

UNTERSUCHUNGEN DES REAKTIONSVERHALTENS UND DER
KRISTALLISATION VON GRUPPE 14 POLYANIONEN SOWIE
VON 1:1 ALKALIMETALL-THALLID PHASEN



Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Susanne Michaela Tiefenthaler

Regensburg 2021

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2018 bis Juni 2021 am Institut für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Korber.

Promotionsgesuch August 2021

Promotion Oktober 2021

Prüfungsausschuss

Vorsitz: Apl. Prof. Dr. R. Müller

Erster Gutachter: Prof. Dr. N. Korber

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. A. Pfitzner

Dritte Prüferin: Prof. Dr. R. Gschwind

Herzlichen Dank an

- Prof. Dr. Nikolaus Korber für die Möglichkeit diese Arbeit zu den sehr interessanten Themen zu verfassen, sowie die Freiheiten und das Vertrauen bei der Bearbeitung der Aufgabenstellen und die hilfreichen Diskussionen dazu.
- Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Erstellung des Zweitgutachtens.
- Prof. Dr. Ruth Gschwind für das Ermöglichen der interessanten und aufschlussreichen Kooperation.
- Alle meine Kollegen im Arbeitskreis, Sepp, Franz, Thiemo, Paul und besonders Vanessa, Marina und Corinna für eure Freundschaft und die lustigen Zeiten.
- Steffi Gärtner für all die Hilfe und Unterstützung.
- alle Mitarbeiter der Röntgenstrukturanalyse, Michael Bodensteiner, Birgit Hischa und Sabine Stempfhuber.
- Dr. Marc Schlosser für die Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung der Pulverdiffraktogramme.
- Dr. Verena Streitferdt und Franz Westermaier für die Aufnahme und Auswertung der NMR Spektren und die vielen hilfreichen Unterhaltungen dazu.
- Dr. Florian Kleemiß, für die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen und die Hilfe bei der Auswertung.
- Dr. Ilya Shenderovich für die Festkörper-NMR Messungen.
- Dr. Florian Pielhofer für die Bandstrukturberechnungen.
- Allen Mitarbeitern der Glasbläserei, der Feinmechanik und der Elektronik.
- Meinen Eltern Sabine und Georg, sowie meinem Bruder Andi, dass Ich mich immer auch euch verlassen kann und Ihr mich immer unterstützt.
- Meinen Freund Tobi, dass Du immer für mich da bist.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Einleitung	3
II	Allgemeiner Teil	7
2	Labortechniken	9
2.1	Arbeiten unter Schutzgas	9
2.2	Kondensation von Ammoniak	11
2.2.1	Präparation von Hochdruckansätzen	12
2.3	Tantalschweißen	13
3	Analytische Methoden	15
3.1	Einkristallröntgenstrukturanalyse	15
3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	16
3.3	Kernspinresonanzspektroskopie	17
3.3.1	Festkörper-NMR	17
3.4	Raman-Spektroskopie	18
3.5	Dynamische Differenzkalorimetrie	18
3.6	Rasterelektronenmikroskopie	19
III	Eduksynthese	21
4	Festkörperphasen	25
4.1	$K_6Rb_6Si_{17}$	26
4.2	$K_2Cs_2Si_4$	27
4.3	$Rb_2Cs_2Si_4$	28
4.4	$K_6Rb_6Ge_{17}$	29
4.5	Rb_4Sn_4	30
4.6	Cs_4Sn_4	31
4.7	Rb_4Pb_4	32

5 Organometallische Verbindungen	35
5.1 H ₂ AuCl ₄ ·3H ₂ O	35
5.2 AuPPh ₃ Cl	35
5.3 Pt(CO) ₂ (PPh ₃) ₂	36
IV Untersuchungen des Solvatations- und Kristallisationsverhaltens von Tetreliden	39
6 Ligandenfreie Tetrelidkäfige	43
6.1 [K([2.2.2]-crypt)]K _{1.07} Rb _{1.93} [Ge ₉]·5NH ₃	48
6.1.1 Darstellung und Charakterisierung	48
6.1.2 Strukturbeschreibung	48
6.2 [K([2.2.2]-crypt)] ₃ PPh ₃ [HGe ₉]·5NH ₃	51
6.2.1 Darstellung und Charakterisierung	51
6.2.2 Strukturdiskussion	51
6.3 [K _{0.27} /Rb _{0.73} ([18]Krone-6)] ₂ K _{2.4} Rb _{1.6} [Ge ₁₈]·10NH ₃	56
6.3.1 Darstellung und Charakterisierung	56
6.3.2 Strukturbeschreibung	56
6.4 [Rb([18]Krone-6)] ₄ [Sn ₉]·7NH ₃ und [Rb([18]Krone-6)] ₂ Rb _{2∞} ¹ [Sn ₉] ₂	63
6.4.1 Darstellung und Charakterisierung	63
6.4.2 Strukturbeschreibung	63
6.5 [Rb([2.2.2]-crypt)] ₂ PPh ₃ Pb ₅ ·NH ₃	70
6.5.1 Darstellung und Charakterisierung	70
6.5.2 Strukturdiskussion	70
7 Übergangsmetallkoordinierte Cluster der Silicium- und Germaniumpolyanionen	75
7.1 [K([2.2.2]-crypt)] ₂ K _{0.48} Rb _{3.52} [NHC ^{Dipp} Cu(η ⁴ -Si ₉)] ₂ ·15.2NH ₃	80
7.1.1 Darstellung und Charakterisierung	80
7.1.2 Strukturdiskussion	80
7.1.3 Untersuchungen mittels NMR	84
7.2 [K([18]Krone-6)] ₃ [K _{0.12} /Rb _{0.88} ([18]Krone-6)]K _{0.15} Rb _{1.85} [NHC ^{Dipp} Cu(η ⁴ -Ge ₉)] ₂ ·13.6NH ₃	88
7.2.1 Darstellung und Charakterisierung	88
7.2.2 Strukturbeschreibung	88
7.3 [K([18]Krone-6)] [Rb/K([18]Krone-6)] ₂ K _{1.03} Rb _{2.97} [(η ⁴ -Ge ₉)Au(η ¹ -Ge ₉)]·23NH ₃	92
7.3.1 Darstellung und Charakterisierung	92
7.3.2 Strukturbeschreibung	92

8 Nebenprodukte	99
8.1 $[K_{1.12}/Rb_{0.88}([18]Krone-6)][Pt(CO)_3] \cdot 10NH_3$	99
8.1.1 Darstellung und Charakterisierung	99
8.1.2 Strukturdiskussion	100
8.1.3 Quantenmechanische Rechnungen	103
8.2 $[K_{0.78}/Rb_{0.22}([2.2.2]-crypt)[PtCO(PPh_3)_2H] \cdot 4NH_3$	105
8.2.1 Darstellung und Charakterisierung	105
8.2.2 Strukturdiskussion	105
8.3 $[K([2.2.2]-crypt)]K[Pt_3(\mu^2-CO)_3(PPh_3)_3] \cdot 3NH_3$	108
8.3.1 Darstellung und Charakterisierung	108
8.3.2 Strukturdiskussion	108
8.4 $[K_{0.9}/Rb_{0.1}([2.2.2]-crypt)][Mes_2Cu]$	112
8.4.1 Darstellung und Charakterisierung	112
8.4.2 Strukturdiskussion	112
8.5 $[(NHC^{tBu})_2Au]Cl \cdot 7NH_3$	115
8.5.1 Darstellung und Charakterisierung	115
8.5.2 Strukturdiskussion	115
8.5.3 Untersuchungen mittels NMR	118
8.6 $[(NHC^{tBu}Au)_6Au]Cl$	122
8.6.1 Darstellung und Charakterisierung	122
8.6.2 Strukturdiskussion	122
V Untersuchungen von Alkalimetall-Thallid-Phasen im Verhältnis 1:1	127
9 Natriumthallid	135
9.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	135
9.2 Untersuchungen mittels Festkörper-NMR	137
9.3 Bandstrukturechnungen	139
9.4 DSC Messungen	140
9.5 Untersuchungen mittels REM	141
10 Rubidiumthallid	143
10.1 Präparation des Festkörpers	143
10.2 Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	143
VI Herstellung und Charakterisierung von Me_4NO_2	149
11 Darstellung von Me_4NO_2	157

12 Charakterisierung von Me_4NO_2	159
12.1 Ramanspektroskopische Untersuchung von Me_4NO_2	159
12.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Me}_4\text{NO}_2 \cdot 3\text{NH}_3$	160
VII Zusammenfassung und Ausblick	165
13 Zusammenfassung	167
14 Ausblick	171
Literaturverzeichnis	173
Abbildungsverzeichnis	189
Tabellenverzeichnis	193
Schemataverzeichnis	195

Abkürzungen und Definitionen

[18]Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
B[18]Krone-6	2,3-benzo-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
[2.2.2]-crypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
<i>i</i> Bu	<i>iso</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
DCM	Dichlormethan
Dipp	Diisopropyl
DMF	Dimethylformamid
En	Ethylendiamin
Me	Methyl
Mes	Mesityl
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
Ph	Phenyl
Pyr	Pyridin
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan
Tol	Toluol

Compl.	Completeness dt. Vollständigkeit
$F(000)$	Gesamtelektronenzahl der Elementarzelle
GooF	Goodness-of-Fit, $\sqrt{\frac{\sum \omega(F_0^2 - F_c^2)^2}{N_R - N_P}}$
R_1	$\frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 }$
R_{int}	interner R -Wert
$\Delta\rho_{max/min}$	minimale/maximale Restelektronendichte
μ	Absorptionskoeffizient
ω	Gewichtungsfaktor
ωR_2	$\sqrt{\frac{\sum \omega(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega F_0^2}}$
ρ	Kristalldichte
σ	Standardabweichung

DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
------	--------------------------------

EXSY	Exchange Spectroscopy
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

Teil I

Einleitung

1 Einleitung

Als *Joannis* 1891 bei der Umsetzung von Blei in einer ammoniakalischen Natriumlösung einen Farbumschlag von Blau nach Grün beobachtete, stieß er damit die Tür zu einem neuen Kapitel der intermetallischen Chemie auf.¹ Während auch *Kraus* und *Smyth* dieselbe Reaktion dokumentierten, dauerte es bis 1931, bis *Zintl* die Chemie hinter der Farbänderung entschlüsseln konnte.²⁻⁴ Durch potentiometrische Titration bestimmte er das stöchiometrische Verhältnis der Metalle in Lösung und kam so zu dem Schluss eine Verbindung der Zusammensetzung Na_4Pb_9 dargestellt zu haben.⁵ Dabei ging er von einem vollständigen Elektronenübertrag des elektropositiveren Metalls auf das elektronegativere aus. Somit wird eine salzartige Struktur der Verbindung anstatt einer legierungsartigen angenommen.⁶ Dieser Elektronenübertrag ist das Grundprinzip der posthum nach ihm benannten *Zintl*-Chemie.⁷⁻⁹ Hierbei bilden Metalle und Halbmetalle der 13. bis 16. Gruppe in Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen Polyanionen. Diese können sowohl als ein-, zwei- oder dreidimensional ausgedehnte Netzwerke als auch in Form diskreter Cluster vorliegen. Während man im Falle der isolierten Käfig-förmigen Polyanionen von *Zintl*-Ionen spricht, werden die salzartigen Verbindungen mit elektropositiven Metallen als *Zintl*-Phasen bezeichnet.⁹ *Klemm* erweiterte den von *Zintl* aufgestellten Formalismus mit der Einführung des Pseudoelementprinzips, nach welchem sich die *Zintl*-Ionen wie Elemente der selben Valenzelektronenkonfiguration verhalten.^{6,7,10} Ammoniak ist für die Synthese und Umsetzung der *Zintl*-Ionen aufgrund seiner stabilisierenden Eigenschaften gegenüber negativ geladenen Teilchen, bis hin zur Solvatation von Elektronen, besonders als Lösungsmittel geeignet.¹¹ Außerdem kann Ammoniak durch die Reaktion mit Alkalimetallen getrocknet werden, wonach es als wasserfreies, polares Lösungsmittel dient. Generell sind zwei Arten der Darstellung für *Zintl*-Ionen bekannt. Neben der von *Joannis* entdeckten direkten Reduktion des reinen Metalls in Alkalimetall-Ammoniak Lösungen besteht auch die Möglichkeit des Zugangs *via* Festkörpersynthese.^{8,12-14} Dabei werden die Metalle in der gewünschten Stöchiometrie bei hohen Temperaturen miteinander umgesetzt, wobei sich *Zintl*-Phasen der Zusammensetzung A_xE_y bilden (A = Alkali-/Erdalkalimetall, E = Element der Gruppen 13 – 16). Diese beinhalten die vorgeformten *Zintl*-Ionen, welche durch Solvatation der Phasen in flüssigem, wasserfreiem Ammoniak in Lösung überführt werden können.⁹ Eine Vielzahl an *Zintl*-Ionen lassen sich über die Hochtemperaturroute im Festkörper vorformen. Eine Ausnahme hierzu stellen beispielsweise die Phasen der Zusammensetzung $A_4\text{Si}_9$ dar. Über die Tieftemperatursynthese hingegen sind nur wenige der *Zintl*-Ionen zugänglich.⁶

So zeigen in der Gruppe der Tetrele allein Zinn und Blei eine Reaktion mit Alkalimetallen in Ammoniak, die leichteren Homologen Silizium und Germanium jedoch nicht.⁶ Bei den Elementen der Gruppe 14 sind besonders fünf Clustertypen von Bedeutung, welche in Abbildung 1.1 dargestellt sind. Um die *Zintl*-Phasen der Tetrele in Lösung zu bringen und die enthaltenen *Zintl*-Ionen zu solvatisieren hilft der Zusatz eines Chelatbildners wie [18]Krone-6 oder [2.2.2]-crypt.¹⁵

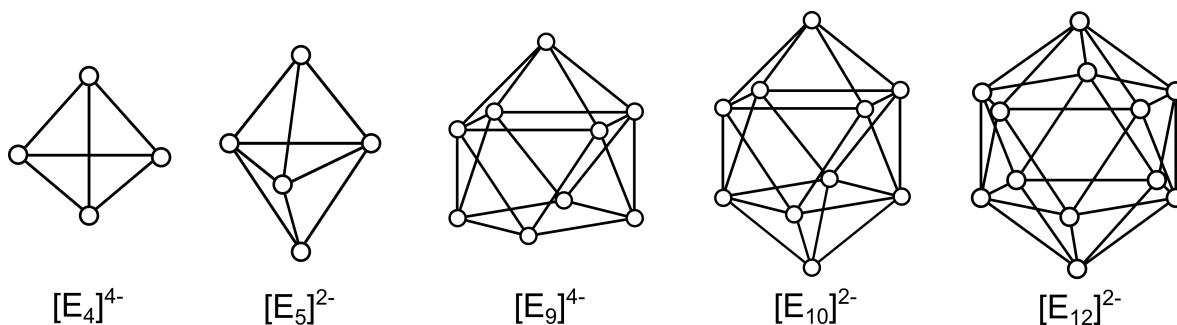


Abb. 1.1 – Schematische Darstellung der typischen Cluster für *Zintl*-Ionen der Gruppe 14. Von links nach rechts: $[E_4]^{4-}$, $[E_5]^{2-}$, $[E_9]^{4-}$, $[E_{10}]^{2-}$ und $[E_{12}]^{2-}$.

Während die Tetra- und Nonatetreloid-Cluster im Festkörper erzeugt und in flüssigem, wasserfreiem Ammoniak aus diesem gelöst werden können, sind die Cluster der Zusammensetzungen $[E_5]^{2-}$, $[E_{10}]^{2-}$ und $[E_{12}]^{2-}$ bislang nur aus Lösung zugänglich.^{12,16–18} Obwohl die Existenz der Ionen seit 1931 bekannt ist, dauerte es bis 1970, bis *Kummer* und *Diehl* erstmals eine solvatisierte *Zintl*-Phase kristallographisch charakterisieren konnten.¹⁹ Trotz dieser Ergebnisse wurde die Struktur eines solvatisierten Polyanions erst 1975 abschließend geklärt, als die Gruppe um *Corbett* die Kristallstrukturen der Verbindungen $[\text{Na}([2.2.2]\text{-crypt})]_4\text{Sn}_9$ und $[\text{Na}([2.2.2]\text{-crypt})]_2\text{Pb}_5$ bestimmten.¹⁷ Seither wurden zahlreiche Verbindungen, welche *Zintl*-Ionen beinhalten, synthetisiert.¹³ Sowohl ligandenfreie als auch funktionalisierte Käfige sind bekannt. Letztere sind durch Liganden, zumeist Silylfragmente oder Übergangsmetallkomplex-Fragmente, erweitert.¹³ Bei den ersten erfolgreichen Umsetzungen von *Zintl*-Clustern der Tetrele mit Übergangsmetallen wurden zumeist Carbonyl- oder Arylkomplexe der jeweiligen Metalle verwandt.^{20,21} Jüngst verlagerte sich der Fokus der Umsetzungen auf *N*-Heterocyclische Komplexe, sogenannte NHCs (siehe Abb. 1.2), insbesondere in Komplexen der Münzmetalle.^{22–24} Diese Liganden besitzen starke π -Donor Eigenschaften, was sie zu stabileren Liganden als beispielsweise Phosphanen macht.^{25,26} In den Kapiteln 6 und 7 wird auf die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der ligandenfreien und Übergangsmetall-koodinierten Tetreldcluster eingegangen. In den Einleitungstexten zu den jeweiligen Kapiteln wird der aktuelle Stand der Forschung geschildert.

Obwohl die Einkristallröntgenstrukturanalyse als wichtigste Methode zur Untersuchung der *Zintl*-Ionen etabliert ist, verhilft auch die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösungen

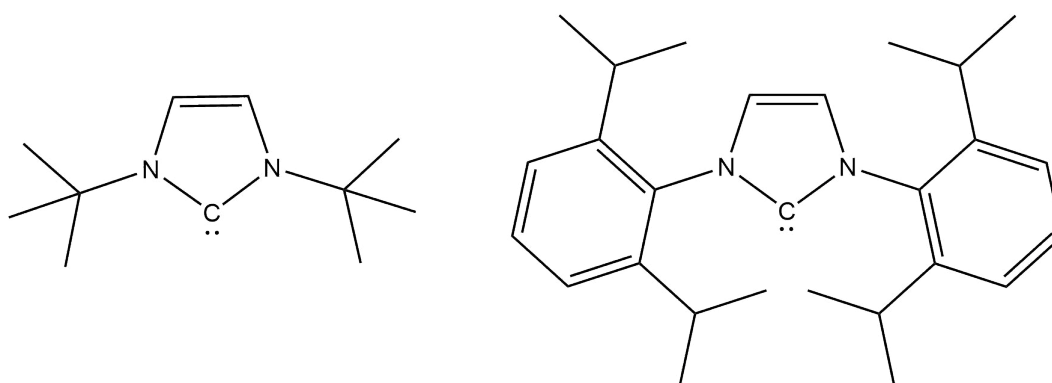


Abb. 1.2 – Strukturelle Darstellung der beiden in dieser Arbeit verwendeten NHC-Liganden. Links: NHC^{tBu}, rechts: NHC^{Dipp}

zu neuen Erkenntnissen.²⁷ In letzter Zeit gewann die Spektroskopie der Silicide mittels 1D-²⁹Si und 2D-¹H-²⁹Si-NMR an Bedeutung durch die Detektion ligandenfreier und protonierter Spezies in Lösung.^{28–30} Diese Methode wurde auch in der vorliegenden Arbeit verwendet und wird in den Kapiteln 7 und 8 behandelt. Wie auch bei den Elementen Silizium und Germanium sind die *Zintl*-Ionen des Thalliums nicht über direkte Reduktion aus den reinen Metallen synthetisierbar.⁹ Dies konnte auch *Zintl* selbst beobachten, weshalb er auf Thallium(I)-Salze zurückgriff um Untersuchungen an Thalliden durchführen zu können.⁴ Dabei präparierte er die Phase NaTl, welche heute als die erste vollständig charakterisierte *Zintl*-Phase gilt.³¹ Aus der Untersuchung des Reaktionsprodukts von Thallium(I)-iodid mit Natrium in Ammoniak mittels Röntgenpulverdiffraktometrie folgerte er einen kubischen Aufbau der Verbindung, in welcher die beiden Element-Untergitter jeweils in der Diamantstruktur kristallisieren. Die Elementarzelle der von *Zintl* bestimmten Phase ist in Abbildung 1.3 gezeigt. Während seither auch die Strukturen der 1:1 Alkalimetall-Thallide des Lithium, Kalium und Caesium bestimmt werden konnten, ist die Rubidium-analoga Phase bislang unbekannt.^{32–34} In Teil V werden neue Ergebnisse zu Alkalimetall-Thallid-Phasen der Stöchiometrie 1:1 präsentiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Lösungs-, Reaktions-, und das Kristallisationsverhalten der Gruppe 14 *Zintl*-Ionen untersucht. Der besondere Fokus lag hierbei auf der Umsetzung binärer und ternärer *Zintl*-Phasen mit NHC-*M*-Cl Komplexen (*M* = Cu, Ag, Au). Mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden die Reaktionsprodukte der Umsetzungen charakterisiert. Neben der Synthese funktionalisierter Gruppe 14 *Zintl*-Ionen, insbesondere des Siliziums, sollte auch deren Reaktionsverhalten in Lösung untersucht werden. Hierzu wurde die Reaktion zwischen dem Isotopen-angereicherten Festkörper mit der nominellen Zusammensetzung K₆Rb₆²⁹Si₁₇ und den NHC-Komplexen mittels 1D-¹H- und 1D-²⁹Si-NMR, sowie 2D-¹H-²⁹Si-NMR in Ammoniak überwacht.

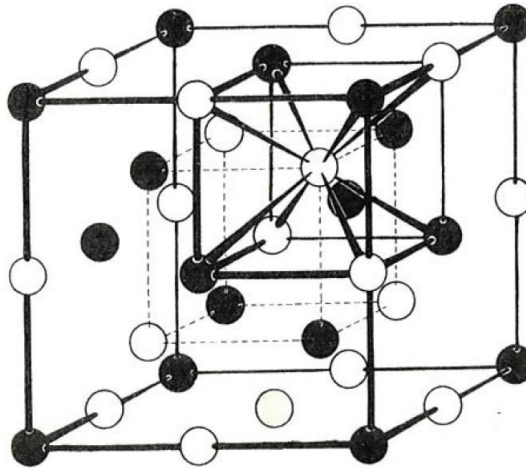


Abb. 1.3 – Darstellung der Elementarzelle von NaTl nach Zintl. Abbildung entnommen aus Quelle³¹

Ein weiteres Ziel war die Investigation der Alkalimetall-Thallid-Phasen der Stöchiometrie 1:1. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung der Phasenumwandlung des NaTl. Die Untersuchung wurde mittels verschiedener Analysemethoden, wie NMR, Pulverdiffraktometrie oder Dynamischer Differenzkalorimetrie durchgeführt. Zusätzlich sollte versucht werden, die bislang unbekannte Phase RbTl darzustellen. Da die analoge Natriumphase durch Abschrecken einer Schmelze der Elemente präpariert werden konnte, wurde die Reaktionsvorschrift für die Umsetzung mit Rubidium angepasst.³⁵

Teil II

Allgemeiner Teil

2 Labortechniken

2.1 Arbeiten unter Schutzgas

Um luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, wie Alkalimetalle und *Zintl*-Phasen, handhaben zu können, werden Schlenk- und Gloveboxtechniken verwendet. Bei Anwendung der Schlenktechnik wird durch dreimaliges Evakuieren des Reaktionsgefäßes mit anschließendem Fluten mit Argon der Reinheit 4.6 (99.9996 %) eine Schutzgasatmosphäre geschaffen, die es erlaubt, auch hochempfindliche Substanzen zu handhaben. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

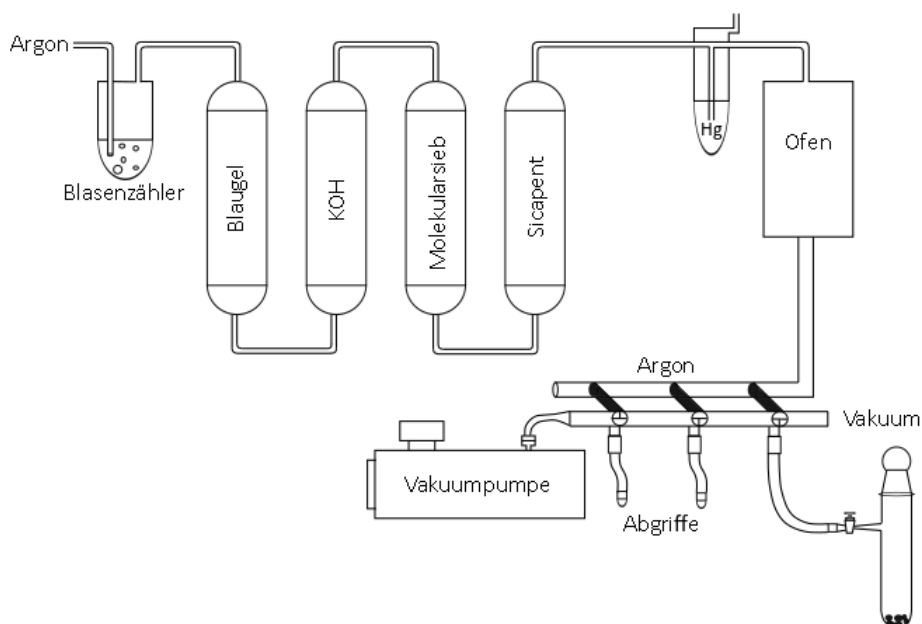


Abb. 2.1 – Schematische Darstellung der verwendeten Vakuum- und Schutzgasanlage.

Die verwendeten Vakuum- und Schutzgasanlagen bestehen aus einer Vakuum- und einer Argonstrecke, welche voneinander unabhängig benutzt werden können. Um zu gewährleisten, dass das Argon frei von Fremdgasen und Feuchtigkeit ist, wird das Gas vor der Zufuhr in die Anlage durch eine Trocken- und Reinigungsstrecke geleitet. Diese besteht aus vier Säulen, die mit

Blaugel, KOH, einem Molekularsieb und Sicapent bestückt sind. Im letzten Schritt führt die Gasleitung durch einen 1013 K heißen Ofen, in dem sich ein Titangranulatschwamm befindet, in welchem letzte Reste an Stickstoff und Sauerstoff beseitigt werden. Zur Drucküberwachung dienen ein Blasenähler sowie ein mit Quecksilber gefülltes Steigrohr. Das Vakuum wird in der Leitung durch eine zweistufige Drehschieberpumpe erzeugt, wobei ein Manometer der Verfolgung des Unterdrucks dient. Der Anschluss der Reaktionsgefäße an die Vakuum- und Schutzgasanlage wird über Schliffe ermöglicht, welche einen gasdichten Übergang ermöglichen. Aufgrund der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der verwendeten Phasen und Edukte werden alle benutzten Reaktionsgefäße vor der Verwendung dreimal am dynamischen Vakuum ausgeheizt, um Feuchtigkeitsreste von der Oberfläche der Glasgeräte zu entfernen.

Die Verwendung einer Glovebox erlaubt eine unkomplizierte Handhabung und Lagerung sensibler Phasen und Komplexe. Für die hier beschriebenen Arbeitsschritte wurde eine Handschuhbox des Formats *Labmaster 130 G* der Firma *MBraun, Garching* verwendet, welche mit Argon der Reinheit 4.8 betrieben wird. Alle Einwaagen in die Schlenkkolben sowie in NMR- und Hochdruckampullen wurden ausschließlich unter dieser Atmosphäre durchgeführt.

2.2 Kondensation von Ammoniak

Flüssiges, wasserfreies Ammoniak kann als polar-protisches Lösungsmittel verwendet werden, das erhebliche stabilisierende Eigenschaften gegenüber Anionen hat. Diese Stabilisierung ist stark genug, um einzelne Elektronen zu solvatisieren, was zu einer charakteristischen, dunkelblauen Färbung führt.³⁶ Da der Siedepunkt von Ammoniak bei 240 K liegt, muss das Gas zur Verflüssigung auf tiefere Temperaturen gekühlt werden.³⁷ Hierzu wird eine Ethanol/Trockeneis Kältemischung verwendet, die eine Temperatur von 195 K erreicht.³⁷ Der Aufbau der Anlage ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt

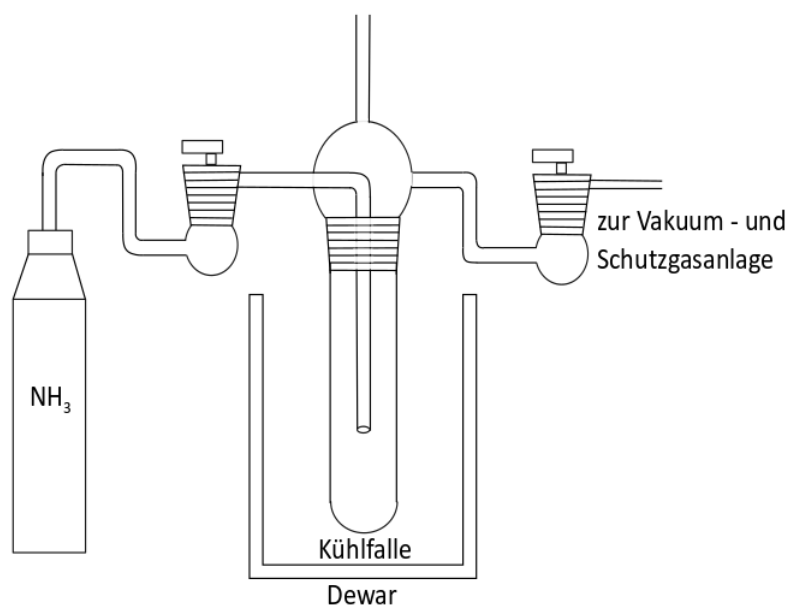


Abb. 2.2 – Schematische Darstellung der erweiterten Schutzgasanlage zur Kondensation von Ammoniak.

Über eine modifizierte Vakuum- und Schutzgasanlage, an die eine Ammoniakgasflasche angeschlossen ist, kann das Gas in ein zuvor evakuiertes und gekühltes Vorratsgefäß geleitet werden. In diesem Gefäß wird ein Alkalimetall, meist Natrium, vorgelegt, um mögliche Feuchtigkeitsreste zu entfernen. Über die Vakuum- und Schutzgasanlage kann das nun getrocknete Ammoniak in zuvor präparierte Schlenkgefäße überführt werden, in welchen die Edukte der Reaktion vorgelegt sind. Die Reaktionsgefäße werden während des Kondensationsvorgangs mit einer Ethanol/ CO_2 Mischung gekühlt, gleichzeitig wird das Dewargefäß von der Kühlfalle entfernt.

2.2.1 Präparation von Hochdruckansätzen

Zusätzlich zu den klassischen Kristallisationsansätzen werden auch Proben bei 253 K gelagert. Zur Präparation dieser Hochdruckansätze werden spezielle Glas-Ampullen benötigt, da sich aufgrund des Siedepunkts von Ammoniak bei 240 K während der Lagerung ein Druck von circa 2 bar aufbaut, welchem das Glas widerstehen muss.³⁷ Die Einwaage der Edukte erfolgt, wie auch bei den restlichen Reaktionsansätzen in der Glovebox unter Schutzgasatmosphäre. Nachdem die Duranglas-Ampulle an der Schutzgasanlage sekuriert wurde, wird das Glas vor der Kondensation von Ammoniak verjüngt, um das finale Abschmelzen zu erleichtern und eine gleichmäßigere Verteilung des Glases um die Schmelzstelle zu erhalten, was zu einer erhöhten Stabilität der Probe während der Lagerung führt. Nach dem Verjüngungsschritt wird Ammoniak auf die Reaktanden kondensiert, bevor das Glasrohr unter Ammoniakatmosphäre mithilfe eines Sauerstoff-Erdgasbrenners verschlossen wird. Anschließend werden die Ansätze in einer 253 K kalten Gefriertruhe aufrecht in Metallzylindern gelagert. Die Zylinder sollen dabei möglichen Glasbruch auffangen, wenn die Ampulle dem Druck nicht widersteht.

2.3 Tantalschweißen

Um Festkörperreaktionen bei den hier benötigten Temperaturen von bis zu 1223 K durchführen zu können, werden Tantalampullen verwendet, da diese auch bei hohen Reaktions-temperaturen inert gegenüber Alkalimetallen sind.³⁸ Um die Ampullen gasdicht verschließen zu können, wird eine spezielle Schweißanlage benötigt, da der Schmelzpunkt von Tantal bei 3273 K liegt.³⁹ Die verwendete Anlage ist an die von *Pöttgen, Gulden* und *Simon* entwickelte Apparatur angelehnt, sie ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.⁴⁰ Diese bedient sich der Methode des Wolfram-Inertgas-Schweißens (WIG-Schweißen).

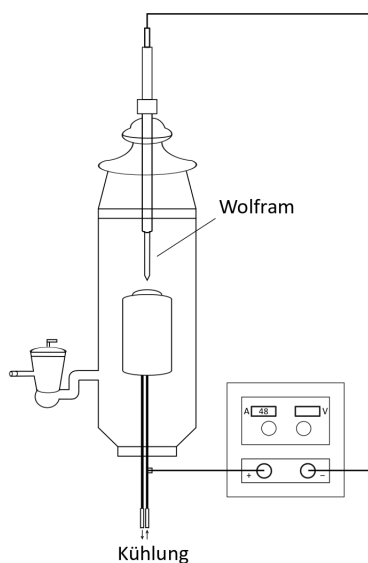


Abb. 2.3 – Schematische Darstellung der verwendeten Tantalampullenschweißanlage.

Um gewährleisten zu können, dass die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Edukte unter Luftausschluss in die Tantalampulle eingeschweißt werden können, wird die gesamte Apparatur vor der Verwendung dreimal evakuiert und anschließend mit Argon geflutet. Die Ampulle wird in einem Kupferzylinder fixiert und dient während des Schweißvorgangs als Anode, während eine Stabelektrode aus Wolfram als Kathode verwendet wird. Mithilfe einer Hochfrequenzzündung wird ein Lichtbogen aus Argonplasma zwischen der Stabelektrode und dem Ampullenrand erzeugt, welcher die zum Schmelzen des Metalls benötigten Temperaturen aufbringt. Somit wird die Ampulle gasdicht verschlossen. Um vorzeitige Reaktionen, insbesondere bei der Verwendung der schwereren Alkalimetalle, zu verhindern, wird der Kupferzylinder während der gesamten Reaktionszeit mit Wasser gekühlt.

3 Analytische Methoden

3.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Charakterisierung der einkristallinen Produkte erfolgte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. Hierbei lag die Herausforderung in der Isolation und Handhabung der teils äußerst temperaturempfindlichen Produkte, welche eine stetige Kühlung auf 240 K verlangten. Um dies während des Suchvorgangs zu ermöglichen, wurde die in Abb. 3.1 schematisch dargestellte Apparatur verwendet, welche an den von *Kottke* und *Stalke* publizierten Aufbau angelehnt ist.⁴¹

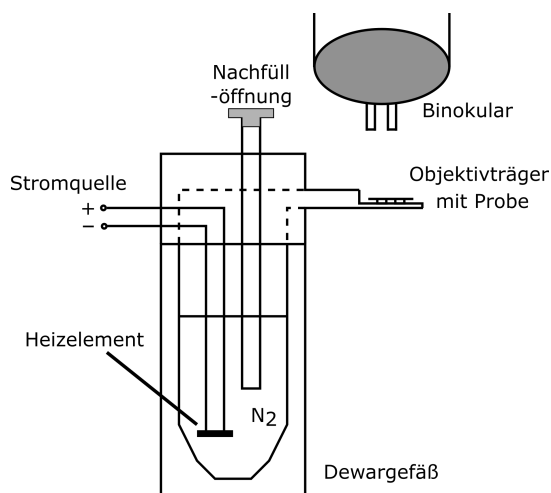


Abb. 3.1 – Schematische Darstellung der zur Isolation luftempfindlicher Kristalle verwendeten Apparatur.

Hierbei dient ein Dewar-Gefäß als Tank, der mit flüssigem Stickstoff befüllt ist. Ein Glühdraht im Inneren des Tanks wird elektrisch erhitzt und sorgt damit für ein Verdampfen des Stickstoffs. Der entstehende Strom aus kaltem, gasförmigen Stickstoff wird über ein Glasrohr geleitet, in dem ein Objektträger mit Perfluorether-Öl platziert ist. Durch einen Stromregler kann die Menge an Stickstoff und somit die Temperatur des Öls gesteuert werden. Weist das Öl eine erhöhte Viskosität aufgrund der verringerten Temperatur auf, werden Kristalle im Argongegenstrom aus dem Reaktionsgefäß entnommen und zügig in das Öl überführt. Neben

dem Schutz vor der Außentemperatur verhindert das perfluorierte Öl auch eine Reaktion der Produkte mit Luftsauerstoff oder -feuchtigkeit. Anschließend können die Kristalle unter einem Mikroskop begutachtet werden, bevor ausgewählte Exemplare mit *Microloops* der Firma *MiTeGen* aufgenommen werden. Die Kristalle werden beim Transport zum Diffraktometer weiterhin in flüssigem Stickstoff gekühlt.

Zur Messung der in Hochdruckampullen gewachsenen Kristalle wird das Glasrohr in einem Quickfit fixiert, welches an einen Schliff montiert ist, sodass der obere Teil der Ampulle unter Schutzgas gesetzt werden kann, während der untere Teil der Ampulle in einem EtOH/CO₂-Bad gekühlt wird. So wird der Druck reduziert, um das Zerspringen des Glases beim Öffnen der Ampulle zu verhindern. Im Argongegenstrom wird das Glas mit einem Glasschneider angeritzt, bevor die Spitze der Ampulle abgebrochen werden kann. Anschließend können die Kristalle entnommen und untersucht werden.

Für die Datensammlung zu den in dieser Arbeiten präsentierten Kristallstrukturen wurden fünf verschiedene Diffraktometer verwendet. Technische Details zu den Geräten können der Tabelle 3.1 entnommen werden.

Tab. 3.1 – Gerätedaten der verwendeten Diffraktometer

Gerätename	Hersteller	Röntgenquelle	Strahlung	Detektor
SuperNova	Agilent	Sealed-tube	Cu- K_{α}	135 mm Atlas
	Technologies	Mikrofokus		CCD
SuperNova E	Agilent	Sealed-tube	Mo- K_{α}	64·64 mm EOS
	Technologies	Mikrofokus		CCD
GV 50	Agilent	Sealed-tube	Cu- K_{β}	165 mm Titan S2
	Technologies	Mikrofokus		CCD
GV 50	Rigaku	Sealed-tube	Cu- K_{α}	165 mm Titan S2
	Oxford diffraction	Mikrofokus		CCD
Synergy-DW	Rigaku Oxford diffraction	Rotieranode	Cu- K_{α} , Mo- K_{α}	HyPix-Arc 150°

Zur Reduktion der Daten sowie zur Absorptionskorrektur diente das Programm *CrysAlis^{Pro}*, die Strukturlösung wurde mit den Programmen *Olex²* (Version 1.3-alpha), *ShelXT* und *ShelXS* durchgeführt.⁴²⁻⁴⁵ Zur Verfeinerung der Strukturlösung wurden die Programme *ShelXL* und *olex².refine* verwendet.^{43,45} *Diamond4* (Version 4.6.1) diente zur Erstellung der Graphiken.⁴⁶ Auf übersehene Symmetrieelemente wurde mit dem Programm *PLATON* (Version 230318) geprüft.⁴⁷

3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Produkte aus Festkörperreaktionen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Zur Präparation der Proben wurden die dargestellten Feststoffe in der Glovebox in

einem Achatmörser mit einem Pistill fein zerrieben. Anschließend wurde das jeweils erhaltene Pulver in Glaskapillaren aus Spezialglas der Firma *WJM-Glas Müller GmbH* mit einem Außendurchmesser von 0.3 mm gefüllt und diese vorübergehend gasdicht verschlossen. Außerhalb der Glovebox wurden die Kapillaren anschließend durch Abschmelzen verschlossen und zusätzlich versiegelt.

Als Diffraktometer diente das Diffraktometer *STADI P* des Herstellers *STOE&Cie GmbH*, das mit einem *MYTHEN 1 K* Detektor, einem Zweikreis-Goniometer, sowie einem Germanium Monochromator ausgestattet ist, der die exklusive Verwendung der $K_{\alpha 1}$ -Strahlung erlaubt. Aufgrund der Ausstattung des Geräts mit je einer Kupfer- und einer Molybdän *sealed-tube* Mikrofokus Anode, konnten Messungen mit zwei Wellenlängen durchgeführt werden. Die Auswertung der aufgenommenen Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm *WinXPOW*⁴⁸ (Version 3.10) der Firma *Stoe&Cie GmbH*.

3.3 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Herstellung von NMR Proben in flüssigem Ammoniak verlief analog zu der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Synthese von Hochdruckansätzen. Der Verjüngungsschritt konnte jedoch aufgrund der Verwendung eines Probenrohres mit schmalerem Durchmesser übergangen werden. Da die Proben teilweise auch bei Temperaturen von über 240 K vermessen wurden, wurden dickwandige Probenröhrchen verwendet, um möglichen höheren Drücken des Ammoniaks standzuhalten. Um die Proben gemäß der Schlenktechnik unter Argonatmosphäre herstellen zu können, war dem Glasrohr ein Schliff aufgesetzt. Für die Verbindung zwischen Röhrchen und Schutzgasanlage wurde ein Arbeitskreuz mit Schlifflinien verwendet, wie in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt ist.

Die Spektren wurden sowohl auf einem *Bruker Advance III HD* 600 MHz Spektrometer mit einer Fluorspezifischen TBIF Sonde, als auch auf dem Gerät *Bruker Advance NEO* 600 MHz gemessen. Letzteres war mit einer Doppelresonanz Breitbandsonde (BBO) ausgestattet. Die Messtemperaturen wurden mithilfe der *Bruker BVTE* Einheiten gesteuert. Zur Auswertung der Daten wurde das *Bruker* Programm *TOPSPIN* (Versionen 3.2 und 4.0.7) verwendet. Die NMR-Untersuchungen wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Gschwind* (Universität Regensburg) durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren, sowie Auswertung und graphische Darstellung der Daten erfolgte durch Dr. *Verena Streitferdt*.⁴⁹

3.3.1 Festkörper-NMR

Für die Untersuchung von Feststoffen mittels NMR wurde der homogenisierte Feststoff in einen speziellen Zirkon-Rotor überführt und verdichtet. Anschließend wurde der Rotor mit

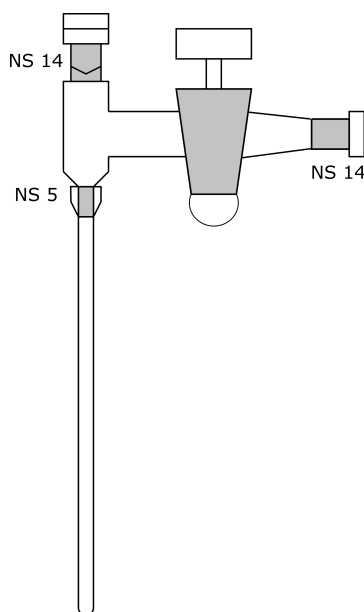


Abb. 3.2 – Darstellung eines NMR Rohres mit aufgesetztem Schliff zur Verbindung mit der Schutzgasanlage.

einem Teflondeckel luftdicht verschlossen.

Die Messungen wurden auf einem *Infinity_{plus}* Spektrometer der Firma *Agilent Technologies* durchgeführt, welches bei 7 T betrieben wurde. Das Gerät war mit einer temperaturvariablen *Chemagnetics-Varian 6 mm pencil cross polarization magic angle spinning* (CPMAS) Sonde ausgestattet. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe des Softwarepakets *WSolids1* ausgewertet.⁵⁰ Die Aufnahme der Spektren, sowie Auswertung und graphische Darstellung der Daten wurden von Dr. *Ilya Shenderovich* (Universität Regensburg) durchgeführt.

3.4 Raman-Spektroskopie

Der jeweils zu untersuchende Feststoff wurde in der Glovebox in einem Achatmörser fein zerrieben und in eine Glaskapillare mit einem Außendurchmesser von 1.0 mm (*WJM-Glas Müller GmbH*, Berlin) abgefüllt. Die Kapillare wurde anschließend unter Luftausschluss abgeschmolzen. Zur Aufnahme der Spektren diente das Gerät *DRX SmartRaman Spectrometer* der Firma *Thermo Fischer Scientific*. Dieses wurde mit einem *DRX* Laser mit einer Wellenlänge von 780 nm betrieben. Die Datenerfassung erfolgte mit der Software *ValProSystem*.

3.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Eine kleine Menge der Probensubstanz wurde in der Glovebox in einem Achatmörser homogenisiert und in eine spezielle Probenkapsel aus Aluminium gefüllt. Diese wurde anschließend

mit einem passenden Aluminiumdeckel durch Crimpen luftdicht verschlossen.

Für die Messungen wurde das Gerät *METTLER TOLEDO DSC* mit einer DSC30 Messzelle der Firma *METTLER TOLEDO, Gießen* verwandt. Für die Bedienung des Geräts und die Auswertung der Daten wurde die Software *METTLER TOLEDO STAR 5.1* verwendet. Die Untersuchungen mittels DSC wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl von Prof. Dr. *Pfitzner* (Universität Regensburg) durchgeführt. Dabei wurden die Messungen sowie die Verarbeitung der Daten von *Ulrike Schießl* durchgeführt.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Ein kleine Menge des zu untersuchenden Feststoffs wurde unter Argonatmosphäre auf einen Probenträger gegeben, auf welchem ein Klebestreifen befestigt war. Dieser diente der Haftung der Probe auf dem Probenträger. Die so präparierte Probe wurde in ein weitgehend luftdichtes Transportgefäß platziert und darin in das Messgerät überführt.

Die Messungen erfolgten mit dem Rasterelektronenmikroskop *EVO MA15* der Firma *Carl Zeiss Microscopy Ltd.*, welches mit einer LaB6-Kathode ausgestattet war. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *ZEISS SmartSEM* (Version 6.05, 10.04.2019) der Firma *Zeiss*. Das REM war mit einem Energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) *QUANTAX 200 - Z30* der Firma *BRUKER* gekoppelt, welches mit der *Bruker Microanalysis* Software *BRUKER Quantax Esprit 2.1* (Version 2.1.2.17832, 24.01.2018) betrieben wurde.

Teil III

Eduktsynthese

Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien mit Reinheiten und Bezugsquellen.

Element / Verbindung	Reinheit	Bezugsquelle
Kalium	≥98 %	Merck / Sigma-Aldrich
Rubidium	Aufreinigung durch Seigern Darstellung nach Hackspill ⁵¹	
Caesium	Aufreinigung durch Destillation Darstellung nach Hackspill ⁵¹ Aufreinigung durch Destillation	
Calcium	99 %	Sigma-Aldrich
Silicium	99 %	Sigma-Aldrich
²⁹ Silicium	≥99 %	CHEMGAS
Germanium	99.999 %	abcr
Zinn	≥99 %	Sigma-Aldrich
Blei	99 %	Sigma-Aldrich
Thallium	99.99 %	abcr
Gold	99.99 %	Heraeus
RbCl	99 %	abcr
CsCl	≥99 %	Sigma-Aldrich
Argon	4.8 / 4.6	Linde AG
KO ₂	96.5 %	abcr
Me ₄ NO ₂	anhydrous	abcr
PPh ₃	99 %	Sigma-Aldrich
K ₂ PtCl ₄	99.9 %	abcr

4 Festkörperphasen

Alle Syntheseschritte fanden unter Luftausschluss und Argonatmosphäre statt, entweder mit Hilfe der Schlenktechnik oder unter Verwendung einer Glovebox (Labmaster 130 G, MBraun, Garching). Alle hier beschriebenen Festkörper wurden nach dem gleichen Prinzip in verschweißten Tantalampullen dargestellt. Dazu wurden die Elemente in der Glovebox stöchiometrisch in die Ampullen eingewogen, bevor diese vorläufig mit einem passenden Tantaldeckel verschlossen wurden. Nach dem Transport der Ampullen in die Tantalschweißanlage wurden diese, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, versiegelt und unter Argonatmosphäre in Schutzampullen aus Quarzglas eingeschmolzen. Dies verhindert eine Oxidation des Tantals zu Ta_2O_5 , die bei hohen Temperaturen in Kontakt mit Luftsauerstoff auftritt.³⁹ Anschließend wurden die Edukte nach dem jeweiligen Temperaturprogramm in einem Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Die verwendeten Temperaturprogramme sind in den Schemata 4.1 bis 4.3 aufgeführt.

Schema 4.1 – Temperaturprofil 1

$$298 \text{ K} \xrightarrow{50 \text{ K/h}} 1223 \text{ K} \xrightarrow{2 \text{ h}} 1223 \text{ K} \xrightarrow{20 \text{ K/h}} 298 \text{ K}$$

Schema 4.2 – Temperaturprofil 2

$$298 \text{ K} \xrightarrow{50 \text{ K/h}} 1023 \text{ K} \xrightarrow{24 \text{ h}} 1023 \text{ K} \xrightarrow{20 \text{ K/h}} 298 \text{ K}$$

Schema 4.3 – Temperaturprofil 3

$$298 \text{ K} \xrightarrow{50 \text{ K/h}} 1173 \text{ K} \xrightarrow{2 \text{ h}} 1173 \text{ K} \xrightarrow{20 \text{ K/h}} 298 \text{ K}$$

Nach Ende der Reaktionszeit wurden die Quarzglas-Schutzampullen aufgebrochen und die Tantalampullen im geschlossenen Zustand in die Glovebox eingeschleust. Mithilfe eines speziellen Metallschneiders wurde der Deckel der Ampullen entfernt und das Reaktionsprodukt aus der Ampulle gekratzt. Anschließend wurde das Produkt gemörsert und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, bevor die Festkörper als Edukte der Solvatations-, Kristallisations- und NMR-Experimente verwendet wurden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit in Tantalampullen angefertigten Festkörpern handelte es

sich ausschließlich um binäre und ternäre intermetallische Phasen aus Alkalimetallen und (Halb-)Metallen der 14. Gruppe. Diese Phasen weisen eine salzartige Bindungsstruktur auf, bei der von einem kompletten Elektronenübertrag von Alkalimetall auf das Gruppe 14 Element ausgegangen wird. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Elementen sind die Phasen A_4E_4 ($A = \text{Na} - \text{Cs}$, $E = \text{Si} - \text{Pb}$),^{16,52-63} A_4E_9 ($A = \text{K} - \text{Cs}$, $E = \text{Ge} - \text{Pb}$)^{12,64-68} und $A_{12}E_{17}$ ($A = \text{Na}$ mit $E = \text{Ge}$; $A = \text{K}$ mit $E = \text{Si}, \text{Sn}$; $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ mit $E = \text{Si} - \text{Sn}$)^{65,69} bekannt. Diese enthalten respektive $[E_4]^{4-}$ -Tetraeder, $[E_9]^{4-}$ -Cluster, sowie beide Käfige im Verhältnis 2:1 in der Phase $A_{12}E_{17}$. Da keine Festkörperphasen mit der Zusammensetzung $A_4\text{Si}_9$ bekannt sind und die Phasen mit der Zusammensetzung A_4E_4 keine oder nur sehr geringe Löslichkeiten aufweisen, wurden im Falle des Siliciums nur Festkörper mit der nominellen Zusammensetzung $A_{12}\text{Si}_{17}$ verwendet.

4.1 $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$

Kalium (478.8 mg, 12.25 mmol), Rubidium (1046.7 mg, 12.25 mmol) und Silicium (974.5 mg, 34.7 mmol) wurden nach den in den Abschnitten 2.3 und 4 beschriebenen Synthesemethoden präpariert und nach Temperaturprogramm 1 (siehe Schema 4.1) im Ofen zur Reaktion gebracht. Als Reaktionsprodukt wurde ein sprödes, schwarzes, metallisch glänzendes Pulver erhalten, welches mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert wurde. Das erhaltene Diffraktogramm weist ein Reflexprofil auf, welches dem der Phase $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ (ICSD-NR.: 97395) entspricht, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Diese Phase wurde zum Vergleich herangezogen, da von der synthetisierten Phase keine Einkristalldaten vorhanden sind. Die Reflexe der dargestellten Phase sind gegenüber den Vergleichsreflexen zu kleineren 2θ -Werten verschoben, was aus der vergrößerten Zelle der Verbindung mit Rubidiumanteil resultiert.⁷⁰

Für die NMR-Untersuchungen an Lösungen von Siliciden wurde ein separater Festkörper präpariert, der vollständig mit angereichertem ^{29}Si dargestellt wurde. Hierzu wurden 250 mg (8.63 mmol) des isotonenreinen Siliciums mit 119.1 mg (3.05 mmol) Kalium und 260.3 mg (3.05 mmol) Rubidium in eine Tantalampulle eingewogen und diese wie in den Abschnitten 2.3 und 4 beschrieben befüllt und verschlossen und nach Temperaturprogramm 2 (siehe Schema 4.2) im Ofen zur Reaktion gebracht. Da die aufgenommenen Diffraktogramme des Reaktionsprodukts ausschließlich Reflexe der Phase $A_4\text{Si}_4$ zeigen, wurde die Reaktion mehrfach wiederholt, allerdings konnte die gewünschte Phase nicht dargestellt werden, obwohl der Vorschrift von *Lorenz* genau gefolgt wurde.⁷¹ Die dargestellten Phasen weisen jedoch eine augenscheinliche Löslichkeit auf, was durch Untersuchungen des Festkörpers mittels NMR bestätigt wurde.

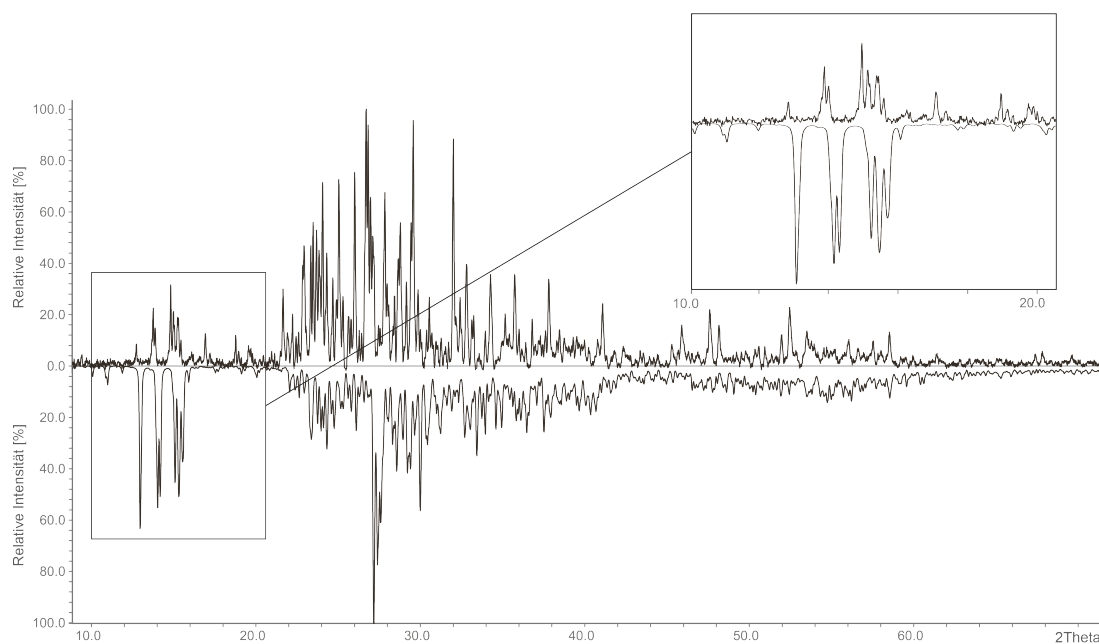


Abb. 4.1 – Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $K_6Rb_6Si_{17}$ (Intensitäten nach oben aufgetragen) und aus Einkristallstrukturdaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von $K_{12}Si_{12}$ (Intensitäten nach unten aufgetragen). ICSD-Nr.: 97395

4.2 $K_2Cs_2Si_4$

Das Ziel der Synthese war die Herstellung der Phase mit der nominellen Zusammensetzung $K_6Cs_6Si_{17}$. Dafür wurden Kalium (310.8 mg, 7.95 mmol), Caesium (1056.6 mg, 7.95 mmol) und Silicium (632.6 mg, 22.52 mmol) in eine Tantalampulle eingewogen, die anschließend nach den in den Abschnitten 2.3 und 4 beschriebenen Synthesemethoden präpariert wurde. Die Reaktion lief nach Temperaturprofil 1 (siehe Schema 4.1) ab. Das erhaltene schwarze, metallisch glänzende Reaktionsprodukt wurde in der Glovebox isoliert, im Achatmörser zerstoßen und für die Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie in Glaskapillaren abgefüllt. Das Pulverdiffraktogramm des Produkts zeigt keine Reflexe der gewünschten Phase, stattdessen ist das Reflexprofil dem der in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ kristallisierenden A_4Si_4 Phase sehr ähnlich (siehe Abb. 4.2). Da zu der dargestellten Phase keine Einkristalldaten vorhanden sind, wurde das Reflexprofil mit denen der K_4Si_4 - (ICSD-Nr.: 43518) und der Cs_4Si_4 -Phasen (ICSD-Nr.: 409854) verglichen.

Mithilfe der Vegard'schen Regel (siehe Gleichung 4.1) können aus den bekannten Gitterkonstanten (a_A , a_B) isostruktureller Verbindungen die Zellparameter einer mischkristallinen Verbindung (a_{AB}) errechnet werden, solange der prozentuale Gehalt eines der Elemente (x_A) bekannt ist.⁷⁰

$$a_{AB} = x_A \cdot a_A + (1 - x_A) \cdot a_B \quad (4.1)$$

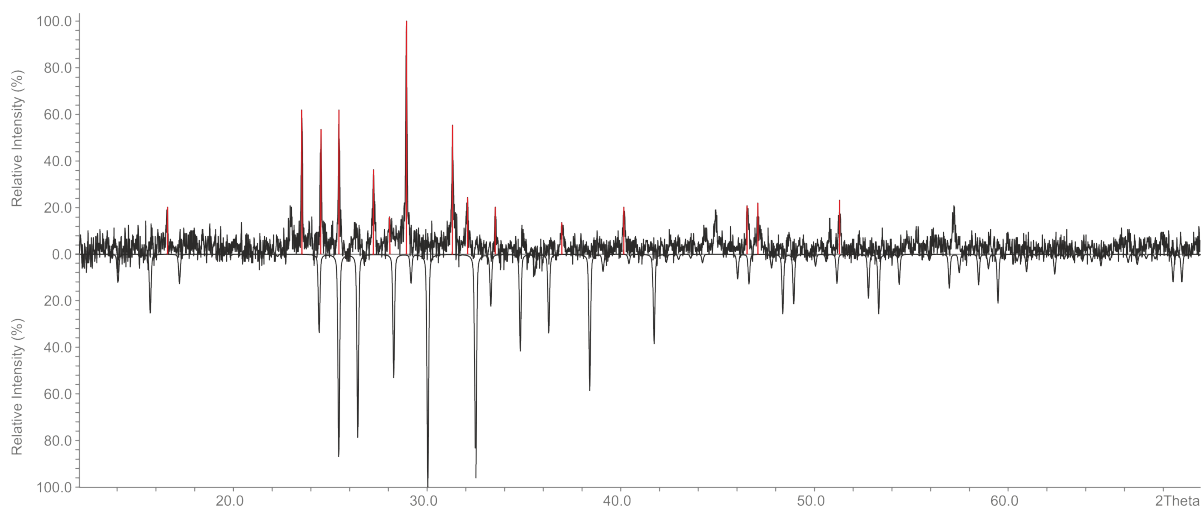


Abb. 4.2 – Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung mit der nominellen Zusammensetzung $K_6Cs_6Si_{17}$ (Intensitäten nach oben aufgetragen) und aus Einkristallstrukturdaten berechnetes Diffraktogramm von K_4Si_4 (Intensitäten nach unten aufgetragen). Die rot markierten Reflexe wurden zur Indizierung der Zelle verwendet.

Da das Verhältnis der eingesetzten Alkalimetalle 1:1 beträgt, wurde zur Berechnung der Gitterkonstante der erhaltenen Verbindung ein prozentualer Anteil von 0.5 für K_4Si_4 und Cs_4Si_4 respektive angenommen. Die resultierende Gitterkonstante für die Phase $K_2Cs_2Si_4$ ergibt sich zu 13.065 \AA , was gut mit der durch Indizierung der Reflexe bestimmten Gitterkonstante der gemessenen Verbindung von 13.082 \AA übereinstimmt. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion nicht wie gewünscht die Phase $K_6Cs_6Si_{17}$, sondern $K_2Cs_2Si_4$ erbrachte. In dem Diffraktogramm sind keine Reflexe zu erkennen, die reinem Silicium zuzuordnen sind.

Obwohl den Phasen mit der Zusammensetzung A_4Si_4 in der Literatur keine oder nur schlechte Löslichkeitseigenschaften zugeordnet werden, weist die hier dargestellte Phase eine intensive rote Färbung bei der Umsetzung in flüssigem Ammoniak auf.

4.3 $Rb_2Cs_2Si_4$

In eine Tantalampulle wurden Rubidium (717.1 mg, 8.39 mmol), (1115.2 mg (8.39 mmol) Caesium (1115.2 mg, 8.39 mmol) und Silicium (667.7 mg, 23.77 mmol) eingewogen, woraufhin die Ampulle wie in den Abschnitten 2.3 und 4 beschrieben befüllt und verschlossen wurde. Bei der Reaktion in Ofen wurde nach Temperaturprofil 1 (siehe Schema 4.1) verfahren. Die Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt ausschließlich Reflexe, die der Phase $Rb_2Cs_2Si_4$ zugeordnet werden können (siehe Abb. 4.3), wie durch Anwendung der Vegard'schen Regel (siehe Gleichung 4.1) bestätigt wurde.⁷⁰ So wurde die Gitterkonstante der dargestellten Phase durch Indizierung der Reflexe als 13.2733 \AA bestimmt, während die Vegard'sche Regel eine Zellenlänge von 13.276 \AA für die Phase $Rb_2Cs_2Si_4$ liefert. Zur Berechnung der Gitterkonstante, sowie zum Vergleich des Reflexmusters wurden Daten der Phasen

Rb_4Si_4 (ICSD-Nr.: 409853) und Cs_4Si_4 (ICSD-Nr.: 409854) herangezogen.

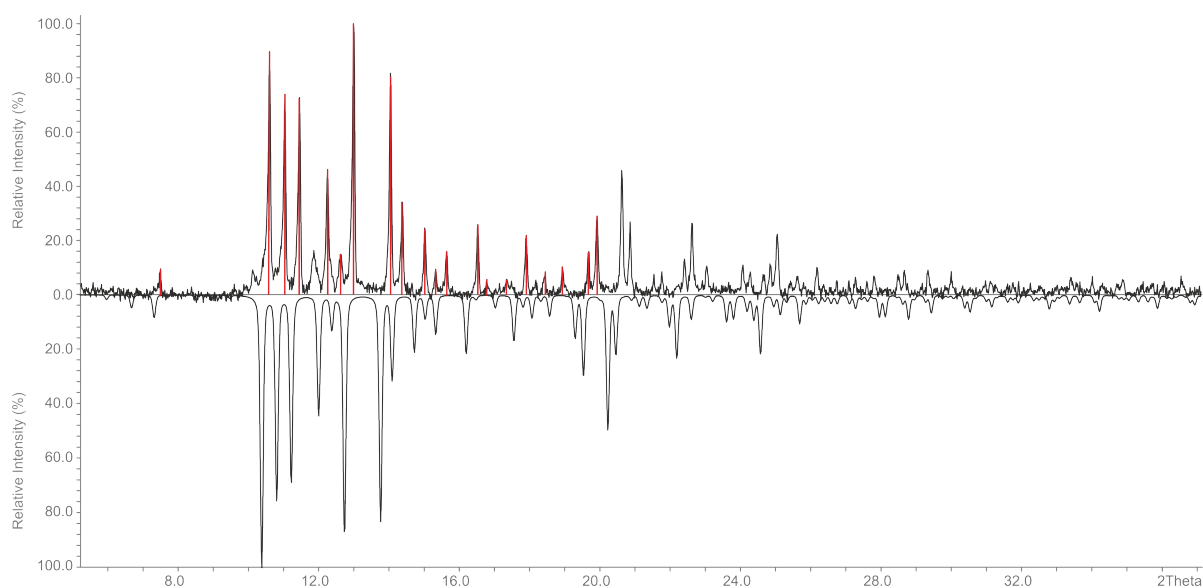


Abb. 4.3 – Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Rb}_6\text{Cs}_6\text{Si}_{17}$ (Intensitäten nach oben aufgetragen) und aus Einkristallstrukturdaten berechnetes Diffraktogramm von Cs_4Si_4 (Intensitäten nach unten aufgetragen). Die rot markierten Reflexe wurden zur Indizierung der Zelle verwendet.

Obwohl den Phasen mit der Zusammensetzung A_4Si_4 in der Literatur keine oder nur schlechte Löslichkeitseigenschaften zugeordnet werden, weist die hier dargestellte Phase eine intensive rote Färbung bei der Umsetzung in flüssigem Ammoniak auf.

4.4 $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$

Bei der Darstellung von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ wurde nach den Synthesvorschriften, die in den Abschnitten 2.3 und 4 beschrieben sind, vorgegangen. Dabei wurden Kalium (326.7 mg, 6.06 mmol), Rubidium (517.5 mg, 6.06 mmol) und Germanium (1245.7 mg, 17.16 mmol) in die Ampulle eingewogen und die Reaktion nach Temperaturprofil 1 (siehe Schema 4.1) durchgeführt. Aus der pulverdiffraktometrischen Untersuchung des spröden, schwarzen Reaktionsprodukts geht ein Reflexmuster hervor, das mit bereits zuvor dargestellten Festkörpern der gleichen Zusammensetzung übereinstimmt. Das Reflexprofil stimmt dabei mit dem berechneten Profil der Phase $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ (ICSD-Nr.: 412932) überein, jedoch sind die Reflexe der gemessenen Phase zu kleineren 2θ -Winkeln verschoben, da die Zellparameter der Kalium-Rubidium Phase vergrößert sind (siehe Abb. 4.4).⁷⁰

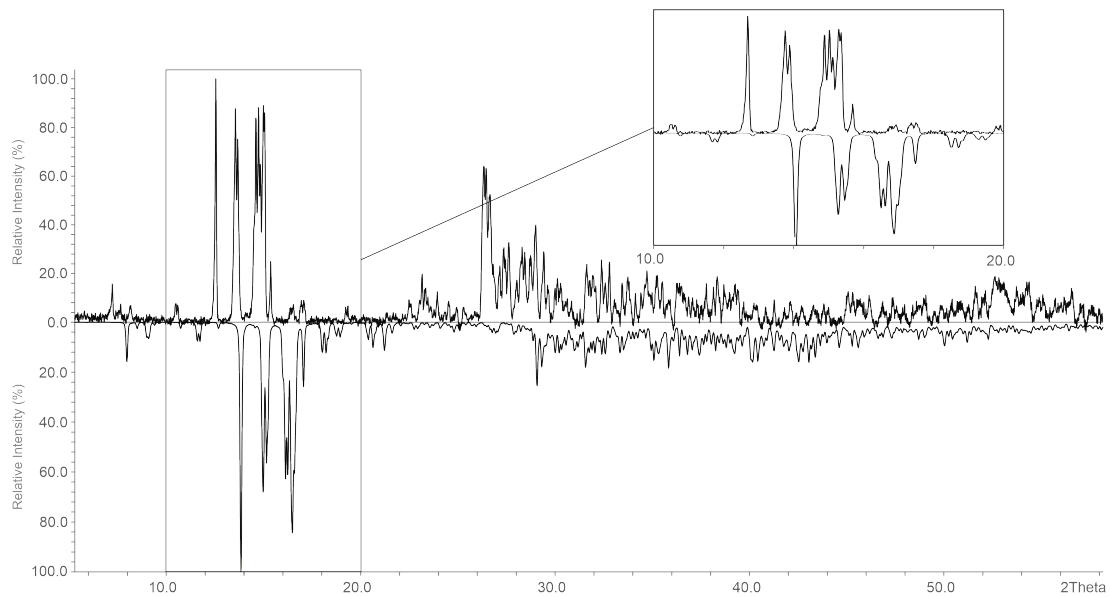


Abb. 4.4 – Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Phase $K_6Rb_6Ge_{17}$ (positive Intensitäten) und aus Einkristallstrukturdaten berechnetes Diffraktogramm der Phase $Na_{12}Ge_{17}$ (negative Intensitäten). ICSD-Nr: 412932

4.5 Rb_4Sn_4

Rubidium (831.6 mg, 9.73 mmol) und Zinn (1154.8 mg, 9.73 mmol) wurden in eine Tantalam-pulle eingewogen, und der Festkörper, wie in den Synthesevorschriften in den Abschnitten 2.3 und 4 beschrieben präpariert. Die Reaktion in Ofen lief nach Temperaturschema 3 (siehe Schema 4.3) ab. Der schwarze, spröde Feststoff wurde im Achatmörser zerkleinert und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert (siehe Abb. 4.5).

Die drei Reflexe bei $2\theta=18.4$, $2\theta=26.1$ und $2\theta=32.2$ konnten auf eine Fehlstellung des Kollimators des Diffraktometers zurückgeführt werden, was durch eine Leermessung des Diffraktometers bestätigt wurde. Alle anderen Reflexe stimmen in Position und Intensitätsverhältnis mit dem berechneten Reflexmuster der Phase überein.

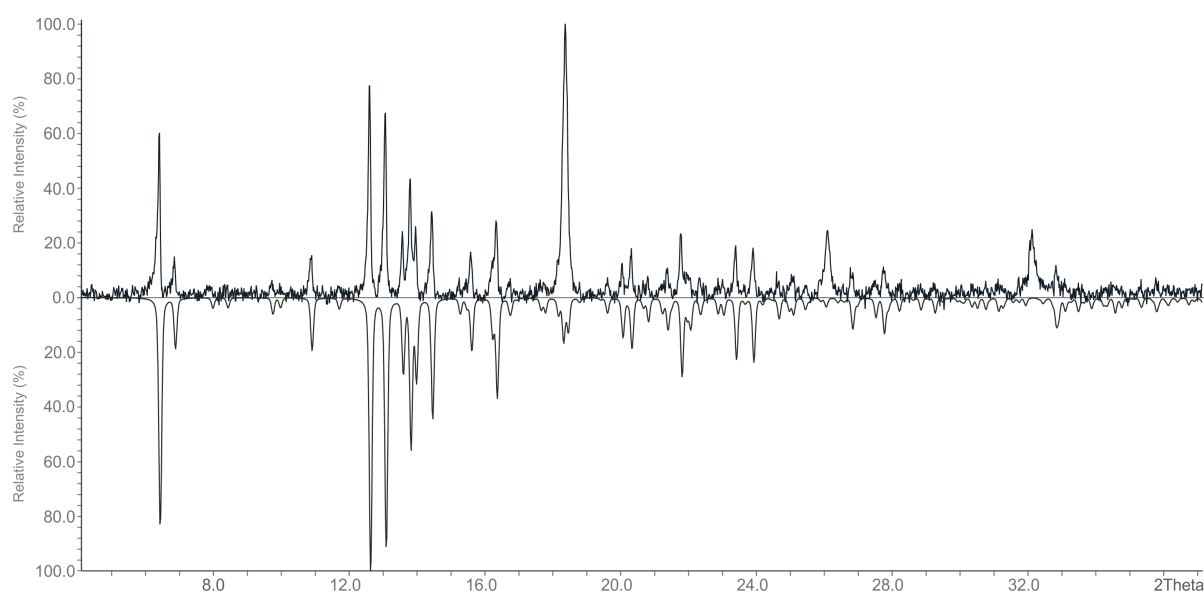


Abb. 4.5 – Aufgenommenes (Intensitäten nach oben aufgetragen) und aus Einkristallstrukturdaten berechnetes Pulverdiffraktogramm der Phase Rb₄Sn₄ (Intensitäten nach unten aufgetragen). ICSD-Nr.: 409438

4.6 Cs₄Sn₄

Die Phase Cs₄Sn₄ wurde aus Caesium (1055.6 mg, 7.9 mmol) und Zinn (942.6 mg, 7.9 mmol) nach den in den Absätzen 2.3 und 4 beschriebenen Vorgehensweisen in einer Tantalampulle dargestellt. Dabei wurde der Ofen nach Temperaturprofil 3 (siehe Schema 4.3) betrieben. Das spröde, schwarze, metallisch glänzende Reaktionsprodukt wurde im Achatmörser fein zerrieben und pulverröntgenographisch charakterisiert. Das Reflexmuster der gemessenen Phase stimmt sowohl im Bezug auf die Positionen, als auch auf die Intensitätsverhältnisse mit dem der berechneten Phase überein (siehe Abb. 4.6).

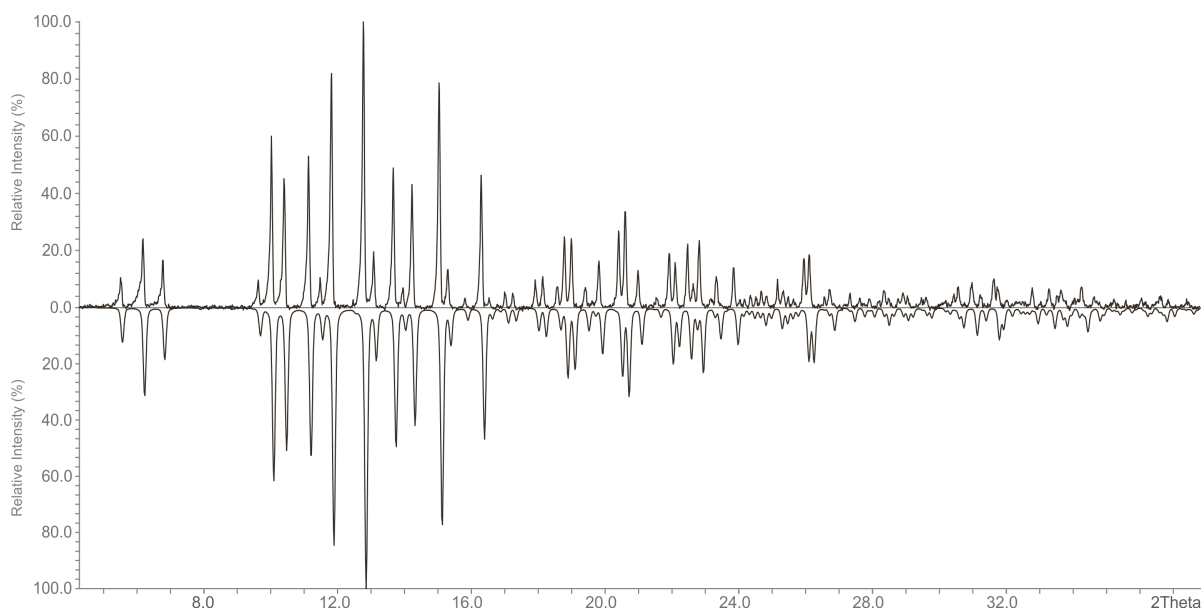


Abb. 4.6 – Aufgenommenes (Intensitäten nach oben aufgetragen) und aus Einkristallstrukturdaten berechnetes Pulverdiffraktogramm der Phase Cs_4Sn_4 (Intensitäten nach unten aufgetragen). ICSD-Nr.: 412508

4.7 Rb_4Pb_4

Für die Phase Rb_4Pb_4 wurden Rubidium (435.9 mg, 5.1 mmol) und Blei (1056.7 mg, 5.1 mmol) in eine Tantalampulle eingewogen und diese wie in den Absätzen 2.3 und 4 beschriebenen Synthesevorschriften verschlossen. Für die Reaktion im Ofen wurde das Temperaturprofil 3 (siehe Schema 4.3) verwendet. Das erhaltene spröde, schwarze Reaktionsprodukt wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Das Reflexmuster der gemessenen Phase stimmt sowohl in Bezug auf die Positionen als auch auf die Intensitätsverhältnisse mit dem der berechneten Phase überein (siehe Abb. 4.7).

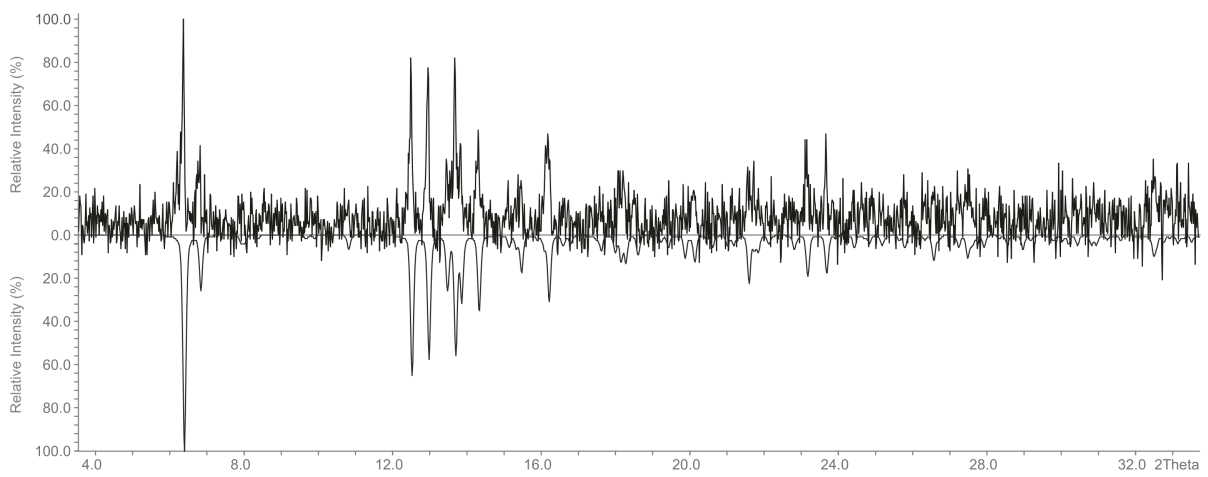


Abb. 4.7 – Aufgenommenes (Intensitäten nach oben aufgetragen) und aus Einkristallstrukturdaten berechnetes Pulverdiffraktogramm der Phase Rb₄Pb₄ (Intensitäten nach unten aufgetragen). ICSD-Nr.: 409436

5 Organometallische Verbindungen

5.1 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Zur Herstellung von Tetrachlorogoldsäure wurde nach der Vorschrift von *Biltz* und *Wein* sowie *Thomsen* vorgegangen, welche von *Brauer* in seinem *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* beschrieben wurden. Dazu wurde ein 5 g schwerer Goldbarren mit einer Feinheit von 99.9 % in etwa 40 mL warmem Königswasser aufgelöst.^{72–74} Nach Zersetzung des Barrens wurde die tiefrote Lösung bei 423 K stark reduziert und anschließend dreimal mit HCl abgeraucht, wobei durch die Zugabe der Säure mit anschließendem Erhitzen überschüssige Salpetersäure und Nitrosylchlorid in Form von gelb-braunen Dämpfen entfernt wurde. Die restliche Flüssigkeit wurde so lange reduziert, bis keine Wasserdämpfe mehr aufstiegen. Beim Abkühlen kristallisierte der Rückstand zu gelben bis rotbraunen Nadeln, die in einen Schlenkkolben überführt und am Vakuum getrocknet wurden. Die Nadeln wurden kristallographisch mittels eines “what-is-this“ Experiments charakterisiert und die Summenformel zu $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bestimmt (siehe Tab. 5.1).

Tab. 5.1 – Kristallographische Daten der Verbindung $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nach der “what-is-this“-Messung.

Kristallsystem	monoklin	a [Å]	7.9916(5)	α [°]	90
Raumgruppe	$P2_1/n$	b [Å]	11.4853(8)	β [°]	96.264(7)
Volumen [Å ³]	827.48(10)	c [Å]	9.0695(6)	γ [°]	90

5.2 AuPPh_3Cl

Bei der Darstellung von Triphenylphosphan-Gold(I)chlorid wurde nach der im *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* beschriebenen Vorgehensweise von *Gregory* und *Ingold* verfahren.^{75,76} Hierzu wurden 2.0607 g (5.2 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL Ethanol gelöst, bevor unter Rühren eine Lösung von 3.1823 g (12.1 mmol) PPh_3 in 80 mL warmem Ethanol zugegeben wurde. Anschließend wurde die Mischung weitere 30 Minuten gerührt, bevor sie abfiltriert und mit wenig Ethanol und Diethylether gewaschen wurde. Zur Umkristallisation wurde die Kristallmasse in 12 mL warmem DCM gelöst und mit 10 mL Toluol versetzt. Nach wenigen Tagen der Lagerung im Kühlschrank waren zart rosafarbene, stäbchenförmige

Kristalle gewachsen, welche abfiltriert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen wurden, bevor sie am Vakuum getrocknet wurden.

Der Erfolg der Reaktion wurde mittel eines "what-is-this" Experiments eines der Stäbchen bestätigt.

Tab. 5.2 – Kristallographische Daten der Verbindung $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nach der "what-is-this"-Messung.

Kristallsystem	orthorhombisch	a [Å]	12.2564(3)	α [°]	90
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	b [Å]	13.0145(6)	β [°]	90
Volumen [Å ³]	1613.58(11)	c [Å]	10.1158(4)	γ [°]	90

5.3 $\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$

Die Darstellung des Komplexes erfolgte nach der Anleitung von *Chini* und *Longoni*.⁷⁷ K_2PtCl_4 (0.5131 g, 1.2 mmol) wurden in 4 mL heißem Wasser gelöst und die Lösung zu in 25 mL Ethanol gelösten PPh_3 (0.6534 g, 2.5 mmol) gegeben. Die anfangs pinke Lösung war nach einer Stunde des Rührens bei 328 K weitgehend entfärbt, wurde allerdings zur Sicherstellung einer vollständigen Umsetzung über Nacht weitergerührt. Bei der Zugabe von 0.5 mL wässriger Hydrazinlösung und 25 mL THF färbte sich die Lösung orange und wurde klar. Um restliche Feststoffe zu entfernen, wurde die Lösung filtriert und die Atmosphäre mit CO gesättigt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer Lösung von KOH (0.5 g, 8.9 mmol) in circa 20 mL entgastem Wasser versetzt, was zu einer Veränderung der Farbe auf dunkelrot führte. Während des zweistündigen Rührens unter CO-Atmosphäre entfärbte sich die Lösung wieder, wobei sich ein beiges bis graues Pulver am Boden des Reaktionsgefäßes absetzte. Dieses konnte durch Entfernen der überstehenden Lösung und Trocknung am Vakuum isoliert werden.

Das Reaktionsprodukt wurde mittels NMR Untersuchung in C_6D_6 charakterisiert. Wie in der Literatur beschrieben, tritt im ^{31}P -NMR ein breites Signal bei 9.3 ppm auf, welches der Verbindung $\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 5.1).⁷⁸ Die Intensität des Signals verringert sich im Laufe der Messung, bis hin zum Verschwinden des Signals nach 15 Stunden. Dies ist auf eine Zersetzung des Komplexes in organischen Lösungsmitteln unter Abgabe von CO zurückzuführen.⁷⁷ Auch das Abbauprodukt PPh_3O entsteht, welches auf eine Reaktion des Phosphans mit im Lösungsmittel enthaltenem Wasser zurückzuführen ist. In Messungen des Komplexes in NH_3 konnten weder im ^{31}P -, noch im ^{29}Si -NMR-Spektrum Signale beobachtet werden. Während das ^1H -Spektrum Signale der Abbauprodukte PPh_3 und Benzol, sowie H_2 aufwies, konnten keine Signale des eingesetzten Komplexes ermittelt werden.

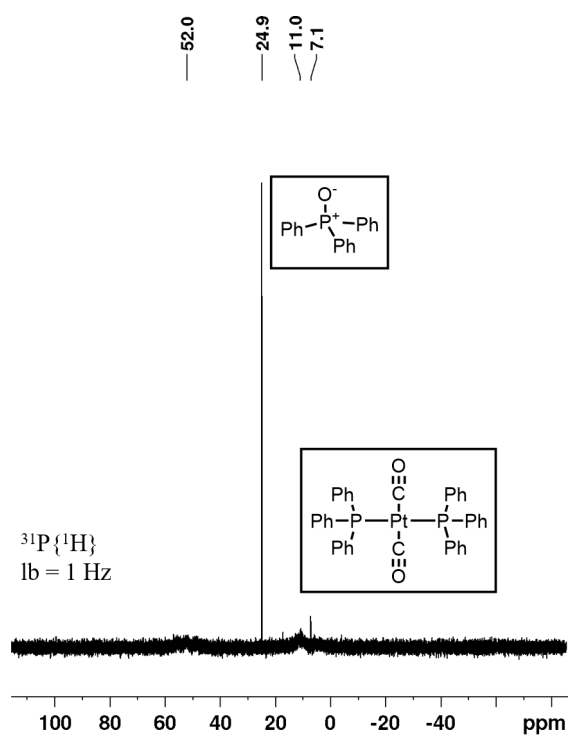


Abb. 5.1 – Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von Pt(CO)₂(PPh₃)₂ in C₆D₆. Abbildung angefertigt von Franz Westermair.

Teil IV

Untersuchungen des Solvations- und Kristallisationsverhaltens von Tetreliden

Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien mit Reinheiten und Bezugsquellen.

Element / Verbindung	Reinheit	Bezugsquelle
[18]Krone-6	99 % Aufreinigung durch Sublimation	abcr
[2.2.2]-crypt	≥99 %	Sigma-Aldrich
Argon	4.8 / 4.6	Linde AG
NH ₃	3.8	Linde AG
NHC ^{<i>tBu</i>} AuCl	98 %	STREM Chemicals
NHC ^{<i>Dipp</i>} CuCl	98 %	Sigma-Aldrich
MesCu	95 %	abcr

6 Ligandenfreie Tetrelidkäfige

Einführung

Bereits 1931 konnte *Zintl* durch Titration einer Lösung von Blei und Natrium in Ammoniak bestimmen, dass sich dabei eine Verbindung der Stöchiometrie Na_4Pb_9 bildete.⁵ Obwohl er richtigerweise auf die Existenz von Polyanionen der Zusammensetzung $[\text{E}_9]^{4-}$ ($E = \text{Si} - \text{Pb}$) schloss, konnte er deren Aufbau nicht abschließend klären. Gesicherte Erkenntnisse über die Struktur der Cluster konnten erst mit der Isolation von Kristallen der Verbindungen $[\text{Na}([2.2.2]\text{-crypt})_4[\text{Sn}_9]\cdot 7\text{en}]$ und $[\text{Na}([2.2.2]\text{-crypt})_4[\text{Sn}_9]\cdot]$ erhalten werden, welche $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfige beinhalten.^{79,80} Aus diesen Veröffentlichungen, sowie weiteren, welche $[\text{E}_9]^{4-}$ -Käfige ($E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Pb}$) beschreiben, sind die Geometrien der Cluster bekannt.^{67,68,81-86} So gibt es zwei Grenzgeometrien, in welchen die Cluster vorliegen können und die in Abbildung 6.1 schematisch gezeigt sind.⁹

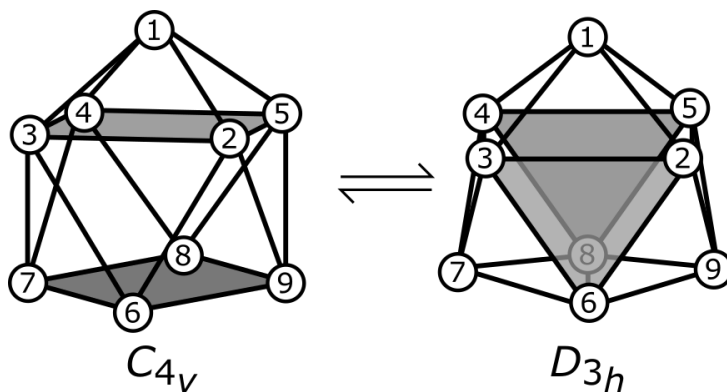


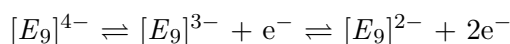
Abb. 6.1 – Schematische Darstellung der Grenzgeometrien der $[\text{E}_9]^{4-}$ -Käfige. Links: einfach überkappedes quadratisches Antiprisma mit C_{4v} -Symmetrie. Rechts: dreifach überkappedes trigonales Prisma mit D_{3h} -Symmetrie. Die Prismenflächen sind in hellgrau abgebildet.

Einerseits können die Käfige als dreifach überkappede trigonale Prismen mit der Punktsymmetrie D_{3h} beschrieben werden.⁷⁹ Auf der andern Seite des Spektrums liegt die Symmetrie C_{4v} , welche der Käfiggestalt als einfach überkappedes quadratisches Prisma zugeordnet ist.⁸⁰ Ein Cluster, der durch die Symmetrie C_{4v} beschrieben werden kann, baut sich auf aus einer freien quadratischen Grundfläche, einer überkappeden quadratischen Grundfläche, sowie der Spitze auf, welche aus dem überkappenden Atom besteht. Im Gegensatz dazu kann ein Käfig der

Symmetrie D_{3h} als ein trigonales Prisma beschrieben werden, in dem jede der Prismenseiten von einem weiteren Atom iberkapppt ist. In den wenigsten Fällen jedoch liegen die Cluster im Kristall in der exakten Symmetrie vor, sondern sie können meist als Käfige verzerrter C_{4v} -Symmetrie beschrieben werden. Da zur Umlagerung der Konformationen lediglich ein Energiebetrag von 20 J/mol aufgebracht werden muss, kann sich die Struktur des Käfigs in Lösung wandeln.^{30,87} Diese Umlagerung ist als *Diamond-square*-Prozess bekannt.⁸⁸ Zur approximativen Einordnung der Clustergeometrie wurde ein Verfahren entwickelt, welches sich auf ausgewählte Bindungslängen der Käfige stützt. So kann iber das Diagonalenverhältnis die Abweichung eines Käfigs von der idealen C_{4v} -Symmetrie berechnet werden, indem der Quotient aus den Diagonalenlangen der freien quadratischen Grundfläche gebildet wird ($d_1 = 6-8$, $d_2 = 7-9$). Das h/e -Verhältnis hingegen beschreibt die Abweichung eines Clusters von der Symmetrie D_{3h} . Dabei wird der Mittelwert aus den Höhen des Prismas ($h_1 = 2-5$, $h_2 = 3-4$, $h_3 = 6-8$), sowie seiner Seitenlängen ($e_1 = 2-3$, $e_2 = 3-6$, $e_3 = 6-2$, $e_4 = 4-5$, $e_5 = 5-8$, $e_6 = 8-4$) berechnet und ebenfalls der Quotient aus diesen Werten gebildet. Je weiter diese Werte von 1 abweichen, umso stärker ist die Verzerrung. Die Struktur der Cluster lässt sich elektronisch auf zwei Arten erklären. So kann zum einen durch Anwendung der *Wade-Mingos*-Regeln die vermutliche Geometrie eines Käfigs berechnet werden.⁸⁹⁻⁹¹ Aufgrund der Gerüstelektronen Anzahl von $2n+4 = 22$ entspricht die vorhergesagte Struktur einem einfach iberkapppten quadratischen Antiprisma, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen liegt. Um nicht nur strukturelle, sondern elektronische Aussagen iber die Cluster treffen zu können, wird zum anderen die $(8-n)$ -Regel angewandt, welche auf dem *Zintl-Klemm* Konzept der elektronenpräzisen Clusterbetrachtung basiert.^{6,7,10} Hierzu wird die Valenzelektronenanzahl pro elektronegativem Atom der Verbindung bestimmt. Die Differenz dieser Anzahl von 8 liefert die erwartbaren Bindungen eines jeden Atoms des Clusters. Für die Nonatetrelide liegt dieser Wert bei 3.5, was sich mit der beobachteten Struktur in Einklang bringen lässt, wenn keine Bindungen zwischen den Atomen der iberkapppten quadratischen Grundfläche angenommen werden. In diesem Fall tragen die dreibindigen Atome der oberen quadratischen Fläche je eine negative Ladung. Theoretische Rechnung bestätigten diese Annahme.⁸¹ In der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]\text{K}_{1.07}\text{Rb}_{1.93}[\text{Ge}_9]\cdot 5\text{NH}_3$ wird in Abschnitt 6.1 ein weiterer Vertreter der $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Spezies vorgestellt. Auch in Abschnitt 6.4 wird die neue Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_4[\text{Sn}_9]\cdot 7\text{NH}_3$ präsentiert, welche ein Nonatetrelid enthält.

Zusätzlich zu den hochreduzierten $[\text{E}_9]^{4-}$ -Spezies konnten auch Verbindungen mit Anionen der Zusammensetzungen $[\text{E}_9]^{3-}$ ($E = \text{Si} - \text{Pb}$) und $[\text{E}_9]^{2-}$ ($E = \text{Si}, \text{Ge}$) nachgewiesen werden.^{87,92-99} Diese entstehen laut *Sevov* und *Goicoechea* nach der Abgabe eines Elektrons, welches durch das Lösungsmittel solvatisiert wird, wie in Schema 6.1 dargestellt ist.^{21,100}

Schema 6.1 – Gleichgewicht der $[\text{E}_9]^{x-}$ -Cluster in Lösung nach Sevov.



Nachdem allerdings die Gruppe um *Eichhorn* die Protonierung des Nonastannids in Ethylendiamin via NMR nachweisen konnten, drängte sich die Vermutung einer Protonierung anstelle der Oxidation auf.¹⁵ Dieser Verdacht erhärtete sich kürzlich nach der simultanen Detektion von $[\text{HSi}_9]^{3-}$ sowohl in Lösung, als auch im Kristall, und der zweifach protonierten Spezies $[\text{H}_2\text{Si}_9]^{2-}$.^{28,30,101} Zusätzlich konnte *Lorenz* in der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{HGe}_9]\cdot 4\text{NH}_3$ die Protonierung eines Nonagermanids belegen.¹⁰² Basierend auf diesen Ergebnissen stellte *Eichhorn* ein alternatives Gleichgewicht der Nonatetrelide in Lösung auf, welches die Ladungsverringerung durch Protonierung berücksichtigt. Dieses ist in Schema 6.2 gezeigt. Mit der im Rahmen dieser Arbeit in Abschnitt 6.2 beschriebenen Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{PPh}_3[\text{HGe}_9]\cdot 5\text{NH}_3$ konnte ein weiteres Exemplar eines protonierten Nonatetrelids isoliert und charakterisiert werden.

Schema 6.2 – Gleichgewicht der $[E_9]^{x-}$ -Cluster in Lösung nach Berücksichtigung der Protonierung durch Ammoniak in Anlehnung an *Eichhorn* und *Lorenz*.^{15,28}



Neben den bereits beschriebenen Monomeren der Tetrelidcluster können die Nonagermanide oxidativ zu Di-, Oligo- oder auch Polymeren verknüpft werden.^{85,94,103–112} Eine Übersicht über die Verbindungen sowie die darin enthaltenen Polyanionen ist in Tabelle 6.1 aufgelistet. Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit der Verbindung $[\text{K}_{0.27}/\text{Rb}_{0.73}([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{2.4}\text{Rb}_{1.6}[\text{Ge}_{18}]\cdot 10\text{NH}_3$ das bisher zweite Ammoniakat eines $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]$ -Dimers isoliert werden, welches in Abschnitt 6.3 beschrieben wird. In Abschnitt 6.4 wird die Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{Sn}_2$ beschrieben, welche das erste Polymer aus $[\text{Sn}_9]$ -Käfigen darstellt.

Neben den Nonatetrelidkäfigen sind sowohl im Festkörper als auch in Lösung tetraederförmige Cluster bekannt, welche ebenfalls vierfach negativ geladen sind. Diese $[E_4]^{4-}$ -Cluster liegen in den Festkörperphasen A_4E_4 ($A = \text{Na} - \text{Cs}$; $E = \text{Si} - \text{Pb}$)^{16,52–63} und $A_{12}E_{17}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$; $E = \text{Si} - \text{Sn}$)^{65,69} vor, sowie auch in Solvatkristallen.²⁸ Beispiele hierfür sind die Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Si}_4\cdot 7\text{NH}_3$, $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\cdot 9\text{NH}_3$, $\text{Na}_4\text{Sn}_4\cdot 13\text{NH}_3$ und $\text{Rb}_4\text{Pb}_4\cdot 2\text{NH}_3$.^{113–116} Die $[E_4]^{4-}$ -Käfige können wie auch die Nonatetrelide sowohl mittels der *Wade-Mingos*-Regeln, als auch elektronenpräzise durch die $(8-n)$ -Regel strukturell und elektronisch beschrieben werden.^{6,7,10,89–91} So liefert die Berechnung der Gerüstelektronen einen Wert von 12, welcher einem nido-Cluster $(2n+4)$ entspricht und somit die tetraedrische Struktur des Käfigs vorhersagt. Diese Geometrie lässt sich durch Entfernen einer Ecke der trigonalen Bipyramide erklären, welche für diese Gerüstelektronenzahl als closo-Cluster erwartbar ist. Laut der elektronenpräzisen Beschreibung via der $(8-n)$ -Regel bildet jedes der Tetrelatome drei Bindungen aus und trägt zusätzlich eine negative Ladung. Durch diese Ladung ist beispielsweise das $[\text{Si}_4]^{4-}$ isoelektronisch zum P_4 -Molekül. Wie auch die Nonatetrelide können die $[E_4]$ -Cluster unterschiedliche

Tab. 6.1 – Übersicht der Verbindungen mit [Ge₉] Di-, Tri-, Tetra- und Polymeren.

Anion	Verbindung
[Ge ₉ -Ge ₉] ⁶⁻	[K([2.2.2]-crypt)] ₂ Cs ₄ [Ge ₉ -Ge ₉]·6en ¹⁰³ [K([2.2.2]-crypt)] ₆ [Ge ₉ -Ge ₉]·xen ($x = 0.5, 1.5$) ¹⁰⁴ [K([2.2.2]-crypt)] ₂ K ₄ [Ge ₉ -Ge ₉]·6en ¹⁰⁵ [K([18]Krone-6)] ₂ K ₄ [Ge ₉ -Ge ₉]·2en ¹⁰⁶ [K([18]Krone-6)] ₃ Cs ₃ [Ge ₉ -Ge ₉]·2en ¹⁰⁶ [Rb(B[18]Krone-6)] ₂ Rb ₄ [Ge ₉ -Ge ₉]·xen ($x = 4, 6$) ¹⁰⁶ K ₆ [Ge ₉ -Ge ₉]·12dmf ¹⁰⁷ Rb ₆ [Ge ₉ -Ge ₉]·12dmf ¹⁰⁷ K _{2.5} Cs _{3.5} [Ge ₉ -Ge ₉]12dmf ¹⁰⁷ Cs ₆ [Ge ₉ -Ge ₉]·4NH ₃ ⁸⁵ K ₄ [K([2.2.2]-crypt)] ₂ [Ge ₉ -Ge ₉]·4en·2thf ¹⁰⁸
[Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁶⁻	[Rb([2.2.2]-crypt)] ₆ [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉]·3en ¹⁰⁹ [K([18]Krone-6)] ₆ [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉]·3en·tol ¹¹²
[Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁸⁻	[Rb([18]Krone-6)] ₈ [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉]·xen ($x = 2, 6$) ¹¹¹ [K([18]Krone-6)] ₈ [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉]·8en ¹¹⁰ [K([18]Krone-6)] ₈ [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉]·4pyr ¹⁰⁸
¹ _∞ [Ge ₉] ²⁻	[K([18]Krone-6)] ₂ Ge ₉ ·en ⁹⁴

Ladungen tragen. So charakterisierte *Härtl* im Rahmen seiner Dissertation die Verbindung [Li(NH₃)₃]₄Si₄, welche einen [Si₄]³⁻-Käfig enthält.⁹⁷ Während in der Elektronendichtekarte kein Proton an den Silicidkäfig lokalisiert werden konnte, lässt sich eine Protonierung aufgrund der schlechten Datenqualität nicht ausschließen. Auch bei dem schwereren Homologen Germanium wurde in der Verbindung Ba₂Cl₂Ge₄·18NH₃ ein oxidiertes Germaniumcluster der Ladung -2 vermutet.¹¹⁷ Kürzlich konnte *Lorenz* jedoch durch eine erneute Messung der Verbindung deren Summenformel zu Ba₂Cl₂[H₂Ge₄]·18NH₃ korrigieren.⁷¹ Auch die Charakterisierung der Verbindung [Na([2.2.2]-crypt)]₂[H₂Ge₄]·3NH₃ bekräftigte die These, dass Ladungsverringerungen von *Zintl*-Ionen in Lösung auf Protonierung anstelle von Oxidation zurückzuführen sind.⁷¹ Die Detektion von [HSi₄]³⁻ in Lösung via 2D-¹H-²⁹Si-NMR, sowie begleitende Rechnungen unterstützen diese Hypothese ebenfalls.²⁹

Zusätzlich zu den bereits erwähnten [E₉]^{x-} und [E₄]^{x-}-Clustern ($x = 2-4$), welche von den Elementen der 14. Gruppe gebildet werden, treten auch Käfige der Zusammensetzung [E₅]²⁻ auf. Diese können im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Spezies nicht im Festkörper gebildet werden und sind daher nur aus Lösungen bekannt. So gelang es der Gruppe um *Corbett* 1977 sowohl das Pentastannid, als auch das Plumbid-Analogon aus der Umsetzung der jeweiligen Na₄E₉ Phase in Ethylendiamin unter Anwesenheit von [2.2.2]-crypt zu synthetisieren.⁸⁰ Auch die Silicium- und Germaniumanaloge konnten inzwischen charakterisiert werden, etwa in den Verbindungen [Rb([2.2.2]-crypt)]₂[Si₅]·4NH₃ und [K([2.2.2]-crypt)]₂[Ge₅]·4NH₃.^{92, 118} Bislang ist noch keine chelatmittelfreie Verbindung bekannt, welche einen [E₅]²⁻-Cluster enthält. Die Struktur der Pentatetrelide entspricht einer trigonalen Bipyramide, wobei die

negativen Ladungen formal von den axialen Atomen getragen werden. Diese Geometrie sowie die Elektronik können gleichermaßen mit den *Wade-Mingos*-Regeln (Gerüstelektronen = $12 = (2n+2) = \text{closo}$), als auch durch das *Zintl-Klemm* Konzept beschrieben werden. Hierbei ergibt sich eine durchschnittliche Bindungszahl von 3.6 pro Atom, welche durch die beiden dreibindigen apikalen sowie die drei vierbindigen äquatorialen Bindungen erklärt wird. In Abschnitt 6.5 wird in der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2\text{PPh}_3\text{Pb}_5\cdot\text{NH}_3$ ein neues Cokristallat eines $[\text{Pb}_5]^{2-}$ mit PPh_3 beschrieben.

Obwohl die Isolation von Verbindungen mit $[\text{E}_5]^{2-}$ -Käfigen ($E = \text{Si} - \text{Pb}$) aus Lösungen der A_4E_4 , A_4E_9 und $A_{12}E_{17}$ -Phasen als Beweis der Entstehung der Käfige durch Umlagerungen der Tetrelatome in Lösung diente, ist der genaue Reaktionsweg bis heute nicht abschließend geklärt.^{17, 18, 92, 118, 119} Auch Untersuchungen mittels NMR konnten bisher keinen Aufschluss über das Verhalten der Käfige in Lösung geben. Allerdings konnten kürzlich die beiden Signale des $[\text{Si}_5]^{2-}$ -Clusters detektiert werden, welche sich aus der chemischen Äquivalenz der beiden axialen, sowie der drei äquatorialen Atome ergeben.²⁹ Auch *via* ^{207}Pb -NMR konnte eines der Signale des Clusters bei -3591 ppm identifiziert werden.²⁷

6.1 [K([2.2.2]-crypt)]K_{1.07}Rb_{1.93}[Ge₉]·5NH₃

6.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Aus der Umsetzung von K₆Rb₆Ge₁₇ (150.0 mg, 0.08 mmol), AuPPh₃Cl (37.4 mg, 0.08 mmol) und [2.2.2]-crypt (42.7 mg, 0.11 mmol) in wenigen Millilitern flüssigen Ammoniaks konnten nach zweimonatiger Lagerung bei 233 K gelbe Plättchen der Verbindung erhalten werden. Ein geeignetes Exemplar wurde isoliert und röntgenographisch untersucht.

Die Messung wurde auf der Maschine *SuperNova* durchgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte mit der Software *ShelXT*, die Verfeinerung mit *ShelXL*. Die Details zu Strukturlösung und -Verfeinerung können aus Tabelle 6.2 entnommen werden.

Tab. 6.2 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]K_{1.07}Rb_{1.93}[Ge₉]·5NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₁₈ H ₅₁ N ₇ O ₆ K _{2.07} Rb _{1.93} Ge ₉	Molekulare Masse [g/mol]	1360.86
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	a [Å] = 10.3556(9) b [Å] = 11.3533(10) c [Å] = 18.6598(12)		α [°] = 86.455(6) β [°] = 85.826(6) γ [°] = 85.846(7)
Volumen [Å ³]	2178.7(3)	Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.074	μ [mm ⁻¹]	11.605
F(000)	1309.0	Kristallgröße [mm]	0.194x0.113x0.041
Strahlungstyp, λ [Å]	Cu-K α , 1.54184	2θ -Bereich [°]	7.82 bis 152.722
Messbereich	$-13 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 12$ $-23 \leq l \leq 23$		
Reflexe alle/unabhäng.	16756 / 8785	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	8785 / 0 / 484	R_{int} [%]	5.30
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [%]	7.01, 17.74	Compl. [%]	97.7
R_1, wR_2 [alle Daten] [%]	9.85, 19.57	GooF	1.114
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	1.21 / -1.04	Messtemperatur [K]	123.01(10)

6.1.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben einem [Ge₉]-Käfig drei gemischt besetzte Alkalimetallpositionen, sowie ein [K([2.2.2]-crypt)]-Komplex und fünf Kristallammoniakmoleküle (siehe Abb. 6.2).

Der Germaniumkäfig weist eine Fehlordnung auf, wobei die Hauptkomponente zu 55 % vorliegt. Die beiden fehlgeordneten Komponenten überlagern so, dass die Spitze der Nebenkompone auf einer Ecke der freien Grundfläche der Hauptkomponente liegt, wie aus Abbildung 6.3 ersichtlich wird. Typischerweise liegen die Bindungslängen innerhalb der [Ge₉]⁴⁻-Käfige zwischen 2.4 und 3 Å.¹²⁰ Während die meisten der Ge-Ge Bindungslängen der hier beschrie-

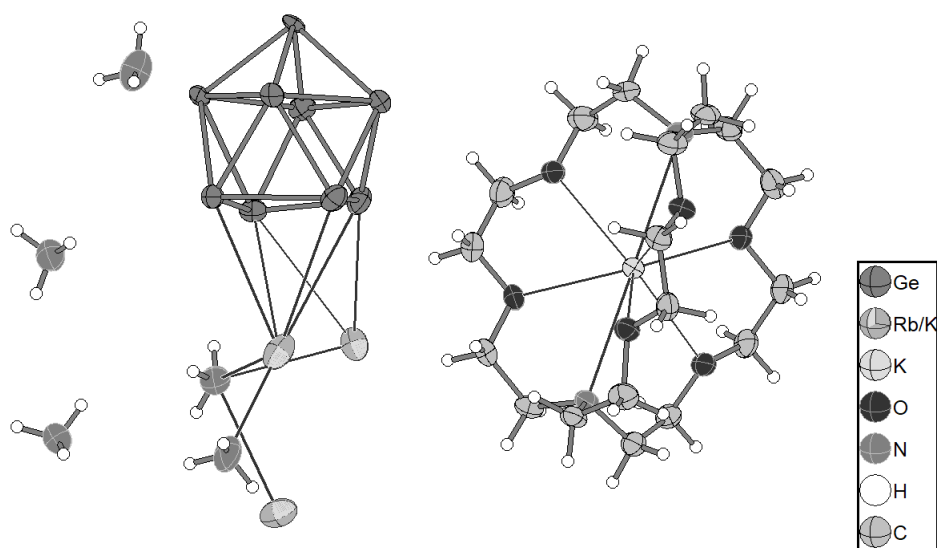


Abb. 6.2 – Darstellung der asymmetrischen und nominellen Einheit der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]K_{1.07}Rb_{1.93}[Ge₉]-5NH₃. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ist nur die Hauptkomponente des [Ge₉]-Käfigs gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

benen Verbindung mit Werten zwischen 2.463(19) Å und 3.00(2) Å in diesen Bereich fallen, weisen beide der Käfigkomponenten je eine verzerrte Bindung auf. So ist die Distanz zwischen den Atomen Ge6 und Ge7 mit nur 2.31(2) Å verkürzt, wohingegen der Abstand der Atome Ge4A und Ge5A mit 3.213(18) Å gestreckt ist.

Mit Abständen im Bereich zwischen 3.257(14) Å und 3.948(12) Å sind drei kristallographisch unabhängige Alkalimetallpositionen um den [Ge₉]-Käfig angeordnet. Alle drei dieser Positionen sind mit Kalium und Rubidium mischbesetzt. Die genauen Werte der Besetzungsfaktoren können aus Tabelle 6.3 entnommen werden.

Während alle freien Alkalimetallkationen fünf Kontakte zu Germaniumatomen ausbilden,

Tab. 6.3 – Besetzungsfaktoren der freien Alkalimetallpositionen

	Anteil Kalium [%]	Anteil Rubidium [%]
Rb1/K2	53.8	46.2
Rb2/K3	31.7	68.3
Rb3/K4	19.8	80.2

binden wie zu erwarten die Alkalimetallpositionen mit höherem Rubidiumanteil an drei Käfige, während K2/Rb1 nur an zwei Käfige bindet. Die Koordinationssphären der Alkalimetallkationen werden durch Kontakte zu einem bis drei Ammoniakmolekülen abgesättigt. Zusätzlich zu den drei freien Alkalimetallpositionen ist in der Struktur ein [K([2.2.2]-crypt)]-Komplex vorhanden, wodurch insgesamt die Ladung des [Ge₉]-Käfigs von -4 neutralisiert wird. Das Kaliumatom ist dabei mittig in dem [2.2.2]-crypt-Molekül lokalisiert, wobei es Kontakte zu

sechs Sauerstoffatomen im Abstand von 2.769(7) Å bis 2.894(7) Å ausbildet. Die Koordinationssphäre des Kations wird durch die Kontakte zu den zwei Stickstoffatomen des [2.2.2]-crypt-Moleküls vervollständigt, wobei die Abstände mit Werten von 3.023(8) Å und 3.054(9) Å im erwartbaren Bereich liegen.⁸⁴

In der Elementarzelle ergeben sich Schichten aus über Alkalimetallkationen verknüpften [Ge₉]-Käfigen und Ammoniakmolekülen in der kristallographischen *a-b*-Ebene, welche entlang der *c*-Achse durch die Kalium-Kronenether Komplexe voneinander getrennt sind (siehe Abb. 6.4).

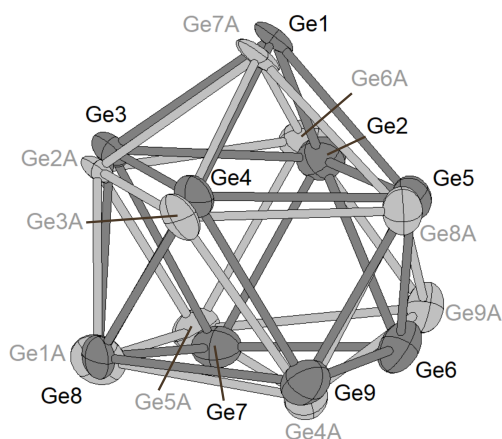


Abb. 6.3 – [Ge₉]-Käfig der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]K_{1.07}Rb_{1.93}[Ge₉]·5NH₃ mit fehlgeordneter Komponente. Die Nebenkompente ist in hellgrau dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

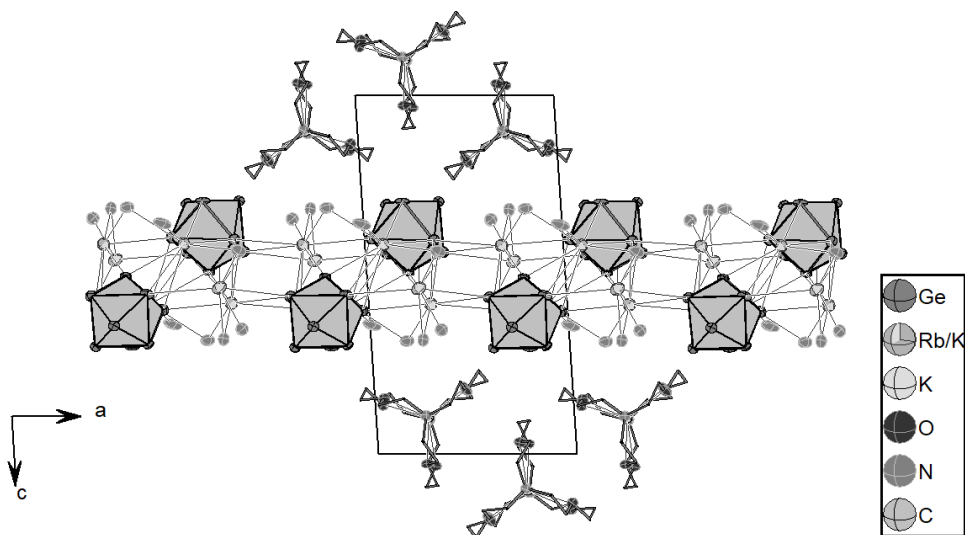


Abb. 6.4 – Sicht auf die Elementarzelle der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]K_{1.07}Rb_{1.93}[Ge₉]·5NH₃ entlang der *b*-Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt und C- und O-Atome als wires/sticks gezeichnet. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

6.2 [K([2.2.2]-crypt)]₃PPh₃[HGe₉]·5NH₃

6.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Phase K₆Rb₆Ge₁₇ (150.0 mg, 0.08 mmol) wurde mit AuPPh₃Cl (37.4 mg, 0.08 mmol) und [2.2.2]-crypt (42.7 mg, 0.11 mmol) im Verhältnis 1:1:1.5 in wenigen Millilitern flüssigem Ammoniak gelöst, wobei sich eine rotbraune Färbung einstellte. Nach zwei Monaten der Lagerung bei 313 K konnten gelbe Platten der in Kapitel 6.1 beschriebenen Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]₃Ge₉·5NH₃ isoliert werden. Einen Monat später konnten rötliche Platten der hier beschriebenen Verbindung aus dem selben Ansatz entnommen werden. Ein geeigneter Kristall der Verbindung wurde kristallographisch untersucht.

Zur Strukturlösung wurde die Software *ShelXT* verwendet und *ShelXL* zur Verfeinerung zu Hilfe gezogen. Die Details zur Messung und zur Strukturverfeinerung können aus Tabelle 6.4 entnommen werden.

Tab. 6.4 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung von [K([2.2.2]-crypt)]₃PPh₃[HGe₉]·5NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₇₂ H _{138.94} N ₁₁ O ₁₈ P K ₃ Ge ₉	Molekulare Masse [g/mol]	2248.45
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	a [Å] = 14.1876(3) b [Å] = 15.0135(3) c [Å] = 26.8216(5)		α [°] = 106.146(2) β [°] = 90.089(2) γ [°] = 116.300(2)
Volumen [Å ³]	4867.51(19)	Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.534	μ [mm ⁻¹]	2.946
F(000)	2304.0	Kristallgröße [mm]	0.068x0.044x0.035
Strahlungstyp, λ [Å]	Mo- K_{α} , 0.71073	2θ -Bereich [°]	6.552 bis 64.698
Messbereich	$-12 \leq h \leq 18$ $-20 \leq k \leq 19$ $-32 \leq l \leq 35$		
Reflexe alle/unabhängig.	44305 / 24031	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	2431 / 18 / 1081	R_{int} [%]	5.18
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [%]	5.27, 8.80	Compl. [%]	99.7
R_1, wR_2 [alle Daten] [%]	9.9, 10.42	Goof	1.019
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	0.80 / -0.86	Messtemperatur [K]	123.00(10)

6.2.2 Strukturdiskussion

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit der Struktur, die gleichzeitig die nominelle Einheit darstellt, beinhaltet neben drei K([2.2.2]-crypt) Molekülkationen, einem Triphenylphosphan Molekül und fünf Kristallammoniakmolekülen einen teilweise fehlgeordneten [HGe₉]-Käfig (siehe Abb. 6.5).

Hierbei ist das Proton an ein Germaniumatom (Ge9) der unteren quadratischen Grundfläche gebunden. In der Elektronendichtekarte konnte ein Peak lokalisiert werden, welcher im

Bereich einer H-Ge Bindung lag (1.6 \AA) und bei Besetzung mit einem H-Atom und freier Verfeinerung einen Besetzungsfaktor von 0.9 ergab. Die *H-Ge* Bindungslänge beträgt hierbei $1.54(7) \text{ \AA}$. Diese Besetzung entspricht annähernd dem Besetzungsfaktor der Hauptkomponente des $[\text{Ge}_9]$ -Käfigs, welche zu 93.7 % vorliegt. Die beiden Atome Ge8 und Ge9 sind jeweils zu 6.3 % fehlgeordnet und verzerren die Grundfläche des Käfigs.

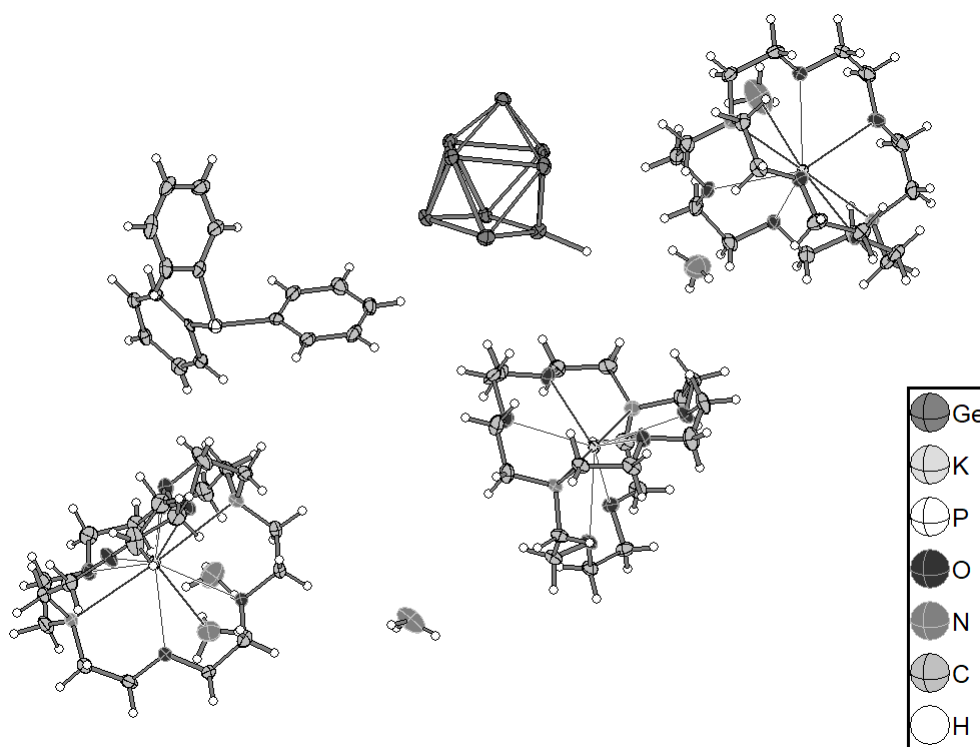


Abb. 6.5 – Darstellung der asymmetrischen und nominellen Einheit der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{PPh}_3[\text{HGe}_9]\cdot 5\text{NH}_3$. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur die Hauptkomponente des $[\text{Ge}_9]$ -Käfigs gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Bindungslängen innerhalb des $[\text{HGe}_9]$ -Käfigs liegen mit Werten zwischen $2.4870(8) \text{ \AA}$ und 2.8841 \AA im Bereich literaturbekannter Ge-Ge Einzelbindungen. Mit einem Diagonalenverhältnis von 1.16 und einem h/e -Verhältnis von 1.20 liegt der Käfig zwischen der D_{3h} - und der C_{4v} -Symmetrie, wobei sich der Cluster besser als verzerrtes einfach überkappedes quadratisches Antiprisma beschreiben lässt. Während die längsten Bindungen innerhalb des Clusters innerhalb der überkappeden Grundfläche liegen, sind die Abstände Ge6-Ge9 und Ge8-Ge9 mit respektive $2.4870(8) \text{ \AA}$ und $2.4977(8) \text{ \AA}$ gegenüber nicht protonierten $[\text{Ge}_9]$ -Käfigen verkürzt. Diese Verzerrung ist sowohl in der Seitenansicht des Käfigs, als auch in der Aufsicht erkennbar, was aus Abbildung 6.6 ersichtlich wird. Die Verzerrung des Käfigs als Resultat der Protonierung einer Ecke der Grundfläche konnte bereits an Nonatetrelidkäfigen des Siliciums und Zinns beobachtet werden.^{15,28,101}

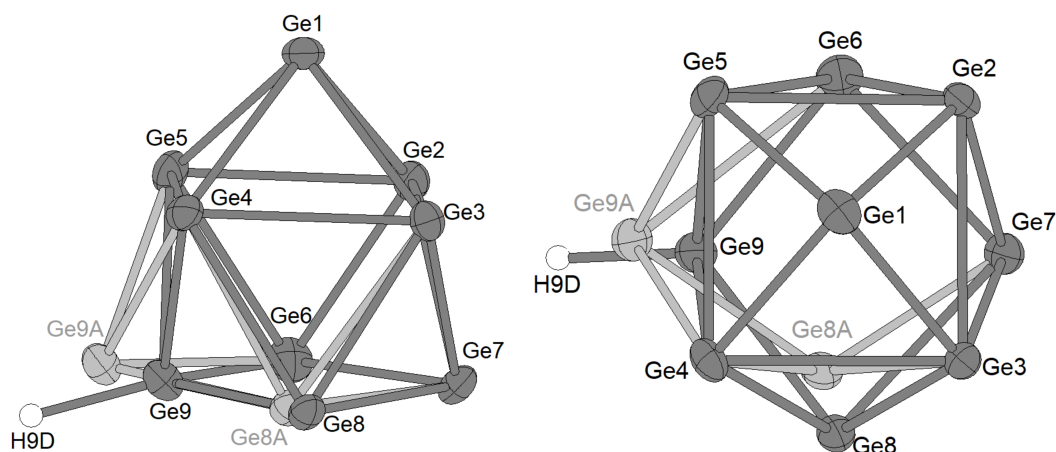


Abb. 6.6 – Seiten- und Aufsicht des $[\text{Ge}_9]$ -Käfigs in der Verbindung $[K([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{PPh}_3[\text{HGe}_9]\cdot 5\text{NH}_3$. Fehlgeordnete Atome sind in hellgrau dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zur Kompensation der dreifach positiven Ladung der Alkalimetall Kationenkomplexe wird dem Germanidkäfig eine Ladung von -3 zugewiesen, da PPh_3 als neutrales Molekül behandelt wird. Diese Ladung kann durch die Protonierung des ursprünglich vierfach negativ geladenen Nonagermanids erklärt werden. Trotz der annähernd sphärischen Umgebung der Kaliumkationen durch die $[2.2.2]\text{-crypt}$ -Komplexe bilden zwei der Alkalimetallkationen zusätzlich einen Kontakt zu einem Ammoniakmolekül aus. Die Abstände der Alkalimetallkationen zu den Stickstoffatomen des Ammoniaks liegen hierbei bei $3.848(5)$ Å und $3.901(5)$ Å und sind somit länger als die K-N Kontakte innerhalb der $[K([2.2.2]\text{-crypt})]$ Komplexe, welche von $2.958(3)$ Å bis $3.057(3)$ Å reichen.

Die Verbindung $[K([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{PPh}_3[\text{Ge}_9]$ wurde bereits 1991 von *Angilella* und *Belin* aus Ethylendiamin kristallisiert und charakterisiert.¹²¹ Obwohl der Käfig in der publizierten Verbindung ebenfalls eine Verzerrung gegenüber den idealen Geometrien D_{3h} und C_{4v} aufweist, wurde von den Autoren eine Oxidation des Käfigs als Grund der Ladungserniedrigung angenommen. Aufgrund einer möglicherweise vorliegenden unaufgelösten Fehlordnung, sowie den Einschränkungen durch die damaligen technologischen Möglichkeiten der Röntgendiffraktometrie kann eine Protonierung des publizierten Käfigs weder ausgeschlossen, noch bestätigt werden. Nach dem Vergleich der Elementarzellen jedoch liegt der starke Verdacht einer Protonierung nahe, da beide Zellen nach Vernachlässigung der Lösungsmittelpositionen eine identische Positionierung der Schwermetallatome aufweisen, wie in Abbildung 6.7 gezeigt ist.

Das hier beschriebene Ammoniakat der Verbindung konnte bereits von *Hamberger* im Rahmen seiner Dissertation isoliert und charakterisiert werden.¹¹⁷ Aufgrund der schlechten Datenqualität der Messung konnte jedoch kein Proton am Germaniumkäfig lokalisiert werden, obwohl der Käfig ebenfalls eine Verzerrung aufweist.

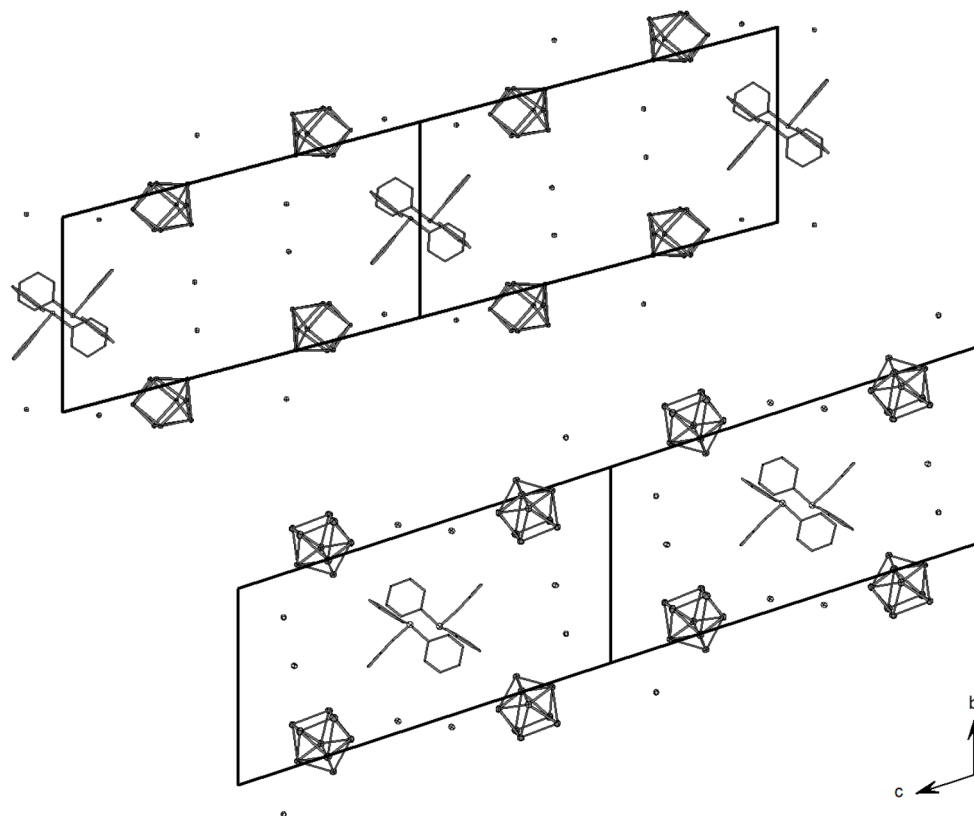


Abb. 6.7 – Vergleich der Elementarzellen der Verbindungen $[K([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{PPh}_3[\text{Ge}_9]$ (oben) von *Belin et al.* und $[K([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{PPh}_3[\text{HGe}_9]\cdot 5\text{NH}_3$ (unten). Die Berechnung der Atompositionen der Vergleichszelle erfolgten aus dem bei der CCDC-Strukturdatenbank hinterlegten CIF (CCDC-Nr.:1261245). Zur besseren Übersichtlichkeit sind weder H-Atome noch [2.2.2]-crypt-Moleküle dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie aus Tabelle 6.5 zu entnehmen ist, sind die Zellparameter der Verbindungen nicht identisch, jedoch kann die Vergrößerung der Zelle der hier beschriebenen Verbindung auf die Einlagerung der Ammoniakmoleküle zurückgeführt werden. Die Vermutung der Protonierung wird durch die von *Lorenz et al.* durchgeführten Rechnungen bekräftigt, wonach eine Erniedrigung der Ladung durch Protonierung der Nonatetrelidkafige in Lösung energetisch begünstigt ist.²⁸ Zusätzlich sorgt die mit der Ladungsverringerung einhergehende Veränderung der elektronischen und räumlichen Struktur für eine zusätzliche Stabilisierung. So ist mit den Wade-Mingos Regeln eine Vorhersage der Clusterstruktur des protonierten Nonatetrelids möglich, wohingegen für einen nackten $[\text{Ge}_9]^{3-}$ -Käfig keine Vorhersage getroffen werden kann, da dieser elektronisch zwischen den Clustern $[\text{Ge}_9]^{2-}$ und $[\text{Ge}_9]^{4-}$ liegt. Aufgrund der höheren Azidität von Ethylendiamin im Vergleich zu Ammoniak sollte eine Protonierung des $[\text{Ge}_9]$ -Käfigs in Ethylendiamin leichter ablaufen, als dies in NH_3 der Fall wäre.

Tab. 6.5 – Vergleich der Zellparameter der Verbindungen [K([2.2.2]-crypt)]₃PPh₃[Ge₉] von *Belin et al.* und [K([2.2.2]-crypt)]₃PPh₃[HGe₉] \cdot 5NH₃

	Publikation <i>Belin</i> ¹²¹	diese Arbeit
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	14.356(4)	14.1867(3)
b [Å]	14.994(3)	15.0135(3)
c [Å]	25.641(5)	26.8216(5)
α [°]	105.65(1)	106.146(2)
β [°]	84.76(3)	90.089(2)
γ [°]	115.83(3)	116.30(2)
Volumen [Å ³]	4781.53	4867.51(19)

Tab. 6.6 – Vergleich Wade-Mingos Regeln für die Cluster [Ge₉]³⁻ und [HGe₉]³⁻

	[Ge ₉] ³⁻	[HGe ₉] ³⁻
Summe der Valenzelektronen der Gerüstatome (n)	9·4	9·4
+ Valenzelektronen der H-Atome	0	1
+ Anzahl der Ladungen	3	3
– 2 Elektronen pro Gerüstatom	9·2	9·2
Anzahl der Gerüstatome	21 $\hat{=}$ 2n+3	22 \rightarrow 2n+4
Struktur	zwischen closo und nido	nido

6.3 $[\text{K}_{0.27}/\text{Rb}_{0.73}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{2.4}\text{Rb}_{1.6}[\text{Ge}_{18}] \cdot 10\text{NH}_3$

6.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Dunkelrote Nadeln der Verbindung konnten nach 18-monatiger Lagerung bei 233 K aus der Umsetzung von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ (100.0 mg, 0.05 mmol), $\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{AgCl}$ (26.8 mmol, 0.05 mmol), [2.2.2]-crypt (28.5 mg, 0.08 mmol) und [18]Krone-6 (33.3 mg, 0.13 mmol) in wenigen Millilitern Ammoniak isoliert werden.

Ein geeignetes Exemplar der sehr empfindlichen Kristalle wurde auf dem Gerät *SuperNova E* mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Strukturlösung erfolgte mit der Software *ShelXT*, wobei *ShelXL* zur Verfeinerung verwendet wurde. Die Details zur Strukturlösung und -verfeinerung können aus Tabelle 6.7 entnommen werden.

Tab. 6.7 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung der Verbindung $[\text{K}_{0.27}/\text{Rb}_{0.73}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{2.4}\text{Rb}_{1.6}[\text{Ge}_{18}] \cdot 10\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{78}\text{N}_{10}\text{O}_{12}$ $\text{K}_{2.91}\text{Rb}_{3.09}\text{Ge}_{18}$	Molekulare Masse [g/mol]	2382.58
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$I2/a$
Zellparameter	a [Å] = 19.4857(13) b [Å] = 10.2481(8) c [Å] = 35.672(3)		α [°] = 90 β [°] = 97.022(7) γ [°] = 90
Volumen [Å ³]	7070.0(9)	Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.239	μ [mm ⁻¹]	9.857
F(000)	4535.0	Kristallgröße [mm]	0.121x0.075x0.04
Strahlungstyp, λ [Å]	Mo- K_{α} , 0.71073	2θ -Bereich [°]	5.804 bis 56.554
Messbereich	$-24 \leq h \leq 25$ $-13 \leq k \leq 13$ $-47 \leq l \leq 40$		
Reflexe alle/unabhäng. Daten/Restr./Para.	20989 / 8376 8376 / 54 / 404	Absorptionskorrektur	Gauss
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [%]	8.26, 18.92	R_{int} [%]	7.55
R_1, wR_2 [alle Daten] [%]	14.69, 22.03	Compl. [%]	95.5
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [eÅ ⁻³]	1.41 / -1.27	GooF	1.059
		Messtemperatur [K]	123.00(10)

6.3.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$. In der asymmetrischen Einheit liegen neben einem [Ge₉]-Käfig und fünf Ammoniakmolekülen vier Alkalimetallpositionen vor, von welchen eine durch ein [18]Krone-6-Molekül komplexiert wird (Siehe Abb. 6.8).

Die zentrale Einheit der Verbindung besteht aus einem [Ge₁₈]⁶⁻-Cluster, welcher durch die oxidative Verknüpfung zweier [Ge₉]⁴⁻-Käfige entsteht, wobei die Käfige über eine Ecke der

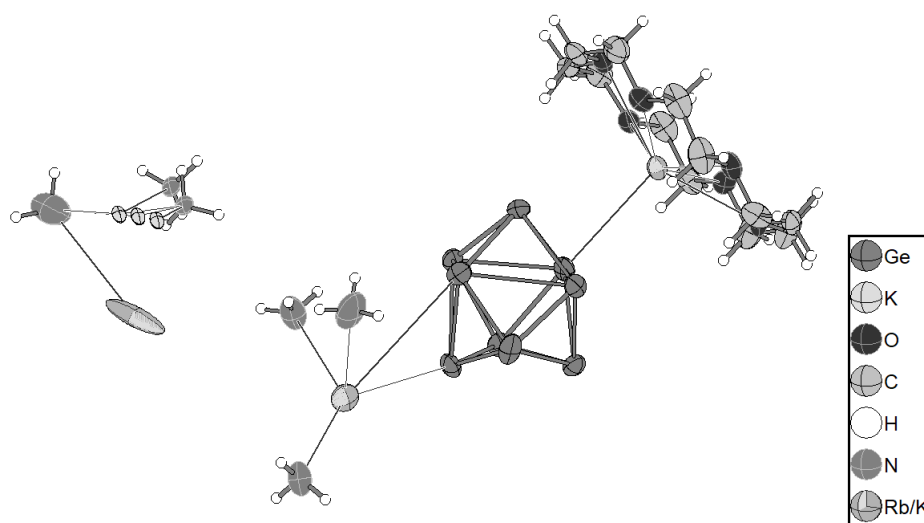


Abb. 6.8 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[K_{0.27}/Rb_{0.73}([18]Krone-6)]_2K_{2.4}Rb_{1.6}[Ge_{18}] \cdot 10NH_3$. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur die Hauptkomponente des $[Ge_9]$ -Käfigs gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

quadratischen Grundfläche verbunden sind, wie in Abbildung 6.9 gezeigt ist. Da eine C_2 -Achse senkrecht auf der Ge-Ge exo-Bindung steht, kann der $[Ge_{18}]$ -Cluster kristallographisch durch einen $[Ge_9]$ -Käfig beschrieben werden. Dieser Käfig weist im Rahmen des Fehlers eine 50:50 Fehlordnung auf, wobei allerdings die beiden Atome Ge2 und Ge3 in beiden Komponenten vorliegen. Der Zusammenhang zwischen den beiden Komponenten **1** (Ge1 – Ge9) und **2** (Ge1A – Ge9A) ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Das Vorliegen des beschriebenen Motivs wurde durch einen Symmetrieabstieg in die Raumgruppe $P1$ überprüft.

Die beiden Komponenten, die sich aus der Lösung der Fehlordnung ergeben, unterscheiden sich signifikant in ihrer Geometrie. Während sich der Cluster der Komponente 1 (Ge1 – Ge9) aufgrund seines h/e -Verhältnisses von 1.01 und Diagonalen-Verhältnisses von 1.19 annähernd als dreifach überkapptes trigonales Prisma mit der Symmetrie D_{3h} beschreiben lässt, entspricht der Käfig der zweiten Komponente (Ge1A – Ge9A) annähernd einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma (siehe Abb. 6.11). So weisen das Diagonalenverhältnis von 1.02, sowie das h/e -Verhältnis von 1.44 auf einen Cluster hin, der näherungsweise mit der Symmetrie C_{4v} beschrieben werden kann.

Innerhalb ihrer unterschiedlichen Geometrien weisen beide Käfige Abweichungen ihrer idealen Symmetrie auf, welche durch Verzerrungen durch die oxidative Kopplung hervorgerufen werden. Käfig 1 ist hierbei stärker verzerrt als sein Gegenstück der Komponente 2. So sind die Bindungen der umliegenden Atome zu Ge6 stark verkürzt, wobei die kürzeste Bindung mit einer Länge von $2.30(4)$ Å zwischen Ge5 und Ge6 liegt. Aufgrund dieser Verzerrung ist

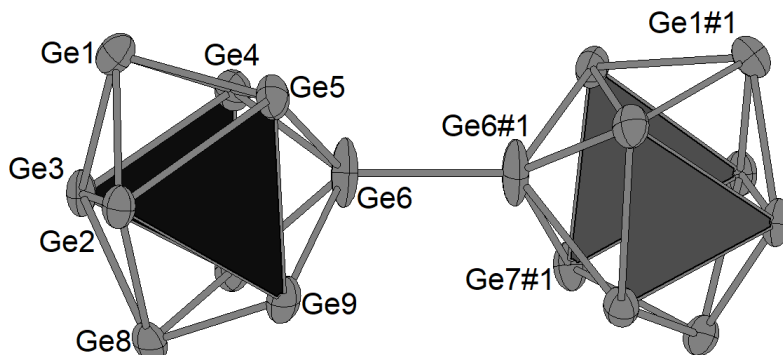


Abb. 6.9 – Zentrale $[\text{Ge}_{18}]^{6-}$ Einheit der Verbindung $[\text{K}_{0.27}/\text{Rb}_{0.73}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{2.4}\text{Rb}_{1.6}[\text{Ge}_{18}] \cdot 10\text{NH}_3$. #1: 1/2-x, y, 1-z. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur Komponente **1** gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

die Bindung zwischen den Atomen Ge4 und Ge5 gestreckt ($d = 2.979(15) \text{ \AA}$), ebenso wie die Bindung Ge2 - Ge3 ($d = 2.8525(17) \text{ \AA}$), welche der exo-Bindung zwischen den Käfigen gegenüberliegt. Diese Art der Verzerrung ist von Nonatetrelid-Clustern bekannt, welche über exo-Bindungen verknüpft sind.^{103,108} Auch einige der Bindungslängen in Käfig 2 sind durch diese Verzerrung verkürzt, wobei die Stauchung weniger stark ausgeprägt ist. So liegen die Bindungsabstände der umliegenden Atome zu Ge6A im Bereich von $2.352(8) \text{ \AA}$ bis $2.75(4) \text{ \AA}$. Die Bindung zwischen den Atomen Ge4A und Ge5A jedoch ist mit einer Länge von $3.40(2) \text{ \AA}$ stark verlängert, was zu einer Verkürzung der Bindung Ge4A - Ge9A auf nur $2.262(6) \text{ \AA}$ führt.

Während die Ge-Ge-exo-Bindung in Komponente **1** mit einer Bindungslänge von $2.50(8) \text{ \AA}$ im Bereich einer Ge-Ge Einzelbindung liegt, ist die exo-Bindung der Komponente **2** mit nur $2.32(8) \text{ \AA}$ deutlich verkürzt. Aufgrund der 50:50-Fehlordnung kann auch eine Umsortierung der Käfige durch die Drehung um die C_2 -Achse nicht ausgeschlossen werden. Da der Abstand zwischen den Atomen Ge6 und Ge6A mit $2.429(10) \text{ \AA}$ näher an der erwartbaren Distanz liegt, scheint die Möglichkeit einer Umsortierung plausibel. Der Aufbau des $[\text{Ge}_{18}]^{6-}$ -Clusters in diesem Fall ist in Abbildung 6.12 dargestellt.

Die sechsfach negative Ladung des $[\text{Ge}_{18}]$ -Clusters wird durch sechs Alkalimetallkationen ausgeglichen, welche auf vier kristallographisch unabhängigen Positionen lokalisiert sind. Zwei

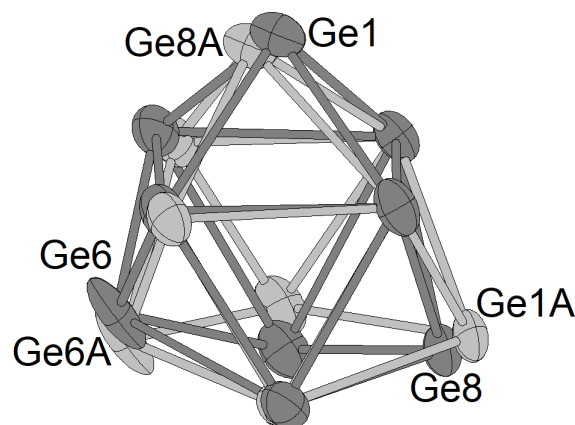


Abb. 6.10 – Abbildung der Haupt- und Nebenkomponente des $[Ge_9]$ -Käfigs in der Verbindung $[K_{0.27}/Rb_{0.73}([18]Krone-6)]_2K_{2.4}Rb_{1.6}[Ge_{18}] \cdot 10NH_3$. Die Nebenkomponente ist in hellgrau gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

dieser Positionen (K4, K1/Rb1) liegen auf der speziellen Wyckoff-Position 4e (zweizählige Achse), während alle restlichen Atome auf allgemeinen Lagen positioniert sind. Durch die Lagen der Kationen K4 und K1/Rb1 sind diese nur einfach in der nominellen Einheit der Verbindung vorhanden, während die anderen beiden durch Verdoppelung der asymmetrischen Einheit einen zweifachen Beitrag zur positiven Ladung geben. Aufgrund der speziellen Lage von K1/Rb1 ist das Ellipsoid des Atoms zigarrenförmig verzerrt. Die Koordinationssphäre des Kations setzt sich aus Kontakten zu zwei $[Ge_9]$ -Käfigen ($d(K/Rb - Ge) = 3.456(5) \text{ \AA} - 4.185(4) \text{ \AA}$), sowie vier Ammoniakmolekülen zusammen. K4 weist eine Fehlordnung auf, wobei die Hauptkomponente zu 50 % vorliegt. Da die Nebenkomponente nicht auf der Drehachse liegt, ergeben sich insgesamt drei Kaliumpositionen, deren Besetzungsfaktoren sich zu 1 addieren. Durch die Position des Kations über der Ge-Ge exo-Bindung bilden sich Kontakte zu sechs Germaniumatomen im Bereich von $3.21(3) \text{ \AA}$ bis $3.97(4) \text{ \AA}$. Zusätzlich verfügt das Anion über Kontakte zu vier Ammoniakmolekülen.

Die beiden restlichen Alkalimetallpositionen K2/Rb2 und K3/Rb3 sind mit Kalium und Rubidium mischbesetzt, mit Kaliumanteilen von respektive 44 % und 25 %. Während K2/Rb2 Kontakte zu drei $[Ge_9]$ -Käfigen mit Abstand von $3.43(3) \text{ \AA}$ und $3.89(3) \text{ \AA}$ und vier Ammoniakmolekülen ausbildet, wird K3/Rb3 von einem Kronenethermolekül komplexiert. Die K/Rb-O Abstände liegen hierbei zwischen $2.840(8) \text{ \AA}$ und $3.029(9) \text{ \AA}$.

Die Cluster sind in der Elementarzelle entlang der *a*-Achse über die freien, gemischten Alkalimetallpositionen zu Strängen verknüpft, wie in Abbildung 6.13 dargestellt ist.

Die Existenz von Dimeren aus *Zintl*-Ionen ist seit 1999 bekannt, als es *Xu* und *Sevov* gelang, Kristalle der Verbindung $[K([2.2.2]-crypt)]_2Cs_4[(Ge_9)-(Ge_9)] \cdot 6en$ zu synthetisieren und zu charakterisieren.¹⁰³ Wenige Jahre später konnten *Fässler et al.* ebenfalls $[Ge_9-Ge_9]^{6-}$ Dimere aus Umsetzungen verschiedener Germanidphasen mit Kronenethern in Ethylendiamin isolieren.¹⁰⁶

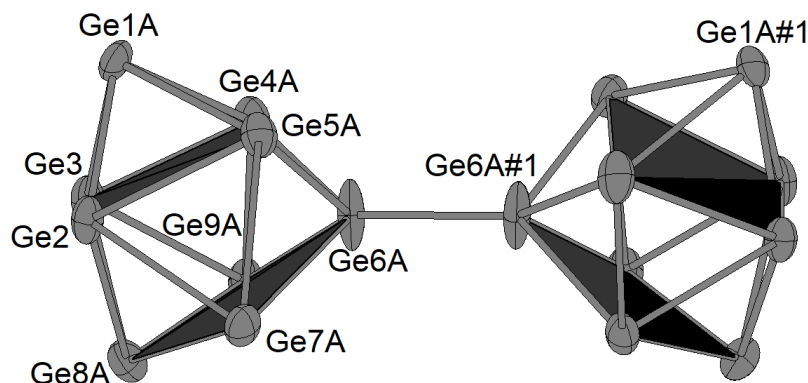


Abb. 6.11 – Zentrale $[\text{Ge}_{18}]^{6-}$ Einheit der Verbindung $[\text{K}_{0.27}/\text{Rb}_{0.73}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{2.4}\text{Rb}_{1.6}[\text{Ge}_{18}] \cdot 10\text{NH}_3$. #1: $1/2-x, y, 1-z$. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur Komponente **2** gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Auch die Synthese der Dimere durch Extraktion binärer Germanidphasen in DMF erwies sich als erfolgreich, als *Fässler et al.* 2006 die Verbindungen $[\text{A}_6][(\text{Ge}_9)-(\text{Ge}_9)] \cdot 12\text{dmf}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{K}/\text{Cs}$) darstellten.¹⁰⁷ Die Verbindung erhielt im Vergleich zu bereits bekannten Analoga keine Chelatkomplexe. Im selben Jahr veröffentlichte *Suchentrunk* im Rahmen seiner Dissertation die Verbindung $\text{Cs}_6\text{Ge}_{18} \cdot 4\text{NH}_3$ ebenfalls eine chelatmittelfreie Kristallstruktur eines $[\text{Ge}_{18}]$ -Dimers, welche zugleich das erste Ammoniakatbeispiel der $(\text{Ge}_9)-(\text{Ge}_9)$ -Dimere darstellt.⁸⁵ In jeder dieser Strukturen sind die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster über eine exo-Bindung zwischen je einer Ecke der freien Grundfläche zu Dimeren verbunden. Die Längen dieser exo-Bindung liegen in der hier beschriebenen Struktur bei $2.34(6) \text{ }$ und $2.49(7) \text{ }$ und sind somit vergleichbar mit den Bindungslängen in den publizierten Strukturen ($2.420 \text{ } - 2.521 \text{ }$).^{103, 106–108} Erst kürzlich konnten *Mayer et al.* in der Verbindung $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{-crypt})]_2\text{K}_4[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9] \cdot 4\text{en} \cdot 2\text{thf}$ eine neue Konformation des $[\text{Ge}_{18}]^{6-}$ -Dimers isolieren.¹⁰⁸ So lassen sich die bereits bekannten Cluster in eine von zwei Kategorien einteilen. Zum einen können Cluster der annähernden Symmetrie C_{4v} vorliegen, welche um die exo-Bindung invertiert sind und wobei die exo-Bindung linear zur Diagonalen der quadratischen Grundfläche liegt. Zum anderen werden Dimere beschrieben, in welchen sich die Kafge näherungsweise mit C_{2v} -Symmetrie beschreiben lassen und die exo-Bindung in die Mitte des Clusters zeigt, wie es auch in den hier beschriebenen Clustern der Fall ist (Siehe Abb. 6.9, 6.11, 6.12). Dies führt dazu, dass die Cluster senkrecht aufeinander stehen. Die beschriebene neue Konformation ist eine Mischung der

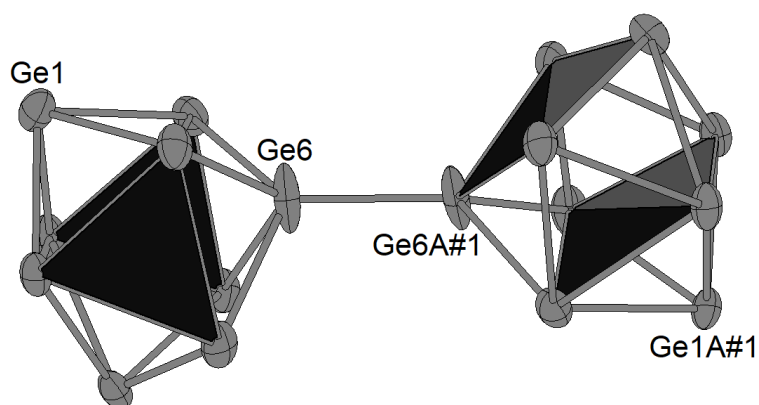


Abb. 6.12 – $[\text{Ge}_{18}]^{6-}$ Einheit der Verbindung bei Umsortierung der Käfigkomponenten. #1: $1/2-x, y, 1-z$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

beiden bereits bekannten, wobei Käfige mit C_{4v} -Symmetrie durch die Verknüpfung senkrecht zueinander stehen. Nach den von *Mayer et al.* aufgestellten Konformationsregeln stellt die hier beschriebene Verbindung ebenfalls eine neue Anordnung der Käfige dar. Einerseits, da diese teilweise durch D_{3h} -Symmetrie beschrieben werden können und andererseits durch die Geometrie der exo-Bindung. So zeigt die exo-Bindung in die Clustermitte, jedoch stehen nicht die Cluster senkrecht aufeinander, sondern die Diagonalen der quadratischen Grundflächen. So können die Cluster um die Drehung der C_2 -Achse, die senkrecht auf der exo-Bindung steht, ineinander überführt werden.

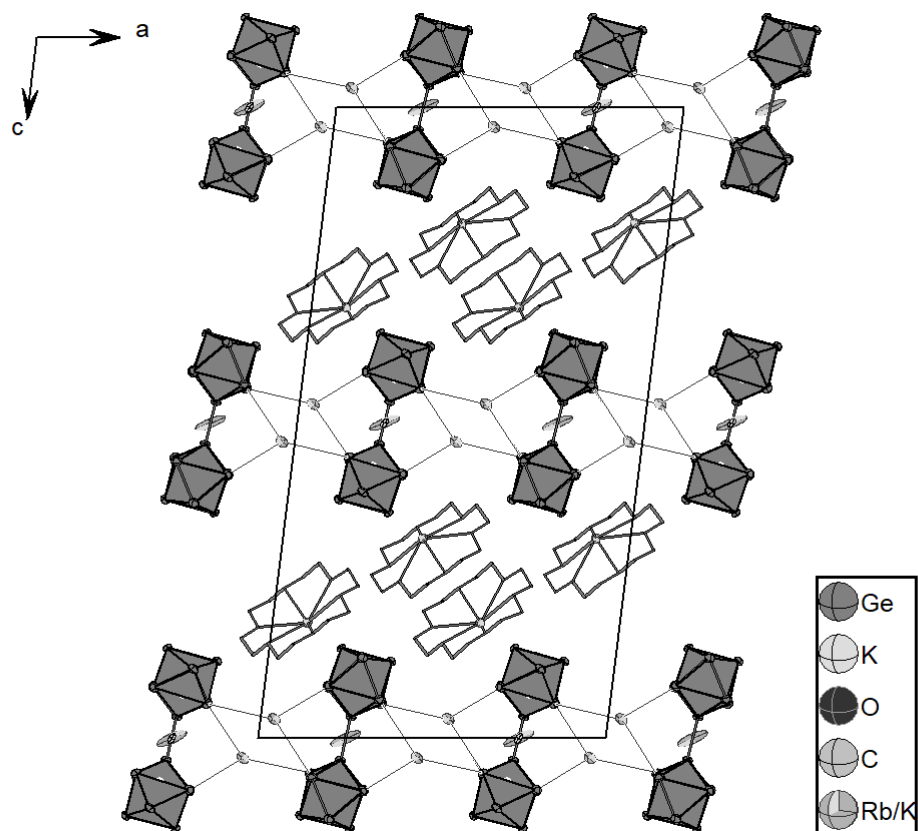


Abb. 6.13 – Blick auf die Elementarzelle der Verbindung $[K_{0.27}/Rb_{0.73}([18]Krone-6)]_2K_{2.4}Rb_{1.6}[Ge_{18}] \cdot 10NH_3$ entlang der b -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind weder H-Atome noch Ammoniakmoleküle dargestellt und [2.2.2]-crypt Moleküle als wires/sticks gezeigt. Nebenkomponenten der fehlgeordneten Anteile sind nicht abgebildet. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

6.4 [Rb([18]Krone-6)₄[Sn₉]·7NH₃ und [Rb([18]Krone-6)₂Rb₂¹_∞[Sn₉]₂

6.4.1 Darstellung und Charakterisierung

Aus der Umsetzung von Rb₄Sn₄ (50.0 mg, 0.06 mmol), AuPPh₃Cl (30.0 mg, 0.06 mmol) und [18]Krone-6 (40.4 mg, 0.15 mmol) in flüssigem Ammoniak wurden nach dreimonatiger Lagerung bei 233 K dunkelrote Kristalle erhalten, von welchen ein geeignetes Exemplar isoliert und mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert wurde.

Der Kristall wurde auf dem Gerät *SuperNova E* analysiert. Für die Strukturlösung wurde *ShelXT* verwendet mit *ShelXL* zur Verfeinerung. Die Details zur Strukturlösung und -Verfeinerung können aus Tabelle 6.8 entnommen werden.

Tab. 6.8 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung von [Rb([18]Krone-6)₄[Sn₉]·7NH₃ / [Rb([18]Krone-6)₂Rb₂[Sn₉]₂

Kristallographische Daten			
Summenformel	C _{46.6} H _{113.24} N _{6.59} O _{23.42}	Molekulare Masse [g/mol]	2612.84
	Rb ₄ Sn _{9.52}		
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	a [Å] = 14.5521(9) b [Å] = 14.7542(7) c [Å] = 21.2623(11)		α [°] = 90.625(4) β [°] = 107.037(5) γ [°] = 90.117(5)
Volumen [Å ³]	4364.4(4)	Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.988	μ [mm ⁻¹]	4.952
F(000)	2501.0	Kristallgröße [mm]	0.1x0.053x0.029
Strahlungstyp, λ [Å]	Mo- K_{α} , 0.71073	2θ -Bereich [°]	5.614 bis 56.564
Messbereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-19 \leq k \leq 19$ $-28 \leq l \leq 28$		
Reflexe alle/unabhäng.	69460 / 21609	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	69460 / 363 / 1109	R_{int} [%]	9.63
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [%]	5.97, 10.22	Compl. [%]	99.6
R_1, wR_2 [alle Daten] [%]	11.35, 12.02	Goof	1.041
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	1.44 / -1.03	Messtemperatur [K]	123.00(10)

6.4.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Kristallstruktur liegt eine Fehlordnung vor, die dazu führt, dass zwei unterschiedliche Verbindungen gelöst werden können. Aufgrund der minderen Kristallqualität kann das Vorliegen einer Modulation nicht ausgeschlossen werden, welche eine zweite Verbindungskomponente vortäuschen könnte.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung wird durch einen vollständig besetzter Nonastannid Käfig repräsentiert, welcher in beiden Komponenten der Struktur vorhanden ist. Des Weiteren sind zwei [Rb([18]Krone-6)]-Molekülkationen und zwei Rubidiumkationen vollständig

besetzt. Diese beiden Rubidiumkationen sind zu 94.2 % durch weitere Kronenethermoleküle komplexiert und zusätzlich sind sieben Ammoniakmoleküle mit dem gleichen Besetzungsfaktor vorhanden. Im Gegensatz dazu liegt zu 5.8 % ein weiterer $[\text{Sn}_9]$ -Käfig vor, wie aus Abbildung 6.14 ersichtlich ist.

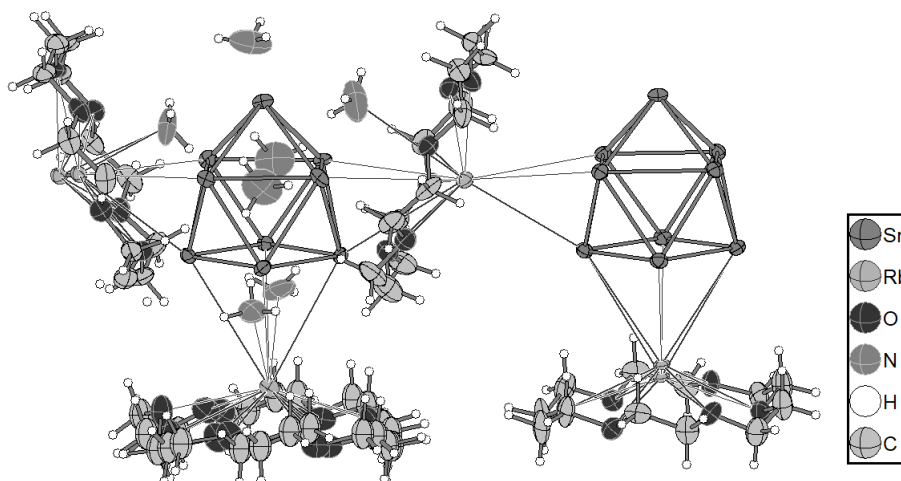


Abb. 6.14 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_4[\text{Sn}_9] \cdot 7\text{NH}_3$ / $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2[\text{Sn}_9]_2$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Hauptkomponente der Verbindung besteht aus einem isolierten $[\text{Sn}_9]$ -Käfig, welcher von vier Rubidium-Kronenether-Komplexen und sieben Ammoniakmolekülen umgeben ist, während in der Nebenkompante $\frac{1}{\infty}[\text{Sn}_9]_2$ -Polymere über Rubidiumatome zu Ketten verknüpft sind, wobei jeder Käfig zusätzlich einen Kontakt zu einem Rubidium-Kronenether-Molekülkation ausbildet.

Die Bindungslängen des vollständig besetzten Käfigs liegen mit Werten zwischen 2.9496(8) Å und 3.2497(8) Å im Bereich der laut Literatur erwartbaren Abstände.⁷⁹ Nach Berechnung des h/e -, sowie des Diagonalenverhältnisses ergeben sich Werte von respektive 1.164 und 1.019, wonach sich der Käfig annähernd in C_{4v} ausrichtet, was einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma entspricht.

In der zu 94.2 % vorhandenen Hauptkomponente sind um diesen Käfig im Abstand von 3.8411(11) Å bis 4.2475(10) Å drei Rubidiumionen angelagert, welche jeweils von einem [18]Krone-6-Molekül komplexiert werden (siehe Abb. 6.15). Diese drei Komplexe, sowie ein weiteres $\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})$ -Molekül in der asymmetrischen Einheit neutralisieren die vierfach negative Ladung des $[\text{Sn}_9]$ -Käfigs. Beide der ständig vorhandenen Rubidium-Kronenether Komplexe weisen eine Fehlordnung auf, wobei in einem Fall das Rubidiumatom betroffen ist, im anderen Fall das Kronenethermolekül. Trotz der Fehlordnungen liegen alle Bindungslängen und -Winkel im erwartbaren Bereich. Das Atom Rb_2 ist ebenfalls mit den selben

Besetzungsfaktoren der Haupt- und Nebenkomponeute der Struktur fehlgeordnet. Zusätzlich befinden sich in der Struktur sieben Ammoniakmoleküle, welche ebenfalls mit einem Besetzungsfaktor von 94.2 % vorliegen. Aus der Sicht entlang der kristallographischen b -Achse auf die Elementarzelle ist die Trennung der Käfige durch die $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]$ -Komplexe zu erkennen, was in Abbildung 6.16 dargestellt ist.

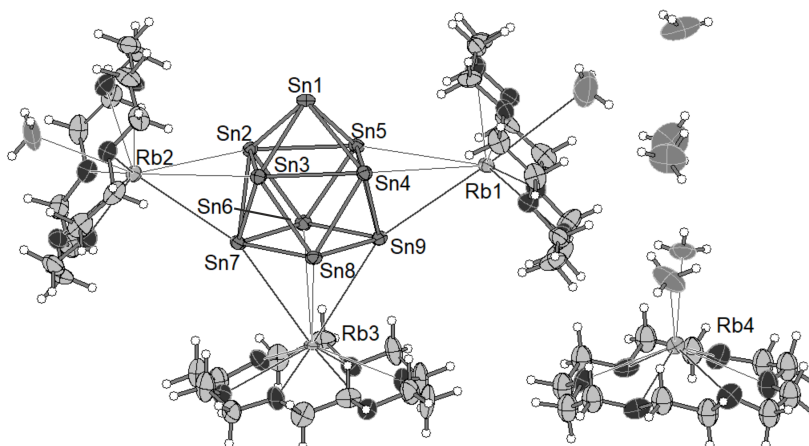


Abb. 6.15 – Nominelle Einheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})_4[\text{Sn}_9] \cdot 7\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

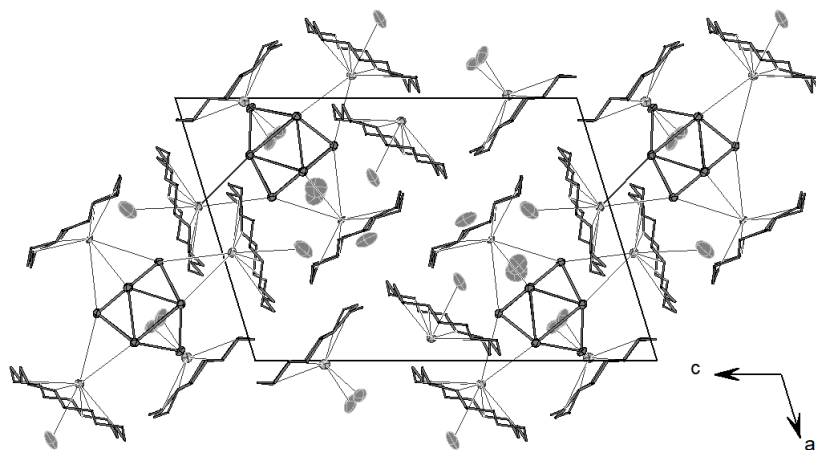


Abb. 6.16 – Sicht auf die Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})_4[\text{Sn}_9] \cdot 7\text{NH}_3$ entlang der b -Achse. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind H-Atome nicht dargestellt und C-, sowie O-Atome als wires/sticks. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Verbindung der zu 5.8 % vorliegenden Nebenkomponeute ist ein zweiter $[\text{Sn}_9]$ -Käfig vorhanden, welcher über die beiden Rubidiumpositionen Rb1 und Rb2A mit Käfig 1 zu einer Kette entlang der kristallographischen b -Achse verbunden ist (siehe Abb. 6.17). Über den freien Grundflächen der Käfige ist jeweils ein Rubidiumion zentriert, welches in einem $[\text{18}]\text{Krone-6}$

Molekül komplexiert ist. Aufgrund der geringen anzunehmenden Elektronendichte eines zu 5.8 % fehlgeordneten Ammoniakmoleküls konnten keine Positionen bestimmt werden, auf welchen Ammoniak zu vermuten wäre. Aus den vier Alkalimetallionen in der Struktur ergibt sich eine vierfach positive Gegenladung zu den Stannid-Polyanionen. Auch in diesem Cluster liegen die Bindungslängen mit Werten zwischen 2.944(13) Å und 3.242(13) Å in den aus der Literatur bekannten Bereich.⁷⁹ Aus der Berechnung des Diagonalen-Verhältnisses ergibt sich ein Wert von 1.025, wodurch sich der Cluster annähernd als ein quadratisches Antiprisma mit C_{4v} -Symmetrie beschreiben lässt. Die Abweichung des Clusters von der D_{3h} -Symmetrie eines dreifach überkappten trigonalen Prismas wird durch die Berechnung des h/e -Verhältnisses mit einem Wert von 1.162 bestätigt.

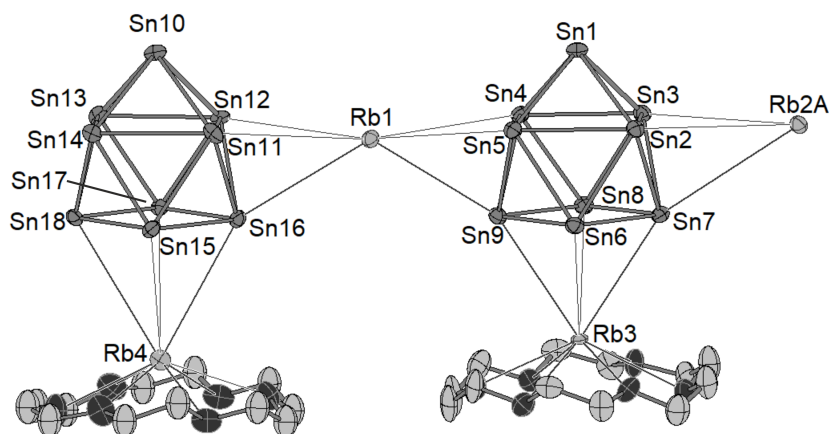


Abb. 6.17 – Nominelle Einheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2[\text{Sn}_9]_2$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Stränge an $[\text{Ge}_9]$ -Rb Einheiten sind untereinander verknüpft, wobei sich eine $\frac{1}{\infty}[\text{Sn}_9]_2$ -Kette ausbildet. Die Käfige sind hierbei über zwei gegenüberliegende Ecken der freien Grundfläche des quadratischen Antiprismas verknüpft, wie in Abbildung 6.18 dargestellt ist, wobei Käfig 2 entlang seiner C_4 -Achse gegenüber Käfig 1 um 180° invertiert ist. Die exo-Bindungen sind mit Längen von 3.364(10) Å (Sn6-Sn15) und 3.415(10) Å (Sn8-Sn17) leicht verlängert im Vergleich zu den Bindungen innerhalb des Clusters. Diese Verlängerung könnte durch die Kronenethermoleküle hervorgerufen werden, da diese durch ihren sterischen Anspruch eine Aufweitung der Struktur verursachen könnten. Da die Verknüpfung der Zinncluster mit einer Oxidation einhergeht ist die Gesamtladung der $\frac{1}{\infty}[\text{Sn}_9]_2$ -Kette zweifach negativ, was mit der Beobachtung der vier Alkalimetallpositionen in der Struktur übereinstimmt.

Bei der Sicht auf die Elementarzelle aus der kristallographischen b -Achse sind die Stränge

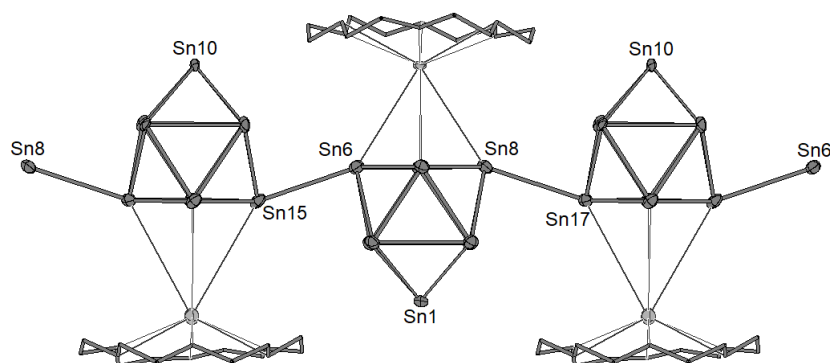


Abb. 6.18 – ¹_∞[Sn₉]²⁻-Kette in der Verbindung [Rb([18]Krone-6)]₂Rb₂[Sn₉]₂. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Kronenethermoleküle als wires/sticks dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

aus [Sn₉]-Käfigen und Rubidiumatomen klar zu erkennen, welche durch die [Rb([18]Krone-6)] Moleküle voneinander getrennt vorliegen, wie in den Abbildungen 6.19 gezeigt ist. Aus der Abbildung gehen ebenfalls die ¹_∞[Sn₉]-Ketten hervor, welche bei der Betrachtung der Zelle entlang der Flächendiagonalen der *a/c*-Ebene erkennbar sind (siehe Abb. 6.20).

Die oxidative Verknüpfung von Nonatetreid-Käfigen ist bisher nur vom leichteren Homolog Germanium bekannt, wobei Verbindungen publiziert sind, welche Di- und Oligomere [Ge₉]_x^{y-} mit *x* = 3, 4 und 6 enthalten.^{103,106–108,110,112} Bislang ist in der Literatur nur eine Struktur bekannt, in der sich eine Kette aus oxidativ verknüpften *Zintl*-Käfigen mit Elementen der 14. Gruppe ergibt. So gelang der Gruppe um *Guloy* 2000 die Charakterisierung der Verbindung [K([18]Krone-6)]₂Ge₉-en, in welcher die anionische Einheit durch eine ¹_∞[Ge₉]²⁻-Kette repräsentiert wird.⁹⁴ Der Aufbau der ¹_∞[Ge₉]-Kette ist dabei analog zu der hier beschriebenen Struktur. Das zweite bekannte Polymer aus *Zintl*-Käfigen aus Lösung konnte *Meier* charakterisieren, als er bei der Umsetzung der Phase Cs₃P₁₁ mit Tellur in flüssigem Ammoniak Kristalle der Verbindung Cs_∞¹[P₇] erhielt.¹²² Bei der Betrachtung der Kristallstruktur der Verbindung werden eindimensional ausgedehnte Ketten aus P₇ Käfigen ersichtlich. Solche ein- oder mehrdimensional ausgedehnten Netzwerke aus *Zintl*-Ionen waren zuvor nur in Festkörperstrukturen bekannt, wohingegen aus Lösung generell isolierte Käfiganionen erhalten werden.

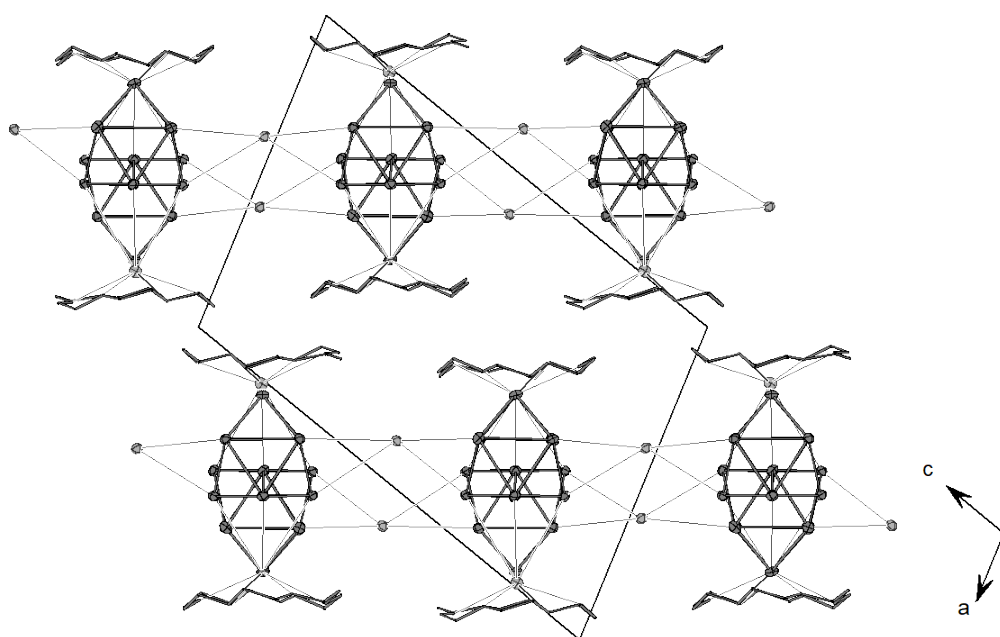


Abb. 6.19 – Sicht auf die Elementarzelle der Verbindung $[Rb([18]Krone-6)]_2Rb_2[Sn_9]_2$ entlang der b -Achse. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt, sowie C- und O-Atome als wires/sticks. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

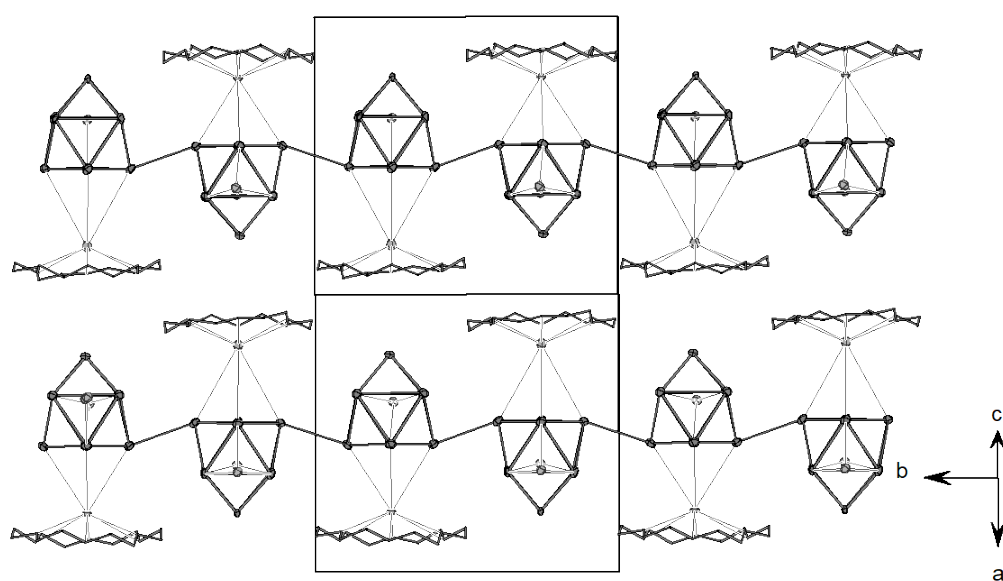


Abb. 6.20 – Sicht auf die Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2[\text{Sn}_9]_2$ entlang der Flächendiagonalen der a/c -Ebene. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt, sowie C- und O-Atome als wires/sticks. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

6.5 [Rb([2.2.2]-crypt)]₂PPh₃Pb₅·NH₃

6.5.1 Darstellung und Charakterisierung

Dunkelviolette Plättchen der Verbindung konnten nach zweimonatiger Lagerung aus einer dunkelgrünen Ammoniaklösung von Rb₄Pb₄ (50.0 mg, 0.04 mmol), AuPPh₃Cl (21.1 mg, 0.04 mmol) und [2.2.2]-crypt (24.1 mg, 0.06 mmol) im Verhältnis 1:1:1.5 isoliert werden.

Ein geeignetes Exemplar der Kristalle wurde auf dem Diffraktometer *SuperNova E* untersucht, wobei *ShelXT* zur Strukturlösung und *ShelXL* zur Verfeinerung zu Hilfe gezogen wurden. Die Details zur Messung und zur Strukturverfeinerung können aus Tabelle 6.9 entnommen werden.

Tab. 6.9 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung von [Rb([2.2.2]-crypt)]₂PPh₃Pb₅·NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₇₂ H ₁₀₅ N ₅ O ₁₂ P ₂ Pb ₅ Rb ₂	Molekulare Masse [g/mol]	2501.43
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Zellparameter	<i>a</i> [Å] = 22.654(8) <i>b</i> [Å] = 14.1802(3) <i>c</i> [Å] = 29.7630(10)		<i>α</i> [°] = 90 <i>β</i> [°] = 119.435(4) <i>γ</i> [°] = 90
Volumen [Å ³]	8327.0(5)	Z	4
<i>ρ</i> _{calc} [g/cm ³]	1.995	<i>μ</i> [mm ⁻¹]	11.332
F(000)	4728.0	Kristallgröße [mm]	0.286x0.179x0.089
Strahlungstyp, λ [Å]	Mo- <i>K</i> _α , 0.71073	2θ-Bereich [°]	6.658 bis 61.366
Messbereich	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -42 ≤ <i>l</i> ≤ 41		
Reflexe alle/unabhäng.	22319 / 11226	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	11226 / 0 / 579	<i>R</i> _{int} [%]	3.17
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] [%]	3.42, 6.56	Compl. [%]	99.6
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [alle Daten] [%]	5.22, 7.29	Goof	1.009
Δ <i>ρ</i> _{max,min} [eÅ ⁻³]	1.73 / -1.26	Messtemperatur [K]	123.1(3)

6.5.2 Strukturdiskussion

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c*. In der asymmetrischen Einheit der Verbindung liegen neben einen [Rb([2.2.2]-crypt)]-Komplex, einer PPh₃-Einheit und einem Ammoniakmolekül drei Bleiatome vor. Die beiden Atome Pb1 und N3 liegen auf der speziellen Wyckoff-Position 4e, während alle anderen Atome auf allgemeinen Lagen positioniert sind. Durch Drehung um die zweizählige Achse, die durch das Atom Pb1 führt, ergibt sich eine trigonale Bipyramide, wobei Pb1 eine der äquatorialen Ecken darstellt (siehe Abb. 6.21).

Sowohl die Bindungsabstände als auch die Winkel innerhalb des Käfigs weisen eine hohe Übereinstimmung mit den literaturbekannten Werten auf.¹⁸ Die Längen der Bindungen zwischen

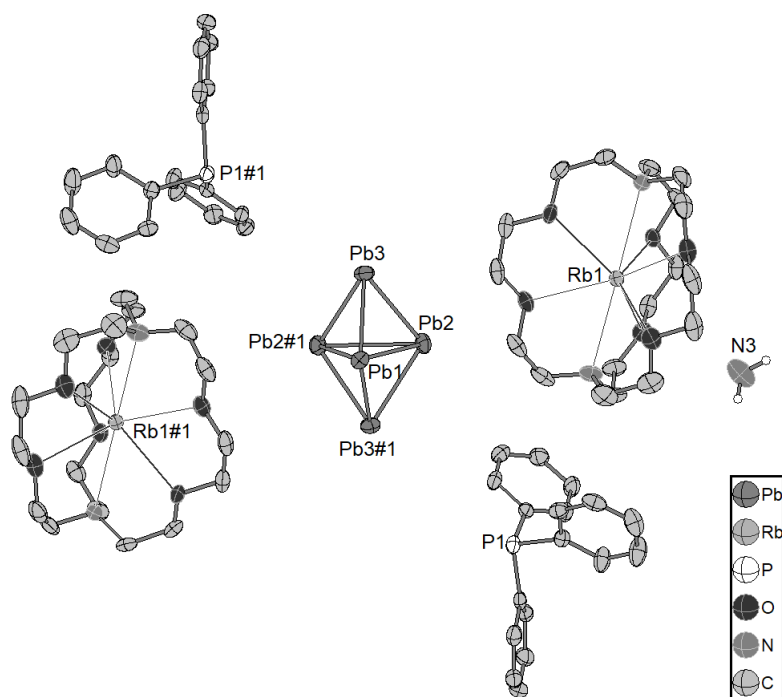


Abb. 6.21 – Nominelle Einheit der Verbindung [Rb([2.2.2]-crypt)]₂PPh₃Pb₅·NH₃. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome der [2.2.2]-crypt, sowie der Phenylringe abgebildet. Koordinaten #1: 1-x,y, $\frac{1}{2}$ -z. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

den äquatorialen Atomen liegen dabei zwischen 3.2327(3) Å und 3.2394(3) Å, während die Abstände zu den axialen Atomen mit Längen zwischen 2.9989(3) Å und 3.0037(3) Å kürzer sind. Die genauen Werte der Winkel können aus der Tabelle 6.10 entnommen werden.

Tab. 6.10 – Innenwinkel des [Pb₅]-Käfigs

Winkel	[°]
Äquatorial-Äquatorial-Äquatorial	59.931(4) – 60.136(7)
Äquatorial-Äquatorial-Axial	57.277(7) – 57.486(5)
Axial-Äquatorial-Axial	102.947(10) – 103.090(8)
Äquatorial-Axial-Äquatorial	65.127(6) – 65.336(8)

Aufgrund der zwei Rubidiumpositionen in der Struktur, welchen jeweils eine einfach positive Ladung zugeteilt wird, ergibt sich eine Ladung von -2 für den Blei-Cluster, da sowohl das Ammoniak-, als auch das Triphenylphosphan-Molekül keine Ladung tragen.

Das Rubidiumion wird von einem [2.2.2]-crypt Molekül koordiniert, wobei die Distanzen der Kontakte mit Werten zwischen 2.844(3) Å und 2.909(3) Å für die Rb-O Kontakte und 3.006(4) Å und 3.007(4) Å für die Rb-N Abstände im Bereich literaturbekannter Werte liegen.⁸⁴ Auch das PPh₃-Molekül weist keine Abweichungen der bekannten Geometrie auf.

Während drei Kristallstrukturen mit dem Pentaplumbid bekannt sind, stellt die hier präsen-

tierte Verbindung das erste Ammoniakat der Spezies dar.^{18, 71, 123} Das isostrukturelle Zinnanalogon der Verbindung ist bekannt und in der Dissertation von *Fendt* veröffentlicht.¹²⁴ Aus der Sicht entlang der kristallographischen *b*-Achse lässt sich eine wellenförmige Anordnung der Phosphor und der Rubidiumatome erkennen, wobei die Blei Pentaeder zwischen den Schichten entlang der *b*-Achse eingelagert sind (siehe Abb. 6.22).

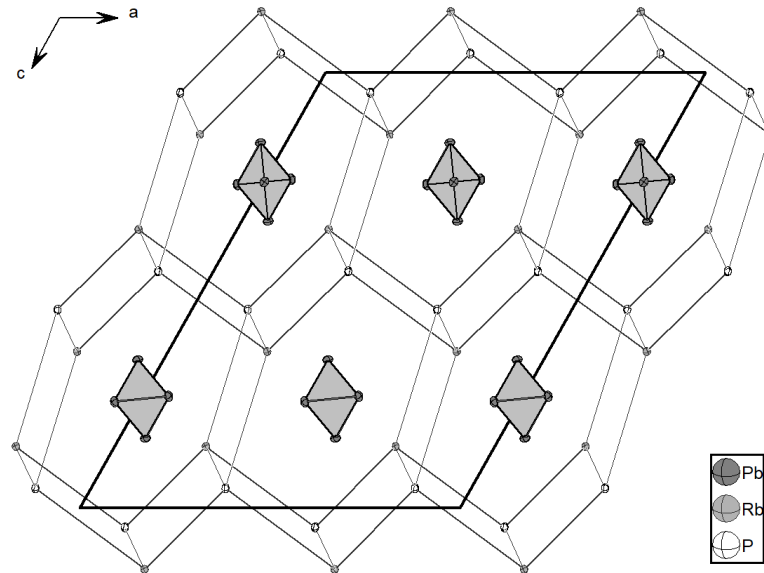


Abb. 6.22 – Blick entlang der *b*-Achse auf die Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2\text{PPh}_3\text{Pb}_5\cdot\text{NH}_3$. Zur erhöhten Übersichtlichkeit sind weder Ammoniak-, Kronenether-, noch Phenyl-Moleküle dargestellt. Die Linien zwischen Rb- und P-Atomen stellen keine realen Bindungen dar und dienen ausschließlich der Anschaulichkeit. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zusammenfassung

Durch Umsetzungen binärer und ternärer Alkalimetall-Tetrelidphasen konnten neue Amoniakate erhalten werden, welche *Zintl*-Ionen der Elemente der 14. Gruppe beinhalten. So konnte mit der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]K_{1.07}Rb_{1.93}[Ge₉]·5NH₃ ein solvatisiertes Nonagermanid mit chelatisierten und freien Alkalimetallpositionen erhalten werden, von welchen manche mit Kalium und Rubidium mischbesetzt sind.

Das Anion der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]₃PPh₃[HGe₉]·5NH₃ ist bereits sowohl als Solvatverbindung aus Ethylendiamin, als auch als Ammoniakat bekannt. Jedoch konnte erstmals ein Proton in der Elektronendichtekarte lokalisiert werden, welches direkt an den Germaniumkäfig gebunden ist. Ein Vergleich der Zellen der bereits publizierten Verbindung von *Belin* und der hier beschriebenen zeigte eine Übereinstimmung der Schweratompositionen.¹²¹ Somit lässt sich vermuten, dass auch die Struktur von *Belin* ein protoniertes Nonagermanid beinhaltet.

Ein Beispiel für die Ladungsverringerung der Nonatetrelide durch oxidative Kopplung statt Protonierung liefert die Verbindung [K_{0.27}/Rb_{0.73}([18]Krone-6)]₂K_{2.4}Rb_{1.6}[Ge₁₈]·10NH₃. In dieser konnte eine [Ge₉-Ge₉]⁶⁻-Einheit identifiziert werden, welche eine bislang unbekannt Konformation einnehmen kann, da sich die Käfige in einer der Komponenten annähernd mit der Symmetrie *D*_{3h} beschreiben lassen. Auch eine Umformung und die daraus resultierende Verknüpfung eines Clusters mit annähernder *D*_{3h}-Symmetrie mit einem Cluster, der näherungsweise mit der Symmetrie *C*_{4v} beschrieben werden kann, kann nicht ausgeschlossen werden.

In der Kristallstruktur der in Abschnitt 6.4 präsentierten Verbindung liegen zwei Strukturen überlagert vor. Zum einen enthält sie die neue Struktur [Rb([18]Krone-6)]₄[Sn₉]·7NH₃. Zum anderen liegt in der Verbindung mit der Nebenkomponente [Rb([18]Krone-6)]₂Rb₂¹[Sn₉]₂ eine eindimensional unendlich ausgedehnte [Sn₉]²⁻-Kette vor, welche die erste ihrer Art darstellt. Die Verbindung ist erst die dritte aus Lösung gewonnene, welche ein Polymer aus oxidativ verknüpfen *Zintl*-Käfigen beinhaltet, neben [K([18]Krone-6)]₂Ge₉-en und Cs_∞¹[P₇].^{94, 125} Außerdem ist dies das erste Polymer aus Gruppe 14 *Zintl*-Ionen, welches bei tiefen Temperaturen präpariert werden konnte.

[Rb([2.2.2]-crypt)]₂PPh₃Pb₅·NH₃ repräsentiert ein Cokristallat eines [Pb₅]²⁻-Käfigs mit PPh₃. Sie stellt damit das erste Ammoniakat eines Pentaplumbids dar. Diese waren bislang ausschließlich von den Pentatetreliden des Siliciums, Germaniums und Zinns bekannt. Zusätzlich konnte bislang keine Verbindung isoliert werden, in der ein [Pb₅]²⁻-Käfig mit einem organischen Molekül kristallisiert.

7 Übergangsmetallkoordinierte Cluster der Silicium- und Germaniumpolyanionen

Einführung

Die spezielle elektronische und räumliche Struktur von *Zintl*-Ionen macht sie als Bausteine und Ausgangsmaterialien für anorganische Nanomaterialien oder mesoporöse ausgedehnte Feststoffe interessant.¹²⁶ Diese Struktur, sowie die damit einhergehenden elektronischen und chemischen Eigenschaften können durch die Erweiterung der Cluster verändert werden, da somit die Größe der Nanoartikel kontrollierbar ist.^{127,128} Bei der Synthese der funktionalisierten Tetreleide erwiesen sich Silane und Übergangsmetallkomplexe als besonders erfolgreich.^{13,14} So gelang der Gruppe um *Eichhorn* 1988 die Synthese von $[K([2.2.2]\text{-crypt})]_4[(CO)_3Cr(\eta^4\text{-Sn}_9)]$ aus der Umsetzung von K_4Sn_9 mit $Cr(CO)_3Mes$ in Anwesenheit von $[2.2.2]\text{-crypt}$.²⁰ In den folgenden Jahren konnten weitere Anionen des Typs $[(CO)_3M(\eta^4\text{-}E_9)]^{3-}$ ($M = Cr, M, W; E = Sn, Pb$) isoliert werden.^{129–133} Neben Carbonylkomplexen der Übergangsmetalle stellten sich auch organische Verbindungen besonders der Metalle der Gruppe 12 als erfolgversprechend heraus. So konnte Ph_2Zn als erste Übergangsmetallverbindung erfolgreich mit *Zintl*-Phasen der Tetrele Silicium bis Blei umgesetzt werden.²¹ Das entstehende Anion $[PhZn(\eta^4\text{-}E_9)]^{3-}$ ($E = Si - Pb$) wird durch einen Nonatetreleidcluster repräsentiert, dessen freie quadratische Grundfläche von einem Zinkatom überkappt wird, welches zusätzlich einen Kontakt zu einem Phenylliganden aufweist. Auch R_2Zn Komplexe mit $R = Mes, iPr$ konnten für die Funktionalisierung von $[E_9]^{4-}$ -Käfigen ($E = Ge - Pb$) genutzt werden.¹³⁴ Die Strukturen der Verbindungen sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

Kürzlich verlagerte sich der Fokus der Käfigerweiterungen durch Übergangsmetalle auf NHC-Komplexe, nachdem die Gruppe um *Fässler* 2016 silylierte Germanide mit $NHC^{Dipp}MCl$ -Komplexen ($M = Cu, Ag, Au$) funktionalisieren konnten.²² In den nachfolgenden Jahren konnten weitere Verbindungen silylierter und Phosphin-funktionalisierter Germanide mit zusätzlichen Kontakten zu Übergangsmetall-NHC-Komplexen synthetisiert werden.^{135–139} Hierfür sind $(NHC^{Dipp}Cu)[Ge_9\{Si(iBu)_3\}_3]$ und $(NHC^{Dipp}Cu)[Ge_9\{P(NiPr_2)tBu\}_3]$ repräsentative Vertreter.^{136,137} In Abschnitt 7.2 wird die Kristallstruktur der Verbindung $[K([18]\text{Krone-6})]_3 [K_{0.12}/Rb_{0.88}([18]\text{Krone-6})K_{0.15}Rb_{1.85} [NHC^{Dipp}Cu(\eta^4\text{-}Ge_9)]_2 \cdot 13.6NH_3$ präsentiert, welche den ersten Vertreter eines NHC-Cu funktionalisierten Germanids darstellt, das nicht zuvor durch

Silyl- oder Phosphinliganden erweitert wurde. Auch die *Zintl*-Ionen des leichteren Homologen Silicium konnten durch die Addition von NHC-Komplexen erweitert werden, wie die Darstellung der Verbindungen $[A([2.2.2]\text{-crypt})]_3 A_3 [\text{NHC}^{Dipp} \text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)] \cdot 26 \text{NH}_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{K/Rb}$) und $[(\text{NHC}^{tBu} \text{Au})_6(\eta^2\text{-Si}_4)] \text{Cl} \cdot 7 \text{NH}_3$ beweist.^{23,24} Bei der Umsetzung von Alkalimetallstanniden mit $\text{NHC}^{Dipp} M \text{Cl}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) konnte neben dem $[\text{NHC}^{Dipp} M(\eta^4\text{-Sn}_9)]^{3-}$ -Anion auch das Dimer $[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{Ag}(\eta^1\text{-Sn}_9)]^{7-}$ erhalten werden.¹⁴⁰

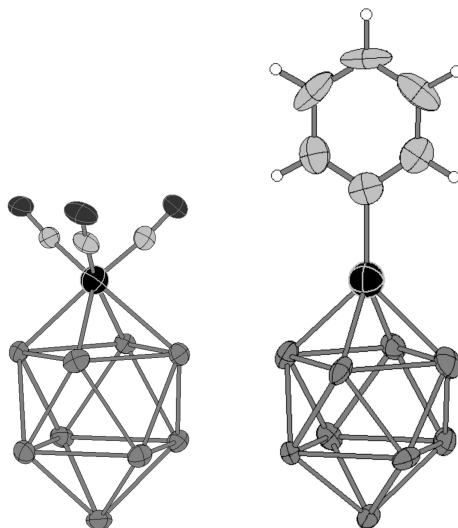


Abb. 7.1 – Schematische Darstellung des Aufbaus der Verbindungen $[(\text{CO})_3\text{ME}_9]^{4-}$ (links) und $[\text{PhZnE}_9]^{3-}$ (rechts).

Das Motiv der Übergangsmetall-verbrückten *Zintl*-Käfige ist bereits aus anderen Verbindungen bekannt. So konnte *Scharfe* das analog aufgebaute Anion $[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{Cu}(\eta^1\text{-Ge}_9)]^{7-}$ in zwei verschiedenen Verbindungen charakterisieren.¹⁴¹ Die in Abschnitt 6.3 präsentierte Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}/\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2 \text{K}_{1.03} \text{Rb}_{2.97} [(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{Au}(\eta^1\text{-Ge}_9)] \cdot 23 \text{NH}_3$ beinhaltet ein strukturanaloges Anion, in welchem ein Goldatom zwei Germanidkäfige miteinander verbindet. Mit $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_5 [\text{Ag}(\text{Sn}_9\text{-Sn}_9)] \cdot \text{en} \cdot 0.5 \text{tol}$ ist auch eine weitere Verbindung bekannt, in der zwei Nonastannid-Cluster über ein Silberatom verbunden sind.¹⁴² Hierbei allerdings ist das Silberatom jeweils über η^3 -Koordination an beide Zinnkäfige gebunden, welche wiederum über eine *exo*-Sn-Sn-Bindung miteinander verknüpft sind. Eine weitere Koordinationsvariante der Übergangsmetall-verbrückten Nonatetrelide zeigt das zentrale Zinkatom in $[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{Zn}(\eta^3\text{-Ge}_9)]^{6-}$.¹⁴³ Dass die Verknüpfung der Atome nicht auf zwei Nonatetrelide beschränkt sein muss, zeigt die Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_2 (\text{H}_\infty [\text{HgGe}_9])$.¹⁴⁴ In dieser bildet sich eine eindimensional ausgedehnte Kette aus $[\text{Ge}_9]$ -Käfigen, welche über einzelne Quecksilberatome verbunden sind, welche jeweils an eine Ecke der freien quadratischen Grundfläche zweier Nonagermanid-Cluster binden. Zusätzlich zu den Di- und Polymeren ist auch das Germanium-Zink-Oligomer $[\text{Ge}_9\text{ZnGe}_9\text{ZnGe}_9]^{8-}$ bekannt.¹⁴⁵ Aus dem selben Ansatz konnte auch ein Di-

mer an [Ge₉]-Clustern isoliert werden, in welchem die Käfige über eine Zinkhantel verbunden sind.¹⁴⁵ Der Aufbau dieses Anions ist auch in der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]₆[Pb₉Cd-CdPb₉]₂en wiederzufinden.¹⁴⁶

Durch die Charakterisierung der Anionen $[(\eta^2\text{-Sn}_4)\text{Zn}(\eta^3\text{-Sn}_4)]^{5-}$ und $[(\eta^2\text{-Sn}_4)\text{Au}(\eta^2\text{-Sn}_4)]^{7-}$ konnte gezeigt werden, dass nicht nur Nonatetrelide, sondern auch die tetraederförmigen *Zintl*-Ionen der Gruppe 14 über einzelne Übergangsmetallatome gekoppelt werden können.^{147,148} Auch hier sind Oligo- und Polymere aus Metall-verknüpften Tetratetreliden bekannt. So konnten das Tetramer $[\text{Pb}_4\text{CdPb}_4\text{CdPb}_4\text{CdPb}_4]^{10-}$ und das Polymer $\frac{1}{\infty}[\text{AuE}_4]^{3-}$ ($E = \text{Ge, Sn, Pb}$) charakterisiert werden.^{149,150}

Für die Funktionalisierung der Tetrel-*Zintl*-Ionen mit Kupferkomplexen sind zahlreiche Beispiele bekannt. Dagegen konnten jedoch bislang nur wenige Verbindungen von Gruppe 14 *Zintl*-Ionen charakterisiert werden, welche direkte Kontakte zu Goldatomen aufweisen. Diese sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Tab. 7.1 – Übersicht über die bereits bekannten Verbindungen von Gruppe 14-*Zintl*-Ionen mit direkten Gold-Kontakten

Tetrellement	Verbindung
Silicium	$[(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6(\eta^2\text{-Si}_4)]\text{Cl}\cdot 7\text{NH}_3$ ²⁴
Germanium	$[\text{Li}(\text{thf})_6][\text{AuGe}_{18}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ ¹⁵¹ K_3AuGe_4 ¹⁵⁰ $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_5[\text{Au}_3\text{Ge}_{18}]$ ¹⁵² $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_8\text{K}[\text{Au}_3\text{Ge}_{45}]$ ¹⁵³ $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{AuGe}_{18}\{\text{Si}(i\text{Bu})_3\}_6]\cdot\text{tol}$ ¹³⁶ Rb_3AuGe_4 ¹⁵⁰ Cs_3AuGe_4 ¹⁵⁰ $\text{NHC}^{Dipp}\text{Au}[\eta^3\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]$ ²² $(\text{NHC}^{Dipp}\text{Au})_2[\eta^3\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ ¹³⁵
Zinn	$\text{K}_7[(\eta^2\text{-Sn}_4)\text{Au}(\eta^2\text{-Sn}_4)]\cdot 16\text{NH}_3$ ¹⁴⁸ K_3AuSn_4 ¹⁴⁹ $\text{K}_{17}[(\eta^2\text{-Sn}_4)\text{Au}(\eta^2\text{-Sn}_4)]_2(\text{NH}_2)_3\cdot 52\text{NH}_3$ ¹⁴⁸ Rb_3AuSn_4 ¹⁴⁹ Cs_3AuSn_4 ¹⁴⁹ $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_3[\text{NHC}^{Dipp}(\eta^4\text{-Sn}_9)]$ ¹⁴⁰
Blei	$[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_3[\text{Au}@\text{Pb}_{12}]\cdot 2\text{pyr}$ ¹⁵⁴ Rb_3AuPb_4 ¹⁴⁹ Cs_3AuPb_4 ¹⁴⁹

Während für die schwereren Homologen der 14. Gruppe zahlreiche Beispiele für Verbindungen bekannt sind, in welchen ein Tetrelidcluster als Ligand für freie oder komplexierte Metallatome dient, konnten bislang erst fünf dieser Verbindungen isoliert werden, welche ein Silicid beinhalten. *Sevov* und *Goicoechea* konnten 2006 aus der Solvataion von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ in Gegenwart von [2.2.2]-crypt in Ammoniak und anschließender Umsetzung mit $(\text{Ph})_2\text{Zn}$ in Pyridin Kristalle der Zusammensetzung $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_3[\text{PhZn}(\eta^4\text{-Si}_9)]\cdot 2\text{py}$ syn-

thetisieren und charakterisieren.²¹ In dem darin enthaltenen Anion ist die freie Grundfläche des quadratisch-antiprismatischen Käfigs von einem Zinkatom überkappt, welches wiederum eine Bindung zu einem Phenylliganden besitzt. Drei Jahre später gelang es *Gärtner* die Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_4[(\text{Ni}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-Si}_9)_2]\cdot 22\text{NH}_3$ zu synthetisieren.¹⁵⁵ Die anionische Einheit der Verbindung wird von zwei $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Käfigen repräsentiert, welche über zwei verbrückende Nickelatome verknüpft sind, die jeweils zusätzlich zwei Carbonylliganden tragen. 2010 konnten *Fässler et al.* erstmals ein Tetrasilicid mit einem Übergangsmetallkomplex funktionalisieren, wobei CuMes-Fragmente über zwei Seiten des Tetraeders lokalisiert sind.¹⁵⁶ Kürzlich konnten auch in diesem Forschungsgebiet Erfolge bei der Umsetzung mit NHC-*M*-Komplexen ($M = \text{Cu}, \text{Au}$) verbucht werden. So konnten *Fässler et al.* 2017 eine zweite Silicid-Kupfer Spezies erzeugen, als sie die Verbindung $[A([\text{2.2.2}]\text{-crypt})]_3\text{A}_3[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]\cdot 26\text{NH}_3$ synthetisierten, wobei *A* Kalium, Rubidium oder eine Mischung der beiden ist.²³ Das Anion $[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]^{3-}$ konnten sie dabei nicht nur kristallographisch, sondern auch mittels NMR und ESI-MS nachweisen. Für die Detektion *via* der letzten beiden Methoden wurde das Anion bei tiefen Temperaturen in Pyridin- oder Acetonitril-Lösungen überführt. 2020 folgte die Charakterisierung der Verbindung $[(\text{NHC}^{\text{tBu}}\text{Au})_6(\eta^2\text{-Si}_4)]\text{Cl}\cdot 7\text{NH}_3$, in welcher je ein $\text{NHC}^{\text{tBu}}\text{Au}$ -Fragment über den Kanten eines Silicium-Tetraeders gebunden ist.²⁴

Neben den bisher erwähnten *Zintl*-Ionen mit exo-gebundenen Übergangsmetallliganden sind im Falle der endohedralen Cluster ligandenfreie Metallatome in die Käfige eingelagert.¹⁵⁷ Diese besitzen die allgemeine Form $[M@E_x]^{y-}$ ($M =$ Übergangsmetall, $E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $x = 9, 10, 12, 16, 17, 18$) und können auf zwei Arten dargestellt werden.¹⁴ Zum einen können sich die Verbindungen bei der Umsetzung eines Tetrelidfestkörpers mit einem Übergangsmetallkomplex bilden. Auf diesem Weg wurden die bislang kleinsten Anionen der Spezies $[M@E_9]^{3-}$ ($M = \text{Cu}$ für $E = \text{Sn}, \text{Pb}$; $M = \text{Ni}$ für $E = \text{Ge}, \text{Sn}$) dargestellt.^{124, 158–160} Auch größere Cluster, wie $[\text{Fe}@Sn_{10}]^{3-}$, $[\text{Mn}@Pb_{12}]^{3-}$, $[\text{Co}_2@Ge_{16}]^{4-}$, $[\text{Ni}_2@Sn_{17}]^{5-}$ oder $[\text{Ni}_3@Ge_{18}]^{4-}$ konnten durch Umsetzung in Lösung synthetisiert werden.^{159, 161–164} Der Reaktionsweg der Entstehung der endohedralen Cluster konnte von *Fässler et al.* geklärt werden.^{165, 166} So lagert sich das Übergangsmetall in einem ersten Schritt an das Nonatetrelid an, bevor es mit Erhöhung der Temperatur in den Käfig eingelagert wird. Über einen anderen Syntheseweg berichteten *Fässler et al.* bei der Herstellung der Verbindungen $[\text{Co}@Sn_9]^{4-}$ und $[\text{Co}_2@Sn_{17}]^{5-}$ durch Solvataion des Festkörpers $\text{K}_{5-x}\text{Co}_{1-x}\text{Sn}_9$ in Ethylendiamin.^{167, 168} Auf die selbe Art und Weise konnten auch die Anionen $[\text{Ni}@Sn_9]^{4-}$, sowie $[\text{Co}@Ge_9]^{5-}$ und $[\text{Ru}@Sn_9]^{6-}$ präpariert werden.^{169, 170}

Bislang sind nur zwei Verbindungen bekannt, in welcher ein $[E_5]^{2-}$ -Cluster durch einen kovalent gebundenen Liganden erweitert werden konnte. So gelang es zum einen der Gruppe um *Sun* 2017 aus der Umsetzung einer Kalium-Germanium Phase mit $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ in Ethylendiamin Kristalle der Verbindung $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{-crypt})]_2[\text{Ge}_5\text{Ni}_2(\text{CO})_3]$ -en zu isolieren

und zu charakterisieren. Das enthaltene Anion besteht aus einem $[\text{Ge}_5]$ -Cluster, welcher an zwei Seiten von einer Hantel aus Nickelatomen überkappt wird. Diese Hantel wird von einem Carbonylliganden überkappt, wobei jedes Nickelatom zusätzlich einen endständigen Carbonylliganden trägt. Zum anderen konnte *Lorenz* im Rahmen ihrer Dissertation das Anion $[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9]^{4-}$ in zwei Ammoniakat-Verbindungen synthetisieren.⁷¹ Darin überkappt je ein Nickelatom eine Fläche des Zinn-Clusters, wobei jedes Nickelatom zusätzlich jeweils einen endständigen sowie einen verbrückenden Carbonylliganden trägt.

Neben der Untersuchung der Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse konnten auch *via* NMR Erkenntnisse über die Strukturen sowie das Lösungs- und Reaktionsverhalten der Übergangsmetall-funktionalisierten Cluster des Silizium, Zinn und Blei gewonnen werden.²⁷ So konnten die Gruppen um *Eichhorn* und *Schrobilgen* zeitgleich Signale der Spezies $[(\text{CO})_3\text{M}\text{Sn}_9]^{4-}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) detektieren.^{129,131} Seither wurden zahlreiche weitere Zinn- und Bleianionen mit *exo*-gebundenen Übergangsmetallliganden sowie eingelagerten Metallatomen mittels NMR charakterisiert.^{131,171–176} Aufgrund der niedrigen Löslichkeit der Silicide sowie der langen Relaxationszeit und niedrigen natürlichen Häufigkeit von ^{29}Si sind NMR Untersuchungen funktionalisierter Silizium-*Zintl*-Cluster rar. *Fässler et al.* konnten das Anion $[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]^{3-}$ aufgrund der Protonenpeaks des NHC-Liganden im ^1H -NMR charakterisieren.²³ Die Untersuchung der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_2\text{K}_{0.48}\text{Rb}_{3.52}[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]_2 \cdot 15.2\text{NH}_3$, welche in Abschnitt 7.1 beschrieben ist, mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse und NMR liefert neue Erkenntnisse im Bezug auf das Lösungsverhalten, sowie die Reaktivität der Spezies.

7.1 [K([2.2.2]-crypt)]₂K_{0.48}Rb_{3.52}[NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Si₉)]₂·15.2NH₃

Die hier diskutierten Ergebnisse wurden im *European Journal of Inorganic Chemistry* veröffentlicht.¹⁷⁷

7.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Aus der Umsetzung von K₆Rb₆Si₁₇ (150 mg, 0.12 mmol), NHC^{Dipp}CuCl (59.7 mg, 0.12 mmol) und [2.2.2]-crypt (69.2 mg, 0.18 mmol) in flüssigem Ammoniak konnten nach dreimonatiger Lagerung bei 233 K orange Kristalle der Verbindung isoliert werden.

Ein geeignetes Exemplar wurde aufgenommen und auf dem Gerät *SuperNova E* analysiert. Zur Strukturlösung wurde die Software *Olex²* verwendet, wobei *ShelXT* zur Strukturlösung und *ShelXL* zur Verfeinerung zu Hilfe gezogen wurden. Die Details zur Messung und zur Strukturverfeinerung können aus Tabelle 7.2 entnommen werden.

Tab. 7.2 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]₂K_{0.48}Rb_{3.52}[NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Si₉)]₂·15.2NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₉₀ H _{189.2} Cu ₂ K _{2.48} N _{23.2} O ₁₂ Rb _{3.52} Si ₁₈	Molekulare Masse [g/mol]	2819.46
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	<i>a</i> [Å] = 23.8295(5) <i>b</i> [Å] = 18.7385(3) <i>c</i> [Å] = 33.383(10)		<i>α</i> [°] = 90 <i>β</i> [°] = 110.410(3) <i>γ</i> [°] = 90
Volumen [Å ³]	13970.7(6)	Z	4
<i>ρ</i> _{calc} [g/cm ³]	1.340	<i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.806
F(000)	5901.0	Kristallgröße [mm]	0.308x0.129x0.064
Strahlungstyp, λ [Å]	Mo- <i>K</i> _α , 0.71073	2θ-Bereich [°]	6.752 bis 56.564
Messbereich	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 44		
Reflexe alle/unabhäng.	57833 / 34479	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	34479 / 829 / 1745	<i>R</i> _{int} [%]	5.30
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] [%]	6.60, 11.73	Compl. [%]	99.6
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [alle Daten] [%]	13.00, 13.99	GooF	1.051
Δ <i>ρ</i> _{max,min} [eÅ ⁻³]	0.81 / -0.74	Messtemperatur [K]	123.00(12)

7.1.2 Strukturdiskussion

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält neben 15.2 Ammoniakmolekülen zwei kristallographisch unabhängige [Si₉]-Käfige, zwei NHC^{Dipp}Cu-Fragmente, sowie sechs Alkalimetallpositionen, von welchen zwei in [2.2.2]-crypt-Molekülen komplexiert sind. Als Resultat des Einsatzes eines

ternären Festkörpers mit zwei Alkalimetallsorten kann eine der Alkalimetallpositionen sowohl mit Kalium als auch Rubidium besetzt sein. Wie zu erwarten sind die in [2.2.2]-crypt-Molekülen gebundenen Positionen ausschließlich von Kalium besetzt, wohingegen die Alkalimetallpositionen mit direkten Tetrekontakten großteils reine Rubidiumpositionen sind. Aufgrund der drei Alkalimetallpositionen pro Formeleinheit kann die Ladung der zentralen Einheit $[\text{NHC}^{Dipp}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]$ als dreifach negativ angesehen werden. Diese Ladung setzt sich aus der vierfach negativen Ladung des $[\text{Si}_9]$ -Käfigs, sowie der einfach positiven Ladung des $[\text{NHC}^{Dipp}\text{Cu}]$ -Fragments zusammen, dessen Ladung auf das Kupferatom zurückgeführt werden kann. Die zentrale Einheit der Verbindung ist in Abbildung 7.2 dargestellt.

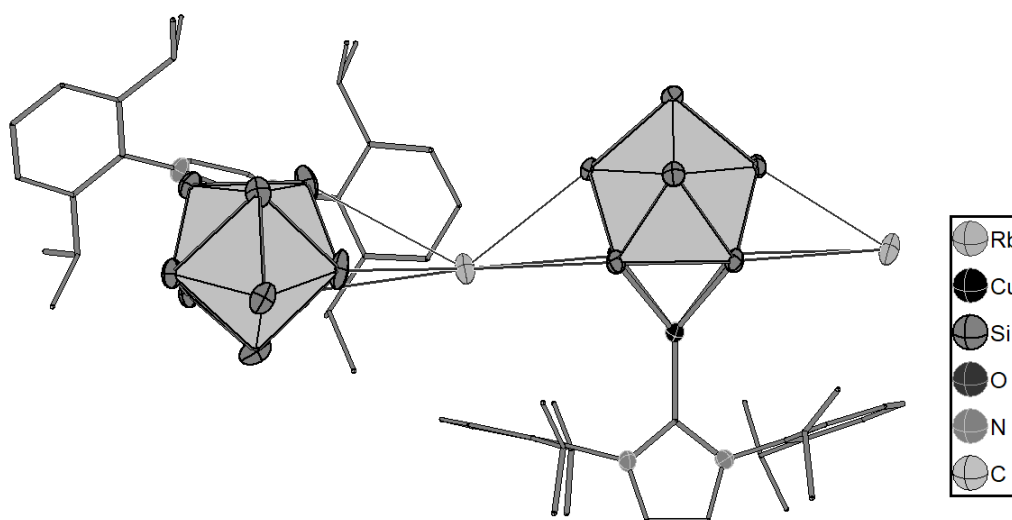


Abb. 7.2 – Zentrale Einheit von $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_2\text{K}_{0.48}\text{Rb}_{3.52}[\text{NHC}^{Dipp}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]_2 \cdot 15.3\text{NH}_3$, bestehend aus Rubidium-verbrückten $[\text{NHC}^{Dipp}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]^{3-}$ Modulen. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome abgebildet und die NHC-Reste als wires/sticks gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die anionischen Einheiten $[\text{NHC}^{Dipp}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]$ bestehen jeweils aus einem $[\text{Si}_9]^{4-}$ Käfig, dessen freie Grundfläche von dem Kupferatom des NHC-Fragments überkappt wird (siehe Abb. 7.3). Die Bindungslängen innerhalb des Siliciumkäfigs stimmen weitgehend mit literaturbekannten Werten überein (2.4031(18) Å – 2.654(2) Å), wobei die kürzesten Bindungen in den Höhen der quadratischen Prismen, sowie deren Überkappung liegen und die längsten in den Seitenlängen der Quadrate.⁸¹

Auch die Kupfer-Silicium Abstände entsprechen mit Werten zwischen 2.4170(14) Å und 2.4787(13) Å den erwartbaren Längen.²³ Mit einem h/e Verhältnis von jeweils 1.19, sowie einem Diagonalenverhältnisse von je 1.00, lassen sich beide Nonatetreidkäfige mit der C_{4v} Symmetrie als ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma beschreiben. Ist über der freien Grundfläche eines Nonatetreidkäfigs ein Metallkomplex zentriert, so ordnet sich der Käfig generell in der C_{4v} Symmetrie an, wie aus mehreren Veröffentlichungen bekannt ist.^{21, 23, 134} Während die beiden kristallographisch unabhängigen Anionen unterschiedliche Orientierung

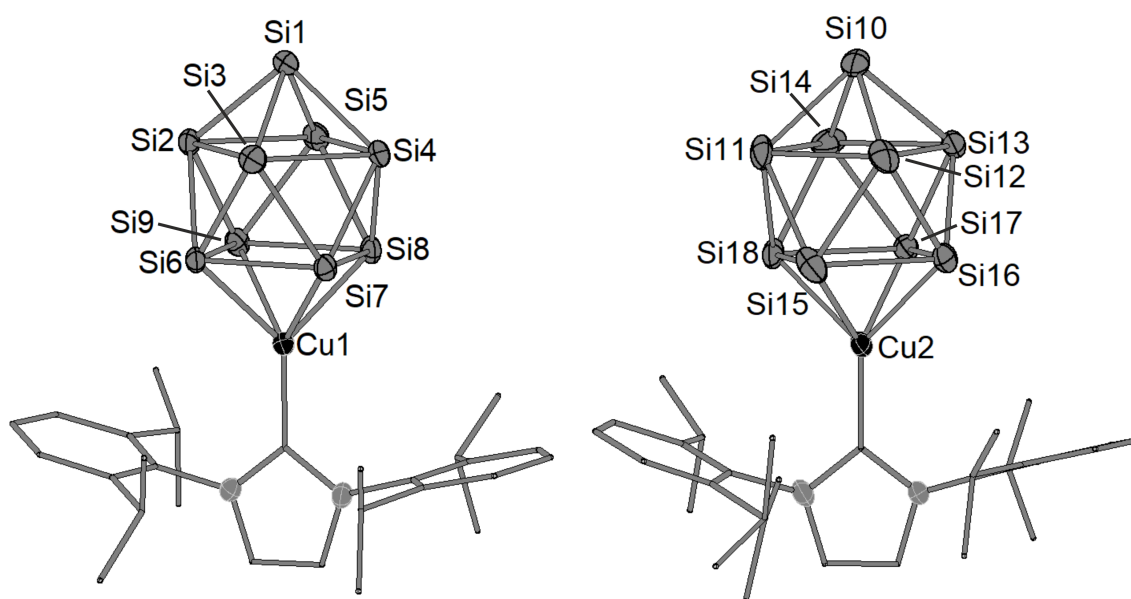


Abb. 7.3 – Abbildung der kristallographisch unabhängigen $[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]^{3-}$ -Käfige in der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_2\text{K}_{0.48}\text{Rb}_{3.52}[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]_2 \cdot 15.3\text{NH}_3$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome abgebildet und C-Atome als wires/sticks dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

gen des NHC-Rests zum Käfig aufweisen, ordnen sich beide NHC-Fragmente annähernd entlang der C_4 Achse des jeweiligen $[\text{Si}_9]$ -Käfigs an (siehe Abb. 7.3).

Entlang der b -Achse sind die Käfige über zwei kristallographisch unabhängige Rubidium-Positionen zu Strängen verknüpft, wobei die NHC-Fragmente abwechselnd entlang der a - und der c -Achse ausgerichtet sind. Diese Stränge sind wiederum entlang der kristallographischen a -Achse über zwei weitere Alkalimetallpositionen zu Doppelsträngen verknüpft, von welchen eine eine reine Rubidium-, die andere eine gemischt besetzte Position ist (siehe Abb. 7.4, 7.5). Die gemischt besetzte Position besteht aus drei Komponenten, Rb4, Rb5 und K3, deren jeweilige Besetzung mit Hilfe des SUMP-Befehls ermittelt wurde. Für die beiden Positionen, die mit 47.0 % (K3) beziehungsweise 40.4 % (Rb4) besetzt sind, konnten zusätzliche Ammoniakpositionen mit den selben Besetzungsfaktoren gefunden werden, der Komponente Rb5 jedoch konnte aufgrund der geringen Besetzung von 12.6 % keine Ammoniakposition zugeteilt werden.

Die Koordinationssphären der verknüpfenden Rubidiumatome weisen neben Kontakten zu jeweils zwei Siliciumkäfigen auch Kontakte zu fünf Ammoniakmolekülen auf, während K3 ausschließlich Kontakte zu fünf Ammoniakmolekülen ausbildet.

Um vollständige Ladungsneutralität in der Verbindung erreichen zu können, sind zusätzlich zwei in $[2.2.2]$ -crypt komplexierte Kaliumatome in der Struktur vorhanden. Einer der beiden Kationenkomplexe weist eine Fehlordnung auf, bei welcher die Hauptkomponente (K2) zu 65.9 % vorliegt. Die Nebenkomponekte (K2A) ist durch die Verschiebung eines Arms weiter

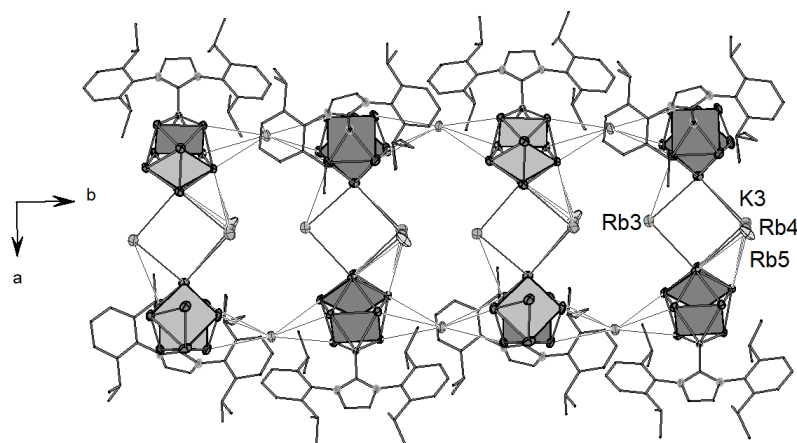


Abb. 7.4 – Ausschnitt des strukturellen Aufbaus der Verbindung aus der Sicht entlang der kristallographischen c -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind weder H-Atome, noch Ammoniakmoleküle dargestellt und die NHC-Reste als wires/sticks gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

von dem nächstliegenden $[\text{Si}_9]$ -Käfig entfernt, was die Insertion eines weiteren Ammoniakmoleküls (N9) erlaubt, welches mit der Nebenkomponente des $[\text{2.2.2}]\text{-crypt}$ mit einem Besetzungsfaktor von 34.1 % vorliegt. Während die fehlgeordnete Komponente mit K-O Abständen von 2.53(3) Å bis 2.96(5) Å leichte Verzerrungen gegenüber den Literaturwerten aufweist, weichen weder die K-O ($d(\text{K-O}) = 2.70(3) \text{ \AA} - 2.930(3) \text{ \AA}$), noch die K-N Abstände ($d(\text{K-N}) = 2.930(13) \text{ \AA} - 2.969(4) \text{ \AA}$) der beiden anderen $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{-crypt})]$ -Komplexe von den bekannten Distanzen ab.⁸⁴

Das Motiv des Anions ist bereits aus einer Veröffentlichung von *Fässler et al.* aus dem Jahr 2017 bekannt.²³ Die kationische Einheit der publizierten Verbindung unterscheidet sich zu der hier beschriebenen Verbindung insofern, dass drei $[\text{2.2.2}]\text{-crypt}$ Moleküle statt der hier beschriebenen zwei in der Struktur vorliegen und sich keine Doppelstränge ausbilden, wohingegen die Verknüpfung der Käfige durch freie Alkalimetallionen in beiden Strukturen zu finden ist. Während die Verbindung von *Fässler* erst das vierte bekannte funktionalisierte Silicium *Zintl*-Ion darstellt, ist die Überkappung der quadratischen Grundfläche von Nonatetreiden durch Übergangsmetallkomplexe weitgehend bekannt.^{21, 129, 134}

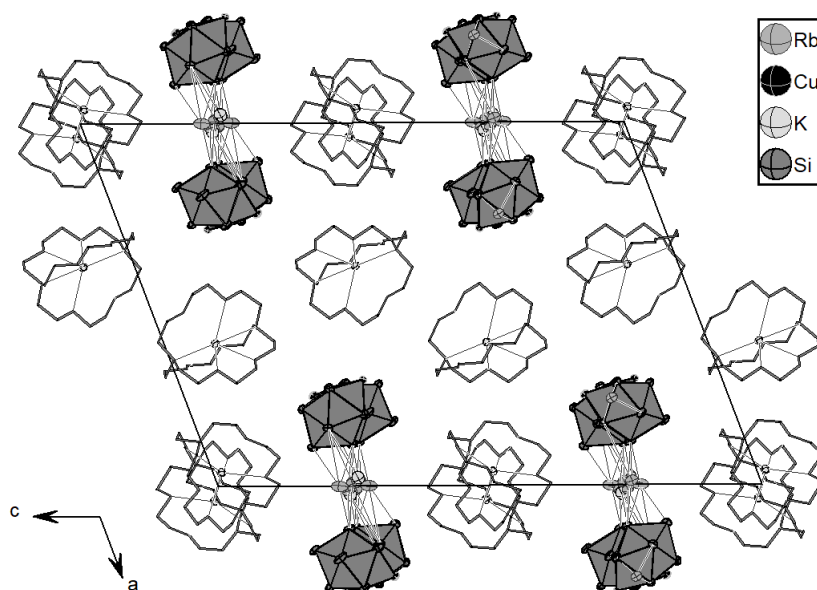


Abb. 7.5 – Sicht auf die Elementarzelle der Verbindung $[K([2.2.2]\text{-crypt})]_2K_{0.48}Rb_{3.52}[\text{NHCDippCu}(\eta^4\text{-Si}_9)]_2 \cdot 15.3\text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome, sowie Ammoniakmoleküle und fehlgeordnete Komponenten dargestellt und die [2.2.2]-crypt Moleküle als wires/sticks. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.1.3 Untersuchungen mittels NMR

Eine Probe mit dem Festkörper mit der nominellen Zusammensetzung $K_6Rb_6^{29}\text{Si}_{17}$ (12.5 mg, 0.01 mmol), NHCDippCuCl (9.8 mg, 0.02 mmol) und [2.2.2]-crypt (7.6 mg, 0.02 mmol) im Verhältnis 1:2:2 in flüssigem Ammoniak wurde nach der Anweisung in Abschnitt 3.3 hergestellt. Im Anschluss wurde die Probe mittels ^{29}Si , ^1H , sowie 2D- ^1H - ^{29}Si -NMR Methoden bei verschiedenen Temperaturen untersucht und die Reaktionsprodukte charakterisiert. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Festkörpers sowie der langen Relaxationszeit von ^{29}Si ist das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung niedrig, was eine Auswertung der Integrale der Signale sowie möglicher Aufspaltungen erschwert. Alle Messungen, sowie die Auswertung der Daten und deren graphische Darstellung wurden von Dr. Verena Streitferdt durchgeführt. Als externe Referenz für die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Spektren wurde TMS verwendet.

Bei der Untersuchung der Probe mittels 2D- ^1H - ^{29}Si -HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) mit einem inkorporierten Breitbandpuls zu ^{29}Si -Anregung bei 203 K traten mehrere bislang unbeobachtete Crosspeaks auf, von welchen ein Teil mithilfe von Vergleichen mit der Literatur bekannten Spezies zugeordnet werden konnte (siehe Abb. 7.6). So konnten

neben dem Abbauprodukt H₃Si⁻ ($\delta(^{29}\text{Si}) = -168$ ppm, $J_{\text{H-H}} = 78$ Hz) auch das vor kurzem charakterisierte Anion [HSi₉]³⁻ anhand eines Kreuzpeaks bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -158$ ppm und mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{HSi}} = 156$ Hz identifiziert werden.²⁸ Neben diesen bekannten Peaks traten allerdings auch bislang unbekannte Signale auf, von welchen eines von besonderem Interesse war, da es mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -135$ ppm in Bereich der bekannten Silicid Peaks auftrat. Auch die Aufspaltung des Signals mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{HSi}} = 193$ Hz ist ähnlich zu der des protonierten Nonasilicid-Anions. Da das Anion [NHC^{DiPP}Cu(η⁴-Si₉)]³⁻ sowohl aus der hier beschriebenen, als auch publizierten Verbindungen bekannt ist, ließen die experimentellen Daten eine protonierte Version des NHC^{DiPP}Cu-funktionalisierten Käfigs vermuten. Um diese Theorie zu überprüfen wurden neben weiteren NMR Untersuchungen auch Rechnungen durchgeführt.

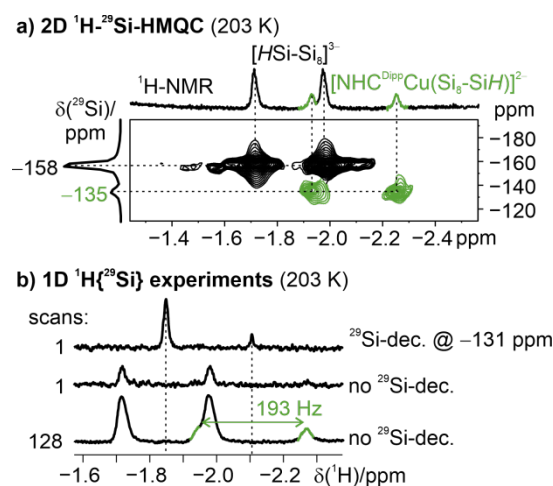


Abb. 7.6 – a: Ausschnitt aus dem 2D-¹H-²⁹Si Spektrum der Probe. Die Signale der bekannten Spezies ([HSi₉]³⁻) sind in schwarz, die der protonierten Spezies ([NHC^{DiPP}Cu(η⁴-Si₉H)]²⁻) in grün dargestellt. b: Silicium ge- und entkoppelte ¹H-Spektren der Probe. Abbildung angefertigt von Dr. Verena Streitferdt.

Durch eine Erhöhung der Scan-Anzahl konnte das Dublett der neuen Spezies auch in 1D ¹H-NMR Experimenten bei einer chemischen Verschiebung von -2.1 ppm erkannt werden. Diese Hochfeldverschiebung deutet auf eine höhere Abschirmung des Kerns hin, was wiederum für eine hohe Elektronendichte in der Umgebung des Wasserstoffatoms und ein hydridisches Verhalten des Atoms spricht.

Im Niederfeldbereich der chemischen Verschiebungen konnten die Protonensignale zweier verschiedener NHC^{DiPP}-Liganden charakterisiert werden. Wie in Abbildung 7.7a und b dargestellt ist, konnte ein Set an Signalen (blau) als der Struktur [NHC^{DiPP}Cu(Si₉)]³⁻ zugehörig identifiziert werden. Die Zuordnung erfolgte durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen mit den von Fässler *et al.* publizierten Daten. Das zweite Set an Signalen wird aufgrund der Integrale der Signale sowie deren chemischer Verschiebungen der protonierten Variante zugeschrieben. Zusätzlich zu den ¹H-Signalen der nicht-protonierten Spezies konnte ein

^{29}Si -Peak bei -276 ppm detektiert werden, welcher auch zwei Jahre nach der Probenpräparation noch erkennbar war. Dieser Peak wurde auf die Siliciumatome der Si-überkappten quadratischen Fläche zurückgeführt, welche durch Rotation des Liganden um die Cu-C Bindung als chemisch äquivalent anzusehen sind. Im Gegensatz zu diesen Atomen sind die der Cu-überkappten quadratischen Grundfläche nicht sichtbar, da die Signalintensität vermutlich durch die Linienverbreiterung aufgrund der Bindung zum Quadrupolkern Kupfer unter das Detektionslimit fällt. Auch das überkappende Siliciumatom liefert kein Signal im ^{29}Si -Spektrum, da es sich lediglich um ein Si-Atom handelt und dieses somit vermutlich auch unterhalb des Detektionslimits liegt.

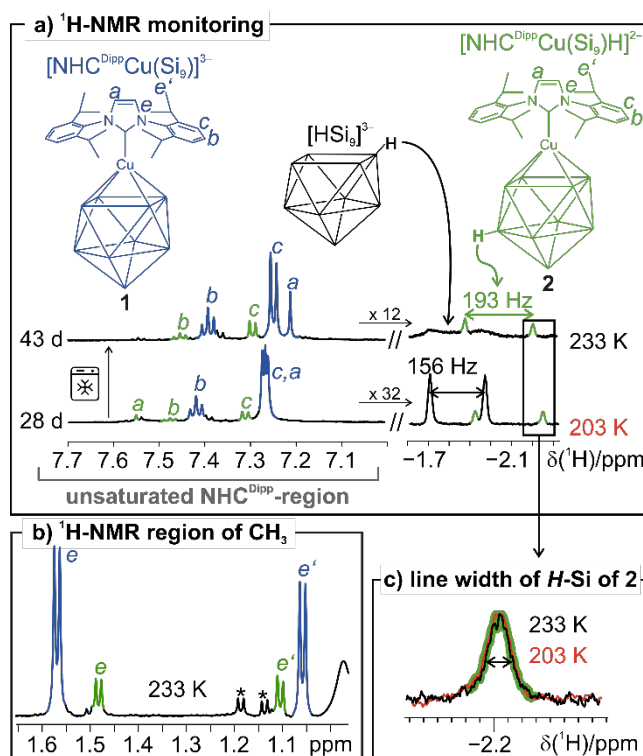


Abb. 7.7 – Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Probe bei 203 K und 233 K mit Zuordnung der Signale zu den Anionen $[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\text{Si}_9)]^{3-}$ (blau) und $[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\text{Si}_9)\text{H}]^{2-}$ (grün). Abbildung angefertigt von Dr. Verena Streitferdt.

Für die Protonierung des (Si_9) -Käfigs in $[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\text{Si}_9)\text{H}]^{2-}$ werden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen, da die Rechnungen für die Bindung des Wasserstoffatoms sowohl an der Spitze des überkappten Prismas, als auch an einer der Ecken der überkappten quadratischen Fläche energetische Minima lieferten. Um eine Aussage über die Struktur der Verbindung treffen zu können, wurden sowohl die chemischen Verschiebungen, die Kopplungskonstanten, als auch die Energien der beiden Zustände berechnet. Alle Berechnungen wurden von Dr. Ilya Shenderovich durchgeführt, wobei auf dem Level $\omega\text{b97xd/def2tzvp}$ mit Ammoniak als Lösungsmittel im *Solvation Model based on Density* (SMD) gerechnet wurde. Die berechneten

Energien der beiden Zustände unterscheiden sich um 9 kJ/mol. Ein Vergleich der experimentellen und der theoretischen Werte sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Die Ergebnisse der Rechnungen, insbesondere die Werte der chemischen Verschiebungen lassen in Kombination mit den experimentellen Daten auf eine bevorzugte Entstehung der Spezies **B** schließen.

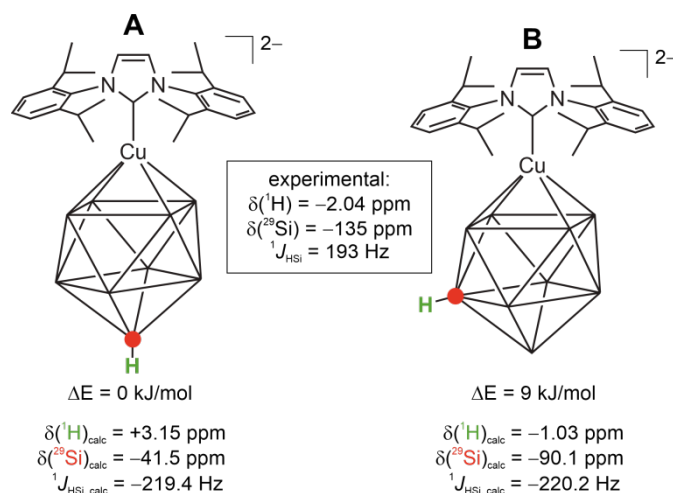


Abb. 7.8 – Gegenüberstellung der beiden möglichen Konformationen der Protonierung des [Si₉]-Käfigs und der berechneten Energien, chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten des Anions [NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Si₉)H]²⁻. Abbildung angefertigt von Dr. Verena Streitferdt.

Während die Signale des nicht funktionalisierten [HSi₉]³⁻ Käfigs nur bei 203 K zu sehen sind, treten die Peaks der [NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Si₉)H]²⁻ Einheit auch bei einer Messtemperatur von 233 K auf. Da das Verschwinden der Signale von [HSi₉]³⁻ durch starke Linienverbreiterung bei höheren Temperaturen auf eine gesteigerte Beweglichkeit der Bindungen zurückzuführen ist, lässt sich daraus schließen, dass die Bindungen in [NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Si₉)H]²⁻ starrer sind und Umlagerungen des Käfigs langsamer ablaufen. Diese Erstarrung der Bindungssituation ist bereits aus Untersuchungen von *Eichhorn et al.* zum dynamischen Verhalten von [Sn₉M(CO)₃]⁴⁻ (M = Cr, Mo, W) bekannt.¹²⁹ Wie in Abbildung 7.7c dargestellt ist, verändert sich die Linienbreite des Si-H Signals bei Erniedrigung der Temperatur nicht signifikant, was ebenfalls auf eine starrere Bindungssituation als in [HSi₉]³⁻ in der Struktur hindeutet.

7.2 $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{K}_{0.12}/\text{Rb}_{0.88}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{K}_{0.15}\text{Rb}_{1.85}$ $[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\eta_4\text{-Ge}_9)]_2 \cdot 13.6\text{NH}_3$

7.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Rote, blockförmige Kristalle der Titelverbindung konnten aus der Umsetzung von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ (100 mg, 0.05 mmol) mit $\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{CuCl}$ (24.6 mg, 0.05 mmol) und $[\text{18}]\text{Krone-6}$ (33.3 mg, 0.13 mmol) im Verhältnis 1:1:2.5 gewonnen werden. Die orangefarbene Lösung war zuvor sieben Monate bei 313 K gelagert worden.

Ein geeigneter Kristall wurde isoliert und auf dem Gerät *GV50* analysiert, welches für die Messung mit Cu-K_β Strahlung umgerüstet war. Zur Strukturlösung wurde die Software *ShellXT* verwendet, wobei *ShelXL* zur Verfeinerung zu Hilfe gezogen wurde. Die Details zur Messung und zur Strukturverfeinerung können aus Tabelle 7.3 entnommen werden.

Tab. 7.3 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung der Verbindung $\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{K}_{0.12}/\text{Rb}_{0.88}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{K}_{0.15}\text{Rb}_{1.85}[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\eta_4\text{-Ge}_9)]_2 \cdot 13.55\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{207.75}\text{N}_{17.55}\text{O}_{24}$ $\text{K}_{3.28}\text{Rb}_{2.72}\text{Ge}_{18}\text{Cu}_2$	Molekulare Masse [g/mol]	3858.72
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	a [Å] = 17.6020(4) b [Å] = 18.5523(4) c [Å] = 28.092(6)		α [°] = 71.848(2) β [°] = 85.620(2) γ [°] = 63.936(2)
Volumen [Å ³]	7787.9(3)	Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.646	μ [mm ⁻¹]	4.838
F(000)	3863.0	Kristallgröße [mm]	0.188x0.109x0.07
Strahlungstyp, λ [Å]	Cu-K_β , 1.39222	2θ -Bereich [°]	5 bis 131.586
Messbereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-23 \leq k \leq 19$ $-36 \leq l \leq 34$		
Reflexe alle/unabhäng.	60558 / 34923	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	34923 / 612 / 1965	R_{int} [%]	3.44
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [%]	4.43, 10.47	Compl. [%]	99.0
R_1, wR_2 [alle Daten] [%]	5.76, 11.36	Goof	1.050
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [eÅ ⁻³]	1.27 / -0.56	Messtemperatur [K]	123.01(10)

7.2.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit der Struktur setzt sich aus zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{Cu}(\eta_4\text{-Ge}_9)]$ -Käfigen, vier Alkalimetall-Kronenetherkomplexen, zwei ungebundenen Alkalimetallkationen, sowie 13.55 Ammoniakmolekülen zusammen. Da für die Umsetzung ein ternärer Festkörper mit gemischten Alkalimetallen verwendet wurde, sind einige der Alkalimetallpositionen sowohl mit Rubidium als auch mit Kalium besetzt. Hierbei weisen die Positionen mit direkten Germaniumkon-

takten höhere Rubidiumanteile auf, während drei der in [2.2.2]-crypt-Molekülen komplexierten Positionen ausschließlich von Kalium besetzt sind. Aus der Anzahl der Alkalimetallpositionen, welchen jeweils eine einfach positive Ladung zugeteilt wird, lässt sich die Ladung der [NHC^{Dipp}Cu-(η⁴-Ge₉)]-Einheiten zu -3 bestimmen. Diese Ladung setzt sich aus der vierfach negativen Ladung des [Ge₉]-Käfigs und der positiven Ladung des Cu(I)-NHC-Fragments zusammen (siehe Abb. 7.9). Das Motiv der anionischen Einheit ist bereits mit dem leichteren Homolog Silicium, sowie mit dem schwereren Zinn bekannt.^{23,140}

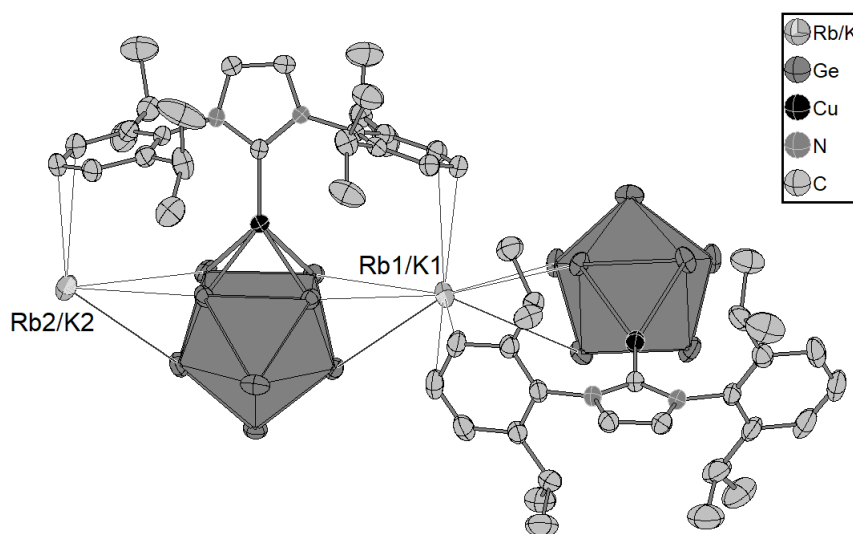


Abb. 7.9 – Darstellung der zentralen Einheit der Verbindung [K([18]Krone-6)]₃[K_{0.12}/Rb_{0.88}([18]Krone-6)]K_{0.15}Rb_{1.85} [NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Ge₉)]₂·13.6NH₃. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie von den bisher publizierten einfach funktionalisierten Nonatetreliden bekannt, liegen auch in dieser Struktur die [Ge₉]-Käfige als einfach überkappte quadratische Antiprismen vor, wobei über der freien Grundfläche das Übergangsmetall zentriert ist.^{21,23,134} Dies wird durch die Berechnung der Diagonalen Verhältnisse (jeweils 1.00), sowie der *h/e*-Verhältnisse (jeweils 1.18) bestätigt. Die Cu-Ge Abstände liegen in dieser Struktur zwischen 2.4980(7) Å und 2.5144(8) Å und somit im Bereich der Cu-Ge Bindungslängen bereits publizierter Kupfer-koordinierter [Ge₉]-Käfige.²² Auch die Bindungslängen innerhalb der Germanium Käfige entsprechen weitgehend den üblichen Bindungsabständen mit Abständen im Bereich von 2.5427(6) Å bis 2.8331(7) Å.¹²⁰ Einzig die Bindungen der quadratischen Grundfläche sind gegenüber denen des ligandenfreien Käfigs gestreckt (2.6835(6) Å – 2.7336(6) Å), was mit den bisherigen Beobachtungen bei einfach funktionalisierten Nonatetreliden übereinstimmt, da durch die Bindung zum Übergangsmetall die Ge-Ge-Bindungen geschwächt werden.²¹ Die NHC-Reste der beiden Käfige stehen annähernd linear zur C₄-Achse (177.744(120)° – 1178.271(117)°), wobei die aro-

matische Fläche des NHC-Fragments parallel zur Diagonale der überkappten quadratischen Fläche steht.

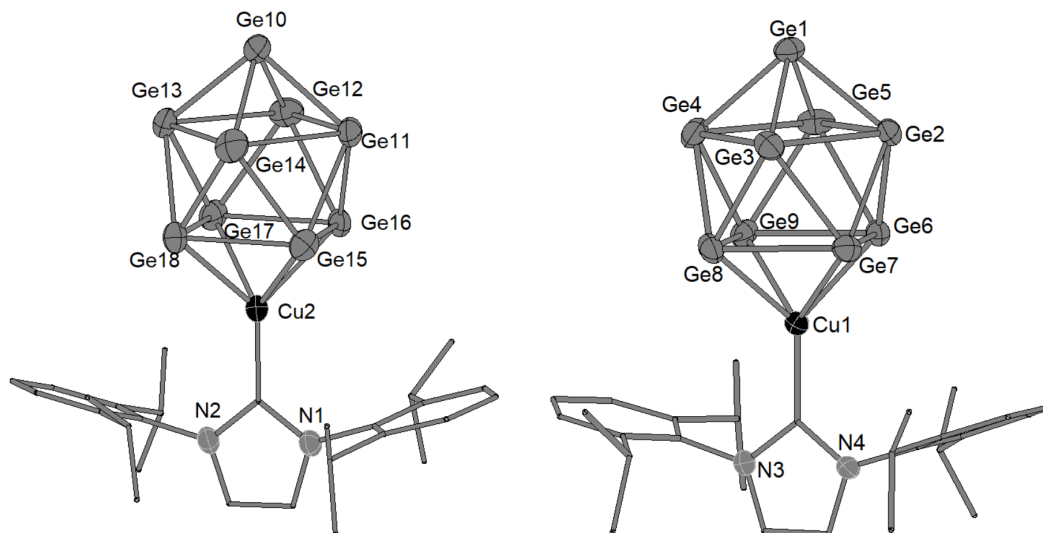


Abb. 7.10 – Anionische Einheiten der Verbindung. Zur besseren Übersichtlichkeit sind Kohlenstoffatome als wires/sticks gezeigt und Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Käfige sind über zwei gemischt besetzte Alkalimetallpositionen zu Strängen entlang der *a*-Achse verknüpft. Diese beiden Positionen sind zu 88.1 % (Rb1/K1), bzw. 95.8 % (Rb2/K2) mit Rubidium besetzt. Die Stränge sind durch Kationen-Kronenether Komplexe sowohl in der *a*-/*b*-Ebene als auch entlang der *c*-Achse voneinander getrennt (siehe Abb. 7.11). Eine dieser Kationenpositionen ist zu 88.1 % von Rubidium und zu 11.9 % von Kalium besetzt, wobei das Alkalimetall neben den Kronenetherkontakten zusätzliche Kontakte zu einem Ammoniakmolekül sowie dem Germaniumatom Ge12 ausbildet. Die weiteren vier kristallographisch unabhängigen Alkalimetallpositionen sind ausschließlich mit Kalium besetzt und weisen keine Kontakte zu den Germaniumkäfigen auf. Zwei der Positionen sind auf den speziellen Wyckoff Lagen *1c* (K4) und *1h* (K5), die beiden weiteren auf der allgemeinen Lage *2i* platziert. Zwei der Kronenethermoleküle weisen eine Fehlordnung auf, wobei der Komplex um das Atom K7 nicht nur die bekannte Rotations-Fehlordnung, sondern zusätzlich eine Fehlordnung des Alkalimetalls aufzeigt.

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für Nonatetrelikdäfige bekannt, bei welchen über der quadratischen Grundfläche ein Übergangsmetallkomplex mit η^4 -Koordination lokalisiert ist.^{21,23,134} Während das hier beschriebene Motiv für die Homologen Silicium und Zinn auch mit NHC^{Dipp}Cu-Rest bekannt ist, konnte die beschriebene Verbindung bislang noch nicht synthetisiert werden. Jedoch sind mehrere Strukturen publiziert, in welchen [Ge₉]-Käfige nach vorangehender Silylierung mit NHC-Kupfer Komplexen funktionalisiert werden kann-

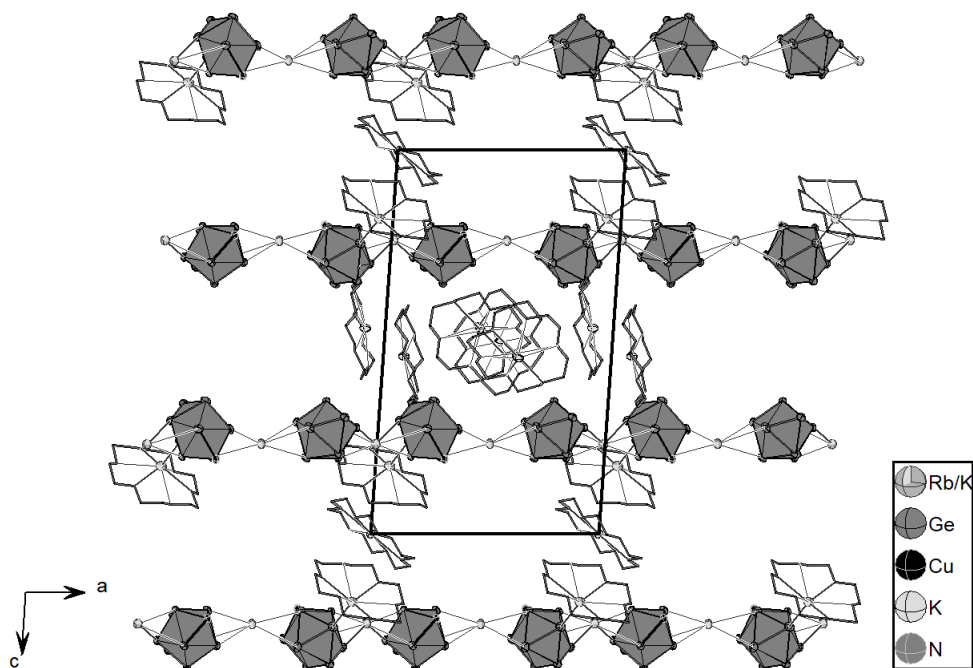


Abb. 7.11 – Projektion der Elementarzelle der Verbindung [K([18]Krone-6)]₃[K_{0.12}/Rb_{0.88}([18]Krone-6)]K_{0.15}Rb_{1.85}[NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Ge₉)]₂·13.6NH₃ entlang der *b*-Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind weder NHC-Reste, noch H-Atome dargestellt und C-, sowie O-Atome als wires/sticks gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

ten. Durch die Veränderung der Struktur aufgrund der Käfigerweiterung ist in diesen Verbindungen nicht nur die η⁴-Koordination des Übergangsmetalls möglich, sondern auch η³-Koordination.^{22,139} Diese Umsetzungen konnten jedoch nicht in flüssigem Ammoniak durchgeführt werden, da die *Zintl*-Ionen für die Erweiterung des Käfigs mittels Silylliganden erst in ein anderes Lösungsmittel überführt werden mussten.

7.3 $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}/\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{1.03}\text{Rb}_{2.97}[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{Au}(\eta^1\text{-Ge}_9)]\cdot 23\text{NH}_3$

7.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Aus der Umsetzung von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ (50.0 mg, 0.03 mmol) mit AuPPh_3Cl (37.5 mg, 0.08 mmol) und [18]Krone-6 (16.7 mg, 0.06 mmol) im Verhältnis 1:3:2.5 in wenigen Millilitern flüssigen Ammoniaks konnten nach dreimonatiger Lagerung bei 313 K rot-orange Kristalle der Verbindung isoliert werden.

Ein geeignetes Exemplar wurde auf der Maschine *SuperNova E* charakterisiert. Die Strukturlösung erfolgte mit der Software *Olex²*, wobei *ShelXT* zur Strukturlösung und *ShelXL* zur Verfeinerung verwendet wurden. Die Details zur Strukturlösung und -Verfeinerung können aus Tabelle 7.4 entnommen werden.

Tab. 7.4 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung der Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}/\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{1.03}\text{Rb}_{2.97}[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{Au}(\eta^1\text{-Ge}_9)]\cdot 23\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{141.54}\text{N}_{23}\text{O}_{18}$ $\text{K}_{2.7}\text{Rb}_{4.29}\text{Ge}_{18}\text{Au}$	Molekulare Masse [g/mol]	3166.20
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	a [Å] = 11.9486(4) b [Å] = 20.7364(5) c [Å] = 21.2680(4)		α [°] = 91.018(2) β [°] = 93.430(2) γ [°] = 98.747(2)
Volumen [Å ³]	5197.0(2)	Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.020	μ [mm ⁻¹]	8.685
F(000)	3056.0	Kristallgröße [mm]	0.211x0.101x0.063
Strahlungstyp, λ [Å]	Mo- K_{α} , 0.71073	2θ -Bereich [°]	5.866 bis 56.564
Messbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-27 \leq k \leq 27$ $-28 \leq l \leq 28$		
Reflexe alle/unabhäng.	52566 / 25562	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	25562 / 211 / 1141	R_{int} [%]	5.52
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [%]	5.41, 10.04	Compl. [%]	99.2
R_1, wR_2 [alle Daten] [%]	9.94, 11.85	GooF	1.018
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [eÅ ⁻³]	1.55 / -1.19	Messtemperatur [K]	129.99(10)

7.3.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die nominelle Einheit der Verbindung enthält zwei [Ge₉]-Cluster, ein Goldatom, drei Alkalimetall-Kronenether Moleküle, vier freie Alkalimetallpositionen und 23 Kristallammoniakmoleküle (siehe Abb. 7.12). In der Struktur liegen sieben Alkalimetallionen vor, welche die siebenfach negative Ladung der zentralen Einheit kompensieren. Diese Ladung setzt sich aus der jeweils vierfach negativen Ladung der [Ge₉]-Käfige, sowie der einfach positiven des Goldatoms zusammen.

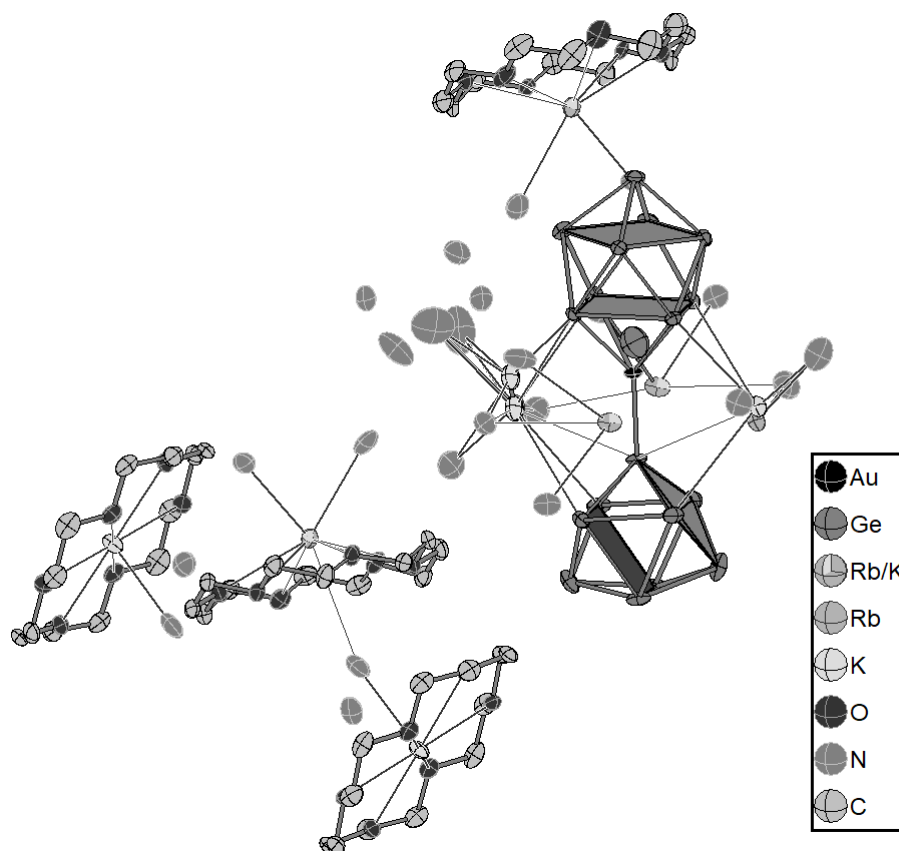


Abb. 7.12 – Nominelle Einheit der Verbindung [K([18]Krone-6)][Rb/K([18]Krone-6)]₂K_{1.03}Rb_{2.97} [(η^4 -Ge₉)Au(η^1 -Ge₉)]·23NH₃. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die zentrale Einheit der Verbindung besteht aus zwei Nonagermanidkäfes, welche durch ein Goldatom miteinander verbunden sind (siehe Abb. 7.13). Hierbei ist das Goldatom durch η^4 -Koordination über der freien Grundfläche des einen Käfigs lokalisiert und bindet über η^1 -Koordination an eine Ecke der freien Grundfläche des zweiten Käfigs. In der Struktur liegt eine Fehlordnung vor, bei der die anionische Einheit entlang der Au-Ge Kernverbindungsachse invertiert wird, wie in Abbildung 7.14 gezeigt ist. Die Hauptkomponente liegt hierbei zu 87 % vor. Die Distanzen der η^1 -Au-Ge Bindungen liegen bei 2.4447(10) Å, beziehungsweise 2.461(12) Å für die fehlgeordnete Komponente. Damit sind die Bindungen kürzer als die der η^4 -Bindungen, welche zwischen 2.6615(9) Å und 2.7077(8) Å, beziehungsweise 2.637(9) Å und 2.729(13) Å, liegen. Während sich die η^1 -Au-Ge Bindungslängen im Bereich bekannter Germanium-Gold Bindungen befinden, sind die η^4 -Au-Ge Distanzen gegenüber den publizierten Abständen verlängert.^{152,153} Diese Verlängerung ist auf die Art der Koordination zurückzuführen.

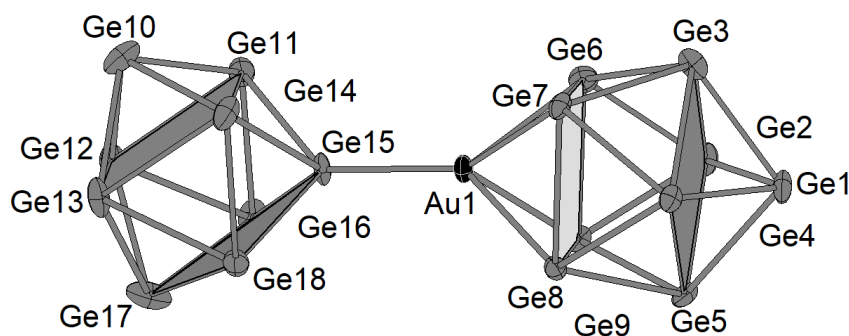


Abb. 7.13 – Anionische Einheit $[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{Au}(\eta^1\text{-Ge}_9)]$ der Verbindung. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

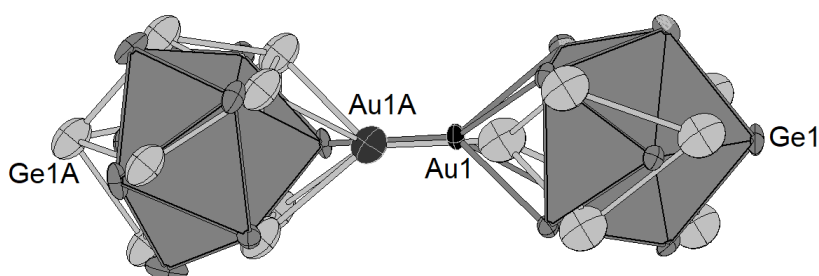


Abb. 7.14 – Fehlordnung der Einheit $[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{Au}(\eta^1\text{-Ge}_9)]$. Die Atome und Bindungen der Nebenkompente sind in hellgrau (Ge) und dunkelgrau (Au1A) dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Goldatom ist nicht nur von den Germanidkäfigen umgeben, sondern zusätzlich von vier freien Alkalimetallpositionen, welche mit Abständen zwischen 4.644(2) Å und 5.059(2) Å und Innenwinkeln im Bereich von 87.99(15)° und 91.31(3)° annähernd quadratisch um die Au-Ge-Bindung angeordnet sind (siehe Abb. 7.15). Durch die Verwendung des ternären Festkörpers sind alle Positionen mit Kalium und Rubidium mischbesetzt, wobei zwei der Positionen zusätzlich Fehlordnungen aufweisen. Die genauen Anteile der jeweiligen Alkalimetalle der Positionen könne aus Tabelle 7.5 entnommen werden.

Die restlichen Alkalimetalionen in der Struktur sind von Kronenethermolekülen chelatisiert. Zwei dieser Ionen sind auf einer speziellen Lage (K9: Wyckoff 1a, K8: Wyckoff 1b, Inversionszentrum) und sind reine Kaliumpositionen, wohingegen die beiden weiteren Kationenpositionen von Rubidium und Kalium mischbesetzt sind, mit respektive 71 % Rubidium (K3/Rb3) und 68 % Rubidium (K4/Rb4). Die Chelatmoleküle weisen weder Fehlordnungen auf, noch liegen die Werte der A - O (A = K, Rb, K/Rb) Abstände (2.767(5) Å – 3.196(6) Å) außerhalb des erwartbaren Bereichs.

Aus der Betrachtung der Elementarzelle entlang der kristallograpischen *c*-Achse wird erkennbar, dass die anionischen Einheiten über Kontakte aus Ammoniakmolekülen und den freien

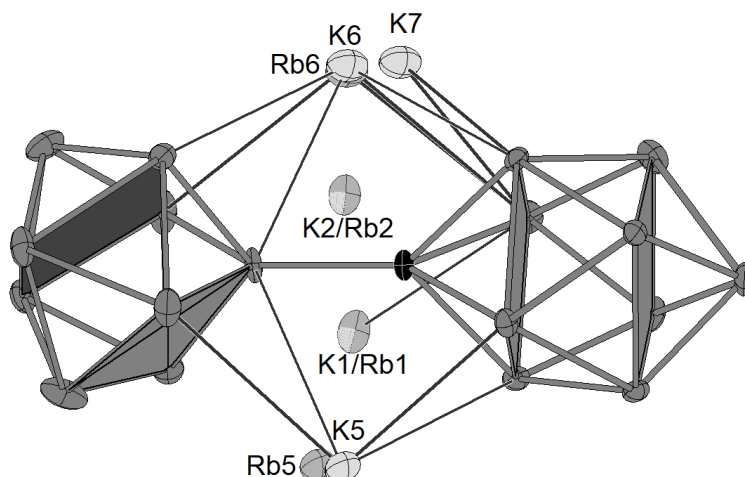


Abb. 7.15 – Anordnung der freien Alkalimetallpositionen um das Anion in der Verbindung [K([18]Krone-6)][Rb/K([18]Krone-6)]₂K_{1.03}Rb_{2.97} [(η⁴-Ge₉)Au(η¹-Ge₉)]·23NH₃. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 7.5 – Besetzungsfaktoren der einzelnen Alkalimetallpositionen der Verbindung [K([18]Krone-6)][Rb/K([18]Krone-6)]₂K_{1.03}Rb_{2.97} [(η⁴-Ge₉)Au(η¹-Ge₉)]·23NH₃ in [%].

	Anteil Kalium [%]	Anteil Rubidium [%]
K1/Rb1	13.2	86.8
K2/Rb2	12.9	87.1
K5	41.5	
Rb5		58.5
K6	30.5	
Rb6		58.3
K7	11.2	

Kationen entlang der *a*-Achse stufenförmige Stränge bilden (siehe Abb. 7.16). Diese Stränge sind über weitere Kationen-Ammoniak Kontakte in Richtung der *c*-Achse zu Schichten verbunden. Entlang der *b*-Achse sind diese Schichten durch Alkalimetall-Kronenether Komplexe voneinander getrennt.

In der Literatur sind bereits drei Beispiele für Verbindungen bekannt, in welchen zwei Nonatretreidkäfge über ein Münzmetallatom in der hier beschriebenen Konformation verknüpft sind. So beschreibt *Scharfe* in ihrer Dissertation die Herstellung zweier Verbindungen, welche als anionische Komponente jeweils eine [(η⁴-Ge₉)Au(η¹-Ge₉)]⁷⁻-Einheit beinhalten.¹⁴¹ Erst 2017 konnten *Fässler et al.* außerdem einen Kristall mit dem analog aufgebauten Anion mit der Zusammensetzung [(η⁴-Sn₉)Ag(η¹-Sn₉)]⁷⁻ aus der Umsetzung von K₄Sn₉ mit NHC^{Dipp}AgCl und [2.2.2]-crypt isolieren.¹⁴⁰

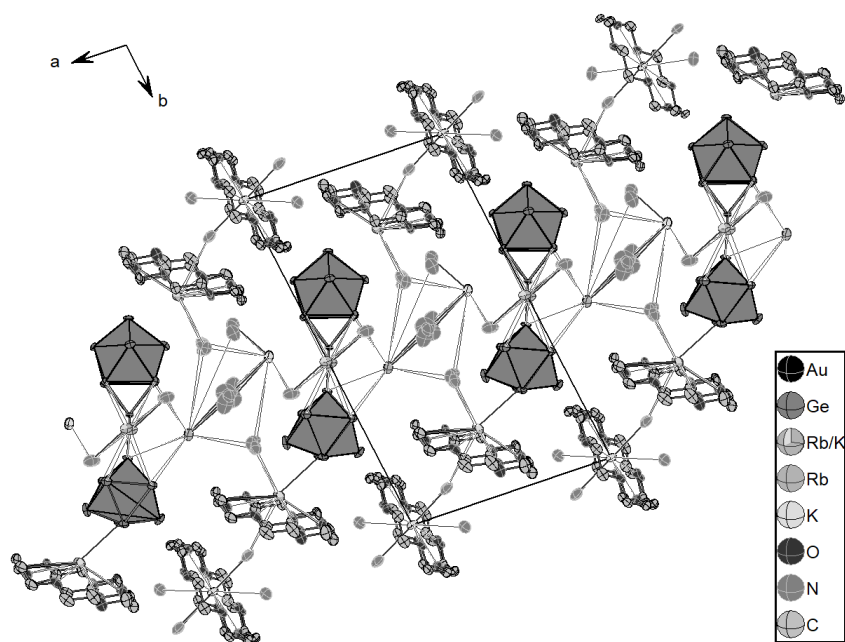


Abb. 7.16 – Blick auf die Elementarzelle der Verbindung entlang der kristallographischen *c*-Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind H-Atome, sowie manche Ammoniakmoleküle nicht abgebildet. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten neue Erkenntnisse zum Lösungsverhalten und der Reaktivität des NHC^{Dipp}CuCl Komplexes im Bezug auf *Zintl*-Phasen der Gruppe 14 gewonnen werden. So konnte mit der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]₂K_{0.48}Rb_{3.52}[NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Si₉)]₂·15·2NH₃ das bereits bekannte Anion [NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Si₉)]³⁻ in einer neuen kationischen Umgebung kristallisiert werden. Untersuchungen des Lösungs- und Reaktionsverhaltens der Edukte in Ammoniak mittels NMR lieferten Hinweise auf eine protonierte Version des Anions mit [NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Si₉H)]²⁻. Dieses konnte im 2D-¹H-²⁹Si-NMR anhand der chemischen Verschiebung sowie der Kopplungskonstante einem Kreuzpeak zugeordnet werden. Auch im 1D-¹H-NMR konnte ein Set an Signalen detektiert werden, welches dem NHC-Liganden der protonierten Spezies zugehörig ist. Diese Ergebnisse stellen somit die erste Detektion eines zugleich protonierten, als auch durch einen exo-gebundenen Übergangsmetallkomplex funktionalisierten *Zintl*-Cluster der Gruppe 14 dar.

Die Charakterisierung der Verbindung [K([18]Krone-6)]₃[K_{0.12}/Rb_{0.88}([18]Krone-6)]K_{0.15}Rb_{1.85}[NHC^{Dipp}Cu(η⁴-Ge₉)]₂·13·6NH₃ beweist, dass auch Germanidkäfige in Ammoniak durch [NHC-*M*]-Fragmente (*M* = Cu – Au) erweitert werden können. Hierzu ist keine vorherige Ladungserniedrigung oder Stabilisierung des Clusters durch Anbringen von Silyl- oder Phosphinliganden nötig.

Nicht nur bei der Umsetzung von Alkalimetall-Tetrel Phasen mit NHC-*M*-Komplexen (*M* = Cu, Ag, Au) konnten Erfolge erzielt werden. Als Beweis dafür dienen Kristalle der Verbindung [K([18]Krone-6)][Rb/K([18]Krone-6)]₂K_{1.03}Rb_{2.97} [(η⁴-Ge₉)Au(η¹-Ge₉)]·23NH₃, welche aus einer Lösung von K₆Rb₆Ge₁₇ mit AuPPh₃Cl in flüssigem Ammoniak erhalten wurden. Während bereits zwei Verbindungen aus der Umsetzung von Germaniden mit AuPPh₃Cl bekannt sind und die Struktur des Anions aus zwei weiteren Reaktionen erhalten werden konnte, ist das Anion der hier beschriebenen Verbindung bislang nicht in der Literatur bekannt.

8 Nebenprodukte

8.1 [K_{1.12}/Rb_{0.88}([18]Krone-6)][Pt(CO)₃]·10NH₃

8.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Aus der Umsetzung von K₆Rb₆Ge₁₇ mit Pt(CO)₂(PPh₃)₂, [2.2.2]-crypt und [18]Krone-6 im Verhältnis 1:1:1.5:2.5 in flüssigem Ammoniak konnten nach fünf Wochen Reaktionszeit dunkelrote, stäbchenförmige Kristalle der im Titel genannten Verbindung isoliert werden.

Der Kristall wurde auf dem Diffraktometer *Synergy DW* vermessen. Zur Strukturlösung wurde die Software *ShelXT* und zur Verfeinerung *ShelXL* zu Hilfe gezogen. Die Details zur Messung und zur Strukturverfeinerung können aus Tabelle 8.1 entnommen werden.

Tab. 8.1 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung der Verbindung [K_{1.12}/Rb_{0.88}([18]Krone-6)][Pt(CO)₃]·10NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₂₇ H ₇₈ O ₁₅ N ₁₀ K _{1.12} Rb _{0.88} Pt	Molekulare Masse [g/mol]	1097.06
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter	<i>a</i> [Å] = 14.09789(10) <i>b</i> [Å] = 8.88557(7) <i>c</i> [Å] = 38.0488(3)		α [°] = 90 β [°] = 90.7675(7) γ [°] = 90
Volumen [Å ³]	4765.86(6)	Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.525	μ [mm ⁻¹]	8.034
F(000)	2235.0	Kristallgröße [mm]	0.354x0.123x0.083
Strahlungstyp, λ [Å]	Cu- <i>K</i> _{α} , 1.54184	2θ -Bereich [°]	4.646 bis 150.666
Messbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -47 ≤ <i>l</i> ≤ 47		
Reflexe alle/unabhäng.	80461 / 9795	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	9795 / 7 / 511	<i>R</i> _{int} [%]	7.25
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] [%]	4.75, 12.43	Compl. [%]	99.9
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [alle Daten] [%]	5.10, 12.63	GooF	1.095
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	1.88/-1.34	Messtemperatur [K]	100.01(10)

8.1.2 Strukturdiskussion

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der asymmetrischen und zugleich nominellen Einheit, die in Abbildung 8.1 dargestellt ist, befinden sich neben einer $[\text{Pt}(\text{CO})_3]$ -Einheit zwei Alkalimetallpositionen, welche von [18]Krone-6 Molekülen chelatiert werden, sowie zehn Kristallammoniakmoleküle. Alle Atome befinden sich auf der allgemeinen Wyckoff-Position 4e. Aufgrund der Abstände zwischen den Ammoniakmolekülen, sowie deren kristallographischer Umgebung, kann die Einlagerung von Amid in der Struktur ausgeschlossen werden, woraus sich eine zweifach negative Ladung für das Platinat ergibt, um die zweifach positive Ladung der Alkalimetalle auszugleichen. Das Platinatom wurde anharmonisch verfeinert.

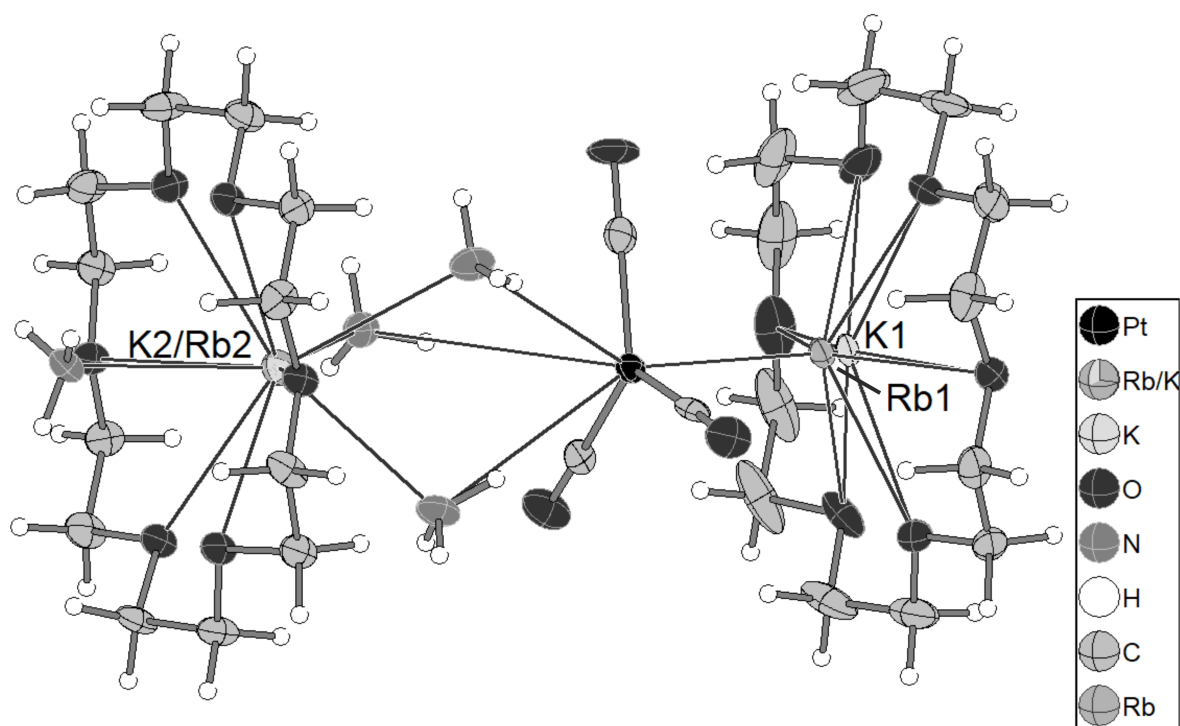


Abb. 8.1 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{K}_{1.12}/\text{Rb}_{0.88}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Pt}(\text{CO})_3 \cdot 10\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die anionische Komponente der Verbindung, $[\text{Pt}(\text{CO})_3]^{2-}$, besteht aus einem Platinatom, welches annähernd trigonal planar von drei Carbonylkomplexen umgeben ist (siehe Abb. 8.2). Die Winkel zwischen den Carbonylresten liegen zwischen $118.1(2)^\circ$ und $122.3(2)^\circ$ und weichen somit kaum von dem Idealwert einer trigonal-planaren Struktur von 120° ab. Die Pt-C-O-Bindungswinkel weichen wie zu erwarten nur leicht von der idealen 180° Symmetrie ab, mit Winkeln zwischen $177.6(5)^\circ$ und $179.3(6)^\circ$ und liegen nahezu planar zueinander, mit einer maximalen Abweichung von 1° aus der Carbonylebene. Sowohl die Pt-C-, als auch die

C-O Bindungslängen stimmen mit Distanzen von 1.869(6) Å bis 1.898(5) Å, beziehungsweise 1.154(6) Å bis 1.178(7) Å mit den literaturbekannten Werten überein.¹⁷⁸

Das Platinatom bildet einen Kontakt zu einer von [18]Krone-6 chelatierten Alkalimetallposition aus, welche eine Fehlordnung sowie Mischbesetzung mit Kalium und Rubidium aufweist. Eine dieser Positionen ist hierbei zu 88.5 % mit Kalium (K1) besetzt, die andere Komponente zu 11.5 % von Rubidium (Rb1). Beide Alkalimetallpositionen sind aus der Ebene des Kronenethers ausgelenkt, wobei die Rubidium-Komponente mit einem Abstand von 0.997(8) Å zur Ebene des Kronenethers weiter in Richtung des Platinatoms ausgelenkt ist als die Kaliumkomponente, bei welcher die Auslenkung 0.575(3) Å beträgt. Dementsprechend ist die Bindungslänge zwischen Kalium und Platin mit 3.351(3) Å um den Betrag der Auslenkung länger als die Bindung zwischen Rubidium und Platin (2.926(8) Å). Zusätzlich zu den Alkalimetallkontakten bestehen Kontakte zwischen dem Platinatom und drei Ammoniakmolekülen, welche wiederum Kontakte zu der zweiten kristallographischen unabhängigen Alkalimetallposition K2/Rb2 aufweisen. Diese ist eine ebenfalls in einem [18]Krone-6-Molekül komplexierte mischbesetzte Position, welche zu 23.4 % von Kalium und zu 76.6 % von Rubidium besetzt ist. Die Auslenkung dieser Alkalimetallposition ist mit einem Abstand von 1.2949(16) Å zur Kronenetherebene größer als die der anderen beiden Alkalimetallen. Das Alkalimetallatom besitzt außerdem einen Kontakt zu einem weiteren Ammoniakmolekül, welches auf der entgegengesetzten Seite der Kronenether Ebene positioniert ist.

Aus der Aufsicht auf die Elementarzelle entlang der kristallographischen *b*-Achse (siehe Abb.8.3) lässt sich die Sandwich-artige Struktur des von Kronenethermolekülen umgebenen Platinats erkennen. Zwischen den neutralen Einheiten finden weitere sechs Kristallammoniakmoleküle Platz. Diese Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in Lücken der Kristallstruktur ist aus der Molekülchemie bekannt. Für eines der Ammoniakmoleküle konnte keine Vorzugsrichtung der Wasserstoffatome gefunden werden, allerdings lässt sich aus den Abständen der Stickstoffatome zueinander, sowie der direkten Umgebung eine Besetzung mit Amid, Ammonium und Hydroxid ausschließen.

Die Existenz der Verbindung wurde lange postuliert, sie konnte allerdings bis jetzt nicht synthetisiert werden.^{179,180} 2019 konnte mit dem Anion $[Ni(CO)_3]^{2-}$ das erste einkernige Carbonylat eines Elements der Platingruppe in der Verbindung $[K/Rb([18]Krone-6)]_2[Ni(CO)_3] \cdot 8NH_3$ charakterisiert werden.¹⁷⁸ Dabei verwendete *Lorenz* den nickelanalogen Eduktkomplex sowie die selbe Germanidphase. Auch diese Verbindung weist die Sandwich-artige Komplexstruktur auf.

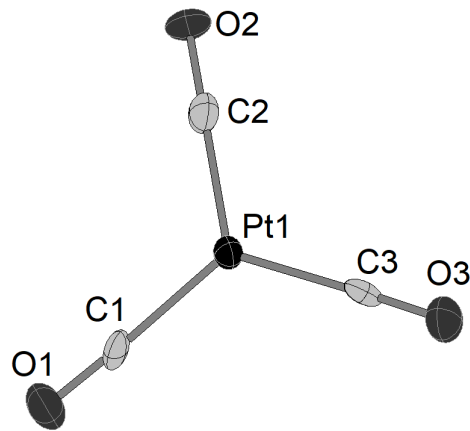


Abb. 8.2 – Darstellung der anionischen Einheit $[\text{Pt}(\text{CO})_3]^{2-}$ in der Verbindung $[\text{K}_{1.12}/\text{Rb}_{0.88}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Pt}(\text{CO})_3 \cdot 10\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

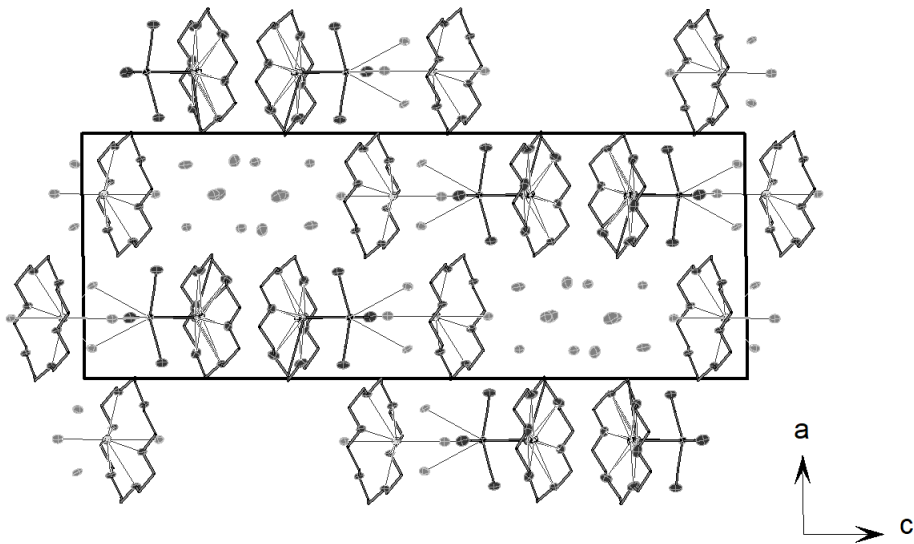


Abb. 8.3 – Projektion der Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}_{1.12}/\text{Rb}_{0.88}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Pt}(\text{CO})_3 \cdot 10\text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome gezeigt und C-Atome als wires/sticks dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

8.1.3 Quantenmechanische Rechnungen

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur der Verbindung wurden quantenmechanische Rechnungen von Dr. *Florian Kleemiß* durchgeführt. Die Berechnungen wurden mithilfe der Software *Orca 4.2.1* mit der Modellchemie *DKH2-B3LYP-D3BJ/jorge-TZP-DKH* durchgeführt.^{181–191} Für die graphische Darstellung der Ergebnisse wurde das Programm VMD verwendet.¹⁹²

Die Geometrieoptimierung der [Pt(CO)₃]²⁻-Einheit lieferte sowohl in der Gasphase, als auch in Ammoniakumgebung nur positive Vibrationskonstanten für eine planare Anordnung der Carbonylreste. Dabei sind die Carbonyle den Rechnungen zufolge in Winkeln von 119.88° bis 120.10° um das Platinatom angeordnet. Die berechneten Bindungslängen der Pt-C Bindungen stimmen mit Werten von 1.7445 Å in der Ammoniakumgebung und zwischen 1.7489 Å und 1.7490 Å in der Gasphase im Rahmen der rechnerischen Genauigkeit mit den experimentellen Werten überein. Auch die C-O Abstände liegen im Bereich der aus der Kristallstruktur ermittelten Werte (1.1903 Å – 1.2000 Å).

Die Ergebnisse aus der Berechnung der *Elektronenlokalisierungsfunktion* ELF sind in Abbildung 8.4 gezeigt und deuten auf einen π -Bindungsanteil ober- und unterhalb der Carbonylebene hin. Gleiches wurde bereits für die analoge Nickel-Spezies festgestellt. Die π -Beteiligung ist bei der Platin Verbindung jedoch signifikant kleiner und dementsprechend nur bei größeren η -Werten zu beobachten. Dies indiziert eine kraftvolle Lokalisierung der Elektronen am Zentralatom. Durch die Größe des Platinatoms baut sich ein lokaler Ladungsdruck auf, welcher zu einer starken Wechselwirkung und höherer Korrelation der Elektronen führt. Jedoch spricht auch die Form des HOMO-Orbitals des [Pt(CO)₃]²⁻ in Ammoniak für eine Verteilung der restlichen Elektronen oberhalb der planaren Ebene des Anions, wie in Abbildung 8.5 dargestellt ist.

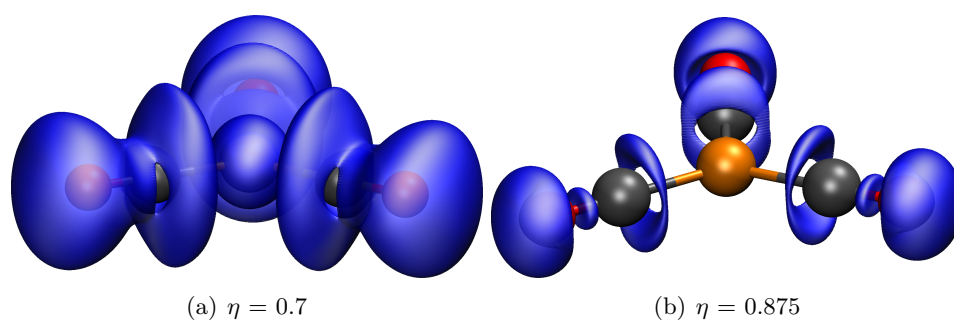


Abb. 8.4 – Isosfläche der ELF von [K_{1.12}/Rb_{0.88}([18]Krone-6)][Pt(CO)₃·10NH₃ bei $\eta = 0.7$ (a) und $\eta = 0.875$ (b). Abbildung angefertigt von Dr. *Florian Kleemiß*.

Die Betrachtung der Isosfläche der ELF bei $\eta=0.875$ macht die disynaptischen Basins der C-O Bindung sowie die monosynaptischen Basins der Sauerstoffatome ersichtlich (siehe Abb. 8.4).

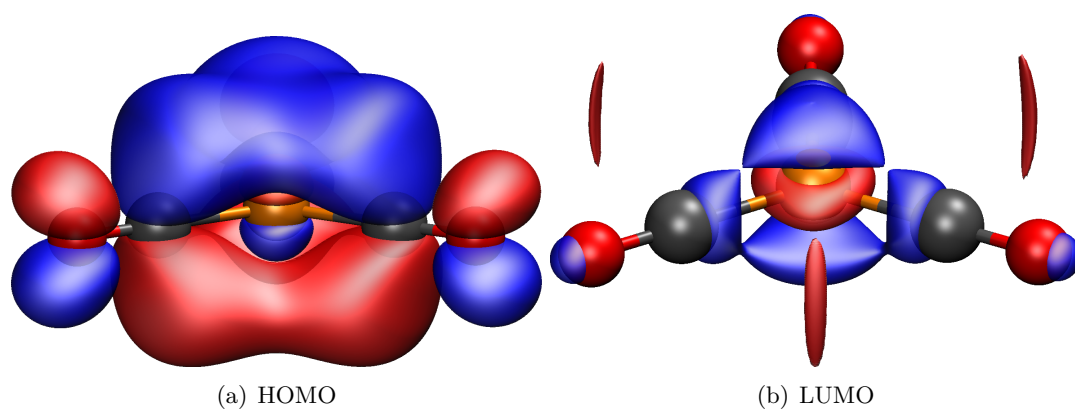


Abb. 8.5 – Darstellung des HOMO (a) und LUMO (b) von $[K_{1.12}/Rb_{0.88}([18]Krone-6)][Pt(CO)_3] \cdot 10NH_3$. Abbildung angefertigt von Dr. Florian Kleemiß.

8.2 [K_{0.78}/Rb_{0.22}([2.2.2]-crypt)[PtCO(PPh₃)₂H]·4NH₃

8.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Aus der Umsetzung der Phase Rb₄Pb₄ (50.0 mg, 0.04 mmol) mit Pt(CO)₂(PPh₃)₂ (32.5 mg, 0.04 mmol) und [2.2.2]-crypt (24.1 mg, 0.06 mmol) in flüssigem Ammoniak konnten nach einmonatiger Lagerung rote Platten der Verbindung isoliert werden.

Ein geeignetes Exemplar wurde mit einem *Microloop* aufgenommen und auf dem Diffraktometer *Synergy DW* charakterisiert. Für die Strukturlösung wurde die Software *ShelXT* verwendet, wobei *ShelXL* zur Verfeinerung diente. Die Details zur Messung und Strukturverfeinerung können aus Tabelle 8.2 entnommen werden.

Tab. 8.2 – Daten zur Messung und Strukturlösung und -verfeinerung der Verbindung [K_{0.78}/Rb_{0.22}([18]Krone-6)[PtCO(PPh₃)₂H]·4NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₅₅ H ₇₈ N ₆ O ₇ P ₂ K _{0.78} Rb _{0.22} Pt	Molekulare Masse [g/mol]	1241.79
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellparameter	<i>a</i> [Å] = 12.1585(3) <i>b</i> [Å] = 14.1100(3) <i>c</i> [Å] = 18.2701(3)		α [°] = 83.266(2) β [°] = 73.763(2) γ [°] = 71.496(2)
Volumen [Å ³]	2852.36(11)	Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.446	μ [mm ⁻¹]	6.306
F(000)	1274.0	Kristallgröße [mm]	0.23x0.144x0.049
Strahlungstyp, λ [Å]	Cu-K α , 1.54184	2θ -Bereich [°]	5.04 bis 150.636
Messbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22		
Reflexe alle/unabhäng.	47056 / 11569	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	11569 / 0 / 936	<i>R</i> _{int} [%]	3.55
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] [%]	3.12, 7.76	Compl. [%]	98.7
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [alle Daten] [%]	3.25, 7.82	Goof	1.105
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	1.03 / -1.67	Messtemperatur [K]	123.00(10)

8.2.2 Strukturdiskussion

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit der Verbindung setzt sich aus einem [PtCO(PPh₃)₂]-Molekül, einem [K/Rb([2.2.2]-crypt)]-Komplex, sowie vier Ammoniakmolekülen zusammen (siehe Abb. 8.6). Um die Ladungsneutralität in der Verbindung zu erhalten, wird dem Platinkomplex eine einfach negative Ladung zugeschrieben, welche durch das [K/Rb([2.2.2]-crypt)]-Molekül kompensiert wird. Diese Kationenposition ist mit Kalium und Rubidium mischbesetzt, wobei Kalium mit einem Besetzungsfaktor von 77.7 % den größeren Anteil hat. Da in der eingesetzten binären Tetrelphase kein Kalium enthalten ist, wird dessen Einlagerung auf eine Verunreinigung des

Pt(CO)₂(PPh₃)₂ Komplexes zurückgeführt. So können Rückstände an Kalium enthalten sein, da KOH während der Synthese in mehrfachem Überschuss zugesetzt wurde (siehe Abschnitt 5.3). Die anionische Einheit der Verbindung wird durch ein Platinatom repräsentiert, welches von zwei PPh₃-Resten, sowie einem Carbonylliganden umgeben ist. Der Carbonylligand weist eine Fehlordnung auf, wobei die Hauptkomponente zu 74.6 % vorliegt (siehe Abb. 8.7). Die Winkel der Liganden um das Platinatom liegen zwischen 106.2(4)° und 121.2(4)°. Sowohl die Pt-C Bindungslängen (1.896(4) Å – 1.922(13) Å), als auch C-O (1.162(5) Å – 1.242(17) Å) und Pt-P Distanzen (2.2677(8) Å – 2.2894(8) Å) liegen in den laut Literaturangaben zu erwartenden Bereichen.^{193,194} Mit K/Rb-N Distanzen von 2.996(3) Å bis 2.999(3) Å und K/Rb-O Abständen zwischen 2.803(2) Å und 2.880(2) Å liegen alle Bindungslängen innerhalb des [K/Rb([2.2.2]-crypt)]-Komplexes im Bereich bereits publizierter Abstände.⁸⁴ In der Elementarzelle liegen die Platinkomplexe als isolierte Moleküle vor, welche von den Kryptandkomplexen voneinander getrennt sind, wie in der Projektion entlang der *b*-Achse in Abbildung 8.8 gezeigt ist.

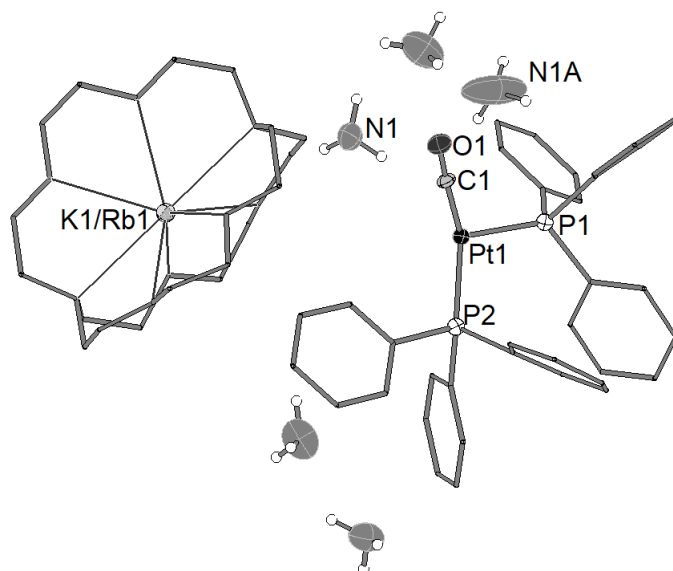


Abb. 8.6 – Asymmetrische und nominelle Einheit der Verbindung [K_{0.78}/Rb_{0.22}][18]Krone-6][PtCO(PPh₃)₂H]·4NH₃. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die [2.2.2]-crypt-Moleküle als wires/stick und ohne H-Atome abgebildet. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die ungewöhnliche Geometrie und Ladung der Verbindung ist wahrscheinlich durch einen Hydridoliganden bedingt, welcher allerdings aufgrund der vorliegenden Fehlordnung des Carbonylliganden nicht in der Kristallstruktur gefunden werden kann. So lässt sich die Hydridospezies als 18-Valenz-elektronenkomplex beschreiben. Während in der Literatur zahlreiche Beispiele für neutrale und kationische Hydrido-Platin-Komplexe bekannt sind, ist bislang kein vergleichbares Anion publiziert.^{195–198}

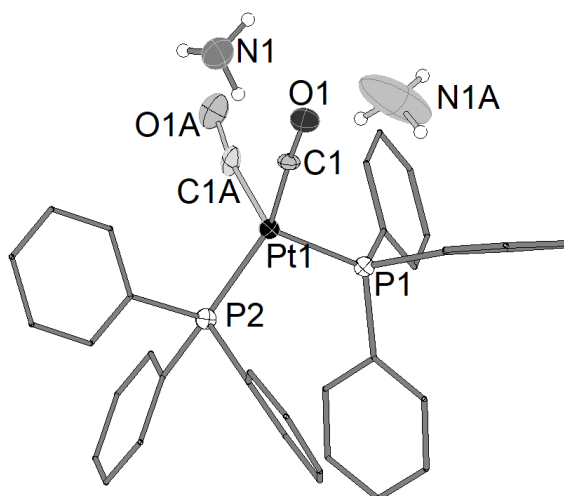


Abb. 8.7 – Darstellung der anionischen Einheit der Verbindung $[K_{0.78}/Rb_{0.22}([18]\text{Krone-6})[PtCO(PPh_3)_2H]\cdot 4NH_3$ mit den zugehörigen Ammoniakmolekülen der modellierten Fehlordnung. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome der Phenylringe dargestellt und C-Atome als wires/sticks gezeigt. Die fehlgeordnete Komponente ist in helleren Tönen dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

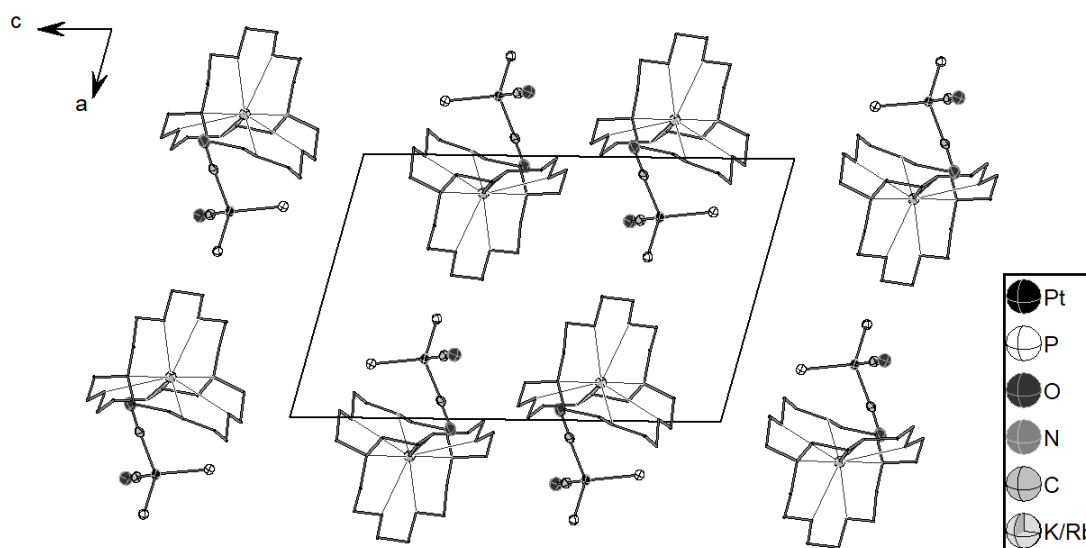


Abb. 8.8 – Projektion der Elementarzelle der Verbindung $[K_{0.78}/Rb_{0.22}([18]\text{Krone-6})[PtCO(PPh_3)_2H]\cdot 4NH_3$ entlang der b -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind weder Ammoniakmoleküle, noch H-Atome dargestellt und die [2.2.2]-crypt-Moleküle als wires/sticks gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

8.3 [K([2.2.2]-crypt)]K[Pt₃(μ²-CO)₃(PPh₃)₃]·3NH₃

8.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Phase K₆Rb₆Ge₁₇ (50.0 mg, 0.03 mmol) wurde mit Pt(CO)₂(PPh₃)₂ (19.2 mg, 0.03 mmol) und [2.2.2]-crypt (14.2 mg, 0.04 mmol) im Verhältnis 1:1:1.5 in wenigen Millilitern Ammoniak gelöst. Nach dreimonatiger Lagerung bei 233 K wurden dunkle stäbchenförmige Kristalle der Verbindung aus der roten Lösung erhalten. Ein geeignetes Exemplar wurde isoliert und auf dem Diffraktometer *Synergy DW* charakterisiert. Für die Strukturlösung wurde das Programm *ShelXT* verwendet. Zur Verfeinerung wurde *olex2refine* angewandt. Die Details zur Messung und zur Strukturverfeinerung können aus Tabelle 8.3 entnommen werden.

Tab. 8.3 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung von [K([2.2.2]-crypt)]K[Pt₃(μ²-CO)₃(PPh₃)₃]·3NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₇₅ H ₉₀ N ₅ O ₉ K ₂ P ₃ Pt ₃	Molekulare Masse [g/mol]	1961.930
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	a [Å] = 13.8826(3) b [Å] = 14.2894(3) c [Å] = 21.3263(3)		α [°] = 75.470(2) β [°] = 89.834(1) γ [°] = 65.082(2)
Volumen [Å ³]	3688.50(14)	Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.766	μ [mm ⁻¹]	12.527
F(000)	1911.5	Kristallgröße [mm]	0.23 x 0.03 x 0.02
Strahlungstyp, λ [Å]	Cu-K α , 1.54184	2 θ -Bereich [°]	4.3 bis 117.86
Messbereich	$-17 \leq h \leq 15$ $-17 \leq k \leq 17$ $-26 \leq l \leq 26$		
Reflexe alle/unabhäng.	158371 / 10562	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	10562 / 0 / 1309	R_{int} [%]	4.71
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [%]	1.19, 4.28	Compl. [%]	99.8
R_1, wR_2 [alle Daten] [%]	2.06, 4.34	Goof	1.100
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	0.65 / -0.54	Messtemperatur [K]	123.00(10)

8.3.2 Strukturdiskussion

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 8.9 dargestellt und beinhaltet ein Platindreieck, drei Triphenylphosphan-, sowie drei CO-Einheiten. Zusätzlich liegen in der Struktur zwei Kaliumionen vor, von welchen eines durch ein [2.2.2]-crypt-Molekül komplexiert ist und drei Ammoniakmoleküle. Alle Platinatome wurden anharmonisch verfeinert. Aufgrund der zwei Alkalimetallionen in der Verbindung wird dem Platindreieck insgesamt eine formal zweifach negative Ladung zugeschrieben. Nach Anwendung der Wade-Mingos Regeln auf die anionische Einheit kann eine geschlossene Struktur erwartet werden (siehe Tab. 8.4), welche bei drei Gerüstatomen einem Dreieck entspricht.

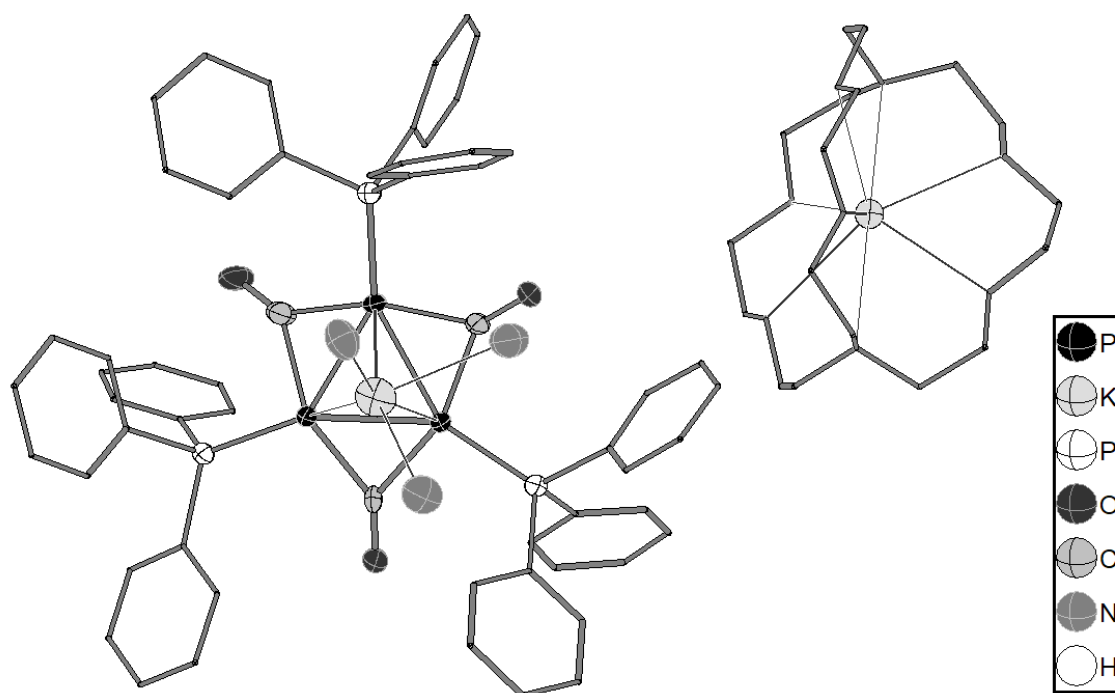


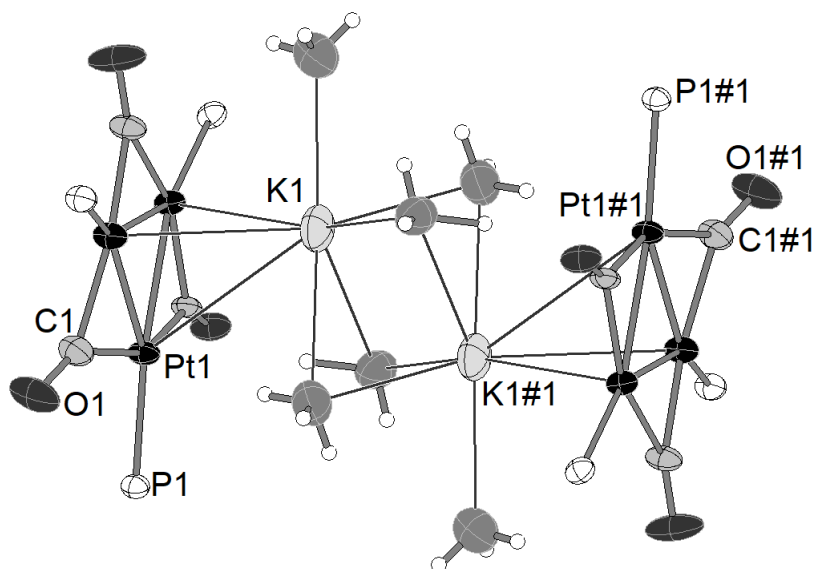
Abb. 8.9 – Asymmetrische und zugleich nominelle Einheit der Verbindung $\text{K}([\text{2.2.2}]\text{-crypt})\text{K}[(\mu^2\text{-CO})\text{Pt}]_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern sind keine H-Atome gezeigt, sowie die Phenyl- und [2.2.2]-crypt-Moleküle als wires/sticks dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die anionische Komponente der Verbindung setzt sich aus einem Platindreieck zusammen, wobei jedes Platinatom endständig eine Bindung zu einem PPh₃-Molekül aufweist. Zusätzlich sind die Seiten des Dreiecks jeweils durch einen μ²-gebundenen CO-Liganden überspannt.

Die Pt-Pt Bindungslängen liegen hierbei im Bereich von 2.6320(5) Å bis 2.6406(5) Å und sind somit vergleichbar mit den Pt-Pt Abständen bekannter [Pt₃]²⁻ Verbindungen.¹⁹³ Ebenso wie die Pt-Pt-Bindungen sind auch die Pt-P Abstände im Bereich bekannten Pt-P Distanzen in PPh₃ substituierten Platinaten mit Werten zwischen 2.2234(9) Å und 2.2275(9) Å.¹⁹⁹ Da die Innenwinkel des Dreiecks zwischen 59.819(14)° und 60.146(14)° liegen, kann die Symmetrie des Dreiecks annähernd als C_{3v} beschrieben werden. Sowohl die Pt-C Bindungen (2.044(3) Å – 2.061(4) Å), als auch die C-O Bindungsabstände (1.180(4) Å – 1.191(4) Å) liegen im erwartbaren Bereich.¹⁷⁸ Während die PPh₃-Reste eine maximale Abweichung von 8.34° aus der Platinebene aufweisen, ist einer der CO-Liganden mit einem Winkel von 165.11(15)° deutlich aus der Ebene ausgelenkt. Grund hierfür ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom des Carbonyls und einem Wasserstoffatom des benachbarten Phenylliganden. Über einer der Pt-Pt Bindungen ist im Abstand von 3.3198(10) Å und 3.4360(10) Å ein Kaliumion lokalisiert, welches zusätzlich einen 3.8565(11) Å langen Kontakt zum dritten Platinatom ausbildet. Zwei dieser Einheiten sind durch Inversion über Kontakte zu vier Am-

Tab. 8.4 – Anwendung der Wade-Mingos Regeln auf den Komplex $[(\mu^2\text{-CO})\text{PPh}_3\text{Pt}]_3$.

	$[(\mu^2\text{-CO})\text{PPh}_3\text{Pt}]_3$
Summe der Valenzelektronen der Gerüstatome (n)	3·10
+ Donorelektronen der PPh ₃ -Liganden	3·2
+ Donorelektronen der μ^2 -(CO) ₃ -Liganden	3·2
+ Anzahl der Ladungen	2
– 12 Elektronen pro Gerüstatom	3·12
Anzahl der Gerüstatome	$8 \hat{=} 2n+2$
Struktur	closo

**Abb. 8.10** – Ammoniak verbrücktes Dimer aus zwei $[(\mu^2\text{-CO})\text{PPh}_3\text{Pt}]_3$ -Einheiten in der Verbindung $[\text{K}[\{2.2.2\}\text{-crypt}]]\text{K}[(\mu^2\text{-CO})\text{PPh}_3\text{Pt}]_3 \cdot 3\text{NH}_3$. #1 = 1–x, –y, 2–z. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Phenylgruppen der PPh₃-Liganden nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

moniakmolekülen zu einem Dimer verknüpft, wie in Abbildung 8.10 dargestellt ist.

In der Elementarzelle sind die Dimere entlang der kristallographischen *b*-Achse angeordnet und entlang der *c*-Achse durch Kalium-Kronenethernmoleküle voneinander getrennt, wie aus Abbildung 8.11 ersichtlich wird.

Das Motiv eines Platindreiecks mit μ^2 -verbrückenden Carbonylliganden ist in der Literatur seit langem bekannt.¹⁹⁹ So konnten bereits neutrale Platindreiecke mit verbrückenden Carbonyl- und endständigen Phosphan-Liganden synthetisiert werden.^{77, 193, 194, 200} In der Reihe der Carbonyltriplatinate hingegen sind nur Verbindungen der Form $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_x^{2-}$ ($x = 2 - 10$) bekannt, welche nach dem Begründer dieser Chemie als *Chini Cluster* benannt sind.^{201, 202} Das Monomer $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$ konnte bislang nur mittels IR- und UV-Spektroskopie in Lösungen charakterisiert werden, in welchen das Anion *in-situ* synthetisiert wurde. 2016 gelang es

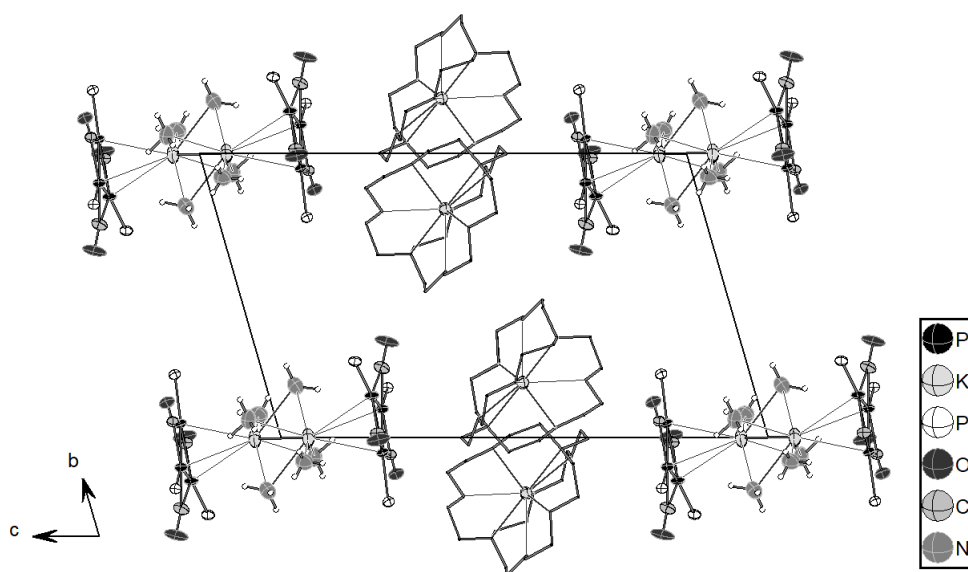


Abb. 8.11 – Projektion auf die *b*-/*c*-Fläche der Elementarzelle der Verbindung [K([2.2.2]-crypt)]K[(μ²-CO)PPh₃Pt]₃·3NH₃. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die Kronenethermoleküle als wires/sticks und ohne H-Atome dargestellt und Phenylreste der PPh₃-Liganden nicht gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

der Gruppe um *Figueroa* erstmals ein Anion der Form [Pt₃(μ-CO)₃R₃]²⁻ zu synthetisieren und isolieren, wobei Isocyanide mit Arylresten als endständige Liganden *R* dienen.¹⁹³ Bei der Untersuchung von PPh₃-Derivaten von Chini Clustern stellte die Gruppe um *Longoni* die Hypothese auf, dass der Austausch eines CO- gegen einen PR₃-Liganden aufgrund der höheren Azidität des Carbonyls bei Anionen unvorteilhaft wäre.²⁰²

8.4 [K_{0.9}/Rb_{0.1}([2.2.2]-crypt)][Mes₂Cu]

8.4.1 Darstellung und Charakterisierung

K₆Rb₆Si₁₇ (15.0 mg, 0.01 mmol), MesCu (6.7 mg, 0.04 mmol) und [2.2.2]-crypt (9.2 mg, 0.02 mmol) wurden im Verhältnis 1:3:2 in eine Hochdruckampulle aus Duranglas eingewogen, woraufhin wenige Milliliter Ammoniak auf die Edukte kondensiert wurden und die Ampulle durch Abschmelzen gasdicht verschlossen wurde. Die vorerst farblose Lösung färbte sich während der zehntägigen Lagerung bei 233 K rot, woraufhin die Ampulle in eine 253 K kalte Gefriertruhe überführt wurde. Nach weiteren drei Monaten der Lagerung konnten farblose Platten der Verbindung isoliert werden, von welchen eine kristallographisch charakterisiert wurde.

Der Kristall wurde auf dem Diffraktometer *SuperNova E* vermessen. Zur Strukturlösung wurde die Software *ShelXT* verwendet, wobei *ShelXL* zur Verfeinerung zu Hilfe gezogen wurden. Die Details zur Messung und zur Strukturverfeinerung können aus Tabelle 8.5 entnommen werden.

Tab. 8.5 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung von [K_{0.9}/Rb_{0.1}([2.2.2]-crypt)][Mes₂Cu]

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₅₅ N ₂ O ₆ CuK _{0.88} Rb _{0.12}	Molekulare Masse [g/mol]	720.02
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter	<i>a</i> [Å] = 11.6947(3) <i>b</i> [Å] = 16.73777(3) <i>c</i> [Å] = 19.8987(5)		α [°] = 90 β [°] = 100.479(2) γ [°] = 90
Volumen [Å ³]	3830.06(15)	Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.249	μ [mm ⁻¹]	0.860
F(000)	1533.0	Kristallgröße [mm]	0.219x0.171x0.067
Strahlungstyp, λ [Å]	Mo- <i>K</i> _{α} , 0.71073	2 θ -Bereich [°]	6.02 bis 59.15
Messbereich	– 16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 – 23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 – 27 ≤ <i>l</i> ≤ 27		
Reflexe alle/unabhäng.	44712 / 10737	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	10737 / 6 / 645	<i>R</i> _{int} [%]	3.34
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] [%]	3.57, 9.11	Compl. [%]	100
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [alle Daten] [%]	4.85, 9.80	Goof	1.049
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	0.41/–0.30	Messtemperatur [K]	123.00(10)

8.4.2 Strukturdiskussion

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n*. Die asymmetrische Einheit der Verbindung entspricht der nominellen und besteht aus einem [K_{0.9}/Rb_{0.1}([2.2.2]-crypt)]-Molekül, sowie einem Kupferatom welches von zwei Mesitylresten komplexiert wird. Da die Kryptand-Alkalimetall Einheit eine Ladung von +1 trägt, wird für den Kupferkomplex eine

einfach negative Ladung angenommen.

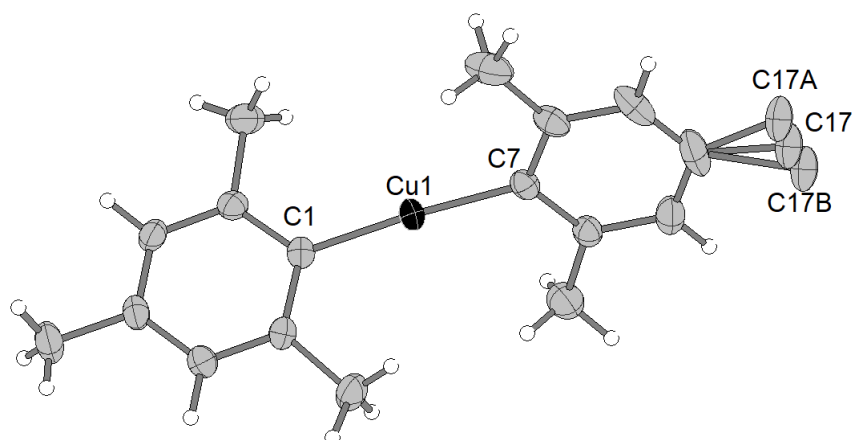


Abb. 8.12 – Anionische Einheit [Mes₂Cu][−] der Verbindung. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Mit einem Winkel von 173.24(6)° um das Kupferatom sind die beiden Mesityl-Fragmente annähernd linear angeordnet, wobei der Verkippungswinkel zwischen den beiden Ebenen der Benzolringe der Mesityl-Fragmente 58.12(5)° beträgt. Das Atom C17 der Methylgruppe an der para-Position ist zweifach fehlgeordnet, was eine Berechnung der zugehörigen Wasserstoffpositionen verhinderte. Die Besetzungsfaktoren der drei fehlgeordneten Kohlenstoffpositionen wurden mithilfe des SUMP Befehls zu 50 % (C17), 32 % (C17A) und 18 % (C17B) verfeinert (siehe Abb. 8.12). Alle Bindungslängen der anionischen Einheit liegen im Bereich der literaturbekannten Werte mit Cu-C Bindungslängen von 1.9285(14) Å und 1.9278(15) Å, und C-C Abständen zwischen 1.386(3) Å und 1.414(2) Å innerhalb des Benzolrings, sowie zwischen 1.509(2) Å und 1.513(3) Å für die Bindungen zu den Methylresten.¹⁴⁸ Einzig die Abstände der fehlgeordneten Positionen zum Benzolring liegen mit Werten bis 1.82(5) Å für die Komponente C17B außerhalb der Literaturangaben.

Die Kationenposition in der Mitte der [2.2.2]-crypt-Einheit ist mischbesetzt mit einer Aufteilung von 90 % Kalium und 10 % Rubidium. Das Alkalimetall liegt auf der Verbindungsachse der Stickstoffatome des Chelatbildners und weist mit K/Rb-N Bindungslängen von 2.9983(15) Å und 3.0435(15) Å und K/Rb-O Abständen zwischen 2.7965(11) Å und 2.9218(11) Å keinerlei Besonderheiten auf.⁸⁴

Aus der Projektion entlang der kristallographischen *a*-Achse auf die Elementarzelle lässt sich die 2₁-Schraubenachse der Raumgruppe erkennen, was zu einer wellenförmigen Anordnung sowohl der anionischen, als auch der kationischen Einheiten führt (siehe Abb. 8.13).

Die hier beschriebene anionische Einheit ist in der Literatur bereits aus den Verbindungen [Rb([18]Krone-6)][Mes₂Cu], sowie [K([2.2.2]-crypt)][Mes₂Cu] bekannt, wobei letztere strukturanalog zu der hier beschriebenen Zelle kristallisiert.¹⁴⁸ Aufgrund der Einlagerung des

schwereren Alkalimetalls Rubidium in die Verbindung sind die Zellachsen gegenüber der publizierten Struktur verlängert.

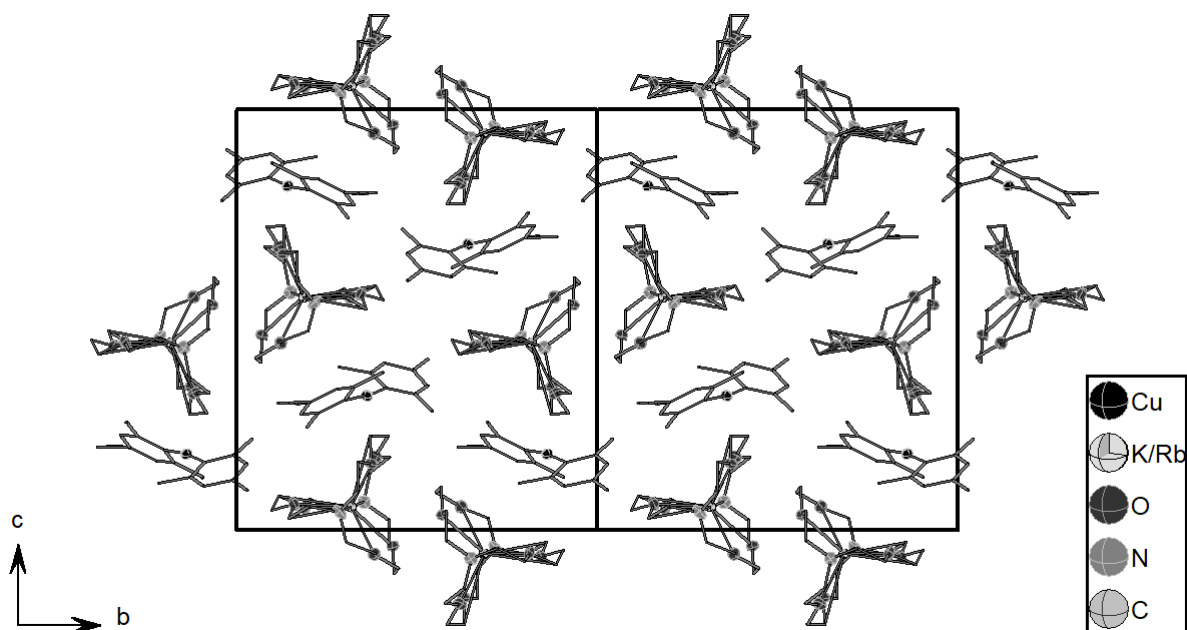


Abb. 8.13 – Projektion entlang der *a*-Achse auf die Elementarzelle der Verbindung. Zur besseren Übersichtlichkeit sind C-Atome als wires/sticks dargestellt und H-Atome nicht gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

8.5 [(NHC^{tBu})₂Au]Cl·7NH₃

Die hier diskutierten Ergebnisse wurden in der *Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie* veröffentlicht.²⁴

8.5.1 Darstellung und Charakterisierung

Aus einer hellgelben Lösung von Rb₄Sn₄ (30.0 mg, 0.04 mmol), NHC^{tBu}AuCl (91.0 mg, 0.22 mmol) und [2.2.2]-crypt (20.7 mg, 0.06 mmol) im Verhältnis 1:6:1.5 in flüssigem Ammoniak konnten nach neun Monaten der Lagerung bei 233 K farblose Nadeln von der Schlenkwand isoliert werden. Eine dieser Nadeln wurde röntgenographisch untersucht und die Verbindung als [(NHC^{tBu})₂Au]Cl·7NH₃ charakterisiert.

Der Kristall wurde auf einem *SuperNova E* Diffraktometer charakterisiert. Zur Strukturlösung wurde die Software *ShelXT* verwendet und *ShelXL* zur Verfeinerung zu Hilfe gezogen. Die Details zu Messung und Strukturverfeinerung können aus Tabelle 8.6 entnommen werden.

Tab. 8.6 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung von [(NHC^{tBu})₂Au]Cl·7NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₆₆ H ₁₄₁ Au ₃ Cl ₃ N ₁₉	Molekulare Masse [g/mol]	1898.2
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zellparameter	<i>a</i> [Å] = 9.35290(10) <i>b</i> [Å] = 26.6862(4) <i>c</i> [Å] = 33.0101(4)		α [°] = 90 β [°] = 90 γ [°] = 90
Volumen [Å ³]	8239.10(18)	Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.530	μ [mm ⁻¹]	5.474
F(000)	3832.0	Kristallgröße [mm]	0.154 x 0.072 x 0.05
Strahlungstyp, λ [Å]	Mo- <i>K</i> _{α} , 0.71073	2 θ -Bereich [°]	5.804 bis 5.204
Messbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34 -42 ≤ <i>l</i> ≤ 42		
Reflexe alle/unabhäng.	103713 / 18131	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	18131 / 18 / 887	<i>R</i> _{int} [%]	6.00
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] [%]	2.86, 5.02	Compl. [%]	99.9
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [alle Daten] [%]	3.35, 5.14	GooF	1.057
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	0.71/-0.52	Messtemperatur [K]	123.01(10)

8.5.2 Strukturdiskussion

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Die asymmetrische Einheit beinhaltet neben drei [(NHC^{tBu})₂Au]-Einheiten drei Chloratome, sowie sieben Ammoniakmoleküle und ist in Abbildung 8.14 dargestellt. Da die NHC-Fragmente als ungeladen angesehen werden können, wird den drei Goldatomen jeweils eine einfach positive Ladung zugewiesen, um die drei negativen Ladungen der Chloridionen auszugleichen. Die

kationischen Einheiten sind dabei annähernd linear aufgebaut, wobei die C-Au-C Winkel im Bereich zwischen $174.5(2)^\circ$ und $178.2(2)^\circ$ liegen (siehe Abb. 8.15). Das Motiv der kationischen Einheit ist bereits aus der Literatur bekannt.²⁰³

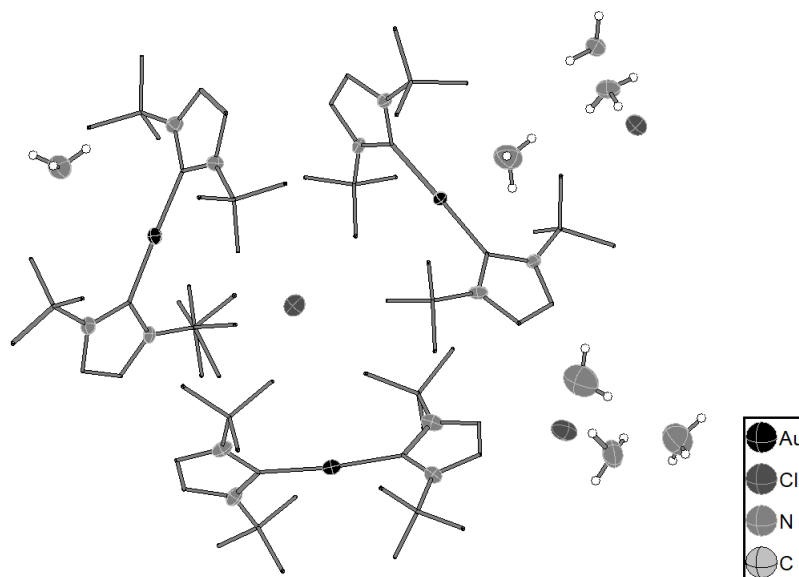


Abb. 8.14 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}})_2\text{Au}]\text{Cl}\cdot 7\text{NH}_3$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome gezeigt und C-Atome als wires/sticks dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Während die NHC-Fragmente der beiden Goldatome Au2 und Au3 mit Torsionswinkeln von $89.68(3)^\circ$ und $90.1(2)^\circ$ nahezu senkrecht aufeinander stehen, weicht die Verkippung der beiden NHC-Reste an Au1 mit $101.3(3)^\circ$ stärker von dieser Symmetrie ab. Mit Abständen zwischen $2.022(7) \text{ \AA}$ und $2.039(5) \text{ \AA}$ befinden sich die Abstände zwischen den Kohlenstoff- und Goldatomen im Rahmen der aus der Literatur bekannten Bindungslängen.

Jeweils drei dieser Komplexe lagern sich trigonal um ein Chloridion an, welches über der aufgespannten Ebene liegt. Aus dem Blick auf die Elementarzelle entlang der kristallographischen a -Achse wird eine dreiecksförmige Anordnung der Kationen um die Chloridionen erkennbar, wobei zwischen den Dreiecken weitere Chloridpositionen sowie Ammoniakmoleküle eingelagert sind, wie in Abbildung 8.16 zu erkennen ist.

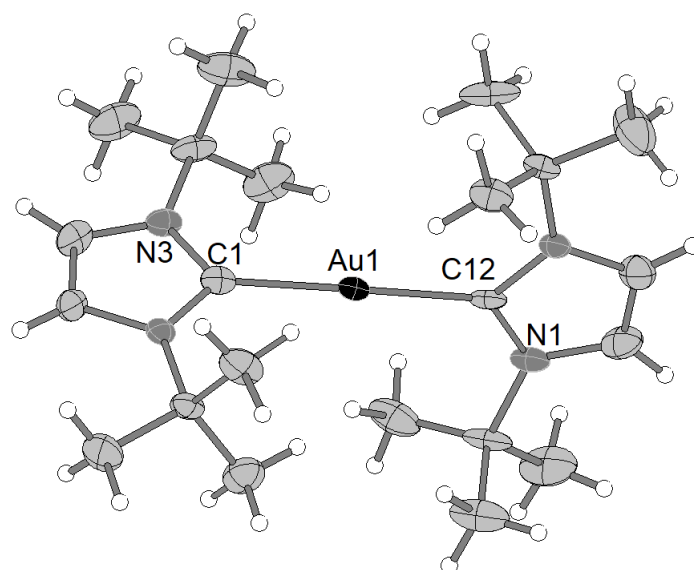


Abb. 8.15 – Kationische Einheit $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}})_2\text{Au}]^+$ der Verbindung. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

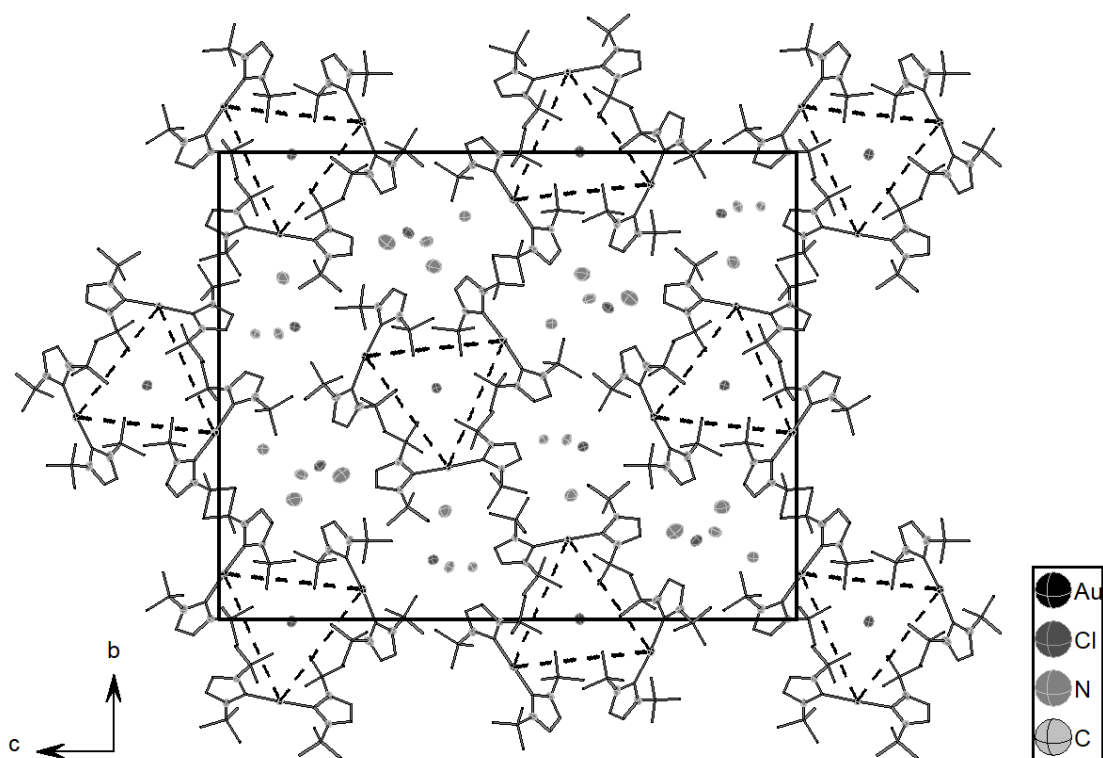


Abb. 8.16 – Projektion auf die b/c -Ebene der Elementarzelle der Verbindung $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}})_2\text{Au}]\text{Cl}\cdot 7\text{NH}_3$. Gestrichelte Linien stellen keine Bindungen dar und dienen einzig dem besseren Strukturverständnis. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt und Kohlenstoffatome als wires/sticks gezeigt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

8.5.3 Untersuchungen mittels NMR

Im Rahmen einer Masterarbeit konnten Kristalle der Verbindungen $[\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au}]_3\text{NHCl}$ (**1**) und $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6(\eta^2\text{-Si}_4)]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ (**2**) aus der Umsetzung eines Festkörpers mit der nominalen Zusammensetzung $\text{K}_6\text{Rb}_6^{29}\text{Si}_{17}$, $\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{AuCl}$ und [2.2.2]-crypt in flüssigem Ammoniak isoliert und charakterisiert werden. Details zu Synthese und Charakterisierung der Verbindungen sind in der *Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie* veröffentlicht.²⁴ Zur Untersuchung des Lösungsverhaltens der Verbindungen und deren Entstehung wurden ^1H - und ^{29}Si -NMR-Experimente an Proben der Edukte mit den stöchiometrischen Verhältnissen 1:1:1.5 und 1:2:2 durchgeführt. Diese wurden nach der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Synthesevorschrift präpariert. Um den Einfluss der *Zintl*-Phase auf die Reaktion zu untersuchen, wurde eine zusätzliche Probe des reinen NHC-Komplexes angefertigt und analysiert. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Festkörpers sowie der langen Relaxationszeit von ^{29}Si ist das Signal-Rausch-Verhältnis der ^{29}Si -NMR Signale der genannten Proben niedrig, was eine Auswertung der Integrale der Signale sowie möglicher Aufspaltungen erschwert. Alle Messungen, sowie die Auswertung der Daten und deren graphische Darstellung wurden von Dr. Verena Streitferdt durchgeführt. Als externe Referenz für die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Spektren wurde TMS verwendet.

Da die ^{29}Si Messungen nur sehr breite Signale ohne Aufspaltung erbrachten, konnten über Verbindung (**2**) keine neuen Erkenntnisse gewonnen werden. Hingegen lieferten die Untersuchungen mittels ^1H -NMR wichtige Hinweise auf die Entstehung der Verbindung (**1**), sowie das Lösungsverhalten von $\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au}$ -Spezies in flüssigem Ammoniak und deren Austauschprozesse. Eine Übersicht über den Reaktionsprozess ist in Abbildung 8.17 gegeben. Die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Strukturen erfolgte neben dem Vergleich der chemischen Verschiebungen mit literaturbekannten Werten, sowie über die Integration der Signale im 1D ^1H -NMR, auch über 2D-Korrelations Experimente (^1H - ^{13}C (HSQC, HMQC, HMBC), ^1H - ^{15}N (HSQC), ^1H - ^1H (NOESY)). Auch mittels NMR-Diffusions-Untersuchungen (^1H -DOSY) konnten Erkenntnisse über die Zuordnung der Spezies gewonnen werden.

Da die kationische Struktur der hier beschriebenen Verbindung $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}})_2\text{Au}]\text{Cl} \cdot 7\text{NH}_3$ (**8**) bereits aus einer Veröffentlichung von Baker *et al.* bekannt ist, konnte diese durch einen Vergleich der chemischen Verschiebungen zugeordnet werden.²⁰³ Die Charakterisierung der Verbindungen **6**, **9** und **10** erfolgte analog.^{203–206} Die Verbindungen **3** und **4** konnten erstmals nachgewiesen werden, wobei sich die Zuteilung der Signale und der resultierende strukturelle Aufbau neben den experimentellen Daten auch auf die Ähnlichkeit zu den publizierten Verbindungen $[\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{CuNH}_3][\text{BF}_4]$ und $[\text{NHCAu-OH-AuNHC}][\text{BF}_4]$ stützen.^{207,208} ^1H - ^1H -EXSY Messungen zeigten einen chemischen Austausch zwischen den Verbindungen **3** und **7**, sowie ^1H -DOSY vergleichbare Größen der Spezies, was zu der endgültigen strukturellen Zuordnung von **7** führte. Verbindung **5** wurde einzig aufgrund der chemischen Verschiebung vorläufig dem Signal bei 5.25 ppm zugeordnet, wobei der literaturbekannte Peak der Verbindung $(\text{NHC}^{\text{Me}})_2$

zum Vergleich hinzugezogen wurde.²⁰⁹

Die Detektion der Spezies **3**, **4** und **7** ermöglichte die Postulation eines Entstehungsmechanismus für (NHC^{tBu}Au)₃NHCl (**1**), welcher in Abbildung 8.19 gezeigt ist. Dabei wird im Lösungsschritt das Chlorid der Ausgangsverbindung NHC^{tBu}AuCl von einem Ammoniakmolekül ersetzt (siehe Abb. 8.19a), wodurch die Spezies **3** entsteht. Diese liegt mit **7** im stetigen Gleichgewicht (siehe Abb. 8.19b), was durch EXSY-Experimente bestätigt wurde. Ein Ligandenaustausch in **3** von Ammoniak durch **7** führt zu Verbindung **4** (siehe Abb. 8.19c). Durch Deprotonierung (siehe Abb. 8.19d) und anschließender Addition eines weiteren Moleküls von **3** (siehe Abb. 8.19e) wird schlussendlich vermutlich die Verbindung (NHC^{tBu}Au)₃NHCl (**1**) gebildet.

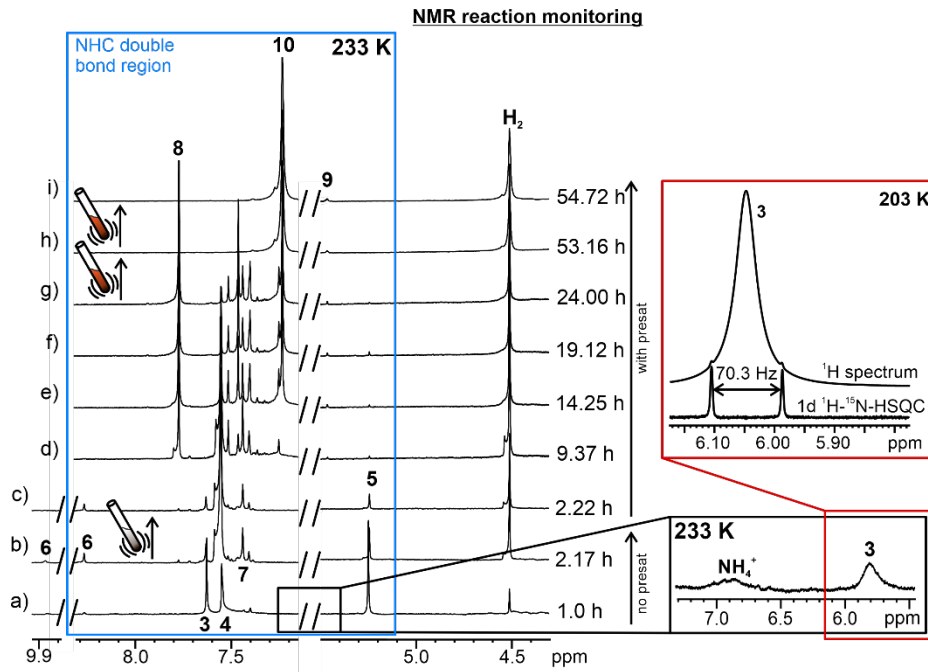


Abb. 8.17 – Ausschnitte aus den ^1H Spektren der Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Darstellung sowie bei variablen Messtemperaturen. Abbildung entnommen aus Quelle.²⁴

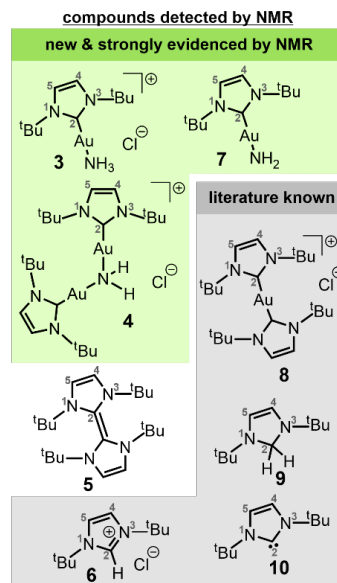


Abb. 8.18 – Detektierte Spezies im ^1H -NMR der Proben mit ihrer numerischen Zuordnung. Abbildung entnommen aus Quelle.²⁴

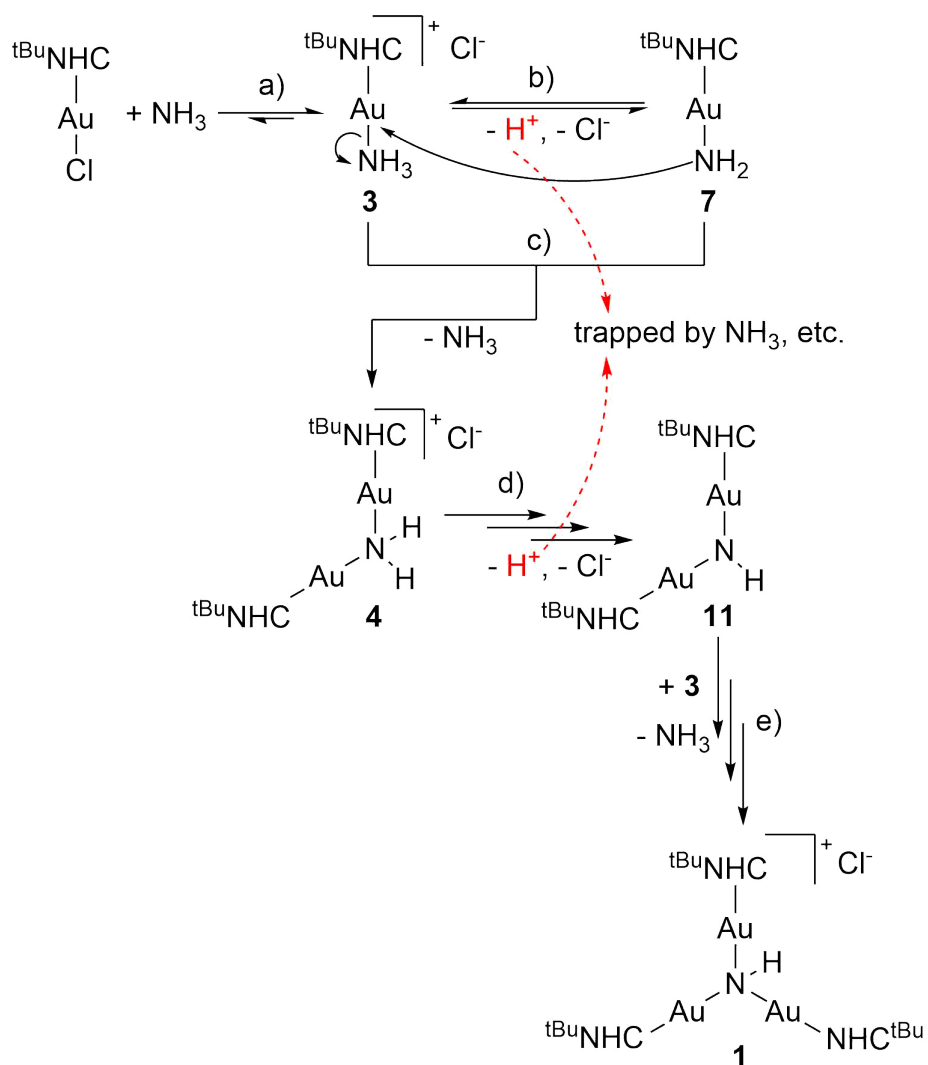


Abb. 8.19 – Postulierter Mechanismus für die Entstehung der Verbindung $(\text{NHC}^{t\text{Bu}})_3\text{AuNHCl}$ aufgrund der Detektion der Spezies **3**, **4** und **7**. Abbildung entnommen aus Quelle.²⁴

8.6 [(NHC^{tBu}Au)₆Au]Cl

8.6.1 Darstellung und Charakterisierung

K₆Rb₆Si₁₇ (15.0 mg, 0.01 mmol), NHC^{tBu}AuCl (15.3 mg, 0.04 mmol) und [2.2.2]-crypt (9.2 mg, 0.02 mmol) wurden im Verhältnis 1:3:2 in eine Hochdruckampulle aus Duranglas eingewogen und wenige Milliliter Ammoniak auf die Edukte kondensiert, wobei sich die Lösung orangerot färbte. Anschließend wurde die Ampulle mithilfe eines Brenners gasdicht verschlossen und zwei Wochen bei 233 K gelagert, wonach sie bei 253 K weitere 4 Monate gelagert wurde. Aus der inzwischen entfärbten Lösung konnten dunkelrote, fast schwarze Nadeln isoliert und per Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Ein solcher Kristall wurde auf einem *SuperNova E* Diffraktometer vermessen. Zur Strukturlösung wurde die Software *ShelXT* verwendet und *ShelXL* zur Verfeinerung zu Hilfe gezogen. Die Details zu Messung und Strukturverfeinerung können aus Tabelle 8.7 entnommen werden.

Tab. 8.7 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung von [(NHC^{tBu}Au)₆Au]Cl.

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₆₆ H ₁₂₀ N ₁₂ Au _{6.58} Cl _{0.71}	Molekulare Masse [g/mol]	2402.94
Kristallsystem	trigonal	Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zellparameter	a [Å] = 15.7045(8) b [Å] = 15.7045(8) c [Å] = 26.1851(15)		α [°] = 90 β [°] = 90 γ [°] = 120
Volumen [Å ³]	5592.8(7)	Z	3
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.140	μ [mm ⁻¹]	12.966
F(000)	3396.0	Kristallgröße [mm]	0.147x0.024x0.016
Strahlungstyp, λ [Å]	Mo-K α , 0.71073	2θ -Bereich [°]	6.19 bis 59.072
Messbereich	$-20 \leq h \leq 16$ $-15 \leq k \leq 21$ $-33 \leq l \leq 35$		
Reflexe alle/unabhäng.	12741 / 3186	Absorptionskorrektur	
Daten/Restr./Para.	3186 / 0 / 155	R_{int} [%]	5.16
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$] [%]	3.80, 8.61	Compl. [%]	99.9
R_1, wR_2 [alle Daten] [%]	6.52, 9.64	Goof	1.029
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	2.65/−0.92	Messtemperatur [K]	123.00(16)

8.6.2 Strukturdiskussion

Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ und beinhaltet in der asymmetrischen Einheit die Goldatome Au1, Au2, Au3 und Au4, sowie ein Chloratom und ein NHC^{tBu}-Fragment (siehe Abb. 8.20). Die Atome Au1 und Cl1 befinden sich respektive auf den speziellen Wyckoff-Lagen 3a und 3b, was der Lage auf einem Inversionszentrum, sowie einer dreizähligen Achse entspricht. Alle anderen Atome sind auf allgemeinen Lagen (Wyckoff-Position 1).

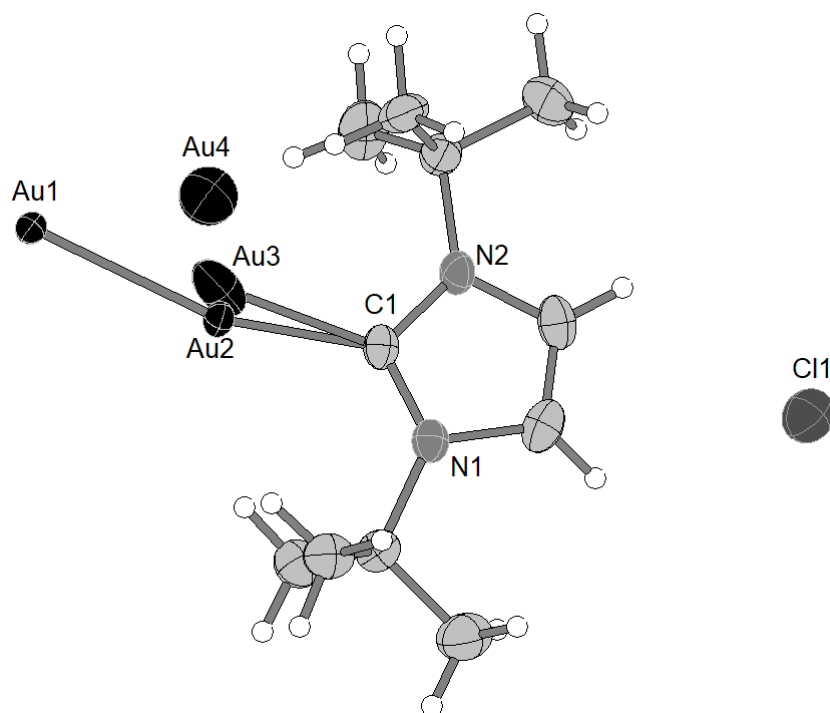


Abb. 8.20 – Abbildung der asymmetrischen Einheit der Verbindung $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6\text{Au}]\text{Cl}$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Kristallstruktur beschreibt drei kristallographisch unabhängige Goldcluster, welche simultan in der Verbindung vorliegen. So liegen neben der Hauptkomponente $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6\text{Au}]\text{Cl}$ (**1**) die Verbindungen $(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6$ (**2**) und Au_6 (**3**) vor, welche jeweils durch Rotation um die C_3 -Achse, sowie Inversion aus einem Goldatom beschrieben werden können. Eine Übersicht über die drei entstehenden Goldkomplexe ist in Abbildung 8.21 gezeigt.

Die zu 85 % in der Struktur vorliegende Hauptkomponente wird durch die Atome Au1 und Au2, sowie dem $\text{NHC}^{t\text{Bu}}$ -Rest repräsentiert. Diese ergeben nach Anwendung der Symmetrieeoperationen einen sechsatomigen Goldring, welcher von einem weiteren Goldatom Au1 zentriert wird (siehe Abb. 8.22). Dabei weist jedes Ringatom Au2 zusätzlich einen Kontakt zu dem $\text{NHC}^{t\text{Bu}}$ -Liganden auf, wie in Abbildung 8.22 gezeigt ist. Der Abstand der Ringatome Au2 zum zentralen Atom Au1 liegt bei $2.6225(9)$ Å, wohingegen zwischen den Ringatomen $2.8707(12)$ Å liegen. Da der Ring nicht planar vorliegt, sondern in der von Cyclohexan bekannten Sesselkonformation, liegen die Innenwinkel des Sechsecks bei $\angle(\text{Au}2\text{-Au}2\text{-Au}2) = 99.74(4)^\circ$ und $\angle(\text{Au}2\text{-Au}1\text{-Au}2) = 66.365(17)^\circ$. Während die beiden Goldatome mit einem Besetzungsfaktor von 85 % vorliegen, ist das $\text{NHC}^{t\text{Bu}}$ -Fragment zu 96.3 % vorhanden. Da das Chloridion Cl1 ebenfalls einen Besetzungsfaktor von 85 % aufweist, wird dieses komplett der Komponente **1** zugeordnet. Somit ergibt sich eine einfach positive Ladung für die $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6\text{Au}]$ -Einheit, welche durch das Chlorid kompensiert wird. In der Elementarzelle sind sowohl die Goldcluster als auch die Chloridionen parallel zur Flächen-Diagonalen der

a/c-Ebene in Reihen angeordnet (siehe Abb. 8.24 und 8.23).

Neben der bereits diskutierten Hauptkomponente sind in der Struktur zwei weitere Goldkom-

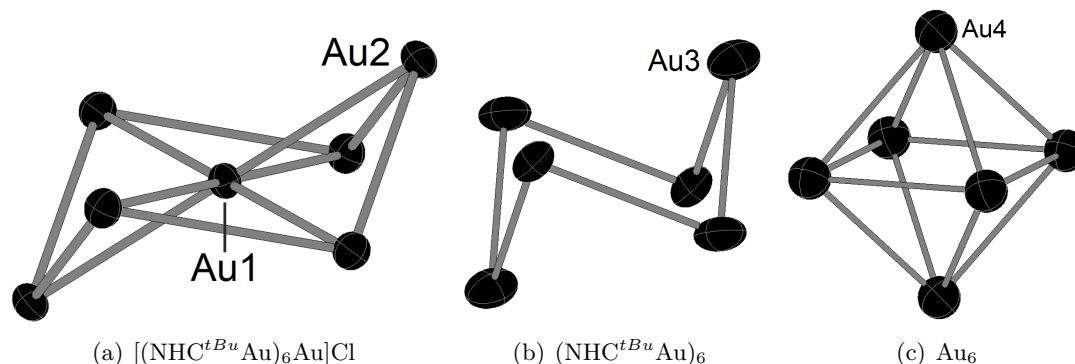


Abb. 8.21 – Goldcluster in den Verbindungen: (a) $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6\text{Au}]\text{Cl}$ (**1**), (b) $(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6$ (**2**) und (c) Au_6 (**3**). Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind nur die Goldatome der zentrale Einheiten dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

plexe enthalten, welche um das Inversionszentrum der Wyckoff-Position $3a$ angeordnet sind. Die Komponente **2** liegt zu 11.2 % in der Struktur vor und besteht aus sechs Goldatomen, welche einen stark verzerrten Oktaeder darstellen und jeweils eine Bindung zu einem $\text{NHC}^{t\text{Bu}}$ aufweisen. Hierdurch erklärt sich auch der Besetzungsfaktor des $\text{NHC}^{t\text{Bu}}$ -Fragments, da dieses in den Komponenten **1** und **2** vorliegt. Dieser Oktaeder weicht mit Winkeln von $\text{Au3-Au3-Au3} = 80.9(5)^\circ$ signifikant von der idealen Oktaeder-Symmetrie ab. Die Gold-Gold Bindungslänge ist mit $3.060(15) \text{ \AA}$ leicht länger als die Bindungslängen bekannter $(\text{RAu})_6$ -Oktaeder, was auf die Unterschiede in der Bindung von Gold zu Phosphor und zu Kohlenstoff zurückzuführen ist.²¹⁰ Aufgrund des Besetzungsfaktors des Chloridions wird dieses ausschließlich Komponente **1** zugeschrieben, woraus sich ergibt, dass die $(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6$ -Einheit als neutraler Cluster vorliegt.

Als dritte Komponente (**3**) liegt mit einem Besetzungsfaktor von 3.8 % ein Oktaeder vor, der durch das kristallographisch unabhängige Atom Au4 beschrieben werden kann. Die Au-Au Abstände innerhalb des Oktaeders betragen $3.20(2) \text{ \AA}$ und $3.30(2) \text{ \AA}$. Da der Cluster durch ein Atom und Anwendung der Symmetrieeoperationen beschrieben werden kann, liegen die Innenwinkel des Oktaeders wie zu erwarten mit Werten von $58.9(3)^\circ$ und $62.1(5)^\circ$, sowie $89.998(2)^\circ$ im Bereich des Fehlers nahe den idealen Oktaederwinkeln. Aufgrund der niedrigen Besetzungsfaktoren dieser dritten Komponente konnten weder mögliche zugehörigen NHC-Reste, noch Gegenionen in der Elektronendichtekarte gefunden werden.

Gold weist eine hohe Affinität auf intraelementare Bindungen einzugehen, weshalb das Phänomen als Auophilie bekannt ist, obwohl auch andere Metalle die Neigung zu Clusterbildung zeigen.^{211–214} Daher sind in der Literatur zahlreiche Beispiele von ligandengestützten Goldclustern mit Atomzahlen zwischen zwei und 13 publiziert.^{24, 39, 210, 215–228} Diese nehmen großteils die Form $((\text{R}_3\text{P})_x\text{Au})_y$ ($R = \text{aryl}; x = 1, 2; y = 1 - 13$) ein. Während Cluster bis zu einer Größe

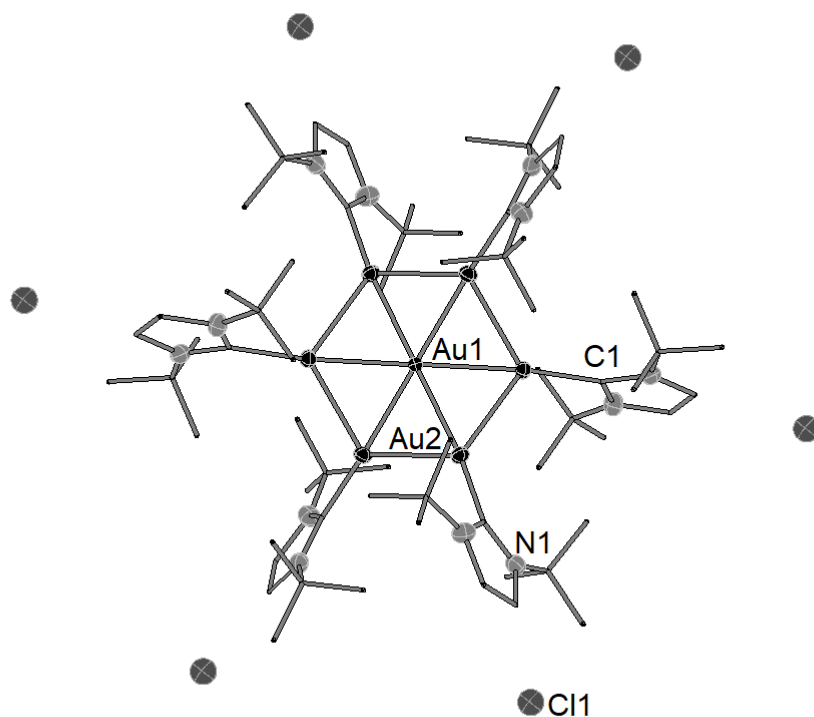


Abb. 8.22 – Darstellung der nominellen Einheit der Verbindung $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6\text{Au}]\text{Cl}$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind C-Atome als wires/sticks dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

von $x = 7$ meist die erwartbaren Geometrien für eine Verbindung ihrer Zusammensetzung aufweisen — wie Tetraeder, trigonale Bipyramiden oder Oktaeder — können Strukturen mit $x = 8 - 13$ als Teilstücke eines Ikosaeders beschrieben werden.^{39, 211–214} Diese Ikosaeder-Stücke sind generell zentriert, entweder von einem weiteren Goldatom, oder allerdings von einem Atom eines anderen Elements.^{210, 224–226, 228} Auch die bislang bekannten Goldoktaeder sind durch ein Atom zentriert, welches neben Gold auch ein Hauptgruppenelement sein kann.^{220–223, 225} Ein bereits literaturbekannter Vertreter der Spezies $((\text{PPh}_3\text{P})\text{Au})_7$ nimmt im Gegensatz zu der hier präsentierten Verbindung ebenfalls die Form eines Gold-zentrierten Oktaeders ein.²²³

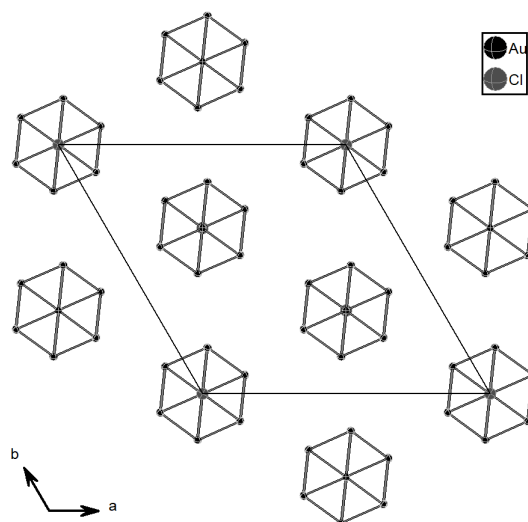


Abb. 8.23 – Projektion auf die a/b -Ebene der Verbindung $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6\text{Au}]\text{Cl}$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die NHC-Reste nicht abgebildet. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

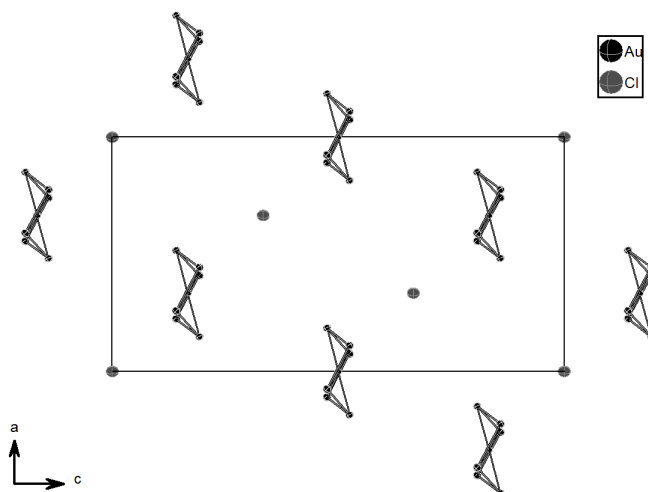


Abb. 8.24 – Projektion auf die a/c -Ebene der Verbindung $[(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_6\text{Au}]\text{Cl}$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die NHC-Reste nicht abgebildet. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Teil V

**Untersuchungen von
Alkalimetall-Thallid-Phasen im
Verhältnis 1:1**

Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien mit Reinheiten und Bezugsquellen.

Element / Verbindung	Reinheit	Bezugsquelle
Natrium	98 %	Sigma-Aldrich
Rubidium	Aufreinigung durch Seigern Darstellung nach Hackspill ⁵¹ Aufreinigung durch Destillation	
Thallium	99.99 %	abcr
Argon	4.8 / 4.6	Linde AG

Einführung

Das Element Thallium tauchte erstmals 1862 in der Literatur auf, als *Lamy* und *Crookes* unabhängig voneinander von einer grünen Spektrallinie berichteten, die sie bei der Verbrennung von Schlamm aus der Selenherstellung beobachten konnten.^{229–231}

1931 berichtete *Zintl* erstmals über die Umsetzung von Thallium in Ammoniaklösungen des Natrium.⁴ Bei seinen Experimenten erkannte er, dass keine direkte Reduktion des Thallium in Natriumlösungen des Ammoniaks möglich ist, weshalb er die Umsetzung mit dem Iodidsalz des Thalliums in der Oxidationsstufe +1 durchführte. Dabei erhielt er eine Verbindung NaTl, welche er erstmals in seiner Arbeit *Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des Natriums in flüssigem Ammoniak* erwähnte und als Legierung interpretierte. Im folgenden Jahr verwandte er einen eigens entwickelten Aufbau um die Struktur der Verbindung pulverdiffraktometrisch zu charakterisieren.²³² Dieser war nötig, da die Phase äußerst empfindlich auf Sauerstoff und Feuchtigkeit reagiert und sich beim Zerreiben im Mörser zersetzt. Aus dem erhaltenen Reflexprofil folgerte er einen kubisch *F*-zentrierten Aufbau der Kristallstruktur von NaTl, der sich von der Struktur des β -Messings ableitet und in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ kristallisiert.³¹ Sowohl die Natrium- als auch die Thalliumatome sind dabei jeweils in einem Untergitter in der Diamantstruktur angeordnet, welche verwoben sind (siehe Abb. 8.25).³¹ Dabei weisen alle Atome eine tetraedrische Umgebung durch beide Atomsorten auf.

Im Gegensatz hierzu kristallisiert die analoge Verbindung des leichteren Homologen Lithium aufgrund des Unterschiedes der Kationengrößen in der Struktur des β -Messings.³² Kürzlich konnten wir sowohl via Festkörperreaktion als auch durch Repräparation des ursprünglichen Versuchs, wie von *Zintl* beschrieben, NaTl synthetisieren. Bei der Untersuchung der Phasen via Röntgenpulverdiffraktometrie entsprach das Reflexmuster nicht dem erwarteten Muster einer Verbindung der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, sondern wies eine Aufspaltung der Reflexe auf. Mithilfe einer Strukturlösung mittels charge-flipping und anschließender Verfeinerung nach Rietveld wurde die dem Diffraktogramm zugrunde liegende Zelle als der Raumgruppe $I4_1/amd$ zugehörig bestimmt.³⁵ Dieser translationsgleiche Phasenübergang ist bereits aus Arbeiten von *Ehrenberg* für die Phasen LiIn und LiAl bekannt, welche bei Reduktion der Temperatur ebenfalls einem Symmetrieabstieg von $Fd\bar{3}m$ nach $I4_1/amd$ unterliegen.^{234,235} Die Umwandlung erster Ordnung der Zelle von kubisch-flächenzentriert zu tetragonal-innenzentriert resultiert aus der leichten Abweichung der Länge einer der drei im kubischen Fall identischen Achsen.

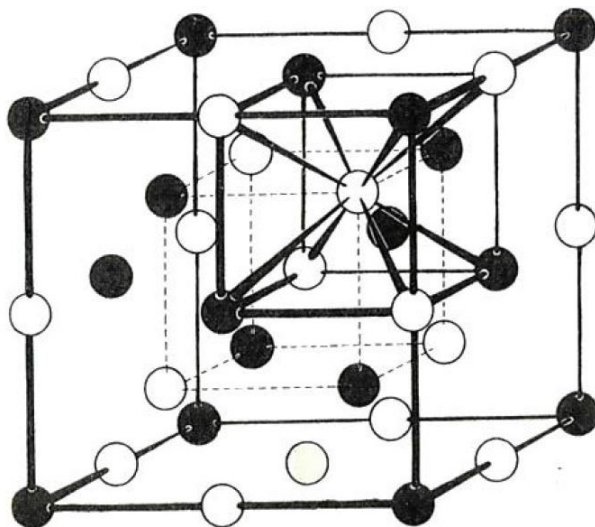


Abb. 8.25 – Darstellung der Elementarzelle von NaTl. Abbildung entnommen aus Quelle.²³³

Die resultierende tetragonal *F*-zentrierte Zelle kann durch eine kleinere tetragonal *I*-zentrierte Zelle beschrieben werden. In Abschnitt 9 werden weitere Untersuchungen zu der tetragonalen Phase sowie deren Umwandlung diskutiert, wobei Festkörper-NMR, pulverdiffraktometrische Methoden, DSC und REM zu Hilfe gezogen wurden.

Während seit der Publikation der Struktur von NaTl zahlreiche binäre Alkalimetall-Thallid Phasen entdeckt wurden, dauerte es über sechs Dekaden bis *Dong* und *Corbett* 1993 mit der Struktur von KTI die zweite binäre 1:1 Alkalimetall-Thallium Verbindung charakterisieren konnten.³³ Im Gegensatz zur NaTl Struktur, in welcher die formal negativen Thalliumatome ein dreidimensionales Gitter im Kristall ausbilden, liegen in KTI isolierte Cluster aus Thalliumatomen vor. Diese Polyanionen mit der Zusammensetzung $[\text{Tl}_6]^{6-}$ sind durch Kaliumatome voneinander getrennt. Nur drei Jahre später konnten *Dong* und *Corbett* erneut die Kristallstruktur einer binären Alkalimetallthallid Verbindung mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 1:1 ermitteln, als sie CsTl synthetisieren und charakterisieren konnten.³⁴ Auch in der 1:1 Caesium-Thallium Phase lagern sich die Thalliumatome in sechsfach negativ geladenen Oktaedern zwischen den Caesiumatomen ein, wie in Abbildung 8.26 gezeigt ist.

Obwohl sowohl in der KTI- als auch der CsTl-Struktur $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Oktaeder vorliegen, kristallisieren die Verbindungen nicht struktur-analog. KTI liegt bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in der Raumgruppe *Cmce* vor, CsTl hingegen in *Fddd*.^{33,34} Als einzige der 1:1 Alkalimetall-Thallium Phasen konnte RbTl bisher nicht synthetisiert werden. In Abschnitt 10 wird eine neue mögliche Syntheseroute für RbTl beschrieben, zusammen mit den Ergebnissen der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen des dargestellten Produkts.

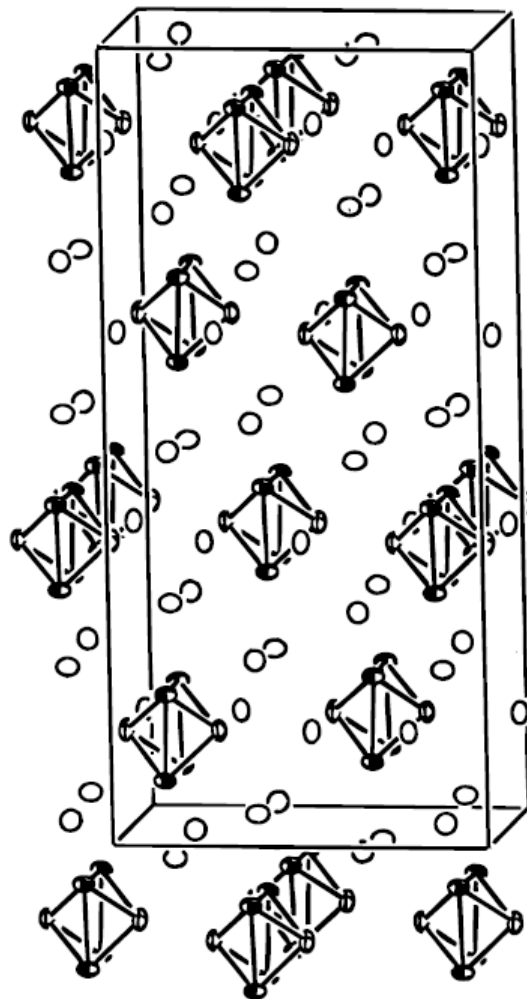


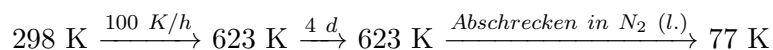
Abb. 8.26 – Darstellung der Elementarzelle der Verbindung CsI. Die Thallium-Oktaeder sind als schwarze Ellipsoide gezeigt, die Alkalimetalle in weiß. Abbildung entnommen aus Quelle.³⁴

9 Natriumthallid

Die hier präsentierten und diskutierten Ergebnisse wurden in der *Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie* veröffentlicht.^{236,237}

Alle Analysen, die im folgenden vorgestellt und diskutiert werden, wurden an dem im Rahmen der vorangehenden Masterarbeit hergestellten Festkörper durchgeführt.²³⁸ Hierzu wurden Natrium (115.3 mg, 5.02 mmol) und Thallium (1025.6 mg, 5.02 mmol) in eine Quarzglasampulle eingewogen und nach dem folgenden Temperaturprogramm im Ofen zur Reaktion gebracht (siehe Schema 9.1), bevor diese durch Abschrecken der Ampulle in flüssigem Stickstoff beendet wurde.

Schema 9.1 – Temperaturprofil NaTl



9.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Aus pulverdiffraktometrischen Untersuchungen, durchgeführt im Rahmen der Masterarbeit, wurde die Temperatur des Umwandlungspunktes von NaTl auf einen Bereich zwischen 323 K und 373 K eingegrenzt.²³⁸ Durch erneute temperaturabhängige Messungen mit sukzessiv kleiner werdenden Heizschritten konnte der Punkt der Phasenumwandlung genauer bestimmt werden. Hierbei ist die Umwandlung besonders an der Aufspaltung des Reflexes bei $15.45 \ 2\theta$ ersichtlich, welcher der intensivste Reflex des Diffraktogramms ist. Aufgrund der Kristallisation von NaTl in der Raumgruppe $I4_1/amd$ zeigen sich zwei Reflexe bei Raumtemperatur, welche bei Erhöhung der Temperatur und der damit einhergehenden Phasenumwandlung in die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ zu einem Reflex zusammenfallen. Um den Temperaturbereich der Umwandlung weiter einzugrenzen, wurde die Probe mit Temperaturschritten von 5 K von 293 K auf 373 K erhitzt, wonach das Pulver zuerst in 50 K Inkrementen auf 273 K abgekühlt wurde, bevor die Temperatur in fünf Schritten um weitere 120 K verringert wurde. Durch das Abkühlen der Probe wurde die Reversibilität der Phasenumwandlung überprüft sowie durch Erniedrigung der Temperaturen bis 153 K sichergestellt, dass keine weiteren Phasenumwandlungen der Struktur vorliegen, wie sie von den Phasen LiIn und LiAl bekannt sind.^{234,235} Im Laufe dieser Messung konnte der Temperaturbereich des Phasenübergangs auf 348 K bis

353 K eingegrenzt werden (siehe Abb. 9.1).

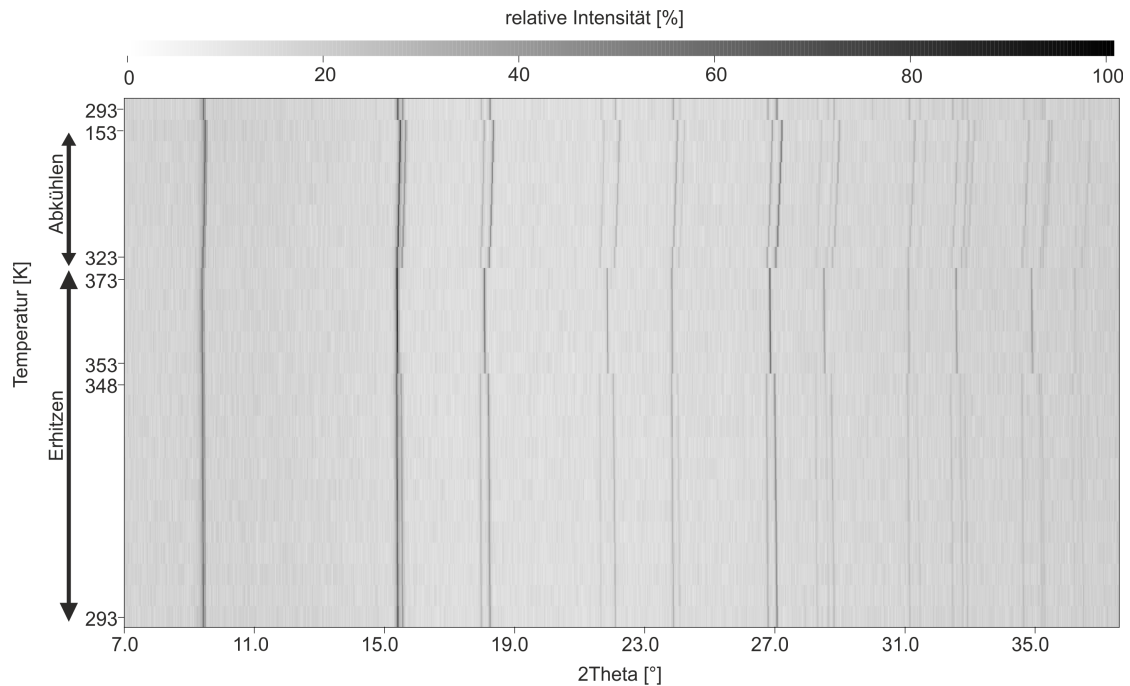


Abb. 9.1 – Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des NaTl im Bereich von 153 K bis 373 K.

Anschließend wurde die Probe in diesem Bereich nochmals mit Temperaturschritten von 2 Grad untersucht. Während bei 351 K noch keine Reflexe der kubischen Phase auftraten, waren diese bei 353 K erstmals zu beobachten. Der stärkste Reflex der kubischen Phase bei $15.40\ 2\theta$ war hierbei als Schulter des stärkeren Reflexes der tetragonalen Phase bei $15.42\ 2\theta$ zu erkennen. Mit Erhöhung der Temperatur um weitere 2 Grad war die Phasenumwandlung abgeschlossen, was durch die Abwesenheit jeglicher Reflexe der tetragonalen Phase erkenntlich wurde (siehe Abb. 9.2).

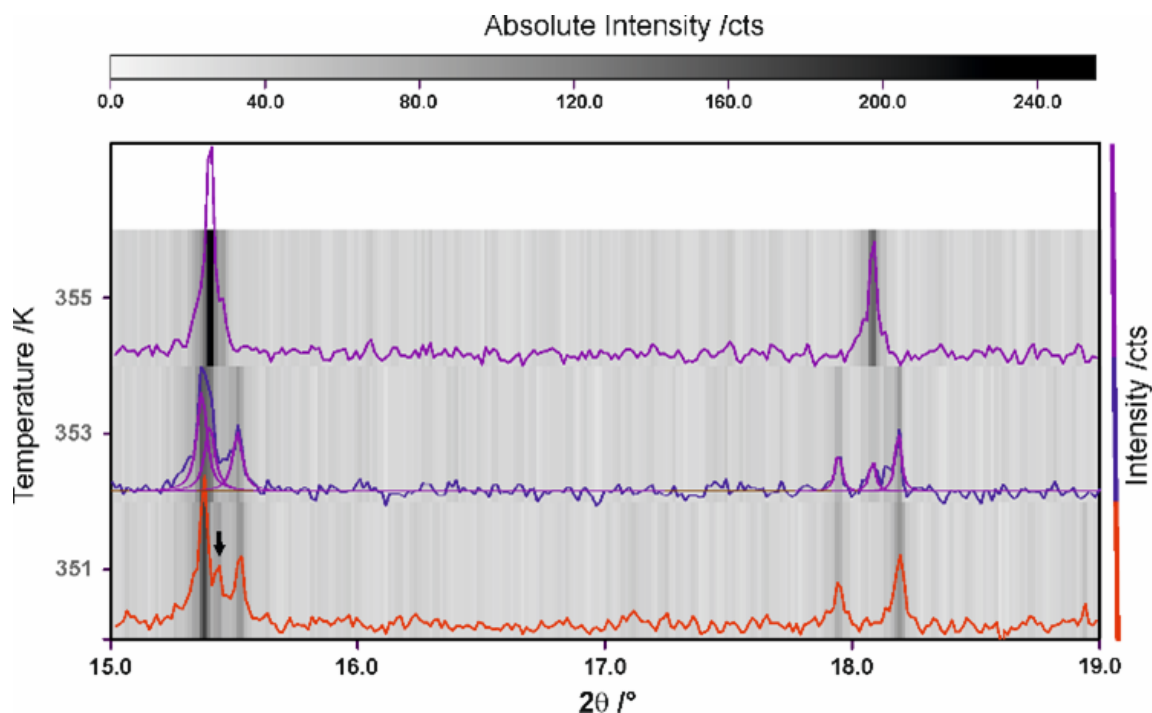


Abb. 9.2 – Ausschnitte aus den Diffraktogrammen von NaTl bei 351 K, 353 K und 355 K. Die Reflexe der tetragonalen Phase sind in orange dargestellt, die der kubischen Phase in lila und die Mischphase bei 353 K in blau. Der markierte Reflex (Pfeil) bei $15.5 \ 2\theta$ ist auf eine unbekannte Verunreinigung zurückzuführen. Abbildung entnommen aus Quelle.²³⁶

9.2 Untersuchungen mittels Festkörper-NMR

Um die Phasenumwandlungstemperatur mit einer weiteren Charakterisierungsmethode zu bestätigen, wurden temperaturabhängige Festkörper-NMR Untersuchungen durchgeführt. Die Spektren wurden mit *magic angle spinning* (MAS) Raten von 6 kHz aufgenommen, wobei ein 90° -Puls für $4.0 \ \mu\text{s}$ angelegt wurde, bei einer Relaxationsverzögerung von 1 s. Die Referenzierung erfolgte extern auf NaCl (1 mol in H_2O). Die Probe wurde wie in Abschnitt 3.3 beschrieben präpariert. Anschließend wurden ^{23}Na Spektren der Probe in einem Temperaturbereich von 294 K bis 370 K aufgenommen, bevor die Probe wieder auf 330 K gekühlt und erneut gemessen wurde. Bei der Temperatursteigerung wurde zunächst in 15 Grad Schritten vorgegangen, bis 320 K erreicht waren, wonach die Intervallgröße der Schritte auf 10 Grad verringert wurde. Die Probe wurde vor jeder Messung 10 Minuten temperiert. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 9.3 dargestellt.

Während zu Beginn der Messung bei 294 K nur ein Peak zu erkennen war, trat bereits bei 320 K eine Aufspaltung des Peaks auf. Diese Doppelspitze des Signals blieb bis zu einer Temperatur von 350 K bestehen, ab 360 K war nur noch ein Peak zu sehen. Die Ergebnisse der NMR Untersuchung decken sich insofern mit denen der Pulverdiffraktometrie, als auch hierbei die Reversibilität der Phasenumwandlung zu erkennen war. Da sowohl die ku-

bische $Fd\bar{3}m$ als auch die tetragonale $I4_1/amd$ Elementarzelle der Natriumthallidphase aus nur einem symmetrisch unabhängigen Natriumatom aufgebaut werden können, ist für beide Phasen jeweils ein Singulett-Signal im ^{23}Na NMR Spektrum zu erwarten. Dementsprechend wird der bei Raumtemperatur vorliegende Peak der tetragonalen Phase zugeordnet, der erst ab 320 K sichtbare Peak der kubischen Phase. Die Zuordnung der Peaks durch die ppm-Werte mittels Vergleich mit literatur-bekanntem Werten ist nicht möglich, da die Phase zwar schon zuvor mittels NMR untersucht wurde, die damaligen Messungen von *Bennett* jedoch nur ^{203}Tl und ^{205}Tl umfassten.²³⁹ Aufgrund des simultanen Auftretens der tetragonalen und kubischen Phase über einen weiten Temperaturbereich kann angenommen werden, dass eine Phasenumwandlung erster Ordnung vorliegt. Des Weiteren liegt die Vermutung nahe, dass die Phasenumwandlung über eine teilweise amorphe Zwischenstufe verläuft, wobei sich Kristallisationskeime der kubischen Phase in größeren Aggregaten der tetragonalen Phase bilden, die eine Nah- jedoch keine Fernordnung aufweisen. Diese Vermutung wird durch den Umstand bekräftigt, dass beide Phasen in der NMR-Untersuchung ab 320 K sichtbar sind, nicht jedoch in der pulverdiffraktometrischen. Dies lässt sich erklären, da mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nur kristalline Materialien mit einem Anteil von mehr als circa acht Prozent der Gesamtverbindung detektierbar sind.

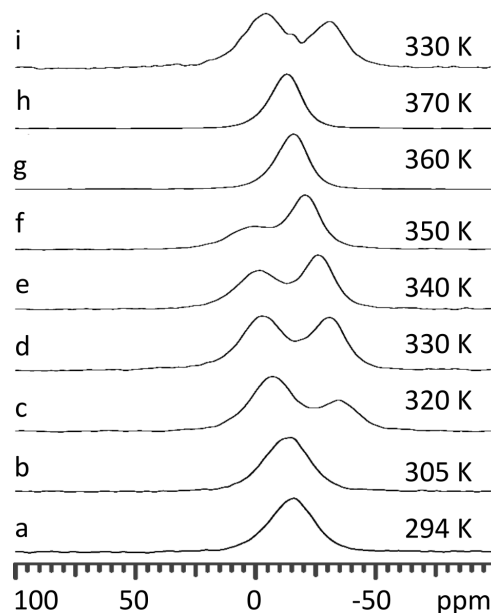


Abb. 9.3 – Ergebnisse der ^{23}Na -NMR Untersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur. Abbildung entnommen aus Quelle²³⁶

9.3 Bandstrukturechnungen

Frühere Bandstrukturechnungen von *Miller et al.* legten bei der Berechnung der energetischen Zustände in NaTl ihr Hauptaugenmerk auf die Na - Tl Interaktion in der ersten Koordinationssphäre.²⁴⁰ Neue Rechnungen, welche von Dr. *Florian Pielhofer* durchgeführt wurden, hingegen berücksichtigten neben der ersten Koordinationssphäre auch die zweite, da die Na - Tl Bindungen darin in der tetragonalen Phase in *c*-Richtung verlängert und in der *a-b*-Ebene gestaucht sind, während sie in der kubischen Phase identisch sind. Berechnungen zufolge liegen die Na - Tl Abstände in der ersten Koordinationssphäre bei 3.723 Å und damit nahe an den experimentellen Werten, wohingegen die Abstände in der zweiten Koordinationssphäre mit Werten von 3.681 Å und 3.810 Å leicht gestreckt gegenüber den experimentellen Daten sind, jedoch immer noch gut zu den experimentellen Daten passen.²³⁶ Durch diese Aufspaltung der Abstände müssen die Kurven in der Berechnung der COHP (Crystal Orbital Hamiltonian Population) erweitert werden (siehe Abb. 9.4). Während sich die Kurven der nächsten Nachbarn in den Berechnungen der Bandstrukturen kaum unterscheiden (siehe rote Linien in Abb. 9.4), liefert der integrierte COHP für die übernächsten Nachbarn eine Energie von 5.7 kJ/mol für die tetragonale und 2.7 kJ/mol für die kubische Phase (siehe grüne, blaue Linien in Abb. 9.4). Diese Werte deuten in Kombination mit einem berechneten Gesamtenergiegewinn von 0.14 kJ/mol bei Verzerrung auf eine Stabilisierung der tetragonalen Phase hin. Die Ergebnisse dieser Rechnungen einer Stöchiometrie von 1:1 stehen im Widerspruch zur Vermutung von *Ehrenberg et al.*, nach welcher die Phasenumwandlung der Phasen im NaTl-Strukturtyp auf eine Unterbesetzung der kationischen Komponente zurückzuführen sei.²⁴¹

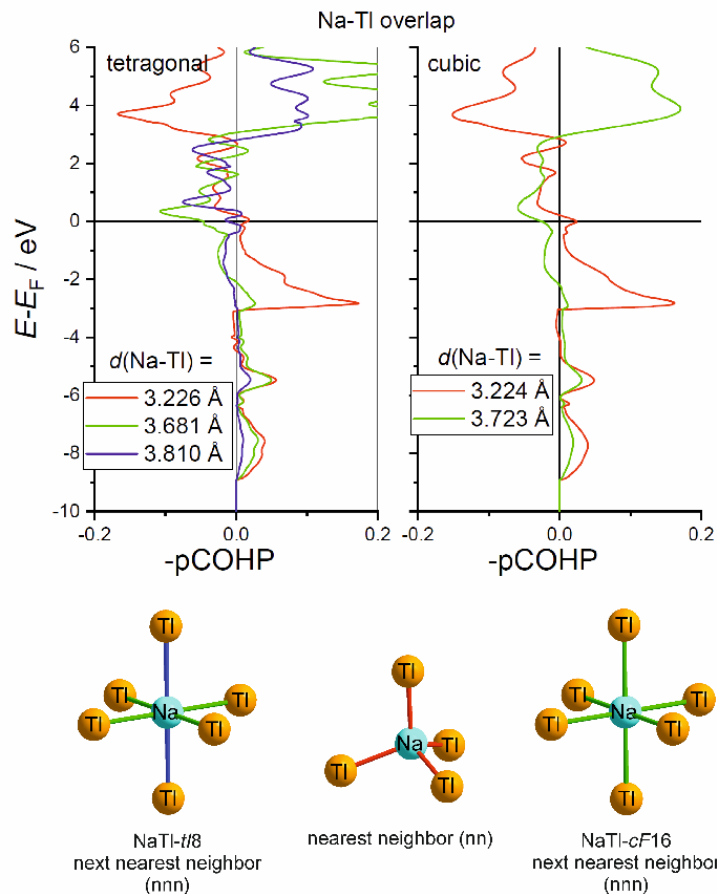


Abb. 9.4 – Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen der tetragonalen und kubischen Phase von NaTl (oben) und direkte Atomumgebungen in NaTl (unten). Abbildung entnommen aus Quelle.²³⁶

9.4 DSC Messungen

Zur Bestätigung der Vermutung eines Phasenübergangs erster Ordnung wurde eine Probe des dargestellten Festkörpers mit DSC (differential scanning calorimetry) untersucht. Hierfür wurde ein Probengefäß, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, mit NaTl (19.6 mg, 0.09 mmol) befüllt und verschlossen. Die Probe wurde zweimal unter kontinuierlichem Stickstofffluss mit einer Aufheizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ von 298 K auf 393 K erhitzt und anschließend mit der selben Temperaturrate wieder auf Raumtemperatur gebracht. Aus der Aufzeichnung des Wärmeunterschieds zwischen der Probe und einer Referenzprobe lassen sich sowohl der Anfangspunkt der Phasenumwandlung als auch die vollständige Umwandlung in Relation zur Temperatur ablesen. Der Anfangspunkt der Umwandlung lag laut der Aufzeichnung während der Aufheizrunde bei 357 K, respektive 358 K mit dem Höhepunkt der Messung bei 355 K, wie aus Abbildung 9.5 entnommen werden kann. Während des Abkühlvorgangs hingegen begann die Phasenumwandlung bei 349 K, mit dem Peak bei 351 K für den ersten Durchgang und bei

347 K für den zweiten.

Sowohl der Unterschied in den Temperaturen der Phasenumwandlung bei Aufheizen und Abkühlen als auch der graduelle Anstieg der gemessenen Leistung nach Einsetzen der Phasenumwandlung sind deutliche Anzeichen für eine Phasenumwandlung erster Ordnung.

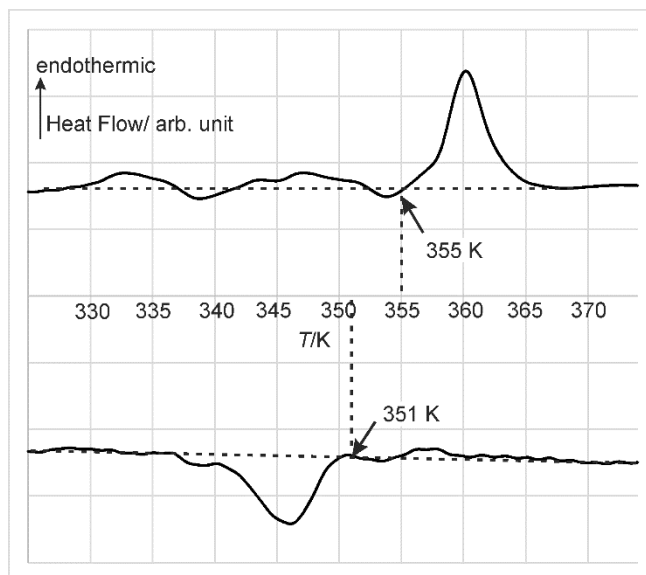


Abb. 9.5 – Ergebnisse der DSC-Messungen der NaTI-Probe bei Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur. Abbildung entnommen aus Quelle.²³⁶

9.5 Untersuchungen mittels REM

Eine kleine Menge des via Festkörpersynthese präparierten Festkörpers wurde mittels Raster-elektronenmikroskopie untersucht und zusätzlich die elementare Zusammensetzung der Phase durch EDX bestätigt. Wie vermutet wies das Produkt aufgrund des schnellen Abkühlens der Schmelze durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff keine augenscheinlich einkristallinen Elemente auf (siehe Abb. 9.6). Aufgrund des Mangels an glatten Oberflächen und geraden Kanten konnte die Analyse mittels EDX nur zur qualitativen Analyse der Probe eingesetzt werden, nicht jedoch zur quantitativen. So konnten Verunreinigungen des Festkörpers durch fremde Elemente ausgeschlossen werden, da einzig die charakteristischen Röntgenstrahlungen von Natrium, Thallium, Sauerstoff und Kohlenstoff detektiert wurden. Die letzteren beiden Elemente konnten respektive einer dünnen Oxidschicht als Resultat eines Lufteintritts sowie dem Material des Klebestreifens auf dem Probenhalter zugeordnet werden.

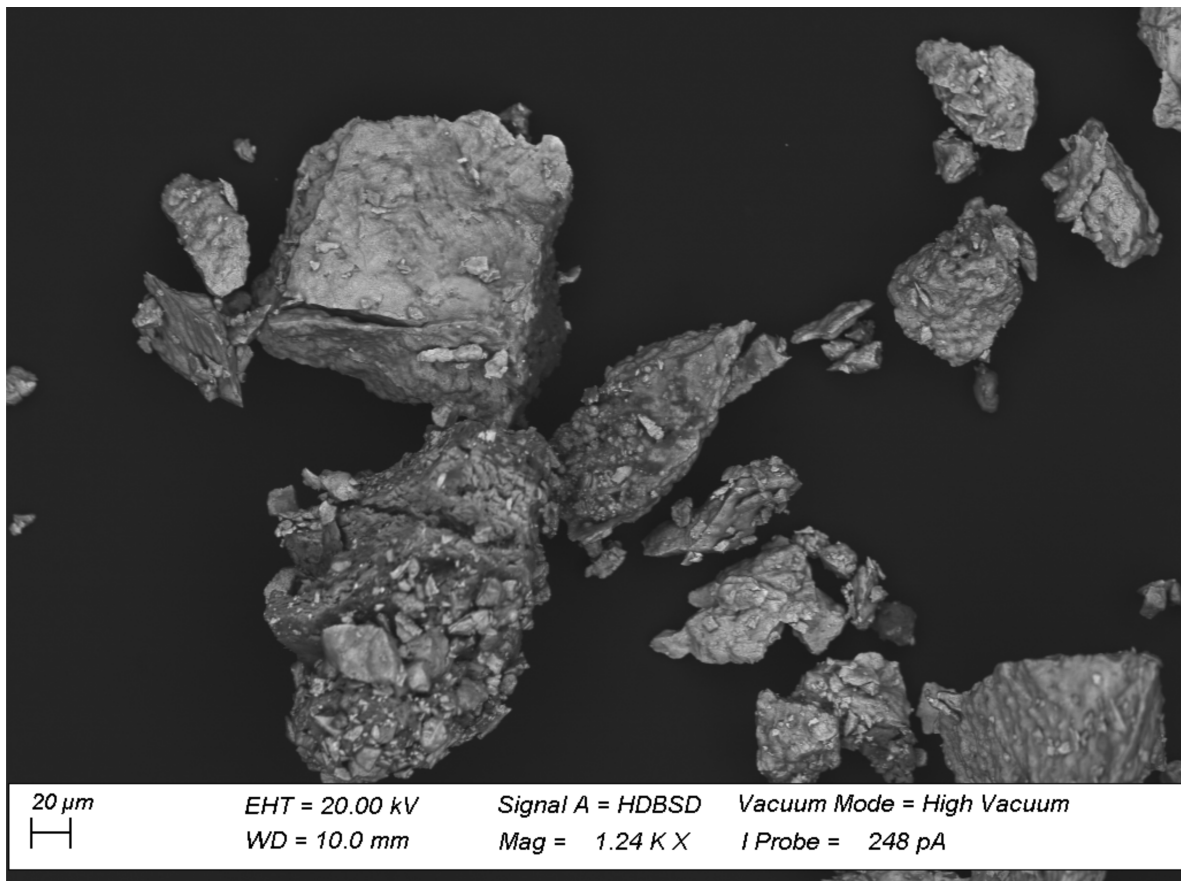


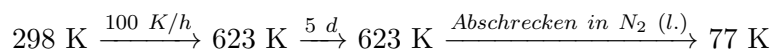
Abb. 9.6 – Aufnahme des durch Abschrecken der Schmelze dargestellten Natriumthallids mittels REM.

10 Rubidiumthallid

10.1 Präparation des Festkörpers

Da sich die Herstellung von Natriumthallid durch Abschrecken einer Schmelze der Elemente als einfacher und praktikabler Weg zur gewünschten Phase erwiesen hatte, wurde die selbe Technik angewandt, um das Rubidium-Analogon des Natriumthallids zu synthetisieren. Hierzu wurden Thallium (994.8 mg, 4.87 mmol) und Rubidium (416.0 mg, 4.87 mmol) in eine zuvor ausgeheizte Quarzglasampulle eingewogen, welche im Anschluss unter Argon durch Abschmelzen gasdicht verschlossen wurde. Die Edukte wurden in der Ampulle nach dem folgenden Temperaturprogramm (siehe Schema 10.1) im Ofen zur Reaktion gebracht.

Schema 10.1 – Temperaturprofil RbTl



10.2 Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Neben grauen, metallischen Blöcken hatten sich in der Ampulle schwarze Ringe entlang der Glaswand gebildet, welche von Mitgliedern des Arbeitskreises auch bei der Synthese von Tetrelidfestkörpern beobachtet worden waren, jedoch nicht röntgenographisch charakterisiert werden konnten. Der graue spröde Feststoff wurde in einem Achatmörser zerrieben und zur Analyse via Röntgenpulverdiffraktometrie in eine Glaskapillare mit 0.3 mm Außendurchmesser abgefüllt. Hierbei wurde der Festkörper aufgrund der starken Absorption der Elemente im Verhältnis 1:1 mit zerriebenem Quarzglas verdünnt. Aus dem Ergebnis der Analyse ist ersichtlich, dass die Umsetzung der Edukte nicht zu der gewünschten Phase geführt hatte. Hingegen lieferte das Diffraktogramm des Festkörpers ein Gemisch aus Phasen, wobei der Hauptteil der Reflexe der Phase Rb_8Tl_{11} zugeordnet werden konnte (siehe Abb. 10.1).

Die Reflexe bei 2θ -Werten von 2.3, 5.1, 11.4 und 15.2 stimmen nicht mit dem berechneten Reflexprofil der Phase Rb_8Tl_{11} überein. Zusätzlich zeigen die Reflexe bei 13.6 2θ und 14.0 2θ Aufspaltungen auf. Außerdem weist der Reflex bei 4.5 2θ eine Linienverbreiterung auf, welche das Resultat eines unterliegenden Reflexes sein könnte. Diese Abweichungen stimmen mit dem Reflexmuster der Phase CsTl überein, welche in der Raumgruppe $Fddd$ kristallisiert. Aufgrund

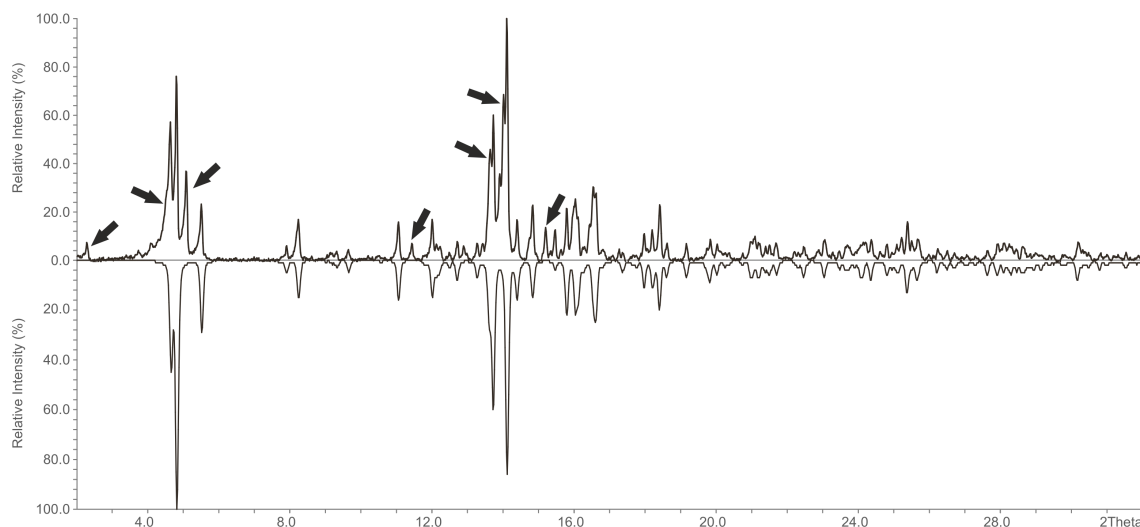


Abb. 10.1 – Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Produkts mit dem berechneten Diffraktogramm der Phase $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$ (ICSD-Nr.: 370035). Das aufgenommene Diffraktogramm ist nach oben aufgetragen, das berechnete Diffraktogramm nach unten. Die Pfeile zeigen Reflexe auf, die nicht der Phase $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$ zugeordnet werden können.

der kleineren Atomgröße von Rubidium gegenüber Caesium sind die hier gemessenen Reflexe zu größeren 2θ -Werten verschoben, wie in Abbildung 10.2 gezeigt ist.⁷⁰ Die genauen Werte der Reflexe, die RbTl zugeordnet werden, sowie deren Pendanten in den Phasen CsTl und $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$ sind in Tabelle 10.1 aufgeführt.

Tab. 10.1 – Gegenüberstellung der Reflexwerte von RbTl und CsTl in $[2\theta]$, sowie Vergleich mit dem Reflexmuster der Phase $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$.

RbTl	CsTl	$\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$
2.28	2.24	kein Reflex
4.54	4.48	4.66
5.08	5.00	kein Reflex
11.44	11.22	kein Reflex
13.64	13.43	13.73
14.02	13.65	14.12
15.20	14.88	kein Reflex

Eine eindeutige Aussage über das Vorliegen einer rubidiumanalogen Phase lässt sich allerdings nicht treffen, da die Intensitäten der Reflexe zu gering waren und teilweise bei ähnlichen 2θ -Werten wie Reflexe der Phase $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$ erwartet werden. Die geringe Signalstärke der Reflexe kann auf die starke Absorption der Phasen, sowie auf die schlechte Kristallqualität des abgeschreckten Festkörpers zurückgeführt werden.

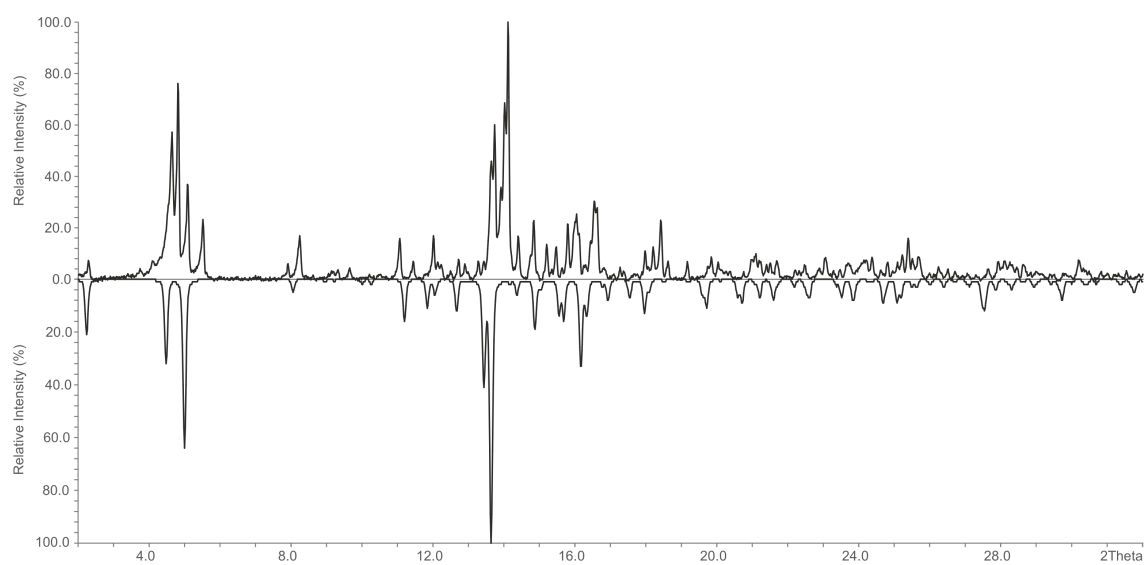


Abb. 10.2 – Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms des dargestellten Festkörpers mit dem berechneten Diffraktogramm der Phase CsTI (ICSD-Nr.: 165347). Die gemessenen Reflexe sind nach oben aufgetragen, die Reflexe des berechneten Diffraktogramms nach unten.

Zusammenfassung

Die Temperatur der Phasenumwandlung von NaTl konnte mithilfe von pulverdiffraktometrischen sowie Festkörper-NMR Messungen auf den Bereich zwischen 351 K und 355 K eingeschränkt werden. Dabei war der Temperaturbereich, in welchem beide Phasen auftraten, in der NMR-Untersuchung größer. Diese Aufweitung des Temperaturbereichs lässt sich durch lokale Kristallkeime der kubischen Phase erklären, welche noch keine Fernordnung aufweisen und als amorphe Bereiche nicht röntgenographisch detektierbar sind. Aufgrund dieser Ergebnisse drängte sich die Vermutung auf, dass es sich bei dem hier beschriebenen Phasenübergang um eine Umwandlung erster Ordnung handelt. Diese Theorie wurde durch DSC-Messungen bestätigt. Ein möglicher Einfluss einer Verunreinigung auf die Struktur der Phase konnte durch REM-gekoppelte EDX Messungen ausgeschlossen werden.

Durch Abschrecken einer Schmelze mit dem stöchiometrischen Verhältnis 1:1 aus Rubidium und Thallium konnte ein Feststoff gewonnen werden, welcher neben der Phase $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$ eine weitere Verbindung enthielt. Diese Verbindung lieferte nach pulverdiffraktometrischen Untersuchungen Reflexe, welche denen der Phase CsTl im Bezug auf Platzierung und Intensitäten ähnlich sind. Die niedrigen Intensitäten der Reflexe sowie eine mögliche Überlagerung mit Reflexen der Phase $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$ lassen keine eindeutige Aussage zu, jedoch können die hier präsentierten Ergebnisse als Hinweise auf die Existenz der Phase RbTl angesehen werden.

Teil VI

Herstellung und Charakterisierung
von Me_4NO_2

Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien mit Reinheiten und Bezugsquellen.

Element / Verbindung	Reinheit	Bezugsquelle
Me ₄ NF	wasserfrei	abcr
KO ₂	96.5 %	abcr
Argon	4.8 / 4.6	Linde AG
NH ₃	3.8	Linde AG

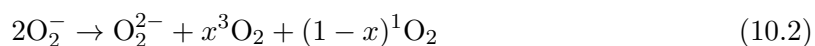
Einführung

Aufgrund der hohen Nachfrage an Lithium für Batterien und Akkumulatoren nimmt der globale Abbau lithiumhaltiger Mineralien zu. Neben den ökologischen Konsequenzen des Abbaus steuert die Welt auf eine Knappheit des Elements zu, weshalb die Forschung an alternativen Batterieformen wie Natrium-Sauerstoff Batterien an Relevanz und Interesse gewinnt.

Nach dem aktuellen Stand der Forschung beruht die Funktionsweise von Alkalimetall-Sauerstoff Batterien auf dem Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und dem zugehörigen Alkalimetallhyperoxid, in welchem der Sauerstoff formell in der Oxidationsstufe $-1/2$ vorliegt, wie in Gleichung 10.1 gezeigt ist.^{242, 243}



So wird das Hyperoxid beim Ladevorgang synthetisiert und bei der Entladung zersetzt, wobei Elektronen frei werden und somit Strom fließen kann. Momentan stellen der hohe Energieverlust während der Reaktion sowie eine schnelle Zersetzung der Batteriematerialien noch die größten Hindernisse bei der Weiterentwicklung der Batterien dar.^{244, 245} Als ein möglicher Grund hierfür wird eine Nebenreaktion des Hyperoxids vermutet, welches durch Disproportionierung unter Abgabe von Sauerstoff in das jeweilige Peroxid zerfallen könnte. Der so entstehende Sauerstoff liegt hierbei sowohl als Triplett- ($^3\text{O}_2$), als auch als Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) vor (siehe Gleichung 10.2).



Um diese Hypothese zu überprüfen, entwickelte die Gruppe um *Mourad et al.* einen Aufbau, in welchem sie den entstehenden Singulett Sauerstoff mithilfe einer Trap nachweisen konnte.²⁴⁶ Hierfür verwendeten sie DMA (9,10-Dimethylantrazen), da dieses selektiv mit $^1\text{O}_2$ unter Bildung des Endoperoxids reagiert, welches durch HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) detektiert werden kann. Da es sich bei diesem Messergebnis um das Resultat einer durch Verunreinigungen ausgelösten Nebenreaktion handeln könnte, bei welcher das Edukt durch vorliegende Verunreinigungen mit der Trap reagieren könnte, erreichte uns die Anfrage von *Adrian Schürmann*, einem Doktoranden der Gruppe von Prof. Dr. *Jan-*

ek der Justus-Liebig-Universität Giessen, Tetramethylammoniumhyperoxid zu synthetisieren und aufzureinigen, da dieses laut Literatur mit einer Reinheit von bis zu 99 % darstellbar ist.

Als erste berichteten *McElroy* und *Hashman* 1964 über die Synthese von Tetramethylammoniumhyperoxid, als sie KO_2 mit $\text{Me}_4\text{NOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowohl in wasserfreiem Ammoniak, als auch via Feststoffmetathese zu KOH und Me_4NO_2 umsetzten.²⁴⁷ *Sawyer et al.* stellten 1983 ebenfalls über die Festkörpersyntheseroute Tetraammoniumhyperoxid her, welches sie anschließend durch auswaschen in flüssigem Ammoniak isolierten, wofür sie einen speziell angefertigten Aufbau verwendeten.²⁴⁸ Dabei nutzten sie die Tatsache aus, dass sich synthetisierte Hyperoxid löst, während das Kaliumhydroxid weitgehend unlöslich in Ammoniak ist. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, wurde ein mindestens achtzehnfacher Überschuss Hyperoxid benötigt, da damals als Mahlvorrichtung ein rotierender Rundkolben mit Glaskugeln diente. Dank der großen technischen Fortschritte erlauben heute verwendete Kugelmöhlen eine Umsetzung der Edukte im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 wie in Abschnitt 11 beschrieben ist.

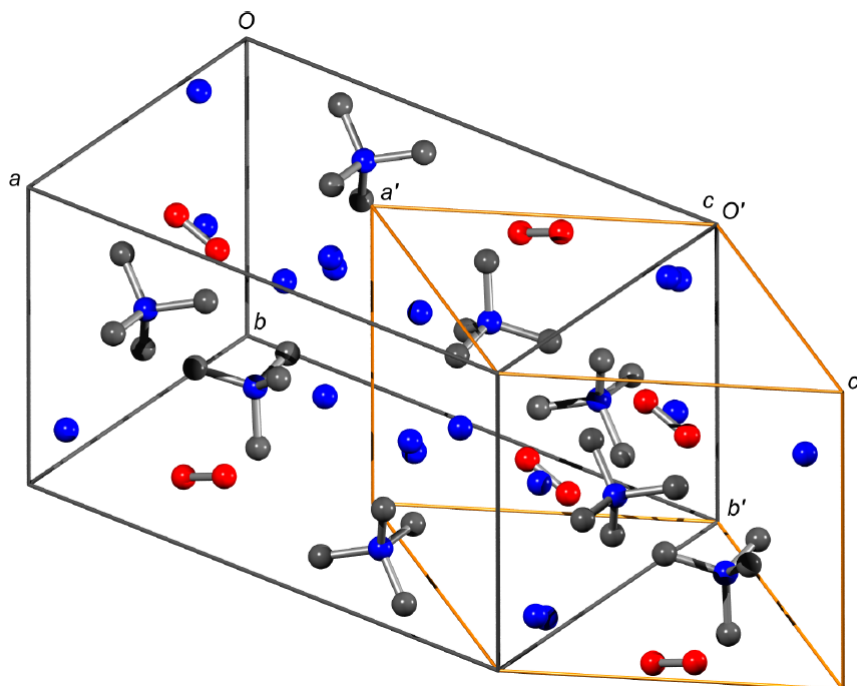


Abb. 10.3 – Darstellung der strukturellen Verwandtschaft der Elementarzellen von *Seyeda* (orange) und *Dietzel* (grau). Abbildung entnommen aus Quelle.²⁴⁹

Die Kristallstrukturen zweier Ammoniakate der Verbindung Me_4NO_2 wurden sowohl von *Seyeda*, als auch von *Dietzel* im Rahmen ihrer jeweiligen Dissertationen charakterisiert und analysiert.^{249,250} Während die Verbindung in beiden Fällen monoklin kristallisiert, liegt der Zelle von *Dietzel* die Raumgruppe $P2_1/n$ zugrunde (Zelle 1), der Zelle von *Seyeda* jedoch die Raumgruppe $P2_1/m$ (Zelle 2). Durch Verdoppelung des Volumens der Zelle 2 wird das Volumen der Zelle 1 erreicht, wobei die Flächendiagonale der a/c -Ebene der Zelle 2 der a -

Achse der Zelle 1 entspricht (siehe Abb. 10.3).

11 Darstellung von Me_4NO_2

Um die Bildung von Wasser während der Reaktion zu vermeiden, wurde Me_4NF statt dem analogen Hydroxid als Edukt verwendet. Zur Darstellung des Tetramethylammoniumhyperoxids wurden Me_4NF und KO_2 im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in die Tiegel einer Kugelmühle eingewogen und anschließend vermahlen. Hierbei wurde nach einem Plan verfahren, bei welchem nach jeweils 5 Minuten mahlen mit 300 rpm (rotations per minute) für zehn Minuten pausiert wurde, um ein Erhitzen der Chemikalien und die damit einhergehende Zersetzung des Hyperoxids zu vermeiden. Dieser Prozess wurde 16 Stunden lang wiederholt, um eine vollständige Umsetzung der Reaktanden zu garantieren. Die erhaltene Mischung aus Me_4NO_2 und KF wurde anschließend durch mehrfaches Auswaschen in flüssigem Ammoniak getrennt, und das gewünschte Produkt isoliert. Die hierzu verwendete Apparatur ist schematisch in Abbildung 11.1 dargestellt.

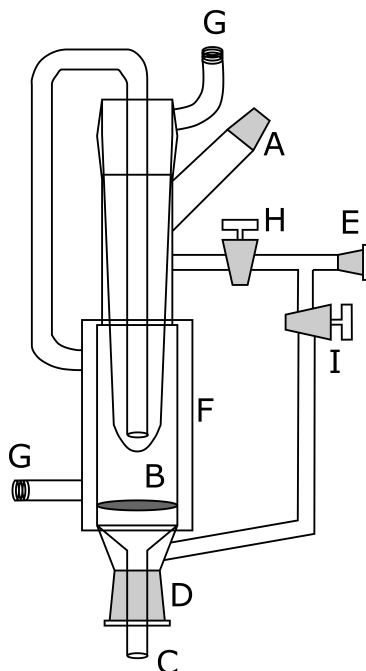


Abb. 11.1 – Schematische Darstellung der zum Aufreinigen verwendeten Anlage.

Das Produkt der Festkörperreaktion wurde in der Glovebox über die Einfüllöffnung (A) auf

die Fritte (**B**) gegeben, von welcher aus ein Überführungsrohr (**C**) durch einen Schliff (**D**) führt, an dem ein Schlenkgefäß angeschlossen wurde, in welches circa 10 mL getrocknetes Ammoniak vorgelegt wurden, während der Kolben in einem EtOH/ CO_2 Gemisch gekühlt wurde. Über den Schliff (**E**) wurde die gesamte Apparatur durch dreimaliges Evakuieren mit anschließendem Fluten unter Schutzgasatmosphäre gesetzt, bevor mit dem Waschvorgang begonnen wurde. Um die gesamte Waschammer ist eine Glashülle (**F**) angebracht, welche über Schlauchanschlüsse (**G**) verfügt, an welchen ein Cryostat angeschlossen wurde. So konnte eine auf 213 K gekühlte Ethanol Lösung durch die Apparatur fließen, was eine konstante Kühlung der Lösung während des Waschvorgangs erlaubte. Durch Entfernen des Kältebads und Öffnen des Hahns **H** wurde das Ammoniak durch kurzes Evakuieren der Anlage aus dem Vorlagekolben in die Auswaschkammer überführt, wobei sich das Hyperoxid gelb löste. Nach wenigen Minuten Reaktionszeit wurde der Schlenkkolben wieder in das Kältebad gestellt und durch Öffnen des Hahns **I** das nun gelbliche Ammoniak mit dem gelösten Hyperoxid durch kurzes Evakuieren durch die Fritte gezogen, wobei das Kaliumfluorid als Feststoff auf der Fritte zurückblieb. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis das Ammoniak keine Färbung mehr aufwies. Anschließend wurde das Schlenkgefäß von der Apparatur getrennt. Während der Lagerung des Schlenkkolbens in der Ethanol/ CO_2 Mischung bildeten sich farblose, extrem temperaturempfindliche Nadeln in der Lösung, welche isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Das restliche Produkt blieb nach Abdampfen des Ammoniaks als pulveriger Rückstand an der Schlenkwand zurück und konnte nach dem Trocknen am Vakuum in der Glovebox isoliert werden. Das gelbliche Pulver wurde mittels Ramanspektroskopie charakterisiert und auf mögliche Verunreinigungen untersucht.

12 Charakterisierung von Me_4NO_2

12.1 Ramanspektroskopische Untersuchung von Me_4NO_2

Das erhaltene Produkt wurde mittels Ramanspektroskopie untersucht, um die Reinheit zu überprüfen und mögliche Verunreinigungen zu detektieren. Hierzu wurde die Probe wie in Abschnitt 3.4 beschrieben präpariert und vermessen. Die Referenzwerte wurden der Veröffentlichung von *Sawyer et al.* entnommen.²⁴⁸

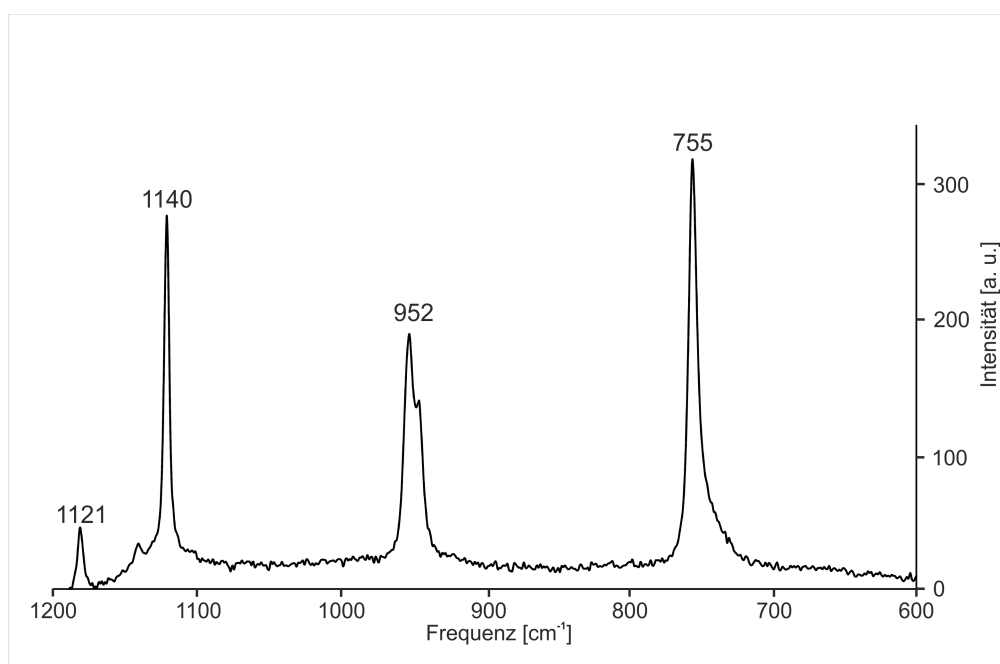


Abb. 12.1 – Ramanspektrum des dargestellten Me_4NO_2 .

In Abbildung 12.1 ist das Ramanspektrum der Messung abgebildet. Die symmetrische Streck-schwingung des Hyperoxid Anions zeigt sich in dem Peak bei 1121 cm^{-1} , wohingegen die beiden Peaks bei 952 cm^{-1} und 755 cm^{-1} den Schwingungen des Tetramethylammoniumkations zugeordnet werden können. Während sich die Frequenzwerte der Produktpeaks zu denen der Edukte nur wenig verschieben, zeigen sich signifikante Unterschiede in Bezug auf die Intensität und Breite der Peaks. So ist bei dem Peak bei 952 cm^{-1} eine Schulter zu erkennen, welche auch aus den Literaturdaten von *Sawyer et al.* bekannt ist, deren Ursprung jedoch

nicht erklärt wird.²⁴⁸ Zusätzlich zu den literaturbekannten Signalen ist ein schwacher Peak bei 1140 cm⁻¹ zu beobachten, der nicht umgesetztem KO₂ zugeordnet werden kann. Obwohl die Reaktion keine quantitative Umsetzung lieferte, konnte das Me₄NO₂ wie gewünscht als Hauptprodukt dargestellt werden.

12.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Me₄NO₂·3NH₃

Eine der farblosen, sehr temperaturempfindlichen Nadeln konnte unter ständiger Kühlung mit Stickstoff auf das Diffraktometer übertragen und somit die Kristallstruktur ermittelt werden. Zur Aufklärung der Struktur wurde das Gerät GV50 mit einer Cu_{Kα}-Strahlenquelle verwendet. Die Datenreduktion erfolgte mit der Software *CrysAlisPro*, zur Strukturlösung diente *Olex²* mit dem Programm *ShelXL*, zur Verfeinerung *ShelXT*.

Die Struktur, die in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*m* kristallisiert, ist bereits aus früheren Dissertationen bekannt. Die Details der Kristallstruktur, sowie der Strukturverfeinerung sind aus Tabelle 12.1 zu entnehmen.

Tab. 12.1 – Daten zur Messung und Strukturverfeinerung von Me₄NO₂·3NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄ H ₂₁ N ₄ O ₂	Molekulare Masse [g/mol]	157.25
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Zellparameter	<i>a</i> [Å] = 7.9923(4) <i>b</i> [Å] = 8.3842(3) <i>c</i> [Å] = 8.3500(4)		α [°] = 90 β [°] = 118.205(6) γ [°] = 90
Volumen [Å ³]	493.09(5)	<i>Z</i>	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.059	μ [mm ⁻¹]	0.679
F(000)	178.0	Kristallgröße [mm]	0.309x0.21x0.132
Strahlungstyp, λ [Å]	Cu- <i>K</i> _α , 1.54184	2 θ -Bereich [°]	12.028 bis 146.788
Messbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10		
Reflexe alle/unabhäng.	13939 / 1067	Absorptionskorrektur	Gauss
Daten/Restr./Para.	1067 / 0 / 106	<i>R</i> _{int} [%]	5.85
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] [%]	4.80, 13.45	Compl. [%]	99.9
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [alle Daten] [%]	48.9, 13.54	GooF	1.038
$\Delta\rho_{max,min}$ [eÅ ⁻³]	0.31 / -0.28	Messtemperatur [K]	122.99(10)

Neben dem Tetramethylammoniumkation sowie dem Hyperoxidanion liegen in der nominellen Einheit noch drei Kristallammoniak Moleküle vor (siehe Abb. 12.2). Während die Bindungslängen im N(CH₃)₄ mit N-C Abständen zwischen 1.445(6) Å und 1.541(5) Å gut mit den Literaturangaben übereinstimmen, ist die O-O Bindungslänge mit 1.147(3) Å im Vergleich zu bekannten Hyperoxidabständen, die circa 1.3 Å betragen, deutlich verkürzt. Die Atome N1, N2, O1 und C1 befinden sich auf einer Spiegelebene (Wyckoff-Position 2*e*), wodurch sich

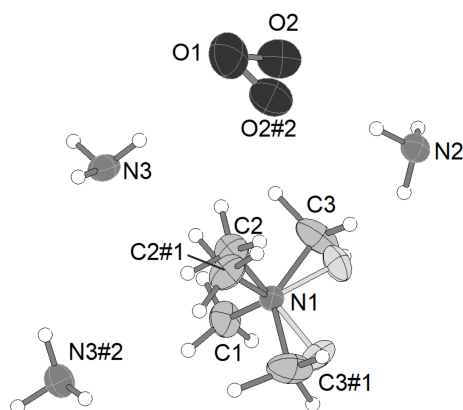


Abb. 12.2 – Nominelle Einheit der Verbindung $\text{Me}_4\text{NO}_2 \cdot 3\text{NH}_3$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die H-Atome der Nebenkomponente nicht dargestellt und die C-Atome in hellgrau abgebildet. #1: $x, 1/2-y, z$; #2: $2-x, 1/2+y, 2-z$. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

eine Symmetrie-bedingte Verdoppelung der Methylgruppen, sowie eines der Sauerstoffatome und Ammoniakmoleküle ergibt. Zusätzlich liegt eine Fehlordnung des Atoms C3 vor, wobei die beiden Positionen annähernd gleich besetzt sind, mit Besetzungsfaktoren von 51.8 % (C3) und 48.2 % (C3A).

Die Projektion der Elementarzelle der Verbindung entlang der kristallographischen a -Achse ist in Abbildung 12.3 gezeigt. Wie bereits erwähnt, ist neben der hier diskutierten Struktur in der Raumgruppe $P2_1/m$, die auch bereits in der Dissertation von *Seyeda* erörtert wurde, in der Dissertation von *Dietzel* eine weitere Kristallstruktur der Verbindung beschrieben, welche in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellparametern $a = 8.3400(13)$, $b = 8.3747(13)$, $c = 13.850(2)$ und einen β -Winkel von $92,024(3)^\circ$ kristallisiert. Der Zusammenhang zwischen den beiden Elementarzellen ist in der Arbeit von *Dietzel* erklärt.²⁴⁹

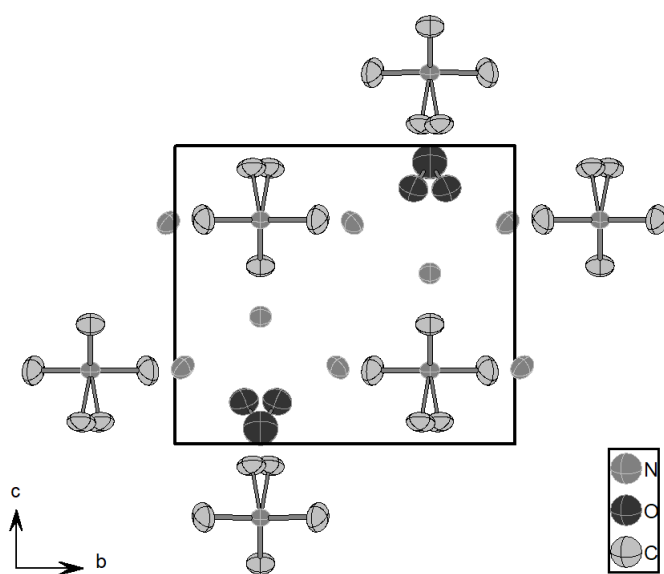


Abb. 12.3 – Blick auf die Elementarzelle der Verbindung $\text{Me}_4\text{NO}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind H-Atome und die Nebenkomponten der Fehlordnung nicht abgebildet. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zusammenfassung

Durch die Feststoffmetathese der Salze Tetramethylammoniumfluorid und Kaliumhyperoxid konnte unter Entstehung von Kaliumfluorid Tetramethylammoniumhyperoxid dargestellt werden. Der bislang nicht in der Literatur bekannte Einsatz einer Kugelmühle, sowie die Verwendung des Ammoniumfluorids ließen einen Einsatz der Edukte im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 zu, da neben der besseren Homogenisierung kein Wasser als Nebenprodukt erhalten wurde, wie es bei der Anwendung des Tetramethylammoniumhydroxid-Hydrats der Fall gewesen wäre. Das Auswaschen des erhaltenen Feststoffs mit flüssigem Ammoniak ermöglichte die Isolation des Hyperoxids. Dies konnte durch ramanspektroskopische Untersuchungen des getrockneten Festkörpers bestätigt wurde.

Zusätzlich konnten Nadeln der Verbindung $\text{Me}_4\text{NO}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ aus der Reaktionslösung erhalten werden. Einer dieser Nadeln wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert, was ebenfalls den Erfolg der Metathese bestätigt.

Teil VII

Zusammenfassung und Ausblick

13 Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt zwei Hauptthemenblöcke. Zum einen wurde das Lösungs- und Kristallisationsverhalten von *Zintl*-Ionen der Tetrelide untersucht, insbesondere im Bezug auf die Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen der Münzmetalle. Der zweite Teil der Dissertation behandelt die Alkalimetall-Thallid-Phasen der Stöchiometrie 1:1.

Im Bereich der Umsetzungen der Tetrelidcluster in Ammoniak konnten bislang unbekannte Ammoniakate der *Zintl*-Ionen des Silizium, Germanium, Zinn und Blei isoliert und charakterisiert werden. Alle Reaktionen wurden in Ammoniak durchgeführt, sowohl in Schlenkgefäßen bei 233 K und 198 K als auch in Hochdruckampullen aus Glas bei 253 K. Die Löslichkeit der eingesetzten Tetrelphasen wurde durch den Zusatz eines Chelatmittels wie [2.2.2]-crypt oder [18]Krone-6 erhöht.

Obwohl bereits zahlreiche Verbindungen ligandenfreier Ammoniakate der Tetrel-*Zintl*-Ionen bekannt sind, bekunden die hier vorliegenden Ergebnisse, dass das Forschungsgebiet durch den Einsatz neuer Edukte, Veränderung der Lagerungstemperaturen oder variabler Stöchiometrien weiterhin neue Erkenntnisse hervorbringen kann. So konnte unter anderem gezeigt werden, dass auch die Pentaplumbide mit eingelagerten Lösungsmittelmolekülen kristallisieren (siehe Abschnitt 6.5). Dieses Verhalten war bislang nur von den analogen Verbindungen der leichteren Homologen Silizium, Germanium und Zinn bekannt.^{92, 118, 124} Zudem zeigt die erhaltene Verbindung, dass auch die Einlagerung organischer Verbindungen wie Triphenylphosphin in die Kristallstrukturen der $[\text{Pb}_5]^{2-}$ -Cluster möglich ist.

Nicht nur zu den Monomeren der Tetrel-*Zintl*-Ionen konnten neue Erkenntnisse gewonnen, sondern auch neuartige Oligo- und Polymere derselben synthetisiert und charakterisiert werden. Hierbei ist besonders die Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2^1[\text{Sn}_9]_2$ hervorzuheben, welche eine eindimensional ausgedehnte Kette aus Nonastanniden beinhaltet (siehe Abschnitt 6.4). Die Detektion der Verbindung demonstriert nicht nur die Existenz von oxidativ gekoppelten *Zintl*-Clustern des Zinns, sondern lieferte auch den Beweis, dass Polymere der Gruppe 14 *Zintl*-Ionen bei niedrigen Temperaturen entstehen.

Dass nicht immer eine Oxidation der Grund für eine Ladungsverringerung der gelösten Poly-anionen ist, wurde erneut durch die Charakterisierung protonierter, ligandenfreier und auch -erweiterter *Zintl*-Ionen wie $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{-crypt})]_3\text{PPh}_3[\text{HGe}_9]\cdot 5\text{NH}_3$ bestätigt (siehe Abschnitt

6.2).^{15,28-30,102} Diese Charakterisierungen erfolgten sowohl röntgenographisch als auch NMR-spektroskopisch. Insbesondere die Verwendung von 2D-¹H-²⁹Si-NMR Experimenten ermöglichte die Detektion der zugleich protonierten und Übergangsmetall-funktionalisierten Silicid Spezies $[\text{NHC}^{Dipp}\text{Cu}(\text{Si}_9)\text{H}]^{2-}$ (siehe Abschnitt 7.1). Zur Erweiterung des Silicidkäfigs diente dabei $\text{NHC}^{Dipp}\text{CuCl}$. Dieser Komplex erwies sich abermals bei der Umsetzung mit einer Germanidphase als erfolgreich, welche zur röntgenographischen Charakterisierung des Anions $[\text{NHC}^{Dipp}\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)]^{3-}$ führte (siehe Abschnitt 7.2). So konnte gezeigt werden, dass der Komplex auch mit ligandenfreien *Zintl*-Ionen des Germaniums in Ammoniak eine Reaktion eingeht. Zusätzlich zu der Funktionalisierung mit Kupfer gelang auch die Verknüpfung zweier Germanidkäfige durch ein Goldatom in $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}/\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})_2\text{K}_{1.03}\text{Rb}_{2.97}[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{Au}(\eta^1\text{-Ge}_9)]\cdot 23\text{NH}_3$ (siehe Abschnitt 7.3).

Neben den Reaktionsprodukten der Tetrelide wurden auch im Bereich der Übergangsmetallkomplexe neue Verbindungen charakterisiert. Besonders zu betonen sind hierbei die isolierten einkernigen Carbonyl-Metallate des Platins $[\text{K}_{1.12}/\text{Rb}_{0.88}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Pt}(\text{CO})_3]\cdot 10\text{NH}_3$ und $[\text{K}_{0.78}/\text{Rb}_{0.22}([\text{2.2.2}]\text{-crypt})][\text{PtCO}(\text{PPh}_3)_2]\cdot 4\text{NH}_3$ (siehe Abschnitte 8.1 und 8.2). Bislang sind in der Literatur keine erfolgreichen Kristallisationsexperimente solcher einkernigen Carbonylplatinate bekannt. In der hier vorliegenden Arbeit werden die ersten beiden Anionen dieser Art präsentiert und diskutiert. Insbesondere die Isolierung des annähernd trigonal-planaren $[\text{Pt}(\text{CO})_3]^{2-}$ ist hervorzuheben. Die Existenz des Anions war lange postuliert worden, konnte allerdings bis dato nicht nachgewiesen werden.^{179,180} Wie auch bei der analogen Nickelverbindung $[\text{K}/\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})_2][\text{Ni}(\text{CO})_3]\cdot 8\text{NH}_3$ scheint der Zusatz von $[\text{18}]\text{Krone-6}$ die Kristallisation des Platinats zu erleichtern.¹⁷⁸ Neben den einkernigen Carbonylplatinaten war auch die Präparation des dreiatomigen Platinclusters $[\text{Pt}_3(\mu^2\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]^{2-}$ erfolgreich. Die Vermutung, dass die π -Rückbindung der Phosphinliganden nicht stark genug ist, um die negative Ladung zu stabilisieren, wurde somit widerlegt.¹⁹⁹ Nicht nur konnten neue Platin-komplexe erzeugt werden, sondern auch Goldcluster neuer Geometrien, wie das in Abschnitt 8.6 beschriebene $[(\text{NHC}^{tBu}\text{Au})_6\text{Au}]\text{Cl}$. Dieser ringförmige Goldcluster kann als Teilstück eines Ikosaeders angesehen werden. Verbindungen dieser Art sind bereits in der Literatur bekannt, jedoch nur für Atomzahlen von acht bis 13.^{210,224-226,228}

Während die Reaktionen der Tetrelide ausschließlich in Ammoniak durchgeführt wurden, behandelt der zweite große Teil dieser Arbeit die Festkörpersynthese von Alkalimetall-Thallid-Phasen. Die Synthesen der Feststoffe aus den Elementen fanden dabei in Quarzglasampullen statt. Der Fokus dieser Arbeit auf dem Gebiet der Alkalimetall-Thallide der Stöchiometrie 1:1 lag auf der Untersuchung der Phasenumwandlung von NaTl. Mithilfe unterschiedlicher Analysemethoden wurden der Temperaturbereich sowie die Art der Phasenumwandlung bestimmt. Zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur wurden pulverdiffraktometrische und NMR-spektroskopische Techniken angewandt. Außerdem wurde die präparierte Phase mit-

tels DSC und REM untersucht. Zusätzliche Berechnungen der Bandstruktur offenbarten den Grund der energetischen Stabilisierung der Phase in der tetragonalen Raumgruppe. Dieser liegt in der Betrachtung der zweiten Koordinationssphäre der Atome und nicht wie bislang vermutet in einem Unterschuss an Alkalimetall.²⁴¹

Des Weiteren wurden Versuche unternommen, die bislang unbekannte Phase RbTl zu synthetisieren. Hierbei entstand aus der Umsetzung der Elemente ein Feststoffgemisch, das nach pulverdiffraktometrischer Charakterisierung Hinweise auf die Existenz von RbTl lieferte. So weisen einige Reflexe im Diffraktogramm des Festkörpers Ähnlichkeiten zu dem Reflexmuster und den Intensitäten der Phase CsTl auf.

14 Ausblick

Für die weitere Forschung auf dem Gebiet des Lösungs-, Reaktions- und Kristallisationsverhaltens der Tetrelide, besonders bei der Umsetzung mit Übergangsmetallkomplexen, bieten sich die folgenden Punkte an.

- Die Vermutung, dass aus dem in Abschnitt 6.4 beschriebene Reaktionsansatz die Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2^1[\text{Sn}_9]_2$ isoliert werden kann, sollte durch eine Wiederholung der Umsetzung überprüft werden.
- Die Überwachung von Reaktionen der Silicide mit Übergangsmetallkomplexen in Lösung mittels NMR sollte weiterverfolgt werden, da sie wichtige Hinweise auf das Lösungs- und Reaktionsverhalten derselbigen liefert. Dazu sollten Übergangsmetallkomplexe NMR-aktiver Elemente eingesetzt werden, um die Detektion von Reaktionsprodukten zu verbessern. So sollten die Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Mes}$ oder $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ für die Umsetzung mit Siliziden und die Untersuchung mittels NMR in Betracht gezogen werden.
- Um auch Reaktionsprodukte, welche aus der Reaktion der Tetrelide oder Übergangsmetallkomplexe mit Ammoniak entstehen, zu charakterisieren sollten Proben mit ^{15}N - oder ^2H -gelabeltem Ammoniak dargestellt und untersucht werden.
- Da sich die Umsetzung von Tetrelidphasen mit NHC-*M*-Komplexen ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) als erfolgreich erwiesen hat, sollten weitere Reaktionsansätze mit unterschiedlichen Stöchiometrien und bei variablen Temperaturen präpariert werden.
- Die Reaktion von $\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{CuCl}$ mit Plumbidphasen sollte weiterhin untersucht werden.
- Neben den NHC-Komplexen der Münzmetalle sollten auch die Verbindungen anderer Übergangsmetalle wie Platin für Umsetzungen verwendet werden.
- Aufgrund des Erfolges bei der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, sollte auch der Komplex $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ hergestellt und anschließend mit *Zintl*-Phasen, insbesondere mit Germaniden, in Ammoniak umgesetzt werden.
- Weitere heteroleptische Carbonylkomplexe der Übergangsmetalle sollten für die Funktionalisierung der Tetrelide als auch für die Darstellung von Metallaten durch Reduktion berücksichtigt werden.
- Die Auslenkung eines der Carbonylliganden aus der Platinebene in der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]\text{K}[\text{Pt}_3(\mu^2\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]\cdot 3\text{NH}_3$ lässt auf die Existenz von Rotationsisomeren schließen. Die Carbonylliganden können über der Ebene, unter der Ebene oder

coplanar angeordnet sein. Durch die Verwendung eines Phosphin-Liganden mit asymmetrischem Substitutionspattern sollte das Vorliegen von Rotationsisomeren überprüft werden.

Im Bereich der Alkalimetall-Thallid-Phasen der Stöchiometrie sind weitere Untersuchungen nötig um ein besseres Verständnis über die Phasen zu erreichen. Dazu sollten die folgenden Reaktionsansätze in Betracht gezogen werden.

- Die Phasen LiGa, LiZn, LiCd und NaIn kristallisieren bei Normalbedingungen in NaTl-Strukturtyp und sollten auf mögliche Phasenumwandlungen untersucht werden.
- Um die Existenz einer Phase mit der Zusammensetzung RbTl zu überprüfen, sollte der hier beschriebene Ansatz mit einem leichten Überschuss an Rubidium wiederholt werden, um mögliche Verluste durch Reaktionen mit dem Glas auszugleichen. So könnte sich die gewünschte Phase bilden, ohne die Anwesenheit des weniger reduzierten $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$.
- Auch eine Annäherung an die Phase RbTl über Mischphasen mit Kalium oder Caesium mit abnehmenden Anteilen sollte nicht unversucht gelassen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] A. C. Joannis, *CR Hedb. Seances Acad. Sci.* **1891**, *113*, 795–798.
- [2] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, *29*, 1557–1571.
- [3] F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1299–1312.
- [4] W. D. Eduard Zintl, J. Goubeau, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *154*, 1–46.
- [5] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *154A*.
- [6] E. Zintl, H. Kaiser, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *211*, 113–131.
- [7] S. M. Kauzlarich (Herausgeber), *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions: Selected Topics and Recent Advances*, VCH Publishers, **1996**.
- [8] S. Gärtner, N. Korber, in T. F. Fässler (Herausgeber), *Zintl Ions - Principles and Recent Developments*, Band 140, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, **2011**, 25–57.
- [9] S. Gärtner, N. Korber, in J. Reedijk, K. Poepelmeier (Herausgeber), *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Band 1, Oxford: Elsevier, **2013**, 251–267.
- [10] R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2639–2648.
- [11] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie - Band 1- Grundlagen und Hauptgruppenchemie*, De Gruyter, 103. Auflage, **2017**.
- [12] V. Quéneau, S. Sevov, *Chem. Inform.* **1997**.
- [13] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670.
- [14] C. Liu, Z.-M. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *382*, 32–56.
- [15] F. S. Kocak, D. O. Downing, P. Zavalij, Y.-F. Lam, A. N. Vedernikov, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9733–9740.
- [16] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90–106.
- [17] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 984–985.

- [18] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 903–907.
- [19] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 895.
- [20] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8704–8706.
- [21] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530–4536.
- [22] F. S. Geitner, T. F. Fassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2688–2691.
- [23] F. S. Geitner, T. F. Fassler, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12974–12977.
- [24] S. M. Tiefenthaler, V. Streitferdt, J. Baumann, S. Gaertner, R. M. Gschwind, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1595–1602.
- [25] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [26] E. Kantchev, C. O'Brien, M. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.
- [27] B. Eichhorn, S. Kocak, in T. F. Fässler (Herausgeber), *Zintl Ions - Principles and Recent Developments*, Band 140, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, **2011**, 59–89.
- [28] C. Lorenz, F. Hastreiter, J. Hioe, N. Lokesh, S. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12956–12960.
- [29] F. Hastreiter, C. Lorenz, J. Hioe, S. Gärtner, N. Lokesh, N. Korber, R. Gschwind, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3165–3169.
- [30] L. J. Schiegerl, A. J. Karttunen, J. Tillmann, S. Geier, G. Raudaschl-Sieber, M. Waibel, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12950–12955.
- [31] E. Zintl, W. Dallenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1932**, *16B*.
- [32] E. Zintl, G. Brauer, *Z. phys. Chem.* **1933**, *20B*, 245–271.
- [33] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11299–11303.
- [34] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2301–2306.
- [35] S. Tiefenthaler, N. Korber, S. Gaertner, *Materials* **2019**, *12*, 1356–1366.
- [36] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, *29*, 1557–1571.
- [37] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, 103. Auflage, **2017**.
- [38] J. D. Corbett, A. Simon, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **1984**, 15–22.

- [39] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie - Band 2 - Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, De Gruyter, 103. Auflage, **2017**.
- [40] R. Poettgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT Labor Fachz.* **1999**, *2*, 133–136.
- [41] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [42] R. O. Diffraction, *CrysAlisPro*, **2017**.
- [43] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [44] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [45] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [46] K. Brandenburg **2018**.
- [47] A. L. Speck, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, **1980-2018**.
- [48] STOEandCieGmbH, *STOE WinXPOW*, **2000**.
- [49] V. Streitferdt, Dissertation, Universität Regensburg, **2021**.
- [50] K. Eichele, *WSolids1*, **2015**.
- [51] L. Hackspill, *Comptes Rendus Hebdomadaires de Seances de l'Academie des Sciences* **1905**.
- [52] H. G. von Schnering, M. Schwarz, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 525–527.
- [53] W. K. J. Witte, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *327*, 260–273.
- [54] M. Baitinger, Y. Grin, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 457–458.
- [55] M. Baitinger, K. Peters, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, Y. Grin, R. Kniep, H. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 455–456.
- [56] R. Schäfer, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *312*, 214–220.
- [57] E. Hohmann, *Z. Anorg. Chem.* **1948**, *257*, 113–126.
- [58] T. Goebel, Y. Prots, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1982–1991.

- [59] T. Goebel, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1437–1445.
- [60] L. M. Scherf, O. Pecher, K. J. Griffith, F. Haarmann, C. P. Grey, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4674–4682.
- [61] O. Pecher, M. Esters, A. Görne, B. Mausolf, A. Ormeci, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2169–2176.
- [62] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 558–559.
- [63] M. Waibel, O. Pecher, B. Mausolf, F. Haarmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5541–5546.
- [64] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Acta Cryst. C Cry. Str. Commun.* **2002**, *58*, i45–i46.
- [65] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, *361*, 206–221.
- [66] S. Ponou, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 393–397.
- [67] V. Queneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1358–1360.
- [68] E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3889–3891.
- [69] V. Quéneau, E. Todorov, S. S. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3263–3264.
- [70] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17–26.
- [71] C. Lorenz, Dissertation, Universität Regensburg, **2019**.
- [72] W. Biltz, W. Wein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *148*, 192.
- [73] J. Thomsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 1585–1587.
- [74] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden Zweiter Band*, Band 2, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 3. Auflage, **1987**.
- [75] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden Dritter Band*, Band 3, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 3. Auflage, **1987**.
- [76] B. J. Gregory, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 276–289.
- [77] P. Chini, G. Longoni, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1542.
- [78] V. Grushin, I. Akhrem, M. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 403–419.
- [79] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3404–3418.
- [80] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313–3317.

- [81] S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4641–4647.
- [82] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7163–7169.
- [83] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1915–1921.
- [84] C. Downie, J.-G. Mao, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4721–4725.
- [85] C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, N. Korber, *Z. Naturf. B* **2005**, 60, 277–283.
- [86] W. Carrillo-Cabrera, U. Aydemir, M. Somer, A. Kircali, T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1575–1580.
- [87] J. Åkerstedt, S. Ponou, L. Kloo, S. Lidin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3999–4005.
- [88] L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7221–7225.
- [89] K. Wade, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Elsevier, **1976**, 1–66.
- [90] D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, 236, 99–102.
- [91] R. E. Williams, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 177–207.
- [92] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6860–6861.
- [93] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2654–2658.
- [94] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 337–340.
- [95] C. Downie, J.-G. Mao, H. Parmar, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1992–1997.
- [96] C. Suchentrunk, Dissertation, Universität Regensburg, **2006**.
- [97] O. Härtl, Dissertation, Universität Regensburg, **2012**.
- [98] T. F. Faessler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380–5381.
- [99] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5798–5809.
- [100] S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, 25, 5678–5692.
- [101] T. Henneberger, W. Klein, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1018–1027.
- [102] C. Lorenz, N. Korber, *Crystals* **2018**, 8, 374.

- [103] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245–9246.
- [104] T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1866–1870.
- [105] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2003**, *218*, 461–463.
- [106] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2266–2273.
- [107] A. Nienhaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1752–1758.
- [108] K. Mayer, W. Klein, S. Geier, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**.
- [109] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990–10991.
- [110] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1977–1981.
- [111] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789–5791.
- [112] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1149–1153.
- [113] C. Lorenz, S. Gärtner, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *643*, 141–145.
- [114] C. Lorenz, S. Gärtner, N. Korber, *Crystals* **2018**, *8*, 276.
- [115] M. Waibel, T. F. Fässler, *Z. Naturf. B* **2013**, *68*, 732–734.
- [116] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512.
- [117] M. Hamberger, Dissertation, Universität Regensburg, **2013**.
- [118] C. Suchentrunk, N. Korber, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1737–1739.
- [119] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4078–4081.
- [120] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1915–1921.
- [121] V. Angilella, C. Belin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 203–204.
- [122] M. Meier, V. Faupel, N. Korber, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2014**, *640*, 2659–2662.
- [123] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 37–42.
- [124] F. Fendt, Dissertation, Universität Regensburg, **2016**.

- [125] M. Meier, Dissertation, Universität Regensburg, **2016**.
- [126] M. Beekman, S. Kauzlarich, L. Doherty, G. Nolas, *Materials* **2019**, *12*, 1139.
- [127] M. H. Nayfeh, L. Mitas, in *Nanosilicon*, Elsevier, **2008**, 1–78.
- [128] B. M. Nolan, T. Henneberger, M. Waibel, T. F. Fässler, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **2014**, *54*, 396–401.
- [129] B. Kesanli, J. Fettingner, B. Eichhorn, *Chem. Europ. J.* **2001**, *7*, 5277–5285.
- [130] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struc.* **2005**, *220*, 53–57.
- [131] J. Campbell, H. P. A. Mercier, H. Franke, D. P. Santry, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 86–107.
- [132] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 937–938.
- [133] M. M. Gillett-Kunnath, S. C. Sevov, *J. Vis. Exp.* **2012**.
- [134] B. Zhou, M. S. Denning, C. Jones, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2009**, 1571.
- [135] F. S. Geitner, M. A. Giebel, A. Pöthig, T. F. Fässler, *Molecules* **2017**, *22*, 1204–1218.
- [136] L. J. Schiegerl, F. S. Geitner, C. Fischer, W. Klein, T. F. Faessler, *Z. anorg. allg. Chem.* **2016**, *642*, 1419–1426.
- [137] F. S. Geitner, W. Klein, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *130*, 14717–14721.
- [138] F. S. Geitner, C. Wallach, T. F. Fässler, *Chem. Europ. J.* **2018**, *24*, 4103–4110.
- [139] F. S. Geitner, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15218–15227.
- [140] F. S. Geitner, W. Klein, T. F. Fässler, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5796–5800.
- [141] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1207–1213.
- [142] J.-Q. Wang, B. Wahl, T. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6592–6595.
- [143] M. M. Bentlohner, L.-A. Jantke, T. Henneberger, C. Fischer, K. Mayer, W. Klein, T. F. Fässler, *Chem. Europ. J.* **2016**, *22*, 13946–13952.
- [144] A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3213–3215.
- [145] K. Mayer, L.-A. Jantke, S. Schulz, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2390–2395.
- [146] B. Zhou, M. S. Denning, T. A. D. Chapman, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2009**, 7221.

- [147] F. Fendt, C. Koch, S. Gärtner, N. Korber, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15548.
- [148] C. B. Benda, M. Waibel, T. Köchner, T. F. Fässler, *Chem. Europ. J.* **2014**, *20*, 16738–16746.
- [149] U. Zachwieja, J. Müller, J. Wlodarski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 853–858.
- [150] U. Zachwieja, J. Wlodarski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 993–997.
- [151] C. Schenk, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5314–5316.
- [152] A. Spiekermann, S. Hoffmann, F. Kraus, T. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1638–1640.
- [153] A. Spiekermann, S. Hoffmann, T. Fässler, I. Krossing, U. Preiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5310–5313.
- [154] L.-J. Li, F.-X. Pan, F.-Y. Li, Z.-F. Chen, Z.-M. Sun, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1393–1396.
- [155] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Hartl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8770–8772.
- [156] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. Fässler, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6761–6765.
- [157] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6400–6406.
- [158] S. Scharfe, T. Fässler, S. Stegmaier, S. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4483.
- [159] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4026–4028.
- [160] D. Rios, M. M. Gillett-Kunnath, J. D. Taylor, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2373–2377.
- [161] T. Kraemer, J. C. A. Duckworth, M. D. Ingram, B. Zhou, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12120.
- [162] B. Zhou, T. Krämer, A. L. Thompson, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8028–8037.
- [163] X. Jin, G. Espinoza-Quintero, B. Below, V. Arcisauskaite, J. M. Goicoechea, J. E. McGrady, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *792*, 149–153.
- [164] E. N. Esenturk, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12–13.

- [165] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. Fässler, *Chem. A Europ. J.* **2010**, *16*, 1793–1798.
- [166] C. B. Benda, M. Waibel, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2014**, *127*, 532–536.
- [167] V. Hlukhyy, H. He, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, *Chem. Europ. J.* **2012**, *18*, 12000–12007.
- [168] H. He, W. Klein, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2864–2870.
- [169] M. M. Gillett-Kunnath, J. I. Paik, S. M. Jensen, J. D. Taylor, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11695–11701.
- [170] B. J. L. Witzel, W. Klein, J. V. Dums, M. Boyko, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12908–12913.
- [171] F. Teixidor, M. L. Luetkens, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 149–150.
- [172] B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fettinger, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567–4574.
- [173] B. Kesanli, J. Fettinger, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4779–4786.
- [174] G. Renner, P. Kircher, G. Huttner, P. Rutsch, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 973–980.
- [175] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2005**, 247.
- [176] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178–9186.
- [177] V. Streitferdt, S. M. Tiefenthaler, I. G. Shenderovich, S. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2021**.
- [178] C. Lorenz, M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1678–1680.
- [179] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3573–3578.
- [180] J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, *22*, 3322–3338.
- [181] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *2*, 73–78.
- [182] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2017**, *8*.
- [183] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [184] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [185] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

- [186] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105–5154.
- [187] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103.
- [188] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [189] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [190] F. E. Jorge, A. C. Neto, G. G. Camiletti, S. F. Machado, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 064108.
- [191] C. Campos, F. Jorge, *Mol. Phys.* **2012**, *111*, 167–173.
- [192] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- [193] B. R. Barnett, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9253–9258.
- [194] A. Albinati, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *22*, L31–L32.
- [195] A. Furlani, S. Licocchia, M. V. Russo, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2449–2453.
- [196] E. Leidl, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1370–1376.
- [197] G. B. Robertson, P. A. Tucker, *Acta Cryst. C Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *39*, 1354–1357.
- [198] R. Bender, P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusauso, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4489–4502.
- [199] I. Ciabatti, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, *J. Cluster Sci.* **2013**, *25*, 115–146.
- [200] A. Jiang, Q. Cong, *Chin. J. Struct. Chem.* **1985**, *4*, 96.
- [201] G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7225–7231.
- [202] I. Ciabatti, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, T. Lovato, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4384–4395.
- [203] M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2006**, 3708.
- [204] E. C. Hurst, K. Wilson, I. J. S. Fairlamb, V. Chechik, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1837.
- [205] J. W. Runyon, O. Steinhof, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, W. J. Marshall, A. J. Arduengo, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1165.

- [206] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516–3526.
- [207] H. Ibrahim, R. Guillot, F. Cisnetti, A. Gautier, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7154–7156.
- [208] R. S. Ramon, S. Gaillard, A. Poater, L. Cavallo, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1238–1246.
- [209] P. I. Jolly, S. Zhou, D. W. Thomson, J. Garnier, J. A. Parkinson, T. Tuttle, J. A. Murphy, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1675.
- [210] Z. Demidowicz, R. L. Johnston, J. C. Machell, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1751–1756.
- [211] H. Schmidbaur, *Gold Bulletin* **1990**, *23*, 11–21.
- [212] H. Schmidbaur, *Gold Bulletin* **2000**, *33*, 3–10.
- [213] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931–1951.
- [214] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370–412.
- [215] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1748–1754.
- [216] A. Stützer, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 367–372.
- [217] H. Schmidbaur, F. Gabbaie, A. Schier, J. Riede, *Organometallics* **1995**, *14*, 4969–4971.
- [218] E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2033–2036.
- [219] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 463–465.
- [220] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1544–1546.
- [221] F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 111–114.
- [222] J.-H. Jia, Q.-M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16634–16635.
- [223] J. W. A. V. der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 146–151.
- [224] P. L. Bellon, F. Cariati, M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1423.
- [225] P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1936–1939.

- [226] F. Cariati, L. Naldini, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 172–174.
- [227] V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1210.
- [228] D. M. P. Mingos, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1982**, *308*, 75–83.
- [229] A. Lamy, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1862**, *124*, 215–220.
- [230] W. Crookes, *Proc. Roy. Soc. London* **1863**, *12*, 150–159.
- [231] W. Crookes, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **1863**, *153*, 173–192.
- [232] E. Zintl, A. Harder, S. Neumayr, *Z. phys. Chem* **1931**, *154A*, 92–96.
- [233] E. Zintl, S. Neumayr, *Z. Phys. Chem.* **1933**, *20B*, 272–275.
- [234] H. Ehrenberg, H. Pauly, T. Hansen, J. C. Jaud, H. Fuess, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 1–6, j. Solid State Chem.
- [235] H. Ehrenberg, H. Pauly, M. Knapp, J. Gröbner, D. Mirkovic, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 227–230.
- [236] S. M. Tiefenthaler, M. Schlosser, F. Pielnhofner, I. G. Shenderovich, A. Pfitzner, S. Gärtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 82–87.
- [237] S. M. Tiefenthaler, M. Schlosser, F. Pielnhofner, I. G. Shenderovich, A. Pfitzner, S. Gärtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 77–77.
- [238] S. M. Tiefenthaler, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **2018**.
- [239] L. H. Bennett, *Acta Metall.* **1966**, *14*, 997–999.
- [240] G. J. Miller, M. W. Schmidt, F. Wang, T. You, in T. F. Fässler (Herausgeber), *Zintl Phases - Principles and Recent Developments*, Band 139, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, **2011**, 1–56.
- [241] E. Vollmar, H. Ehrenberg, C. Baehtz, M. Knapp, H. Pauly, *Hasylab Annual Report* **2005**, 551–552.
- [242] X. Zhang, X.-G. Wang, Z. Xie, Z. Zhou, *Green Energ. Envir.* **2016**, *1*, 4–17.
- [243] W. Zhang, Y. Huang, Y. Liu, L. Wang, S. Chou, H. Liu, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900464.
- [244] Y.-C. Lu, B. M. Gallant, D. G. Kwabi, J. R. Harding, R. R. Mitchell, M. S. Whittingham, Y. Shao-Horn, *Energ. Envir. Sci.* **2013**, *6*, 750.

- [245] D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar, P. G. Bruce, *Nat. Energ.* **2016**, *1*.
- [246] E. Mourad, Y. K. Petit, R. Spezia, A. Samojlov, F. F. Summa, C. Prehal, C. Leypold, N. Mahne, C. Slugovc, O. Fontaine, S. Brutti, S. A. Freunberger, *Energ. Envir. Sci.* **2019**, *12*, 2559–2568.
- [247] A. D. McElroy, J. S. Hashman, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1798–1799.
- [248] D. T. Sawyer, T. S. Calderwood, K. Yamaguchi, C. T. Angelis, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2577–2583.
- [249] P. D. C. Dietzel, Dissertation, Max-Planck-Institut der Festkörperforschung, Stuttgart, **2003**.
- [250] H. Seyeda, Dissertation, Universität Bonn, **1997**.

Verbindungsverzeichnis

1	$[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]\text{K}_{1.07}\text{Rb}_{1.93}[\text{Ge}_9] \cdot 7\text{NH}_3$
2	$[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{PPh}_3[\text{HGe}_9] \cdot 5\text{NH}_3$
3	$[\text{K}_{0.27}/\text{Rb}_{0.73}([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{2.4}\text{Rb}_{1.6}[\text{Ge}_{18}] \cdot 10\text{NH}_3$
4(1) und 4(2)	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_4[\text{Sn}_9] \cdot 7\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_{2\infty}[\text{Sn}_9]_2$
5	$[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2\text{PPh}_3\text{Pb}_5 \cdot \text{NH}_3$
6	$[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_2\text{K}_{0.48}\text{Rb}_{3.52}[\text{NHC}^{Dipp}\text{Cu}(\eta^4\text{-Si}_9)]_2 \cdot 15.2\text{NH}_3$
7	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{K}_{0.12}/\text{Rb}_{0.88}([18]\text{Krone-6})]\text{K}_{0.15}\text{Rb}_{1.85}$ $[\text{NHC}^{Dipp}\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)]_2 \cdot 13.6\text{NH}_3$
8	$[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}/\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{1.03}\text{Rb}_{2.97}$ $[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{Au}(\eta^1\text{-Ge}_9)] \cdot 23\text{NH}_3$
9	$[\text{K}_{1.12}/\text{Rb}_{0.88}([18]\text{Krone-6})][\text{Pt}(\text{CO})_3] \cdot 10\text{NH}_3$
10	$[\text{K}_{0.78}/\text{Rb}_{0.22}([18]\text{Krone-6})][\text{PtCO}(\text{PPh}_3)_2] \cdot 4\text{NH}_3$
11	$[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]\text{K}[\text{Pt}_3(\mu^2\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3] \cdot 3\text{NH}_3$
12	$[\text{K}_{0.9}/\text{Rb}_{0.1}([2.2.2]\text{-crypt})][\text{Mes}_2\text{Cu}]$
13	$[(\text{NHC}^{tBu})_2\text{Au}]\text{Cl} \cdot 7\text{NH}_3$
14(1), 14(2) und 14(3)	$[(\text{NHC}^{tBu}\text{Au})_6\text{Au}]\text{Cl}$, $(\text{NHC}^{tBu}\text{Au})_6$ und Au_6
15	$\text{Me}_4\text{NO}_2 \cdot 3\text{NH}_3$

Abbildungsverzeichnis

1.1	Clustertypen Gruppe 14	4
1.2	NHCs	5
1.3	Elementarzelle von NaTl	6
2.1	Schematische Darstellung der verwendeten Vakuum- und Schutzgasanlage. . .	9
2.2	Schematische Darstellung der erweiterten Schutzgasanlage zur Kondensation von Ammoniak.	11
2.3	Schematische Darstellung der verwendeten Tantschweißanlage.	13
3.1	Schematische Darstellung der zur Isolation luftempfindlicher Kristalle verwendeten Apparatur.	15
3.2	schematische Darstellung der verwendeten NMR-Röhrchen	18
4.1	Pulverdiffraktogramm der Phase $K_6Rb_6Si_{17}$	27
4.2	Pulverdiffraktogramm der Phase $K_2Cs_2Si_4$	28
4.3	Pulverdiffraktogramm der Phase $Rb_2Cs_2Si_4$	29
4.4	Pulverdiffraktogramm der Phase $K_6Rb_6Ge_{17}$	30
4.5	Pulverdiffraktogramm der Phase Rb_4Sn_4	31
4.6	Pulverdiffraktogramm der Phase Cs_4Sn_4	32
4.7	Pulverdiffraktogramm der Phase Rb_4Pb_4	33
5.1	NMR-Spektrum von $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ in C_6D_6	37
6.1	Geometrien der Nonatetreid-Käfige	43
6.2	Asymmetrische Einheit von 1	49
6.3	Anion in 1	50
6.4	Elementarzelle von 1	50
6.5	Asymmetrische Einheit von 2	52
6.6	Anion in 2	53
6.7	Elementarzelle von 2	54
6.8	Asymmetrische Einheit von 3	57
6.9	Anion der Komponente 1 in 3	58
6.10	Fehlordnung der Käfige in 3	59

6.11	Anion der Komponente 2 in 3	60
6.12	Anion in 3 , aufgebaut aus Komponente 1 und 2	61
6.13	Elementarzelle von 3	62
6.14	Asymmetrische Einheit von 4	64
6.15	Nominelle Einheit von 4(1)	65
6.16	Elementarzelle von 4(1)	65
6.17	Nominelle Einheit von 4(2)	66
6.18	Anion in 4(2)	67
6.19	Elementarzelle von 4(2)	68
6.20	Elementarzelle von 4(2)	69
6.21	Nominelle Einheit von 5	71
6.22	Elementarzelle von 5	72
7.1	Aufbau ausgewählter funktionalisierter Tetrelide	76
7.2	Zentrale Einheit von 6	81
7.3	Käfige in 6	82
7.4	Struktureller Aufbau in 6	83
7.5	Elementarzelle in 6	84
7.6	$2\text{D-}^{29}\text{Si-}^1\text{H-NMR}$ von 6	85
7.7	$^1\text{H-NMR}$ von 6	86
7.8	Rechnungen zur Protonierung von 6	87
7.9	Zentrale Einheit in 7	89
7.10	Käfige in 7	90
7.11	Elementarzelle von 7	91
7.12	Nominelle Einheit in 8	93
7.13	Anionische Einheit in 8	94
7.14	Käfig in 8 mit Fehlordnung	94
7.15	Kationische Umgebung des Anions in 8	95
7.16	Elementarzelle von 8	96
8.1	Asymmetrische Einheit in 9	100
8.2	Anionische Einheit in 9	102
8.3	Elementarzelle von 9	102
8.4	ELF von 9	103
8.5	HOMO und LUMO von 9	104
8.6	Asymmetrische Einheit in 10	106
8.7	Anionische Einheit in 10	107
8.8	Elementarzelle von 10	107
8.9	Asymmetrische Einheit in 11	109

8.10	Dimer in 11	110
8.11	Elementarzelle von 11	111
8.12	Anionische Einheit in 12	113
8.13	Elementarzelle von 12	114
8.14	Asymmetrische Einheit von 13	116
8.15	Kation in 13	117
8.16	Elementarzelle von 13	117
8.17	^1H -NMR von 13	120
8.18	Spezies im ^1H -NMR von 13	120
8.19	Entstehungsmechanismus für $(\text{NHC}^{t\text{Bu}}\text{Au})_3\text{NHCl}$	121
8.20	Asymmetrische Einheit von 14	123
8.21	Goldcluster in 14	124
8.22	Verbindung 14(1)	125
8.23	Elementarzelle von 14(1) entlang c	126
8.24	Elementarzelle von 14(1) entlang b	126
8.25	Elementarzelle von NaTl	132
8.26	Elementarzelle von CsTl	133
9.1	Pulverdiffraktogramm von NaTl	136
9.2	Pulverdiffraktogramm von NaTl	137
9.3	Festkörper-NMR von NaTl	138
9.4	Bandstrukturen von NaTl	140
9.5	DSC-Messung von NaTl	141
9.6	REM-Aufnahme von NaTl	142
10.1	Pulverdiffraktogramm von RbTl	144
10.2	Pulverdiffraktogramm von RbTl	145
10.3	Elementarzellen von Zelle 1 und Zelle 2	154
11.1	Darstellung der Auswaschanlage	157
12.1	Ramanspektrum des dargestellten Me_4NO_2	159
12.2	Nominelle Einheit von 15	161
12.3	Elementarzelle von 15	162

Tabellenverzeichnis

3.1	Gerätedaten der verwendeten Diffraktometer	16
5.1	Kristallographische Daten zu $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	35
5.2	Kristallographische Daten zu HAuCl_4	36
6.1	Übersicht über die Nonagermanid Di-, Oligo- und Polymere	46
6.2	Kristallographische Daten zu 1	48
6.3	Besetzungsfaktoren der Alkalimetalle von 1	49
6.4	Kristallographische Daten zu 2	51
6.5	Vergleich der Zellparameter von 2 und <i>Belin</i>	55
6.6	Wade-Mingos-Berechnungen für 2 und <i>Belin</i>	55
6.7	Kristallographische Daten zu 3	56
6.8	Kristallographische Daten zu 4	63
6.9	Kristallographische Daten zu 5	70
6.10	Winkel in 5	71
7.1	Übersicht über Gold-funktionalisierte Gruppe 14 <i>Zintl</i> -Ionen	77
7.2	Kristallographische Daten zu 6	80
7.3	Kristallographische Daten zu 7	88
7.4	Kristallographische Daten zu 8	92
7.5	Bestzungsfaktoren der Alkalimetallpositionen von 8	95
8.1	Kristallographische Daten zu 9	99
8.2	Kristallographische Daten zu 10	105
8.3	Kristallographische Daten zu 11	108
8.4	Anwendung der Wade-Mingos-Regeln auf 11	110
8.5	Kristallographische Daten zu 12	112
8.6	Kristallographische Daten zu 13	115
8.7	Kristallographische Daten von 14	122
10.1	Reflexwerte von RbTl , CsTl und $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$	144

12.1 Kristallographische Daten von 15	160
---	-----

Schemataverzeichnis

4.1	Temperaturprofil 1	25
4.2	Temperaturprofil 2	25
4.3	Temperaturprofil 3	25
6.1	Gleichgewicht der Nonatetreloid Cluster in Lösung	44
6.2	Hydrogenierungsgleichgewicht der Nonatetreloide in Lösung	45
9.1	Temperaturprofil NaTl	135
10.1	Temperaturprofil RbTl	143

Anhang

Siehe beiliegende CD.