

[Ge₁₂{FeCp(CO)₂}₈{FeCpCO}₂] – ähnliche Atomanordnungen im Ge₁₂-Clusterkern und in der Hochdruckmodifikation Germanium (II)**

Christian Schenk, Florian Henke und Andreas Schnepf*

Metalloide Cluster^[1] der allgemeinen Summenformel M_nR_m ($n > m$; R = Ligand, beispielsweise Si(SiMe₃)₃ oder N(SiMe₃)₂) sind ideale Modellverbindungen für den unbekannten Grenzbereich zwischen Molekülen und Festkörperphase.^[2] Dieses Grenzgebiet ist besonders für Metalle und Halbmetalle von Interesse, da drastische Veränderungen der physikalischen Eigenschaften während der Reduktion von salzartigen, oxidierten Verbindungen (z. B. Oxide, Halogenverbindungen: Isolatoren) zur entsprechenden Festkörperphase (Metall: Leiter; Halbmetall: Halbleiter) stattfinden.^[3] Da sich die Abmessungen metalloider Cluster bis in den Nanometerbereich erstrecken, eröffnet die Synthese solcher Clusterverbindungen auch einen Zugang zu strukturellen Informationen kleiner Nanopartikel, eine wichtige Grundvoraussetzung für das Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in diesem schnell wachsenden Gebiet.^[4]

Im Fall von Germanium wurden in den letzten Jahren mehrere verschiedene Syntheserouten für metalloide Cluster vorgestellt, wobei gezeigt werden konnte, dass innerhalb dieser Klasse an Clusterverbindungen neue Struktur motive und außergewöhnliche Bindungssituationen realisiert werden. So wurde [Ge₁₀(SiⁱBu₃)₆]⁺ über eine reduktive Eliminierung erhalten,^[5] während [Ge₅{CH(SiMe₃)₂}]^[6] und Ge₆(C₆H₃Dipp₂)₂ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)^[7] mithilfe einer reduktiven Kupplung synthetisiert wurden. Die bisher fruchtbarste Syntheseroute zu metalloiden Germaniumclustern nutzt die Disproportionierung von metastabilen Germanium(I)-Halogeniden. Auf diesem Weg konnten metalloide

Cluster mit acht ([Ge₈{N(SiMe₃)₂}]₆),^[8] [Ge₈{(OtBu)₂-C₆H₃}]₆,^[9] neun ([Ge₉{Si(SiMe₃)₃}]₃),^[10] zehn ([Ge₁₀{Si(SiMe₃)₃}]₄(SiMe₃)₂Me)[−],^[11] [Ge₁₀{Fe(CO)₄}[Na(thf)₃}]₆,^[12] und vierzehn ([Ge₁₄{E(SiMe₃)₃}]₅{Li(thf)₂}]₃ (E = Si, Ge))^[13,14] Germaniumatomen im Clusterkern hergestellt werden.

Im Bereich metalloider Hauptgruppenmetallcluster nimmt [Ge₁₀{Fe(CO)₄}[Na(thf)₃}]₆ eine außergewöhnliche Stellung ein, da es sich dabei um den einzigen metalloiden Cluster handelt, der ausschließlich von Übergangsmetallliganden stabilisiert wird; folglich ist der Einfluss von Übergangsmetallliganden auf metalloide Cluster nahezu unerforscht. Weiterhin könnten Übergangsmetallstabilisierte metalloide Cluster einen Zugang zu neuen binären Materialien eröffnen.^[15] Übergangsmetallverbindungen wurden jedoch in der Vergangenheit bereits in der Synthese von Germaniumclustern eingesetzt; entweder als Liganden, um vollständig substituierte Cluster wie [Ge₆{Cr(CO)₅}]₆^[16] zu erhalten, oder in verschiedenen Folgereaktionen mit Zintl-Ionen,^[17] die zu größeren Clustern wie [Pt@Pb₁₂]^{2−},^[18] [Au₃Ge₄₅]^{9−}^[19] oder [Ni₃Ge₁₈]^{4−} führten.^[20] Solche Folgereaktionen mit Übergangsmetallverbindungen wurden kürzlich auch für den metalloiden Germaniumcluster [Ge₉{Si(SiMe₃)₃}]₃[−] beschrieben. Über diese Reaktionen sind die Clusterverbindungen [M(CO)₃Ge₉{Si(SiMe₃)₃}][−] (M = Cr, Mo, W)^[21,22] und [MGe₁₈{Si(SiMe₃)₃}]₆^X (X = −1: M = Cu, Ag, Au;^[23,24] X = 0: M = Zn, Cd, Hg^[25]) zugänglich, deren Clusterkerne zehn bzw. neunzehn Metallatome enthalten.

Hier stellen wir jetzt das zweite Beispiel eines metalloiden Hauptgruppenmetallclusters vor, der ausschließlich von Übergangsmetallliganden stabilisiert ist und bei dem eine einzigartige Anordnung der Tetrelatome im Clusterkern realisiert wird: Die Umsetzung einer GeBr-Lösung (CH₃CN, THF, *n*Bu₃N (2:2:1); 0.28 M) mit festen K[FeCp(CO)₂] (Cp = Cyclopentadienyl) führt zu einer schwarzen Reaktionslösung, aus der nach Aufarbeitung schwarze Kristalle des metalloiden Germaniumclusters [Ge₁₂{FeCp(CO)₂}]₈{FeCp(CO)₂}] (**1**) erhalten wurden. Zur Aufklärung der Molekülstruktur von **1** (Abbildung 1) wurde Synchrotronstrahlung (ANKA Karlsruhe, Deutschland) verwendet. Die Anwendung von Synchrotronstrahlung war notwendig, da alle größeren Kristalle von **1** verzwillingt sind und die typische Form eines Schwalbenschwanzzwilling aufweisen. Somit sind nur die kleinsten Kristalle von **1** einkristallin und für eine Struktur aufklärung geeignet. Mithilfe von Synchrotronstrahlung konnte dabei ein Datensatz erhalten werden, mit dem die Struktur von **1** exakt bestimmt werden konnte.^[26]

Der metalloide Cluster **1** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit dem Inversionszentrum in der Mitte der Bindung zwischen den beiden „nackten“ Germaniumatomen Ge6 und Ge6a, sodass **1** C₂-symmetrisch

[*] Prof. Dr. A. Schnepf

Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: andreas.schnepf@uni-tuebingen.de

Dr. C. Schenk

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

Dr. F. Henke

Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie, KIT-Campus Süd
Postfach 6980, 76049 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Rückkehrstipendium (C.S.). Außerdem danken wir dem Monash Sun Grid (Monash University) für die Bereitstellung von Rechenzeit. Des Weiteren danken wir dem KIT für den Zugang zum Synchrotron ANKA und Dr. G. Buth für die Hilfe während der dorthin Einkristallmessungen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Synthese, massenspektrometrische Untersuchungen und Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207224> zu finden.

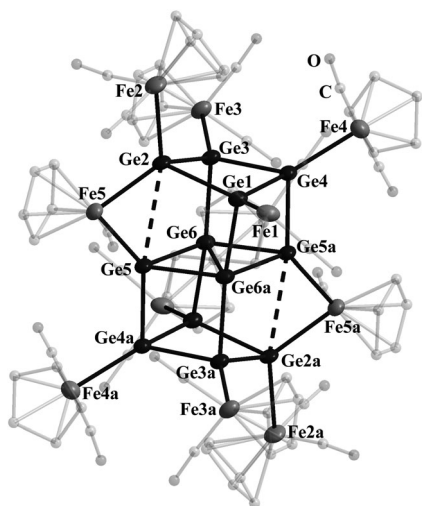


Abbildung 1. Molekülstruktur des metalloiden Clusters **1** ohne Wasserstoffatome (Schwingungsellipsoide der Fe- und Ge-Atome sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt). Die CO- und Cp-Gruppen sind zur besseren Übersicht transparent dargestellt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ge1-Ge2 260.41(15), Ge1-Ge4 253.33(13), Ge1-Ge6 255.34(15), Ge1-Fe1 243.52(17), Ge2-Ge3 257.35(13), Ge2-Fe2 249.3(2), Ge2-Fe5 240.59(17), Ge3-Ge4 253.24(15), Ge3-Ge6a 254.38(14), Ge3-Fe3 241.14(16), Ge4-Ge5 249.05(15), Ge4-Fe4 243.73(17), Ge5-Ge6 256.05(13), Ge5-Ge6a 251.37(16), Ge5-Fe5 230.80(17), Ge6-Ge6a 275.28(18); Ge1-Ge4-Ge3 83.113(47), Ge1-Ge2-Ge3 80.933(46), Ge1-Ge4-Ge5 89.875(45), Ge5-Ge6-Ge5a 114.298(53), Ge6-Ge5-Ge6a 65.702(43), Ge2-Fe5-Ge5a 86.055(59).

ist. Die Germaniumatome Ge1 bis Ge5 und deren Symmetrieäquivalente sind an vier Bindungspartner in einer leicht verzerrt tetraedrischen Anordnung gebunden, wobei Ge-Ge-Bindungen in einem engen Bereich von 249–260 pm gebildet werden. Demgegenüber sind die beiden „nackten“ Germaniumatome Ge6 und Ge6a an fünf Bindungspartner gebunden und weisen zueinander einen langen Bindungsabstand von 275 pm auf, wobei alle Bindungspartner auf einer Seite der Koordinationssphäre lokalisiert sind. Eine solche Anordnung wurde auch bei den „nackten“ Siliciumatomen in $\text{Si}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ ^[27] oder bei den „nackten“ Germaniumatomen in $[\text{Ge}_{14}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_3\}_5\{\text{Li}(\text{thf})_2\}_3]$ (**2**; E = Si, Ge) beobachtet,^[13,14] wobei im Fall des Ge_{14} -Clusters **2** auch ein vergleichbarer Ge-Ge-Abstand von 286 pm gefunden wird. Dieser Befund deutet daraufhin, dass eine solche „invers tetraedrische“ Anordnung^[27] ein günstiges Strukturmotiv im Bereich metalloider Clusterverbindungen der 14. Gruppe ist.

Die Anordnung der zwölf Germaniumatome im Clusterkern von **1** kann als zwei verzerrte, über einen gemeinsamen Vierring (Ge6-Ge5-Ge6a-Ge5a) verknüpfte Würfel beschrieben werden. Diese Anordnung stellt ein neuartiges Strukturmotiv im Bereich molekularer

Verbindungen des Germaniums dar. Eine vergleichbare Anordnung von Germaniumatomen wird allerdings in der Hochdruckmodifikation Germanium (II) $[\text{Ge}(t\text{I}4)]$ gefunden:^[28] Auch dort findet man Ge_{12} -Einheiten, bei denen die Germaniumatome in derselben Art und Weise wie in **1** angeordnet sind (Abbildung 2).

Aufgrund dieser Ähnlichkeiten kann die Anordnung der 12 Germaniumatome innerhalb des Clusterkerns von **1** als strukturelle Annäherung an die β -Zinn-artige Hochdruckmodifikation Germanium (II) angesehen werden, die bei einem Druck von 10.8 GPa stabil ist. Eine solche Ähnlichkeit zu einer Hochdruckmodifikation wurde auch beim metalloiden Zinncluster $[\text{Sn}_{15}[\text{NDippSiMe}_3]_6]$ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) beobachtet, bei dem die Anordnung der 15 Zinnatome als Ausschnitt aus einer kubisch-innenzentrierten Packung angesehen werden kann,^[29] eine Struktur, die von elementarem Zinn bei Drücken von (45 ± 5) GPa gebildet wird.^[30] Folglich ist **1** das zweite Beispiel, bei dem die Anordnung der Tetrelatome innerhalb des Clusterkerns eine strukturelle Ähnlichkeit zu einer Hochdruckmodifikation aufweist, was möglicherweise durch die dichte Anordnung der Liganden induziert wird.^[31]

Im Fall von **1** ist der Ge_{12} -Clusterkern durch zwei verschiedenartige Liganden abgeschirmt: Acht $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ -Liganden sind terminal an den Clusterkern mit Ge-Fe-Bindungslängen von 240.7 bis 249.4 pm gebunden.^[32] Zusätzlich sind zwei $[\text{FeCp}(\text{CO})]$ -Liganden unsymmetrisch verbrückend gebunden, wobei deutlich kürzere Bindungen von 231 pm (Ge5-Fe5) und 239 pm (Ge2-Fe5) gebildet werden. Aufgrund der kleinen Ge-Fe-Abstände zu den verbrückenden $[\text{FeCp}(\text{CO})]$ -Einheiten kommt es zu einem Ge-Ge-Kontakt zwischen den gebundenen Germaniumatomen (Ge2, Ge5), deren Abstand mit 322 pm deutlich kleiner ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien (422 pm).^[33] Die stark verzahnte Anordnung der Liganden in **1** führt zu einer dicht gepackten Ligandenhülle (siehe das Kalottenmodell in Abbildung S2 der Hintergrundinformationen). Diese dichte Packung, die

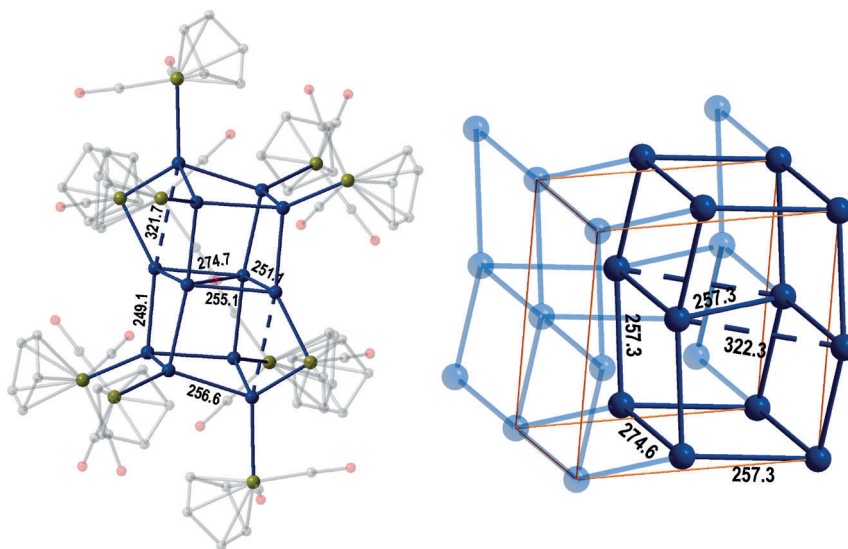


Abbildung 2. Vergleich der Anordnung der Germaniumatome in **1** (links) und der Festkörperstruktur Germanium (II) $[\text{Ge}(t\text{I}4)]$ (rechts).

nur durch die Abspaltung zweier CO-Moleküle von zwei $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ -Liganden möglich ist, sodass Fe10 und Fe10a eine verbrückende Position einnehmen, dürfte der Grund für die strukturelle Annäherung an die Hochdruckmodifikation Germanium (II) sein.

Um einen tieferen Einblick in die Bindungssituation von **1** zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen sowie eine Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse am vollständigen metalloiden Cluster **1** durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen für Details).^[34] Der Populationsanalyse zufolge weisen alle Eisenatome der terminal gebundenen $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ -Liganden eine negative Ladung von -1.1 auf, sodass diese als normale 18-Valenzelektronen(VE)-Komplexe beschrieben werden können. Ungeachtet dessen beträgt die Partialladung des Eisenatoms in der verbrückenden $[\text{FeCp}(\text{CO})]$ -Einheit nur -0.3 . Da hier gleichzeitig sehr kurze Germanium-Eisen-Bindungen von 231 und 239 pm gebildet werden, weist dies auf einen wesentlichen Rückbindungsanteil vom Eisenatom zu den Germaniumatomen hin, wodurch die geringe negative Ladung plausibel wird. Für die „nackten“ Germaniumatome (Ge6) wird eine leicht negative Ladung von -0.2 berechnet, und für die verbleibenden ligandengebundenen Germaniumatome ist die berechnete Partialladung null oder mit $+0.2$ schwach positiv. Alle äußeren Ge-Ge-Kanten des Clusterkerngerüsts von **1** können aufgrund der Bindungslängen im Bereich von 249 bis 260 pm als leicht verlängerte Ge-Ge-Einfachbindungen beschrieben werden. Dagegen ist die Bindung zwischen den zwei „nackten“ Germaniumatomen (Ge6, Ge6a) mit 275 pm signifikant länger. Dieser Trend ist in Einklang mit den berechneten gemeinsamen Elektronenzahlen (shared electron numbers, SENs) der Zweizentren(2c)-Bindungsanteile.^[35] So wird für die lange Ge6-Ge6a-Bindung eine 2c-SEN von 0.9 berechnet, während für die äußeren kürzeren Ge-Ge-Bindungen höhere 2c-SENs von 1 bis 1.16 berechnet werden. Des Weiteren wird eine schwache bindende Wechselwirkung zwischen den beiden durch den $[\text{FeCp}(\text{CO})]$ -Liganden verbrückten Germaniumatomen (Ge2, Ge5) gefunden, da hier eine 2c-SEN von 0.2 berechnet wird. Die σ -Bindungen der normalen Zweizentrenbindungen lassen sich anhand der Gestalt des HOMO von **1** erkennen (Abbildung 3, links).

Neben den Zweizentrenbindungsanteilen findet man bei der Populationsanalyse auch starke Mehrzentrenbindungsanteile, z. B. für die Bindung im mittleren Ge_4 -Ring, welche anhand des berechneten HOMO-14 ersichtlich ist (Abbil-

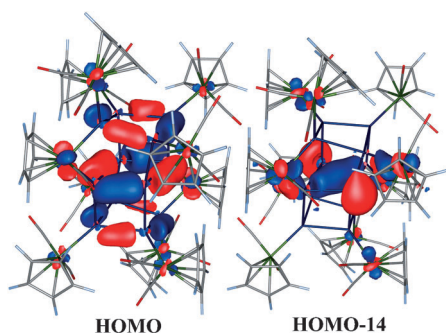


Abbildung 3. Ausgewählte berechnete Molekülorbitale von **1**.

dung 3). Für die Dreiringe Ge6-Ge6a-Ge5 und Ge6-Ge6a-Ge5a werden dabei Dreizentren-SENs von 0.34 berechnet. Ferner findet man in den beiden äußeren Ge_4 -Ringen (Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 und Ge1a-Ge2a-Ge3a-Ge4a) Dreizentren(3c)-SENs von 0.12 (Ge1-Ge2-Ge3) bzw. 0.10 (Ge1-Ge2-Ge4). Zusammenfassend lässt sich die Bindungssituation in **1** so beschreiben, dass **1** aus drei Vierringen aufgebaut ist, in denen die Bindungselektronen delokalisiert sind und die miteinander durch lokalisierte Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen (Ge1-Ge6, Ge3-Ge6 und Ge4-Ge5) verbunden sind.^[36]

Das Strukturmerkmal von Ge_4 -Ringen mit delokalisierten Bindungselektronen die durch lokalisierte 2c2e-Bindungen verbunden sind, ist vergleichbar mit dem Aufbau, der innerhalb des Clusterkerns des metalloiden Germaniumclusters $[\text{Ge}_{14}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_3\}_5\{\text{Li}(\text{thf})_2\}_3]$ (**2**; E = Si, Ge) gefunden wurde.^[13,14] In **2** sind auch drei viergliedrige Ge_4 -Ringe mit delokalisierten Bindungen vorhanden, die wiederum durch stark lokalisierte 2c2e-Ge-Ge-Bindungen miteinander verbunden sind. Die Bindungssituation innerhalb der Ge_4 -Einheiten im Ge_{14} -Cluster **2** kann nach umfangreichen quantenchemischen Rechnungen als Singulett-Diradikaloid beschrieben werden. Weiterhin reagiert **2** leicht mit C-H-Bindungen von Lösungsmittelmolekülen.^[13] Dieser Hinweis auf einen möglichen radikalischen Charakter von **1** und der berechnete HOMO-LUMO-Abstand von nur 0.8 eV ^[37] könnten eine Erklärung für die hohe Reaktivität von **1** sein, dessen Kristalle sehr instabil sind. Das Auftreten der Ge_4 -Einheiten wirft weiterhin die Frage nach der Bedeutung solcher viergliedrigen Ringe als wichtige Intermediate und Bausteine für den Aufbau und das Wachstum metalloider Cluster auf und folglich die Frage nach der Bedeutung solcher Strukturen als Zwischenprodukte auf dem Weg zur Festkörperphase.

Um diesen Aspekt zu beleuchten, wurden weitere quantenchemische Rechnungen durchgeführt, welche zeigen, dass die Bildung eines ringförmigen $[\text{Ge}_4\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_4]$ -Moleküls ausgehend vom $[\text{Ge}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}]$ -Radikal exotherm mit $\Delta G = -483 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist. Weitere Reaktionsschritte für ein Clusterwachstum werden bei größer werdenden Clusterverbindungen immer komplexer und demzufolge auch immer spekulativer.^[38] Die Bildung des metalloiden Germaniumclusters $[\text{Ge}_{12}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_8\{\text{FeCp}(\text{CO})\}_2]$ (**1**), ausgehend von drei $[\text{Ge}_4\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_4]$ -Einheiten ist dabei mit $\Delta G = -61 \text{ kJ mol}^{-1}$ leicht exotherm (Abbildung 4).

Darüber hinaus ist die Bildung des vollständig substituierten trigonal-prismatischen $[\text{Ge}_6\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_6]$ -Clusters **3**^[40] mit $\Delta G = -239 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark exotherm. Die Bildung von

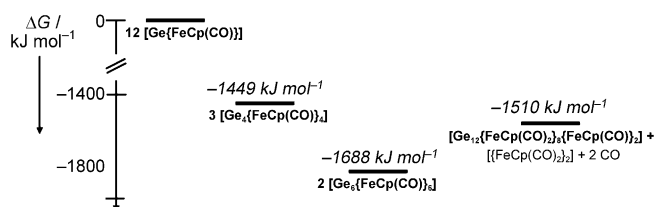


Abbildung 4. Berechnete Energien für die Bildung von **1** ausgehend von monomeren $[\text{Ge}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}]$ -Einheiten. Alle Energien sind relativ zu zwölf monomeren $[\text{Ge}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}]$ -Einheiten angegeben.^[39]

1 ist somit im Vergleich zur Bildung von **3** energetisch ungünstig. Hinweise für die Anwesenheit von **3** in der Reaktionslösung konnten mithilfe der Massenspektrometrie erhalten werden, da das dominierende Signal im Massenspektrum der Reaktionslösung der anionischen Gasphasenverbindung $[\text{Ge}_6\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_6\{\text{FeCp}(\text{CO})\}]^-$ (**3a**) zugeordnet werden kann.^[41] Die Bildung von **3a** unter Anlagerung eines weiteren $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ -Liganden an **3** ist dabei im Einklang mit den Reaktionsbedingungen, bei denen der Ligand in etwa 7 % Überschuss eingesetzt wurde.^[42]

Die hier vorgestellte Synthese und strukturelle Charakterisierung des metalloiden Germaniumclusters $[\text{Ge}_{12}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_8\{\text{FeCp}(\text{CO})\}_2]$ (**1**), der in einer komplexen, mehrstufigen Reaktionskaskade gebildet wird, bei der die Konkurrenzreaktion zur Bildung von $[\text{Ge}_6\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_6]$ (**3**) energetisch bevorzugt ist, eröffnet einen weiteren Einblick in den Grenzbereich zwischen Molekülen und Festkörperphase des Germaniums. Die einzigartige Anordnung der 12 Germaniumatome in **1**, die als strukturelle Annäherung an die Hochdruckmodifikation Germanium (II) angesehen werden kann, wird wahrscheinlich durch die dicht gepackte Ligandenhülle verursacht. Dies zeigt, dass Struktur motive von Hochdruckmodifikationen auch bei metalloiden Germaniumclustern wichtig sind, und somit auch im Bereich nanoskaliger Germaniumteilchen auf dem Weg hin zu elementarem Germanium eine wichtige Rolle spielen.

Eingegangen am 6. September 2012,
veränderte Fassung am 29. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 4. Januar 2013

Stichwörter: Germanium · Hauptgruppenchemie · Metalloide Cluster · Übergangsmetalle

- [1] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114–3116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926–2928.
- [2] a) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682–3704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532–3554; b) A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 680–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 664–666.
- [3] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131–3136.
- [4] H. Schnöckel, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4125–4136.
- [5] A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8776–8777.
- [6] A. F. Richards, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, *23*, 2841–2844.
- [7] A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4205–4208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4071–4074.
- [8] A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 940–942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 911–913.
- [9] A. Schnepf, C. Drost, *Dalton Trans.* **2005**, 3277–3280.
- [10] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2728–2729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2624–2625.
- [11] A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2007**, 192–194.
- [12] A. Schnepf, C. Schenk, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5499–5502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5373–5376.
- [13] C. Schenk, A. Kracke, K. Fink, A. Kubas, W. Kloppe, M. Neumaier, H. Schnöckel, A. Schnepf, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2518–2524.
- [14] C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2008**, 4643–4645.
- [15] Thermolyse oder Photolyse metalloider Cluster mit Übergangsmetallliganden könnte zur Eliminierung der flüchtigen

Liganden (z. B. CO) am Übergangsmetallatom führen, wodurch neue binäre Materialien zugänglich wären. Eine graphische Darstellung dieses Prozesses ist in den Hintergrundinformationen abgebildet (Abbildung S1).

- [16] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, G. Renner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1754–1756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1664–1666.
- [17] a) J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397; b) J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682–704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670–690; c) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4289–4293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4161–4165; d) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670.
- [18] E. N. Esenturk, J. Fetting, Y. F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2132–2134.
- [19] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, I. Krossing, U. Preiss, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5404–5407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5310–5313.
- [20] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4094–4096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4026–4028.
- [21] C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2009**, 3208–3210.
- [22] F. Henke, C. Schenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6704–6710.
- [23] C. Schenk, F. Henke, G. Santiago, I. Krossing, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2008**, 4436–4441.
- [24] C. Schenk, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5408–5410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5314–5316.
- [25] F. Henke, C. Schenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2009**, 9141–9145.
- [26] Kristallstrukturdaten für **1**: $[\text{Ge}_{12}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_8\{\text{FeCp}(\text{CO})\}_2] \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$, $\text{Ge}_{12}\text{Fe}_{10}\text{O}_{18}\text{C}_{74}\text{H}_{56}$, $M_r = 2662.77 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.1 \times 0.02 \times 0.01 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.1426(9)$, $b = 12.4854(9)$, $c = 15.2993(10) \text{ Å}$, $\alpha = 70.124(5)$, $\beta = 75.123(5)$, $\gamma = 67.488(5)^\circ$, $V = 1993.6(2) \text{ Å}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.218 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 6.267 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, 12011 gemessene, 6184 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0922$), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.4011/0.8808), $R_1 = 0.0537$, $wR_2 = 0.1212$, STOE-IPDS-II-Diffraktometer (Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0.8 \text{ Å}$), 150 K). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Benutzte Programme: SHELXS und SHELXL. CCDC-896198 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. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [27] G. Fischer, V. Huch, P. Mayer, S. K. Vasisht, M. Veith, N. Wiberg, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8096–8099; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7884–7887.
- [28] C. S. Menoni, J. Z. Hu, I. L. Spain, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 362–368.
- [29] 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*, 4439–4443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333–4337.
- [30] S. Desgreniers, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 10359.
- [31] Die Ähnlichkeit der Anordnung von Metallatomen innerhalb eines metalloiden Clusters zu einer Hochdruckmodifikation des jeweiligen Elementes wurde erstmals bei metalloiden Clustern der 13. Gruppe beobachtet und diskutiert.^[3,31b] Folglich scheint eine solche strukturelle Annäherung eine generelle Eigenschaft im Bereich metalloider Clusterverbindungen zu sein, d. h. innerhalb solcher Clusterverbindungen werden, induziert durch die Ligandenhülle, Anordnungen unter Normalbedingungen

- realisiert, die beim Element nur von Hochdruckmodifikationen bekannt sind.^[31a] a) J. Steiner, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5429–5433; b) „Group 13 Chemistry—From Fundamentals to Application“: A. Schnepf, H. Schnöckel in *ACS Symposium Series*, Vol. 822 (Hrsg.: P. Y. Shapiro, D. A. Atwood), American Chemical Society, New York, **2002**, S. 154–167.
- [32] Die Ge-Fe-Bindungslängen zu den terminalen [FeCp(CO)₂]-Liganden liegen zwischen denen, die in [GeClMe₂{FeCp*(CO)₂}] (233.9 pm),^[32a] [GeCl₂{FeCp(CO)₂}₂] (235.7 pm)^[32b] und [LGe{FeCp(CO)₂}] (249.6 pm)^[32c] [L = CH-{CMe(NAr)}₂; Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃] gefunden werden: a) H. Tobita, K. Ishiyama, Y. Kawano, S. Inomata, H. Ogino, *Organometallics* **1998**, *17*, 789–794; b) M. A. Bush, P. Woodward, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1833–1838; c) S. Inoue, M. Driess, *Organometallics* **2009**, *28*, 5032–5035.
- [33] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [34] Für weitere Details zu den DFT-Rechnungen siehe die Hintergrundinformationen.
- [35] Die Zahl gemeinsamer Elektronen (SEN) ist ein verlässliches Maß für die Bindungsstärke kovalenter Bindungen. Beispielsweise beträgt die SEN für die Ge-Ge-Einfachbindung in der Modellverbindung R₃GeGeR₃ (R = NH₂) 1.04.
- [36] Die Anordnung der drei Ge₄-Ringe mit delokalisierten Bindungselektronen erinnert an die Schichten im Graphit – eine Festkörperstruktur, die für das Element Germanium unbekannt ist.
- [37] Die berechneten HOMO-LUMO-Abstände bei anderen metallischen Germaniumclustern mit konventionellen Liganden (z. B. *t*Bu, SiMe₃), welche mit derselben DFT-Methode berechnet wurden, liegen normalerweise über 2 eV.
- [38] Angaben zu Energie und HOMO-LUMO-Abständen sowie Atomkoordinaten und Bilder der berechneten Strukturen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [39] Ein ausführliches Schema, das alle berechneten Strukturen beinhaltet, ist in den Hintergrundinformationen (Abbildung S7) zu finden.
- [40] Die Anordnung der Germaniumatome im Clusterkern sowie die Ligandenanordnung in **3** ist vergleichbar zu der im bereits bekannten trigonal-prismatischen Cluster [Ge₆{(Me₃Si)₂CH}₆]: A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97–98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55–56.
- [41] Siehe die Hintergrundinformationen für die Ergebnisse der Gasphasenexperimente (SORI-CAD) von **3a**.
- [42] Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Addition eines weiteren Liganden von [Ge₆{FeCp(CO)₂}₆] (**3**) zu [Ge₆{FeCp(CO)₂}₆{FeCp(CO)}][–] (**3a**) exotherm verläuft:
- $$\mathbf{3} + [\text{FeCp}(\text{CO})_2]^- \rightarrow \mathbf{3a} + \text{CO}; \Delta G = -25 \text{ kJ mol}^{-1}$$