

Ligandenstabilisierte Ge-Cluster

[Ge₉{Si(SiMe₃)₃}]⁻: ein löslicher polyedrischer Ge₉-Cluster, stabilisiert durch nur drei Silylliganden**

Andreas Schnepf*

Neunatomige Clusterverbindungen des Germaniums sind in Form von Zintl-Anionen seit langem bekannt.^[1] Sie können unter Verwendung von Ethylendiamin aus den entsprechenden Zintl-Phasen (z.B. K₄Ge₉) hergestellt und anschließend z.B. mit [2.2.2]Cryptand als isolierte Einheiten kristallisiert werden.^[2] Strukturell lassen sich die Ge₉-Zintl-Anionen als verzerrte einfach überdachte Antiprismen oder als verzerrte dreifach überdachte trigonale Prismen beschreiben.^[3] Hier stellen wir die erste Synthese einer ligandenstabilisierten Ge₉-Clusterverbindung vor, die ausgehend von metastabilem Ge^I-Bromid zugänglich ist.

Durch Umsetzung von gelöstem Ge^I-Bromid, das mit einer Cokondensationstechnik hergestellt wird,^[4] mit Li{Si(SiMe₃)₃} bei -78°C und langsames Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird eine dunkelrote Reaktionslösung erhalten. Nach Aufarbeitung lassen sich orangefarbene Kristalle isolieren, die Ge-Clusteranionen ([Ge₉{Si(SiMe₃)₃}]⁻, **1**) enthalten. Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei **1** um einen Ge₉-Cluster handelt, bei dem drei der neun Germaniumatome an jeweils einen Liganden gebunden sind (Abbildung 1 a). Die Kristallstruktur enthält jeweils ein Li(thf)₄⁺-Kation pro Cluster, sodass dem Cluster eine negative Ladung von -1 zugeordnet werden kann.

Strukturell lässt sich **1** als dreifach überdachtes trigonales Prisma beschreiben, wobei der Grundkörper des trigonalen Prismas ein *a:h*-Verhältnis von 1:1.27 aufweist. In den Ge₃-Dreiringen aus nackten Ge-Atomen betragen die Ge-Ge-Abstände 267 pm, während der Ge-Ge-Abstand zwischen den nackten und den ligandengebundenen Ge-Atomen 253 pm beträgt, d.h., die Ge-Atome mit der höheren Koordinationszahl bilden kürzere Ge-Ge-Bindungen. Darin unterscheidet sich dieser Cluster von den Zintl-Anionen, bei denen die Ge-Atome mit der höheren Koordinationszahl die längeren Ge-Ge-Bindungen bilden.^[3] Dieser topologische Unterschied zeigt, dass durch die Bildung einer Zweielektronen-Zweizentren(2e2c)-Bindung zu einem Liganden^[5] auch die Bindungssituation innerhalb des Clusters verändert wird, wodurch es zu einer Verkürzung der Ge-Ge-Bindung

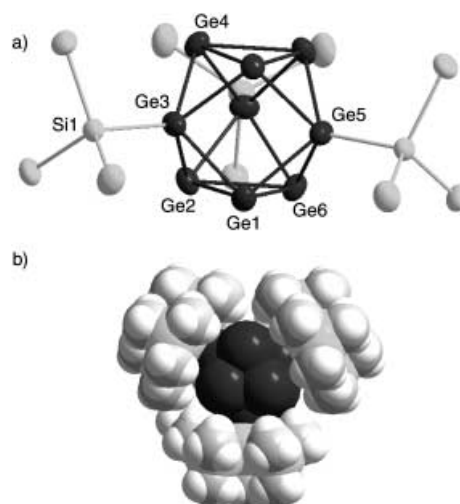


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von [Ge₉{Si(SiMe₃)₃}]⁻ (**1**); die Me-Gruppen wurden der Übersicht halber weggelassen (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). b) Kalottenmodell von **1** (Blick entlang der dreizähligen Achse); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ge1-Ge2 268.12(10), Ge2-Ge6 265.44(12), Ge2-Ge3 252.58(9), Ge1-Ge3 252.51(8), Ge3-Ge4 252.70(8), Ge2-Ge4 344.3(1), Ge3-Ge5 364.6(1), Ge3-Si1 236.95(14); Ge2-Ge3-Ge4 85.94(4), Ge2-Ge1-Ge6 59.34(3), Ge1-Ge3-Ge2 64.10(3), Ge3-Ge1-Ge5 92.34(4).

zwischen den nackten und den ligandengebundenen Ge-Atomen kommt. Auch ein Vergleich von **1** mit den EPh₂-funktionalisierten Ge₉-Clustern [Ge₉(EPh₂)₂]²⁻ (E = Bi, Sb),^[6] bei denen Sevov und Ugrinov keine signifikante Änderung des Ge₉-Clustergerüsts beobachteten, verdeutlicht die besondere Rolle der Liganden in **1**.

Auch hinsichtlich der elektronischen Struktur unterscheidet sich **1** von den Zintl-Anionen, die sich in der Regel durch die Wade-Regeln^[7] beschreiben lassen, wobei jedem Ge-Atom ein freies Elektronenpaar zugerechnet wird.^[3] Somit erhält man z.B. für das Ge₉⁴⁻-Anion 22 Gerüstelektronen (2*n*+4), was der Elektronenzahl eines *nido*-Clusters entspricht, der in Form eines einfach überdachten quadratischen Antiprismas auch gefunden wird.^[8] Auch dem Cluster **1** können 22 Gerüstelektronen zugeordnet werden, wenn man davon ausgeht, dass die ligandengebundenen Ge-Atome drei Elektronen für den Clusterkern zur Verfügung stellen. Man könnte somit ebenfalls die Struktur eines einfach überdachten quadratischen Antiprismas erwarten. Diese Struktur scheint jedoch im Falle von **1** energetisch ungünstig zu sein, denn es wird stattdessen die Struktur eines dreifach überdachten trigonalen Prismas bevorzugt.

Um die elektronische Situation innerhalb des Clusters näher zu untersuchen, haben wir DFT-Rechnungen^[9] an der Modellverbindung [Ge₉H₃]⁻ (**1'**) ausgeführt, wobei in erster Näherung die gleichen Ge-Ge-Abstände berechnet wurden, wie sie auch in **1** experimentell beobachtet werden (Ge-Ge 274, Ge-GeH 257 pm). Eine Analyse der Energieabfolge der einzelnen Molekülorbitale zeigt hierbei einen signifikanten Sprung von 2.2 eV in den Orbitalenergien zwischen dem HOMO-10 und dem HOMO-11, was als Indiz für die Richtigkeit der oben erwähnten Zahl von 22 Gerüstelektronen gewertet werden kann. Ansonsten variieren die Energie-

[*] Dr. A. Schnepf
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: schnepf@ioc2.uni-karlsruhe.de

[**] Der DFG wird für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit innerhalb des Schwerpunktprogramms „Halbleiter- und Metallcluster als Bausteine für organisierte Strukturen“ gedankt. Weiterer Dank gilt K. Weiss für die Aufnahme des Massenspektrums und Prof. H. Schnöckel für hilfreiche Diskussionen.

differenzen zwischen den einzelnen hoch liegenden Molekülorbitalen zwischen 0.2 und 1.1 eV. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnung, dass die Bindungselektronen im Clusterkern in **1'** ähnlich wie bei den Zintl-Anionen stark delokalisiert sind.^[10]

Der Cluster **1** ist somit nach $[\text{Ge}_8\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]^{[11]}$ das zweite Beispiel eines ligandenstabilisierten Ge-Clusters mit nackten Ge-Atomen, in dem eine Delokalisierung der Bindungselektronen auftritt. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Einführung von nackten Ge-Atomen in einen ligandenstabilisierten Ge-Cluster zu einer Delokalisierung der Bindungselektronen im Clusterkern führt.

Neben diesen strukturellen und elektronischen Unterschieden von **1** zu den bisher bekannten Ge_9 -Clustern ist die Löslichkeit von **1** bemerkenswert. So lässt sich **1** in THF oder Toluol, dem eine Spur THF beigegeben wurde, lösen und erfüllt damit eine wichtige Voraussetzung für Folgereaktionen. Ein möglicher Angriffspunkt sind hierbei die nackten Ge-Atome, die, wie in Abbildung 1b zu erkennen ist, nur unvollständig durch die Liganden abgeschirmt werden.^[12] Ein weiterer interessanter Aspekt des hier vorgestellten $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ -Clusters ist die Tatsache, dass er über die ESI-Methode^[13] unzersetzt in die Gasphase überführt werden kann,^[14] sodass mit **1** Gasphasenreaktionen möglich sind.

Experimentelles

Flüssiges Germanium wird mit HBr bei 1550°C umgesetzt, und die dabei entstehenden gasförmigen Teilchen werden anschließend mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/ NnPr_3 (5:1) bei -196°C kondensiert. Das Kokondensat (20 mmol GeBr) wird anschließend auf -78°C erwärmt, wobei eine Emulsion aus einem dunkelroten Öl in einer blassgelben Lösung erhalten wird. Die Emulsion wird bei -78°C mit in Toluol gelöstem $\text{Li}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\cdot 3\text{THF}$ (11.79 g, 25 mmol) umgesetzt, wodurch nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur eine dunkelrote Reaktionslösung erhalten wird. Nach Abtrennen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein dunkelrotes Öl zurück. Extraktion mit Pentan ergibt einen dunkelroten Pentanextrakt, aus dem beim Einengen orangefarbene Kristalle kristallisieren. Nach Umkristallisieren aus THF erhält man orangefarbene Kristalle von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]\text{Li}(\text{thf})_4\cdot 3\text{THF}$ (400 mg, 0.2 mmol).

¹H-NMR (250 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 0.241$ (s, SiMe_3), 1.720 (br.s, CH_2), 3.581 ppm (br.s, CH_2); ¹³C-NMR (63 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 3.09$ ppm (CH_3); ²⁹Si{¹H}-NMR (50 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -9.82$ (SiMe_3), -108.19 ppm (Si). IR(KBr): $\tilde{\nu} = 2952, 2890, 1259, 1242, 1093, 1041, 835, 687, 623\text{ cm}^{-1}$. Kristallstrukturdaten von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]\text{Li}(\text{thf})_4\cdot 3\text{THF}$: $M_r = 1907.98\text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.5 \times 0.4 \times 0.2\text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/m$, $a = 13.536(3)$, $b = 22.872(5)$, $c = 16.156(3)\text{ Å}$, $\beta = 109.76(3)^\circ$, $V = 4707(1)\text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.346\text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 3.020\text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 46.44^\circ$, 24320 gemessene Reflexe, 6881 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0644$), Absorptionskorrektur numerisch (min/max-Transmission 0.1893/0.4898), $R_1 = 0.0375$, $wR_2 = 0.0877$. Stoe-IPDS-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073\text{ Å}$, 200 K). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxl (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). CCDC-198411 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12

Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 2. Dezember 2002 [Z50683]

Stichwörter: Clusterverbindungen · Germanium · Quantenchemische Rechnungen · Silicium

- [1] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, L. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3404.
- [2] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6267; J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 671.
- [3] J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, 87, 157.
- [4] A. Schnepf, R. Köppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2914.
- [5] Der Ge-Si-Abstand (236.5 pm) ähnelt dem in $[\text{Ge}_4(\text{SiR}_3)_4]$ (238 pm): N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1333.
- [6] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2442.
- [7] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [8] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7163; V. Queneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1754.
- [9] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mithilfe der RI-DFT-Version des Programmpakets Turbomole unter Verwendung des Becke-Perdew-86-Funktionalis ausgeführt. Die Basisätze waren von SVP-Qualität. Die elektronische Struktur wurde mithilfe der auf Besetzungszahlen beruhenden Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse analysiert. Turbomole: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; BP-86-Funktional: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; RI-DFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283; SVP: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571; Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse: E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3320; K. R. Roby, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 81; R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, 42, 33; C. Erhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, 68, 231.
- [10] Gemäß einer Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse^[9] liegen sowohl Dreizentren- als auch Vierzentrenbindungsanteile vor: Zum Beispiel beträgt die Dreizentren-SEN (SEN = shared electron number) zwischen den drei nackten Ge-Atomen 0.319. Auch die unterschiedlichen Ge-Ge-Bindungslängen in **1** spiegeln sich in den Zweizentren-SENs wider: So beträgt die SEN zwischen zwei nackten Ge-Atomen 0.89, wohingegen die SEN zwischen einem nackten und einem ligandengebundenen Ge-Atom 1.01 beträgt.
- [11] A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 911.
- [12] Hier ist somit eine Möglichkeit zur Verknüpfung der einzelnen Ge_9 -Einheiten gegeben, ein Thema, zu dem in jüngster Zeit interessante Ergebnisse erhalten wurden: T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4161.
- [13] D. A. Laude, E. Stevenson, J. M. Robinson in *Electrospray Ionization Mass Spectrometry* (Hrsg.: R. B. Cole), Wiley, New York, **1997**, S. 291.
- [14] In ersten Experimenten an einem FT-Massenspektrometer der Fa. Ionspec konnte der Molpeak von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ mit der erwarteten Isotopenaufspaltung beobachtet werden.