

[Au₃Ge₄₅]^{9−} – ein binäres Cluster-Anion mit einer {Ge₄₅}-Einheit

Annette Spiekermann, Stephan D. Hoffmann, Thomas F. Fässler,* Ingo Krossing und Ulrich Preiss

Professor Dieter Fenske zum 65. Geburtstag gewidmet

Zintl-Ionen des Typs [Ge₉]^{4−} haben als Ausgangsstoff für die Herstellung neuer nanostrukturierter Materialien auf Germaniumbasis besondere Bedeutung erlangt.^[1–3] Darüber hinaus haben jüngste Untersuchungen gezeigt, dass Lösungen von [Ge₉]-Zintl-Ionen zu nanoporösen Materialien und zu einem neuen Germanium-Allotrop führen können.^[4] Die Synthese dimerer,^[5] oligomerer^[6] und eindimensional polymerer Einheiten^[7] durch oxidative Kupplung von [Ge₉]^{4−} weist sogar in die Richtung einer neuen Modifikation des Germaniums auf der Basis neunatomiger Cluster.^[8] Auch Gasphasenabscheidungsprozesse führen zur Synthese von Ge-Nanodrähten,^[9] wohingegen Goldpartikel die Bildung definierter eindimensionaler Strukturen fördern.^[10–13] Zu dieser metallinduzierten Bildung von Ge-Ge-Bindungen gibt es eine auffällige Parallele in der Chemie von Ge-Anionen: Die Reaktion niedervalenter Metallkomplexe [ML_x]^[14] mit Zintl-Ionenclustern führte zu größeren Tetrelclustern. Beispiele solcher Cluster, in denen das Edelmetall eingeschlossen ist, sind [(Pd–Pd)@Ge₁₈]^{4−}^[15] und [Ni₆Ge₁₃(CO)₅]^{4−}.^[16] Im Fall von [Pb₉]^{4−} führt die Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen zu größeren Clustern wie [Pb₁₀]^{2−} oder [M@Pb₁₂]^{2−} (M = Ni, Pd, Pt).^[17]

Unsere jüngsten Untersuchungen zur Reaktivität des Zintl-Ions [Ge₉]^{4−} mit Gold(I)-Verbindungen führten zu dem Anion [Au₃Ge₁₈]^{5−} (**1a**),^[18] in dem zwei {Ge₉}-Cluster über ein Golddreieck verknüpft sind. Durch Änderungen der Reaktionsbedingungen ist es uns nun gelungen, eine Verbindung zu isolieren, die eine neuartige {Ge₄₅}-Einheit enthält, wobei vier {Ge₉}-Cluster kovalent über neun weitere Ge-Atome verbunden sind. Die einzelnen Cluster sind über Ge-Atome verbrückt und zudem an drei Goldatome koordiniert.

Die Verbindung [K([2.2.2]crypt)]₈[Au₃Ge₄₅] (**2**) wurde durch die Reaktion von K₄Ge₉ mit [AuCl(PPh₃)] in Ethylendiamin in Gegenwart von [2.2.2]crypt^[19] erhalten. Schrittweise Zugabe der genannten Reaktanten führte zur Bildung

diamantförmiger Kristalle von **2** sowie plättchenförmiger Kristalle von [K([2.2.2]crypt)]₅[Au₃Ge₁₈] (**1**), die sich innerhalb von zwei Wochen aus der intensiv roten Lösung abgeschieden. Eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse ermöglichte die Strukturbestimmung und -verfeinerung in der Raumgruppe *Pna*2₁. Acht [K([2.2.2]crypt)]⁺-Einheiten sowie ein weiteres K⁺-Ion, das direkt an das Anion gebunden ist, führen zu einer Ladung von 9− für den Cluster. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Cluster-Einheiten der Formel [Au₃Ge₄₅]^{9−} (**2a**) und entsprechend sechzehn [K([2.2.2]crypt)]⁺-Einheiten sowie zwei K⁺-Ionen.

Die beiden {Ge₄₅}-Cluster **A** und **B** sind in Bezug auf ihre Struktur sehr ähnlich. Daher wird die folgende Diskussion anhand des mit **A** bezeichneten Clusters geführt, und auf besondere Strukturunterschiede wird an gegebener Stelle hingewiesen. Die vollständige Optimierung dieser Einheiten auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT; BP86/SV(P)) mit COSMO in Ethylendiamin-Lösung (ε_r = 13.82) mithilfe des Programms TURBOMOLE bestätigt die experimentell ermittelte Struktur (maximale Abweichung der Atomabstände: 0.143 Å).

In der Struktureinheit aus drei Au- und 45 Ge-Atomen sind vier {Ge₉}-Polyeder, **I** bis **IV**, über weitere neun Ge-Atome verknüpft (Abbildung 1a). Die drei strukturell nahezu identischen {Ge₉}-Untereinheiten **I** bis **III** sind an je zwei Au-Atome gebunden. Damit bilden die drei Au-Atome und die Cluster **I** bis **III** ein cyclisches System mit annähernd dreizähliger Symmetrie. Die Polyeder **I** bis **III** bilden außerdem je eine *exo*-Bindung zu den benachbarten Atomen Ge51, Ge52 und Ge53. Diese Ge-Atome fungieren als Brücke zwischen je zwei Au-Atomen; da sie zusätzlich kovalent an Ge54, Ge55 bzw. Ge56 gebunden sind, befinden sie sich in einer annähernd tetraedrischen Umgebung von je zwei Au- und zwei Ge-Atomen. Das K⁺-Ion, welches nicht von [2.2.2]crypt komplexiert ist, liegt nahezu im Zentrum eines Dreiecks aus den {Ge₉}-Einheiten **I** bis **III**, wobei die kürzesten K-Ge-Abstände 3.476–3.575 Å betragen. (Standardabweichungen für alle in dieser Veröffentlichung erwähnten Atomabstände sind kleiner als 0.005 Å.)

Die neunatomigen Baueinheiten **I** bis **III** können als dreifach überdachte trigonale Prismen angesehen werden. Die Kantenlängen der Polyeder im Bereich von 2.502 bis 3.078 Å weisen auf delokalisierte Gerüstbindungen hin, wie sie oft bei Germaniumclustern beobachtet werden.^[1] Die trigonalen Prismen **I** bis **III** haben eine verzerrte C_{2v}-Symmetrie, die auf 20-Elektronen-*closo*-Cluster mit je einer kovalenten *exo*-Bindung hinweist.^[20]

Die verbleibende 15-atomige Clustereinheit kann unterteilt werden in ein neunatomiges Polyeder **IV** (Ge41–Ge49),

[*] A. Spiekermann, Dr. S. D. Hoffmann, Prof. Dr. T. F. Fässler
Department Chemie

Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13186

E-Mail: thomas.faessler@lrz.tum.de

Prof. Dr. I. Krossing, U. Preiss
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg i. Br. (Deutschland)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

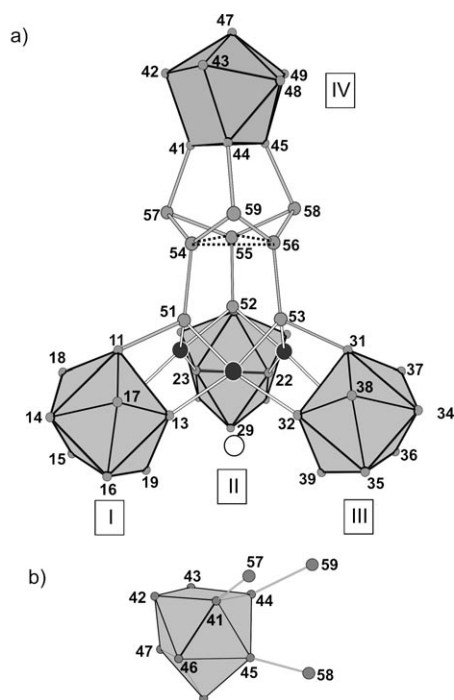


Abbildung 1. a) Eines der beiden unabhängigen Clusteranionen $[\text{Ge}_{45}\text{Au}_3]^{3-}$ (**2a**). Die vier $\{\text{Ge}_9\}$ -Untereinheiten sind als Polyeder hervorgehoben. Ge-Atome sind grau, Au-Atome schwarz und K-Atome weiß dargestellt; die Ge-Atome sind nummeriert. b) Strukturausschnitt von **2a**: das einfach überdachte quadratische Antiprisma **IV** mit drei Ge-Ge-exo-Bindungen.

drei dreifach koordinierte Ge-Atome (Ge57, Ge58 und Ge59) und ein Ge-Dreieck (Ge54, Ge55 und Ge56). Das Polyeder **IV** zeigt annähernd die Symmetrie eines einfach überdachten quadratischen Antiprismas (Abbildung 1b). An dieser Stelle treten signifikante Unterschiede zwischen den Clustern **A** und **B** auf: In **A** ist das quadratische Antiprisma kaum verzerrt, wie das Diagonalenverhältnis $d_1/d_2 = 1.02$ für die nicht überdachte Fläche belegt. Cluster **B** hingegen zeigt mit $d_1/d_2 = 1.18$ und einem Winkel von 13° über die kürzere Diagonale d_2 des offenen Vierecks eine weit stärkere Verzerrung. Berücksichtigt man allerdings, dass beide Untereinheiten **IV** in **A** und **B** je drei *exo*-Bindungen zu Ge-Atomen bilden, so ist die Verzerrung der als C_{4v} -symmetrisch angenommen neunatomigen Cluster erstaunlich klein.^[5,6] DFT-Strukturoptimierungen ohne Symmetriebeschränkungen führten zu weitgehend unverzerrten Clustern mit lokaler C_{4v} -Symmetrie.

Während die Atomabstände innerhalb von **IV** typisch sind für polyedrische Ge-Cluster, weisen die drei Ge-Ge-*exo*-Bindungen von **IV** (Abstände zu Ge57, Ge58 und Ge59: 2.482–2.490 Å) sowie die Kontakte zum Dreieck Ge54-Ge55-Ge56 mit Abständen zwischen 2.479 und 2.514 Å auf kovalenten Bindungscharakter hin. Die Ge-Ge-Abstände innerhalb des Dreiecks sind deutlich größer (2.785–2.834 Å für **A** und 2.777–2.798 Å für **B**).^[21] Die Bindung in diesem Ge-Dreieck Ge54-Ge55-Ge56 ist vergleichbar mit dem Ge-Dreieck Ge4-Ge5-Ge6 im kationischen Cluster $[\text{Ge}_{10}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6\text{I}]^+$ (**3a**, Abbildung 2).^[22] Dieser Cluster zeigt eine ähnliche Atomanordnung mit dem Unterschied, dass die verbrückenden Ge-Atome Ge7 bis Ge9 in **3a** vierfach ver-

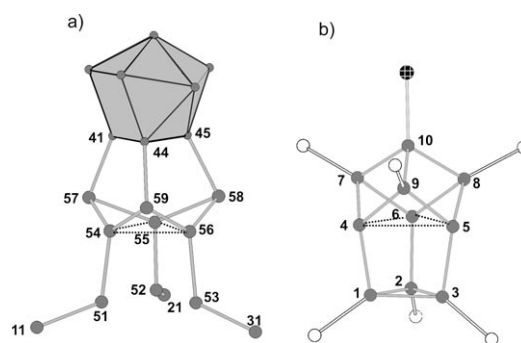


Abbildung 2. a) Die zentrale Ge-Einheit von **2a** im Vergleich zu b) dem Ge_{10} -Cluster $[\text{Ge}_{10}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6\text{I}]^+$ (**3a**). Ge-Atome sind grau, Si-Atome weiß und das I-Atom schraffiert dargestellt.

knüpft sind, während die entsprechenden Ge-Atome in **2a** nur dreifach gebunden sind. Die Bindungen innerhalb des Dreirings Ge4 bis Ge6 in **3a** wurden als Dreizentren-Zweielektronen-Bindung beschrieben,^[22] und mit 3.254–3.264 Å sind sie deutlich länger als ihre Gegenstücke in **2a**. Damit können die Bindungsverhältnisse in **2a** sogar noch zutreffender als Dreizentren-Zweielektronen-Bindung beschrieben werden.

Die drei Goldatome Au1, Au2 und Au3 sind jeweils von vier Ge-Atomen trapezoid koordiniert (Winkelsumme 359° , Ge-Au-Ge-Winkel 79 – 113°). Darüber hinaus sind die Au-Ge-Abstände zwischen 2.479 und 2.565 Å deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien (Ge: 1.22 Å, Au: 1.44 Å), nur wenig größer als die Au-Ge-Abstände in **1a**^[18] und liegen damit im Bereich anderer Au-Ge-Verbindungen.^[23]

Die Annahme, jede *exo*-Bindung reduziere die Ladung eines polyedrischen homoatomaren Clusters um eins^[24] führt zu folgenden formalen Elektronenzahlen: 1) Die Cluster **I** bis **III**, abgeleitet von einem $[\text{Ge}_9]^{2-}$ -*clos*-Cluster mit einer *exo*-Bindung, haben je eine negative Ladung; der 22-Elektronen-*nido*-Cluster **IV** mit drei *exo*-Bindungen erhält ebenfalls eine negative Ladung. 2) Nach der (8-*N*)-Elektronen-Regel tragen zweifach (2b) und dreifach (3b) gebundene Ge-Atome zwei bzw. eine negative Ladungen. 3) Der zentrale Dreiring Ge54-Ge55-Ge56 mit fünffach gebundenen Ge-Atomen bildet eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung, was zu einer Gesamtladung von +1 für das Dreieck führt. Damit kann **2a** beschrieben werden als ein Goldkomplex des Polyanions $\{([\text{Ge}_9]^-)_4(3b\text{-Ge}^-)_3(2b\text{-Ge}^{2-})_3([\text{Ge}_3]^+)\}$.^[23] Der Ladungsausgleich des $[\text{Ge}_{45}]^{12-}$ -Ions ist formal durch neun K^+ -Ionen und die Annahme eines Au^{I} -Komplexes gegeben.

Um die Bindungsverhältnisse in **2a** und die planare Koordination der Au-Atome zu verstehen, die in der Regel ein Hinweis auf Au^{III} ist, wurden Rechnungen durchgeführt. Au^{I} bevorzugt üblicherweise eine lineare oder verzerrt tetraedrische Koordination. Trotzdem gibt es Beispiele für planare, vierfach koordinierte (Au^{I} - und Ag^{I} -)Komplexe, etwa das D_{2h} -symmetrische Kation $[\text{Ag}(\text{P}_4)_2]^+$ ^[25] sowie $[\text{Au}\{\text{P}_3\text{M}(\text{tppme})\}_2]_2^+(\text{PF}_6)^-$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$, tppme = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan),^[26] mit einem durchschnittlichen Diederwinkel von 51° zwischen den $\{\text{AuP}_3\}$ -Flächen, der zwischen tetraedrischer und planarer Koordination liegt. Da das $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Ion isoelektronisch zu P_4 und $[\text{P}_3\text{M}(\text{tppme})]$ ist, studierten wir die Modellverbindung $[\text{Au}(\text{Ge}_4)_2]^{n-}$.^[27] Die

Struktur wurde in D_{2d} - und D_{2h} -Symmetrie für $n=7$ und $n=5$ optimiert, was zu zwei $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Ionen sowie zu Au^+ bzw. Au^{3+} führt. Zum Vergleich dienten Strukturoptimierungen von $[\text{AuCl}_4]^-$ in D_{2d} - und D_{4h} -Symmetrie sowie von $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ mit planarer und tetraedrischer Koordination.

Der Energieunterschied zwischen planarer und tetraedrischer Koordination dieser Verbindungen liefert einen guten Hinweis auf die Oxidationsstufe der Goldatome. Bei den Chloriden, zweifelsfrei Gold(III)-Verbindungen, beträgt der Unterschied zwischen den beiden Formen 144 kJ mol^{-1} ($[\text{AuCl}_4]^-$) und 289 kJ mol^{-1} ($[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$), womit eindeutig die planare Struktur bevorzugt wird. Die Au-Ge-Modellverbindungen zeigen hingegen nur kleine Unterschiede: In $[\text{Au}(\text{Ge}_4)_2]^{7-}$ ist die D_{2h} -Konformation nur um 6 kJ mol^{-1} gegenüber der D_{2d} -Form begünstigt, und in $[\text{Au}(\text{Ge}_4)_2]^{5-}$ ist die D_{2d} -Konformation energetisch um 13 kJ mol^{-1} günstiger als die D_{2h} -Struktur, sodass die beiden Konformationen in diesen Fällen annähernd isoenergetisch sind. Untersuchungen der Bindungsordnung in den $\{\text{Ge}_4\}$ -Einheiten lassen vermuten, dass Au^{3+} die beiden $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Einheiten zu $[\text{Ge}_4]^{3-}$ oxidiert und dabei selbst zu Au^+ reduziert wird. Darüber hinaus sind die Partialladungen der Au-Atome in den $[\text{Au}(\text{Ge}_4)_2]^{7-}$ -Konformeren mit einem durchschnittlichen Wert von $+0.10$ sehr ähnlich, während jene für die beiden $[\text{Au}(\text{Ge}_4)_2]^{5-}$ -Konformere $+0.18$ und $+0.30$ betragen. Zum Vergleich wurde für **2a** eine Partialladung von $+0.35$ berechnet, wohingegen die Ladung in $[\text{AuCl}_4]^-$ und $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ im Durchschnitt $+0.69$ beträgt.

Zusammenfassend bestätigen sowohl die minimalen Energieunterschiede zwischen tetraedrisch und planar koordiniertem $[\text{Au}(\text{Ge}_4)_2]^{n-}$ als auch die berechneten Partialladungen für $[\text{Au}(\text{Ge}_4)_2]^{n-}$ die Annahme der Oxidationsstufe $+I$ für Gold in **2a** und damit die angegebene Elektronenzahl für den $\{\text{Ge}_4\}$ -Cluster. Darüber hinaus kann die ungewöhnliche angenähert planare Koordination von Au^I mit den strukturellen Vorgaben des Au-Ge-Clusters begründet werden. Dies wird auch durch die vollständige Strukturoptimierung von **2a** gestützt.

Die Optimierung führte zu Au-Ge- und Ge-Ge-Abständen, die hervorragend mit den gemessenen Daten übereinstimmen (wenn man berücksichtigt, dass DFT-Methoden üblicherweise etwas zu lange Bindungen ergeben; siehe Tabelle 1). Man unterscheidet zwei Gruppen von Au-Ge-Abständen: sechs längere Kontakte zu Ge-Atomen der Cluster **I** bis **III** mit durchschnittlich 2.554 \AA , sowie kürzere Kontakte zu Ge-Atomen, die zwei homoatomare Bindungen (Ge51 bis Ge53) bilden, mit einem Mittelwert von 2.491 \AA . Die größten und kleinsten Werte unterscheiden sich von den experimentellen Daten um maximal 0.111 bzw. 0.052 \AA . Damit werden die Au-Ge-Wechselwirkungen durch das Modell sehr gut beschrieben. Die Ge-Ge-Kontakte variieren maximal um 0.143 \AA und die Zahlen gemeinsamer Elektronen (SENs, shared electron numbers) für Ge-Ge-Bindungen, die als Einfachbindungen betrachtet werden, liegen zwischen 0.9 und 1.1 . Zum Vergleich beträgt die SEN für Ge_2H_6 1.24 und für Ge_2H_4 1.68 . Für das Dreieck Ge54-Ge55-Ge56 stimmen die berechneten Ge-Ge-Abstände von 2.8 \AA sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Die berechneten SENs sind mit ca. 0.71 zu klein für Einfachbindungen, allerdings findet man hier auch einen signifikanten Dreizentrenbeitrag von

0.26 gemeinsamen Elektronen zu den Bindungen von Ge54-Ge55-Ge56, der die Dreizentren-Zweielektronen-Wechselwirkung bestätigt (Tabelle 1).

Die 45 kovalent gebundenen Ge-Atome in **2a** und die kürzlich beschriebenen Cluster $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ und $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ [6] werfen ein neues Licht auf die Strukturchemie von Germanium. Die neuartige homoatomare Koordination der Ge-Atome und das Vorliegen unterschiedlicher Bindungstypen in diesen Anionen eröffnen neue Perspektiven für die Chemie des Elements Germanium. Ähnlichkeiten zu den Strukturen der Triele Bor und Gallium sowie zu diversen Teilstrukturen von Boriden und Galliden sind offensichtlich. Auch in diesen liegen Wade-Cluster, Mehrzentrenbindungen und Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen nebeneinander vor.

Tabelle 1: Vergleich der gemessenen (**2a**, Cluster **A**) und berechneten Abstände zwischen ausgewählten Atomen und zugehörige SEN-Werte.

	Abstand [Å] (gemessen)	Abstand [Å] (berechnet)	SEN
Ge54-Ge55	2.834 (A)	2.838	0.72
Ge54-Ge56	2.785 (A)	2.843	0.71
Ge55-Ge56	2.819 (A)	2.841	0.70
Ge54-Ge55-Ge56	–	–	0.26
Au-Ge _{Cluster}	2.554 ^[a]	2.654 ^[a]	0.52
Au-(2b-Ge)	2.491 ^[a]	2.531 ^[a]	0.30

[a] Mittelwert.

Experimentelles

Alle Arbeitsschritte wurden mit Schlenk-Technik unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Einwaagen der Feststoffe erfolgten in einer Glovebox mit Argonatmosphäre. Ethylendiamin (Merck) wurde über Calciumhydrid destilliert und frisch verwendet. K_4Ge_9 und $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ wurden nach früher beschriebenen Methoden hergestellt.^[18,28] [2.2.2]crypt wurde acht Stunden im Vakuum getrocknet.

1, 2: Eine Phase der nominellen Zusammensetzung K_4Ge_9 (122 mg , 0.15 mmol) wurde in Ethylendiamin (4 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die intensiv rotbraune Lösung wurde vom unlöslichen Rückstand auf $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (75 mg , 0.15 mmol) filtriert, 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf [2.2.2]crypt (236 mg , 0.6 mmol) filtriert. In dem rotbraunen Filtrat bildeten sich nach zwei Wochen plättchenförmige dunkelrote Kristalle von **1** (ca. 15 % Ausbeute) neben rautenförmigen dunkelroten bis schwarzen Kristallen von **2** (ca. 5 % Ausbeute). Eine weitere Verdünnung der Ansätze mit Ethylendiamin (10 mL) lieferte ausschließlich Kristalle von **2**. EDX-Analysen der Kristalle wurden an einem JEOL-SEM 5900 LV durchgeführt.

Kristalle von **2** wurden auf Glaskapillaren fixiert. Für einen Kristall der Größe $0.4 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ wurden bei 120 K die Gitterparameter $a = 69.30(1)$, $b = 25.071(5)$, $c = 31.607(6) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und $V = 54915 \text{ \AA}^3$ ermittelt. Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33), $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.747 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 6.625 \text{ mm}^{-1}$; Datensammlung: Oxford-Diffraction-Xcalibur3-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\theta_{\text{max}} = 20.83^\circ$; 387 296 gemessene Reflexe, 28 884 unabhängige Reflexe; $R_1 = 0.077$ und $wR_2 = 0.212$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.103$ und $wR_2 = 0.224$ für alle Daten. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden (SHELXS-97^[29]) und die Strukturverfeinerung (SHELXL-97^[30]) mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 . Alle Au-, Ge- und K-Atome konnten direkt lokalisiert und mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelten Reste elektronendichten konnten wegen der schlechten Auflösung des Datensatzes nur teilweise den Atomlagen

der [2.2.2]crypt-Moleküle zugeordnet werden. Daher wurden die Elektronendichten um die Kaliumatome für ein bekanntes Strukturfragment $[K([2.2.2]crypt)]$ angepasst und als starke Gruppe verfeinert. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte auf berechneten Positionen. Die Reste elektronendichten in den Hohlräumen der Struktur ließen auf fehlgeordnete Ethylendiaminmoleküle schließen und wurden mit der PLATON-SQUEEZE-Routine beschrieben.^[31] Der Flack-Parameter weicht signifikant von Null ab und weist damit auf das Vorliegen racemischer Zwillinge oder die Existenz eines Inversionszentrums hin. Das nicht zentrosymmetrische Modell wurde – speziell für die Schweratome Au, Ge und K – durch die PLATON-ADDSYM-Routine bestätigt.^[23] Die abschließende Verfeinerung wurde daher in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit racemischer Verzwillingung durchgeführt. Der Flack-Parameter verfeinert bis 0.36(1). Weitere vermessene Kristalle ergaben identische Gitterkonstanten, die Verfeinerungen führten jedoch zu den gleichen oder zu schlechteren Ergebnissen. CCDC-617258 (**2**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Alle Rechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE, Version 5.8.0^[32] durchgeführt. Die Strukturen wurden auf (RI)-BP86-Niveau^[33–36] unter Verwendung des SV(P)-Basissatzes^[37] optimiert; die Rechnungen wurden mithilfe des COSMO-Modells^[38] in Ethylendiamin ($\epsilon_r = 13.82$) durchgeführt. Partialladungen wurden durch eine Populationsanalyse auf Basis von Besetzungszahlen erhalten.^[39,40] Einzelheiten der Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 18. August 2006,

veränderte Fassung am 23. März 2007

Online veröffentlicht am 4. Juni 2007

Stichwörter: Clusterverbindungen · Germanium · Gold · Strukturaufklärung · Zintl-Ionen

- [1] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 347.
- [2] M. G. Kanatzidis, G. S. Armatas, *Science* **2006**, 313, 817.
- [3] D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richmann, S. D. Korlann, S. H. Tolbert, *Nature* **2006**, 441, 1126.
- [4] a) M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, 443, 320; b) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2575.
- [5] a) L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9245; b) R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2266; c) R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2003**, 218, 461.
- [6] a) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10990; b) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5789; c) L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1977; d) L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1149.
- [7] a) C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 337; b) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 1878.
- [8] T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4161–4165.
- [9] S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2449.
- [10] T. Hanrath, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1424.
- [11] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, B. A. Korgel, *Science* **2000**, 287, 1471.
- [12] Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3165.
- [13] J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 435.
- [14] D. R. Gardner, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2852.
- [15] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7676.
- [16] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *Polyhedron* **2006**, 25, 521.
- [17] a) A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3459; b) E. N. Esenturk, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9178.
- [18] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, F. Kraus, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1638.
- [19] [2.2.2]crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan.
- [20] Die Polyeder **I** bis **III** haben zwei identische Prismenhöhen und eine um 7% bis 10% verlängerte Prismenhöhe. Diese verlängerte Prismenhöhe ist direkt der Ge-Ge-*exo*-Bindung benachbart. Die homoatomaren *exo*-Bindungen der Cluster (Ge11-Ge51, Ge21-Ge52 und Ge31-Ge53) liegen zwischen 2.583 und 2.617 Å und können als leicht aufgeweitete kovalente Bindungen angesehen werden.
- [21] Die Anordnung der Ge-Atome Ge51–Ge59 kann auch ausgehend von einem dreifach überdachten Prisma beschrieben werden. In **2a** sind die drei überdachenden Atome nach „oben“ gewandert, um eine Verbindung zum Cluster **IV** herzustellen. Ein ähnliches Öffnen eines einfach überdachten quadratischen Antiprismas wurde bereits für den neunatomigen $\{In_9Bi_3\}$ -Cluster in $Ba_3In_9Bi_3$ beschrieben. S. Ponou, T. F. Fässler, G. Tobías, E. Canadell, A. Cho, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3615.
- [22] A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8776.
- [23] *Gold—Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**.
- [24] Siehe auch $[Ge_9-Ge_9]^{6-}$ ^[2] mit einer *exo*-Bindung und $[-(Ge_3)^2-]_n$ ^[4] mit zwei *exo*-Bindungen.
- [25] a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4603; b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 700; c) A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5041.
- [26] M. Di Vaira, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 109.
- [27] Eine Variante der Modellverbindung findet sich auch in der linearen Kette $[AuGe_4]^{3-}$, die als eindimensionales Strukturdetail von A_3AuGe_4 (A = K, Rb, Cs) auftritt. C_{2v} -symmetrische verzerrte $[Ge_4]$ -Tetraeder sind über η^2 -verbrückende Au-Atome verknüpft, wobei die *trans*-angeordneten Ge-Ge-Vektoren senkrecht aufeinander stehen, was zu einer C_{2v} -symmetrischen, verzerrt tetraedrischen Koordination des Au-Atoms bei Au-Ge-Abständen von 2.59–2.62 Å führt. U. Zachwieja, J. Wlodarski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 993.
- [28] S. Ahrlund, K. Dreisch, B. Norén, Å. Oskarsson, *Mater. Chem. Phys.* **1993**, 35, 281.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen **1997**.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen **1997**.
- [31] a) PLATON: A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7; b) SQUEEZE-Routine: P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194.
- [32] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [33] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [34] S. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [35] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [36] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [37] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652.
- [38] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
- [39] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3320.
- [40] K. R. Roby, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 81.