

# $\{[CuSn_5Sb_3]^{2-}\}_2$ : Ein Dimer inhomogener Superatome

Robert J. Wilson, Lies Broeckaert, Fabian Spitzer, Florian Weigend\* und Stefanie Dehnen\*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 75. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Die Reaktion des binären Zintl-Anions ( $Sn_2Sb_2$ )<sup>2-</sup> mit dem  $\beta$ -Diketiminato-Komplex  $[LCu(NCMe)]$  ( $L = nacnac = [(N(C_6H_3^iPr_2-2,6)C(Me))_2CH]^-$ ) in Ethyldiamin oder DMF führt zur Bildung des ternären Cluster-Dimers  $\{[CuSn_5Sb_3]^{2-}\}_2$  (**I**) in Form seines  $[K(\text{crypt}-222)]^+$ -Salzes. Die Elementzusammensetzung von **I** wurde mithilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und quantenchemischer Rechnungen verifiziert. Das Dimer besteht aus monomeren, trimetallischen Einheiten „ $[CuSn_5Sb_3]^{2-}$ “, deren Struktur zwischen der des dreifach überdachten trigonalen Prismas und der des einfach überdachten quadratischen Antiprismas angesiedelt ist. Das Cluster-Monomer lässt sich infolge der Anwesenheit von Sb-Atomen und insbesondere der eines Cu-Atoms (anstelle von ausschließlich Sn-Atomen) als inhomogenes Superatom beschreiben, das – wie quantenchemische Rechnungen zeigen – durch Dimerisierung stabilisiert wird. Dabei resultiert ein relativ kleiner Cu···Cu-Abstand, allerdings ohne signifikante bindende Wechselwirkung.

Die Bildung und Charakterisierung von nur aus Metallatomen aufgebauten Clustern ist ein Gebiet, das Spektroskopiker und Theoretiker schon seit drei Jahrzehnten beschäftigt und begeistert, weil es sich bei solchen Clustern um Modellsysteme für Superatome handelt.<sup>[1]</sup> Die Isolierung und Charakterisierung solcher Cluster in ihren Verbindungen ist jedoch nach wie vor eine große Herausforderung. Mit der Entwicklung unterschiedlicher Syntheserouten für heterometallische und intermetalloide Clusteranionen unter Verwendung geeigneter Übergangsmetallkomplexe kam man diesem Ziel ein Stück näher.<sup>[2]</sup> Zumeist wurden hierbei Ausgangsstoffe mit homoatomaren Zintl-Ionen des Typs  $Tt_9^{4-}$

( $Tt = Ge, Sn, Pb$ ) und  $Pn_7^{3-}$  ( $Pn = P, As, Sb$ ) eingesetzt.<sup>[3]</sup> In unserer Gruppe untersuchen wir seit einigen Jahren den Bereich zwischen diesen beiden Typen von Vorstufen, indem wir binäre, tetraedrische Zintl-Anionen der Gruppen 14 und 15, ( $Tt_2Bi_2$ )<sup>2-</sup> ( $Tt = Sn, Pb$ ), mit Organometallkomplexen der Übergangsmetalle und Lanthanoide zur Reaktion bringen. Dieser Ansatz stellte sich als effiziente Synthesestrategie für intermetalloide Cluster mit neuen Strukturen heraus – aufgrund der unterschiedlichen Ladungen und Elektronenzahlen, die zwischen denen der homoatomaren Polytetrelid- und Polypnktogenid-Anionen angesiedelt sind.<sup>[4]</sup>

Die meisten dieser Untersuchungen wurden bisher mit Elementkombinationen durchgeführt, die Bismut enthielten, speziell Sn/Bi oder Pb/Bi. Letztere ist vorteilhaft in Bezug auf Löslichkeiten und Ausbeuten, was sich auf eine pseudo-homoatomare Situation zurückführen lässt, hat aber den Nachteil, dass die Substanzen unter Normalbedingungen (einschließlich Tageslicht) extrem empfindlich sind. Die Struktur von  $[K(\text{crypt}-222)]_2(Sn_2Sb_2)\cdot en$  (**A**;  $en = 1,2$ -Diaminoethan), dem Salz des leichteren homologen Anions, ist literaturbekannt, aber sein chemisches Verhalten ist nie untersucht worden.<sup>[5]</sup> Durch Optimierung der Synthese von **A** konnte die Ausbeute verbessert werden.<sup>[6]</sup> Wirstellten zudem fest, dass sich die Verbindung gut in en und Dimethylformamid (DMF) löst. Damit war die Grundlage für Untersuchungen zur Reaktivität von ( $Sn_2Sb_2$ )<sup>2-</sup> geschaffen. Wir berichten hier über das erste Ergebnis dieser Studien, nämlich Reaktionen des Ausgangsstoffs mit dem  $\beta$ -Diketiminato-Cu<sup>I</sup>-Komplex  $[LCu(NCMe)]$  (**B**;  $L = nacnac = [(N(C_6H_3^iPr_2-2,6)C(Me))_2CH]^-$ ).

Reaktionen von metallorganischen Cu<sup>I</sup>-Verbindungen mit homoatomaren Zintl-Ionen der Gruppen 14 oder 15 führten in der Vergangenheit zur Bildung einiger endohedraler intermetalloide Cluster und Koordinationsverbindungen. Zumeist kam bei den Reaktionen Kupfer(I)-mesityl (CuMes) zum Einsatz, das mit  $Tt_9^{4-}$  ( $Tt = Sn, Pb$ ) in DMF Anionen vom Typ  $[Cu@Tt_9]^{3-}$  bildet.<sup>[7]</sup> Auch bei Reaktionen mit Zintl-Ionen der Gruppe 15,  $Pn_7^{3-}$  ( $Pn = P, As$ ) in en, wird der Ligand vollständig abgestreift, und es entstehen dimere, durch Kupferatome verknüpfte Strukturen wie  $[Cu_2\cdot(Pn_7)_2]^{4-}$ .<sup>[8]</sup> In flüssigem Ammoniak gelang es, CuMes an die kleinen, hochgeladenen Zintl-Ionen  $Si_4^{4-}$ ,  $(Si_{4-x}Ge_x)^{4-}$  und  $Ge_4^{4-}$  zu binden, wobei die Cluster  $[MesCu\cdot Tt_4\cdot CuMes]^{4-}$  ( $Tt = Si, Ge$ ) gebildet wurden.<sup>[9]</sup> Mit dem Kupfer(I)-Komplex  $[CuCl(PR_3)]$  ( $R = Cy, ^iPr$ ) entstanden in Reaktionen mit  $Ge_9^{4-}$  in DMF und NH<sub>3</sub> die Komplexe  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(PR_3)]^{3-}$ , in NH<sub>3</sub> zudem  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(\eta^1-Ge_9)]^{7-}$ .<sup>[10]</sup>

Kürzlich konnte gezeigt werden, dass der Komplex  $[LCu(NCMe)]$  (**B**) intakte Pn<sub>4</sub>-Einheiten stabilisiert ( $Pn = P$ ,

[\*] Dr. R. J. Wilson, Dr. L. Broeckaert, Prof. Dr. S. Dehnen  
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum  
für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg (Deutschland)  
E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

Dr. L. Broeckaert, Priv.-Doz. Dr. F. Weigend  
Institut für Physikalische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie  
Fritz-Haber-Weg 2, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

Priv.-Doz. Dr. F. Weigend  
Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen  
(Deutschland)

M. Sc. F. Spitzer  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603455> zu finden.

As).<sup>[11]</sup> Da  $(\text{Sn}_2\text{Sb}_2)^{2-}$  mit  $\text{Pn}_4$  isoelektronisch und isostrukturrell ist, nahmen wir an, dass die Reaktion von **A** mit **B** zur Bildung ähnlicher Koordinationsverbindungen führen würde. Andererseits könnte **B** unter den für die Zintl-Ionen-Chemie typischen, stark basischen Bedingungen aber auch den monoanionischen  $\beta$ -Diketiminato-Ligand L eliminieren und als reine Cu<sup>1</sup>-Quelle dienen. In jedem Fall schien der Komplex **B** aufgrund seiner unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten ein geeignetes System zum Studium der Reaktivität von **A** zu sein.

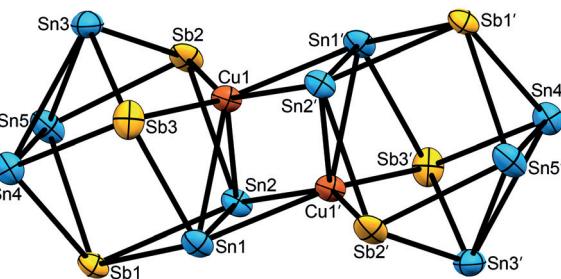
Entsprechende Untersuchungen führten zur Bildung des ersten ligandenfreien ternären Zintl-Clusters der Elementkombination M/Sn/Sb, nämlich  $\{[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}\}_2$  in dem Salz  $[\text{K}(\text{crypt}-222)]_4[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]_2 \cdot n\text{solv}$  (**1**·*n*solv; *n*solv = 3en, 2tol).<sup>[12]</sup> Wir berichten hier über Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von **1**, die mittels experimenteller und theoretischer Methoden (Kristallstrukturanalyse, energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen) untersucht wurden.

Die Synthese von **1** erfolgt in einer direkten Reaktion äquimolarer Mengen an **A** und **B** in en oder DMF (siehe die Hintergrundinformationen). Die Ausbeuten beider Reaktionen sind sehr verschieden: **1**·3en entsteht in en nur in geringsten Mengen, während sich **1**·2tol in messbaren Mengen (ca. 10% kristallin) neben einem schwarzbraunen, amorphen Feststoff aus DMF bildet.

**1**·3en kristallisiert aus en in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , und **1**·2tol kristallisiert aus DMF in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , mit einer halben bzw. einer Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit aus.<sup>[13]</sup> In beiden Strukturen befindet sich das Anion an einem kristallographischen Inversionszentrum. Es lässt sich als Dimer zweier ternärer 9-Atom-Clusteruntereinheiten der Formel „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}$ “ verstehen, die über insgesamt vier Sn-Cu-Kontakte zusammengehalten werden (Abbildung 1). Die Elementzusammensetzung von **1** wurde per EDX-Analysen bestätigt (Tabelle S3).

Da Sn- und Sb-Atome in der Einkristallstrukturanalyse nicht unterscheidbar sind, haben wir DFT-Rechnungen und Störungsrechnungen erster Ordnung (mit dem Unterschied in den Kernladungen als Störparameter) mit dem Programm- system TURBOMOLE durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen).<sup>[15]</sup> Die in Abbildung 1 gezeigte Verteilung der beiden Atomsorten auf die Atomlagen ist die des energieärmsten Isomers (25 kJ mol<sup>-1</sup> unterhalb des nächsthöheren Isomers; Abbildung S20).

Den umfangreichen quantenchemischen Studien zufolge handelt es sich bei dem Cu···Cu-Kontakt in **1** ( $\phi$  2.56(2) Å) nicht um eine Bindung, obgleich er kürzer ist als die Summe der Atomradien (1.35 Å)<sup>[16]</sup> und der Durchschnitt der in der CCDC-Datenbank hinterlegten Cu-Cu-Bindungslängen (2.72(19) Å).<sup>[17]</sup> Das ist insofern nicht besonders erstaunlich, als der erste Vergleichswert von Metallstrukturen mit deutlich höheren Koordinationszahlen stammt, und auch der zweite auf Strukturen mit deutlich höheren Koordinationszahlen zurückgeht. Tatsächlich ist der Abstand um 0.11 Å größer als in einem verwandten Cluster mit Atomen der Gruppe 15,  $[\text{Cu}_2(\text{As}_7)]^{4-}$  (2.445(2) Å),<sup>[8]</sup> in dem die Cu-Atome aber nicht zum Clustergerüst gehören.



**Abbildung 1.** Struktur des ternären intermetalloiden Anions in **1** am Beispiel des Anions in **1**·3en (thermische Auslenkungsparameter mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt). Das Röntgenbeugungsexperiment liefert eine statistische Besetzung der Sn- und Sb-Atome, deren Verhältnis mittels EDX-Analyse ermittelt wurde. Die Zuordnung der Atome, wie sie in der Abbildung zu sehen sind, erfolgte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen (siehe Text). Die Strukturen beider Verbindungen einschließlich der Positionen der Kationenkomplexe finden sich in den Zusatzinformationen (Abbildungen S1 und S2). Die Strukturparameter der Anionen beider Verbindungen sind ähnlich (Tabelle S2). Atomabstände in **1**·3en [Å]: Cu1···Cu1' 2.563(3), Cu1-Sn(1,2) 2.855(2), 2.860(2), Cu1'-Sn(1,2) 2.789(2), 2.753(2), Cu1-Sn(2,3) 2.961(2), Cu1'-Sb(2,3) 2.619(2), 2.641(2), Sn1-Sn2 3.028(1), Sn3-Sn(4,5) 3.101(1), 3.102(1), Sn4-Sn5 3.006(1), Sn(1,2)-Sb1 2.980(1), 2.991(1), Sn(4,5)-Sb1 2.942(1), 2.945(1), Sn(1,2)-Sb(3,2) 2.866(1), 2.889(1), Sb(2,3)-Sn3 2.888(1), 2.882(1), Sn(4,5)-Sb(3,2) 2.919(1), 2.907(1).<sup>[14]</sup>

Alle Cu-Sn- und Cu-Sb-Abstände sind deutlich größer als typische Cu-Sn- oder Cu-Sb-Einfachbindungslängen (2.60–2 Å) in  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{CuSnCl}_3]$ ,<sup>[18]</sup> 2.554(9) Å in  $[\text{ClCu}(\text{SbPh}_3)_3]$ ,<sup>[19]</sup> und die Cu-Sn-Kontakte sind auch länger als in dem endohedralem Komplex  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  (2.6103(7)–2.7004(7) Å).<sup>[7]</sup> Demnach scheinen die Bindungen, über die die beiden Untereinheiten zusammengehalten werden, relativ schwach zu sein. Dies deutet auf Mehrzentrenbindungen hin, was über unsere quantenchemischen Rechnungen auch belegt wurde. Die Cu-Sb-Abstände sind allerdings kleiner als in  $[(o-(\text{Pr}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbCu}_3(\mu_2-\text{Cl})_3]$  ( $\phi$  2.80(7) Å), in dem ein SbCu<sub>3</sub>-Tetraeder mit delokalisierten Bindungen vorliegt.<sup>[20]</sup> Es gibt im Anion von **1** außerdem noch einen sehr großen Cu···Sn-Abstand ( $\phi$  Sn3···Cu1 2.94(5) Å). Dieser ist zwar größer als die Summe der Atomradien (2.8 Å),<sup>[16]</sup> aber doch nicht ganz zu vernachlässigen, da Cu1 merklich aus einer zentralen Position über der Fläche Sb3-Sn1-Sn2-Sb2 hin zu einer zentralen Position über dem leicht gewinkelten Fünfeck Sb3-Sn1-Sn2-Sb2-Sn3 verschoben ist.

Die Sn-Sn-Bindungslängen betragen im Mittel 3.06(5) Å. Damit sind sie etwas größer als der mittlere Abstand in dem einfachen 9-Atom-Käfig  $\text{Sn}_9^{4-}$  in  $[\text{Na}(\text{crypt}-222)]_4(\text{Sn}_9)$  (2.928(6)–3.308(5) Å; Durchschnittswert 3.02(12) Å),<sup>[21]</sup> aber weniger breit gestreut.

Die Sn-Sb-Bindungslängen weichen mit einem Durchschnittswert von 2.92(4) Å nicht signifikant von den Werten in den beiden einzigen bekannten Sn/Sb-Zintl-Anionen ( $\text{Sn}_2\text{Sb}_2^{2-}$  und  $[\text{Sn}_2\text{Sb}_5(\text{ZnPh})]^{3-}$ ) ab, die im Mittel 2.874(15) bzw. 2.90(6) Å betragen.<sup>[5]</sup> Für die einzige weitere literaturbekannte Verbindung mit einer Sn-Sb-Bindung,  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Sb}]_2$ , wurde eine durchschnittliche Bindungslänge von 2.797(6) Å bestimmt.<sup>[22]</sup> Wie für eine elektronenpräzise

Verbindung zu erwarten, ist die Bindung hier kürzer als diejenigen in **1**.

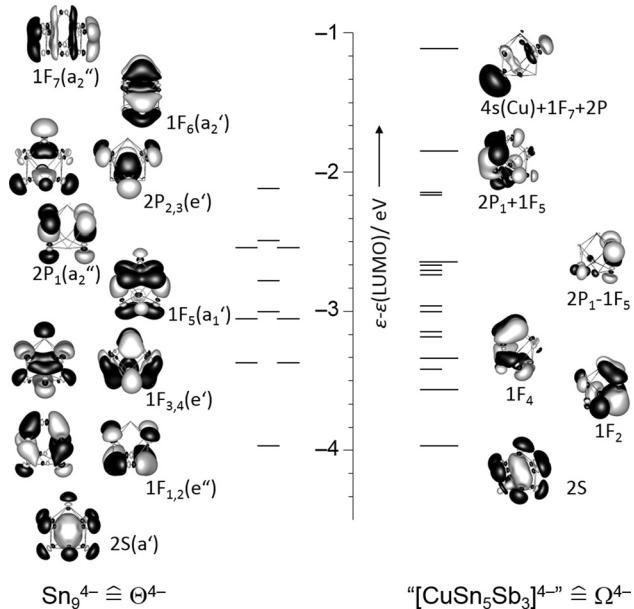
Es gibt zahlreiche Verbindungen, in denen ein einzelnes Metallatom von zwei homoatomaren Zintl-Ionen koordiniert wird. Für die Polytetrelid-Anionen kennt man beispielsweise  $[\text{HgGe}_9]^{2-}$ ,<sup>[23]</sup>  $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$ <sup>[10]</sup> und  $[\text{In}(\text{Ge}_9)_2]^{5-}$ .<sup>[24]</sup> Bei den Polypnktiden wären als Beispiele die Komplexe  $[\text{M}(\text{Pn}_7)_2]^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{In}; \text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ )<sup>[8,25]</sup> und  $[\text{Fe}(\text{HP}_7)_2]^{2-}$ <sup>[26]</sup> zu nennen. In  $[\text{Ag}(\text{Sn}_9\text{-Sn}_9)]^{5-}$ <sup>[27]</sup> wurden die  $\text{Sn}_9$ -Käfige zusätzlich oxidativ gekuppelt. Es gibt weiterhin Verbindungen, in denen zwei- oder dreiatomige Einheiten aus Übergangsmetallatomen über die Koordination von Zintl-Ionen stabilisiert werden. Beispiele hierfür sind  $[\text{Au}_3(\text{Ge}_9)_2]^{5-}$  und  $[\text{Cd}_2(\text{Pb}_9)_2]^{6-}$ <sup>[28]</sup> mit Anionen der Gruppe 14, sowie  $[\text{M}_2\text{As}_{14}]^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Au}$ ),<sup>[29]</sup>  $[\text{Cu}_2(\text{Pn}_7)_2]^{4-}$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ),<sup>[8]</sup>  $[\text{M}_2(\text{HP}_7)_2]^{2-}$  ( $\text{Ag}, \text{Au}$ )<sup>[30]</sup> und  $[\text{Sb}_3\text{Au}_3\text{Sb}_3]^{3-}$ <sup>[31]</sup> mit Anionen der Gruppe 15. Im Anion von **1** liegt, wie oben angedeutet, jedoch keine Cu-Cu-Bindung vor. Vielmehr sind zwei Cu/Sn/Sb-9-Atom-Käfige über Cu-Sn-Wechselwirkungen verknüpft und umschließen dabei eine Cu<sub>2</sub>-Hantel, wie im Folgenden ausgeführt wird.

Zum Verständnis der Bindungssituation im Anion von **1** wurden weitere quantenchemische Untersuchungen durchgeführt. Hierbei ist es hilfreich, zunächst die hypothetische Clusterhälfte „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}$ “ zu betrachten. Unter der Annahme, dass das Cu-Atom ein Elektron zur Gesamt-Valenzelektronenzahl beiträgt, jedes Sn-Atom vier Elektronen und jedes Sb-Atom fünf Elektronen, ergibt sich eine Summe von  $1 + (5 \times 4) + (3 \times 5) + 2 = 38$  Elektronen. Das sind zwei Valenzelektronen weniger als in den bekannten, stabilen Tt<sub>9</sub><sup>4-</sup>-nido-Clustern ( $\text{Tt} = \text{Si...Pb}$ ), obgleich „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}$ “ die gleiche Gerüstelektronenzahl (22) hat wie Tt<sub>9</sub><sup>4-</sup>. Dies erschwert eine Interpretation mithilfe der Wade-Mingos-Regeln.<sup>[32]</sup>

Eine detailliertere Betrachtung der Bindungssituation ist über die Analyse der Clusterorbitale des hypothetischen Monomers im Sinne des Superatom-Modells<sup>[1]</sup> möglich, das alle Valenzelektronen berücksichtigt. Für Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> summieren sich diese zu einer „magischen“ Elektronenzahl von 40 Elektronen auf,<sup>[33]</sup> was wiederum nur mit der Elektronenzahl in einem vierfach geladenen „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{4-}$ “-Monomer in Einklang zu bringen ist.

In Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> besetzen die Valenzelektronen energetisch getrennte Schalen von Clusterorbitalen. Die Schalen 1S ( $-12.3 \text{ eV}$ ), 1P ( $-10.7 \text{ eV}$  bis  $-10.4 \text{ eV}$ ), 1D ( $-8.2 \text{ bis } -7.7 \text{ eV}$ ), 2S ( $-4.9 \text{ eV}$ ) und 1F2P ( $-4.3 \text{ bis } -3.0 \text{ eV}$ ) sind besetzt; die nicht besetzten Schalen sind von diesen durch einen HOMO-LUMO-Abstand von  $2.1 \text{ eV}$  energetisch getrennt. In Abbildung 2 links sind die höchsten besetzten Schalen 2S und 1F2P für das dreifach überdachte trigonal-prismatische Isomer ( $D_{3h}$ -Symmetrie) zu sehen. Dies ist zwar um  $2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  energiereicher als das C<sub>4v</sub>-symmetrische globale Minimum von Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup>, aber das der Struktur einer Clusterhälfte in **1** ähnlicher. (Die Orbitale des C<sub>4v</sub>-symmetrischen Isomers sind in Abbildung S22 gezeigt.)

Die elektronische Situation im Superatom Tt<sub>9</sub><sup>4-</sup> ähnelt der eines Edelgasatoms. Tt<sub>9</sub><sup>3-</sup> entspricht einem Halogenatom und neigt demnach zu Dimerisierung. Auch in Tt<sub>9</sub><sup>2-</sup> (isoelektronisch mit dem hypothetischen „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}$ “) kann – wie bei



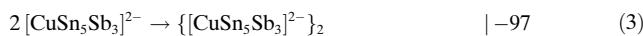
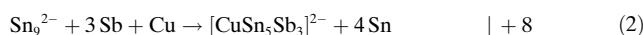
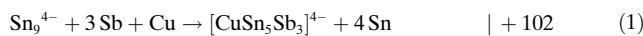
**Abbildung 2.** Höchste besetzte Cluster-MOs bzw. Superatom-Schalen von Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> (im Text mit Θ<sup>4-</sup> bezeichnet, links) und entsprechende MOs von hypothetischem „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{4-}$ “ (im Text mit Ω<sup>4-</sup> bezeichnet, rechts). Konturen wurden bei einem Amplitudenwert von 0.03 a.u. gezeichnet. Relative Energien sind als Differenz zwischen Orbital- und LUMO-Energie gegeben ( $-0.90 \text{ eV}$  für Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> und  $-1.35 \text{ eV}$  für „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{4-}$ “). Für Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> sind alle MOs der 1F2P-Schale ('1F<sub>1</sub>' ... '1F<sub>7</sub>', '2P<sub>1</sub>' ... '2P<sub>3</sub>') und der 2S-Schale gezeigt. Für „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{4-}$ “ sind diejenigen MOs gezeichnet, die denen in Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> am meisten ähneln (siehe die entsprechenden Bezeichnungen). Diese MOs werden im Energieniveauschema durch lange Striche repräsentiert. Beide Cluster wurden in derselben, dreifach überdachten trigonal-prismatischen Struktur berechnet.

den atomaren Analoga, den Chalkogenen – das Elektronendefizit von zwei Elektronen durch Zusammenschluss mit Bindungspartnern behoben werden. Im Unterschied zu Di-sauerstoff kennt man aber bisher keinen Fall eines Dimers mit einer Doppelbindung zwischen den Käfigen. Man findet stattdessen polymere Ketten (für E = Ge) analog zu langkettigen Schwefelmodifikationen, Selen oder Tellur, oder Oligomere wie  $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$  oder  $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$  mit zwei (nichtklassischen) Bindungen zwischen benachbarten Clustereinheiten,<sup>[34]</sup> was an die Situation in Ozon erinnert.

Die hypothetische, zweifach reduzierte Clusterhälfte „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{4-}$ “ (hier als heteroatomares Superatom Ω<sup>4-</sup> bezeichnet) unterscheidet sich von Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> (hier als homoatomares Superatom Θ<sup>4-</sup> bezeichnet) zunächst hauptsächlich in der Verteilung der Kernladungen, abgesehen von der Tatsache, dass Cu eine Periode oberhalb von Sn und Sb steht. Experimentell wurde bisher jedoch nur das oxidierte Dimer ( $\Omega^{2-}$ )<sub>2</sub> gefunden, das aus zwei „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}$ “-Einheiten besteht, während das vierfach negativ geladene Monomer Ω<sup>4-</sup> unbekannt ist.

Aufgrund der unterschiedlichen Gesamtladungen lassen sich die Stabilitäten der Dimere ( $\Theta^{2-}$ )<sub>2</sub> und ( $\Omega^{2-}$ )<sub>2</sub> weder für den homoatomaren ( $\Theta$ ) noch für den heteroatomaren ( $\Omega$ ) Fall in einfacher Weise mit denen der Monomere Θ<sup>4-</sup> bzw. Ω<sup>4-</sup> vergleichen. Stattdessen betrachten wir die folgenden

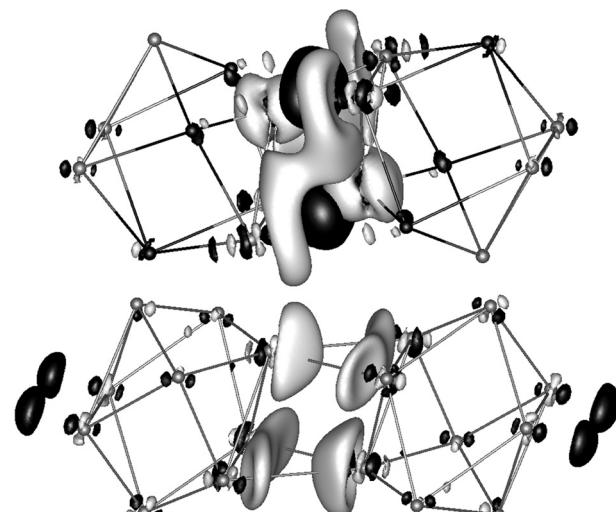
Reaktionen, in denen reale Spezies hypothetischen gegenübergestellt werden, um einen Einblick in die energetischen Ursachen für die genannten Beobachtungen (oder das Fehlen derselben) zu erhalten: [Gleichungen (1)–(5); Reaktionsenergien in  $\text{kJ mol}^{-1}$  für optimierte Strukturen mit zweikomponentiger<sup>[15k,m]</sup> Dichtefunktionaltheorie<sup>[15h]</sup> unter Verwendung polarisierter „triple-zeta-valence“-Basissätze<sup>[15l]</sup> und effektiver Kernpotentiale (für Sn und Sb),<sup>[15g]</sup> Ladungskompensation mit dem „conductor-like screening model“<sup>[15f]</sup>].



Anhand der Reaktionsenergien für  $\Theta^4-/Q^{4-}$  lässt sich ablesen, dass die homoatomaren Spezies gegenüber der heteroatomaren klar bevorzugt ist [ $102 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Gl. (1)], wohingegen für  $\Theta^2-/Q^{2-}$  beide nahezu isoenergetisch sind [ $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Gl. (2)]. In beiden Fällen neigen die beiden letzteren Spezies zur Dimerisierung, aber der Energiegewinn ist für das heteroatomare System  $\Omega^{2-}$  viel größer [ $-97 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Gl. (3)] als für das homoatomare System  $\Theta^{2-}$  [ $-14 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Gl. (4)]. Daher ist das heteroatomare Dimer ( $\Omega^{2-})_2$  energetisch viel günstiger [ $-68 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Gl. (5)] als das homoatomare Dimer ( $\Theta^{2-})_2$ .

Die geringe Stabilität des heteroatomaren Monomers  $\Omega^{4-}$  ist in Einklang mit der elektronischen Struktur von „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{4-}$ “ (berechnet mit den Strukturparametern von  $\text{Sn}_9^{4-}$ ), die in Abbildung 2, rechts, gezeigt ist. Das HOMO wird infolge des signifikanten Beitrags des Cu(4s)-Orbitals destabilisiert, da dieses energetisch viel höher liegt als die Sn(5s)-Orbitale. Die Besetzung dieses MO ist daher ungünstig; wenn es – wie in  $\Omega^{2-}$  – unbesetzt bleibt, sind homo- und heteroatomare Spezies einander energetisch ähnlich [siehe Gl. (2)] und neigen zur Dimerisierung/Oligomerisierung/Polymerisierung.

Der Energiegewinn bei der Dimerisierung ist für das inhomogene, heteroatomare System ( $\Omega^{2-})_2$  viel größer als für das homogene, homoatomare System ( $\Theta^{2-})_2$ , weil das LUMO von „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}$ “ von Cu(4s) dominiert wird, das dadurch als Akzeptororbital fungieren kann. Eine Lokalisierung der MOs führt folglich zu zwei Dreizentren-LMOs (LMOs = lokalisierte MOs, Abbildung S23) über Cu1-Sn1'-Sn2' und Cu1'-Sn1-Sn2, die man als Dreizentrenbindung interpretieren kann. Die Beiträge zu diesen LMOs stammen hauptsächlich von den Sn(5p)-Orbitalen und dem Cu(4s)-Orbital. Für Pipek-Mezey-LMOs<sup>[15e]</sup> erhält man gemäß einer Mulliken-Populationsanalyse<sup>[35]</sup> Beiträge von 0.65 Elektronen von jedem der Sn(5p)-Orbitale, 0.35 Elektronen von Cu(4s) und 0.15 Elektronen von Cu(4p); die Werte für Boys-LMOs<sup>[15b]</sup> sind mit 0.54, 0.35 bzw. 0.18 Elektronen ähnlich. Für ( $\Theta^{2-})_2$  wird dies nicht beobachtet, was sich auch anhand der Unterschiede zwischen den Elektronendichten der Dimere ( $\Theta^{2-})_2$



**Abbildung 3.** Differenz der Elektronendichten von Dimeren gegenüber Monomeren im realen System  $\{[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}\}_2 = (\Omega^{2-})_2$  (oben) und im hypothetischen  $(\text{Sn}_9^{2-})_2 = (\Theta^{2-})_2$  (unten), dargestellt in derselben Orientierung des Clusteranions wie in Abbildung 1. Konturen wurden bei einem Amplitudenwert von  $0.0016 \text{ a.u.}$  gezeichnet. In dunklen Bereichen ist die Elektronendichte für das Dimer höher als für die Monomere, in hellen Bereichen ist sie niedriger.

bzw.  $(\Omega^{2-})_2$  und denen der zugehörigen Monomere  $\Theta^{2-}$  bzw.  $\Omega^{2-}$  ablesen lässt (Abbildung 3).

Der obere Teil von Abbildung 3 zeigt deutlich, dass nach der Dimerisierung im heteroatomaren System die Elektronendichte in den Bereich zwischen Cu1, Sn1' und Sn2' verschoben wird (Gleches gilt für die symmetriäquivalenten Atome Cu1', Sn1 und Sn2); dies zeigt eine kovalente Bindung an und spiegelt sich in einer Mulliken-Überlappungspopulation<sup>[35]</sup> von  $4 \times 0.31 = 1.24$  Elektronen wider, wogegen die Überlappungspopulation zwischen den beiden Cu-Atomen nahezu null beträgt.

Für das homoatomare System (Abbildung 3, unten) erhält man ein anderes Bild: Hier verschiebt sich die Elektronendichte hauptsächlich aus der Mitte des Moleküls in die Randbereiche, was an den Ladungstransfer bei der Annäherung zweier negativ geladener polarisierbarer Kugeln erinnert. Auch hier findet man jedoch eine kleine positive Mulliken-Überlappung von 0.10 Elektronen, im Einklang mit der leicht exothermen Dimerisierung.

Die Bedeutung der heteroatomaren Natur von **1** (gegenüber etwa einem nur auf strukturellen Unterschieden basierenden Effekt) wird noch besser sichtbar, wenn man die heteroatomare Dimerisierung mit den Strukturparametern der homoatomaren „Reaktanten“ berechnet. Die entsprechende Reaktionsenergie ist mit  $-132 \text{ kJ mol}^{-1}$  dem Wert des relaxierten heteroatomaren Systems [ $-97 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Gl. (3)] tatsächlich wesentlich näher als dem des homoatomaren, aber isostrukturellen Systems [ $-14 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Gl. (4)].

Schließlich kann man auch noch „ $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{3-}$ “ ( $\Omega^{3-}$ ) betrachten, also das heteroatomare Analogon der  $\Theta^{3-}$ -Einheit in „ $(\text{Sn}_9^{3-})_2$ “ (im Gegensatz zu seinem leichteren Homolog ( $\text{Ge}_9^{3-})_2$  bisher allerdings nur nach Stabilisierung durch  $\text{Ag}^+$  in  $[\text{Ag}(\text{Sn}_9\text{-Sn}_9)]^{5-}$  bekannt). Die Dimerisierungsent-

zweier  $\Omega^{3-}$ -Einheiten [berechnet als Reaktionsenergie analog zu Gl. (3)] beträgt  $-106 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; für zwei  $\Theta^{3-}$ -Einheiten ergeben sich  $-38 \text{ kJ mol}^{-1}$  [berechnet als Reaktionsenergie analog zu Gl. (4)]. Hier deutet der größere Energiebetrag des heteroatomaren Falls ( $\Omega^{3-}$ )<sub>2</sub> jedoch nicht auf seine Stabilität hin, sondern auf die ausgeprägte Instabilität des  $\Omega^{3-}$ -Monomers, in dem das energetisch ungünstige, höchste MO (siehe Abbildung 2) mit einem Elektron besetzt ist. Entsprechend ist die Austauschreaktion zwischen homo- und heteroatomaren Dimeren [analog zu der Reaktion in Gl. (5)] endotherm (+ 51 kJ mol<sup>-1</sup>).

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die 1F2P-Schale des ternären Superatoms  $\Omega^{4-1/2-}$  durch dessen Inhomogenität in einer für das Monomer ungünstigen Weise energetisch aufspaltet und deshalb stattdessen ein vierfach negativ geladenes Dimer ( $\Omega^{2-}$ )<sub>2</sub> gebildet wird.

Es sei erwähnt, dass gemischtmetallische endohedrale Cluster wie „[Cu@Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>]“ oder „[Cu@Sn<sub>6</sub>Sb<sub>3</sub>]“, die isoelektronisch zu der bekannten Verbindung [Cu@Sn<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> wären, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vermutlich nicht kristallisieren; obgleich die beiden (leeren) binären 9-Atom-Käfige aus Einkristallstrukturanalysen und massenspektrometrischen Untersuchungen bekannt sind, ist es unwahrscheinlich, dass die genannten ternären Cluster mit [K(crypt-222)]<sup>+</sup> stabile Kristalle bilden, da sie nur einfach oder gar nicht geladen sind.

Zusammenfassend haben wir den ersten ligandenfreien ternären Zintl-Cluster der Elementkombination Cu/Sn/Sb in Form des Salzes [K(crypt-222)]<sub>4</sub>[CuSn<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>]<sub>2</sub>*n*solv (**1**·*n*solv; *n*solv = 3en, 2tol) hergestellt und isoliert. Die Elementzusammensetzung wurde über EDX-Analysen bestätigt, und die eindeutige Zuordnung von Sn- und Sb-Atomen auf den Atompositionen erfolgte mittels DFT-Rechnungen, nach denen das günstigste Isomer um 25 kJ mol<sup>-1</sup> energieärmer ist als das zweitgünstigste. Das Anion [[CuSn<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>]<sub>2</sub> lässt sich als Dimer inhomogener Superatome ansehen; in weiteren Rechnungen wurden diese Superatome mit den bekannten homoatomaren Analoga verglichen. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die hypothetischen Monomere „[CuSn<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>“ und „[CuSn<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>“ energetisch gegenüber den isoelektronischen, homoatomaren Analoga Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> und Sn<sub>9</sub><sup>2-</sup> benachteiligt sind. Die Bildung des heteroatomaren Dimers [[CuSn<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>]<sub>2</sub> über zwei Cu-Sn-Sn-Dreizentrenbindungen ist jedoch gegenüber dem hypothetischen homoatomaren Fall „(Sn<sub>9</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub>“ bevorzugt, was sich mit den experimentellen Beobachtungen deckt.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Alexander von Humboldt-Stiftung finanziell unterstützt.

**Stichwörter:** Antimon · Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Kupfer · Zinn

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11775–11780  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11950–11955

- [1] a) Z. X. Luo, A. W. Castleman, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2931–2940; b) P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1432–1442.
- [2] B. Weinert, S. Dehnen, *Struct. Bond.* **2016**, DOI: 10.1007/430\_2015\_5002.
- [3] a) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754; b) R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10807–10828.
- [4] a) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6435–6438; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6557–6560; b) F. Lips, R. Clerac, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 960–964; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 991–995; c) F. Lips, R. Clerac, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168–14171; d) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 955–959; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 986–990; e) R. Ababei, J. Heine, M. Holynska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295–11297; f) F. Lips, M. Holynska, R. Clerac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pottgen, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181–1191; g) R. Ababei, W. Massa, K. Harms, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13544–13548; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13786–13790; h) R. Ababei, W. Massa, B. Weinert, P. Pollak, X. Xie, R. Clerac, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 386–394; i) N. Lichtenberger, R. J. Wilson, A. R. Eulenstein, W. Massa, R. Clerac, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9033–9036.
- [5] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pottgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968–12973.
- [6] Durch Extraktion einer Festphase der nominalen Zusammensetzung „K<sub>2</sub>SnSb“ mit en/crypt-222 und Kristallisation bei tiefen Temperaturen lässt sich Verbindung **A** in ca. 50% Ausbeute herstellen.
- [7] S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4483.
- [8] C. Knapp, B. B. Zhou, M. S. Denning, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 426–436.
- [9] a) M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6611–6615; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6761–6765; b) M. Waibel, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13391–13394; c) S. Stegmaier, M. Waibel, A. Henze, L. A. Jantke, A. J. Karttunen, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14450–14460; d) M. Waibel, O. Pecher, B. Mausolf, F. Haarmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5541–5546.
- [10] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1207–1213.
- [11] F. Spitzer, M. Sierka, M. Latronico, P. Mastorilli, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4392–4396; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4467–4472.
- [12] Mit [Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>(ZnPh)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> wurde ein ternärer – nicht endohedraler, mit Ph-Liganden versehener – Cluster einer verwandten Elementkombination aus der Reaktion einer en-Lösung von K<sub>8</sub>SnSb<sub>4</sub> mit ZnPh<sub>2</sub> in geringen Ausbeuten erhalten, siehe Lit. [5].
- [13] a) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [14] Kombinierte Abstandsbereiche für **1**·3en und **1**·2tol [ $\text{\AA}$ ]: Cu–Cu 2.534(3)–2.580(3), Sn–Cu 2.734(2)–2.979(2), Sb–Cu 2.619(2)–2.644(2), Sn–Sn 2.996(2)–3.122(2), Sb–Sn 2.866(1)–3.001(2).
- [15] a) TURBOMOLE, Version 7.0. TURBOMOLE GmbH 2015. TURBOMOLE ist eine Entwicklung der Karlsruher und des Forschungszentrums Karlsruhe 1989–2007, TURBOMOLE GmbH seit 2007; b) S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 296–299; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; e) J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4916–4926; f) A. Klamt, G.

- Schuurmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805; g) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569; h) J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; i) F. Weigend, C. Schrodert, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10380–10384; j) F. Weigend, C. Schrodert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3559–3564; k) M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wullen, W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1748–1756; l) F. Weigend, A. Baldes, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174102; m) A. Baldes, F. Weigend, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2617–2624.
- [16] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199.
- [17] CSD version 5.36.
- [18] G. Kociok-Kohn, M. F. Mahon, K. C. Molloy, A. L. Sudlow, *Main Group Met. Chem.* **2014**, *37*, 11–24.
- [19] A. L. Rheingold, M. E. Fountain, *J. Crystallogr. Spectrosc.* **1984**, *14*, 549–557.
- [20] I. S. Ke, F. P. Gabbai, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1281–1287.
- [21] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313–3317.
- [22] a) S. Roller, M. Drager, H. J. Breunig, M. Ates, S. Gulec, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 319–326; b) G. Becker, M. Meiser, O. Mundt, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 62–82.
- [23] A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3213–3215; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3352–3355.
- [24] D. F. Hansen, B. Zhou, J. M. Goicoechea, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *721*–722, 53–61.
- [25] C. M. Knapp, J. S. Large, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 735–745.
- [26] C. M. Knapp, J. S. Large, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4111–4113.
- [27] J. Q. Wang, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6592–6595; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6742–6745.
- [28] a) A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, F. Kraus, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1638–1640; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1663–1666; b) B. B. Zhou, M. S. Denning, T. A. D. Chapman, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2009**, 7221–7223.
- [29] a) M. J. Moses, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5944–5945; b) N. K. Chaki, S. Mandal, A. C. Reber, M. C. Qian, H. M. Saavedra, P. S. Weiss, S. N. Khanna, A. Sen, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5813–5818.
- [30] C. M. Knapp, C. S. Jackson, J. S. Large, A. L. Thompson, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4021–4028.
- [31] 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*, 10954–10957.
- [32] a) K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792; b) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; c) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319; d) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 29–87.
- [33] a) A. Hirsch, Z. F. Chen, H. J. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2834–2838; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2916–2920; b) M. Reiher, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5442–5452.
- [34] a) L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245–9246; b) C. Downie, Z. J. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 337–340; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 346–348; c) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990–10991; d) R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2266–2273; e) R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2003**, *218*, 461–463; f) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789–5791; g) C. Downie, J. G. Mao, H. Parmar, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1992–1997; h) L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1977–1981; i) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1878–1882; j) L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1149–1153; k) A. Nienhaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1752–1758.
- [35] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.

Eingegangen am 8. April 2016

Online veröffentlicht am 25. August 2016