

# Die Gestalt zukünftiger Germaniumcluster

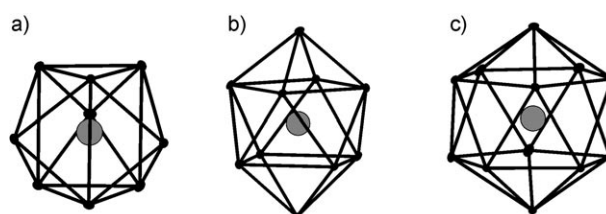
Nikolaus Korber\*

Clusterverbindungen · Germanium ·

Käfigverbindungen · Zintl-Anionen

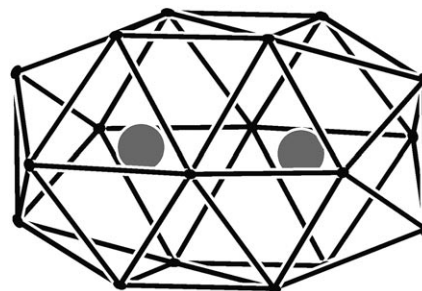
Das altehrwürdige Forschungsgebiet der Zintl-Anionen der Gruppe 14,<sup>[1]</sup> das lange Zeit hauptsächlich von akademischem Interesse war, hat in letzter Zeit zwei Durchbrüche verzeichnen können. Der erste war die oxidative Kupplung der lange bekannten  $\text{Ge}_9^{4-}$ -Clusteranionen in einer ionischen Flüssigkeit, bei der eine neue, kristalline Germaniummodifikation mit Clathrat-II-Struktur entstand.<sup>[2]</sup> Damit erfüllte sich der lange gehegte Traum, homoatomare Polyanionen der Nachübergangsmetalle als Bausteine für neue Elementstrukturen verwenden zu können. Die Auswirkungen dieser Entdeckung für Halbleiteranwendungen sind offensichtlich. Der zweite Durchbruch war die Entdeckung einer neuen Klasse übergangsmetallzentrierter löslicher Cluster wie  $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ ,<sup>[3]</sup>  $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ )<sup>[4]</sup> und erst kürzlich  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  sowie  $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]^{3-}$ .<sup>[5]</sup> Diese Anionen werden gewöhnlich aus den binären Zintl-Phasen  $\text{M}^{\text{I}}_4\text{Tt}_9$  ( $\text{M}^{\text{I}}=\text{Na}-\text{Cs}$ ;  $\text{Tt}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) mit einem metallorganischen Komplex des Übergangsmetalls in einem polaren Lösungsmittel synthetisiert, wobei sogar die Entstehung von Anionen genauso wahrscheinlich ist, die zwei oder auch drei Metallatome enthalten, wie  $[\text{Ni}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ ,<sup>[6]</sup>  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ ,<sup>[7]</sup>  $[\text{Pd}_2@\text{Sn}_{18}]^{4-}$ <sup>[8]</sup> und  $[(\text{Ni}-\text{Ni}-\text{Ni})@(\text{Ge}_9)_2]^{4-}$ .<sup>[9]</sup> Für diese endohedralen Zintl-Ionen ist der Begriff intermetalloide Cluster vorgeschlagen worden,<sup>[10]</sup> es handelt sich um interessante Modelle für dotierte Materialien und – in Analogie zu den homoatomaren Anionen – um mögliche Bausteine für aus Clustern zusammengefügte Nanomaterialien. Die Übergangsmetallatome haben abgeschlossene  $d^{10}$ -Konfigurationen und verändern die Elektronenzählung für den Hauptgruppenmetallkäfig nicht. Sie fungieren als Template, die größere Käfige wie Ikosaeder stabilisieren, die wiederum als leere homoatomare Käfiganionen der schwereren Elemente der Gruppe 14 in kondensierter Phase nicht zugänglich zu sein scheinen.

Alle diese neuen intermetalloiden Cluster haben eines gemeinsam: Ihre Gestalt ist deltaedrisch oder zumindest von einem Deltaeder abgeleitet. Die neunatomigen Käfige sind dreifach überdachte trigonale Prismen, die zehnatomigen Käfige zweifach überdachte quadratische Antiprismen, und die zwölftatomigen Spezies sind Ikosaeder (Abbildung 1), was der seit langem gehegten Vermutung, der Wade-Mingos-Formalismus<sup>[11]</sup> sollte auf ligandenfreie Tetrelcluster an-



**Abbildung 1.** Deltaederstrukturen von a)  $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$  (● Cu, ● Sn),<sup>[5]</sup> b)  $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$  (● Ni, ● Pb)<sup>[3]</sup> und c)  $[\text{Pd}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$  (● Pd, ● Pb).<sup>[4]</sup>

wendbar sein, zusätzliche Glaubwürdigkeit verleiht.<sup>[12]</sup> Natürlich weiß man aus NMR-Spektroskopiestudien, dass das polyedrische Gerüst dieser Schweratomkäfige im Unterschied zu den Gerüsten der Borane und Carborane hochflexibel ist.  $\text{Sn}_9^{4-}$ <sup>[13]</sup> und  $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$ <sup>[3]</sup> zeigen bei Raumtemperatur nur ein einziges Signal, weshalb keine allzu belastbare Beziehung zwischen der Gestalt der Anionen und der Elektronenzahl erwartet werden kann. Wegen der begrenzten Analogie zwischen polyedrischen Boranen und ligandenfreien Nachübergangsmetallen wurde vor kurzem mit dem Jellium-Modell für sphärische Cluster ein alternativer Ansatz vorgeschlagen.<sup>[14]</sup> Dennoch bleibt – trotz wohl begründeter Vorbehalte – die Schönheit eines vereinheitlichenden Formalismus für Borane und positive oder negative geladene Cluster von Nachübergangsmetallen verlockend, und der didaktische Wert dieser Analogien ist unbestreitbar. Hinzu kommt, dass auch dann, wenn bei Clustern mit zwei Übergangsmetallatomen das einfache Wade-Mingos-Modell versagen muss, das Tetrelgerüst immer noch ausschließlich durch Dreiecksflächen begrenzte Polyeder bildet, in denen alle Winkel an den Ecken möglichst ähnlich sind, und genau dies ist die Definition eines Deltaeders. Das großartige Deltaeder, das für  $[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}]^{4-}$ <sup>[15]</sup> (Abbildung 2) gefunden wurde, wie



**Abbildung 2.** Deltaederstruktur von  $[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}]^{4-}$  (● Pd, ● Ge).<sup>[15]</sup>

[\*] Prof. Dr. N. Korber

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg

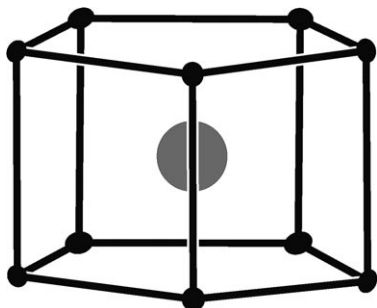
93040 Regensburg (Deutschland)

Fax: (+49) 941-943-1812

E-Mail: nikolaus.korber@chemie.uni-regensburg.de

auch die – sehr flexible – Struktur von  $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ <sup>[7]</sup> belegen diesen Trend. Folglich waren es Deltaeder, die für neue endohedrale Cluster der Gruppe 14 zu erwarten waren.

Dies ist der eine Grund, warum die sehr regelmäßige pentagonal-prismatische Struktur von  $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ , über die Wang et al. nun berichtet haben,<sup>[16]</sup> eine erhebliche Überraschung ist (Abbildung 3). Drei entschieden unähnliche Win-



**Abbildung 3.** Pentagonal-prismatische Struktur von  $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$  (● Co, ● Ge).

kel an den Ecken ( $108^\circ$  und  $2 \times 90^\circ$ ), und keine Dreiecksseite in Sicht! Der zweite Grund, warum dieser intermetalloide Cluster bemerkenswert ist, ist das Übergangsmetall innerhalb des pentagonalen Prismas. Zuvor hatte man nur die späten Übergangsmetalle der Gruppe 10 sowie Kupfer in ligandenfreie Nicht-Kohlenstoff-Tetrelkäfige einführen können, trotz der Behauptung, dass „die meisten Übergangsmetalle des Periodensystems“ in Käfige wie das ikosaedrische Stannasphären  $\text{Sn}_{12}^{2-}$  passen sollten, das durch Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase charakterisiert wurde.<sup>[17]</sup> Man muss allerdings betonen, dass Gasphasenexperimente bei der Entwicklung der Chemie endohedrales Tetrelcluster das Tempo vorgelegt haben: In unserem Fall wurde  $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$  bereits 2001 durch Laserverdampfung von Co/Ge-Mischungen entdeckt.<sup>[18]</sup> Die endohedrale Natur der Cluster wurde damals mithilfe einer doppelten Laserablation bewiesen, als Struktur wurde ein zweifach überdachtes quadratisches Antiprisma berechnet. Wenn das Konzept des geschlossenschaligen Charakters des eingeschlossenen Übergangsmetallatoms wahr ist, dann sollte der nun vorgestellte Cluster aus einem  $\text{Co}^-$  in einem  $\text{Ge}_{10}^{2-}$ -Käfig bestehen. Dies wird durch die natürliche Ladung von  $-1.05$ , die die Autoren für Co berechnen, bestätigt.

Interessanterweise wurde praktisch gleichzeitig mit der Präparation von  $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$  eine detaillierte theoretische Studie über Germaniumcluster mit zehn Ecken publiziert, die auch die isoelektronischen Spezies  $[\text{Ni}@\text{Ge}_{10}]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}@\text{Ge}_{10}]^{2-}$  und  $[\text{Zn}@\text{Ge}_{10}]^{2-}$  berücksichtigte.<sup>[19]</sup> Für alle wurden als Strukturen mit der niedrigsten Energie zweifach überdachte quadratische Antiprismen berechnet, wie sie gemäß den Wade-Mingos-Regeln erwartet werden. Die gleiche berechnete Gestalt hatte sich schon vorher für den leeren  $\text{Ge}_{10}^{2-}$ -Käfig ergeben.<sup>[20]</sup> Fässler und Mitarbeiter wiederholten die Rechnungen für  $[\text{Ni}@\text{Ge}_{10}]^{2-}$  und  $\text{Ge}_{10}^{2-}$  mit leicht anderen Basissätzen und bestätigten die *closo*- $D_{4d}$ -Gestalt für diese Anionen.<sup>[16]</sup> Für  $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$  allerdings wurde mit denselben Methoden die auch experimentell beobachtete prismatische

Struktur mit angenäherter  $D_{5h}$ -Punktsymmetrie berechnet. Die Energiedifferenz zwischen diesem Minimum und dem zweifach überdachten quadratischen Antiprisma ist mit  $13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  relativ klein, und noch kleiner ist die Differenz für die invertierte Situation bei  $[\text{Ni}@\text{Ge}_{10}]^{2-}$ , wo die pentagonal-prismatische Gestalt nur  $5.33 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $D_{4d}$ -Minimum liegt. Eine Art Grenze scheint beim Wechsel von endohedralen Atomen der Gruppe 10 zu solchen der Gruppe 9 überschritten worden zu sein, und das eingeschlossene Übergangsmetallatom ist offenbar kein so unschuldiges Templat, wie man aufgrund der früheren Ergebnisse angenommen hatte.

Wie schon weiter oben betont, ergeben sich Erkenntnisse zur Chemie intermetalloider Cluster von Elementen der Gruppe 14 durchaus gleichberechtigt aus Gasphasenexperimenten, Rechnungen und Synthesen in kondensierter Phase. In diesem Sinne sollten auch die erst in jüngster Zeit veröffentlichten theoretischen Untersuchungen über  $\text{Ge}_n$ -Cluster ( $n = 9\text{--}24$ ) mit eingeschlossenen Hafniumatomen Beachtung finden. Es zeigt sich, dass das dominierende Wachstumsverhalten der  $[\text{Hf}@\text{Ge}_n]$ -Cluster auf pentagonalen Prismen beruht, und dass ab  $n = 14$  Fulleren-artige Strukturen aufzutreten beginnen.<sup>[21]</sup> Es gibt also Hoffnung, dass  $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$  kein kurioser Einzelfall in der Chemie intermetalloider Germaniumcluster bleiben wird, sondern nur der erste der zukünftigen nichtdeltaedrischen Cluster sein wird.

Online veröffentlicht am 12. März 2009

- [1] a) J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682–704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670–690; b) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4289–4293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4161–4165.
- [2] a) A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320–323; b) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2624–2628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2572–2575.
- [3] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2005**, 247–249.
- [4] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178–9186; E. N. Esenturk, J. Fetting, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2132–2134.
- [5] S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffman, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4482.
- [6] E. N. Esenturk, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12–13.
- [7] B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fetting, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567–4574.
- [8] Z.-M. Sun, H. Xiao, J. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9560–9561.
- [9] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4094–4096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4026–4028.
- [10] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6400–6406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6242–6247.
- [11] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; b) D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99–102; c) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319.
- [12] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347–377.
- [13] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4629–4630.

- [14] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, *Dalton Trans.* **2008**, 6083–6088.
- [15] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7676–7677.
- [16] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2032–2036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998–2002.
- [17] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8390–8391.
- [18] X. Zhang, G. Li, Z. Gao, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, 1573–1576.
- [19] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, M.-M. Uță, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4542–4550.
- [20] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, M.-M. Uță, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4974–4981.
- [21] J. Wang, X. Chen, J. H. Liu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8868–8876.

## No small Matter

Micro and Nano:

For subscription details please contact Wiley Customer Service:

- >> [cs-journals@wiley.com](mailto:cs-journals@wiley.com) (North and South America)
- >> [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de) (Germany/Austria/Switzerland)
- >> [cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk) (All other areas)

**WILEY-VCH**



**Impact Factor**  
**6.408**  
Thomson Reuters Citation Report 2007

» provides the very best forum for experimental and theoretical studies of fundamental and applied interdisciplinary research at the micro- and nanoscales

**Increased frequency from 12 to 24 issues!**

2009, Volume 5, 24 issues.  
 Print ISSN 1613-6810. Online ISSN 1613-6829

For more information please visit  
[www.small-journal.com](http://www.small-journal.com)  
 or contact us at [small@wiley-vch.de](mailto:small@wiley-vch.de)