

## Synthese und Struktur des metallierten Zintl-Ions $[Ge_9(\mu_{10}-Ge)Ni(PPh_3)]^{2-}$

Donna R. Gardner, James C. Fettinger und Bryan W. Eichhorn\*

Seit der Entdeckung<sup>[1, 2]</sup> der Zintl-Ionen mit Metallen der Gruppe 14 wurden nur wenige Übergangsmetallderivate dieser ungewöhnlichen Cluster gefunden<sup>[3–6]</sup>. Die einzigen strukturchemisch charakterisierten Cluster dieses Typs, die Ionen  $[closo-E_9Cr(CO)_3]^{4-}$ <sup>[7, 8]</sup> ( $E = Sn, Pb$ ) und  $[Sn_6\{Cr(CO)_5\}_6]^{2-}$ <sup>[9]</sup>, wurden auf zwei sehr unterschiedlichen Wegen hergestellt. Teixidor et al. charakterisierten zwei  $PtE_9$ -Spezies ( $E = Sn, Pb$ ) spektroskopisch<sup>[10]</sup>, über deren Strukturen ist allerdings wenig bekannt. Zwar wurden mehrere nackte Germanid-Ionen ( $Ge_n^-$  mit  $n = 2, 3$  und  $4$  sowie  $Ge_{10}^{2-}$ )<sup>[11–14]</sup> strukturchemisch charakterisiert, doch Übergangsmetallkomplexe mit Germanid-Zintl-Ionen wurden bislang nicht beschrieben. Wir stellen hier die Synthese und die Charakterisierung von  $[K([2.2.2]Cryptand)]_2[Ge_9(\mu_{10}-Ge)Ni(PPh_3)] \cdot en$  vor ( $[2.2.2]Cryptand$ <sup>[17]</sup>,  $en = Ethylenediamin$ ), des ersten metallierten Germanid-Ions und das erst zweite Beispiel für einen Cluster des seltenen *nido*-10-(iv+iv)-Strukturtyps<sup>[15]</sup>.

Die Reaktion von  $[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]$ ,  $K_4Ge_9$ <sup>[16]</sup> und  $[2.2.2]Cryptand$ <sup>[17]</sup> in Ethylenediamin liefert das  $[K([2.2.2]Cryptand)]^+$ -Salz von  $[Ge_9(\mu_{10}-Ge)Ni(PPh_3)]^{2-}$  **1** in geringer Ausbeute. Die Verbindung  $[K([2.2.2]Cryptand)]_2(1) \cdot en$  zerstetzt sich an Luft und Feuchtigkeit. Die dunkelbraunen Kristalle wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (EDRS), Mikroanalyse und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[18, 19]</sup> bestätigt das Vorliegen von zwei  $[K([2.2.2]Cryptand)]^+$ -Ionen, einem en-Lösungsmittelmolekül und dem Anion **1**. Dieses weist keine kristallographische Symmetrie auf und besteht aus neun Oberflächen-Germaniumatomen, einem interstitiellen Germaniumatom  $Ge(i)$  und einem  $[Ni(PPh_3)]$ -Fragment, das in das Anionengerüst eingebaut ist (Abb. 1). Beide  $[K([2.2.2]Cryptand)]^+$ -Ionen liegen weit genug vom Anion entfernt und stören die Kristallstrukturanalyse nicht. Das en-Molekül ist infolge lokaler Unordnung nicht vollständig analysiert. Für die beiden durchgeföhrten, unabhängigen Kristallstrukturuntersuchungen wurden auf unterschiedlichen Synthesewegen erhaltene Kristalle verwendet. Beide Studien lieferten im Rahmen der experimentellen Genauigkeit die gleichen Ergebnisse.

Die Längen der Bindungen zwischen den Oberflächen-Germaniumatomen liegen im Bereich von  $2.595(4)$  bis  $3.291(4)$  Å und sind den Ge-Ge-Abständen in anderen Polygermanidclustern ähnlich (z. B.  $[K([2.2.2]Cryptand)]_3[PPh_3Ge_6]$ :  $2.53$ – $3.27$  Å<sup>[11–14]</sup>). Die Abstände zwischen dem Ni-Atom und seinen nächsten Oberflächen-Germaniumatom-Nachbarn liegen mit Ausnahme des Abstands zwischen  $Ni(1)$  und  $Ge(2)$  ( $3.307(3)$  Å) zwischen  $2.364(3)$  und  $2.381(3)$  Å. Sieht man von dem größeren Abstand ab, ähneln die Ni-Ge-Bindungslängen anderen bekannten Ni-Ge-Abständen (z. B.  $2.36$  Å (Mittelwert) in  $Ni_9(\mu_4-GeEt)_6(CO)_8$ )<sup>[20–25]</sup>. Die Abstände zwischen den Oberflächen-Germaniumatomen und dem interstitiellen Germaniumatom liegen im Bereich von  $2.355(3)$  bis  $2.446(3)$  Å (Mittelwert:  $2.40$  Å) und sind etwas kürzer als in metallischem Germanium ( $2.44$  Å)<sup>[26]</sup>. Der Ni-Ge( $i$ )-Abstand in **1** ist mit

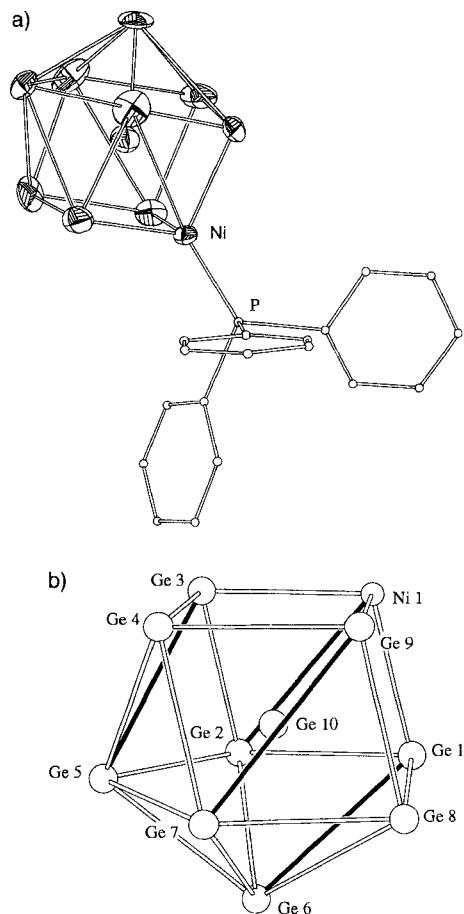
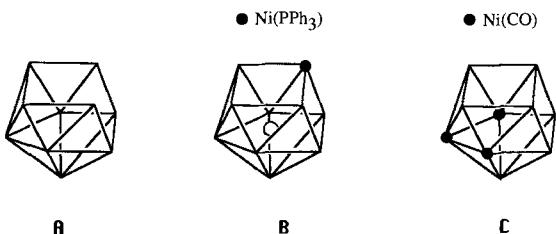


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung von  $[Ge_9(\mu_{10}-Ge)Ni(PPh_3)]^{2-}$  **1** (die thermischen Ellipsoide sind für die 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet). b) Kugel-Stab-Abbildung der Struktur des  $Ge_{10}Ni$ -Clusters in **1**; die dunkleren Bindungen stellen lange Intracuster-Abstände dar. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $Ge(1)-Ge(10) 2.349(3)$ ,  $Ge(2)-Ge(10) 2.426(3)$ ,  $Ge(3)-Ge(10) 2.366(3)$ ,  $Ge(4)-Ge(10) 2.424(3)$ ,  $Ge(5)-Ge(10) 2.442(3)$ ,  $Ge(6)-Ge(10) 2.446(3)$ ,  $Ge(7)-Ge(10) 2.421(3)$ ,  $Ge(8)-Ge(10) 2.422(3)$ ,  $Ge(9)-Ge(10) 2.335(3)$ ,  $Ni(1)-Ge(10) 2.361(3)$ ,  $Ge(1)-Ni(1) 2.381(3)$ ,  $Ge(2)-Ni(1) 3.307(3)$ ,  $Ge(3)-Ni(1) 2.370(3)$ ,  $Ge(4)-Ni(1) 3.581(4)$ ,  $Ge(8)-Ni(1) 3.601(4)$ ,  $Ge(9)-Ni(1) 2.364(3)$ ,  $Ge_{\text{Oberfläche}}-Ge_{\text{Oberfläche}}$  2.74 (Mittelwert, einbezogen sind hier die längeren Abstände  $Ge(1)-Ge(6) 3.013(4)$ ,  $Ge(3)-Ge(5) 3.005(3)$  und  $Ge(7)-Ge(9) 3.291(4)$ ),  $Ge(1)-Ge(3) 3.708(3)$ ,  $Ge(1)-Ge(9) 3.443(3)$ ,  $Ge(2)-Ge(8) 4.240(4)$ ,  $Ge(3)-Ge(9) 3.454(3)$ ,  $Ge(4)-Ge(8) 4.096(4)$ ,  $Ge(3)-Ge(4)-Ge(9) 82.68(10)$ ,  $Ge(3)-Ni(1)-Ge(9) 93.72(12)$ ,  $Ge(4)-Ge(3)-Ni(1) 92.22(12)$ ,  $Ge(4)-Ge(9)-Ni(1) 91.38(11)$ ,  $Ni(1)-Ge(9)-Ge(8) 92.21(12)$ ,  $Ni(1)-Ge(1)-Ge(8) 92.40(12)$ ,  $Ge(9)-Ni(1)-Ge(1) 93.04(12)$ ,  $Ge(9)-Ge(8)-Ge(1) 82.33(10)$ .

$2.361$  Å deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände in den interstitiellen Ge-Clustern  $[Ni_{12}Ge(CO)_{22}]^{2-}$  (Mittelwerte:  $2.49$  und  $2.69$  Å) und  $[Ni_{10}Ge(CO)_{20}]^{2-}$  (Mittelwert:  $2.47$  Å)<sup>[27]</sup>. Der im Vergleich zu den Carbonylclustern kürzere Abstand in **1** ist in Einklang mit der geringeren Käfiggröße von **1**. Der Ni-P-Abstand ist mit  $2.121(6)$  Å etwas kürzer als die Ni-P-Abstände in den meisten anderen Triphenylphosphan-Nickel(0)-Komplexen ( $2.15$ – $2.28$  Å)<sup>[28–30]</sup>.

Zählt man das interstitielle Ge Atom als Vier-Elektronen-Donor, hat das Anion 24 Gerüstelektronen, was gemäß der Wade-Regeln mit einem *nido*-Cluster vereinbar ist<sup>[31]</sup>. Im Unterschied zum typischen *nido*-10-(vi)-Cluster (z. B.  $B_{10}H_{14}$ ,  $C_4B_6H_{10}$ )<sup>[32]</sup>, der einen offenen sechsgliedrigen Ring aufweist (**A**), hat das Anion **1** zwei viergliedrige Ringe mit einer gemeinsamen Bindung zwischen  $Ni(1)$  und  $Ge(9)$  (**B**; Abb. 1 b). Dieser Strukturtyp wurde bereits beim Zintl-Ion-Derivat  $[Sb_7Ni_3(CO)_3]^3-$ <sup>[33]</sup> beschrieben (**C**) und als lokales Minimum für Geometrien von Carboranclustern erhalten<sup>[34]</sup>.

\* Prof. B. W. Eichhorn, D. R. Gardner, Dr. J. C. Fettinger  
Department of Chemistry, University of Maryland  
College Park, MD 20742 (USA)  
Telefax: Int. + 301/314-9121  
E-mail: b\_eichhorn@umail.umd.edu



Der Cluster ist gegenüber der idealen *nido*-10-(iv+iv)-Geometrie deutlich verzerrt: Die [Ni(PPh<sub>3</sub>)]-Ecke des Clusters ist in Richtung auf das interstitielle Ge-Atom verschoben, die Ge(3)-Ge(5)-, Ni(1)-Ge(2)-, Ge(9)-Ge(7)- und Ge(1)-Ge(6)-Kanten sind verlängert. Hauptgrund für die Verzerrung ist vermutlich der Unterschied zwischen den Ge-Ge-Bindungslängen einerseits (Mittelwert: 2.74 Å) und den Ge-Ni-Abständen andererseits (Mittelwert: 2.37 Å) zu sein. Durch Verlängern der Abstände zu den fünf koordinierten Ge-Atomen (siehe Abb. 1 b) wird dieser Unterschied unter Optimierung der Ge-Ni-Wechselwirkungen verringert.

In den beiden bekannten *nido*-10-(iv+iv)-Strukturtypen besetzt das [Ni(L)]-Fragment (L = CO, PPh<sub>3</sub>) eine Ecke des Käfigs, allerdings in unterschiedlichen Positionen: Im [Sb<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-Ion<sup>[33]</sup> (siehe C) besetzen die drei [Ni(CO)]-Fragmente äquatoriale Positionen des waagerechten Pentagons, wohingegen im Germaniumkomplex sich das [Ni(PPh<sub>3</sub>)]-Fragment auf der Ecke einer der offenen quadratischen Flächen befindet. Weitere Untersuchungen könnten zur Entdeckung neuartiger Clusterstrukturtypen führen, die möglicherweise nur aus nackten Anionen schwererer Hauptgruppenelemente zugänglich sind.

Die Dynamik der Reaktionslösungen, die Polygermanid-Ionen enthalten, ist verständlicherweise sehr kompliziert. So wurde das Ge<sub>10</sub><sup>2-</sup>-Ion aus Ethylenediaminlösungen von KGe<sub>1.8</sub> und [2.2.2]Cryptand mit [Ni<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] isoliert<sup>[1,3]</sup>.

### Experimentelles

K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> wurde durch Schmelzen der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis in einer zugeschmolzenen, evakuierten SiO<sub>2</sub>-Ampulle hergestellt. Ethylenediamin wurde über CaH<sub>2</sub> getrocknet und dann über K<sub>2</sub>Sn<sub>9</sub> destilliert. Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt.

54 mg (0.07 mmol) K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub><sup>[16]</sup>, 100 mg (0.27 mmol) [2.2.2]Cryptand und 84 mg (0.14 mmol) [Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[1]</sup> wurden in einem wasserfreien Reaktionsgefäß in 6 mL Ethylenediamin gelöst. Die rotbraune Mischung wurde erwärmt (35 °C < T < 45 °C), 15 min gerührt und filtriert; nach 15 d wurden gut ausgegebildete braune Kristalle von [K([2.2.2]Cryptand)<sub>2</sub>]<sup>1-</sup> isoliert (22 mg); die Ausbeute konnte allerdings wegen nichtreproduzierbarer Ergebnisse bei der Mikroanalyse nicht bestimmt werden; wiederholte Mikroanalysen ergaben, vermutlich infolge von Verunreinigungen durch elementares Germanium, nichtreproduzierbare und damit nicht zufriedenstellende Ergebnisse). Der Anteil an Ni liegt im Bereich von 0.95 bis 4.45%, der erwartete Wert beträgt 3.03%). Durch EDRS wurde das Vorliegen von K, P, Ge und Ni nachgewiesen. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum einer [D<sub>2</sub>]DMF-Lösung bei Raumtemperatur zeigt nur die Signale für freies Triphenylphosphoran.

Eingegangen am 10. Juni 1996 [Z 9212]

### Stichworte:

Germaniumverbindungen · Zintl-Verbindungen

- [1] A. Joannis, *Comp. Rend.* **1891**, *113*, 795.
- [2] A. Joannis, *Comp. Rend.* **1892**, *114*, 585.
- [3] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33.
- [4] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.
- [5] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor, P. Pykkö, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1535.
- [6] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrolbilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5798.
- [7] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8704.

- [8] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937.
- [9] B. Schiemenz, G. Hutter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 297.
- [10] F. Teixidor, M. L. Leutkens, Jr., R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 149.
- [11] V. Angilella, C. Belin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 203.
- [12] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7163.
- [13] C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 931.
- [14] T. J. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380.
- [15] R. E. Williams in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, S. 11.
- [16] Die Zusammensetzung der K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub>-Schmelze ist formal.
- [17] [2.2.2]Cryptand = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [18] Kristalldaten: triklin, Raumgruppe *P*<sub>1</sub> (Nr. 2), *a* = 12.863(2), *b* = 13.036(2), *c* = 23.559(3) Å,  $\alpha$  = 96.439(12),  $\beta$  = 104.775(13),  $\gamma$  = 96.95(2)°,  $V$  = 3749.4(9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.717 g cm<sup>-3</sup>; Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å);  $\mu(\text{Mo-K})$  = 4.379 mm<sup>-1</sup>; *T* = 153 K; Kristallabmessungen 0.425 × 0.25 × 0.175 mm. Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gesammelt,  $\omega$ -2θ-Scans (2.4° <  $\theta$  < 21.0°). 8494 Reflexe, davon 8042 unabhängig und 6192 mit  $F_{\text{o}} > 4\sigma(F_{\text{o}})$  beobachtet. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisations-Faktoren korrigiert (XCAD4) [19]; semi-empirische Absorptionskorrektur (psi-Scans); max./min. Transmission 0.9083/0.2824. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (XS). Um die beiden [K([2.2.2]Cryptand)]<sup>+</sup>-Ionen zu verseinern, wurden Beschränkungen eingefügt (SAME und DELU). Die Struktur wurde mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen | $F^2$ | verfeinert,  $R$  = 0.1053,  $R_w$  =  $\{\sum[w(F_{\text{o}}^2 - F_{\text{c}}^2)^2]/\sum[w(F_{\text{o}}^2)^2]\}^{0.5}$  = 0.2369 (Gewichtseinheiten) (6192 Daten) für 743 Parameter und 336 Beschränkungen. Extremwerte in der Differenzkarte 1.656 und -1.394 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405587 angefordert werden.
- [19] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [20] J. P. Zebrowski, R. K. Hayashi, A. Bjarnason, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3121.
- [21] M. Grenz, E. Hahn, W.-W. duMont, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 61.
- [22] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485.
- [23] H. Pohlmann, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1427.
- [24] P. Gusbeth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1746.
- [25] L. V. Pankratov, V. I. Nevodchikov, L. N. Zakharov, M. N. Bochkarev, I. V. Zdanovich, V. N. Latyeva, A. N. Lineva, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, *J. Organometal. Chem.* **1992**, *429*, 13.
- [26] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Nr. 45, Ergänzungsband, VCH, Weinheim, **1958**, S. 15.
- [27] A. Ceriotti, F. Demartin, B. T. Heaton, P. Ingallina, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, N. Masciochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 789.
- [28] D. C. Moody, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 223.
- [29] C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 455.
- [30] P.-T. Cheng, C. D. Cook, C. H. Koo, S. C. Nyburg, M. T. Shiomi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 1904.
- [31] K. J. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [32] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 198–209.
- [33] S. Charles, B. W. Eichhorn, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5837.
- [34] S. Lee, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3063.