

Neuartige Verbindungen der Elemente der 14. Gruppe: ligandenstabilisierte Cluster mit „nackten“ Atomen

Andreas Schnepf*

Stichwörter:

Clusterverbindungen · Elemente der Gruppe 14 · Germanium · Nanostrukturen · Zinn

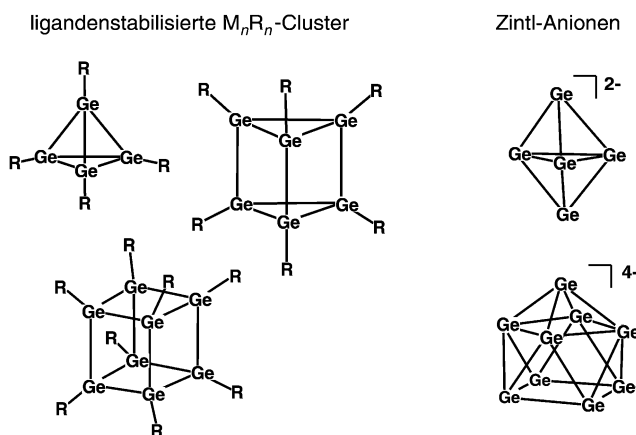
Molekulare Clusterverbindungen der schwereren Elemente der 14. Gruppe (Si–Pb) sind schon seit längerem bekannt. Sie lassen sich grob in zwei große Gruppen unterteilen (Schema 1): die Zintl-Anionen, wie $[M_5]^{2-}$ oder $[M_9]^{n-}$ ($M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$, $n = 2-4$),^[1] und die ligandenstabilisierten Clusterverbindungen der allgemeinen Formel $[M_nR_n]$ ($M = \text{Ge, Si}$, $n = 4, 6, 8$; $M = \text{Sn}$, $n = 6, 8, 10$),^[2] die ausschließlich ligandentragende Metallatome enthalten. Einige Zintl-Anionen können aus den entsprechenden Zintl-Phasen mit Ethylendiamin in Lösung gebracht und anschließend unter Verwendung von Cryptantmolekülen als isolierte molekulare Einheiten kristallisiert werden. Die ligandenstabilisierten Clusterverbindungen werden in der Regel durch reduktive Enthalo-

genierung entsprechender REX_3 -Halogenverbindungen hergestellt (z. B. $n \text{RMX}_3 + 3n \text{Na} \rightarrow (\text{RM})_n + 3n \text{NaX}$). Neben diesen, vor allem durch Kristallstrukturanalysen wohldefinierten Verbindungen sind zahlreiche Si- und Ge-Nanopartikel bekannt. Diese weisen interessante optische Eigenschaften auf und sind von großem Interesse bei der Untersuchung von Quantengrößeneffekten.^[3] Hergestellt werden die Nanopartikelchen unter anderem durch kontrollierte Pyrolyse von SiH_4 und GeH_4 .^[4] Ge-Nanopartikel entstehen auch bei der Reduktion von $\text{Si}_n\text{Ge}_{1-n}\text{O}_2$ -Mischoxiden mit elementarem Wasserstoff.^[5]

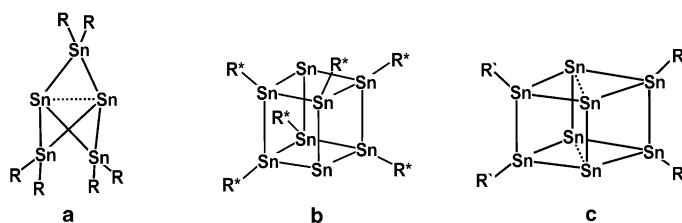
Diese Nanopartikel werden allerdings als Gemisch mit einer gewissen Größenverteilung erhalten und sind daher strukturell nur grob charakterisiert. Vor allem im Bereich kleiner Partikel ($< 2 \text{ nm}$) gibt es bisher keine experimentellen Informationen über den strukturellen Aufbau.^[6] Gerade diese Spezies weisen besonders gute Photolumineszenzeigenschaften auf.^[5b]

Licht in dieses strukturelle Dunkel könnten Clusterverbindungen der allgemeinen Formel $[M_mR_n]$ mit $n < m$ bringen, die neben ligandentragenden Metallatomen auch solche enthalten,

die ausschließlich an weitere Metallatome gebunden sind (im Folgenden als „nackte“ Metallatome bezeichnet).^[7] Verbindungen dieses Typs waren für die 14. Gruppe bis vor wenigen Jahren noch unbekannt. Erste Ergebnisse kamen aus der Sn-Chemie von Sita und Bickerstaff. Ihnen gelang es erstmals, einen ligandenstabilisierten Cluster mit nackten Sn-Atomen ($[\text{Sn}_5\text{R}_6]$, $\text{R} = 2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3$)^[8] herzustellen (Schema 2a). Bei diesem Cluster ist die Zahl der Metallatome zwar noch kleiner als die der Liganden, jedoch zeigte sich schon hier, dass solche Verbindungen interes-



Schema 1. Ausgewählte Strukturformeln ligandenstablierter Clusterverbindungen (links) und Zintl-Anionen (rechts) der 14. Gruppe.



Schema 2. Strukturformeln der Zinnverbindungen $[\text{Sn}_5\text{R}_6]$ (a), $[\text{Sn}_8\text{R}_6^*]$ (b), $[\text{Sn}_8\text{R}'_4]$ (c). $\text{R} = 2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R}^* = \text{Si}t\text{Bu}_3$; $\text{R}' = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

[*] Dr. A. Schnepf

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

sante Bindungsverhältnisse aufweisen. Vor allem die Frage, ob zwischen den beiden Brückenkopf-Atomen im Propellan $[\text{Sn}_5\text{R}_6]$ eine Bindung existiert – und wenn ja, wie stark diese ist –, wurde intensiv diskutiert.^[9] Einige Jahre später synthetisierten Wiberg et al. mit $[\text{Sn}_8(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6]$ ^[10] und Power et al. mit $[\text{Sn}_8\text{R}_4]$ ($\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)^[11] die ersten Zinnverbindungen, die den oben angegebenen Kriterien genügen (Schema 2b und c). Strukturell lassen sich diese beiden Zinncluster von der würfelförmigen Verbindung Sn_8R_8 ^[12] durch Eliminierung von zwei bzw. vier Liganden ableiten. Bei $[\text{Sn}_8(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6]$ ist die Würfelgeometrie kaum verzerrt, bei der $[\text{Sn}_8\text{R}_4]$ -Verbindung dagegen liegt ein stark verzerrter $\{\text{Sn}_8\}$ -Würfel mit zwei weiteren Sn-Sn-Kontakten von 310 pm Länge vor (gestrichelte Linien in Schema 2c).^[11]

Für Germanium, das vor allem in der Nanotechnologie (siehe oben) von größerem Interesse ist, wurden in jüngster Vergangenheit gleich mehrere Synthesen entsprechender Clusterverbindungen entwickelt. Zum einen gelang Sekiguchi et al. die Synthese der kationischen Ge-Clusterverbindung $[\text{Ge}_{10}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6]^+$ (**1**) mit drei nackten Ge-Atomen (Schema 3) durch milde Thermolyse (50 °C, mehrere Wochen) eines Gemisches aus $[\text{Ge}_3(\text{Si}t\text{Bu}_3)_3]\text{I}$ und $\text{KI}/\text{K}^+\text{TTFBP}^-$ ($\text{TTFBP}^- = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_4^-$) in Toluol, wobei **1** in 37 % Ausbeute erhalten wurde.^[13] Das Auftreten von nack-

ten Ge-Atomen kann auf eine reduktive Eliminierung von $\text{Si}t\text{Bu}_3\text{I}$ zurückgeführt werden, das als Nebenprodukt bei der Reaktion erhalten wird. Zum anderen konnten wir durch Disproportionierung von subvalentem Ge^{I} -Halogenid (GeBr) die Clusterverbindungen $[\text{Ge}_8\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ (**2**)^[14] und $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ (**3**)^[15] (Schema 3) mit zwei bzw. sechs nackten Ge-Atomen herstellen.

Kürzlich wurde von Power et al. eine weitere vielversprechende Möglichkeit zur Synthese von Clusterverbindungen mit nackten Metallatomen der 14. Gruppe vorgestellt, mit der die Clusterverbindungen $[\text{Ge}_6\text{R}_2]$ (**4**) und $[\text{Ge}_2\text{Sn}_4\text{R}_2]$ (**5**) ($\text{R} = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Dipp} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)^[16] erhalten wurden. Dazu wurde RGeCl in Gegenwart von GeCl_2 bzw. SnCl_2 mithilfe von C_8K reduktiv gekuppelt. Die nackten Ge- bzw. Sn-Atome kommen hierbei aus den Dihalogeniden, da ohne deren Zugabe zum Reaktionsgemisch nur die Verbindung $[(\text{GeR})_2]$ isoliert werden kann.^[17] Die Ausbeuten an **4** (40 %) und **5** (20 %) erscheinen auf den ersten Blick niedrig, bedenkt man jedoch das komplexe Reaktionsgeschehen während der Bildung der oktaedrischen Verbindungen **4** und **5** aus monomeren Einheiten, so sind die Ausbeuten doch erstaunlich hoch. Mit diesen von Power hergestellten Verbindungen umfasst die Gruppe der ligandenstabilisierten Ge-Clusterverbindungen mit nackten Ge-Atomen bereits vier Mitglieder (**1–4**).

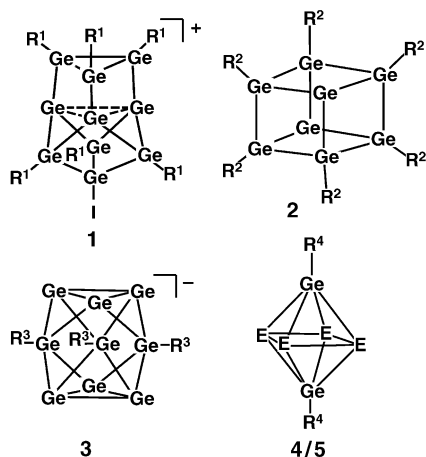
Den Clusterverbindungen **1–4** ist gemeinsam, dass einige der Ge-Ge-Bindungen im Clusterkern viel länger sind als eine normale Ge-Ge-Einfachbindung (ca. 244 pm^[18]). So beträgt der Ge-Ge-Abstand zwischen den nackten Ge-Atomen in **1** 325 pm,^[13] womit eine signifikante bindende Wechselwirkung fraglich scheint. Nach quantenchemischen Rechnungen an der Modellverbindung $[\text{Ge}_{10}\text{H}_7]^+$ (**1'**) liegt aber trotz des sehr großen Ge-Ge-Abstandes eine Bindung zwischen den drei nackten Ge-Atomen vor, die als Dreizentren-Zweielektronen-Bindung formuliert werden kann. Dass in **1'** eine bindende Wechselwirkung besteht, wird auch durch den Vergleich mit der Modellverbindung ohne nackte Metallatome, $[\text{Ge}_{10}\text{H}_{10}]$, deutlich: Für diese wurde ein eindeutig nichtbindender Ge-Ge-Abstand von

379 pm berechnet. Des Weiteren ergaben die quantenchemischen Rechnungen, dass in **1'** ein homoaromatisches System vorliegt, da eine aromatische Stabilisierungsenergie von $-19.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine kernunabhängige chemische Verschiebung (NICS) von -26.4 ppm berechnet wurden.^[13]

Das Auftreten von Mehrzentrenbindungsanteilen konnte auch für die Verbindungen **2** und **3** gezeigt werden. So ergaben quantenchemische Rechnungen an den Modellverbindungen $[\text{Ge}_8(\text{NH}_2)_6]$ (**2'**) und $[\text{Ge}_9\text{H}_3]^-$ (**3'**) Dreizentrenbindungsanteile mit einer SEN (shared electron number) von 0.13 für **2'** und 0.32 für **3'**.^[14,15] Die Bindungsverhältnisse sind hier jedoch komplizierter als in **1**, da keine isolierte Mehrzentrenbindung wie in **1'** gefunden wird. Es liegen vielmehr Molekülorbitale vor, die sich über den gesamten Clusterkern ausdehnen und somit als delokalisierte Cluster-MOs aufgefasst werden können.^[19]

Diese Befunde belegen, dass es aufgrund der zusätzlichen Elektronen, die dem Clusterkern durch die nackten Ge-Atome zur Verfügung stehen, zu einer Delokalisierung der Bindungselektronen im Clusterkern kommt.^[20] Die Bindungssituation in den Clustern **1–4** ähnelt somit der in den Zintl-Anionen, in denen die Bindungselektronen ebenfalls delokalisiert sind. Im Falle der Zintl-Anionen findet man jedoch auch, dass die Ge-Atome mit der höheren Koordinationszahl wie erwartet längere Ge-Ge-Kontakte bilden. Im Gegensatz hierzu sind in den strukturell mit den Zintl-Anionen am engsten verwandten Verbindungen **3** (dreifach überdachtes trigonales Prisma) und **4** (oktaedrisch) die Ge-Atome mit der höheren Koordinationszahl an kürzeren Ge-Ge-Bindungen beteiligt. Man hat es somit mit einer Bindungssituation zu tun, die bisher in Ge-Clusterverbindungen nicht beobachtet wurde.

Die in dieser neuen Gruppe gefundene Bindungssituation kann auch wie folgt interpretiert werden: Geht man von den vollständig substituierten Ge-Clustern $[(\text{GeR})_n]$ aus, deren Bindungssituation im Clusterkern durch lokalisierte Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen beschrieben werden kann, und fügt formal Ge-Atome hinzu, so kommt es zu einer Delokalisierung der



Schema 3. Strukturformeln der Clusterverbindungen $[\text{Ge}_{10}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6]^+$ (**1**), $[\text{Ge}_8\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ (**2**), $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ (**3**), $[\text{Ge}_6\text{R}_2]$ (**4**) ($\text{E} = \text{Ge}$) und $[\text{Ge}_2\text{Sn}_4\text{R}_2]$ (**5**) ($\text{E} = \text{Sn}$) ($\text{R} = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Dipp} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

Bindungselektronen im Clusterkern (analog 1–4). Weiteres Einfüllen von Ge-Atomen führt zunächst zu Nanopartikeln und letztlich zur Festkörperphase des elementaren Germaniums, in dem die Bindungssituation für die Ge-Atome wiederum vereinfacht durch lokalisierte Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen beschrieben werden kann.

Welche Auswirkungen dieses Wechselspiels zwischen lokalisierten und delokalisierten Bindungselektronen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen hat, müssen zukünftige experimentelle und theoretische Untersuchungen aufzeigen. Zudem sollten die vorgestellten Synthesestrategien weiter ausgebaut werden, um größere Clustersysteme herzustellen.^[21]

- [1] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670.
- [2] A. Sekiguchi, H. Sakurai, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 1.
- [3] „Nanotechnology—Molecularly Designed Materials“: M. S. El-Shall, S. Li, D. Graiver, U. Pernisz, *ACS Symp. Ser.* **1996**, 622.
- [4] C. R. Gorla, S. Liang, G. S. Tompa, W. E. Mayo, Y. Lu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 860; A. Bapat, C. R. Perrey, S. A. Campbell, C. B. Carter, U. Kortschagen, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 1969.
- [5] a) D. C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim, Y. Shigesato, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2842; b) H. Yang, X. Wang, H. Shi, S. Xie, F. Wang, X. Gu, X. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 5144.
- [6] D. K. Yu, R. Q. Zhang, S. T. Lee, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245417.
- [7] „Nackt“ bedeutet hierbei nicht isoliert, d.h. wechselwirkungsfrei, sondern soll nur eine sprachliche Vereinfachung sein, um die verschiedenen Sorten von Metallatomen in diesen Clustern zu unterscheiden. Alternativ könnten die Metallatome auch als ligandenfrei bezeichnet werden. Allerdings ist diese Beschreibung ebenfalls ungenau, da auch gebundene Metallatome als Liganden aufgefasst werden können.
- [8] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454.
- [9] Durch umfangreiche Ab-initio-Rechnungen an den Modellverbindungen $[E_5H_6]$ vom [1.1.1]Propellan-Typ ($E = C, Si, Ge, Sn$) konnte gezeigt werden, dass die Bindungsstärke zwischen den beiden Brückenkopfaten vom Kohlenstoff zum Zinn abnimmt. Des Weiteren wurde bei diesen Untersuchungen nur im Falle der Kohlenstoffverbindung ein bindungskritischer Punkt zwischen den beiden Brückenkopfaten gefunden, wie er für eine klassische kovalente Bindung erforderlich ist. Im Falle der höheren Homologen dagegen sind die Bindungselektronen nicht direkt auf der Kernverbindungsachse lokalisiert. M. S. Gordon, K. A. Nguyen, M. T. Carroll, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1247; H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006.
- [10] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 877.
- [11] B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 796.
- [12] L. R. Sita, I. Kinoshita, *Organometallics* **1990**, *9*, 2865.
- [13] A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8776.
- [14] A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 911.
- [15] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2624.
- [16] A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4205; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4071.
- [17] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785.
- [18] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford, **1984**, S. 1279.
- [19] Auch bei den von Power et al. vorgestellten Verbindungen 4 und 5 ist eine solche Delokalisierung der Bindungselektronen zu erwarten, da auch hier die Ge-Ge- und Sn-Sn-Abstände im Vierer-Ring aus nackten Ge/Sn-Atomen mit 286 bzw. 312 pm sehr groß sind.
- [20] a) Es werden also keine Mehrfachbindungen gebildet, was zu einer Verkürzung der Ge-Ge-Bindungen wie in der Reihe German (244 pm) – German (230 pm in $[Ge_2R_4]$; $R = 2,6-iPr_2C_6H_3$)^[20b] – Germin (228 pm in $[Ge_2R_2]$; $R = 2,6-Dipp_2C_6H_3$, Dipp = 2,6- $iPr_2C_6H_3$) führen würde.^[17] b) J. Park, S. A. Batcheller, S. Masamune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 39.
- [21] Auch eine Verknüpfung der einzelnen Cluster zu größeren Aggregaten wäre ein denkbarer Weg, der bereits bei den Zintl-Anionen zu interessanten Verbindungen geführt hat. T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4161.