

Die Synthese des löslichen Au-Ge-Clusters $[\text{AuGe}_{18}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ – ein Schritt auf dem Weg zu einem molekularen Kabel?**

Christian Schenk und Andreas Schnepf*

Metalloide Clusterverbindungen der 14. Gruppe wurden in den letzten Jahren^[1] zu einer eigenständigen Gruppe von Clusterverbindungen ausgebaut,^[2,3] für die verschiedene Syntheserouten entwickelt wurden.^[4] Die metalloiden Cluster der allgemeinen Summenformel $[\text{M}_n\text{R}_m]$ ($n > m$; $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) enthalten ligandengebundene Metallatome und „nackte“ Metallatome, die ausschließlich Metall-Metall-Bindungen bilden. Diesen nackten Metallatomen kann die formale Oxidationsstufe null zugeordnet werden, sodass die mittlere Oxidationsstufe der Metallatome innerhalb der Cluster zwischen null und eins liegt. Aus diesem Grund können metalloide Cluster als Zwischenstufen auf dem Weg hin zur Festkörperphase des Elements aufgefasst werden, und jüngst wurden für die 14. Gruppe sogar strukturelle Annäherungen an die Festkörperphase beschrieben.^[5,3]

Eine weitere interessante Gruppe von Clusterverbindungen der 14. Gruppe sind die Zintl-Ionen,^[6] für die in den letzten Jahren über die Charakterisierung der anionischen Clusterspezies hinaus auch Folgereaktionen etabliert wurden. Die meisten Ergebnisse wurden ausgehend vom Zintl-Anion $[\text{Ge}_9]^{4-}$ erzielt, das beispielsweise zum Dimer,^[7] Oligomer^[8] und Polymer^[9] verknüpft werden konnte. Des Weiteren wurde $[\text{Ge}_9]^{4-}$ mit Übergangsmetallverbindungen umgesetzt. So lieferte es mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ die Clusterspezies $[\text{Ni}_3\text{Ge}_{18}]^{4-}$, bei der zwei $\{\text{Ge}_9\}$ -Einheiten durch eine $\{\text{Ni}_3\}$ -Brücke verbunden sind.^[10] Außerdem gelang jüngst die Synthese goldgebundener Zintl-Ionen wie $[\text{Au}_3\text{Ge}_{18}]^{5-}$ (**1**)^[11] und $[\text{Au}_3\text{Ge}_{45}]^{9-}$ (**2**).^[12]

Zur Beantwortung der Frage, ob solche Umsetzungen auch mit metalloiden Clusterverbindungen der 14. Gruppe möglich sind, wählten wir als erfolgversprechende Ausgangsverbindung die metalloide Clusterverbindung $[\text{Ge}_{18}\text{R}_3]^-$ (**3**, $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$),^[13] bei der sechs nackte Germaniumatome gut zugänglich sind, und stellen hier die erste Umsetzung einer metalloiden Clusterspezies der 14. Gruppe vor, die zu der neuen Clusterverbindung $[\text{AuGe}_{18}\text{R}_6]^-$ (**4**) führte. Zur Synthese von **4** setzten wir **3** in THF mit $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ um. Die Reaktionslösung verfärbte sich dabei von Orange nach Rot, und es bildete sich ein heller LiCl-Niederschlag. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnte der anionische

Cluster **4** mit $[\text{Li}(\text{thf})_6]^+$ als Gegenion in Form roter Kristalle isoliert werden.

Wie an der Struktur im Festkörper (Abbildung 1) zu erkennen ist, sind in der Clusterspezies **4** zwei $\{\text{Ge}_9\}$ -Einheiten an ein zentrales Goldatom gebunden. Das $[\text{Li}(\text{thf})_6]^+$ -

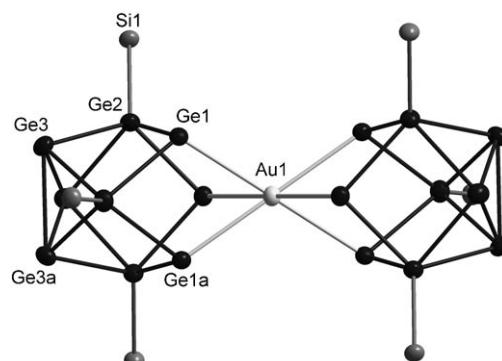


Abbildung 1. Struktur von **4** im Festkörper ohne SiMe_3 -Gruppen (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Au1-Ge1 268.76(6), Ge1-Ge1a 296.09(6), Ge1-Ge2 251.57(9), Ge2-Si1 237.86(16), Ge2-Ge3 255.87(9), Ge3-Ge3a 263.58(6); Ge1-Ge2-Ge3 83.309(21), Ge1-Au1-Ge1a 66.862(14).

Salz von **4** kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit dem Goldatom auf dem Inversionszentrum. Die $\{\text{Ge}_{18}\text{Au}\}$ -Einheit ist D_{3d} -symmetrisch, doch da die $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden um 37.7° zu den Spiegelebenen verdreht sind, reduziert sich die Symmetrie für den gesamten anionischen Cluster **4** auf C_{3h} . Der sterische Anspruch der sechs $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden ist dabei so groß, dass sie gestaffelt angeordnet und miteinander verzahnt sind^[14] und so das zentrale Goldatom gut abschirmen (Abbildung 2).

Das Goldatom ist trigonal antiprismatisch an sechs Germaniumatome gebunden, wobei mit 269 pm die längste bisher beobachtete Au-Ge-Bindung in einer molekularen Verbindung resultiert. Dieser Abstand ordnet sich gut in die Reihe bekannter Au-Ge-Bindungslängen ein: Für eine einzelne Au-Ge-Bindung in $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{P}(o\text{-Tol})_3)]$ findet man 238 pm,^[15] für die zweifache Koordination in $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^-$ ergibt sich ein etwas längerer Au-Ge-Abstand von 242 pm,^[15] und im goldgebundenen Zintl-Ion $[\text{Au}_3\text{Ge}_{18}]^{5-}$ (**1**) beträgt der mittlere Au-Ge-Abstand 245 pm.^[11] Im dreifach koordinierten $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3]^{2-}$ variieren die Abstände zwischen 241 und 253 pm.^[16]

Im $\{\text{Ge}_9\}$ -Gerüst von **4** führt die Bindung des Goldatoms an die beiden $\{\text{Ge}_9\}$ -Einheiten zu einer signifikanten Verzerrung gegenüber der Anordnung im anionischen Reaktanten $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ (**3**). Der Unterschied ist am deutlichsten am

[*] Dipl.-Chem. C. Schenk, 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@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. H. Schnöckel für hilfreiche Diskussionen.

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

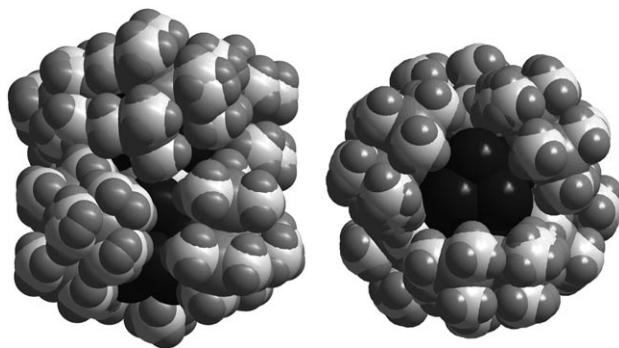


Abbildung 2. Kalottenmodell von 4. Links: Seitenansicht; rechts: Blick entlang der dreizähligen Achse.

Abstand zwischen den nun goldgebundenen Ge-Atomen zu erkennen (Ge1), der um 28 pm von 268 pm in **3** auf 296 pm in **4** zunimmt. Demgegenüber bleibt die Ge-Ge-Bindungslänge zwischen ligandengebundenen (Ge2) und goldgebundenen oder nackten Germaniumatomen (Ge1 bzw. Ge3) nahezu unverändert: Sie beträgt in **3** 253 pm, und in **4** findet man Abstände von 252 und 256 pm. Des Weiteren verkürzt sich die Ge-Ge-Bindung zwischen den nackten Ge-Atomen auf der dem Goldatom abgewandten Seite (Ge3) um 4 pm auf 264 pm. Der Si1-Ge2-Abstand in **4** liegt mit 238 pm im gleichen Bereich wie in **3** (236 pm). Da im goldgebundenen Zintl-Ion $[\text{Ge}_{18}\text{Au}_3]^{5-}$ (**1**) die beiden $\{\text{Ge}_9\}$ -Einheiten gegenüber der Ausgangsverbindung $[\text{Ge}_9]^{4-}$ nahezu unverzerrt sind, kann von unterschiedlichen Bindungssituationen in **1** und **4** ausgängen werden. Die gefundene Aufweitung der Dreiecksfläche Ge1-Ge1a-Ge1b in **4** ist eher vergleichbar mit der Anordnung in $[\text{Ni}_3\text{Ge}_{18}]^{4-}$, wobei dort in den $\{\text{Ge}_9\}$ -Einheiten zusätzlich jeweils ein Übergangsmetallatom eingeschlossen ist.

Einen ersten Einblick in die Bindungssituation von **4** verschaffte eine Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse^[17] an der Modellverbindung $[\text{AuGe}_{18}\text{H}_6]^-$ (**4'**), für die mit DFT-Methoden^[18] eine mit **4** übereinstimmende Struktur berechnet wurde. Hierbei geben die SEN-Werte (shared electron number, also die Zahl an Elektronen, die beiden Atomen einer Bindung gleichzeitig zugeordnet sind) der Zweizentrenbindungsanteile den Trend in den Bindungslängen gut wieder. Beispielsweise findet man zwischen Gold und Germanium den kleinsten Zweizentrenbindungsanteil mit einer SEN von 0.62. Dieser geringe Zweizentrenbindungsanteil deutet auf eine schwache Bindung hin, sodass sich die Frage stellt, ob **4** auch in Lösung stabil ist und nicht beispielsweise in $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ und $[\text{AuGe}_9\text{R}_3]$ dissoziiert. Um dies zu überprüfen, lösten wir einige Kristalle von $[\text{Li}(\text{thf})_6]\text{-}4$ in THF und überführten die in Lösung befindlichen Ionen durch Elektrospray-Ionisation (ESI) in die Gasphase, wobei wir ausschließlich den Molekülpeak von **4** massenspektrometrisch detektieren konnten (Abbildung 3) – **4** ist somit auch in Lösung stabil.

Dass die Gold-Germanium-Bindung tatsächlich die schwächste Bindung in **4** ist, konnten wir, in Analogie zu entsprechenden Untersuchungen an der metallociden Clusterspezies **3**,^[19] durch stoßinduzierte Dissoziation^[20] in der

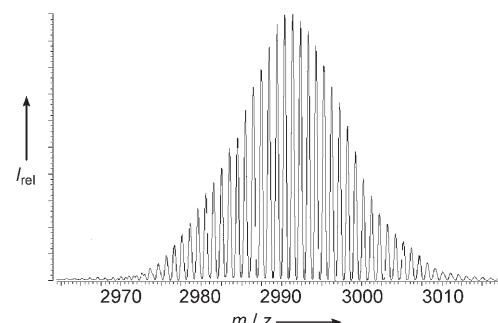


Abbildung 3. Gemessenes (oben, ESI-Massenspektrum) und berechnetes Isotopenmuster (unten) des Peaks für $[\text{AuGe}_{18}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_3]_6^-$ (**4**).

Gasphase zeigen, bei der als primäres Produkt die anionische Spezies $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ entsteht.^[21]

Neben den Zweizentrenbindungsanteilen findet man innerhalb des Clusters auch Drei- und Vierzentrenbindungsanteile mit SENs zwischen 0.15 und 0.33, d.h., die Bindungselektronen sind über den gesamten Cluster delokalisiert. In diesem Zusammenhang ist besonders die Bildung von Vierzentrenbindungsanteilen in der trigonalen Pyramide Au1-Ge1-Ge1a-Ge1b aus drei Germaniumatomen und dem daran gebundenen Goldatom mit einer SEN von 0.15 hervorzuheben. Die kovalenten Anteile an der Bindung zum Goldatom (sowohl Zwei- als auch Mehrzentrenbindungsanteile) zeigen dessen Einbindung in das Clustersystem. Die Beschreibung von **4** als zwei $\{\text{Ge}_9\text{R}_3\}$ -Einheiten, die durch ein zentrales Goldatom verknüpft sind, ist also nur topologisch richtig. Unter Bindungsaspekten ist **4** besser als $\{\text{AuGe}_{18}\}$ -Cluster zu beschreiben, bei dem sechs Germaniumatome an jeweils einen Liganden gebunden sind.^[22]

Für die Bildung von **4** vermuten wir einen ähnlichen Reaktionsverlauf, wie er für die Bildung des Metalclusters $[\text{Ni}_3\text{Ge}_{18}]^{4-}$ formuliert wurde.^[10] Zunächst erfolgt eine Metathese zwischen dem metallociden Germaniumcluster $\text{Li}[\text{Ge}_9\text{R}_3]$ und der Gold(I)-Verbindung $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, die das bisher nicht isolierte neutrale Zwischenprodukt $[(\text{PPh}_3)\text{Au-Ge}_9\text{R}_3]$ und LiCl liefert. Anschließend wird der Triphenylphosphan-Ligand von einem weiteren anionischen Germaniumcluster **3** substituiert, sodass die metallocide Clusterspezies **4** entsteht.

Die nackten Germaniumatome in **4** sind wie die in **3** gut zugänglich (siehe Abbildung 2, rechts). Somit dürfte auch eine weitere Reaktion mit dem Goldreagens möglich sein, d.h., die Bildung einer $[\text{AuGe}_9\text{R}_3]_n$ -Kette ist denkbar. Berücksichtigt man zudem die Delokalisierung der Bindungs-

elektronen in **4**, die sich dann über die gesamte Kette ausbreiten könnte, so käme man zu einem eindimensionalen Leiter, der durch die $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Einheiten – in der Art eines „molekularen Kabels“^[23] – nach außen vollkommen abgeschirmt ist. Laufende Untersuchungen sollen zeigen, ob dieses Konzept experimentell realisierbar ist. Die hier vorgestellten Ergebnisse belegen, dass Reaktionen metalloider Cluster der 14. Gruppe den Weg zu neuen und ungewöhnlichen Verbindungen eröffnen können.

Experimentelles

Bei Raumtemperatur wurde $[\text{Li}(\text{thf})_4]\text{-3}$ (282 mg, 0.167 mmol) in THF (ca. 100 mL) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von 2 h eine THF-Lösung von $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (32 mg, 0.08 mmol) tropfenweise gegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich dabei von Orange nach Dunkelrot, und es bildete sich ein heller Niederschlag (LiCl). Nach dem Abtrennen des Niederschlags wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt und bei -28°C gelagert, wobei rote Kristalle von $[\text{Li}(\text{thf})_6]\text{-4}$ entstanden (60 mg, 0.017 mmol, 19.6 %).

Kristallstrukturdaten von $[\text{Li}(\text{thf})_6]\text{-4}$: $\text{AuGe}_{18}\text{Si}_{24}\text{O}_6\text{C}_{78}\text{LiH}_{210}$, $M_r = 3429.14 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.1 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 15.6521(18) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.237(17)^\circ$, $V = 3743.3(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.525 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 4.767 \text{ mm}^{-1}$, $2\Theta_{\text{max.}} = 51.90^\circ$, 26552 gemessene Reflexe, 4845 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0963$), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.7298/0.6726), $R_1 = 0.0389$, $wR_2 = 0.0662$, Stoe-IPDS-II-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 150 K). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxl.^[24] CCDC-634299 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.

Eingegangen am 6. Februar 2007

Stichwörter: Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Germanium · Gold

- [1] Die erste Gruppe-14-Clusterverbindung dieser Klasse konnte erst 1999 charakterisiert werden: N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 877.
- [2] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 664; A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745.
- [3] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333.
- [4] A. Schnepf, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2758.
- [5] A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2007**, 192.
- [6] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670; T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4161.
- [7] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245.
- [8] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990.
- [9] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 337.
- [10] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4026.
- [11] T. F. Fässler, A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, F. Kraus, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1638.
- [12] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, I. Krossing, U. Preiss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2624.
- [14] Der sterische Anspruch der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen ist so groß, dass sich die Methylgruppen der Liganden der beiden $\{\text{Ge}_9\}$ -Einheiten berühren, wodurch es zu einer Abwinkelung kommt. So liegt die $\text{Ge}1\text{-Si}1$ -Bindung in **4** nicht in der Ebene aus ligandengebundenen Ge-Atomen, sondern ist um 7.1° weg vom zentralen Goldatom ausgelenkt. Dass es sich hierbei zum Großteil um einen sterischen Effekt handelt, zeigen quantenchemische Rechnungen an den Modellverbindungen $[\text{AuGe}_{18}\text{H}_6]^-$ (**4'**) und $[\text{AuGe}_{18}(\text{SiMe}_3)_6]^-$ (**4''**), bei denen keine sterischen Effekte auftreten und ein identischer Verkippungswinkel von nur 1.4° berechnet wird.
- [15] A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5324.
- [16] A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1115.
- [17] Die Zahl gemeinsamer Elektronen (SEN) ist ein verlässliches Maß für die Bindungsordnung kovalenter Bindungen. Beispielsweise beträgt die SEN der Ge-Ge-Einfachbindung in der Modellverbindung $\text{R}_3\text{Ge}-\text{GeR}_3$ ($\text{R} = \text{NH}_2$) 1.04.
- [18] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit der RI-DFT-Version des Programm pakets Turbomole unter Verwendung des Becke-Perdew-86-Funktionalen ausgeführt. Die Basissätze 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. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231.
- [19] K. Koch, A. Schnepf, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1710.
- [20] SORI-CAD: sustained off resonance irradiation collision activated dissociation: J. Gauthier, T. Trautmann, D. Jacobson, *Anal. Chim. Acta* **1991**, *246*, 211.
- [21] Die entsprechenden Spektren sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [22] Betrachtet man **4** als ein Au^- -Zentrum mit zwei neutralen $\{\text{Ge}_9\}$ -Einheiten, so verbleiben für jede $\{\text{Ge}_9\}$ -Einheit 21 Gerüstbindungselektronen. Diese Betrachtungsweise ist in Einklang mit den Ergebnissen der Populationsanalyse,^[18] bei der dem zentralen Goldatom die größte negative Ladung zugeordnet wird. Ein neunatomiger Cluster mit 21 Gerüstelektronen liegt nach den Wade-Regeln bezüglich der Elektronenzahl zwischen einem *closo*- ($2n + n = 20$) und einem *nido*-Cluster ($2n + 4 = 22$). Da die Anordnung der neun Germaniumatome in den $\{\text{Ge}_9\}$ -Einheiten von **4** wegen der starken Verzerrungen weder einer *closo*- (dreifach überdachtes Prisma) noch einer *nido*-Struktur (einfach überdachtes quadratisches Antiprisma) entspricht, scheint eine Beschreibung von **4** mithilfe der Wade-Regeln wenig sinnvoll. Diese Beobachtung widerspricht den Ergebnissen für Zintl-Ionen, deren kaum verzerrte Strukturen vielfach gut mithilfe der Wade-Regeln beschrieben werden können.^[11]
- [23] M. J. Frampton, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1028.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Version 5.1, Bruker AXS, **1998**.