaldehyd (1,02 ml, 8,00 mmol, 0,66 eq.) in 25 ml 70 °C warmen Ethylacetat gelöst, und langsam mit TMSCl (1,02 mL, 8,00 mmol, 0,66 eq.) versetzt. Die Suspension wurde zwei Stunden bei 70 °C gerührt, auf 10 °C abgekühlt und das Lösungsmittel abdekantiert. Der erhaltene, hellbeige Feststoff wurde mit einem Gemisch aus Ethylacetat: MTBE (1:1) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

NHC·HCl (14,7 mmol, 1,00 eq.) wurde mit Na(hmde) (2,69 g, 14,7 mmol, 1,00 eq.) in 30 mL THF versetzt, fünf Stunden gerührt und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL Toluol aufgenommen, eine Stunde gerührt und 12 Stunden **absetzen** lassen. Die Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit 5 mL Toluol gewaschen, das Filtrat auf 5 mL eingeeengt und bei -30 °C gelagert. Das Produkt wurde als feines farbloses Pulver erhalten (~80 %)

¹H-NMR (C₆D₆, 295 K, 300 Hz) δ/ppm:

IMes: 2,16 (s, 18H, C₆H₂(CH₃)₃), 6,49 (s, 2H, N(CH)₂N), 6,81 (s, 4H, C₆H₂(CH₃)₃).

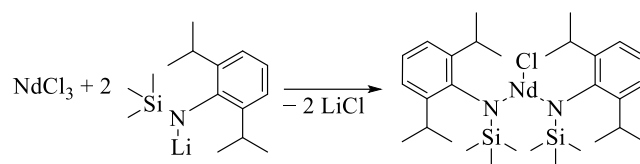
IDipp: 1,78 (dd, 24H, CH(CH₃)₂), 3,51 (sept, 4H, CH(CH₃)₂), 6,58 (s, 2H, N(CH)₂N), 7,12 (m, 4H, C₆H₃{CH(CH₃)₃}), 7,25 (m, 4H, C₆H₃{CH(CH₃)₃}).



Das NHC (1,45 mmol, 1,00 eq.) wird in 15 mL THF vorgelegt und langsam bei 22 °C mit MCl_2 (1,45 mmol, 1,00 eq.) versetzt. Die Suspension wurde 12 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde drei Mal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet, und in 5 mL Toluol aufgenommen. Nach der Filtration wird das Filtrat mit 7 mL *n*-Hexan überschichtet und bei –40 °C gelagert. Es entstehen orangene Kristalle für die Mangan-Komplexe und farblose Kristalle für die Zink-Komplexe.

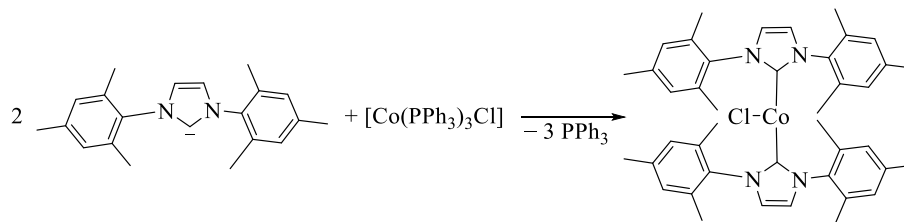
^1H -NMR (CDCl_3 , 295 K, 300 Hz) δ /ppm: [(IMes)ZnCl₂] \cdot THF: 184 (m, 2H, OC_4H_8), 2,06 (s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2(o\text{-CH}_3)_2$), 2,32 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(p\text{-CH}_3)$), 2,15 (m, 2H, OC_4H_8), 6,92 6,81 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 7,05 (s, 2H, $\text{N}(\text{CH})_2\text{N}$).

5.4.7 Synthese von $[\text{Nd}(\text{NDippTMS})_2\text{Cl}]$ [483]



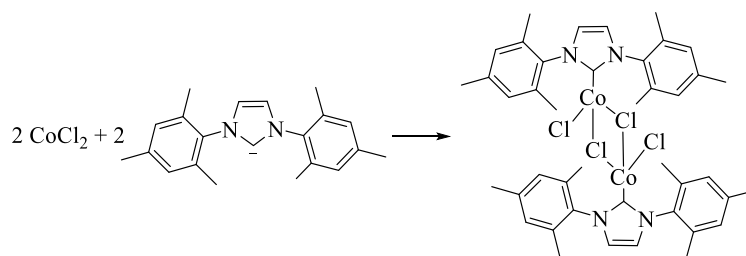
NdCl_3 (0,50 g, 1,99 mmol, 1,00 eq.) wurde drei Stunden in 20 mL THF unter Reflux erhitzt. $\text{Li}(\text{NDippTMS})$ (1,02 g, 3,99 mmol, 2,00 eq.) wurde in 20 mL THF gelöst, bei 22 °C langsam in die Suspension getropft und 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 15 mL *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde bei –20 °C gelagert bis sich wenige blaue Kristalle abscheiden (0,45 g, 0,67 mmol, 33 %).

5.4.8 Synthese von $[(\text{IMes})_2\text{Co}^{\text{I}}\text{Cl}]$ ^[614]



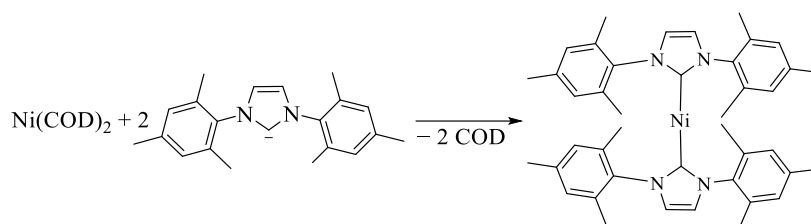
IMes (0,61 g, 2,00 mmol, 2,00 eq.) wurde in 15 mL THF vorgelegt und langsam bei 22 °C mit $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (0,881 g, 1,00 mmol, 1,00 eq.) versetzt. Die rote Suspension wurde 12 Stunden gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde drei Mal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen, unter vermindertem Druck getrocknet, und in 5 mL Toluol aufgenommen. Nach der Filtration wurde das Filtrat mit 7 mL *n*-Hexan überschichte und bei –40 °C gelagert. Es entstehen dunkelrote Kristalle (0,51 g, 0,72 mmol, 72 %). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 295 K, 300 Hz) δ/ppm : –21,01 (s, 8H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), –15,19 (s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{p-CH}_3)$), 1,96 (s, 24H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{o-CH}_3)_2$), 6,92 (s, 4H, $\text{N}(\text{CH})_2\text{N}$).

5.4.9 Synthese von $[(\text{IMes})\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ ^[615]



CoCl_2 (0,12 g, 0,92 mmol, 1,00 eq.) und IMes (0,28 g, 0,92 mmol, 1,00 eq.) wurden in 10 mL Toluol für 12 Stunden auf 80 °C erhitzt. Die blaugrüne Suspension wurde filtriert, das Filtrat mit *n*-Hexan überschichtet und bei –40 °C gelagert. Es entstanden wenige blaue Kristalle (0,01 g, 0,01 mmol, 2 %).

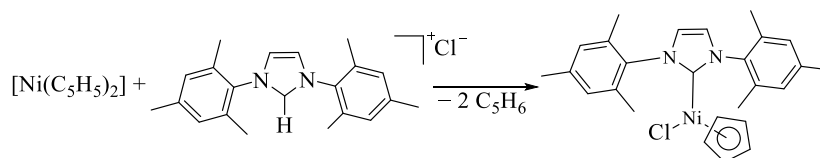
5.4.10 Synthese von [(IMes)₂Ni⁰]^[578]



IMes (0,236 mg, 0,80 mmol, 2,00 eq.) in 20 mL THF wurde bei 22 °C langsam zu einer Suspension von [Ni(1,5-Cyclooctadien)₂] (0,11 g, 0,40 mmol, 1,00 eq.) in 20 mL THF gegeben und für eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wurde in Form eines schwarzen Pulvers (0,1 g, 0,15 mmol, 38 %) erhalten.

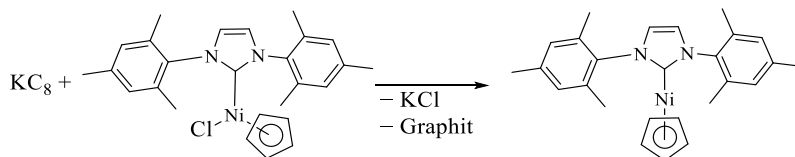
¹H-NMR (C₆D₆, 295 K, 300 Hz) δ/ppm: 1,86 (s, 12H, C₆H₂(*o*-CH₃)₂), 2,34 (s, 6H, C₆H₂(*p*-CH₃)), 6,41 (s, 2H, N(CH)₂N), 6,74 (s, 4H, C₆H₂(CH₃)₃).

5.4.11 Synthese von [(IMes)Ni^{II}(C₅H₅)Cl]^[579]



[Ni(C₅H₅)₂] (0,5 g, 2,65 mmol, 1,00 eq.) und IMes·HCl (0,95 g, 2,77 mmol, 1,04 eq.) wurden in 30 mL THF gelöst und für 16 Stunden unter Reflux erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen, filtriert und eingeeengt. Lagerung bei 5 °C ergab pink farbene Kristalle (1,00 g, 2,08 mmol, 79 %).

¹H-NMR (C₆D₆, 295 K, 300 Hz) δ/ppm: 2,16 (s, 12H, C₆H₂(*o*-CH₃)₂), 2,41 (s, 6H, C₆H₂(*p*-CH₃)), 4,44 (s, 5H, C₅H₅), 7,10 (s, 4H, C₆H₂(CH₃)₃), 7,30 (s, 2H, N(CH)₂N).

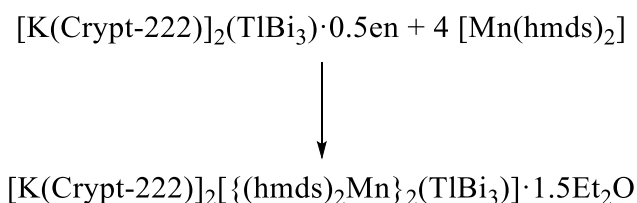
5.4.12 Synthese von $[(\text{IMes})_2\text{Ni}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ [579]

Zu einer auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von $[(\text{IMes})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ (0,50 g, 1,04 mmol, 1,00 eq.) in 20 mL THF wurde unter Rühren langsam KC_8 (0,15 g, 1,11 mmol, 1,06 eq.) zugegeben. Nach 12 stündigem Rühren bei $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines gelb-braunen Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 295 K, 300 Hz) δ/ppm : $-38,70$ (s, 5H, C_5H_5), $1,61$ (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{p-CH}_3)$), $3,47$ (s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{o-CH}_3)_2$), $4,55$ (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), $25,59$ (s, 2H, $\text{N}(\text{CH})_2\text{N}$).

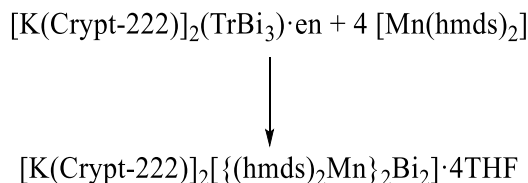
5.5 Darstellung der Salze mit ZINTL-Cluster

5.5.1 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt}222)]_2[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_2(\text{TiBi}_3)] \cdot 1.5\text{Et}_2\text{O}$ (**1**)



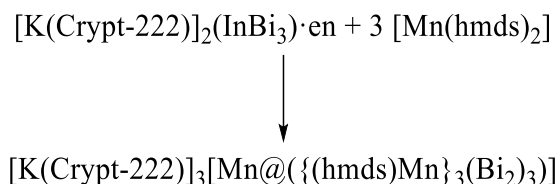
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TiBi}_3) \cdot 0.5\text{en}$ (30.00 mg, 18.05 μmol , 1.00 eq.) und $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ (26 mg, 72.18 μmol , 4.00 eq.) wurden in einem braunglas Vial in der Glovebox in 2 mL eines 1:1 (v:v) Gemisches aus Et_2O und THF gelöst. Nach 5 min Rühren wurde die Suspension filtriert und das dunklebraune Filtrat mit 2 ml *n*-Hexan überschichtet und bei -40°C gelagert. Nach einer Woche wurden kleine, dunkelbraune plankenförmige Kristalle von Verbindung **1** (~10 %) am Boden des Schlenks neben vielen Kristallen des Nebenproduktes $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Mn}(\text{hmds})_3]$ erhalten. Dieses wurde anhand einer Zellmessung identifiziert.^[422]

5.5.2 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_2\text{Bi}_2] \cdot 4\text{THF}$ (**2**)



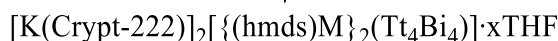
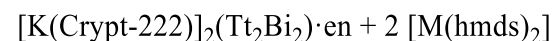
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}$ (38 mg, 24,9 μmol , 1,00 eq.), $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{en}$ (40 mg, 24,5 μmol , 1,00 eq.) oder $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ (31,0 mg, 24,9 μmol , 1,00) wurde mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ (35 mg, 93,1 μmol , 4,00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox in 1,5 mL THF gelöst. Nach 5 min Rühren wurde die Suspension filtriert und das dunklebraune Filtrat mit 2 ml *n*-Hexan überschichtet und bei -40°C gelagert. Nach einer Woche wurden große, dunkelbraune blockförmige Kristalle von Verbindung **2** (~30 %) am Boden des Vials erhalten, die mit viel pulverförmigem Niederschlag bedeckt waren. Als Nebenprodukt wurde erneut $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Mn}(\text{hmds})_3]$ auskristallisiert. Dieses wurde anhand einer Zellmessung identifiziert.^[422]

5.5.3 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_3[\text{Mn}@(\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{Bi}_2)_3)]$ (**3**)



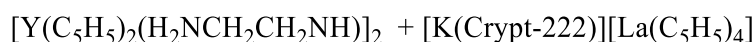
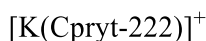
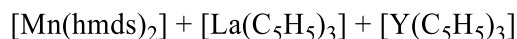
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{en}$ (30 mg, 18,4 μmol , 1,00 eq.) wurde mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ (20,7 mg, 55,1 μmol , 3,00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox in 1,5 mL THF gelöst. Nach einer Stunde Rühren wurde die Suspension filtriert und das dunklebraune Filtrat mit 2 ml Toluol überschichtet und bei -40°C gelagert. Nach einigen Tagen wurden wenige starkverwachsene nadelförmige Kristalle von Verbindung **3** (~10 %) erhalten. Diese wuchsen am Boden des Gefäßes, bedeckt mit pulverförmigen Niederschlag und neben Kristallen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Mn}(\text{hmds})_3]$. Dieses wurde anhand einer Zellmessung identifiziert.^[422]

5.5.4 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[(\text{hmds})\text{M}]_2(\text{Tt}_4\text{Bi}_4) \cdot x\text{THF}$ (**5a–5d**)



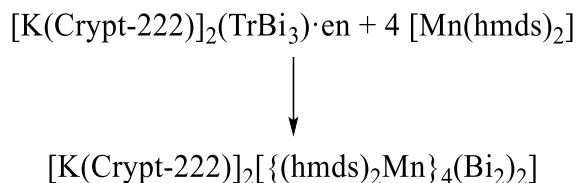
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{Tt}_2\text{Bi}_2) \cdot \text{en}$ ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$) ($19.4 \mu\text{mol}$, 1.00 eq.) wurde mit $[\text{M}(\text{hmds})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) ($38.8 \mu\text{mol}$, 2.00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox in 2 mL THF gelöst und zwei Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert, das braune Filtrat mit $2 \text{ mL } n\text{-Hexan}$ überschichtet und bei -40°C gelagert. Nach sieben Tagen wurden dunkelbraune blockförmige Kristalle von Verbindung **5a–5d** ($\sim 20 \%$) neben farblosen $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{M}(\text{hmds})_3]$ erhalten. Dieses wurde anhand einer Zellmessung identifiziert.^[422]

5.5.5 Synthese von $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH})]_2$ (**6**) und $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_4]$ (**7**)



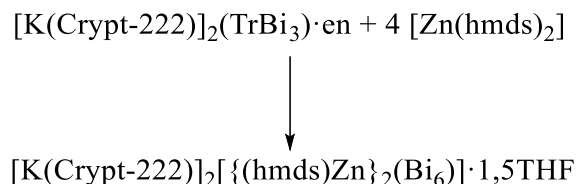
„ $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TiBi}_3) \cdot 0.5\text{en}$ (40.00 mg , $24.0 \mu\text{mol}$, 1.00 eq.)“, $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ (18.0 mg , $48.12 \mu\text{mol}$, 2.00 eq.), $[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (8.00 mg , $24.0 \mu\text{mol}$, 1.00 eq.) und $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (6.80 mg , $24.0 \mu\text{mol}$, 1.00 eq.) wurden in 4 mL THF gelöst, mit einigen Tropfen en versetzt und für zwei Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert, das Filtrat mit $4 \text{ mL } n\text{-Hexan}$ überschichtet und bei -40°C gelagert. Die Verbindungen **6** und **7** wurden in Form farbloser Kristalle in geringer Ausbeute erhalten.

5.5.6 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_4(\text{Bi}_2)_2]$ (**8**)



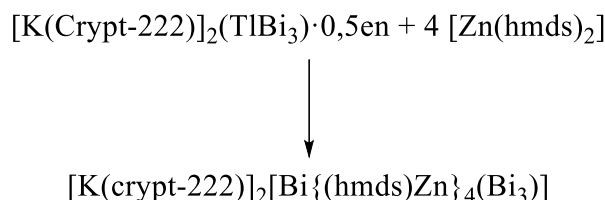
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}$ (38 mg, 24,9 μmol , 1,00 eq.), $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{en}$ (40 mg, 24,5 μmol , 1,00 eq.) oder $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ (31,0 mg, 24,9 μmol , 1,00) wurde mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ (35 mg, 93,1 μmol , 4,00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox in 1,5 mL THF gelöst. Nach 30 min Rühren wurde die Suspension filtriert und das dunklebraune Filtrat mit 2 ml *n*-Hexan überschichtet und bei -40°C gelagert. Nach einigen Tagen wurden wenige dunkelrote parallelogrammförmige Kristalle von Verbindung **8** (~15 %) erhalten. Diese wuchsen am Boden des Gefäßes, bedeckt mit pulverförmigen Niederschlag und neben Kristallen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Mn}(\text{hmds})_3]$.

5.5.7 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Zn}\}_2(\text{Bi}_6)] \cdot 1,5\text{THF}$ (**9**)



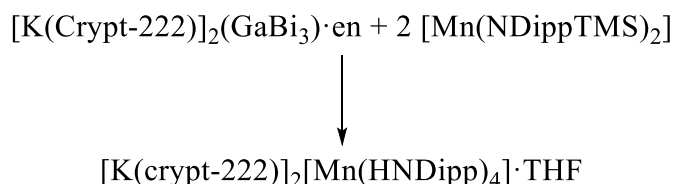
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}$ (28,0 mg, 18,3 μmol , 1,00 eq.), $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{InBi}_3) \cdot \text{en}$ (30,0 mg, 18,4 μmol , 1,00 eq.) oder $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ (23,0 mg, 18,4 μmol , 1,00) wurde mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ (28,4 mg, 73,5 μmol , 4,00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox in 1,5 mL THF gelöst. Nach einer Stunde Rühren wurde die Suspension filtriert und das dunklebraune Filtrat mit 2 ml *n*-Hexan überschichtet und bei -40°C gelagert. Nach einer Woche wurden wenige schwarze blockförmige Kristalle von Verbindung **9** (~15 %) erhalten. Diese wuchsen am Boden des Gefäßes, bedeckt mit pulverförmigen Niederschlag und neben Kristallen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Zn}(\text{hmds})_3]$. Dieses wurde anhand einer Zellmessung identifiziert.^[422]

5.5.8 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\text{Bi}\{(\text{hmds})\text{Zn}\}_4(\text{Bi}_3)]$ (10)



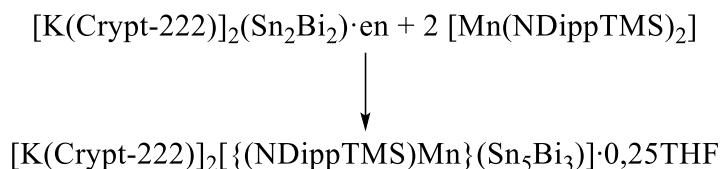
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ (30 mg, 18,05 μmol , 1,00 eq.) wurde mit $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ (27,9 mg, 72,2 μmol , 4,00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox in 1,5 mL Et_2O gelöst. Nach einer Stunde Rühren wurde die Suspension filtriert und das dunklebraune Filtrat mit 2 ml *n*-Hexan überschichtet und bei -40°C gelagert. Nach einer Woche wurden wenige schwarze blockförmige Kristalle von Verbindung **10** (~18 %) erhalten. Diese wuchsen am Boden des Gefäßes, bedeckt mit pulverförmigen Niederschlag und neben Kristallen von $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Zn}(\text{hmds})_3]$. Dieses wurde anhand einer Zellmessung identifiziert.^[422]

5.5.9 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\text{Mn}(\text{HNDipp})_4] \cdot \text{THF}$ (11)



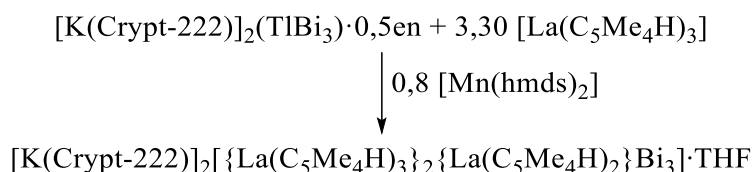
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}$ (40 mg, 26,18 μmol , 1,00 eq.) wurde mit $[\text{Mn}(\text{NDippTMS})_2]$ (28,9 mg, 52,4 μmol , 2,00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox in 5 mL THF gelöst und eine Stunde gerührt. Die Suspension wurde filtriert, das braune Filtrat mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet und bei -40°C gelagert. Nach fünf Tagen wurden wenige Kristalle von Verbindung **11** neben ballförmigen Polykristallen erhalten.

5.5.10 Synthese von [K(Crypt-222)]₂[{(NDippTMS)Mn}(Sn₅Bi₃)]·0,25THF (**12**)



[K(Crypt-222)]₂(Sn₂Bi₂)·en (30 mg, 19,4 μmol, 1,00 eq.) wurde mit [Mn(NDippTMS)₂] (22,0 mg, 40,0 μmol, 2,00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox in 2 mL THF gelöst und zwei Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert, das braune Filtrat mit 2 mL *n*-Hexan überschichtet und bei –40 °C gelagert. Nach sieben Tagen wurden kleine plankenförmige Kristalle von Verbindung **12** (~15 %) erhalten

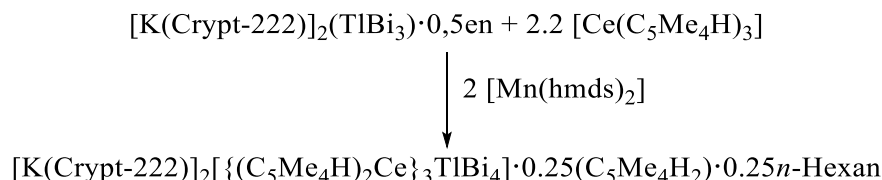
5.5.11 Synthese von [K(Crypt-222)]₂[{La(C₅Me₄H)₃}₂{La(C₅Me₄H)₂}Bi₃]·THF (**13**)



[K(Crypt-222)]₂(TiBi₃)·0,5en (30,0 mg, 18,1 μmol, 1,00 eq.), [Mn(hmds)₂] (5,5 mg, 14,4 μmol, 0,80 eq.) und [La(C₅Me₄H)₃] (30,0 mg, 59,6 μmol, 3,30 eq.) wurden in 3 mL THF gelöst und drei Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert, das braune Filtrat mit 3 mL Toluol überschichtet und bei –10 °C gelagert. Nach sieben Tagen wurden Verbindung **13** als schwarze Blöcke (20 %) erhalten.

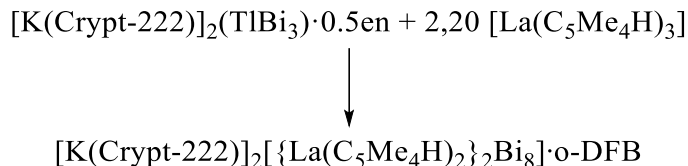
5.5.12 Synthese von [K(Crypt-

222)]₂{(C₅Me₄H)₂Ce}₃TlBi₄]·0.25(C₅Me₄H₂)·0.25*n*-Hexane (14)



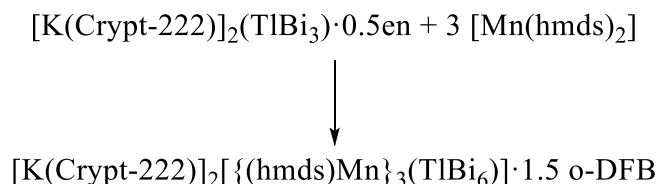
[K(Crypt-222)]₂(TlBi₃)·0.5en (30.0 mg, 18.0 μmol, 1.00 eq.), [Mn(hmds)₂] (13.5 mg, 36.1 μmol, 2.00 eq.) und [Ce(C₅Me₄H)₃] (20.0 mg, 39.7 μmol, 2.20 eq.) wurden in 3 mL THF gelöst und drei Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert, das braune Filtrat mit 3 mL *n*-Hexan überschichtet und bei –20 °C gelagert. Nach sieben Tagen wurden Verbindung **14** als schwarze Blöcke (8.00 mg, 2.62 μmol, 15 %) erhalten.

5.5.13 Synthese von [K(Crypt-222)]₂[{La(C₅Me₄H)₂}₂Bi₈]·*o*-DFB (15)



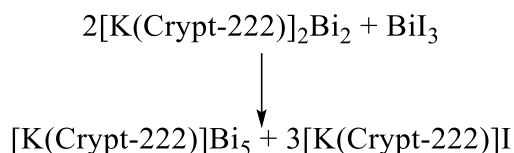
[K(Crypt-222)]₂(TlBi₃)·0.5en (30.0 mg, 18.0 μmol, 1.00 eq.), und [La(C₅Me₄H)₃] (19.9 mg, 39.7 μmol, 2.20 eq.) wurden in 3 mL *o*-DFB gelöst und zwei Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert, das braune Filtrat mit 3 mL *n*-Hexan überschichtet und bei –10 °C gelagert. Nach sieben Tagen wurden Verbindung **15** als schwarze Blöcke (25 %) erhalten.

5.5.14 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{TlBi}_6)] \cdot 1.5 o\text{-DFB}$ (16)



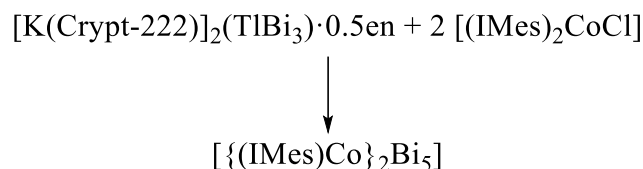
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0.5 \text{en}$ (30.00 mg, 18.05 μmol , 1.00 eq.) und $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ (20.3 mg, 54.14 μmol , 3.00 eq.) wurden in einem braunglas Vial in der Glovebox in 2 mL *o*-DFB gelöst. Nach zwei Stunden Rühren wurde die Suspension filtriert und das dunklebraune Filtrat mit 2 mL *n*-Hexan überschichtet und bei -20°C gelagert. Nach einer Woche wurden kleine, dunkelbraune plankenförmige Kristalle von Verbindung **16** (~10 %) am Boden des Schlenks neben vielen Kristallen des Nebenproduktes $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{Mn}(\text{hmds})_3]$ erhalten. Dieses wurde anhand einer Zellmessung identifiziert.^[422]

5.5.15 Synthese von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ and BiI_3



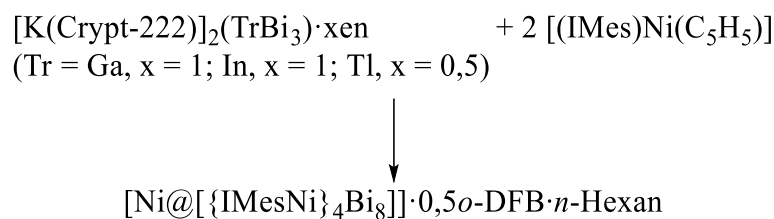
$[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2\text{Bi}_2$ (62.0 mg, 0.05 mmol, 2.00 eq.) wurde in 5 mL en gelöst und mit festem BiI_3 (15.0 mg, 0.025 mmol, 1.00 eq.) versetzt. Die resultierende dunkelgrüne Suspension wurde für drei Stunden gerührt, filtriert und massenspektrometrisch untersucht.

5.5.16 Synthese von $[\{(IMes)Co\}_2Bi_5]$ (**17**)



$[K(Crypt-222)]_2(TlBi_3) \cdot 0.5en$ (30 mg, 18.05 μ mol, 1,00 eq.) wurde mit $[(IMes)_2CoCl]$ (15 mg, 37,89 μ mol, 2,00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox in 3 mL *o*-DFB gelöst. Nach drei Stunden Rühren wurde die Suspension filtriert und das dunklebraune Filtrat mit 3 ml *n*-Hexan überschichtet und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach einem Monat wurden wenige schwarze blockförmige Kristalle von Verbindung **17** (~15 %) erhalten.

5.5.17 Synthese von $[Ni@[\{(IMes)Ni\}_4Bi_8]] \cdot o\text{-DFB} \cdot n\text{-Hexan}$ (**18**)



$[K(Crypt-222)]_2(GaBi_3) \cdot en$ (18,1 μ mol, 1,00 eq.), $[K(Crypt-222)]_2(InBi_3) \cdot en$ (18,1 μ mol, 1,00 eq.) oder $[K(Crypt-222)]_2(TlBi_3) \cdot 0,5en$ (18,1 μ mol, 1,00) wurde mit $[(IMes)Ni(C_5H_5)]$ (36,1 μ mol, 2,00 eq.) in einem braunglas Vial in der Glovebox 3 mL *o*-DFB gelöst. Nach drei Stunden Rühren wurde die Suspension filtriert und das dunklebraune Filtrat mit 3 ml *n*-Hexan überschichtet und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach einer Woche wurden viele große schwarze blockförmige Kristalle von Verbindung **18** (~50 %) erhalten.

6 Anhang

6.1 Verbindungsverzeichnis

- 1 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_2\text{TlBi}_3] \cdot 1.5\text{Et}_2\text{O}$
- 2 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}_2\text{Bi}_2] \cdot 4\text{THF}$
- 3 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\text{Mn}@\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{Bi}_2)_3]$
- 4 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_3[\text{Mn}@\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3\text{Tl}_2(\text{Bi}_2)_3]$
- 5a $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Zn}\}_2(\text{Sn}_4\text{Bi}_4)]$
- 5b $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_2(\text{Sn}_4\text{Bi}_4)] \cdot 3\text{THF}$
- 5c $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Zn}\}_2(\text{Pb}_4\text{Bi}_4)] \cdot \text{THF}$
- 5d $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_2(\text{Pb}_4\text{Bi}_4)] \cdot \text{THF}$
- 6 $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH})]_2 \cdot \text{THF}$
- 7 $[\text{K}(\text{Crypt-222})][\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_4] \cdot 0.33\text{THF}$
- 8 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_4(\text{Bi}_2)_2]$
- 9 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Zn}\}_2(\text{Bi}_6)] \cdot 1.5\text{THF}$
- 10 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\text{Bi}\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_4\text{Bi}_3]$
- 11 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{NHDipp})_4\text{Mn}\}] \cdot 0.75\text{THF}$
- 12 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{NDippTMS})\text{Mn}\}(\text{Sn}_5\text{Bi}_3)] \cdot 0.25\text{THF}$
- 13 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\}_2\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}\text{Bi}_3] \cdot \text{THF}$
- 14 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2)_3\text{TlBi}_4] \cdot 0.25\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2 \cdot 0.125n\text{-Hexan}$
- 15 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_2\text{Bi}_8] \cdot o\text{-DFB}$
- 16 $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2[\{(\text{hmds})\text{Mn}\}_3(\text{TlBi}_6)] \cdot 1.5o\text{-DFB}$
- 17 $[\{(\text{IMes})\text{Co}\}_2(\text{Bi}_5)]$
- 18 $[\text{Ni}@\{(\text{IMes})\text{Ni}\}_4(\text{Bi}_8)] \cdot o\text{-DFB} \cdot n\text{-Hexan}$

6.2 Kristallografische Daten

Tabelle 17: Kristallografische Daten der Verbindungen I–III.

Verbindung	1	2	3
Empirische Formel	C _{64,50} H _{146,50} Bi ₃ K ₂ Mn ₂ N ₈ O _{12,50} Si ₈ Tl	C ₆₈ H ₁₆₀ Bi ₂ K ₂ Mn ₂ N ₈ O ₁₄ Si ₈	C _{29,50} H _{52,50} Bi ₆ K ₃ Mn ₄ N _{4,33} O ₄ Si ₆
Chemische Formel	[K(Crypt-222)] ₂ [{(hmds) ₂ Mn} }_2TlBi ₃]}·1.5Et ₂ O	[K(Crypt-222)] ₂ [{(hmds) ₂ Mn}_2Bi ₂]}·4THF	[K(Crypt-222)] ₂ [Mn@({(hm ds)Mn}_3(Bi ₂) ₃)]
Molare Masse	2488,05	2144,79	2291,41
Kristallfarbe, -form	dunkelroter unregelmäßiger Block	Dunkle braunes Plättchen	Dunkel braune Nadel
Kristallgröße	0,412 x 0,278 x 0,1	0,088 x 0,141 x 0,385	0,16 x 0,02 x 0,01
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)	<i>I</i> 2/ <i>a</i> (Nr. 15)
<i>a</i> [Å]	14,532(2)	26,3859(10)	28,4305(13)
<i>b</i> [Å]	15,288(3)	16,6339(5)	14,9452(5)
<i>c</i> [Å]	26,852(4)	26,1946(10)	57,671(3)
α [°]	82,277(6)	90	90
β [°]	74,809(4)	112,4840(10)	91,785(4)
γ [°]	62,273(5)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	5095,5(14)	10622,9(7)	24492,7(19)
<i>Z</i>	2	4	8
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1,622	1,341	1,243
μ [mm ⁻¹]	7,204	3,755	9,161
<i>F</i> (000)	2456	4408	8247
Temperatur [K]	100	100	
Strahlung	MoK α (λ = 0,71073 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)
2 θ Bereich [°]	4,32–55,98	4,90–52,16	2,81–58,64
Indes Bereich	–18 $\leq h \leq$ 19, –20 $\leq k \leq$ 20, –35 $\leq l \leq$ 35	–32 $\leq h \leq$ 32, –20 $\leq k \leq$ 20, –32 $\leq l \leq$ 32	–32 $\leq h \leq$ 39, –20 $\leq k \leq$ 20, –79 $\leq l \leq$ 79
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Gemessene Reflexe	156719	90054	145732
Ind. Reflexe/ <i>R</i> _{int} / <i>R</i> _{sigma}	24433 / 0,0583 / 0,0425	10509 / 0,0446 / 0,0229	33175 / 61,64 / 0,6906
Restraints/ Parameter	269 / 1069	6 / 492	1053 / 502
Finale <i>R</i> -Werte [<i>I</i> \geq 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0332, <i>wR</i> ₂ = 0,0707	<i>R</i> ₁ = 0,0200, <i>wR</i> ₂ = 0,0407	<i>R</i> ₁ = 0,936, <i>wR</i> ₂ = 0,3561
Finale <i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,0550, <i>wR</i> ₂ = 0,0794	<i>R</i> ₁ = 0,0271, <i>wR</i> ₂ = 0,0425	<i>R</i> ₁ = 0,4292, <i>wR</i> ₂ = 0,3561
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1,013	1,042	0,749
max peak/ hole [e Å ⁻³]	1,556 / –1,734	0,452 / –0,541	2,44 / –1,86
CCDC	2190219	2190220	-

Tabelle 18: Kristallografische Daten der Verbindungen Va–Vd.

Verbindung	5a	5b	5c	5d
Empirische Formel	C ₄₈ H ₁₀₈ Bi ₄ K ₂ N ₆ O ₁₂ Si ₄ Sn ₄ Zn ₂	C ₆₀ H ₁₃₂ Bi _{3,96} K ₂ Mn ₂ N ₆ O ₁₅ Si ₄ Sn ₄	C ₅₂ H ₁₁₆ Bi ₄ K ₂ N ₆ O ₁₃ Pb ₄ Si ₄ Zn ₂	C ₅₂ H ₁₁₆ Bi ₄ K ₂ Mn ₂ N ₆ O ₁ ₃ Pb ₄ Si ₄
Chemische Formel	[K(Crypt- 222)] ₂ [{(hmds)Zn} ₂ (S n ₄ Bi ₄)]	[K(Crypt- 222)] ₂ [{(hmds)Mn} ₂ (S n ₄ Bi ₄)]·3THF	[K(Crypt- 222)] ₂ [{(hmds)Zn} ₂ (P b ₄ Bi ₄)]·THF	[K(Crypt- 222)] ₂ [{(hmds)Mn} ₂ (P b ₄ Bi ₄)]·THF
Molare Masse	2593,38	2780,47	3019,48	2998,62
Kristallfarbe, -form	Dunkel brauner Block	Dukel brauner Block	Dunkel brauner Block	Dunkel brauner Block
Kristallgröße	0,3 x 0, 1 x 0,1	0,015 x 0,012 x 0,1	0,25 x 0,22 x 0,12	0,3 x 0,25 x 0,1
Kristallsystem	monoklin	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	15,6402(5)	15,292(2)	14,543(2)	14,684(3)
<i>b</i> [Å]	24,3139(8)	15,529(4)	15,211(3)	15,154(3)
<i>c</i> [Å]	23,2279(8)	22,530(5)	21,825(4)	21,941(4)
α [°]	90	99,621(10)	94,206(11)	94,37(3)
β [°]	99,2330(10)	101,097(15)	106,030(18)	106,00(3)
γ [°]	90	113,773(19)	109,151(4)	109,84(3)
<i>V</i> [Å ³]	8718,5(5)	4622,9(19)	4311,5(14)	4336,0(18)
<i>Z</i>	4	2	2	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g·cm ⁻³]	1,976	1,998	2,326	2,385
μ [mm ⁻¹]	9,902	9,027	16,656	16,300
<i>F</i> (000)	4880	2653	2776	2756
Temperatur [K]	100	100	100	100
Strahlung	MoK α (λ = 0,71073 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)
2 θ Bereich [°]	4,26–55,0	4,04–51,78	3,76–56,64	4,15–49,42
Indes Bereich	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, –30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-sacn
Gemessene Reflexe	298666	101440	167414	70667
Ind. Reflexe/ R _{int} / R _{sigma}	17892 / 0,068 / 0,0261	17906 / 0,593 / 0,460	15509 / 0,0740 / 0,0478	14660 / 0,1032 / 0,0876
Restraints/ Parameter	0/ 751	354 / 1318	24 / 817	1212 / 878
Finale R-Werte	<i>R</i> ₁ = 0,0389, <i>wR</i> ₂ = 0,090	<i>R</i> ₁ = 0,0611, <i>wR</i> ₂ = 0,1479	<i>R</i> ₁ = 0,0469, <i>wR</i> ₂ = 0,1076	<i>R</i> ₁ = 0,0915, <i>wR</i> ₂ = 0,2589
Finale R-Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,0460, <i>wR</i> ₂ = 0,0981	<i>R</i> ₁ = 0,1065, <i>wR</i> ₂ = 0,1819	<i>R</i> ₁ = 0,0802, <i>wR</i> ₂ = 0,1275	<i>R</i> ₁ = 0,1369, <i>wR</i> ₂ = 0,2863
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1,230	1,062	1,078	1,085
max peak/ hole [e Å ⁻³]	3,239 / –1,537	3,111 / –2,139	3,242/ –2,279	3,741–2,415
CCDC	-	-	-	-

Tabelle 19: Kristallografische Daten der Verbindungen 1–3.

Verbindung	6	7	8
Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₂ N ₄ OY ₂	C _{40,33} H _{58,67} KLaN ₂ O _{6,33}	C ₆₀ H ₁₄₄ Bi ₄ K ₂ Mn ₄ N ₈ O ₁₂ Si ₈
Chemische Formel	[Y(C ₅ H ₅) ₂ (H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH)] 2·THF	[K(Crypt-222)][La(C ₅ H ₅) ₄] 0,33THF	[K(Crypt-222)] ₂ [{(hmds)Mn} ₄ (Bi ₂) ₂]
Molare Masse	628,47	850,91	2528,42
Kristallfarbe, -form	Farblose Platte	Farbloser Block	Dunkel schwarzer unregelmäßiger Block
Kristallgröße	0,05 x 0,03 x 0,01	0,1 x 0,05 x 0,05	0,122 □□0,133 □□0,25
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	I ₄ /a (Nr.88)	C2/c (Nr. 15)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	26,006(5)	38,5(10)	11,8800(17)
b [Å]	26,006(5)	8,849(2)	14,941(3)
c [Å]	16,5(10)	28,6(10)	16,334(5)
α [°]	90	90	66,01(3)
β [°]	90	125,63	73,461(14)
γ [°]	90	90	66,837(9)
V [Å ³]	11159(676)	7937(345)	2408,5(10)
Z	16	8	1
ρ _{calc.} [g·cm ⁻³]	1,496	1,424	1,743
μ [mm ⁻¹]	4,166	1,229	8,021
F(000)	5184	3531	1238
Temperatur [K]	293(2)	293(2)	100
Strahlung	MoKα (λ = 0,71073 Å)	MoKα (λ = 0,71073 Å)	MoKα (λ = 0,71073 Å)
2θ Bereich [°]	2,92–58,68	3,5–58,5	3,91 – 51,00
Indes Bereich	–35 ≤ h ≤ 35, –35 ≤ k ≤ 30, –22 ≤ l ≤ 22	–52 ≤ h ≤ 52, –10 ≤ k ≤ 12, –27 ≤ l ≤ 39	–14 ≤ h ≤ 14, –18 ≤ k ≤ 18, –19 ≤ l ≤ 19
Absorptionskorrektur	none	none	Multi-scan
Gemessene Reflexe	64053	24516	33278
Ind. Reflexe/ R _{int} / R _{sigma}	7571 / 0,1116 / 0,0458	10550 / 0,1210 / 0,0918	8633 / 0,0646 / 0,0642
Restraints/ Parameter	12 / 316	45 / 478	48 / 454
Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0,0501, wR ₂ = 0,1172	R ₁ = 0,0448, wR ₂ = 0,0896	R ₁ = 0,0611, wR ₂ = 0,153
Finale R-Werte [alle Daten]	R ₁ = 0,0777, wR ₂ = 0,1285	R ₁ = 0,0982, wR ₂ = 0,1057	R ₁ = 0,1113, wR ₂ = 0,179
Goodness-of-fit von F ²	1,086	0,923	1,148
max peak/ hole [e Å ⁻³]	1,173 / –0,426	0,893 / –1,315	4,609 / –2,377
CCDC	-	-	2190221

Tabelle 20: Kristallografische Daten der Verbindungen 4–6.

Verbindung	9	10	11
Empirische Formel	C ₅₄ H ₁₂₀ Bi ₆ K ₂ N ₆ O _{13,5} Si ₄ Zn ₂	C ₆₀ H ₁₄₄ Bi ₄ K ₂ N ₈ O ₁₂ Si ₈ Zn ₄	C ₈₇ H ₁₃₆ K ₂ MnN ₈ O _{12,75}
Chemische Formel	[K(Crypt-222)] ₂ [{(hmds)Zn} ₂ (Bi ₆)]·1,5THF	[K(Crypt-222)] ₂ [Bi{Zn(hmds) } ₄ Bi ₃]	[K(Crypt-222)] ₂ [{(NHDipp) ₄ Mn]·0,75THF
Molare Masse	2644,74	2570,14	1631,17
Kristallfarbe, -form	Schwarzer Block	Dunkel brauner Block	Farbloser Block
Kristallgröße	0,29x0,108x0,0555	0,25 x 0,15 x 0,1	0,2 x 0,2 0,1
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
<i>a</i> [Å]	11,6074(6)	12,903(2)	19,5(5)
<i>b</i> [Å]	15,7047(8)	14,852(3)	19,8(5)
<i>c</i> [Å]	26,4765(13)	27,917(4)	25,5519(12)
α [°]	83,259(2)	82,258(15)	90
β [°]	77,335(2)	84,619(14)	110,716
γ [°]	68,268(2)	68,185(5)	90
<i>V</i> [Å ³]	4370,8(4)	4915,9(15)	9228(332)
<i>Z</i>	1	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g·cm ⁻³]	2,010	1,736	1,174
μ [mm ⁻¹]	12,772	8,322	0,294
<i>F</i> (000)	2492	2516	3516
Temperatur [K]	100	100	293(2)
Strahlung	MoK α (λ = 0,71073 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)
2 θ Bereich [°]	3,8–63,8	3,95–55,0	3,03–58,45
Indes Bereich	$-16 \leq h \leq 17$, $-23 \leq k \leq 23$, $-38 \leq l \leq 39$	$-16 \leq h \leq 16$, $-19 \leq k \leq 19$, $-36 \leq l \leq 36$	$-24 \leq h \leq 26$, $-27 \leq k \leq 20$, $-34 \leq l \leq 34$
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan	none
Gemessene Reflexe	193254	161300	22846
Ind. Reflexe/ <i>R</i> _{int} / <i>R</i> _{sigma}	29726 / 0,0646 / 0,0559	22580 / 0,0880 / 0,0591	2683 / 0,2820 / 0,5531
Restraints/ Parameter	57 / 896	36 / 907	6 / 507
Finale <i>R</i> -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0,0405, <i>wR</i> ₂ = 0,0865	<i>R</i> ₁ = 0,0796, <i>wR</i> ₂ = 0,1777	<i>R</i> ₁ = 0,0791, <i>wR</i> ₂ = 0,1533
Finale <i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,0573, <i>wR</i> ₂ = 0,0906	<i>R</i> ₁ = 0,116, <i>wR</i> ₂ = 0,1875	<i>R</i> ₁ = 0,3325, <i>wR</i> ₂ = 0,2172
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1,079	1,167	0,766
max peak/ hole [e Å ⁻³]	2,324 / -2,388	3,243 / -3,258	0,483—0,289
CCDC	2382395	-	-

Tabelle 21: Kristallografische Daten der Verbindungen 7–10.

Verbindung	12	13	14	15
Empirische Formel	C ₅₂ H _{99,50} Bi ₃ K ₂ MnN ₅ O _{12,2} 5SiSn ₅	C ₁₉₈ Bi ₆ K ₄ La ₆ N ₅ O ₂₀	C ₉₃ H _{155,25} Bi ₄ Ce ₃ K ₂ N ₄ O ₁₂ Ti	C ₇₈ H ₁₂₈ Bi ₈ F ₂ K ₂ La ₂ N ₄ O ₁₂
Chemische Formel	[K(Crypt-222)] ₂ [{(NDip pTMS)Mn}(Sn ₅ Bi ₃)]·0,2 5THF	[K(Crypt-222)] ₂ [{La(C ₅ Me ₄ H) ₃] ₂ {La(C ₅ Me ₄ H) ₂ }Bi ₃]·THF	[K(Crypt-222)] ₂ [{Ce(C ₅ Me ₄ H) ₂] ₃ TiBi ₄]·0,25C ₅ Me ₄ H ₂ ·0,125n-Hexan	[K(Crypt- 222)] ₂ [{La(C ₅ Me ₄ H) ₂] ₂ Bi ₈]·o-DFB
Molare Masse	2372,48	5011,77	3060,30	3379,70
Kristallfarbe, -form	Schwarzer Block	Schwarzer Block	Schwarzer Block	Dunkel brauner Block
Kristallgröße	0,136 x 0,131 x 0,066	0,06 x 0,1 x 0,09	0,6 x 0,5 x 0,3	0,05 x 0,04 0,03
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	25,711(4)	14,8828(6)	15,954(4)	14,5942(15)
<i>b</i> [Å]	11,823(3)	16,9212(9)	28,0512(19)	16,3945(16)
<i>c</i> [Å]	26,235(5)	28,0187(18)	26,982(3)	22,589(2)
α [°]	90	94,372(5)	90	103,222(8)
β [°]	108,415(9)	90,572(4)	90,462(9)	102,847(8)
γ [°]	90	99,396(4)	90	101,924(8)
<i>V</i> [Å ³]	7567(3)	6939,4(6)	12074(3)	4937,4(9)
<i>Z</i>	4	1	4	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	2,083	1,199	1,683	2,273
μ [mm ⁻¹]	8,910	10,243	8,359	24,155
<i>F</i> (000)	4482	2299	5849	3108
Temperatur [K]	100	180	100	180
Strahlung	MoK α (λ = 0,71073 Å)	GaK α (λ = 1,34143 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)	GaK α (λ = 1,34143 Å)
2 θ Bereich [°]	4,36–50,36	4,62–83,81	4,14–50,0	3,21–59,122
Indes Bereich	–31 $\leq h \leq$ 31, –14 $\leq k \leq$ 14, –32 $\leq l \leq$ 31	–14 $\leq h \leq$ 14, –16 $\leq k \leq$ 16, –27 $\leq l \leq$ 27	–18 $\leq h \leq$ 18, –33 $\leq k \leq$ 33, –32 $\leq l \leq$ 32	–15 $\leq h \leq$ 18, –20 $\leq k \leq$ 19, –28 $\leq l \leq$ 21
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Gemessene Reflexe	145969	54019	220601	55095
Ind. Reflexe/ <i>R</i> _{int} / <i>R</i> _{sigma}	11028 / 0,0579 / 0,0325	13658 / 0,1206 / 1478	15425 / 0,1458 / 0,0666	3020 / 0,5284 / 1,188
Restraints/ Parameter	22 / 686	0 / 574	18 / 1139	0 / 495
Finale <i>R</i> -Werte [<i>I</i> \geq 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0561, <i>wR</i> ₂ = 0,1485	<i>R</i> ₁ = 0,2008, <i>wR</i> ₂ = 0,3787	<i>R</i> ₁ = 0,0567, <i>wR</i> ₂ = 0,1156	<i>R</i> ₁ = 0,0731, <i>wR</i> ₂ = 0,1050
Finale <i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,0787, <i>wR</i> ₂ = 0,1637	<i>R</i> ₁ = 0,1215, <i>wR</i> ₂ = 0,3369	<i>R</i> ₁ = 0,0873, <i>wR</i> ₂ = 0,1235	<i>R</i> ₁ = 0,4372 <i>wR</i> ₂ = 0,1753
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1,055	1,107	1,062	0,649
max peak/ hole [e Å ⁻³]	2,791 / –2,318	1,533 / –1,209	1,645 / –1,133	1,277 / –1,241
CCDC	-	-	2287307	-

Tabelle 22: Kristallografische Daten der Verbindungen 11–13.

Verbindung	16	17	18
Empirische Formel	C ₆₃ H ₁₃₁ Bi ₆ F ₃ K ₂ Mn ₃ N ₇ O ₁₂ Si ₆ Tl	C ₄₂ H ₄₈ Bi ₅ Co ₂ N ₄	C ₉₆ H ₁₁₄ Bi ₈ F ₂ N ₈ Ni ₅
Chemische Formel	[K(Crypt-222)] ₂ [(hmds)Mn] (TlBi ₆)]·1,5 <i>o</i> -DFB	[(IMes)Co] ₂ (Bi ₅)	[Ni@[(IMes)Ni] ₄ (Bi ₈)]]· <i>o</i> - DFB· <i>n</i> -Hexan
Molare Masse	3105,55	1771,60	3383,34
Kristallfarbe, -form	Dunkel brauner Block	Schwarze Nadel	Schwarzer Block
Kristallgröße	0,05 x 0,04 x 0,02	0,35 x 0,1 x 0,05	0,368 x 0,31 x 0,274
Kristallsystem	Triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>Pccn</i> (Nr. 56)	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
<i>a</i> [Å]	15,942(3)	17,1783(12)	22,629(2)
<i>b</i> [Å]	23,568(4)	15,058(3)	19,634(4)
<i>c</i> [Å]	27,925(4)	17,048(4)	23,714(3)
α [°]	105,335(8)	90	90
β [°]	94,744(15)	90	90
γ [°]	99,094(12)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	9906(3)	4409,7(14)	10536(3)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g·cm ⁻³]	2,082	2,668	2,133
μ [mm ⁻¹]	12,817	20,646	14,225
<i>F</i> (000)	5828	3188	6272
Temperatur [K]	100	100	100
Strahlung	MoK α (λ = 0,71073 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)	MoK α (λ = 0,71073 Å)
2 θ Bereich [°]	3,74–60,0	4,32–66,24	3,86–60,0
Indes Bereich	$-22 \leq h \leq 22$, $-33 \leq k \leq 33$, $-39 \leq l \leq 39$	$-26 \leq h \leq 26$, $-23 \leq k \leq 23$, $-25 \leq l \leq 0$	$-31 \leq h \leq 31$, $-27 \leq k \leq 27$, $-33 \leq l \leq 33$
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multit-scan	Multi-scan
Gemessene Reflexe	279243	29599	138035
Ind. Reflexe/ <i>R</i> _{int} / <i>R</i> _{sigma}	41426 / 0,0595 / 0,0514	7137 / 0,0392 / 0,0351	13812 / 0,0851 / 0,0432
Restraints/ Parameter	577 / 2457	0 / 246	164 / 609
Finale <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,530, <i>wR</i> ₂ = 0,1298	<i>R</i> ₁ = 0,0369, <i>wR</i> ₂ = 0,0552	<i>R</i> ₁ = 0,0581, <i>wR</i> ₂ = 0,1310
Finale <i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,0852, <i>wR</i> ₂ = 0,1414	<i>R</i> ₁ = 0,0362, <i>wR</i> ₂ = 0,0574	<i>R</i> ₁ = 0,0661, <i>wR</i> ₂ = 0,1336
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1,064	1,065	1,219
max peak/ hole [e Å ⁻³]	3,303 / -3,548	1,470 / -1,793	2,493 / -3,271
CCDC	-	2362176	-

6.3 μ -RFA-Spektren

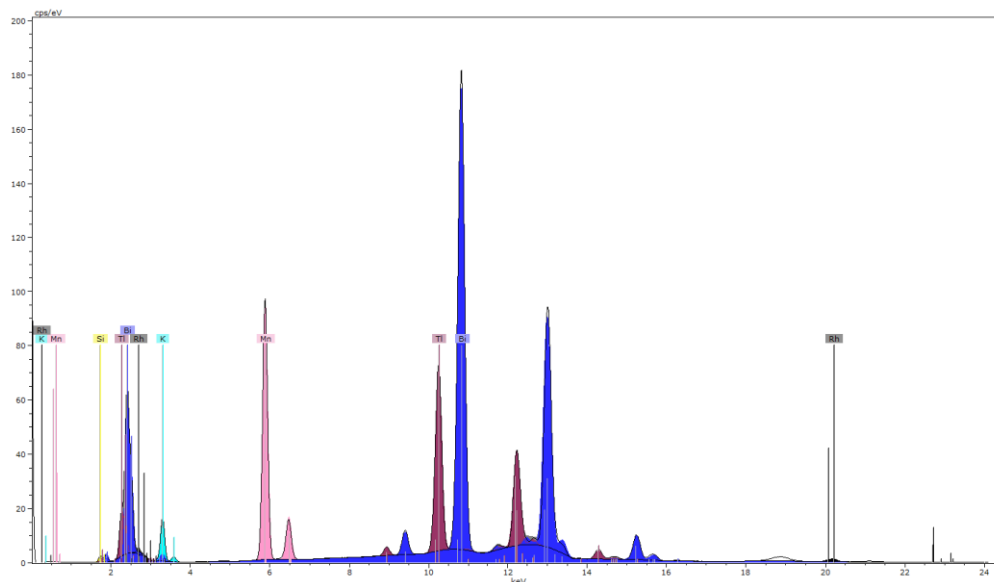


Abbildung 114: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 1 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Tl (rotbraun), Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), Si (gelb).

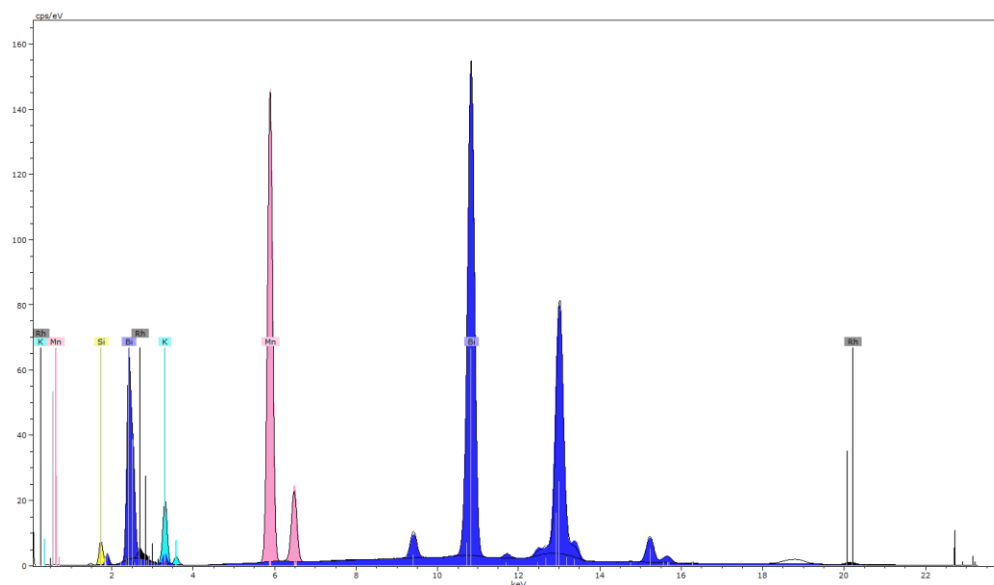


Abbildung 115: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 2 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), Si (gelb).

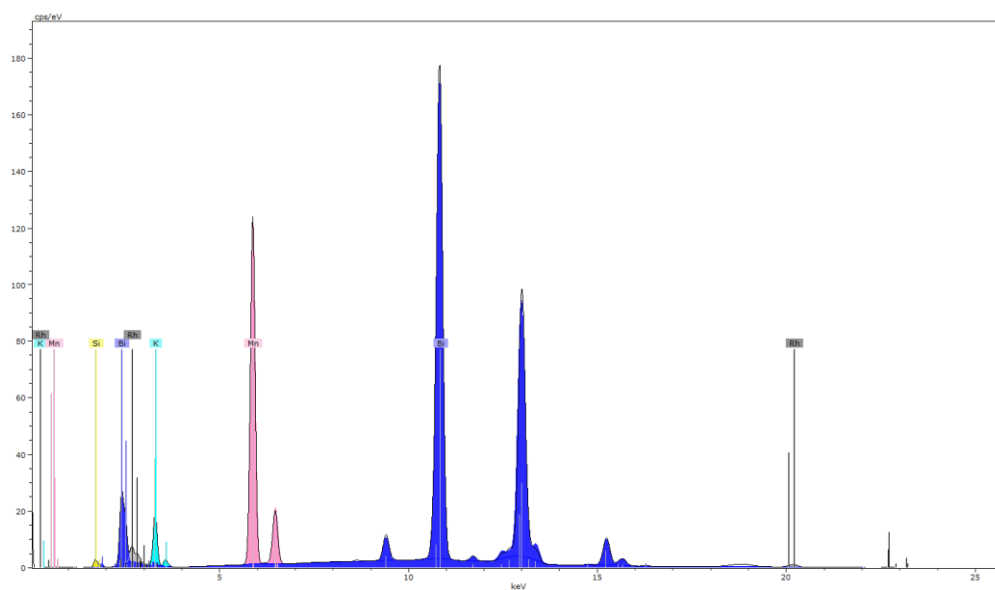


Abbildung 116: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 8 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), Si (gelb).

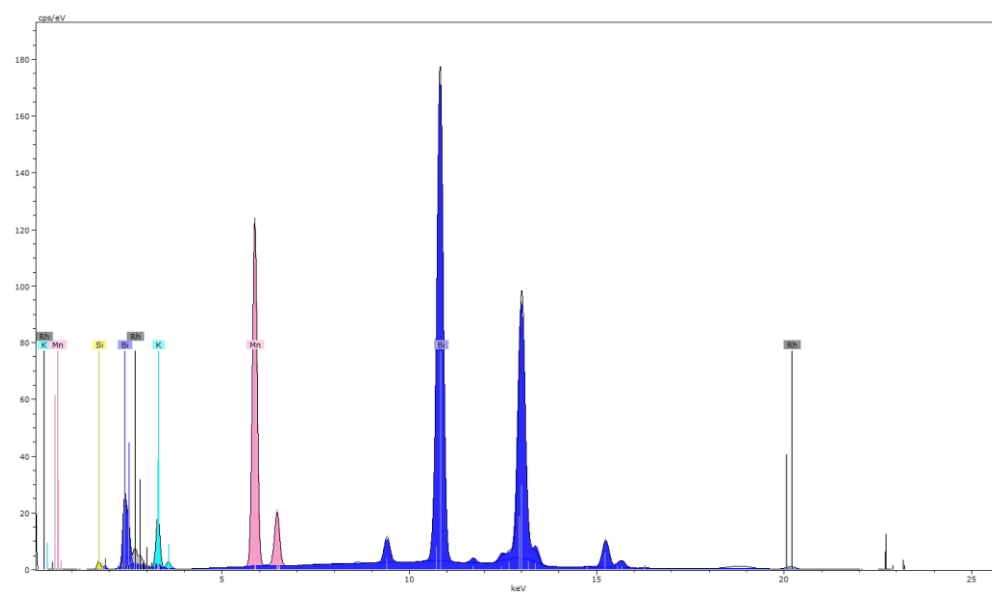


Abbildung 117: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 3 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Mn (rosa), K (türkis), Si (gelb).

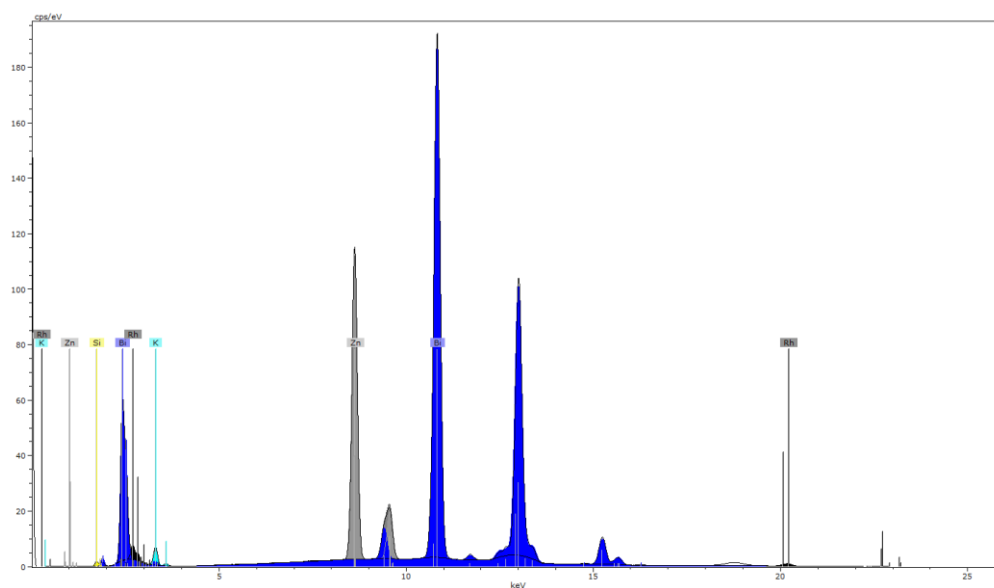


Abbildung 118: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 9 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (grau), K (türkis), Si (gelb).

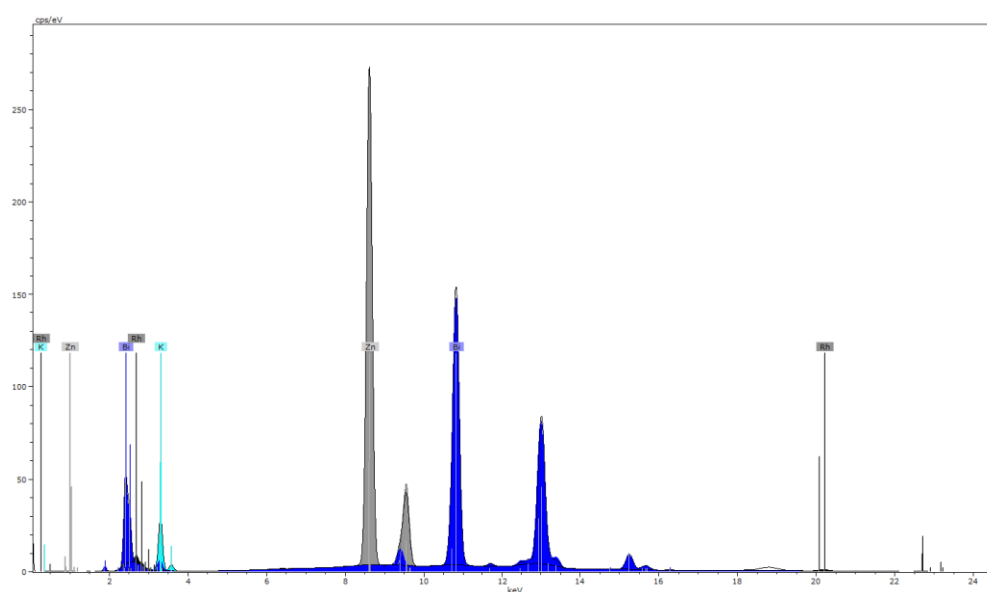


Abbildung 119: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 10 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (grau), K (türkis).

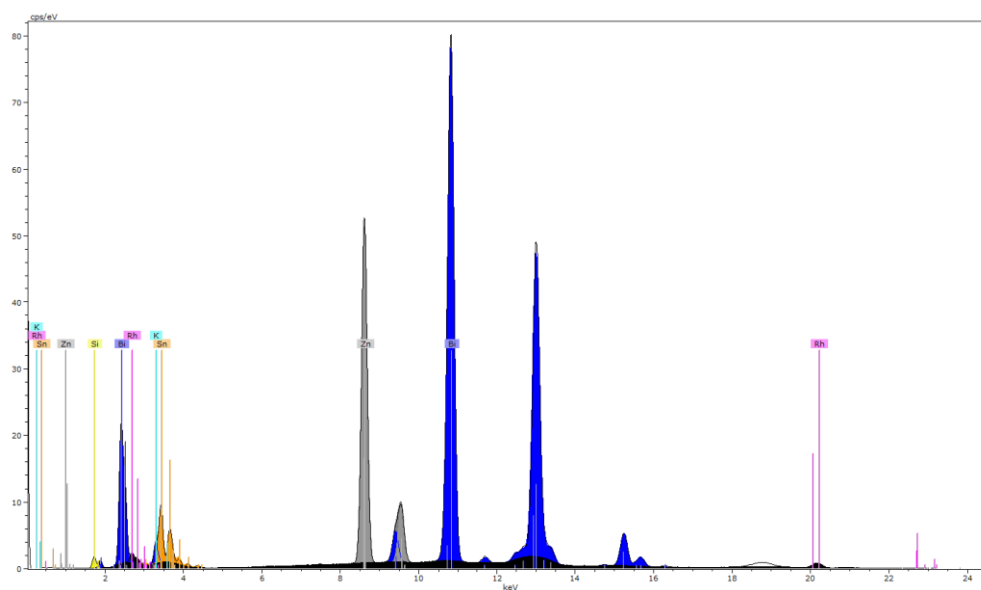


Abbildung 120: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 5a mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Sn (dunkelgelb), Bi (dunkelblau), Zn (grau), K (türkis), Si (gelb).

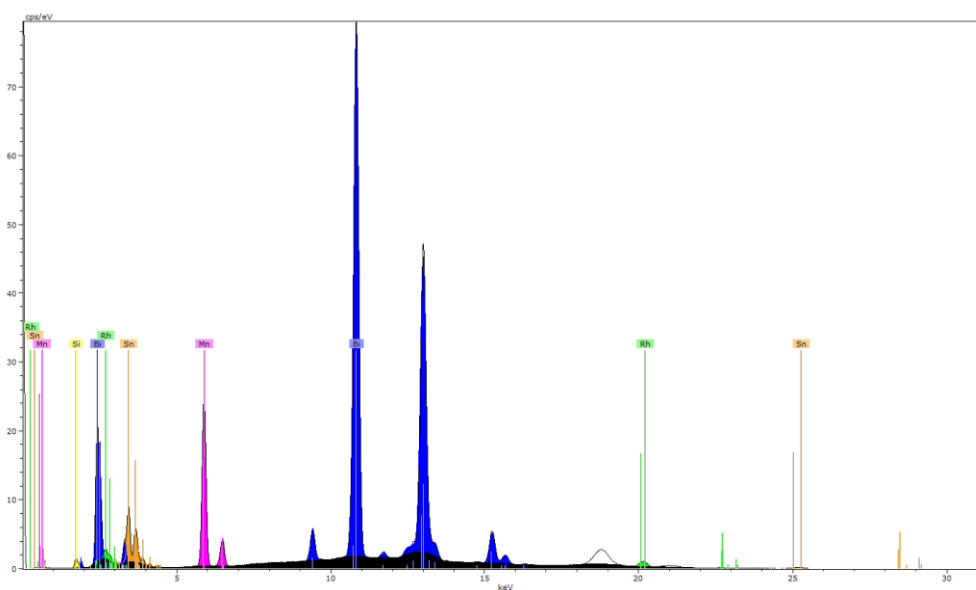


Abbildung 121: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 5b mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Sn (dunkelgelb), Bi (dunkelblau), Mn (pink), Si (gelb).

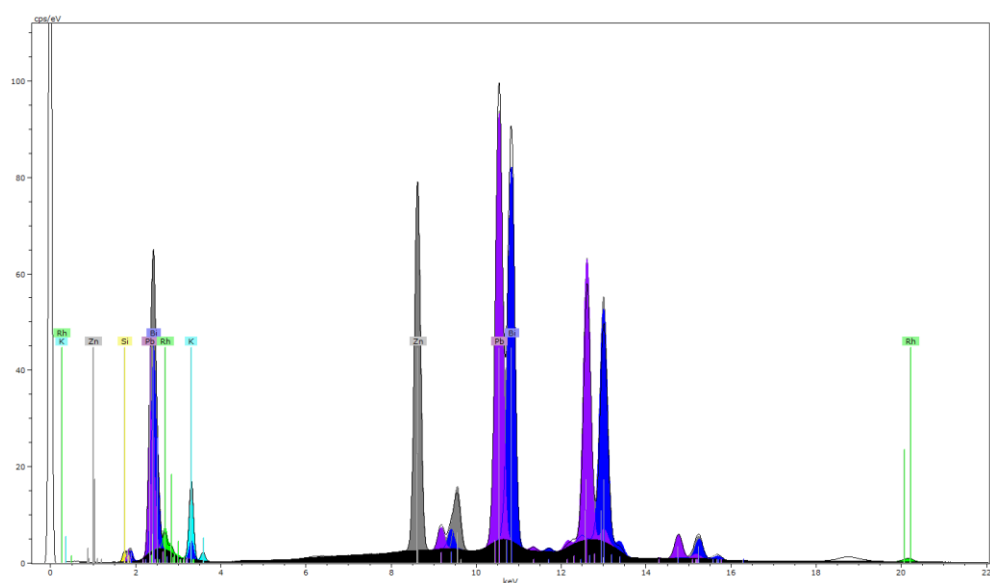


Abbildung 122: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 5c mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Pb (lila), Bi (dunkelblau), Zn (grau), K (türkis), Si (gelb).

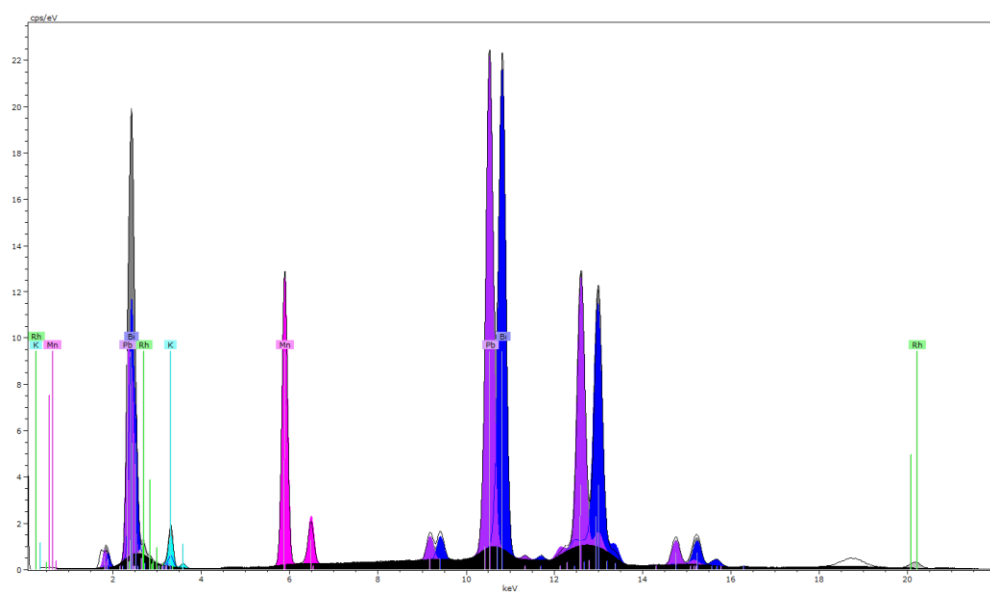


Abbildung 123: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 5d mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Pb (lila), Bi (dunkelblau), Mn (pink), K (türkis).

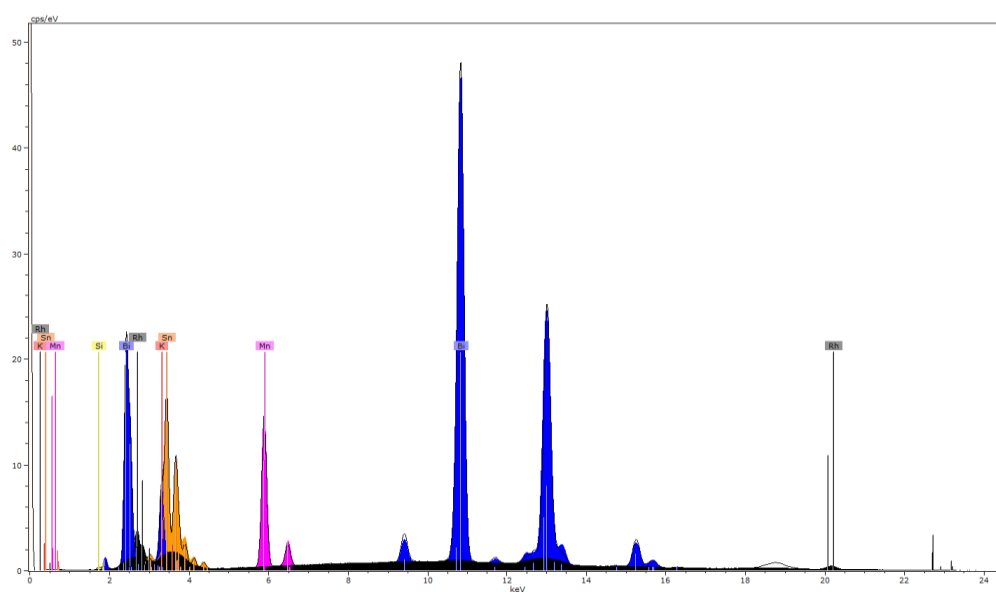


Abbildung 124: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 12 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Sn (dunkelgelb), Bi (dunkelblau), Mn (pink), K (rot), Si (gelb).

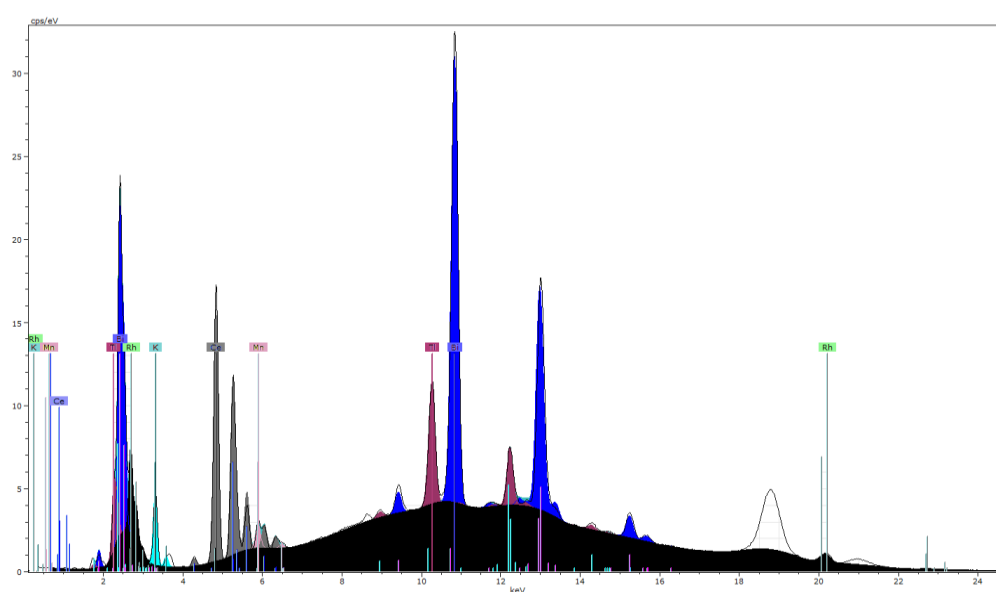


Abbildung 125: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 14 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Tl (rotbraun), Bi (dunkelblau), Ce (grau), Mn (rosa), K (türkis).

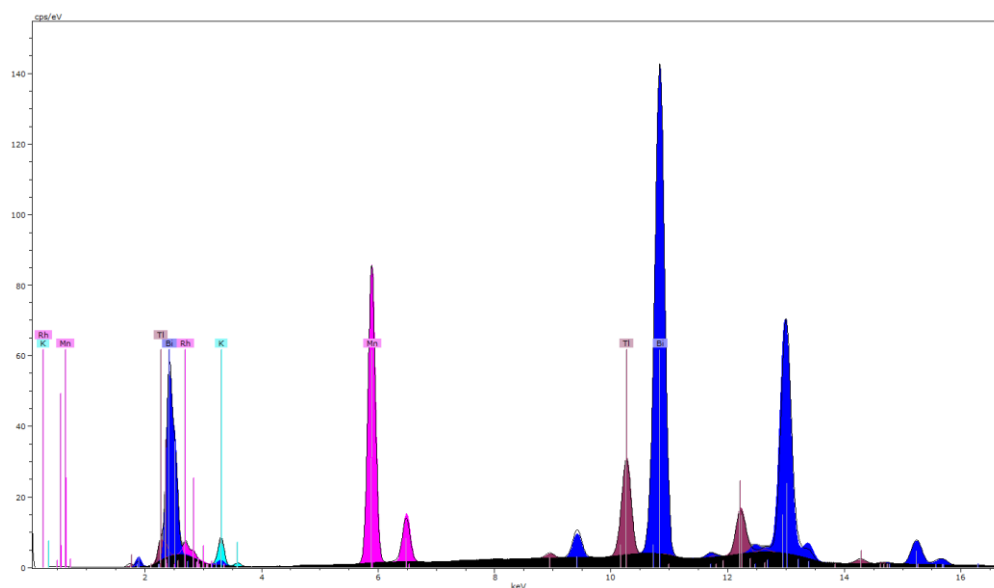


Abbildung 126: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 16 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Tl (rotbraun), Bi (dunkelblau), Mn (pink), K (türkis).

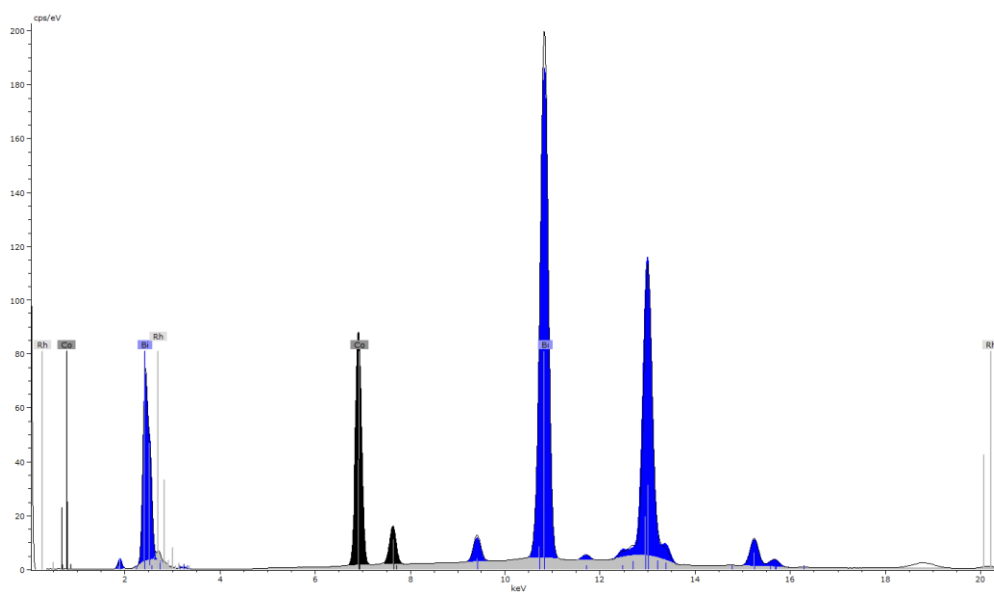


Abbildung 127: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 17 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Co (Schwarz).

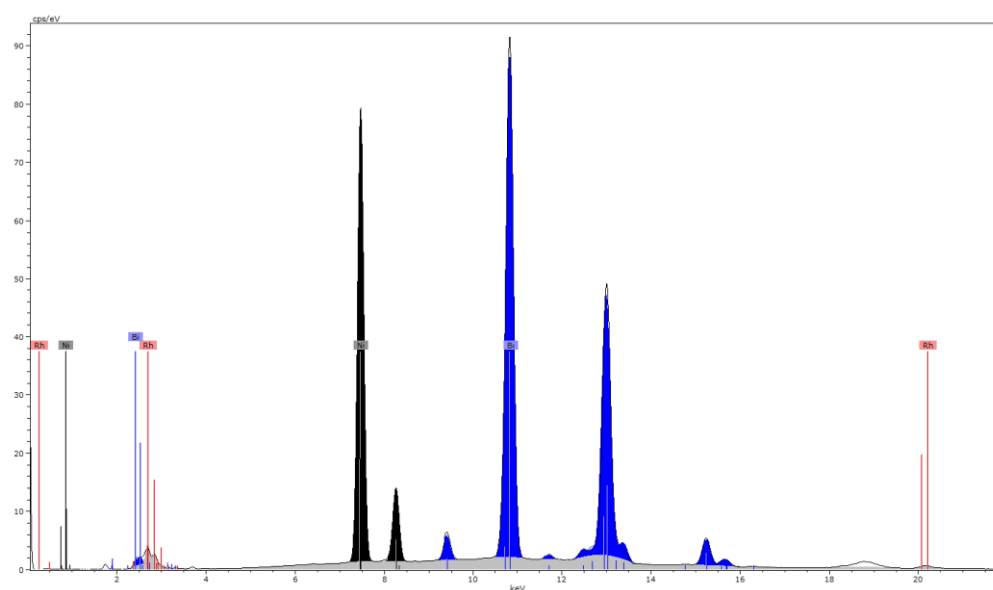


Abbildung 128: μ -RFA-Spektrum von Verbindung 18 mit farblicher Kennzeichnung der Signale. Farbschema: Bi (dunkelblau), Ni (Schwarz).

6.4 NMR-Spektren

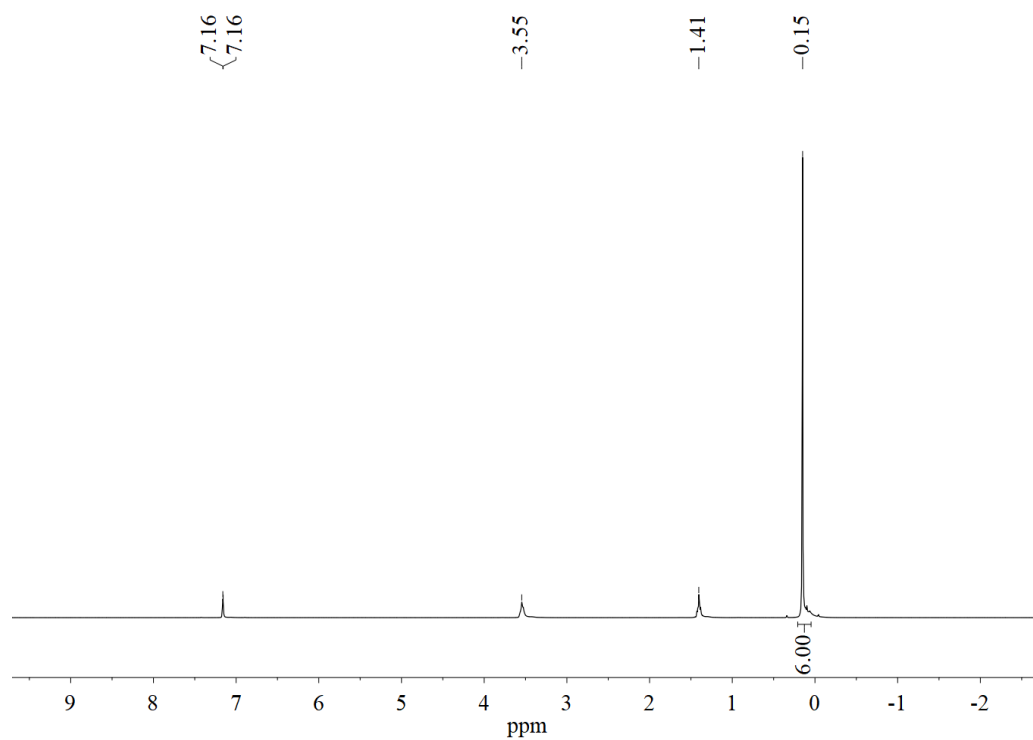


Abbildung 129: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von K(hmds) in C_6D_6 .

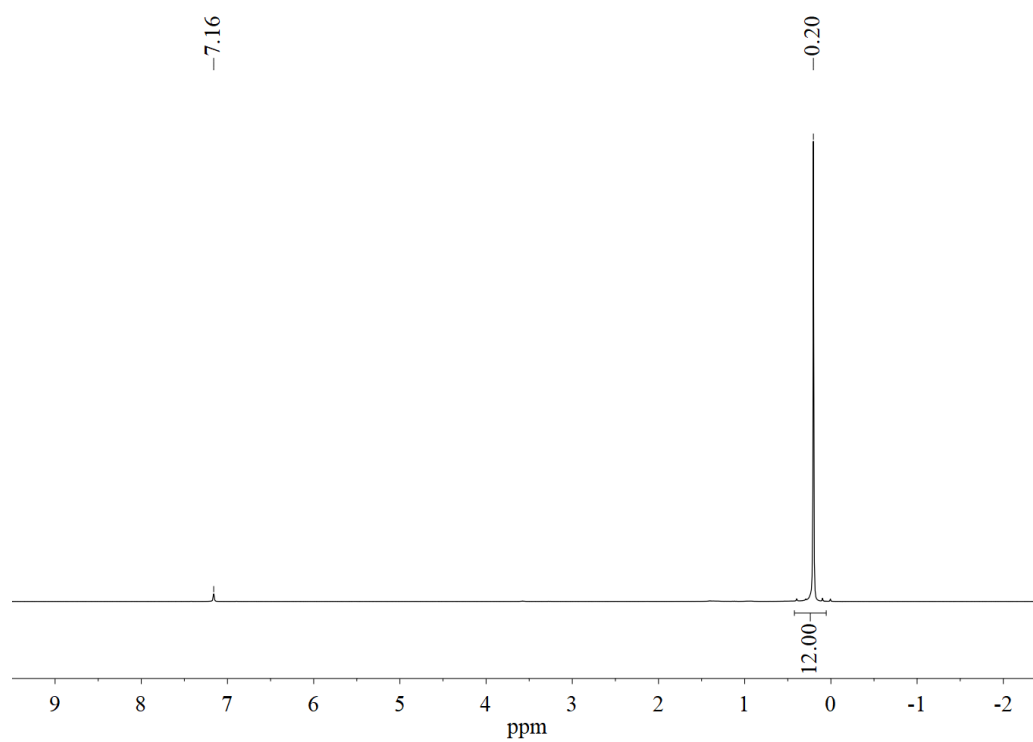
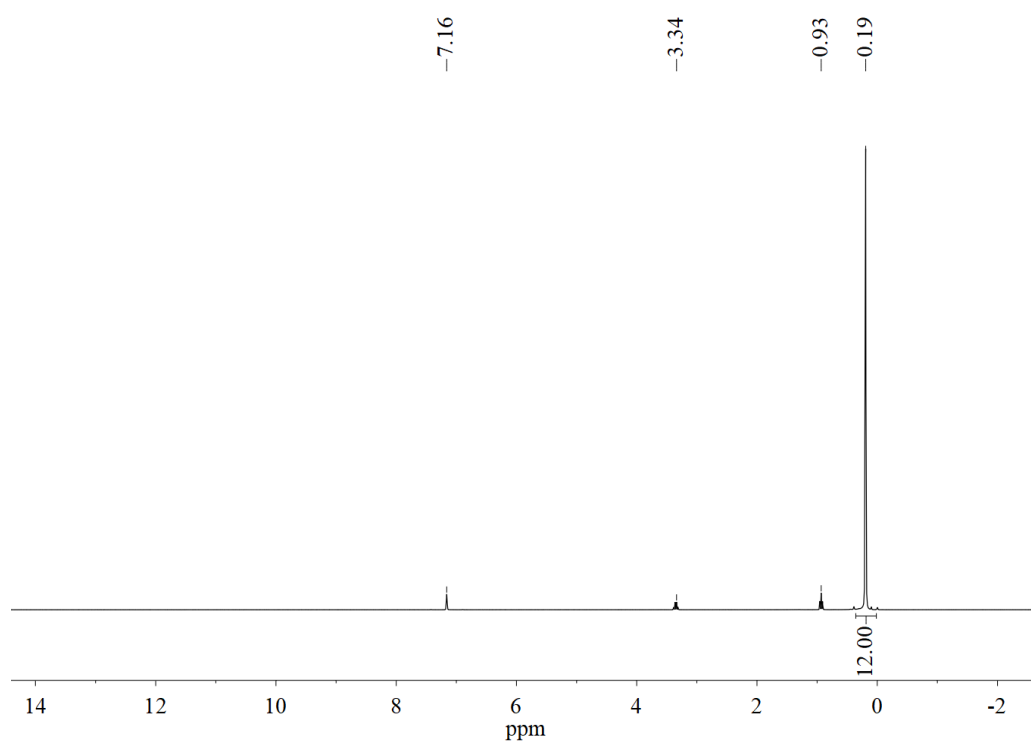
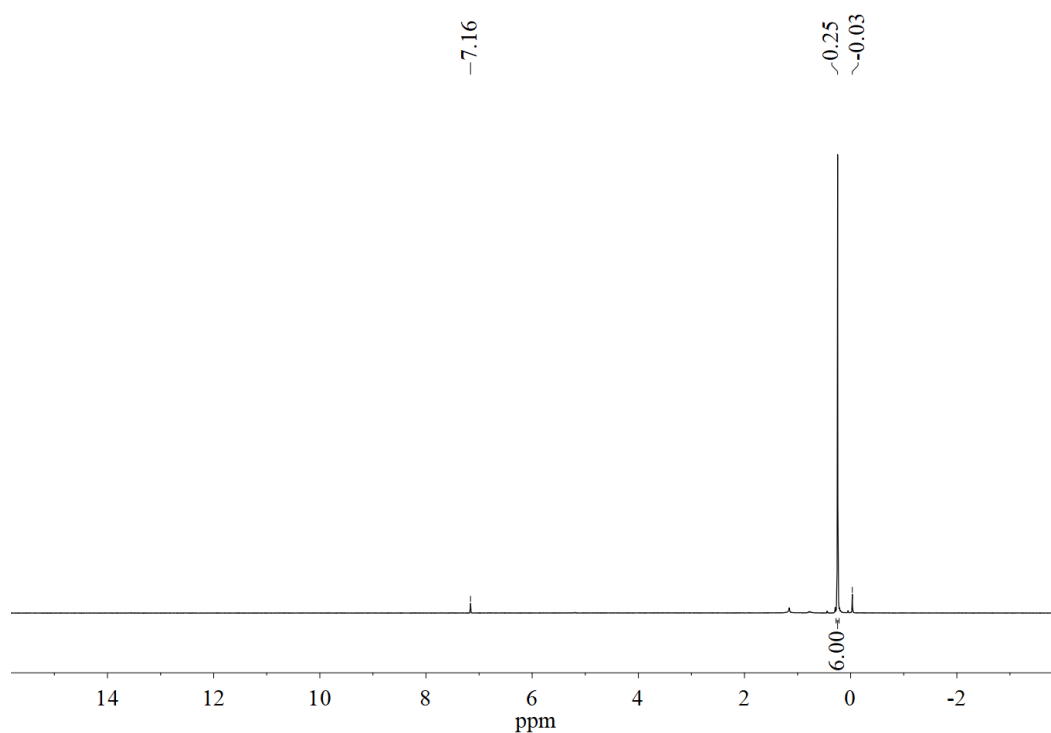


Abbildung 130: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[\text{Zn}(\text{hmds})_2]$ in C_6D_6 .Abbildung 131: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[\text{Cd}(\text{hmds})_2]$ in C_6D_6 .Abbildung 132: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[\text{Cu}(\text{hmds})_4]$ in C_6D_6 .

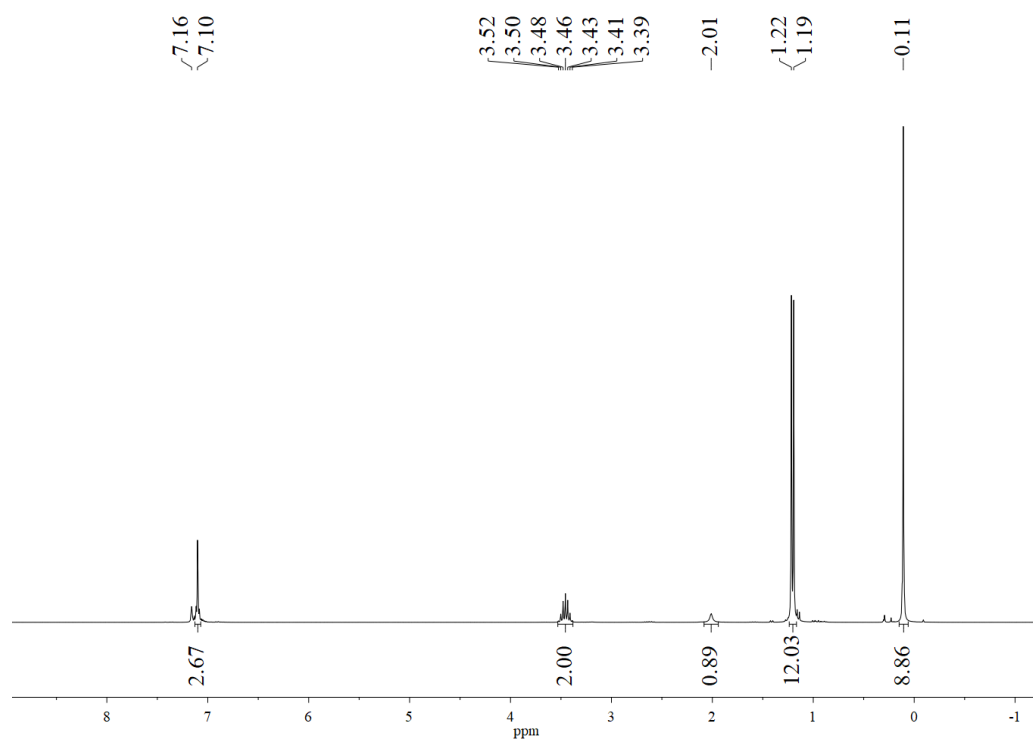


Abbildung 133: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von H(NDippTMS) in C₆D₆.

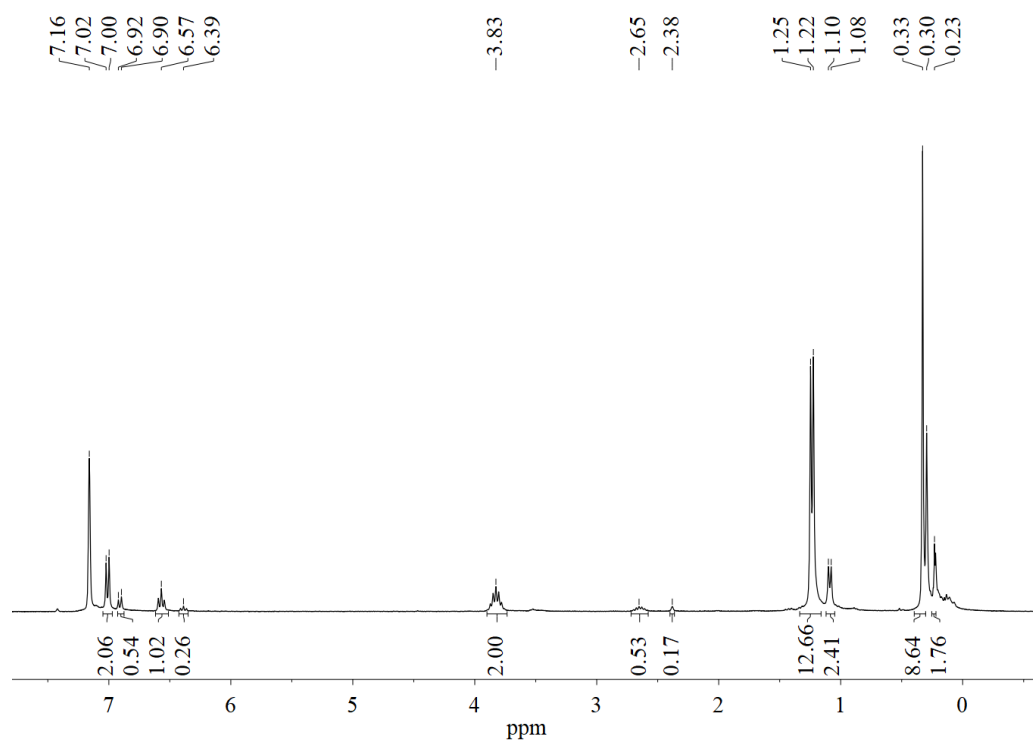
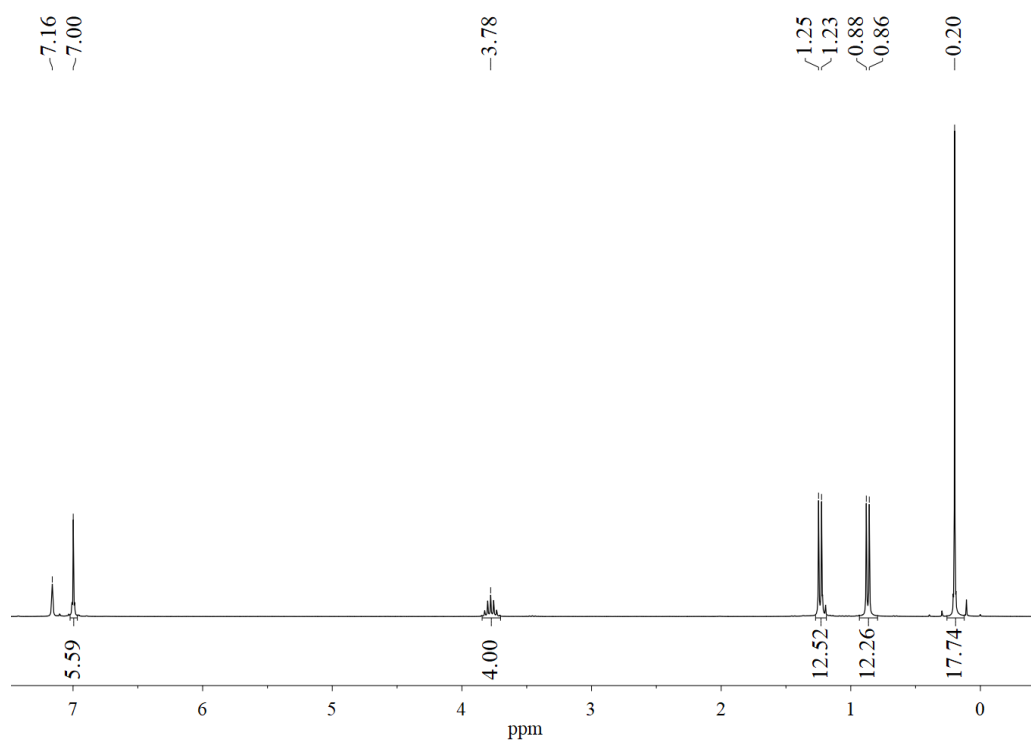
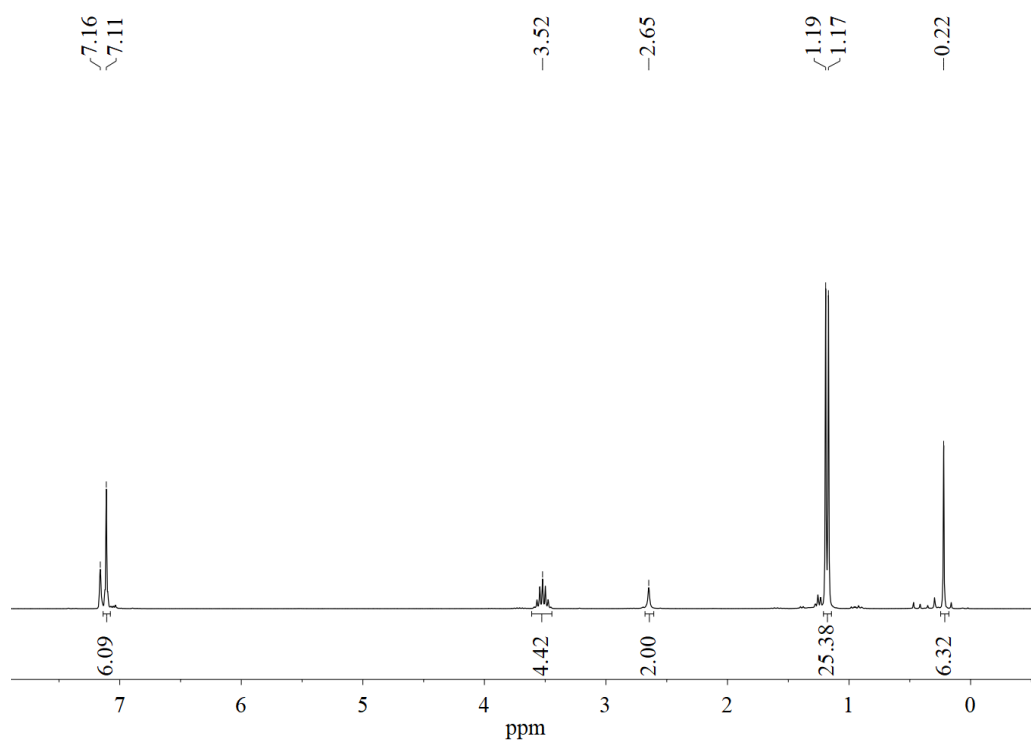


Abbildung 134: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von K(NDippTMS) mit 20 % H(NDippTMS) als Verunreinigung in C₆D₆.

Abbildung 135: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von [Zn(NDippTMS)₂] in C₆D₆.Abbildung 136: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von (HNDipp)₂DMS in C₆D₆.

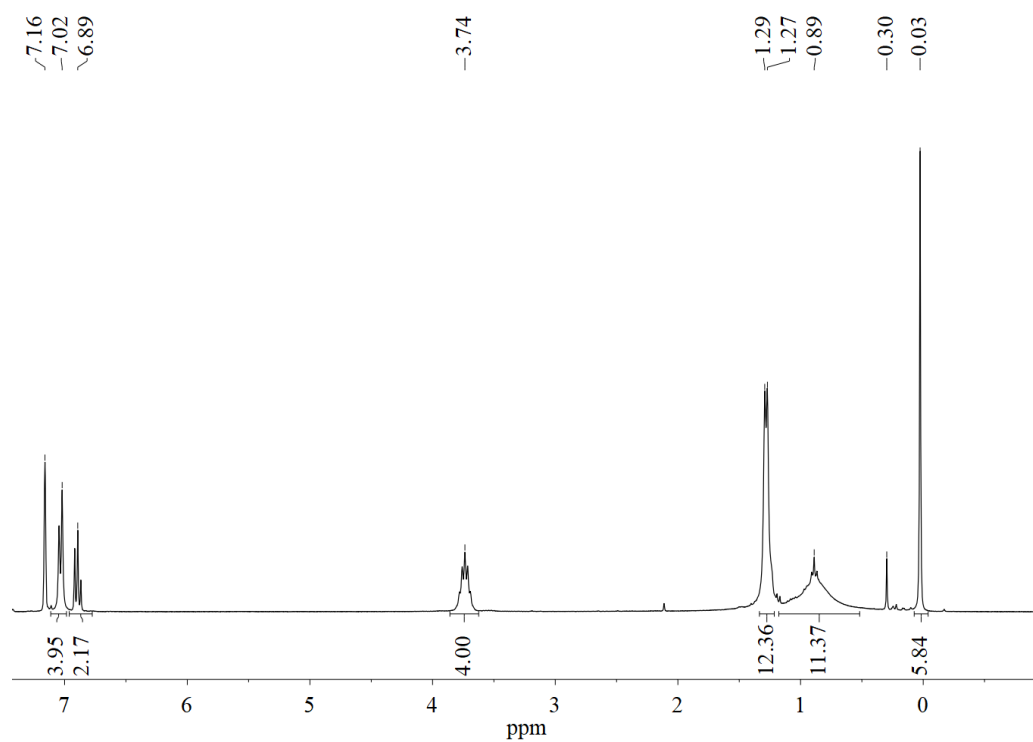


Abbildung 137: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von (KNDipp)₂DMS in C₆D₆.

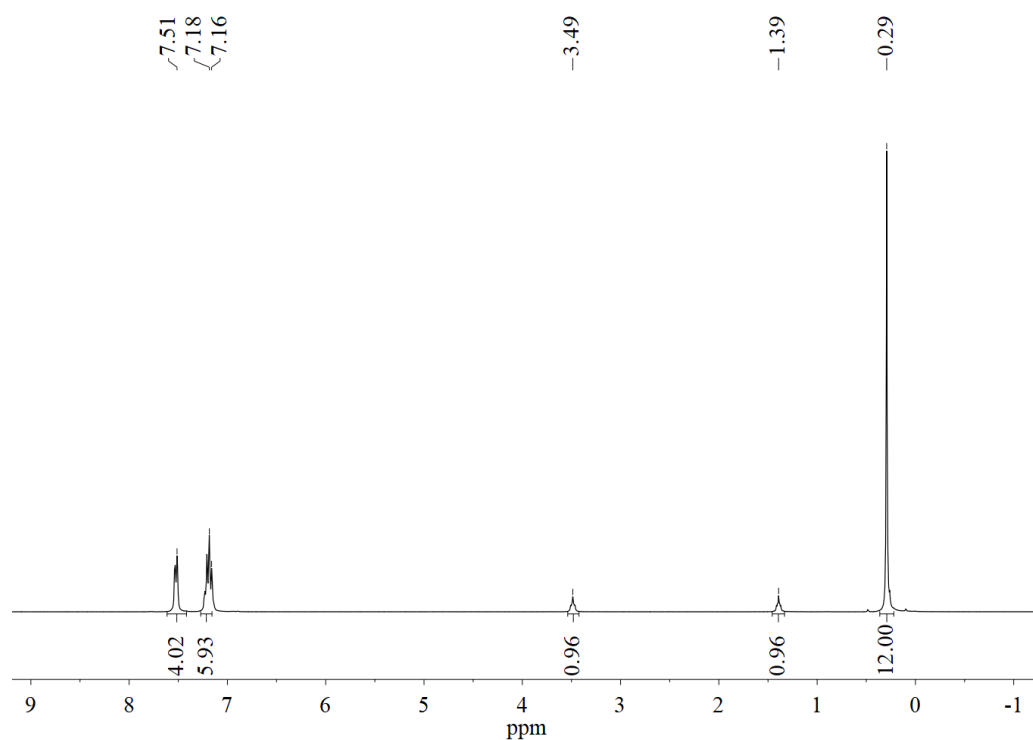


Abbildung 138: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von KNSi(CH₃)₃(C₆H₅)₂ in C₆D₆.

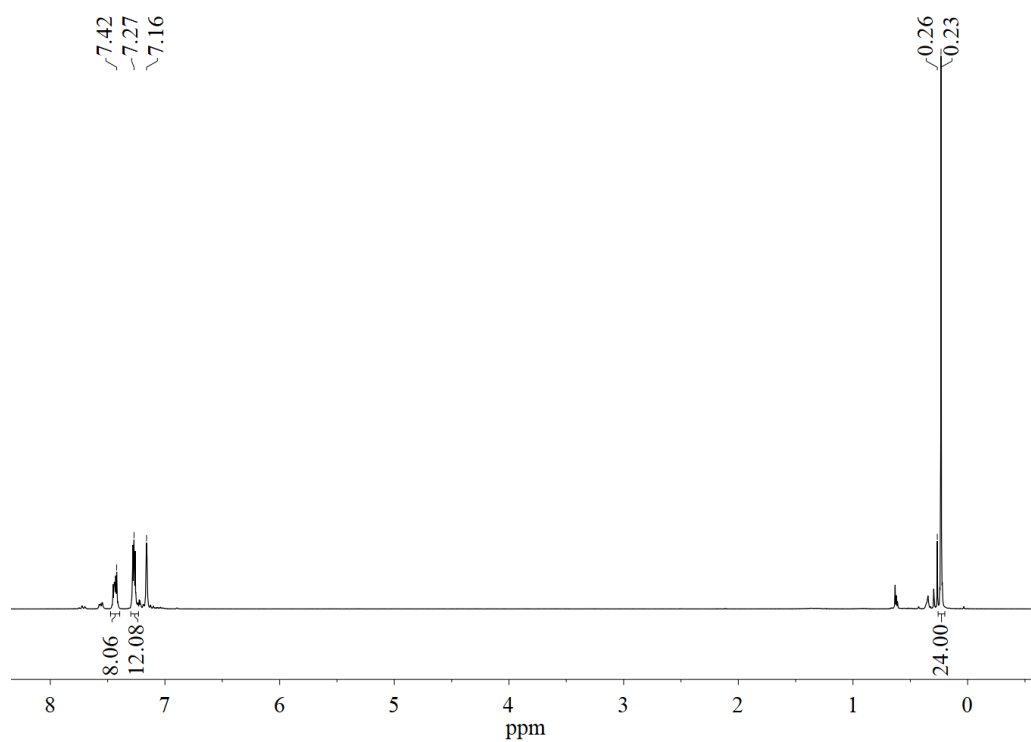


Abbildung 139: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von $[\text{Zn}\{\text{NSi}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ in C_6D_6 .

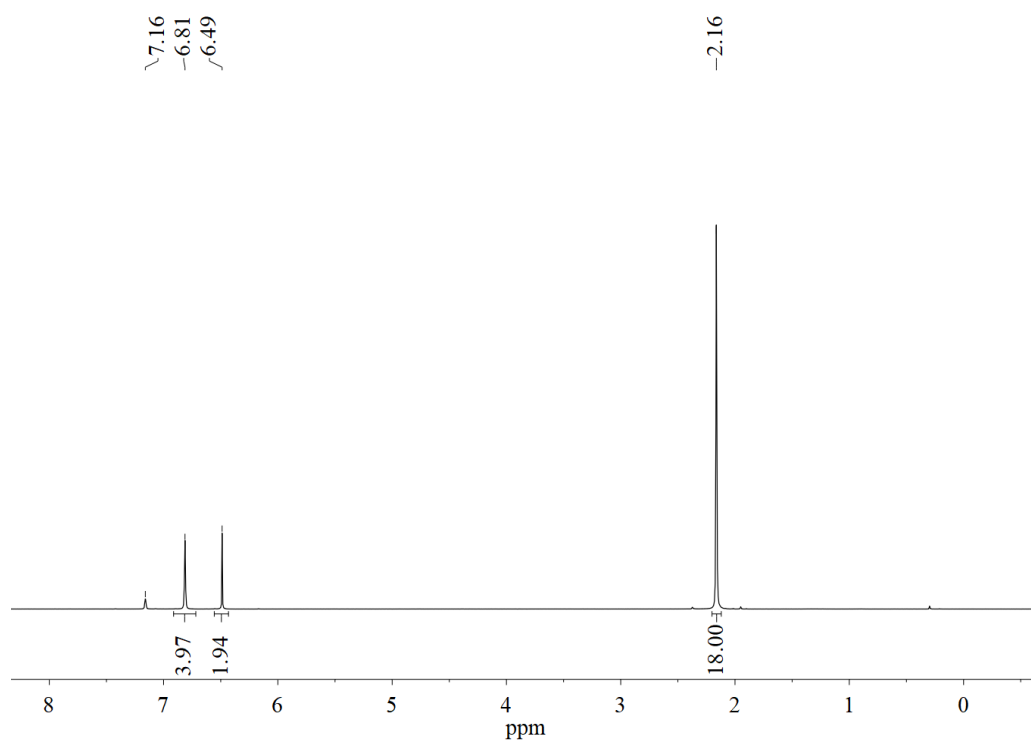


Abbildung 140: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium in C_6D_6 .

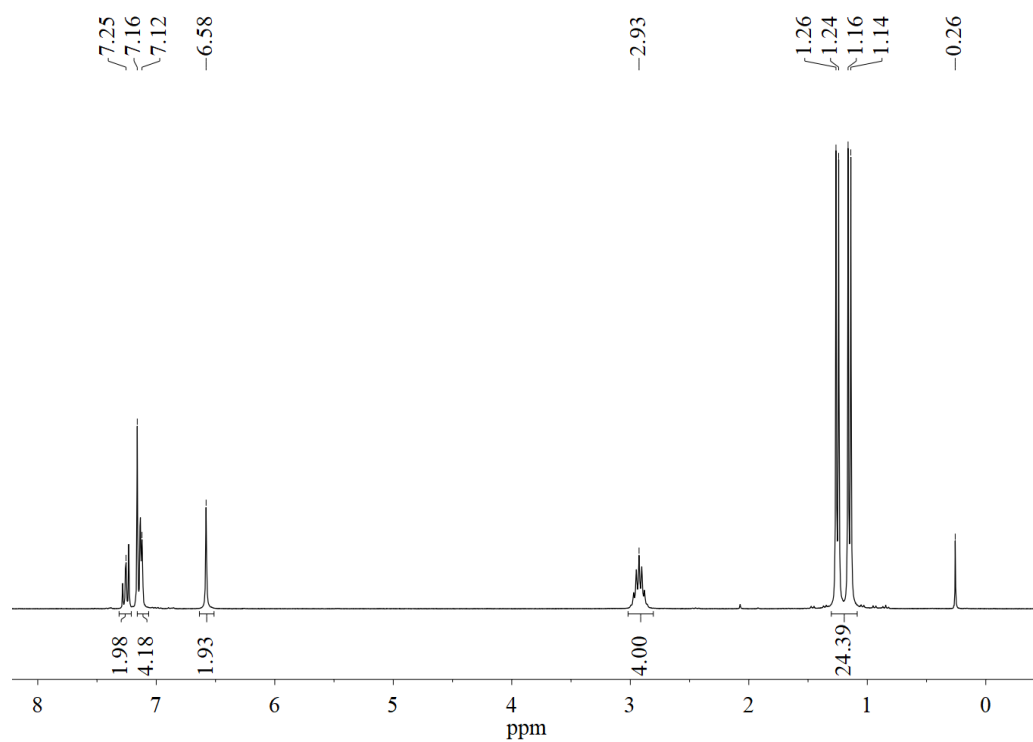


Abbildung 141: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von freiem 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium in C₆D₆.

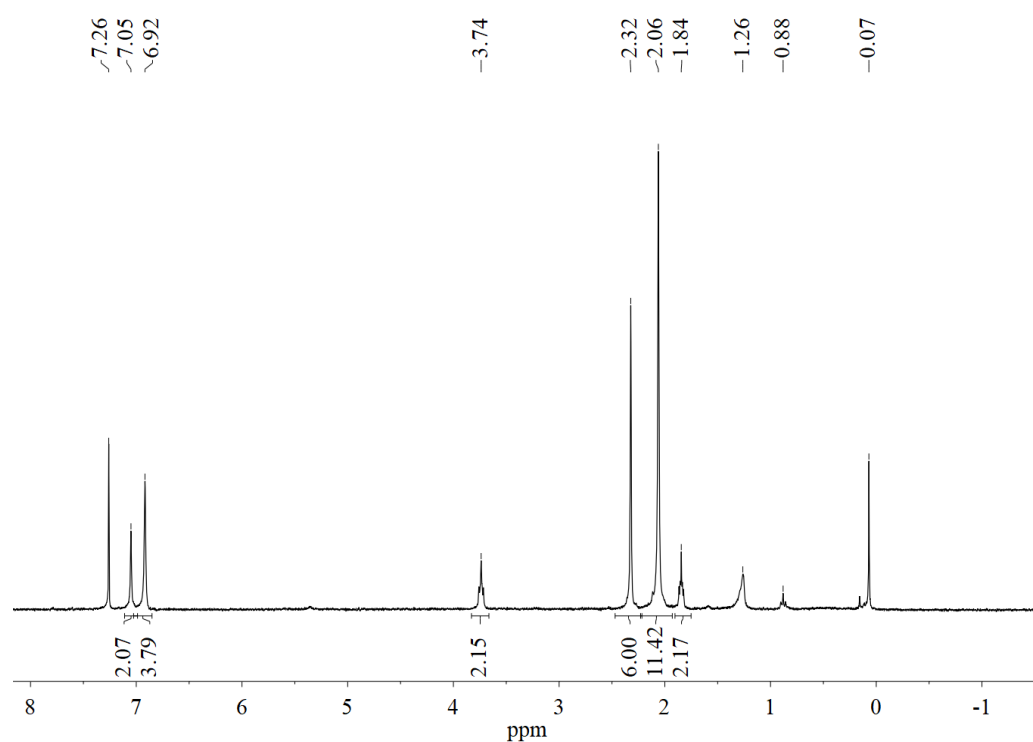
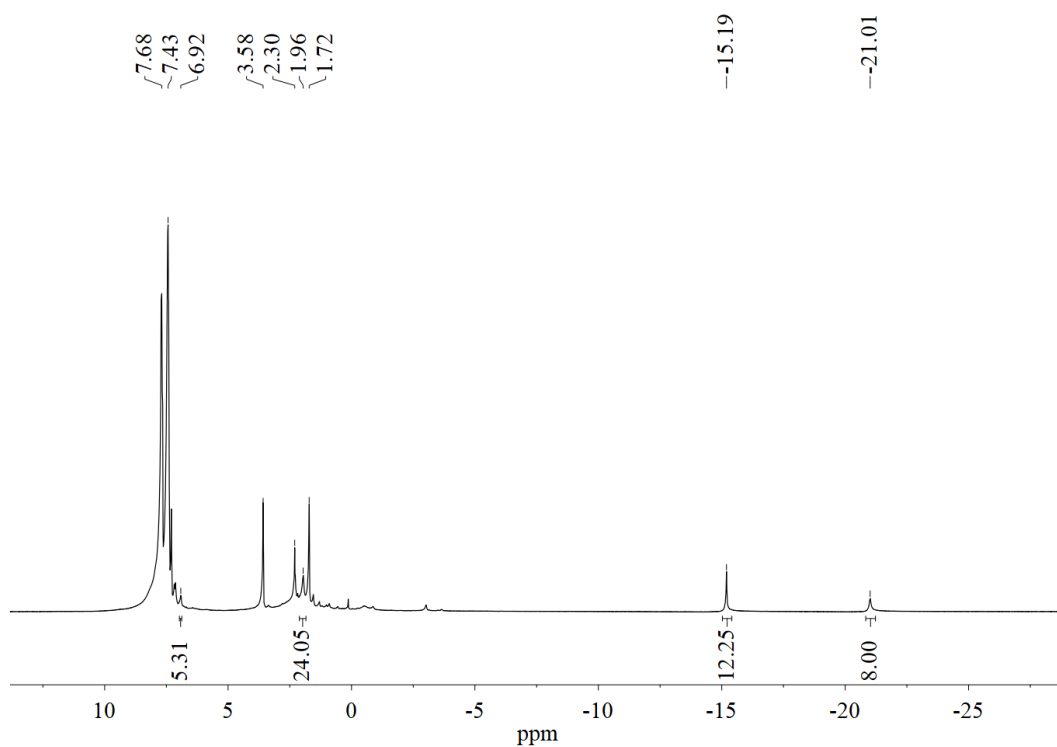
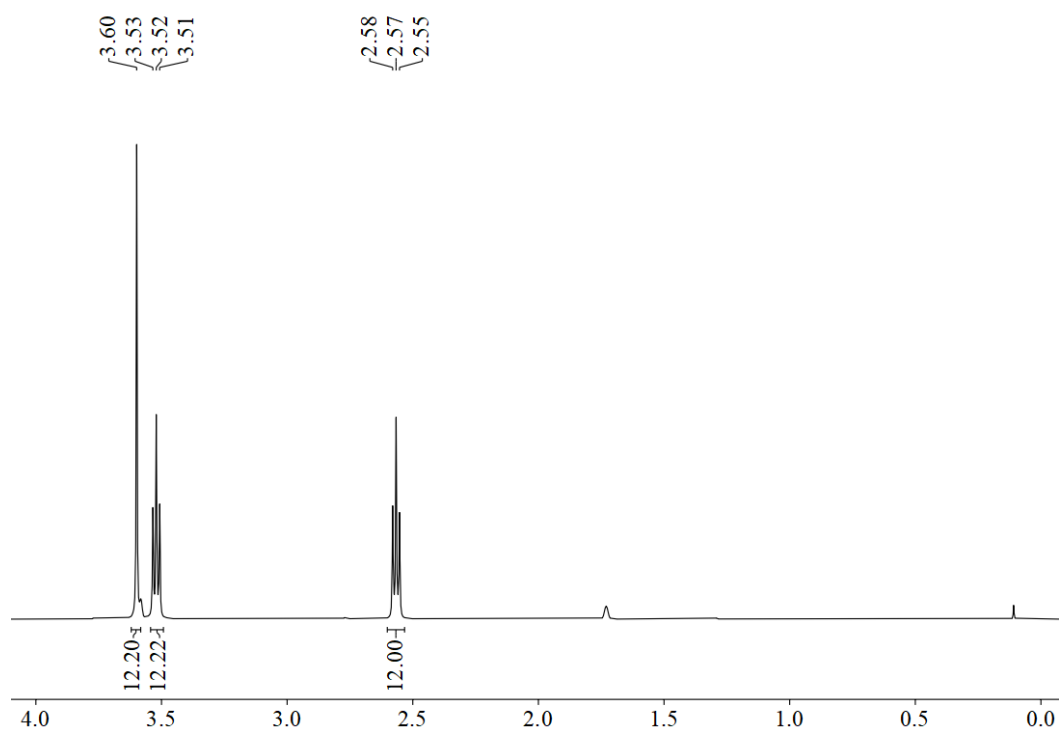


Abbildung 142: ¹H-NMR-Spektrum bei 22°C von [IMes)ZnCl₂]·THF in CDCl₃.

Abbildung 143: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[(\text{IMes})_2\text{CoCl}]$ mit Toluol-Rückständen in THF-d_8 .Abbildung 144: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von Crypt-222 in THF-d_8

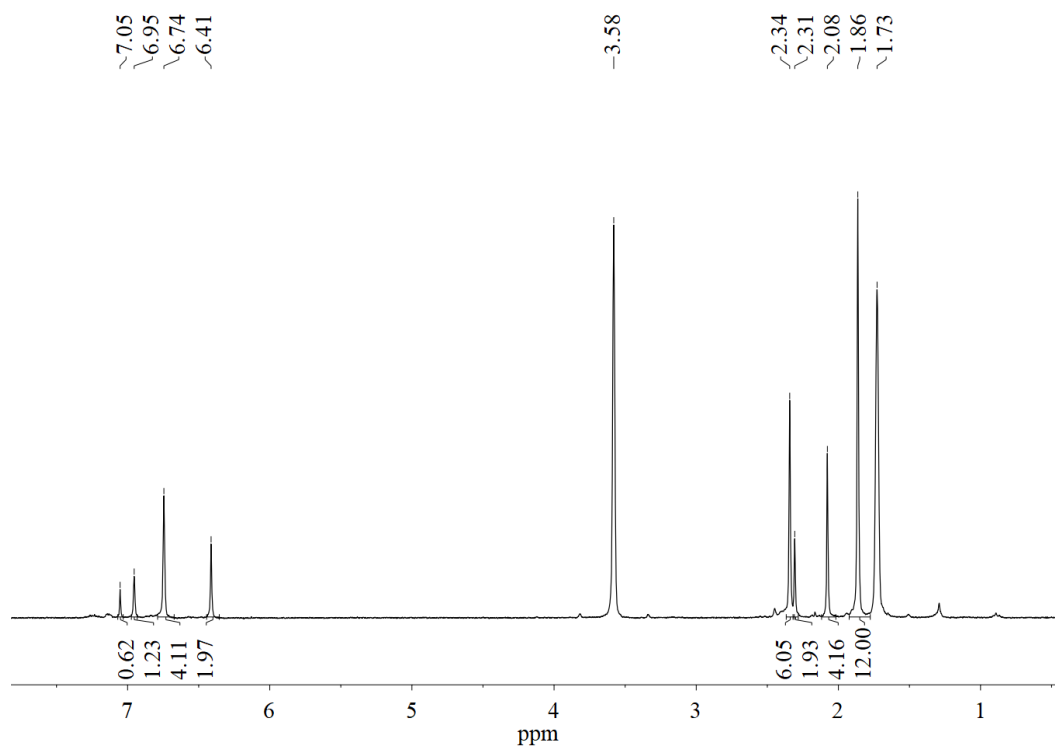


Abbildung 145: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[(\text{IMes})_2\text{Ni}^0]$ mit 30 % freiem NHC in THF-d_8 .

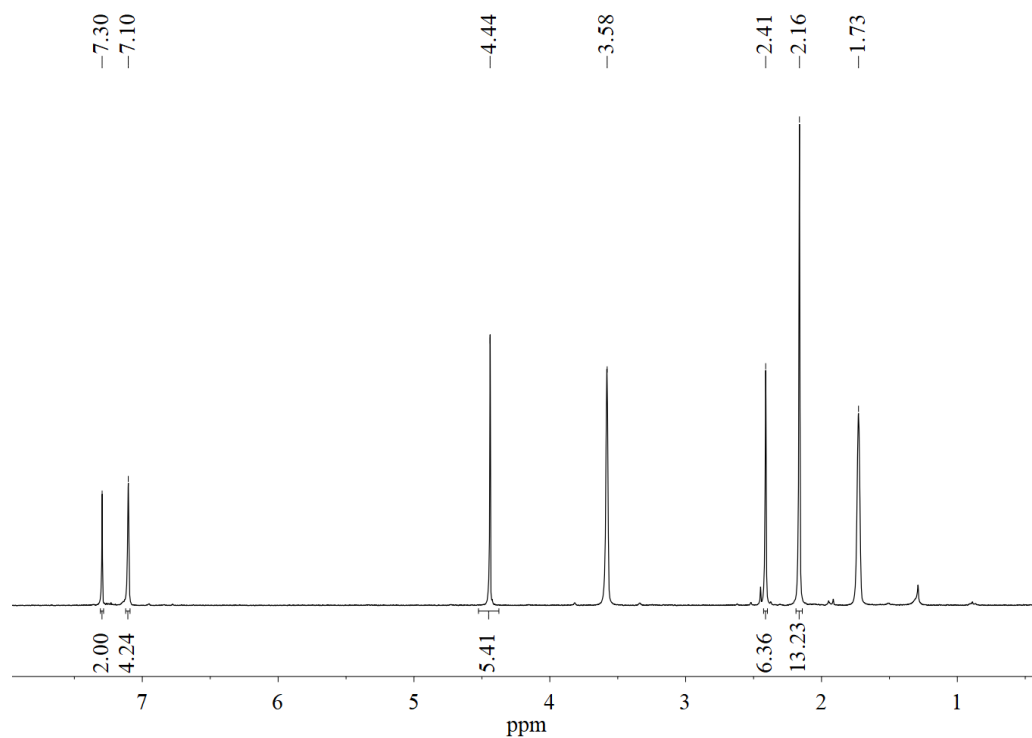


Abbildung 146: ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ in THF-d_8 .

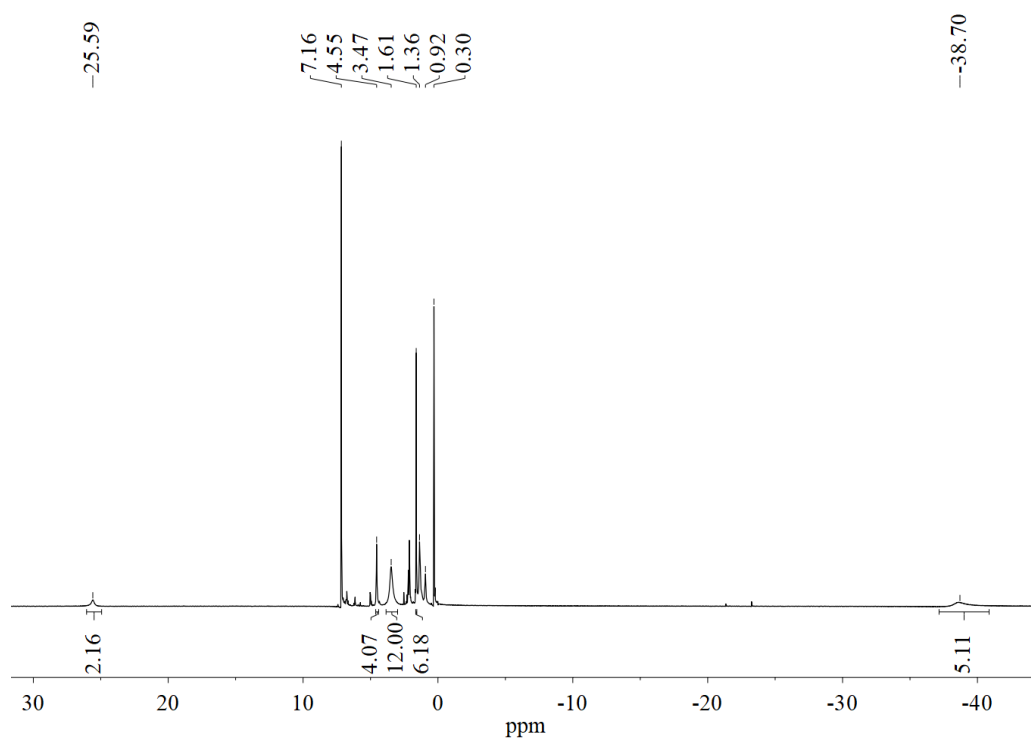


Abbildung 147 ^1H -NMR-Spektrum bei 22°C von $[(\text{IMes})\text{Ni}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ in C_6D_6 .

6.5 Elektronenspray-Ionisations-Massen-spektrometrie

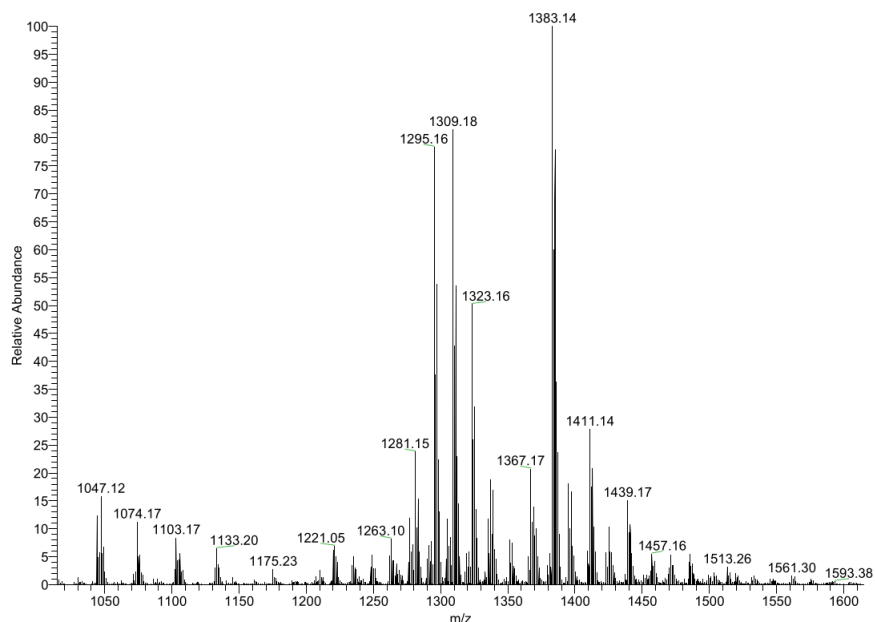


Abbildung 148: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in Anwesenheit von $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in THF nach 2h.

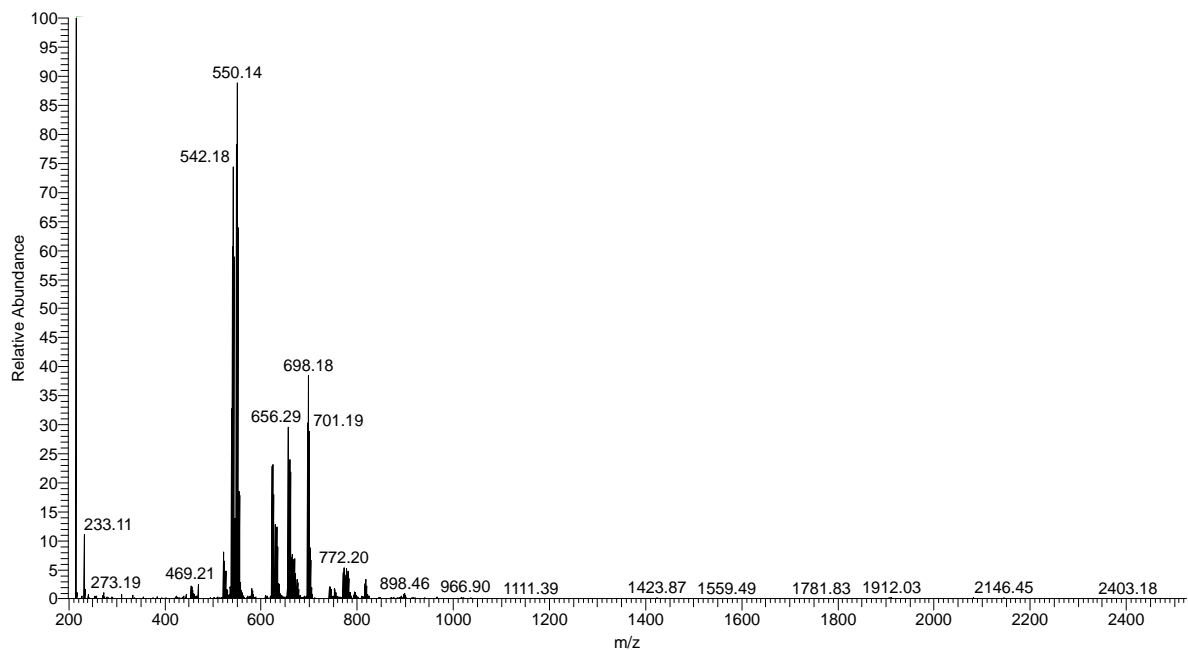


Abbildung 149: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[\text{K}(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in *o*-DFB nach 2 h.

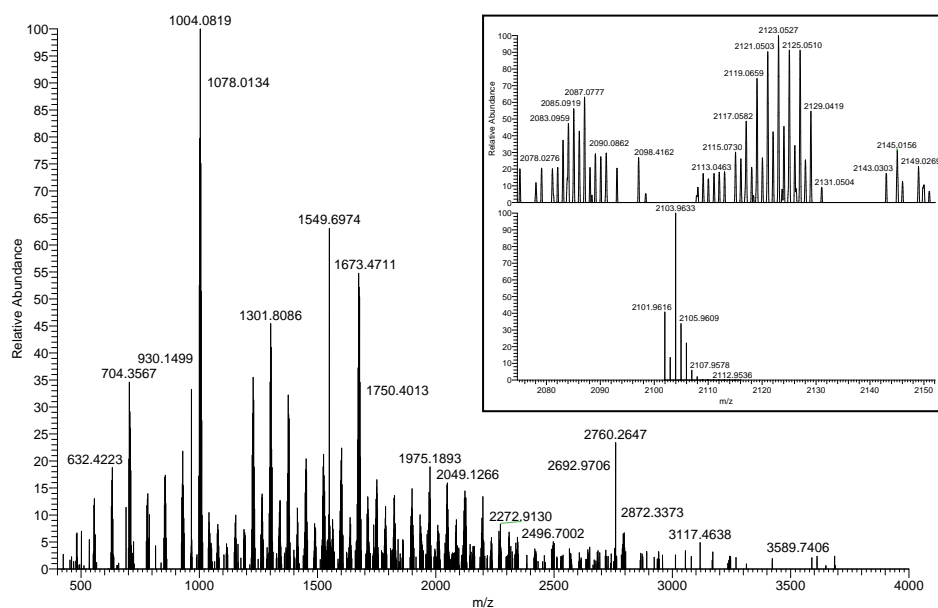


Abbildung 150: Hochaufgelöstes Massenspektrum im negativen Ionenmodus der filtrierten Reaktionslösung nach Umsetzung von $[K(\text{Crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0,5\text{en}$ mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ in *o*-DFB nach 2 h. Gekennzeichnet sind die intensivsten Signale. Der Einschub zeigt den hochaufgelösten Massebereich, in dem das Signal des Anions $[(\text{hmds})\text{Mn}]_3(\text{TlBi}_6)^-$ erscheinen sollte (gemessenen oben, simuliert unten).

6.6 Magnetische Studien

6.6.1 Zusatzinformationen zur μ -SQUID-Messung von Verbindung 17

Unter Verwendung des 3D-Vektormagnetes wurden $M(H)$ -Schleifen bei $T = 30$ mK für verschiedene Richtungen des angelegten Feldes innerhalb der μ -SQUID-Ebene gemessen. Die Ableitungen dM/dH des positiven Halbzyklus werden mit unterschiedlichen Winkeln in der Ebene als dM/dH -Farbkarte (H_x , H_y) dargestellt, wie in der ergänzenden Abbildung 151 dargestellt. Aufgrund der geringsten magnetischen Kopplung an die μ -SQUIDs zeigt einer bestimmten Richtung (in diesem Fall nahe der y -Achse) ein weißer Fleck, d. h. die kleinste Größe der Ableitung. Eine solche Karte ist normalerweise hilfreich, um die Anisotropie in einem System mit großem Spin J (oder S) und Kopplung anzuzeigen (z. B. ein Dimer aus 4f-Ionen). Allerdings wird hier die Anisotropie im System wahrscheinlich aufgrund der Isotropie $J = S = 1/2$ in dieser Verbindung nicht klar aufgelöst.

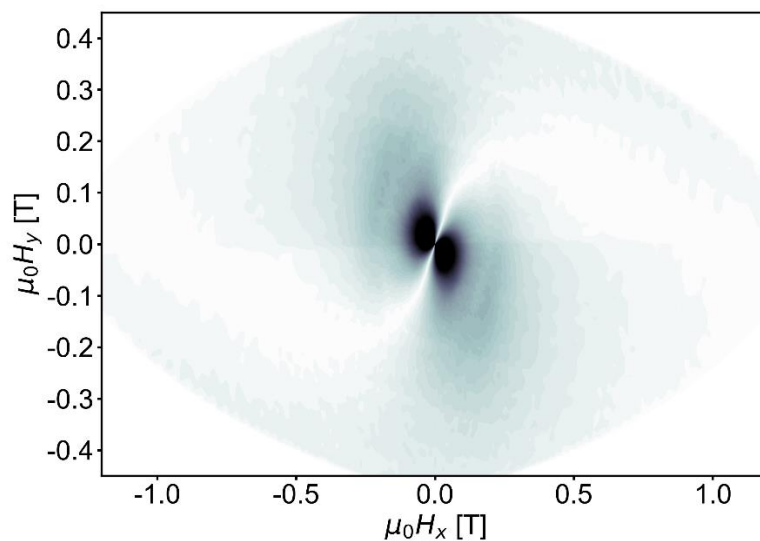


Abbildung 151: dM/dH -Farbkarte, erhalten aus der positiven Hälfte der $M(H)$ -Schleifen, gemessen mit einem μ -SQUID in verschiedenen Winkeln in der Ebene.

6.7 Quantenchemische Rechnungen

6.7.1 Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.2.1

Dichtefunktionalberechnungen wurden mit dem Programm Turbomole (Version 7.5.) mit der Funktion TPSSh durchgeführt.^[532] Der Basissatz def2-TZVP^[517] wurde mit den entsprechenden Hilfsbasen und effektiven Kernpotentialen (ECP-60) für Thallium und Bismut sowie einem ECP-28 für Indium verwendet.^[467] Gegenionen wurden mit COSMO,^[434,435] unter Verwendung von Standardeinstellungen und einer unendlichen Dielektrizitätskonstante modelliert. Kraftkonstanten und Schwingungsspektren wurden mit dem Programm aoforce berechnet. Das Fehlen jeglicher imaginärer Frequenzen beweist, dass es sich bei der Struktur um ein lokales Minimum handelt. Populationsanalysen wurden mit der Methode von Mulliken durchgeführt.^[475] Die Berechnung der Bindungsordnungen erfolgte nach der Methode von Mayer und Wiberg,^[616] und Molekülorbitale wurden mit Chemcraft (Version 1.8) dargestellt.^[617]

Tabelle 23: Vergleich der experimentellen und berechneten interatomaren Abstände (in Å) des Cluster-Anions in 1. Die Atomnummern beziehen sich auf die in Abbildung 33 verwendeten.

Bindung	Experimentell	Berechnet
Bi–Bi		2,974–3,032
Bi–Tl		3,114–3,283
Bi/Tl–Bi/Tl	2,805(3)–3,314(3)	
Mn–Bi		3,019–3,090
Mn–Tl		3,218
Mn–Bi/Tl	2,966(3)–3,105(3)	
Mn–N	2,037(4)–2,051(3)	2,034–2,063

Tabelle 24: Vergleich der experimentellen und berechneten interatomaren Abstände (in Å) des Cluster-Anions in 2. Die Atomnummern beziehen sich auf die in Abbildung 36 verwendeten.

Bindung	Experimentell	Berechnet
Bi1–Bi2	2,9022(2)	2,874
Bi1–Mn1	2,9617(3)	2,928
Bi2–Mn1	2,9712(3)	2,928
Mn1–N2	2,0659(19)	2,056
Mn1–N1	2,0692(18)	2,056

Tabelle 25: Vergleich der experimentellen und berechneten interatomaren Abstände (in Å) des Clusteranions in 8. Die Atomnummern beziehen sich auf die in Abbildung 40 verwendeten.

Bindung	Experimentell	Berechnet
Bi1–Bi2	2,9993(10)	2,969
Bi1–Mn2	2,887(2)	2,864
Bi1–Mn2'	2,842(2)	2,832
Bi1–Mn1	2,966(2)	2,973
Bi2–Mn2	2,877(2)	2,856
Bi2–Mn2'	2,8468(19)	2,846
Bi2–Mn1	2,934(2)	2,953
Mn2–Mn2'	2,804(4)	2,807
Mn1–Mn2	2,720(3)	2,724

Tabelle 26: MULLIKEN-Ladungen an den Bismut-Atomen vor und nach der Koordination des (TrBi₃)²⁻-Anions (Tr = Ga, In, Tl) an [Mn(hmds)₂] und Anzahl der ungepaarten Elektronen (*N*_{ue}) am Mangan in [L₂(TrBi₃)²⁻] (*high-spin*-Konfiguration; L = {(hmds)₂Mn}).

Mulliken charge (Bi)				<i>N</i> _{ue} (Mn)	
(TlBi ₃) ²⁻		–0,57		–	
[L ₂ (TlBi ₃)] ²⁻	–0,36	–0,38	–0,39	4,87	4,92
(InBi ₃) ²⁻		–0,53		–	
[L ₂ (InBi ₃)] ²⁻	–0,33	–0,33	–0,33	4,87	4,92
(GaBi ₃) ²⁻		–0,48		–	
[L ₂ (GaBi ₃)] ²⁻	–0,27	–0,28	–0,30	4,88	4,89

Tabelle 27: MULLIKEN-Ladungen an den Bismut-Atomen vor und nach der Koordination von Bi_2^{2-} -Anionen an $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ und Anzahl der ungepaarten Elektronen (N_{ue}) am Mangan in $[\text{L}_2(\text{Bi}_2)]^{2-}$ (*high-spin*-Konfiguration; $\text{L} = \{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}$).

	Mulliken charge (Bi)		N_{ue} (Mn)	
$(\text{Bi}_2)^{2-}$	-1		-	
$[\text{L}_2(\text{Bi}_2)]^{2-}$	-0,58	-0,58	4,69	4,69

Tabelle 28: MULLIKEN-Ladungen an den Bismut-Atomen vor und nach der Koordination von zwei Bi_2^{2-} -Anionen an ein $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ und ein $[\text{Mn}(\text{hmds})]^+$ und Anzahl der ungepaarten Elektronen (N_{ue}) am Mangan in $[\text{L}_2\text{L}'_2(\text{Bi}_2)_2]^{2-}$ ($\text{L} = \{(\text{hmds})_2\text{Mn}\}$, $\text{L}' = [\text{Mn}(\text{hmds})]^+$) Positive Werte weisen auf Alpha-Spins hin, negative Werte auf Beta-Spins.

	Mulliken charge (Bi)			N_{ue} (Mn)		
$(\text{Bi}_2)^{2-}$	-1			-		
$[\text{L}_2(\text{Bi}_2)]^{2-}$	-0,42	-0,40	4,79	-4,38	4,38	-4,79

6.7.2 Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.2.2.1

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets Turbomole V7.8. unter Verwendung der dhf-TZVP-Basissätze mit entsprechenden *Small-Core*-DIRACK-FOCK-Effektivkernpotentialen (ECPs) für Bismut (ECP-60) durchgeführt.^[431,466,467] Das TPSS Dichtefunktionen zusammen mit der Auflösung der Identitätsnäherung an die Coulomb-Integrale wurden mit einer Gittergröße von 3 oder in einigen Fällen 5 verwendet.^[432,517,618–620] Darüber hinaus wurden für die Berechnung von Dispersionswechselwirkungen HF, TPSS-D3, TPSS-D4 und MP2 verwendet.^[470–473] COSMO wurde angewendet, um die Gegenionen mit Standardeinstellungen zu simulieren, mit Ausnahme von Zink mit einem erhöhten Radius von 2,2230 statt 1,6260.^[434,435] Für das Verfahren des selbstkonsistenten Feldes (SCF) wurde ein Schwellenwert von 10^{-7} E_h gewählt, für die Strukturoptimierung, wurde ein Schwellenwert von 10^{-3} E_h/Bohr auf den maximalen Gradienten angewendet. Populationsanalysen wurden mit der Natural-Bond-Orbital-Methode (NPA) durchgeführt.^[468] Molekülorbitale wurden mit Chemcraft (Version 1.8) mit einem Isowert von $\pm 0,027$ aufgezeichnet.

6.7.2.1 Populations Analyse

Tabelle 29: Ladungen an den Bismut-Atomen und die Summen des {Bi₆}-Clusterkerns, berechnet durch NPA-Analyse.

NPA-Analyse	[Zn(hmds)] ⁺	[Mo(CO) ₃]	[Ir(COD)] ⁺	[Ru(C ₅ H ₅)] ⁺
Bi1	−0,57	−0,07	0,01	0,14
Bi2	−0,14	0,06	0,16	0,14
Bi3	−0,13	0,10	0,10	0,13
Bi4	−0,60	−0,07	0,16	0,12
Bi5	−0,61	0,06	0,01	0,14
Bi6	−0,50	0,10	0,09	0,15
Σ(Ladung)	−2,55	0,18	0,54	0,82

6.7.2.2 Untersuchung der Dispersions-Wechselwirkungen

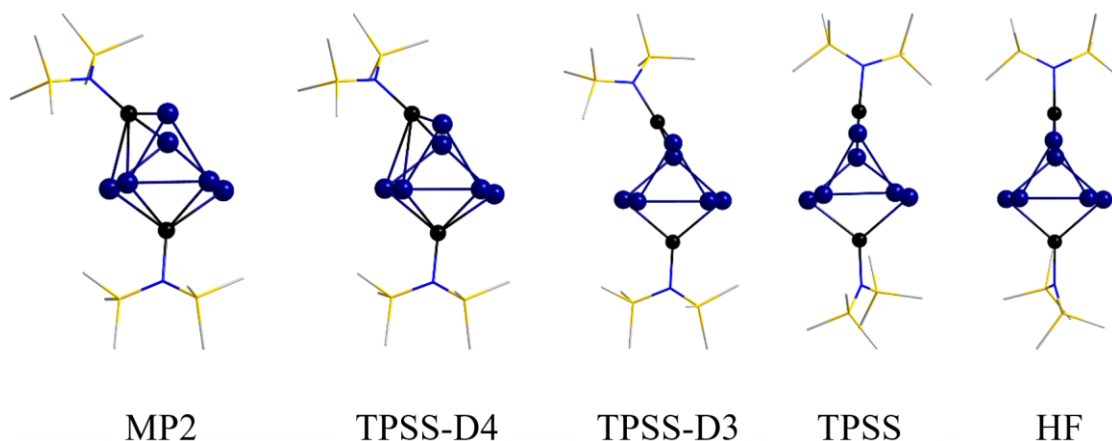


Abbildung 152: Minimum-Strukturen von [Bi₆{Zn(hmds)}₂]^{2−}, erhalten auf verschiedenen Theorieniveaus. Bismut- und Zink-Atome sind als Kugel-Stab-Modell gezeichnet, Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome sind als Drahtmodell dargestellt. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).

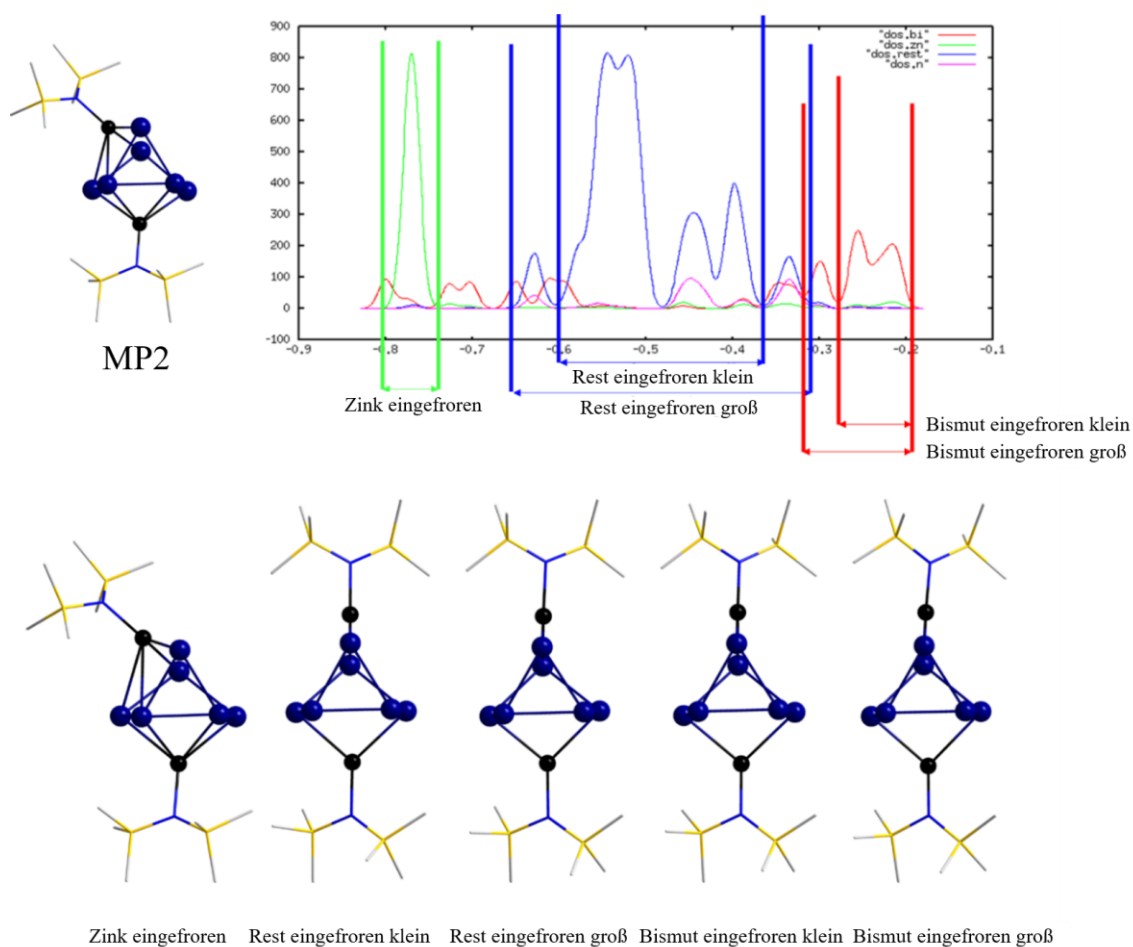


Abbildung 153: Zustandsdichte (DOS), berechnet für die Struktur von $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$, erhalten auf MP2-Niveau, wobei alle Valenzorbitale korreliert sind (oben). Geometrie-optimierte Strukturen für $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ mit verschiedenen Orbitalen, die in den MP2-Berechnungen eingefroren wurden (unten). Die Bereiche der eingefrorenen Orbitale sind in der obigen DOS angegeben. Bemerkenswert ist, dass der Beitrag der Zink-d-Orbitale zur Dispersion keinen Einfluss auf die Struktur hat. Bismut- und Zink-Atome sind als Kugel-Stab-Modell gezeichnet, Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome sind als Drahtmodell dargestellt. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).

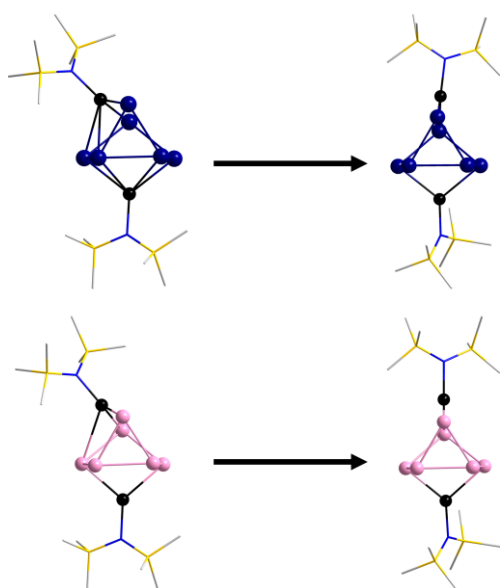


Abbildung 154: Strukturelle Entwicklung während der Geometrieoptimierung von $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ (oben) und $[\text{Sb}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ (unten) von einer stark gekrümmten Ausgangsstruktur zur nahezu C_s -symmetrischen Minimalstruktur, berechnet mit TPSS. Bismut-, Antimon- und Zink-Atome sind als Kugel-Stab-Modell gezeichnet, Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome sind als Drahtmodell dargestellt. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sb (rosa), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).

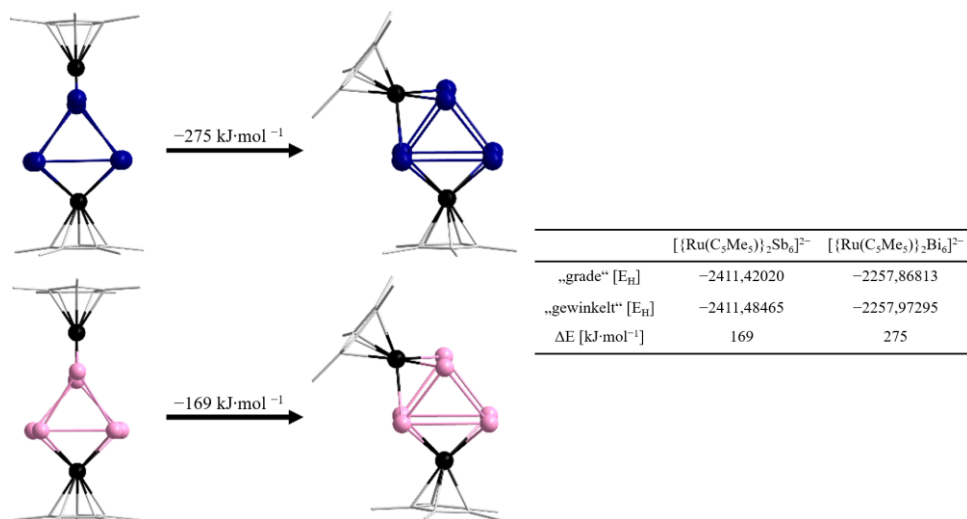


Abbildung 155: Strukturelle Entwicklung und Energiegewinn während der Geometrieoptimierung der „geraden“ Minimalstrukturen von $[\text{Bi}_6\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}_2]^{2-}$ (oben) und $[\text{Sb}_6\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}_2]^{2-}$ (unten) in C_s -Symmetrie mit der Spiegelebene orthogonal zu den Dreiecksflächen der Prismen (links) zu den „gewinkelten“ globalen Minimalstrukturen, die ebenfalls C_s -Symmetrie aufweisen, aber mit der Spiegelebene parallel zu den Dreiecksflächen der Prismen (rechts), berechnet mit TPSS. Bismut-, Antimon- und Zink-Atome sind als Kugel-Stab-Modell gezeichnet, Silizium-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome sind als Drahtmodell dargestellt. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Farbschema: Bi (dunkelblau), Sb (rosa), Zn (schwarz), N (blau), Si (gelb), C (grau).

Tabelle 30: Vergleich relevanter interatomarer Abstände des experimentell beobachteten Anions $[\text{Bi}_6\{\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3]^-$ mit dem berechneten Anion.

Bindung	Exp. dist. /Å	Calc. dist. /Å
Bi1–Bi2	3,1200(10)	3,1186
Bi1–Bi3	3,1142(10)	3,1121
Bi2–Bi3	3,1355(10)	3,1274
Bi5–Bi4	3,1311(9)	3,1173
Bi6–Bi5	3,1198(9)	3,1279
Bi6–Bi4	3,0995(9)	3,1245
Bi1–Bi6	3,3164(11)	3,3126
Bi2–Bi5	3,3295(10)	3,3157
Bi3–Bi4	3,2755(10)	3,3152
Bi1–Ru1	2,7740(16)	2,8148
Bi2–Ru1	2,7734(17)	2,8103
Bi5–Ru1	2,8081(15)	2,8003
Bi6–Ru1	2,8016(16)	2,803
Bi2–Ru2	2,7810(14)	2,8035
Bi3–Ru2	2,7934(15)	2,8011
Bi4–Ru2	2,8088(15)	2,8145
Bi5–Ru2	2,7908(16)	2,812
Bi1–Ru3	2,7620(18)	2,8089
Bi3–Ru3	2,7894(18)	2,8094
Bi4–Ru3	2,8121(16)	2,8134
Bi6–Ru3	2,7875(17)	2,7983

Tabelle 31: Vergleich relevanter interatomarer Abstände des experimentell beobachteten Anions $[\text{Bi}_6\{\text{Ir}(\text{COD})\}_3]^-$ mit dem berechneten Anion.

Bindung	Exp. dist. /Å	Calc. dist. /Å
Bi1–Bi2	3,1147(5)	3,1427
Bi1–Bi3	3,2593(5)	3,1728
Bi2–Bi3	3,0965(5)	3,1034
Bi6–Bi4	3,0709(5)	3,1023
Bi6–Bi5	3,1283(5)	3,1448
Bi4–Bi5	3,2038(5)	3,1726
Bi1–Bi6	3,2720(4)	3,2991
Bi2–Bi5	3,2742(4)	3,2978
Bi3–Bi4	3,2522(4)	3,314
Bi1–Ir1	2,8539(5)	2,8953
Bi2–Ir1	2,7746(5)	2,7822
Bi5–Ir1	2,8507(5)	2,8927
Bi6–Ir1	2,7612(5)	2,7817
Bi1–Ir2	2,8194(5)	2,8597
Bi3–Ir2	2,7968(5)	2,8176
Bi4–Ir2	2,8292(5)	2,8518
Bi6–Ir2	2,8088(5)	2,8201
Bi2–Ir3	2,7939(5)	2,8209
Bi3–Ir3	2,8220(5)	2,8512
Bi4–Ir3	2,7980(5)	2,8178
Bi5–Ir3	2,8168(5)	2,8581

Tabelle 32: Vergleich relevanter interatomarer Abstände des experimentell beobachteten Anions $[\text{Bi}_6\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_3]^{4-}$ mit dem berechneten Anion.

Bindung	Exp. dist. /Å	Calc. dist. /Å
Bi1–Bi2	3,0665(7)	3,0646
Bi1–Bi3	3,1166(7)	3,1038
Bi2–Bi3	3,1989(8)	3,2123
Bi4–Bi5	3,1027(7)	3,0633
Bi4–Bi6	3,1462(7)	3,1056
Bi5–Bi6	3,1554(8)	3,2102
Bi1–Bi4	3,5553(8)	3,7698
Bi2–Bi5	3,3087(8)	3,3105
Bi3–Bi6	3,1741(8)	3,1966
Bi1–Mo1	2,9962(13)	3,0342
Bi2–Mo1	2,9895(12)	3,0017
Bi4–Mo1	2,9942(14)	3,0338
Bi5–Mo1	2,9755(13)	3,0024
Bi2–Mo2	3,0049(14)	3,0359
Bi3–Mo2	2,9947(13)	3,0162
Bi5–Mo2	3,0064(12)	3,0354
Bi6–Mo2	2,9988(13)	3,0153
Bi1–Mo3	3,0111(12)	3,042
Bi3–Mo3	3,0349(11)	3,0045
Bi4–Mo3	2,9947(12)	3,0395
Bi6–Mo3	2,9846(12)	3,0037

Tabelle 33: Vergleich relevanter interatomarer Abstände des experimentell beobachteten Anions $[\text{Bi}_6\{\text{Zn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ mit dem berechneten Anion.

Bindungen	Exp. dist. /Å	Calc. dist. /Å
Bi1A–Bi2A	2,918(3)	2,9784
Bi2A–Bi3A	2,972(3)	2,9779
Bi1A–Bi3A	4,0496(29)	4,2515
Bi4A–Bi5A	2,970(4)	2,9877
Bi4A–Bi6A	2,992(3)	3,0192
Bi5A–Bi6A	2,945(3)	2,9822
Bi1A–Bi6A	3,006(3)	3,0184
Bi2A–Bi5A	4,6302(39)	4,6387
Bi3A–Bi4A	3,010(3)	3,0212
Bi1A–Zn2	2,730(7)	2,7605
Bi3A–Zn2	2,701(7)	2,7663
Bi2A–Zn1A	2,706(8)	2,7453
Bi5A–Zn1A	2,687(8)	2,7423

6.7.3 Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.2.2.2

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets Turbomole V7.7.1^[431] durchgeführt. Zur gleichzeitigen Optimierung der geometrischen und der elektronischen Struktur wurden Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Zuhilfenahme der *Resolution-of-the-Identity*-Näherung^[618,621] angewendet (gridsize 3). Dabei kamen das Funktional TPSS^[432] und dhf-TZVP-Basissätze^[433,466] mit Auxiliärbasen^[517] und effektiven Kernpotentialen (ECPs)^[467] an den Bismut-Atomen zum Einsatz. Das SCF-Konvergenzkriterium betrug 10^{-8} . Die negative Ladung wurde mit Hilfe von COSMO, Standardeinstellungen, $\varepsilon = \infty$)^[434] kompensiert. Durch Berechnung der Kraftkonstanten (Turbomole-Modul NumForce, gridsize 5) konnte bestätigt werden, dass es sich bei der optimierten Molekülstruktur um ein Minimum auf der Potentialhyperfläche handelt. Die elektronische Struktur wurde mittels MULLIKEN- und *Natural-Population*-Analysen (NPA) untersucht (gridsize 5).^[468,475] Die Berechnungen wurden ohne Symmetriestriktion durchgeführt.

6.7.4 Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.3.2

Um den Cluster mit quantenchemischen Methoden zu untersuchen, verwendeten wir die def2-TZVP-Basissätze^[433] und Small-Core-Effective-Core-Potentiale (ECPs).^[467,518,519] Im Detail wurde ein DIRAC-FOCK-ECP-28 für Zinn verwendet, ein DIRAC-FOCK ECP-60 für Bismut und ein WOOD-BORING-ECP-46 für Lanthan. Zur Auflösung der Identitätsnäherung (RI-*J*) wurden durchgehend maßgeschneiderten Basissätze verwendet.^[517] Große Gitter wurden für die numerische Integration der Austauschkorrelations-Terme (Gitter 3a) verwendet.^[523,620,622] Es wurden die TPSS^[432]-Dichtefunktionsnäherung verwendet. Schwellenwerte von 10^{-8} Hartree für die Energie und 10^{-7} für den quadratischen Mittelwert der Änderung der Dichtematrix deuteten auf eine Konvergenz des Self-Consistent-Field-Verfahrens (SCF) hin. COSMO wurde mit den Standardparametern verwendet, um die negative Ladung zu kompensieren.^[434,435] Die Strukturen wurden mit Schwellenwerten von 10^{-6} Hartree für die Energieänderung und 10^{-3} Hartree/Bohr für die Norm des Gradienten optimiert. Die erhaltene Struktur ist leicht verzerrt und in einer separaten Datei angegeben (kartesische Koordinaten in Ångström). Für skalarrelativistische Allelektronenberechnungen mit dem exakten Zweikomponenten-Hamiltonoperator in seiner lokalen Näherung an die einheitliche Entkopplungstransformation (DLU-X2C)^[413,520–524] wurden die NMR-spezifischen x2c-TZVPall-s-Basissätze verwendet.^[523] Für die NMR-Berechnungen wurden die verallgemeinerten kinetischen Energiedichte basierend auf dem externen Vektorpotential^[538,539] (TPSS) und der paramagnetischen Stromdichte (cTPSS) verwendet.^[529–531,623–626] Für die NMR-Abschirmungsberechnungen wurde ein Schwellenwert von 10^{-7} für das Residuum in den gekoppelten gestörten Kohn-Sham-Gleichungen (CPKS) verwendet. Der Einfachheit halber wird für die Orbitalanalyse der ECP-basierten Hamiltonoperator betrachtet. Darüber hinaus wurden relativistische Spin-Bahn-NMR-Berechnungen auf dem TPSS-, PBE0- und ω B97X-D-Niveau durchgeführt.^[627,628] Diese Berechnungen zeigten, dass eine skalarrelativistische Behandlung eindeutig ausreichend ist. Dies kann durch die verschwindenden Beiträge der paramagnetischen Spinstromdichte erklärt werden, die durch die Spin-Bahn-Kopplung induziert werden.^[627,628] Alle Berechnungen wurden mit der Programmsuite TURBOMOLE durchgeführt.^[431,516]

Kernunabhängige chemische Verschiebungen^[525] (NICS) wurden im Massenschwerpunkt berechnet und die magnetisch induzierte Stromdichte wurde mit der GIMIC-Methode (Gauge-inklusive magnetisch induzierter Stromdichte)^[526–528,629] berechnet, die die SCF- und CPKS-Dichtematrizen verwendet. Die Stromstärke wird durch numerische Integration ermittelt. Für die

Stromstärken wurde ein Abstand von [0,05; 0,005; 0,005] verwendet. Strom (Entfernungs-)Profile wurden mit einem Abstand von [0,010; 0,010; 1] und einem Δ -Wert von 0,02 Bohr (Breite der Scheiben) berechnet. Strom-Höhenprofile verwendeten einen Abstand von [0,05; 0,05; 0,05] und einen Δ -Wert von 0,1 Bohr. Diese Stromprofile werden verwendet, um den räumlichen Bereich des Stromflusses zu untersuchen und die Klassifizierung der Art des Stromflusses zu ermöglichen,^[537] d. h. ein Peak in der Molekülebene weist auf eine σ -aromatische Verbindung hin und ein Peak oberhalb der Molekülebene ist charakteristisch für eine π -aromatische Verbindung. Ein positives Vorzeichen weist auf eine diatrophe Stromstärke und ein negatives Vorzeichen auf einen paratropen Ringstrom hin, während ein negativer NICS für aromatische Verbindungen und ein positiver NICS für antiaromatische Systeme charakteristisch ist. Im Gegensatz zu NICS oder der Anisotropie der magnetisch induzierten Stromdichten (ACID)^[630] berechnet die GIMIC-Methode den Ringstrom direkt und ist daher zuverlässiger und weniger abhängig von den Recheneinstellungen.^[631] Der Abstand des NICS-Geisteratoms zu den Bismut, Lanthan und Zinn-Atomen beträgt 254,30–258,49 pm, 371,08–375,85 pm bzw. 168,70–171,13 pm. Ebenso wie die NMR-Abschirmungen und -Verschiebungen werden auch die NICS-Werte nicht wesentlich durch die Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst.

Um den Einfluss von Dispersionswechselwirkungen auf die Ergebnisse zu untersuchen, haben wir die Struktur des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters mit der D3-Dispersionskorrektur^[470] und BECKE-JOHNSON-Dämpfung^[632] erneut optimiert. Dadurch ändern sich die NMR-Verschiebungen und Abschirmungskonstanten um weniger als 0,1 ppm.

Für die optimierten Strukturen des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ - und $[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{TlBi}_4]^{2-}$ -Clusters wurden analytische Schwingungsfrequenz-berechnungen durchgeführt.^[633] Die Struktur der letzteren ist ein (lokales) Minimum, während für den $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Cluster ein imaginärer Knoten mit 23 cm^{-1} gefunden wird. Daher wurde der Cluster mithilfe der Screwer-Funktionalität von TURBOMOLE entlang dieses Modus verzerrt. Eine anschließende Neuoptimierung führt zu einem (lokalen) Minimum. Die SCF-Energien sind nahezu identisch. Dieses Verhalten ist bei Strukturoptimierungen mit COSMO nicht ungewöhnlich und auf Inkonsistenzen in den analytischen Ableitungen von COSMO und den COSMO-Punktladungen zurückzuführen.^[435,634] Daher wird die imaginäre Frequenz COSMO zugeschrieben. Es wird betont, dass sich die NMR-Abschirmungen und -Verschiebungen für die beiden Strukturen des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters um weniger als 0,1 ppm unterscheiden.

Weitere Details und Rechnungswerte finden sich im zip Archive NMR-Calculations.zip, welches auf der Seite der Veröffentlichung einsehbar ist

6.7.4.1 Stromdichtediagramm des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters

Die in der $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene berechnete Vektorgröße der magnetisch induzierten Stromdichte ist in Abbildung 80a dargestellt. Der Ringstrom ist an der gelblichen und grünlichen Kontur entlang des $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Rings erkennbar. Der diatrope Stromfluss ist in der ergänzenden Abbildung 156 dargestellt. Dies bestätigt den globalen Ringstrom und zeigt die lokalen Ringströme an den Lanthan-Organylfragmenten.

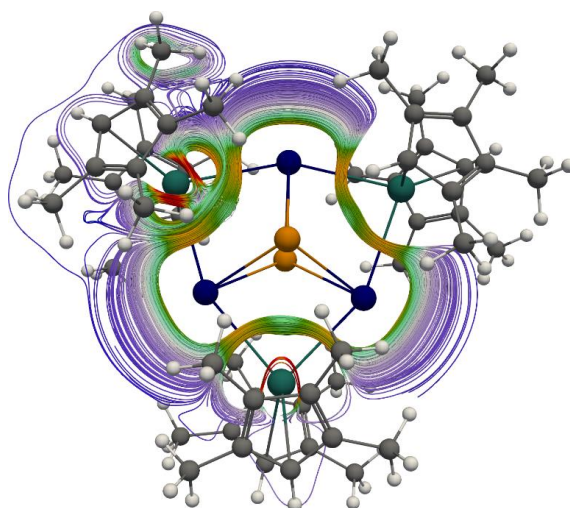


Abbildung 156: Stromliniendarstellung globaler und lokaler diatroper Ringströme des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters. Stromliniendarstellung mit Schwerpunkt auf dem lokalen Ringstrom eines Lanthan-Organylfragments.

6.7.4.2 Strom-Profile einschließlich der Zinn-Beiträge des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters

Zur Quantifizierung des Ringstromflusses wurde eine numerische Integration durchgeführt. Hierbei wurde eine Integrationsebene durch eine Bindung oder ein Atom gelegt. Die Integrationsebene beginnend am globalen Nullpunkt des magnetisch induzierten Ringstroms (Abbildung 80) ist in Abbildung 157 dargestellt. Diese Integrationsebene kann in kleine Scheiben der Breite Δ geschnitten werden, um ein Strom-Profil in Bezug auf den Abstand oder die Höhe zu erhalten.^[528]

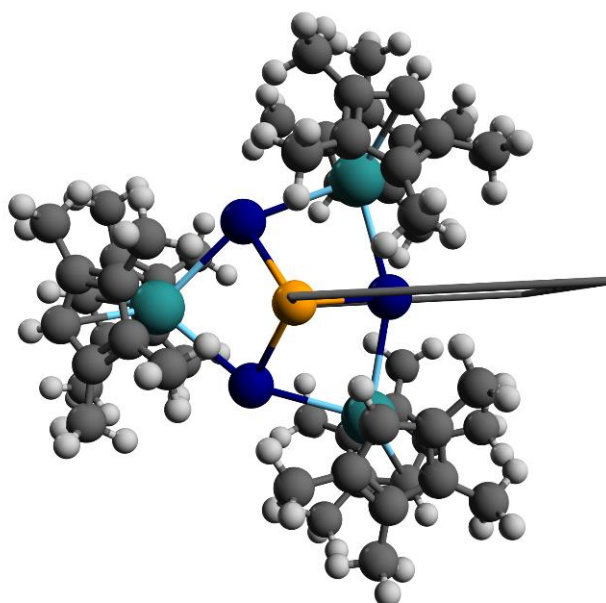


Abbildung 157: Platzierung der Integrationsebene für die Stromstärken-Berechnungen einschließlich der Beiträge der Zinn-Atome des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters. Es wird die Draufsicht angezeigt. Das Magnetfeld verläuft senkrecht zur $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene.

Für das Strom-Profil in Bezug auf den Abstand (Abbildung 158a) wird die gesamte Ebene vertikal in Scheiben geschnitten. Für das jeweils aktuelle Höhenprofil (Abbildung 158b) wird die obere bzw. untere Hälfte der Integrationsebene horizontal in kleine Scheiben geschnitten. Gemäß der Abbildung 158a gibt es einen starken Beitrag der Zinn-Atome. Da die Integrationsebene im Zentrum der Zinn-Atome beginnt, wird der lokale Ringstrom nicht wie bei Cu_4Li_2 aufgehoben.^[537] Der lokale Ringstrom der Bismut-Atome wird von einem diatropen Stromfluss außerhalb des Clusters überlagert, der wird durch die Differenz der beiden Peaks um 4 und 6 Bohr angezeigt. Gemäß der Abbildung 158b erfolgt dieser Stromfluss direkt in der $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene. Das globale Maximum

des Höhenprofils ist auf den lokalen Ringstrom der Zinn-Atome zurückzuführen. Der Ort dieses Maximums steht im Einklang mit der Molekülstruktur und den Koordinaten der Zinn-Atome.

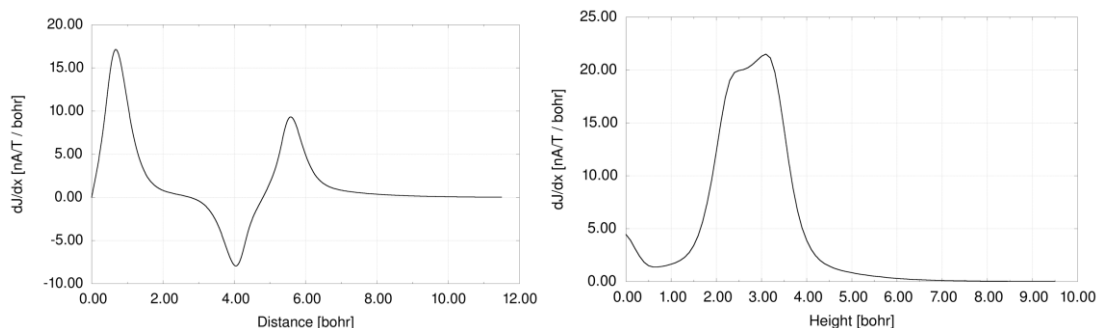


Abbildung 158: Stromdichteprofile einschließlich der Zinn-Atome des $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$ -Clusters. Stromdichteprofile in Abhängigkeit vom Abstand der Ringstromstärke (links). Die Integrationsebene reicht von 10 Bohr unterhalb bis 10 Bohr oberhalb der $\{Bi_3La_3\}$ -Ebene. Stromdichteprofile in Abhängigkeit von der Höhe der Ringstromstärke (rechts). Die Integrationsebene liegt etwa 10 Bohr außerhalb des Clusters, um Konvergenz bezüglich der Entfernung sicherzustellen (siehe a). Die Profile beginnen am globalen Nullpunkt der magnetisch induzierten Stromdichte. Ein positives Vorzeichen weist auf einen diatropen Beitrag hin. Die scharfen Peaks (1 Bohr-Abstand und 3 Bohr-Höhe) sind auf die lokalen Ringströme der Zinn-Atome zurückzuführen. Dem Stromhöhen-Profil zufolge, findet ein Stromfluss in der $\{Bi_3La_3\}$ -Ebene statt.

6.7.4.3 Strom-Profile ohne die Zinn-Beiträge des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters

Um den Stromfluss durch den $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ring selbst zu untersuchen, wird die die Integrationsebene verkleinert, wie in der Abbildung 159 gezeigt, d. h. der Abstand für die Integration innerhalb des Clusters wird verringert. Die Ebene reicht immer noch von 10 Bohr unterhalb bis 10 Bohr oberhalb der $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene. Die jeweiligen aktuellen Profile sind in der Abbildung 160 dargestellt. Hier ist die Breite und Höhe des zweiten Peaks, also des räumlichen Bereichs außerhalb des Clusters, vergrößert und das Höhenprofil zeigt einen scharfen Peak in der $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene. Ein schwacher diatroper Stromfluss reicht von 1 bis 5 Bohr über der $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene.

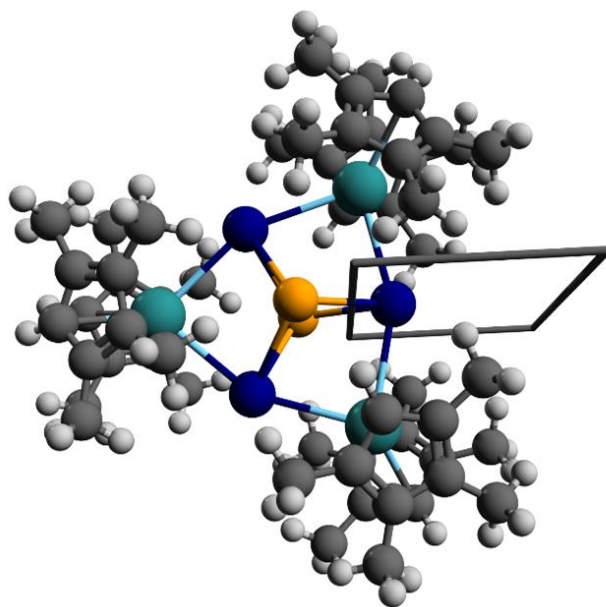


Abbildung 159: Platzierung der Integrationsebene für die Stromstärken-Berechnungen ohne die Beiträge der Zinn-Atome des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters. Es wird die Draufsicht angezeigt. Das Magnetfeld verläuft senkrecht zur $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene.

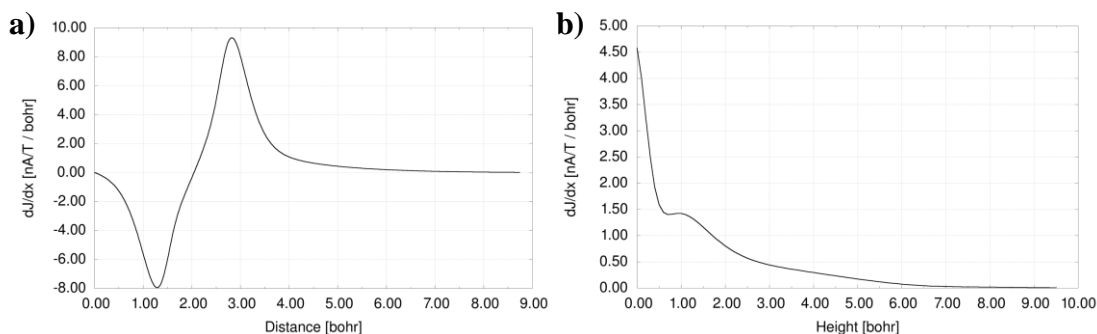


Abbildung 160: Stromdichteprofile ohne die Beiträge der Zinn-Atome des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters. Stromdichteprofile in Abhängigkeit vom Abstand der Ringstromstärke (links). Stromdichteprofile in Abhängigkeit von der Höhe der Ringstromstärke (rechts). Die Profile beginnen am Nullpunkt der magnetisch induzierten Stromdichte unterhalb des Bismut-Atoms. Ein positives Vorzeichen weist auf einen diatropen Beitrag hin. Das Stromdistanz-Profil zeigt einen diatropischen Nettostromfluss außerhalb des Clusters und das Stromhöhen-Profil zeigt einen Stromfluss in der $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene.

6.7.4.4 Stromstärken und NICS des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters

Die Stromstärken und NICS-Werte des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters sind in der Tabelle 34 und für die Integrationsebene in der Abbildung 160 aufgeführt, d. h. für die Integrationsebene ohne die lokalen Zinn-Beiträge. Der (isotrope) NICS-Wert im Massenschwerpunkt von etwa -17 nA/T wird hauptsächlich durch den Beitrag der SCF-Dichte verursacht, die -53 ppm beträgt. Im Gegensatz dazu beträgt der CPKS-Dichtebeitrag $+36$ ppm. Im Detail heben sich der paramagnetische ungestörte und der gestörte Dichteterm (siehe^[522,539]) fast vollständig auf. Zu beachten ist, dass der NICS-Tensor große Beiträge für das zz -Element zeigt ($-46,3$ ppm), während alle anderen Elemente vergleichsweise klein sind und fast verschwinden ($1-3$ ppm in absoluten Zahlen). Aufgrund der ähnlichen Ergebnisse mit dem ECP-basierten Hamilton-Operator und dem All-Elektronen-Hamilton-Operator sind die Valenzelektronen für diesen NICS-Tensor und -Wert verantwortlich.

Die Stromstärkeberechnungen bestätigen die Beobachtungen der Stromprofile, d. h. es wird eine Nettostromstärke des diatropen Rings von etwa $+14$ nA/T erhalten. Die Beschränkung der Integrationsebene auf $0,5$ Bohr oberhalb und unterhalb der $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene ergibt einen Ringstrom von $+5$ nA/T. Daher ist ein erheblicher Stromfluss direkt in der $\{\text{Bi}_3\text{La}_3\}$ -Ebene erkennbar, ähnlich wie beim σ -aromatischen Cu_4Li_2 ,^[537] für das $+2,1$ nA/T im Bereich von $0,5$ Bohr oberhalb und unterhalb der Cu_4 -Ebene erhalten wird. Die gesamte Ringstromstärke von Cu_4Li_2 beträgt mit den jeweiligen Recheneinstellungen $+18,2$ nA/T.

Die Ergebnisse des NICS-Tensors werden durch eine Stromstärkeberechnung mit einer Ebene für das Magnetfeld entlang der x -Achsen bestätigt, wie in der Abbildung 161 dargestellt. Eine solche Platzierung berücksichtigt den potenziellen Ringstrom des $\{\text{Sn}_2\text{Bi}_2\}$ -Fragments. Dies führt zu einer erheblich verringerten Stromstärke von nur $+2,9$ bis $+4,5$ nA/T, berechnet mit der TPSS-Dichtefunktionsnäherung. Daher weist die Verbindung überwiegend einen Ringstrom vom σ -Typ auf.

Tabelle 34: Stromstärken in nA/T und NICS-Werte des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters in ppm. Das Geisteratom für NICS wird im Massenzentrum platziert. DLU-X2C-Berechnungen konnten hinsichtlich der Anzahl der Gitterpunkte für die numerische Integration nicht konvergiert werden. cTPSS gibt an, dass die paramagnetische Stromdichte zur Verallgemeinerung der kinetischen Energiedichte verwendet wird. TPSS nutzt das Vektorpotential des externen Magnetfelds. Hier werden nur die Ergebnisse mit den Standardeinstellungen für COSMO ($\epsilon = \infty$) aufgelistet. Informationen zu NICS- und Ringströmen mit allen Funktionen und COSMO(DMF)-Einstellungen werden in der Tabelle NICS_and_Currents.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip bereitgestellt, welches bei der Veröffentlichung einsehbar ist.

Funktional	ECP/def2-TZVP		DLU-X2C/x2c-TZVPall-s	
	Ring Current	NICS	Ring Current	NICS
TPSS	+14,1	-17,0	–	-15,7
cTPSS	+14,2	-17,2	–	-15,9
cTPSSh	+14,3	-17,2	–	-15,9
PBE0	+14,3	-16,5	–	-15,2
ω B97X-D	+14,5	-16,0	–	-14,6
cTMHF	+15,0	-17,5	–	-16,3

Tabelle 35: NICS-Werte des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters in ppm auf der skalarrelativistischen Einkomponentenebene (1c) und der Spin-Bahn-relativistischen Zweikomponentenebene (2c). Das Geisteratom für NICS wird im Massenzentrum platziert. TPSS nutzt das Vektorpotential des externen Magnetfelds. Hier werden nur die Ergebnisse mit den Standardeinstellungen für COSMO ($\epsilon = \infty$) aufgelistet. 2c DFT bedeutet, dass der Austauschkorrelationskern vernachlässigt wird, während 2c SDFT angibt, dass der vollständige Austauschkorrelationskern angewendet wurde. Siehe ^[628] für Einzelheiten. Beachten Die 2c-Berechnungen wenden die seminumerische Austauschnäherung für die Hartree-Fock-Austauschintegrale der Dichteantwort an. Der durch diese Näherung verursachte Fehler ist vernachlässigbar, siehe^[628,635]. Weitere Infomationen siehe die Tabelle NICS_and_Currents.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip für die einzelnen Tensorelemente, welche bei der Veröffentlichung einsehbar ist.

Funktional	DLU-X2C/x2c-TZVPall-s		
	1c DFT	2c DFT	2c SDFT
TPSS	-15,7	-12,7	-12,0
PBE0	-15,2	-11,6	-10,9
ω B97X-D	-14,6	-10,3	-10,5

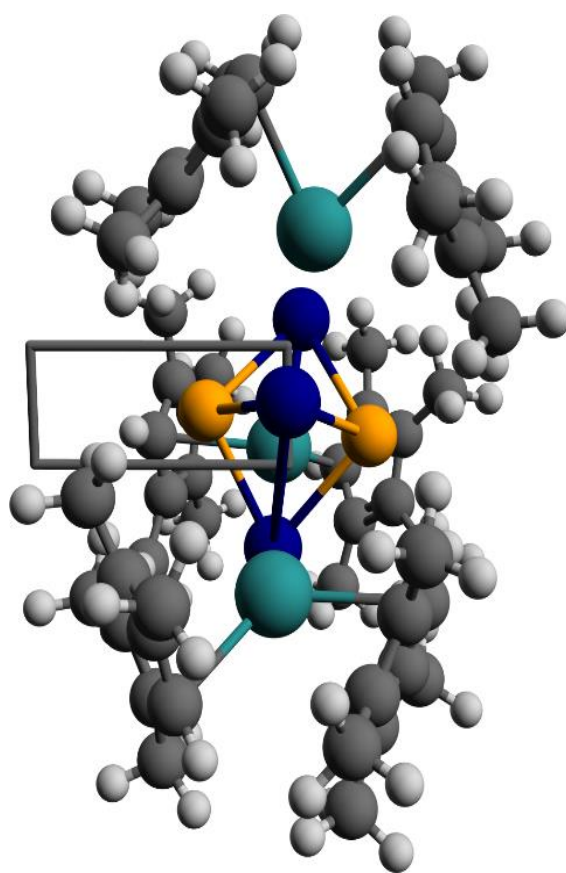


Abbildung 161: Platzierung der Integrationsebene für die Stromstärken-Berechnungen des {Sn₂Bi₂}-Fragments des [$\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3\}^{2-}$]-Clusters. Das Magnetfeld verläuft senkrecht zur Sn–Sn-Verbindungsline und parallel zur Integrationsebene. Bi-La-Verbindungslinien werden weggelassen, um die Integrationsebene darzustellen

6.7.4.5 Berechnete ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters

Die berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters mit den Dichtefunktionsnäherungen TPSS, cTPSS, cTPSSh, PBE0, $\omega\text{B97X-D}$ und cTMHF sind in der Tabelle 36 aufgeführt. Die in Kapitel 3.3.2 angegebenen Werte werden auf der Ebene X2C/TPSS, x2c-TZVPall-s, COSMO ermittelt, siehe Tabelle 11 und Tabelle 36. Zur Verdeutlichung werden diese Ergebnisse zusätzlich in der ergänzenden Abbildung 162 dargestellt.

Die Einbeziehung von Spin-Bahn-Effekten durch die Erweiterung des skalaren X2C-Gerüsts auf die Zweikomponenten-Verallgemeinerung hat die Ergebnisse nicht wesentlich verändert, d. h. die durchschnittlichen Verschiebungen betragen 6,03, 2,06 und 2,34 ppm (Spin-Bahn) gegenüber 5,97, 2,16 und 2,27 ppm (skalar) mit TPSS. Ähnliche Erkenntnisse gelten für PBE0 und $\omega\text{B97X-D}$. Hier ändern sich die Verschiebungen unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung um weniger als 0,1 ppm. Dies kann durch die verschwindende paramagnetische Stromdichte erklärt werden, die durch die Spin-Bahn-Kopplung induziert wird (siehe Abbildung 163). Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind in der ergänzenden Tabelle 37 aufgeführt.

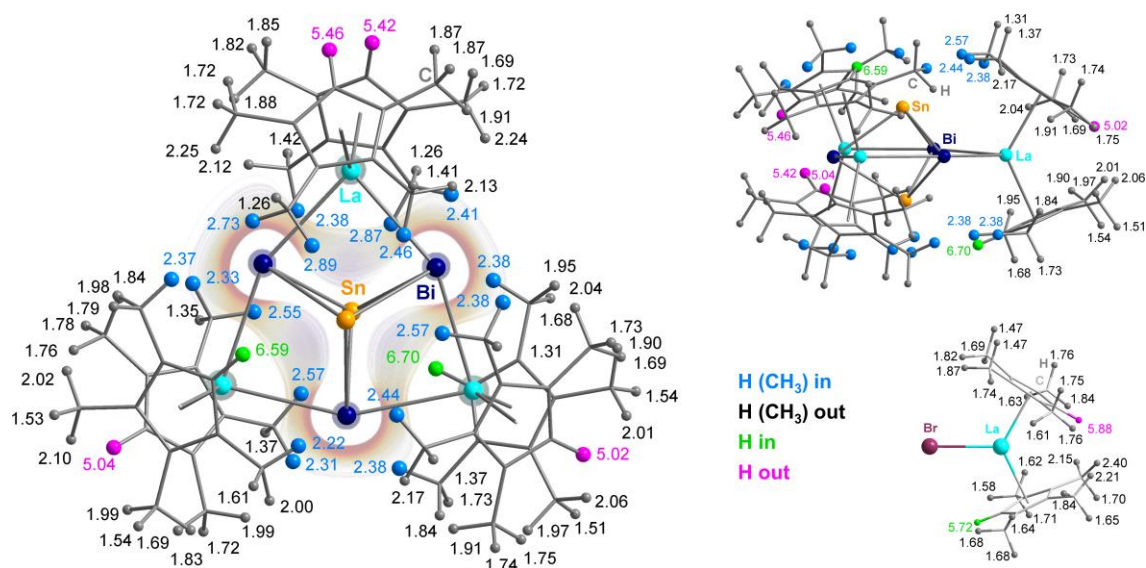


Abbildung 162: Visualisierung der berechneten chemischen 1H -NMR-Verschiebungen aller Protonen des $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$ -Clusters in Korrelation mit dem im Metallclusterkern fließenden Ringstrom. Draufsicht des Clusters über dem Stromliniendiagramm des Ringstroms aus Abbildung 80 mit Angabe der berechneten chemischen Verschiebungen aller Protonen (links). Farbcode der H-Atome: „Hin“ – grün, „Hout“ – rosa, Protonen der CH_3 -Gruppen, die dem Ringstrom am nächsten sind – blau, Protonen der CH_3 -Gruppen, die weniger vom Ringstrom betroffen sind – dunkelgrau. Seitenansicht mit den berechneten Verschiebungen für eines der komplexen Fragmente sowie alle „Hin“- und „Hout“-Atome (oben rechts). Seitenansicht und berechnete chemische Verschiebungen der Protonen des Modellkomplexes $[La(C_5Me_4H)_2Br]$, in dem die $\{Sn_2Bi_3\}$ -Clustereinheit durch ein Brom-Atom ersetzt wurde (unten rechts). Dies veranschaulicht den Effekt des Ringstroms auf die chemischen Verschiebungen im realen Cluster im Vergleich zu den Effekten der Ligandenorientierung allein. Die Daten beziehen sich auf die in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Werte, berechnet mit X2C/TPSS, x2c-TZVPall-s, COSMO.

Tabelle 36: Zusammenfassung der berechneten 1H -NMR-Verschiebungen des $[\{La(C_5Me_4H)_2\}_3Sn_2Bi_3]^{2-}$ -Clusters in ppm mit TPSS. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben, unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuummodells ($\epsilon = \infty$). Die Positionen der Protonen der CH_3 -Gruppen sind in Bezug auf ihre Position am $\{C_5\}$ -Ring angegeben, und die der Protonen der C-H-Gruppen (grauer Hintergrund) sind in Bezug auf den Sn/Bi-Clusterkern (in oder out) aufgelistet. Alle Abschirmungen und Verschiebungen sind in den Tabellen 1H -LaSnBi_ECP.xlsx und 1H -LaSnBi_X2C.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip zu finden.

		ECP/def2-TZVP		DLU-X2C/x2c-TZVPall-s	
		DMF	$\epsilon = \infty$	DMF	$\epsilon = \infty$
C_5Me_4H	5 (“Hin”)	6,68	6,52	6,80	6,65
C_5Me_4H	5 (“Hout”)	5,28	5,14	5,39	5,23
C_5Me_4H	average	5,75	5,60	5,86	5,70
C_5Me_4H	1, 4 (average)	1,95	1,81	2,04	1,89

2, 3 (average) 2,10 1,95 2,16 2,00

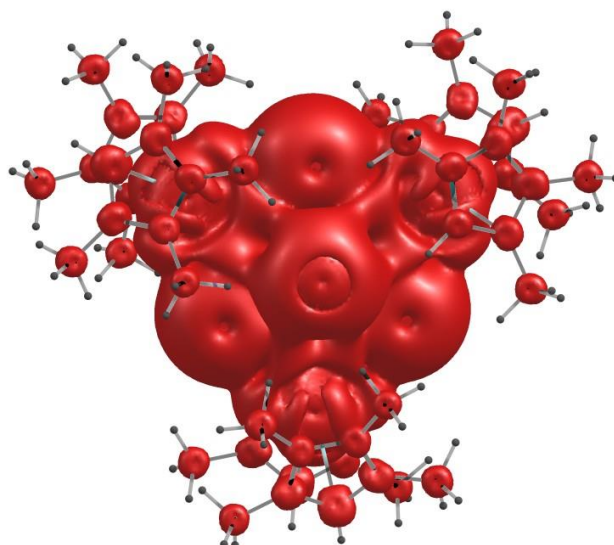


Abbildung 163: Auftragung der paramagnetischen Spinstromdichte (Spin-Z-Komponente, Isowert 0,0004) des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters. Diese Spinstromdichte wird durch Spin-Bahn-Kopplung in der Grundzustands-DFT-Berechnung induziert, siehe^[627] für Einzelheiten. Aus dieser Spinstromdichte entsteht der Austauschkorrelationskern. Selbst für den kleinen gewählten Isowert ist die Norm der Spinstromdichte an den Wasserstoffatomen vernachlässigbar. Somit führen die 2c-DFT- und 2c-SDFT-Ansätze zu sehr ähnlichen Ergebnissen und die Abweichung zu den 1c-DFT-Ergebnissen ist gering.

Tabelle 37: Zusammenfassung der berechneten ^{13}C -NMR-Verschiebungen des $[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3]^{2-}$ -Clusters in ppm mit TPSS. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben, unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuumsmodells ($\epsilon = \infty$). Die gemittelten Ergebnisse werden aufgelistet. Alle Abschirmungen und Verschiebungen sind in den Tabellen ^{13}C -LaSnBi_ECP.xlsx und ^{13}C -LaSnBi_X2C.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip.

		ECP/def2-TZVP		DLU-X2C/x2c-TZVPall-s	
		DMF	$\epsilon = \infty$	DMF	$\epsilon = \infty$
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	5	98,8	98,3	111,1	110,7
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	1, 4	107,2	106,7	120,4	120,2
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	2, 3	111,6	111,2	124,7	124,4
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	1, 4	12,8	12,3	16,7	16,3
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	2, 3	10,7	10,2	14,8	14,5

6.7.4.6 Berechnete ^1H -NMR-Verschiebungen des Reaktanten $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$

Die berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen des Reaktanden $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ mit den Dichtefunktionalnherungen TPSS sind in der Tabelle 38 aufgeführt.

Tabelle 38: Zusammenfassung der berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen des Reaktanten $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ in ppm mit TPSS. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben, unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuumsmodells ($\epsilon = \infty$). Die Positionen der Protonen der CH_3 -Gruppen sind in Bezug auf ihre Position am $\{\text{C}_5\}$ -Ring angegeben. Alle Abschirmungen und Verschiebungen sind in den Tabellen ^1H -LaCp3-Reactant_ECP.xlsx und ^1H -LaCp3-Reactant_X2C.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip.

		ECP/def2-TZVP		DLU-X2C/x2c-TZVPall-s	
		C_6D_6	$\epsilon = \infty$	C_6D_6	$\epsilon = \infty$
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	5 (average)	5,46	5,27	5,48	5,36
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	1, 4 (average)	1,41	1,29	1,46	1,35
	2, 3 (average)	1,60	1,48	1,63	1,50

6.7.4.7 Berechnete ^1H -NMR-Verschiebungen eines hypothetischen „ $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]\text{Br}$ “

Die berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen eines hypothetischen Komplexes „ $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]\text{Br}$ “ mit den Dichtefunktionalnherungen TPSS, sind in der Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39: Zusammenfassung der berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen eines hypothetischen Komplexes „ $[\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]\text{Br}$ “ in ppm mit TPSS. Berechnete Werte werden für zwei Bedingungen angegeben, unter Berücksichtigung des jeweiligen Lösungsmittels und unter Berücksichtigung eines Kontinuumsmodells ($\epsilon = \infty$). Die Positionen der Protonen der CH_3 -Gruppen sind in Bezug auf ihre Position am $\{\text{C}_5\}$ -Ring angegeben, und die der Protonen der C-H-Gruppen (grauer Hintergrund) sind in Bezug auf den Sn/Bi-Clusterkern (in oder out) aufgelistet. Für alle Abschirmungen und Verschiebungen siehe die Tabellen ^1H -Hypothetical-Mononuc-Br_ECP.xlsx und ^1H -Hypothetical-Mononuc-Br_X2C.xlsx des Zip-Archivs NMR-Calculations.zip.

		ECP/def2-TZVP		DLU-X2C/x2c-TZVPall-s	
		DMF	$\epsilon = \infty$	DMF	$\epsilon = \infty$
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	5 (“ H_{in} ”)	5,93	5,77	5,88	5,72
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	5 (“ H_{out} ”)	5,96	5,82	6,02	5,88
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	1, 4 (average)	1,90	1,64	1,84	1,69
	2, 3 (average)	2,08	1,82	1,99	1,83

6.7.5 Zusatzinformation zu den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 3.4.3

Quantenchemische Berechnungen wurden mit TURBOMOLE durchgeführt.^[431] Eine uneingeschränkte Suche nach dem globalen Minimum von Bi_5^- wurde mit einem genetischen Algorithmusverfahren durchgeführt.^[569] In Tabelle 40 ist der Bi–Bi-Abstand für die günstigste Struktur, den planaren Ring (D_{5h}), sowie seine energetische Bevorzugung gegenüber dem zweiten stabilen Isomer, einem überkappten Schmetterling (C_{2v}), aufgeführt, siehe Abbildung 94 für mehrere Methoden.

Tabelle 40: Bi–Bi-Abstand in der D_{5h} -Struktur von Bi_5^- und energetische Präferenz gegenüber der C_{2v} -Struktur. Sofern nicht ausdrücklich anders angegeben, wurde die dhf-TZVP-Basis^[466] zusammen mit den effektiven Kernpotenzialen von DIRAC HARTREE-FOCK^[467] verwendet.

Method	d(Bi-Bi)/pm	$\Delta E/\text{kJmol}^{-1}$
PBE ^[636]	287,7	30
BP86 ^[637,638]	287,9	39
TPSS ^[432]	286,6	21
PBE0 ^[568]	283,5	20
B3LYP ^[639]	287,7	48
TPSSH ^[532]	285,0	18
HF ^[640]	282,9	19
MP2 ^[473]	281,0	22
PBE, 2c-ECP ^[570] , dhf-TZVP-2c basis ^[466]	291,3	66
PBE, scalar X2C, ^[520] x2c-TZVPall-2c basis ^[641]	286,7	32
PBE, 2c-X2C, ^[521] x2c-TZVPall-2c basis ^[641]	290,3	70

Die elektronische Struktur des Bi_5^- -Rings ist analog zu der von $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$. Die Valenz-MOs beider Spezies sind in Abbildung 95 dargestellt.

Die Verbindung **17** wurde zusätzlich mit der Hybridfunktion PBE0 berechnet. Die Bilder der MOs des entsprechenden Anions sind in der ergänzenden Abbildung 164 zusammen mit den mit PBE erhaltenen Bildern dargestellt. Strukturparameter der optimierten Strukturen des Anions und vier elektronische Zustände der neutralen Spezies sowie Daten zur elektronischen Struktur sind in der ergänzenden Tabelle 41 aufgeführt. Die auffälligsten Unterschiede bei den MOs sind die hohe Beimischung von Bi-Beiträgen zu den fünf am höchsten besetzten MOs im Fall von PBE0 und die Form des HOMO. Bei PBE0 ist es das bindende MO zwischen den Co-Atomen, das bei PBE das HOMO-5 ist, wohingegen die beiden HOMOs bei PBE nichtbindende Kombinationen von Co(d)-Orbitalen sind.

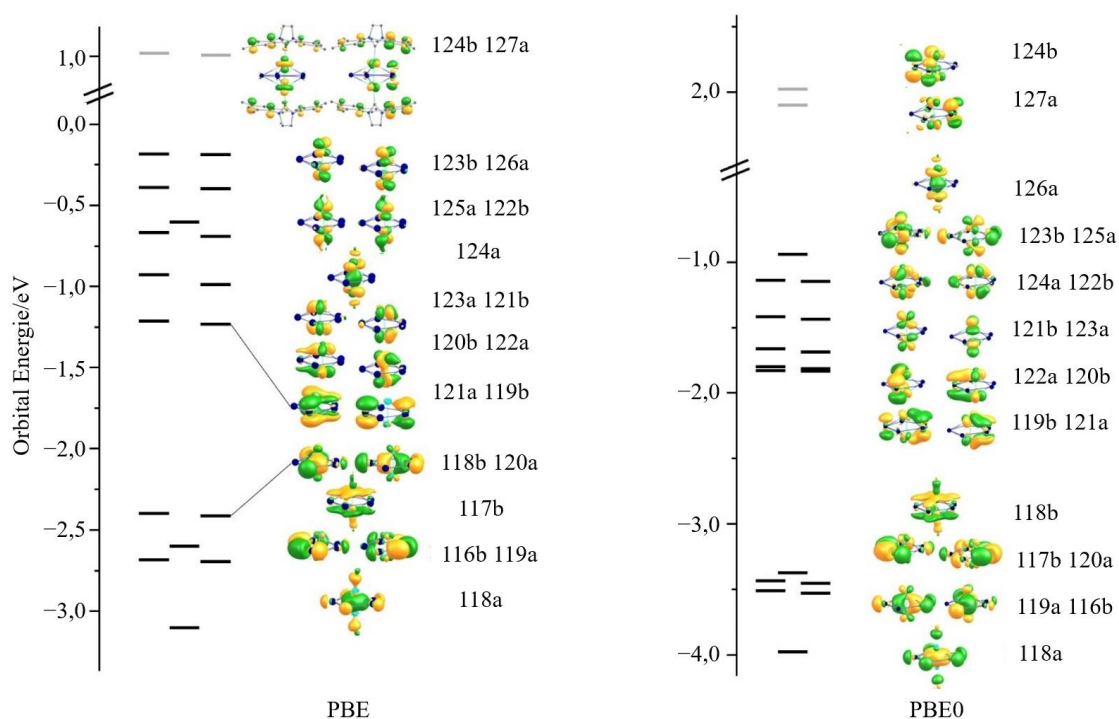


Abbildung 164: Valenz-MOs von $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ (**17**), erhalten mit PBE- (links) und PBE0-Funktionalen (rechts). Konturen sind bei 0,04 a.u. gezeichnet.

Tabelle 41: Geometrische und elektronische Strukturdaten von $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ (17) und dem hypothetischen Anion $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5^-$ erhalten mit dem PBE0-Funktional. Spaltenbeschriftung: Co–Co, Co–Bi und Bi–Bi bezeichnet die (Bereiche der) Abstände zwischen den entsprechenden Atomen, C–Co–Co bezeichnet die Krümmung der Co–Co-Achse und der Co–C-Achsen an den beiden Co Atome. E ist die Energie relativ zum ^2A -Zustand in kJ/mol. In der folgenden Spalte sind die S^2 -Werte und deren Abweichungen vom Wert für das reine Dublett/Quartett angegeben. Gap bezeichnet die HOMO-LUMO-Lücke und N_{ue} die Anzahl der ungepaarten Elektronen entsprechend einer Mulliken-Analyse^[475] an den Co-Atomen und am {Bi₅}-Ring. Zeilenbeschriftung: M^- bezeichnet die anionische (diamagnetische) Spezies, die nachfolgenden Zeilen bezeichnen neutrale Spezies, im Detail: In ^2A ist die Besetzung des Orbitals 126a (HOMO innerhalb des Irrep a) von 2 auf 1 reduziert, in ^2B die von 123b (HOMO innerhalb von Irrep b), ^2BS ist ein gebrochener Symmetriezustand mit insgesamt einem ungepaarten Elektron. In ^4A befinden sich die ungepaarten Elektronen in 126a, 123b und 124b.

	Co–Co [Å]	C–Co–Co [°]	Co–Bi [Å]	Bi–Bi [Å]	E [kJ mol ⁻¹]	S^2 (S^2 - $S[S+1]$)	Gap [eV]	N_{ue} (Co/Co/Bi ₅)
X-ray	2,52	176	2,75–2,79	2,90–2,91	–	–	–	–
Anion	2,48	177	2,68–2,78	2,87–2,88			0	0,0/0,0/0,0
^2A	2,60	170	2,67–2,90	2,89–2,92	0	1,423 (0,673)	2,691	0,77/0,77/–0,46
^2B	2,61	178	2,68–3,05	2,91–2,93	–30	1,541 (0,791)	1,803	1,08/1,08/–1,01
^2BS	2,97	179/169	2,78–3,19	2,92–2,95	–141	2,562 (1,812)	1,711	2,08/–1,94/0,86
^4A	3,12	170	2,79–3,25	2,92–2,93	–143	4,563 (0,813)	2,030	2,02/2,02/–0,98

Während die Strukturparameter von PBE0 für das Anion recht gut mit PBE und auch mit den experimentellen Daten für die neutrale Spezies übereinstimmen, werden für die neutralen Spezies unphysikalisch große Abweichungen im Co–Co-Abstand und in den Co–Bi-Abständen beobachtet, d. h. so bald eines der HOMOs des Anions abgereichert ist. Dies gilt insbesondere für die energetisch günstig erscheinenden Zustände ^2BS und ^4A , für die der Co–Co-Abstand um 45 pm und 60 pm zu lang berechnet wurde. Dies geht mit hohen Spinverschmutzungen einher. Anscheinend scheitern PBE0 und (wahrscheinlich) alle anderen Hybridfunktionale sowie Berechnungen auf Basis von HARTREE-FOCK-Wellenfunktionen bei der Beschreibung dieser Verbindung.

Abbildung 165 zeigt die MOs der anionischen geschlossenschaligen Strukturen, die mit $[(\text{IMes})\text{Co}]_2\text{Bi}_5$ (12), $[(\text{IMes})\text{Ni}]_2\text{P}_5$ ^[408,409] und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}]_2\text{As}_5$ ^[410] verwandt sind. Obwohl die Mischung zwischen den Orbitalen des fünfgliedrigen Rings und dem Übergangsmetall bei den drei Verbindungen unterschiedlich ist, ist die Identifizierung verwandter MOs immer noch möglich und wird durch Verbindungslinien in der Abbildung 166 angezeigt. Die Ni-Verbindung hat zwei Valenzelektronen mehr als die Co-Verbindung, somit wird das LUMO des letzteren zum HOMO des ersteren, $\text{LU}(\text{Co}) \rightarrow \text{HO}(\text{Ni})$. Die Mo-Verbindung hat sechs Valenzelektronen weniger als die Co-Verbindung, was zu folgenden Konsequenzen führt: Die ausschließlich an den Übergangsmetallatomen lokalisierten Analoga von $\text{HOMO}(\text{Co})$ und $\text{HOMO}-1(\text{Co})$ sind nicht mehr

besetzt. HOMO-2(Co) und HOMO-3(Co), die von d(Co) mit (geringen) Beimischungen aus den benachbarten C-Atomen der IMes-Gruppen dominiert werden, verändern ihren Charakter in der Mo-Verbindung deutlich: HOMO-12(Mo) und HOMO-13(Mo) zeigt ebenfalls Beiträge der d-Orbitale und des Liganden, hier jedoch dominiert von letzterem ($(C_5H_5)^-$). Darüber hinaus werden HOMO-5(Co) und HOMO-6(Co) zu HOMO(Mo) und HOMO-1(Mo), während HOMO-4(Co) zu HOMO-2(Mo) wird.

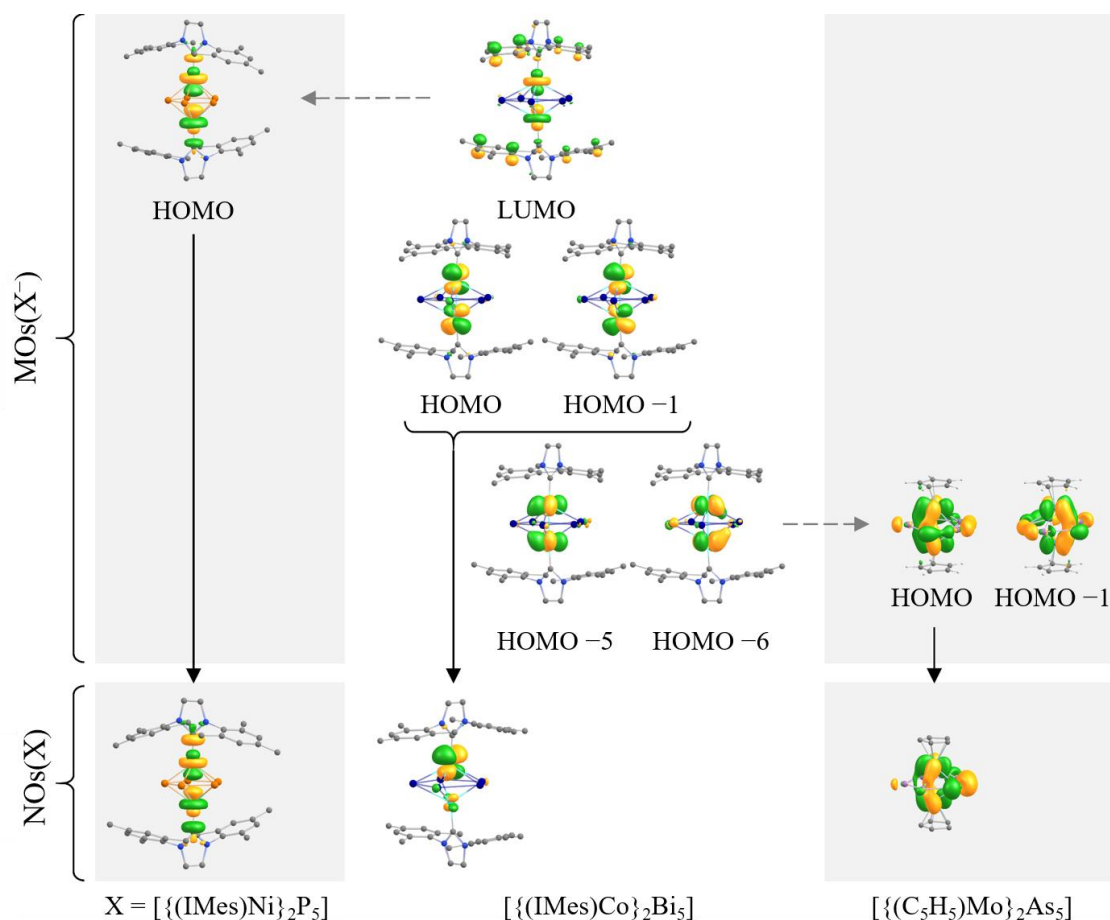


Abbildung 165: Vergleich von Grenzorbitalen und natürlichen Orbitalen der berechneten Spezies $[{(IMes)Ni}_2P_5]^-$, $[{(IMes)Co}_2Bi_5]^-$ und $[{(C_5H_5)Mo}_2As_5]^-$. Oberer Teil: Grenz molekülorbitale (MOs) von $[{(IMes)Co}_2Bi_5]^-$, $[{(IMes)Ni}_2P_5]^-$ und $[{(C_5H_5)Mo}_2As_5]^-$ (ähnliche Situation wie für $[{(1,2,4-t-Bu_3C_5H_2)Mo}_2Sb_5]^-$, das hier nicht gezeigt wird) in ihren optimierten Strukturen. Unterer Teil: Natürliche Orbitale (NOs) mit einem Besetzungseigenwert nahe eins für ihre neutralen Gegenstücke (Dublettzustände) in der Röntgenstruktur.

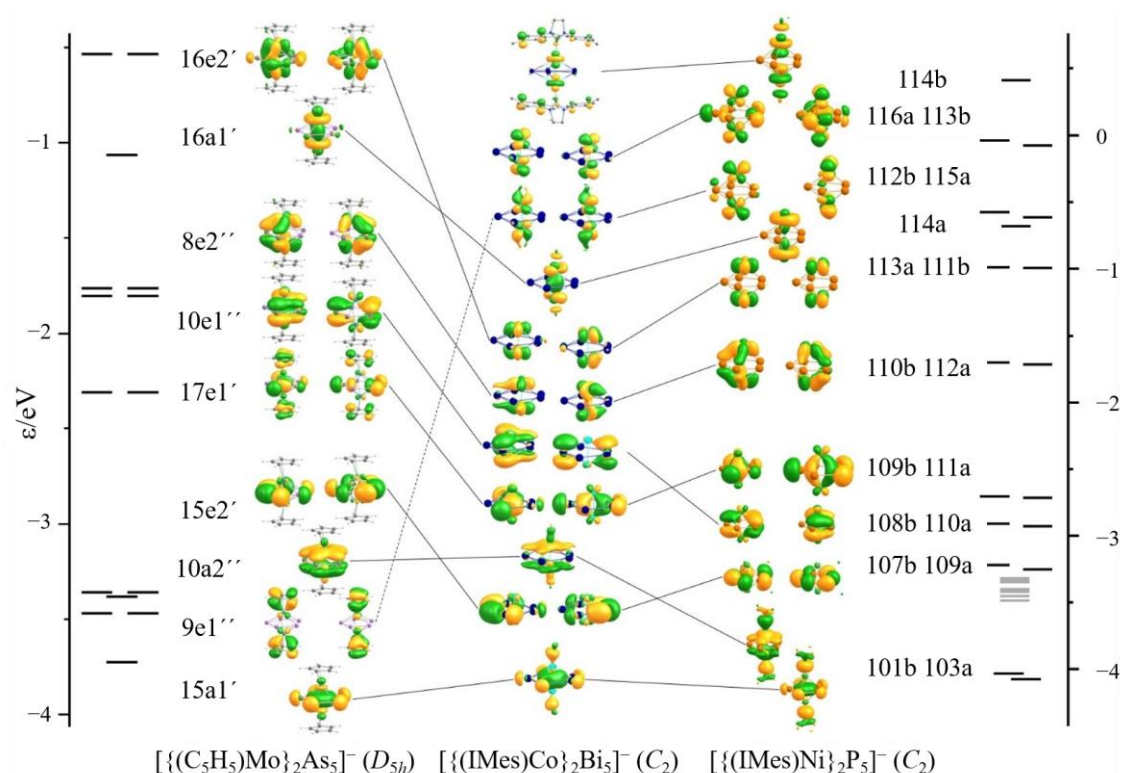


Abbildung 166: Bilder besetzter Valenzorbitale von Strukturen die dem hypothetischen Anion $[(IMes)Co]_2Bi_5^-$ verwandt sind. Die Ergebnisse für $[(IMes)Co]_2Bi_5^-$ sind in der Mitte dargestellt, zwischen denen verwandter Verbindungen, nämlich dem hypothetischen Anion $[(C_5H_5)Mo]_2As_5^-$ (links; ähnliche Situation wie für $[(1,2,4-t-Bu_3C_5H_2)Mo]_2Sb_5^-$, das hier nicht gezeigt wird) und dem hypothetischen Anion $[(IMes)Ni]_2P_5^-$ (rechts). Für $[(IMes)Co]_2Bi_5^-$ wird zusätzlich das LUMO angezeigt (Mitte, oben) und für $[(IMes)Ni]_2P_5^-$ ist ein Bündel von MOs zwischen -3 und -4 eV mit Beiträgen ausschließlich aus den IMes-Gruppen nur im Energieniveaudia-gramm aufgeführt (graue Balken). IMes-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen, mit Ausnahme des LUMO der Co-Verbindung, welches als einziges Orbital signifikante Beiträge dieser Gruppen zeigt.

6.8 Publikationsliste

Folgende Publikationen sind unter meinem Namen erschienen, die mit einem Stern markierten haben Eingang in diese Arbeit gefunden. Die Anteile der jeweiligen Autoren werden in Kapitel 6.9 aufgelistet.

1. F. Dankert, J. Heine, J. Rienmüller, C. von Hänisch, *CrystEngComm* **2018**, 20, 5370.
2. F. Dankert, C. Donsbach, J. Rienmüller, R. M. Richter, C. von Hänisch, *Chem. - Eur. J.* **2019**, 25, 15934.
3. E. Mitoudi-Vagourdi, J. Rienmüller, P. Lemmens, V. Gnezdilov, R. K. Kremer, M. Johnsson, *ACS omega* **2019**, 4, 15168.
4. J. Rienmüller, J. Bandemehr, F. Kraus, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2021**, 76, 559.
- 5.* J. Rienmüller, A. Schmidt, N. J. Yutronkie, R. Clérac, C. G. Werncke, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 134, e202210683.
- 6.* J. Rienmüller, B. Peerless, S. Paul, W. Wernsdorfer, F. Weigend, S. Dehnen, accepted by *Nature Chemistry*
- 7.* A. Schmidt, J. Rienmüller, F. Weigend, S. Dehnen, accepted at *Angewandte Chemie int. Ed.*
- 8.* Y. Lohse, J. Rienmueller, B. Weinert, N. Mathew, J. S. auf der Günne, F. Weigend, Y. Franzke, S. Dehnen, under review at *Nature Chemistry*
9. J. Du, K. Beuthert, B. Peerless, J. Rienmüller, A. Schmidt, J. A. Seed, A. J. Wooles, L. S. Natrajan, F. Weigend, S. Dehnen, S. T. Liddle under revision by invitation from *Nature Chemistry*

6.9 Erklärung zu den Publikationen

Die nachfolgend aufgelisteten Publikationen sind im Rahmen dieser Dissertation entstanden. In diesem Abschnitt wird dargelegt, welchen Anteil die jeweiligen Autoren an den Veröffentlichungen (und zur Veröffentlichung eingereichten Arbeiten, siehe Kapitel 6.8) haben.

1. J. Rienmüller, A. Schmidt, N. J. Yutronkie, R. Clérac, C. G. Werncke, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134*, e202210683.

- J. Rienmüller: Konzeption und Durchführung des Projekts, Darstellung der verwendeten Edukte und Durchführung aller erwähnten Umsetzungen. Durchführung der Einkristallstrukturbestimmung in Zusammenarbeit mit G. Werncke, Vorbereitung der Proben für massenspektrometrische und magnetischen Messungen
- G. Werncke: Vorbereitende Studien und erste Einkristalluntersuchungen
- A. Schmidt und F. Weigend: Durchführung und Interpretation der quantenchemischen Rechnungen
- N. J. Yutronkie und R. Clérac: Anfertigung und Auswertung der magnetischen Messungen
- S. Dehnen: Konzeption des Projekts, fachliche Diskussion und Supervision der Studien
- Alle Autoren haben das Manuskript gemeinsam verfasst, wobei die Konzeption und der größte Teil der Ausführungen bei J. Rienmüller lag

2. J. Rienmüller, B. Peerless, S. Paul, W. Wernsdorfer, F. Weigend, S. Dehnen under revision by invitation from *Nature Chemistry*

- J. Rienmüller: Konzeption und Durchführung des Projekts, Darstellung der verwendeten Edukte und Darstellung der Zielverbindung. Durchführung der Einkristallstrukturbestimmung, Vorbereitung der Proben für massenspektrometrische und magnetischen Messungen.
- B. Peerless: Durchführung des Experiments des Bi_5^- -Anions in Lösung, Vorbereitung der Proben für massenspektrometrische Messungen an dieser Lösung
- S. Paul und W. Wernsdorfer: Anfertigung und Auswertung der magnetischen Messungen

- F. Weigend: Durchführung und Interpretation der quantenchemischen Rechnungen
 - S. Dehnen: Konzeption des Projekts, fachliche Diskussion und Supervision der Studien
 - Alle Autoren haben das Manuskript gemeinsam verfasst, wobei die Konzeption und der größte Teil der Ausführungen bei J. Rienmüller lag
3. A. Schmidt, J. Rienmüller, F. Weigend, S. Dehnen, under review at *Angewandte Chemie Int. Ed.*
- J. Rienmüller: Konzeption und Durchführung des Projekts, Darstellung der verwendeten Edukte und Darstellung der Zielverbindung. Durchführung der Einkristallstrukturbestimmung, Vorbereitung der Proben für massenspektrometrische Messungen
 - A. Schmidt und F. Weigend: Durchführung und Interpretation der quantenchemischen Rechnungen
 - S. Dehnen: Konzeption des Projekts, fachliche Diskussion und Supervision der Studien
 - Alle Autoren haben das Manuskript gemeinsam verfasst, wobei die Konzeption und der größte Teil der Ausführungen bei J. Rienmüller lag
4. Y. Lohse, J. Rienmueller, B. Weinert, N. Mathew, J. S. auf der Günne, F. Weigend, Y. Franzke, S. Dehnen, under review at *Nature Chemistry*
- J. Rienmüller: Konzeption und Durchführung des Projekts, Darstellung der verwendeten Edukte und Darstellung der Zielverbindung $[K(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{TiBi}_4] \cdot 0,25\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2 \cdot 0,125n\text{-Hexan}$ (**14**), Durchführung der Einkristallstrukturbestimmung, Vorbereitung der Proben von **14** und **I** für NMR-Messungen in Lösung
 - Y. Lohse: Darstellung der verwendeten Edukte und Darstellung der Zielverbindung $[K(\text{Crypt-222})]_2[\{\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\}_3\text{Sn}_2\text{Bi}_3] \cdot 0,66\text{Toluol}$ (**I**), Vorbereitung der Proben von **I** für NMR-Messungen in Lösung und im Festkörper
 - B. Weinert: Betreuung des Projekts von Y. Lohse in dessen Masterarbeit, Durchführung der Einkristallstrukturbestimmung
 - N. Mathew und J. S. auf der Günne: Anfertigung und Auswertung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HETCOR 2D MAS NMR Messungen

-
- F. Weigend, Y. Franzke: Durchführung und Interpretation der quantenchemischen Rechnungen
 - S. Dehnen: Konzeption des Projekts, fachliche Diskussion und Supervision der Studien
 - Alle Autoren haben das Manuskript gemeinsam verfasst, wobei die Konzeption und der größte Teil der Ausführungen bei J. Rienmüller und Y. Lohse lag

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Suzuki (Ed.) *Organobismuth chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, New York, **2007**.
- [2] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [3] P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, J.-P. Moalic, *Nature* **2003**, 422, 876.
- [4] J. Heine, B. Peerless, S. Dehnen, C. Lichtenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202218771.
- [5] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [6] J. Bieroń, P. Pyykkö, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 133003.
- [7] R. J. F. Berger, D. Rettenwander, S. Spirk, C. Wolf, M. Patzschke, M. Ertl, U. Monkowius, N. W. Mitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 15520.
- [8] M. M. Siddiqui, S. K. Sarkar, M. Nazish, M. Morganti, C. Köhler, J. Cai, L. Zhao, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. Frenking et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1301.
- [9] H. G. von Schnering, H. von Benda, C. Kalveram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 37.
- [10] C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3277.
- [11] C. Lichtenberg, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 4483.
- [12] C. Lichtenberg in *Advances in Inorganic Chemistry* (Eds.: R. van Eldik, K. Meyer), Elsevier Science & Technology, San Diego, **2023**, 237.
- [13] E. A. Stroganova, S. I. Troyanov, I. V. Morozov, A. N. Kuznetsov, *Crystals* **2020**, 10, 940.
- [14] E. Ahmed, M. Ruck, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2892.
- [15] B. Wahl, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 337.
- [16] U. Müller, A. Isaeva, J. Richter, M. Knies, M. Ruck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3580.
- [17] A. N. Kuznetsov, L. Kloo, M. Lindsjö, J. Rosdahl, H. Stoll, *Chem. - Eur. J.* **2001**, 7, 2821.
- [18] F. Pan, B. Peerless, S. Dehnen, *Acc. Chem. Res.* **2023**, 56, 1018.
- [19] L. Odier, *J. Med. Chir. Pharm.* **1786**, 68, 49.
- [20] W. Fischbach, J. Bornschein, J. C. Hoffmann, S. Koletzko, A. Linke, L. Macke, P. Malfertheiner, K. Schütte, D.-M. Selgrad, S. Sauerbaum, C. Schulz, *Z. Gastroenterol.* **2023**, 61, 544.
- [21] P. Malfertheiner, F. Bazzoli, J.-C. Delchier, K. Celiński, M. Giguère, M. Rivière, F. Mégraud, *Lancet* **2011**, 377, 905.
- [22] H. Liu, R. Cheng, X. Dong, S. Zhu, R. Zhou, L. Yan, C. Zhang, Q. Wang, Z. Gu, Y. Zhao, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 3482.

-
- [23] D. M. Keogan, D. M. Griffith, *Molecules* **2014**, *19*, 15258.
- [24] A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3036.
- [25] L. N. Quan, B. P. Rand, R. H. Friend, S. G. Mhaisalkar, T.-W. Lee, E. H. Sargent, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7444.
- [26] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- [27] L.-M. Wu, X.-T. Wu, L. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2787.
- [28] S. A. Adonin, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *312*, 1.
- [29] W. Weyl, *Ann. Phys.* **1864**, *121*, 606.
- [30] E. Zurek, P. P. Edwards, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8344.
- [31] A. Joannis, C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.* **1891**, *113*, 795.
- [32] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, *29*, 1557.
- [33] F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1299.
- [34] E. B. Peck, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 335.
- [35] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5798.
- [36] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6267.
- [37] E. Zintl, A. Rauch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *146*, 291.
- [38] E. Zintl, A. Rauch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, *139*, 397.
- [39] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem., Abt. A* **1931**, *154*, 1.
- [40] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *211*, 113.
- [41] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1.
- [42] A. H. E. Zintl, *Z. Phys. Chem., Abt. A* **1931**, *154*, 47.
- [43] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem., Abt. B* **1932**, *16*, 183.
- [44] E. Zintl, *Naturwissenschaften* **1929**, *17*, 782.
- [45] F. Laves in *Die Naturwissenschaften* (Ed.: F. Süffert), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1941**, 244.
- [46] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 895.
- [47] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 881.
- [48] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3404.
- [49] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1976**, *31*, 522.
- [50] M. T. Lok, F. J. Tehan, J. L. Dye, *J. Phys. Chem.* **1972**, *72*, 2975.
- [51] F. J. Tehan, B. L. Barnett, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7203.

- [52] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, **2014**.
- [53] S. Fang, J. Li, K. Zou, H. Shuai, L. Xu, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji, *Chem. Eng. J.* **2022**, 433, 133841.
- [54] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [55] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7234.
- [56] Y. Grin, *Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden* **2000**, 49, 16.
- [57] D. Raabe, *Morde, Macht, Moneten. Metalle zwischen Mythos und High-Tech*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2001**.
- [58] G. Sauthoff, *Intermetallics*, VCH, Weinheim, New York, **1995**.
- [59] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Eds.) *Intermetallic compounds*, J. Wiley, Chichester, **op. 2000**.
- [60] Y. Grin, U. Schwarz, W. Steurer in *Alloy physics. A comprehensive reference* (Ed.: W. Pfeiler), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [61] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 805.
- [62] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2004**.
- [63] H. Schäfer, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1985**, 15, 1.
- [64] T. L. Meek, L. D. Garner, *J. Chem. Educ.* **2005**, 82, 325.
- [65] A. E. van Arkel, *Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry*, Wiley, Interscience, New York, **1956**.
- [66] G. E. R. Schulze, *Metallphysik. Ein Lehrbuch*, Springer-Verlag, Vienna, **1974**.
- [67] C. Janiak, E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2010**.
- [68] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [69] F. Pan, B. Weinert, S. Dehnen in *Structure and Bonding* (Ed.: D. M. P. Mingos), Springer International Publishing, Cham, **2021**, 103.
- [70] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742.
- [71] F. Gascoin, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10251.
- [72] L. G. Perla, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 872.
- [73] T.K. Chattopadhyay, W. May, H.G. von Schnering, G.S. Pawley, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1983**, 165, 47-64.
- [74] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792.
- [75] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [76] U. Friedrich, N. Korber, *ChemistryOpen* **2016**, 5, 306.

-
- [77] R. J. Wilson, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14251.
- [78] Y. Lohse, B. Weinert, B. Peerless, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, e202300229.
- [79] N. Lichtenberger, Y. J. Franzke, W. Massa, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 12022.
- [80] N. Lichtenberger, N. Spang, A. Eichhöfer, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13436.
- [81] S. Bobev, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 4108.
- [82] W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1683.
- [83] D. C. Moody, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 233.
- [84] E. S. Shubina, I. A. Tikhonova, E. V. Bakhmutova, F. M. Dolgushin, M. Y. Antipin, V. I. Bakhmutov, I. B. Sivaev, L. N. Teplitskaya, I. T. Chizhevsky, I. V. Pisareva et al., *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7*, 3783.
- [85] M. M. Bentlohner, C. Fischer, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9841.
- [86] R. J. Wilson, N. Lichtenberger, B. Weinert, S. Dehnen, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8506.
- [87] H.-G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 353.
- [88] S. Mitzinger, L. Broeckaert, W. Massa, F. Weigend, S. Dehnen, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10480.
- [89] S. Mitzinger, L. Broeckaert, W. Massa, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3866.
- [90] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2820.
- [91] Z.-C. Dong, R. W. Henning, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3559.
- [92] K. Kihou, H. Kunioka, H. Nishiate, C. H. Lee, *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *10*, 438.
- [93] S. C. Peter, S. M. Disseler, J. Niclas Svensson, P. Carretta, M. J. Graf, *J. Alloys Compd.* **2012**, *516*, 126.
- [94] J. Jiang, A. C. Payne, M. M. Olmstead, H. Lee, P. Klavins, Z. Fisk, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2189.
- [95] S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 7355.
- [96] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem., Abt. B* **1932**, *16B*, 195.
- [97] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2007**, *62*, 177.
- [98] Z. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11299.
- [99] J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670.
- [100] S. Dehnen (Ed.) *Clusters- Contemporary Insight in Structure and Bonding*, Springer, Berlin, **2017**.
- [101] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.

- [102] S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, 25, 5678.
- [103] B. Weinert, S. Dehnen in *Clusters- Contemporary Insight in Structure and Bonding* (Ed.: S. Dehnen), Springer, Berlin, **2017**.
- [104] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10807.
- [105] J. M. Goicoechea in *Clusters- Contemporary Insight in Structure and Bonding* (Ed.: S. Dehnen), Springer, Berlin, **2017**.
- [106] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, 50, 3630.
- [107] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Philos. Trans. Royal Soc., A* **2010**, 368, 1265.
- [108] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, *Intermetallic Compounds - Principles and Practice*, Wiley, **2002**.
- [109] T. F. Fässler in *Zintl Ions. Principles and Recent Developments* (Ed.: T. F. Fässler), Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [110] B. Weinert, S. Mitzinger, S. Dehnen, *Chem. - Eur. J.* **2018**, 24, 8470.
- [111] K. Mayer, J. Weßing, T. F. Fässler, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 14372.
- [112] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.
- [113] C. Liu, Z.-M. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 382, 32.
- [114] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9026.
- [115] J. Witte, H. G. Schnering, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 260.
- [116] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90.
- [117] H. G. von Schnering, M. Schwarz, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2005**, 555.
- [118] H. G. von Schnering, J. Llanos, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2005**, 324.
- [119] Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **426**, 453.
- [120] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 283.
- [121] M. Baitinger, Yu. Grin, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **428**, 457.
- [122] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 197.
- [123] C. Röhr, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1995**, 50, 802.
- [124] M. Baitinger, K. Peters, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, Yu. Grin, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **427**, 455.

-
- [125] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, 361, 206.
- [126] V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3263.
- [127] W. Carrillo-Cabrera, R. Cardoso Gil, M. Somer, Ö. Persil, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 601.
- [128] S. Ponou, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 393.
- [129] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, 58, i45-i46.
- [130] E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3889.
- [131] V. Queneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1358.
- [132] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508.
- [133] Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1999**, 214, 453.
- [134] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1935**, 41, 297.
- [135] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem.* **1937**, 37, 323.
- [136] G. Gnutzmann, F. Wilhelm Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 210.
- [137] J. Chikawa, S. Imamura, K. Tanaka, M. Shiojiri, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1961**, 16, 1175.
- [138] A. H. Sommer, W. H. McCarroll, *J. Appl. Phys.* **1966**, 37, 174.
- [139] H. Kerber, H.-J. Deiseroth, R. Walther, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1998**, 213, 501.
- [140] H. Hirt, H. J. Deiseroth, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2003**, 218, 6.
- [141] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1838.
- [142] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, 277, 78.
- [143] F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 507.
- [144] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5177.
- [145] P. Alemany, M. Llunell, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1644.
- [146] F. Emmerling, N. Längin, D. Petri, M. Kroeker, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 171.
- [147] G. Derrien, M. Tillard, A. Manteghetti, C. Belin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1601.
- [148] H.-G. von Schnering, M. Wittmann, D. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 510, 61.
- [149] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1985**, 40, 1603.
- [150] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1976**, 31, 1023.
- [151] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch., B* **2002**, 57, 963.
- [152] F. Emmerling, D. Petri, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2490.

- [153] H.-P. Abicht, W. Höhle, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 7.
- [154] V. Manriquez, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 95.
- [155] R. P. Santandrea, C. Mensing, H. G. von Schnering, *Thermochim. Acta* **1986**, 98, 301.
- [156] W. Höhle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2002**, 487.
- [157] F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 189.
- [158] W. Wichelhaus, H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 104.
- [159] H. G. von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 13.
- [160] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 770.
- [161] B. Weinert, A. R. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4704.
- [162] J. Sangster, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2018**, 39, 74.
- [163] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilib.* **1993**, 14, 510.
- [164] J. Sangster, C. W. Bale, *J. Phase Equilib.* **1998**, 19, 67.
- [165] H. T. J. Reijers, W. van der Lugt, C. van Dijk, M.-L. Saboungi, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, 1, 5229.
- [166] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1991**, 195, 103.
- [167] D. E. Sands, D. H. Woods, W. J. Ramsey, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 316.
- [168] C. Niu, C. Li, Z. Du, C. Guo, M. Liu, *Thermochim. Acta* **2012**, 528, 9.
- [169] A. Petric, A. Pelton, *J. Phase Equilib.* **1991**, 12, 29.
- [170] W. Blase, G. Cordier, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1161.
- [171] G. Cordier, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 474.
- [172] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1984**, 39, 727.
- [173] S. Bobev, S. C. Sevov, *J. Solid State Chem.* **2002**, 163, 436.
- [174] S. Klos, *Dissertation*, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, Germany, **2018**.
- [175] S. Bobev, J. Hullmann, T. Harmening, R. Pöttgen, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6049.
- [176] M. Boyko, V. Hlukhyi, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 659.
- [177] S. Bobev, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2672.
- [178] A. Ovchinnikov, S. Bobev, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2020**, 76, 585.
- [179] M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1992**, 198, 283.
- [180] M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1993**, 205, 323.

-
- [181] T. F. Fässler, C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 561.
- [182] S. Ponou, N. Müller, T. F. Fässler, U. Häussermann, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7423.
- [183] K. Beuthert, F. Pan, L. Guggolz, R. J. Wilson, J. Hempelmann, R. Dronskowski, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61.
- [184] L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5383.
- [185] S. Wei, B. Peerless, L. Guggolz, S. Mitzinger, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2023**, 135.
- [186] S. Mitzinger, J. Bandemehr, K. Reiter, J. Scott McIndoe, X. Xie, F. Weigend, J. F. Corrigan, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1421.
- [187] R. J. Wilson, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3098.
- [188] J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7885.
- [189] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2654.
- [190] F. A. Cotton, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1966**, 20, 389.
- [191] A. Schmidt, B. Peerless, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, 649.
- [192] H. Schnöckel, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4125.
- [193] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6242.
- [194] S. Joseph, C. Suchentrunk, N. Korber, *Z. Phys. Chem., Abt. B* **2010**, 65, 1059.
- [195] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7163.
- [196] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 189.
- [197] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6860.
- [198] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380.
- [199] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5715.
- [200] J. Åkerstedt, S. Ponou, L. Kloo, S. Lidin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3999.
- [201] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4078.
- [202] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903.
- [203] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3459.
- [204] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2266.
- [205] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10990.
- [206] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1977.
- [207] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 337.
- [208] N. V. Tkachenko, W.-X. Chen, H. W. T. Morgan, A. Muñoz-Castro, A. I. Boldyrev, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 6223.
- [209] T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4289.
- [210] T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2572.

- [211] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320.
- [212] J. E. McGrady, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 628.
- [213] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 526.
- [214] L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7221.
- [215] V. Angilella, C. Belin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 203.
- [216] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7163.
- [217] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44.
- [218] M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492.
- [219] A. N. Kuznetsov, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2537.
- [220] D. Dai, M.-H. Whangbo, A. Ugrinov, S. C. Sevov, F. Wang, L. Li, A. Villesuzanne, A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1675.
- [221] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2482.
- [222] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1117.
- [223] T. Hanauer, F. Kraus, M. Reil, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 147.
- [224] C. B. Benda, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 40.
- [225] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 280.
- [226] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 87.
- [227] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem. Int. Ed. (Angewandte Chemie International Edition in English)* **1997**, *36*, 1512.
- [228] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7200.
- [229] K. Mayer, J. V. Dums, C. B. Benda, W. Klein, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6800.
- [230] M. Reil, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1599.
- [231] S. J. Rettig, J. Trotter, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *43*, 2260.
- [232] M. Qian, A. C. Reber, A. Ugrinov, N. K. Chaki, S. Mandal, H. M. Saavedra, S. N. Khanna, A. Sen, P. S. Weiss, *ACS nano* **2010**, *4*, 235.
- [233] F. Mutzbauer, N. Korber, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, *67*, m1551.
- [234] F. Kraus, N. Korber, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 5945.
- [235] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 950.
- [236] N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1107.
- [237] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1135.

-
- [238] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 91.
- [239] N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2681.
- [240] D. Knettel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2001**, *56*, 965.
- [241] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1833.
- [242] N. Korber, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 155.
- [243] F. R. Dai, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2007**, *26*, 45.
- [244] J. Zhai, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2011**, *30*, 1091.
- [245] F. García, R. J. Less, V. Naseri, M. McPartlin, J. M. Rawson, M. Sancho Tomas, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2008**, 859.
- [246] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6036.
- [247] R. J. Wilson, L. Broeckaert, F. Spitzer, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11775.
- [248] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2480.
- [249] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4629.
- [250] R. Ababei, J. Heine, M. Hołyńska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11295.
- [251] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6435.
- [252] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2804.
- [253] M. M. Gillett-Kunnath, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6560.
- [254] C. M. Knapp, J. S. Large, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 735.
- [255] M. M. Gillett-Kunnath, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3524.
- [256] G. Cordier, W. Blase, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1991**, *196*, 207.
- [257] K. Beuthert, B. Weinert, R. J. Wilson, F. Weigend, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 1885.
- [258] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12968.
- [259] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 979.
- [260] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286.
- [261] U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10544.
- [262] F. Lips, M. Raupach, W. Massa, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 859.
- [263] F. Pan, L. Guggolz, S. Dehnen, *Nat. Sci.* **2022**, 2.
- [264] L. Guggolz, S. Dehnen, *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 11819.
- [265] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1986**, *7*, 535.

- [266] F. Pan, S. Wei, L. Guggolz, A. R. Eulenstein, F. Tambornino, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7176.
- [267] L. Qiao, T. Yang, G. Frenking, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 4024.
- [268] F. X. Pan, L. J. Li, Z. M. Sun, *Chin. J. Struct. Chem.* **2016**, *35*, 1099.
- [269] F. Pan, L. Guggolz, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 16781.
- [270] J. L. Vidal, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 351.
- [271] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6447.
- [272] M. M. Tillard-Charbonnel, C. H. E. Belin, A. P. Manteghetti, D. M. Flot, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2583.
- [273] E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184.
- [274] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *8*, 1207.
- [275] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 1793.
- [276] S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 4479.
- [277] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4155.
- [278] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4026.
- [279] C. B. Benda, M. Waibel, T. Köchner, T. F. Fässler, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 16738.
- [280] D. Rios, M. M. Gillett-Kunnath, J. D. Taylor, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2373.
- [281] Z.-M. Sun, H. Xiao, J. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9560.
- [282] C. Liu, X. Jin, L.-J. Li, J. Xu, J. E. McGrady, Z.-M. Sun, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4394.
- [283] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5271.
- [284] L. G. Perla, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8401.
- [285] M. J. Moses, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, *300*, 778.
- [286] S. Stegmaier, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19758.
- [287] N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3216.
- [288] F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168.
- [289] R. J. Wilson, F. Hastreiter, K. Reiter, P. Büschelberger, R. Wolf, R. M. Gschwind, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15585.
- [290] M. M. Gillett-Kunnath, J. I. Paik, S. M. Jensen, J. D. Taylor, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11695.
- [291] V. Hlukhyy, H. He, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 12000.
- [292] B. Kesanli, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7*, 5277.
- [293] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8704.

-
- [294] L. G. Perla, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2016**, *55*, 6721.
- [295] L. Yong, M. B. Boeddinghaus, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1293.
- [296] M. M. Bentlohner, L.-A. Jantke, T. Henneberger, C. Fischer, K. Mayer, W. Klein, T. F. Fässler, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 13946.
- [297] K. H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *376*, 114.
- [298] M. J. Moses, J. Fettingner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5944.
- [299] M. J. Moses, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1036.
- [300] N. Lichtenberger, W. Massa, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3222.
- [301] F. Pan, R. Ababei, W. Massa, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, *27*.
- [302] L. Xu, A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4091.
- [303] M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1331.
- [304] Z. Liang, L. Lin, Y. Liang, Y. Wang, *New J. Chem.* **2023**, *47*, 3993.
- [305] C. Knapp, B. Zhou, M. S. Denning, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 426.
- [306] S. Mandal, A. C. Reber, M. Qian, R. Liu, H. M. Saavedra, S. Sen, P. S. Weiss, S. N. Khanna, A. Sen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12365.
- [307] M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 146.
- [308] L. Qiao, D. Chen, J. Zhu, A. Muñoz-Castro, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3656.
- [309] R. Lam, J. Zhang, A. Mar, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 371.
- [310] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843.
- [311] J. Du, P. J. Cobb, J. Ding, D. P. Mills, S. T. Liddle, *Chem. Sci.* **2023**, *15*, 13.
- [312] F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 991.
- [313] R. Ababei, W. Massa, B. Weinert, P. Pollak, X. Xie, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 386.
- [314] F. Lips, M. Holyńska, R. Clérac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pöttgen, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181.
- [315] N. Lichtenberger, R. J. Wilson, A. R. Eulenstein, W. Massa, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9033.
- [316] M. J. McGlinchey, H. Hopf, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 222.
- [317] B. Weinert, F. Müller, K. Harms, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11979.
- [318] B. Weinert, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 13589.
- [319] X. Min, I. A. Popov, F.-X. Pan, L.-J. Li, E. Matito, Z.-M. Sun, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5531.

- [320] A. R. Eulenstein, Y. J. Franzke, N. Lichtenberger, R. J. Wilson, H. L. Deubner, F. Kraus, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 149.
- [321] L. Qiao, C. Zhang, X.-W. Zhang, Z.-C. Wang, H. Yin, Z.-M. Sun, *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 295.
- [322] P. Zhang, F. Benner, N. F. Chilton, S. Demir, *Chem.* **2022**, *8*, 717.
- [323] P. Zhang, R. Nabi, J. K. Staab, N. F. Chilton, S. Demir, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 9152.
- [324] W. Huang, P. L. Diaconescu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4090.
- [325] A. N. Selikhov, T. V. Mahrova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, E. Kirillov, C. Alvarez Lamsfus, L. Maron, A. A. Trifonov, *Organometallics* **2016**, *35*, 2401.
- [326] C. Yi, L. Wu, L. Chen, W. Ren, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 9241.
- [327] N. Reinfandt, A. Hauser, L. Münzfeld, P. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3363.
- [328] N. Reinfandt, N. Michenfelder, C. Schoo, R. Yadav, S. Reichl, S. N. Konchenko, A. N. Unterreiner, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. - Eur. J.* **2021**, *27*, 7862.
- [329] T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2183.
- [330] S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740.
- [331] C. Schoo, S. Bestgen, A. Egeberg, S. Klementyeva, C. Feldmann, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5912.
- [332] C. Schoo, S. Bestgen, A. Egeberg, J. Seibert, S. N. Konchenko, C. Feldmann, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4386.
- [333] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1138.
- [334] O. J. Scherer, J. Schwatb, G. Wolmershauser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 363.
- [335] O. Scherer, J. Schulze, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, C5-C7.
- [336] A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2022.
- [337] D. Patel, F. Tuna, E. J. L. McInnes, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13334.
- [338] E. R. Pugliese, F. Benner, S. Demir, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 14791.
- [339] 121-12: elektromagnetische Eigenschaften von Werkstoffen in *Internationales Elektrotechnisches Wörterbuch* (Ed.: International Electrotechnical Commission).
- [340] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, FL., London, **2004**.

-
- [341] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2012**, *31*, 2452.
- [342] M. B. Boeddinghaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2338.
- [343] D. K. Wilson, B. Saparov, S. Bobev, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 2018.
- [344] C. B. Benda, T. Henneberger, W. Klein, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 146.
- [345] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10953.
- [346] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 3727.
- [347] K. Mayer, L. J. Schiegl, T. F. Fässler, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 18794.
- [348] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7720.
- [349] M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 574.
- [350] A. F. Richards, B. E. Eichler, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2602.
- [351] A. Schnepf, *Chem. Ber.* **2008**, *2008*, 1007.
- [352] G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344.
- [353] N. Wiberg, H.-W. Lemer, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1999**, *54*, 877.
- [354] M. Bäudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1979**, *34*, 1690.
- [355] H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 679.
- [356] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6815.
- [357] M. W. Hull, A. Ugrinov, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2704.
- [358] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6009.
- [359] M. M. Gillett-Kunnath, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 721.
- [360] F. Li, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2706.
- [361] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *721-722*, 85.
- [362] F. Li, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8121.
- [363] S. Frischhut, W. Klein, M. Drees, T. F. Fässler, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 9009.
- [364] F. S. Geitner, W. Klein, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14509.
- [365] F. S. Geitner, C. Wallach, T. F. Fässler, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 4103.
- [366] F. Li, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12056.
- [367] F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8630.

- [368] F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8709.
- [369] S. Frischhut, F. Kaiser, W. Klein, M. Drees, F. E. Kühn, T. F. Fässler, *Organometallics* **2018**, *37*, 4560.
- [370] F. Henke, C. Schenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2009**, 9141.
- [371] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530.
- [372] L.-J. Li, F.-X. Pan, F.-Y. Li, Z.-F. Chen, Z.-M. Sun, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1393.
- [373] T. R. O'Toole, J. N. Younathan, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3923.
- [374] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc.* **1825**, *115*, 440.
- [375] F. A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, *3*, 98.
- [376] F. A. Kekulé, *Bull. Acad. R. Med. Belg.* **1865**, *19*, 551.
- [377] E. Hückel, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *70*, 204.
- [378] P. R. von Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
- [379] P. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115.
- [380] A. D. Naught, A. Wilkinson, "IUPAC. Compendium of Chemical Terminology 2nd edn (Blackwell Scientific Publications, 1997);. online version (2019) created by S. J. Chalk."
- [381] R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6597.
- [382] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [383] D. Chen, Y. Hua, H. Xia, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 12994.
- [384] B. J. Frogley, L. J. Wright, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 2025.
- [385] A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3716.
- [386] D. Y. Zubarev, B. B. Averkiev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 257.
- [387] C. Liu, I. A. Popov, Z. Chen, A. I. Boldyrev, Z.-M. Sun, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 14583.
- [388] B. Peerless, A. Schmidt, Y. J. Franzke, S. Dehnen, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 347.
- [389] R. Hoffmann, *Am. Sci.* **2015**, *103*, 18.
- [390] M. Solà, *Front. Chem.* **2017**, *5*.
- [391] I. A. Popov, A. A. Starikova, D. V. Steglenko, A. I. Boldyrev, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 292.
- [392] G. Merino, M. Solà, I. Fernández, C. Foroutan-Nejad, P. Lazzeretti, G. Frenking, H. L. Anderson, D. Sundholm, F. P. Cossío, M. A. Petrukhina et al., *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 5569.
- [393] F.-X. Pan, L.-J. Li, Y.-J. Wang, J.-C. Guo, H.-J. Zhai, L. Xu, Z.-M. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10954.

-
- [394] R. Ababei, W. Massa, K. Harms, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13544.
- [395] J. W. Nielsen, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 277.
- [396] X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7578.
- [397] B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3500.
- [398] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2092.
- [399] X. L. Li, A. E. Kuznetsov, H. F. Zhang, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *Science* **2001**, 291, 859.
- [400] A. E. Kuznetsov, A. I. Boldyrev, X. Li, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8825.
- [401] M. Gausa, R. Kaschner, H. O. Lutz, G. Seifert, K.-H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 230, 99.
- [402] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, C21-C24.
- [403] H. J. Breunig, N. Burford, R. Rösler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4148.
- [404] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2049.
- [405] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 363.
- [406] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59.
- [407] O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 3.
- [408] G. Hierlmeier, P. Coburger, N. P. Leest, B. Bruin, R. Wolf, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 14252.
- [409] G. Hierlmeier, P. Coburger, N. P. van Leest, B. de Bruin, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 14148.
- [410] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4717.
- [411] B. Rink, O. J. Scherer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1011.
- [412] J. A. Kelly, V. Streitferdt, M. Dimitrova, F. F. Westermair, R. M. Gschwind, R. J. F. Berger, R. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 20434.
- [413] S. Gillhuber, Y. J. Franzke, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 9707.
- [414] I. A. Popov, F.-X. Pan, X.-R. You, L.-J. Li, E. Matito, C. Liu, H.-J. Zhai, Z.-M. Sun, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 15570.
- [415] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V., "Gefahrstoffe: GESTIS-Stoffdatenbank", can be found under <https://www.dguv.de/ifa%3B/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, **2023**.
- [416] A. Schmidt, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2019**.

- [417] K. Hoffmann, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2019**.
- [418] J. Klippstein, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2019**.
- [419] Sigma-Aldrich, "Sicherheitsdatenblatt 1,2-Difluorbenzol (2023). Abgerufen am 26.04.2024".
- [420] H. Bürger, U. Wannagat, *Monathefte für Chemie* **1964**, 95, 1099.
- [421] D. H. Ripin, D. A. Evans, *pKa's of Inorganic and Oxo-Acids*, The Evans, **2005**.
- [422] R. Weller, M. Balmer, C. von Hänisch, C. Gunnar Werncke, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 1765.
- [423] A. J. Ashe, J. W. Kampf, D. B. Puranik, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 197.
- [424] J. Ramler, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12924.
- [425] N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman, P. M. Webster, P. S. Jarrett, S. J. Nicholi, A. G. Orpen, S. E. Stratford, N. A. Willimams, *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 669.
- [426] M. Schollenberg, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, 55.
- [427] C. C. Lu, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8597.
- [428] J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 458.
- [429] J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2788.
- [430] K. Plöchl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 446.
- [431] *TURBOMOLE, V7.8 2023*, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, available via <https://www.turbomole.org>.
- [432] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401.
- [433] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [434] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 5, 799.
- [435] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2187.
- [436] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264.
- [437] E. J. Little, M. M. Jones, *J. Chem. Educ.* **1960**, 37, 231.
- [438] L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1937.
- [439] R. Beltrán-Suito, V. Forstner, J. N. Hausmann, S. Mebs, J. Schmidt, I. Zaharieva, K. Laun, I. Zebger, H. Dau, P. W. Menezes et al., *Chem. Sci.* **2020**, 11, 11834.
- [440] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877.
- [441] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9880.

-
- [442] B. M. Gardner, G. Balázs, M. Scheer, A. J. Wooles, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15465.
- [443] W. Clegg, N. A. Compton, R. Errington, N. C. Norman, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2239.
- [444] J. R. Harper, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, c36-c38.
- [445] D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1665.
- [446] G. Hierlmeier, A. Hinz, R. Wolf, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 431.
- [447] P. J. Chirik, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2001**, *20*, 534.
- [448] S. Demir, M. I. Gonzalez, L. E. Darago, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2144.
- [449] C. G. Werncke, E. Suturina, P. C. Bunting, L. Vendier, J. R. Long, M. Atanasov, F. Neese, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 1668.
- [450] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3.
- [451] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [452] S. Chen, Z. Li, B. Yuan, L. Lin, M.-H. Whangbo, L. Xu, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10628.
- [453] J. Krüger, J. Haak, C. Wölper, G. E. Cutsail, G. Haberhauer, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5878.
- [454] K. Beuthert, B. Peerless, S. Dehnen, *Commun. Chem.* **2023**, *6*, 109.
- [455] S. S. Batsanov, *Inorg. Mat.* **2001**, *37*, 871.
- [456] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806.
- [457] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schafer, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1979**, *34*, 1229.
- [458] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1981**, *79*, 131.
- [459] G. Cordier, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *426*, 205.
- [460] C. Tiburtius, H.-U. Schuster, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1978**, *33*, 35.
- [461] S. J. Kim, J. Salvador, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12704.
- [462] S. Xia, S. Bobev, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10011.
- [463] Q. Qin, L. Zhou, Y. Wang, R. Sang, L. Xu, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1266.
- [464] C. B. Benda, T. Köchner, R. Schäper, S. Schulz, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8944.
- [465] F. Hennersdorf, J. Frötschel, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14592.
- [466] F. Weigand, A. Baldes, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174102.
- [467] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.

- [468] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.
- [469] Y. Wang, P. Zavalij, B. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 11917.
- [470] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [471] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 34112.
- [472] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143.
- [473] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 331.
- [474] K. Wójcik, T. Rüffer, H. Lang, A. A. Auer, M. Mehring, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1647.
- [475] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [476] Y. W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3860.
- [477] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2002**, 21, 3258.
- [478] D.-Y. Lu, J.-S. K. Yu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7611.
- [479] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Organometallics* **1988**, 7, 1801.
- [480] C. G. Werncke, P. C. Bunting, C. Duhayon, J. R. Long, S. Bontemps, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 247.
- [481] S. Reith, S. Demeshko, B. Battistella, A. Reckziegel, C. Schneider, A. Stoy, C. Lichtenberg, F. Meyer, D. Munz, C. G. Werncke, *Chem. Sci.* **2022**, 13, 7907.
- [482] A. Reckziegel, M. Kour, B. Battistella, S. Mebs, K. Beuthert, R. Berger, C. G. Werncke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 15376.
- [483] H. Schumann, J. Winterfeld, E. C. E. Rosenthal, H. Hemling, L. Esser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 122.
- [484] H.-L. Xu, N. V. Tkachenko, A. Muñoz-Castro, A. I. Boldyrev, Z.-M. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 9990.
- [485] B. Schiemenz, E. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 159.
- [486] S. Wolf, K. Reiter, F. Weigend, W. Kloppe, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3989.
- [487] B. Zhou, T. Krämer, A. L. Thompson, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8028.
- [488] E. Mitscherlich in *Annales de Chimie et de Physique, Band 19* (Eds.: J. L. Gay-Lussac, F. Arago), **1821**.
- [489] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2004**, 60, 627.
- [490] J. J. McKinnon, F. P. A. Fabbiani, M. A. Spackman, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 755.

-
- [491] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **2002**, 4, 378.
- [492] F. Pan, L. Guggolz, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16638.
- [493] M. Lindsjö, A. Fischer, L. Kloo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2540.
- [494] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9178.
- [495] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. Eichhorn, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2005**, 247.
- [496] N. V. Tkachenko, X.-W. Zhang, L. Qiao, C.-C. Shu, D. Steglenko, A. Muñoz-Castro, Z.-M. Sun, A. I. Boldyrev, *Chem. - Eur. J.* **2020**, 26, 2073.
- [497] Y. Lohse, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2023**.
- [498] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6557.
- [499] S. Dehnen, Y. Lohse, J. Rienmueller, B. Weinert, N. Mathew, J. S. auf der Günne, F. Weigend, Y. Franzke, under revision **2024**.
- [500] R. J. Klingler, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2147.
- [501] M. R. Reithofer, G. E. Dobereiner, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2013**, 32, 2489.
- [502] C. Wagner, K. Merzweiler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2001**, 168, 199.
- [503] J. R. Harper, M. E. Fountain, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1989**, 8, 2316.
- [504] G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 37.
- [505] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3357.
- [506] R. J. Remmel, H. D. Johnson, I. S. Jaworowsky, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5359.
- [507] R. W. McGaff, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1009.
- [508] P. Seiler, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 1574.
- [509] D. Nied, P. Oña-Burgos, W. Kloppe, F. Breher, *Organometallics* **2011**, 30, 1419.
- [510] A. Jana, V. Huch, M. Repisky, R. J. F. Berger, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3514.
- [511] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7024.
- [512] A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, 23, 4009.
- [513] D. Nied, F. Breher, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3455.
- [514] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1007.
- [515] A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4205.
- [516] Y. J. Franzke, C. Holzer, J. H. Andersen, T. Begušić, F. Bruder, S. Coriani, F. Della Sala, E. Fabiano, D. A. Fedotov, S. Fürst et al., *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, 19, 6859.
- [517] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057.

- [518] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theoret. Chim. Acta* **1989**, 75, 173.
- [519] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoret. Chim. Acta* **1993**, 85, 441.
- [520] D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend, M. Reiher, *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 184105.
- [521] Y. J. Franzke, N. Middendorf, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2018**, 148, 104110.
- [522] Y. J. Franzke, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15, 1028.
- [523] Y. J. Franzke, R. Treß, T. M. Pazdera, F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 16658.
- [524] F. Bruder, Y. J. Franzke, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2022**, 126, 5050.
- [525] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317.
- [526] J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 3952.
- [527] S. Taubert, D. Sundholm, J. Jusélius, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 54123.
- [528] D. Sundholm, H. Fliegl, R. J. Berger, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2016**, 6, 639.
- [529] C. J. Schattenberg, M. Kaupp, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, 17, 1469.
- [530] C. Holzer, Y. J. Franzke, M. Kehry, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, 17, 2928.
- [531] Y. J. Franzke, C. Holzer, *J. Chem. Phys.* **2022**, 157, 31102.
- [532] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12129.
- [533] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.
- [534] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6615.
- [535] C. Holzer, Y. J. Franzke, *J. Chem. Phys.* **2022**, 157, 34108.
- [536] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 296.
- [537] Y.-C. Lin, D. Sundholm, J. Jusélius, L.-F. Cui, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 4244.
- [538] S. N. Maximoff, G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 390, 408.
- [539] K. Reiter, F. Mack, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, 14, 191.
- [540] C.-S. Lu, J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 818-827.
- [541] M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Kondo, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1229.
- [542] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1101.
- [543] W. Huang, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2216.
- [544] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 721.
- [545] E. Mädl, G. Balázs, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7702.
- [546] F. Spitzer, G. Balázs, C. Graßl, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 13209.

-
- [547] C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9077.
- [548] L. Lin, S. Chen, Z. Lu, L. Xu, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 5086.
- [549] R. J. Schwamm, M. P. Coles, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 14183.
- [550] D. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 488.
- [551] D. Nikolova, C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 378.
- [552] A. F. M. Lindsjö, L. Kloo, *Chem. Ber.* **2005**, 670.
- [553] J. Beck, C. J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1219.
- [554] M. Knies, M. Kaiser, A. Isaeva, U. Müller, T. Doert, M. Ruck, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 127.
- [555] M. F. Groh, A. Isaeva, C. Frey, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2401.
- [556] M. Knies, M. Kaiser, M. Lê Anh, A. Efimova, T. Doert, M. Ruck, *Inorganics* **2019**, *7*, 45.
- [557] J. Krüger, C. Wölper, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 11142.
- [558] C. Ganesamoorthy, C. Wölper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4204.
- [559] A. S. Nizovtsev, A. S. Ivanov, A. I. Boldyrev, S. N. Konchenko, *Chem. Ber.* **2015**, *2015*, 5801.
- [560] W. T. U. Bolle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 217.
- [561] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1032.
- [562] S. Charles, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8077.
- [563] S. Charles, B. W. Eichhorn, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5837.
- [564] Z. Li, D. Ouyang, L. Xu, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6783.
- [565] A. B. A. Rupp, I. Krossing, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2537.
- [566] M. Gausa, R. Kaschner, H. O. Lutz, G. Seifert, K.-H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 99.
- [567] Y. Xu, Q. Wang, C. Shen, Q. Lin, P. Wang, M. Lu, *Nature* **2017**, *549*, 78.
- [568] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
- [569] M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, G. Santambrogio, M. Brümmer, L. Wöste, E. Janssens, G. Meijer, K. R. Asmis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3372.
- [570] A. Baldes, F. Weigend, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2617.

- [571] R. Kelting, A. Baldes, U. Schwarz, T. Rapps, D. Schooss, P. Weis, C. Neiss, F. Weigend, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154309.
- [572] J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4916.
- [573] M. Schütz, C. Gemel, W. Klein, R. A. Fischer, T. F. Fässler, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8496.
- [574] M. Dolai, E. Moreno-Pineda, W. Wernsdorfer, M. Ali, A. Ghosh, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 8230.
- [575] W. Wernsdorfer, D. Mailly, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*.
- [576] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Muller, H. Bogge, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3454.
- [577] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, Hoboken, NJ, **2011**.
- [578] A. J. Arduengo, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391.
- [579] S. Pelties, D. Herrmann, B. de Bruin, F. Hartl, R. Wolf, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7014.
- [580] V. Ritleng, C. Barth, E. Brenner, S. Milosevic, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2008**, *27*, 4223.
- [581] X. Zhang, Y. Wang, Y. Hu, C. Guo, C. Li, K. Jiang, *Front. Chem.* **2021**, *9*, 755174.
- [582] L. Tuscher, C. Helling, C. Ganesamoorthy, J. Krüger, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 12297.
- [583] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3175.
- [584] G. Linti, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 63.
- [585] G. Linti, W. Köstler, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **2002**, *2002*, 2643.
- [586] L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1361.
- [587] J. Beck, G. Bock, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2739.
- [588] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. Mason, P. B. Hitchcock, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 385.
- [589] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 60.
- [590] S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *0*, 1140.
- [591] B. L. L. Réant, G. F. S. Whitehead, M. Mehta, *Inorg. Chem.* **2024**.
- [592] *MestReNova. V14.2.0-26256*, Mestrelab Research S.L., **2020**.
- [593] D. Cory, W. Ritchey, *J. Magn. Reson.* **1988**, *80*, 128.
- [594] G. J. Leary, R. H. Newman in *Methods in lignin chemistry* (Eds.: S. Y. Lin, C. W. Dence), Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**, 146.

-
- [595] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 59.
- [596] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795.
- [597] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 6951.
- [598] D. Jardón-Álvarez, Schmedt auf der Günne, Jörn, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2018**, 94, 26.
- [599] *ESPRIT*, Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany.
- [600] W. Wernsdorfer, N. E. Chakov, G. Christou, *Phys. Rev. B* **2004**, 70.
- [601] W. Wernsdorfer, *Supercond. Sci. Technol.* **2009**, 22, 64013.
- [602] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2008**, 64, 112.
- [603] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3.
- [604] G. M. Sheldrick, *ShelXL-2018*, Universität Göttingen, Göttingen (Germany), **2018**.
- [605] K. Brandenburg, *Diamond*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2021**.
- [606] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, 54, 1006.
- [607] *AxioVision40x64 4.9.1 SPI*, Carl Zeiss Microscopy, Oberkochen, Germany, **2013**.
- [608] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 113.
- [609] Y. Sarazin, D. Roşca, V. Poirier, T. Roisnel, A. Silvestru, L. Maron, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2010**, 29, 6569.
- [610] J. Åhman, P. Somfai, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 2301.
- [611] A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3785.
- [612] H. Schumann, J. Gottfriedsen, S. Dechert, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 747.
- [613] S. N. König, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4585.
- [614] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, N. Stylianides, M. Wesolek, *Organometallics* **2011**, 30, 6514.
- [615] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7276.
- [616] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 97, 270.
- [617] Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry.
<https://www.chemcraftprog.com>.

- [618] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283.
- [619] M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136.
- [620] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346.
- [621] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theo. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [622] O. Treutler, *Entwicklung und Anwendung von Dichtefunktionalmethoden*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **1995**.
- [623] J. F. Dobson, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 8870.
- [624] J. E. Bates, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 164105.
- [625] S. Reimann, U. Ekström, S. Stopkowicz, A. M. Teale, A. Borgoo, T. Helgaker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 18834.
- [626] J. W. Furness, J. Verbeke, E. I. Tellgren, S. Stopkowicz, U. Ekström, T. Helgaker, A. M. Teale, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, 11, 4169.
- [627] C. Holzer, Y. J. Franzke, A. Pausch, *J. Chem. Phys.* **2022**, 157, 204102.
- [628] Y. J. Franzke, C. Holzer, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159, 184102.
- [629] *GIMIC, Version 2.1.4 commit 3a5f0eb*, Available via <https://github.com/qmcurrents/gimic> (retrieved August 06, 2023), **2019**.
- [630] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3758.
- [631] H. Fliegl, J. Jusélius, D. Sundholm, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 5658.
- [632] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
- [633] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 511.
- [634] M. Garcia-Ratés, F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2020**, 41, 922.
- [635] C. Holzer, *J. Chem. Phys.* **2020**, 153, 184115.
- [636] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [637] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, 33, 8822.
- [638] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [639] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, 37, 785.
- [640] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 104.
- [641] P. Pollak, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13, 3696.
