

Metalloide Cluster

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201510831

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201510831



Der größte metalloide Cluster der 14. Gruppe, $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$: eine Zwischenstufe auf dem Weg zu elementarem Germanium

Oleksandr Kysliak, Claudio Schrenk und Andreas Schnepf*

Professor Hansgeorg Schnöckel gewidmet

Abstract: Die Oxidation von $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]^-$ ($\text{Hyp} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) mit einem Fe^{II} -Salz ergibt den größten metalloiden Cluster der 14. Gruppe, $\text{Ge}_{18}(\text{Hyp})_6$ (**1**). Die Anordnung der 18 Germaniumatome in **1** zeigt dabei Ähnlichkeiten zur Festkörpermodifikation $\text{Ge}(\text{cF136})$. Zusätzlich kann **1** als makropolyedrischer Cluster zweier Ge_9 -Einheiten aufgefasst werden. Quantenchemische Rechnungen weisen auf ein gespanntes System hin, sodass **1** als eine erste abgefangene Zwischenstufe, ausgehend von Ge_9 -Einheiten, hin zu elementarem Germanium in der Clathrat(II)-Struktur $\text{Ge}(\text{cF136})$, aufgefasst werden kann.

Metalloide Cluster^[1] der allgemeinen Zusammensetzung M_nR_m ($n > m$, M = Metall, wie Al, Au, Sn, etc.; R = Ligand, wie $\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ etc.) sind ideale Modellverbindungen, um direkte Einblicke in den Grenzbereich zwischen molekularen Verbindungen und der Festkörperphase bei Metallen oder Halbmetallen zu bekommen.^[2] In den letzten Jahren konnte eine Vielzahl metalloider Cluster der 14. Gruppe hergestellt und strukturell charakterisiert werden.^[3] Die Anordnungen der Tetrelatome in den Clusterverbindungen ist dabei vielfach vergleichbar zu der Anordnungen von Tetrelatomen in Normal- oder Hochdruckmodifikationen der entsprechenden Elemente. Beispielsweise ähnelt die Anordnung der zwölf Germaniumatome in $\text{Ge}_{12}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_8[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_4$ der Hochdruckmodifikation Ge-II, und die 15 Zinnatome der Verbindung $\text{Sn}_{15}[\text{NDipp}(\text{SiMe}_3)]_6$ ($\text{Dipp} = \text{C}_6\text{H}_3,2,6\text{-iPr}_2$) stellen einen Ausschnitt aus einer kubisch innen-zentrierten Packung dar,^[5] die im Falle des Zinns bei einem Druck von 45 ± 5 GPa stabil ist.^[6] Zusätzlich zur Ähnlichkeit zu bekannten Festkörperphasen können auch komplett neue Strukturen in metalloiden Clustern ausgebildet werden, z.B. die leere polyedrische Anordnung der 14 Germaniumatome in $\{\text{Li}(\text{thf})_2\}_3[\text{Ge}_{14}[\text{E}(\text{SiMe}_3)_3]_5]$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$)^[7,8] oder die Anordnung der Zinnatome in $\text{Sn}_{17}[\text{GaCl}(\text{ddp})]_4$ ($\text{ddp} = \text{HC}(\text{CMeNDipp})_2$).^[9] Diese strukturelle Vielfalt zeigt, dass der nanoskalige Bereich höchst komplex ist, wobei mithilfe metalloider Clusterverbindungen erstmals Einblicke in den einfach scheinenden Prozess der Metallbildung auf molekularer Ebene eröffnet werden.

Vor kurzem wurde eine neue Festkörperphase des Germaniums, $(\text{Ge}(\text{cF136}))$, durch Oxidation des Zintl-Anions Ge_9^{4-} mit einer ionischen Flüssigkeit erhalten.^[10] In $\text{Ge}(\text{cF136})$ haben alle Germaniumatome die Koordinationszahl vier und sind in der Clathrat(II)-Form angeordnet, in der zwei verschiedene Polyeder ausgebildet werden: Ein Pentagon-Dodekaeder, das aus 20 Atomen aufgebaut ist, und ein Hexakaidekaeder, das von 28 Atomen gebildet wird. Als weitere Festkörpermodifikation des Germaniums kann mesostrukturiertes Germanium mit kubischen Poren durch Reaktion der Zintl-Phase Mg_2Ge mit GeCl_4 erhalten werden.^[11] Die Oxidation des Zintl-Ions $(\text{Ge}_9^{2-})_n$ mit Ferrociniumhexafluorophosphat in Gegenwart des Tensids Cetyltriethylammoniumbromid führt zu hexagonal mesoporösem Germanium.^[12] Die Oxidation von Zintl-Ionen führt somit zu neuen porösen Festkörperstrukturen des Germaniums, die für Anwendungen im Bereich der Optoelektronik und der Photovoltaik interessant sind.^[13,14] Wie diese neuen Strukturen gebildet werden, ist bisher noch unbekannt, und wir beschreiben im Folgenden die erste Verbindung, um diesen unbekannten Grenzbereich zu erhellen.

Zum Abfangen reaktiver Zwischenstufen auf dem Weg hin zur Festkörperphase werden zur Stabilisierung große, sperrige Liganden benötigt. In diesem Zusammenhang ist aufgrund seiner Stabilität, der Synthese in großen Ausbeuten und der guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln der metalloide Germaniumcluster $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]^-$ (**2**) ($\text{Hyp} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) die ideale Ausgangsverbindung. Erstmals konnte **2** unter Ausnutzung der Disproportionierungsreaktion des subvalenten Monohalogenids $\text{GeBr}^{[15]}$ hergestellt werden. Außerdem ist **2** durch Reaktion des Zintl-Anions Ge_9^{4-} mit $\text{ClSi}(\text{SiMe}_3)_3$ herstellbar.^[16] Des Weiteren konnte bereits gezeigt werden, dass **2** für „Aufbaureaktionen“ hin zu metalloiden Clustern der Formel $[(\text{Hyp})_3\text{Ge}_9\text{-M-Ge}_9(\text{Hyp})_3]^x$ ($x = -1$; M = Cu, Ag, Au; $x = 0$: M = Zn, Cd, Hg)^[17] oder sogar größeren Einheiten, wie $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]\text{-Cu-}[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]\text{-Cu-PPh}_3$ ^[18] verwendet werden kann. Zur weitergehenden Untersuchung der Reaktivität von **2** gegenüber anderen Übergangsmetallen versetzten wir eine THF-Lösung von **2** mit FeCl_2 in Gegenwart von dppe (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan), wobei ein unmittelbarer Farbumschlag der Reaktionslösung stattfindet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemischs konnten schwarze Kristalle der metalloiden Clusterverbindung $\text{Ge}_{18}(\text{Hyp})_6$ (**1**) ($\text{Hyp} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) aus dem Pentan-Extrakt erhalten werden. **1** ist dabei der bislang größte strukturell charakterisierte metalloide Cluster der 14. Gruppe (Abbildung 1). Während der Synthese von **1** läuft sowohl eine Salzmetathese- als auch eine Redox-Reaktion ab,

[*] Dr. O. Kysliak, Dr. C. Schrenk, Prof. Dr. A. Schnepf
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: andreas.schnepf@uni-tuebingen.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510831> zu finden.

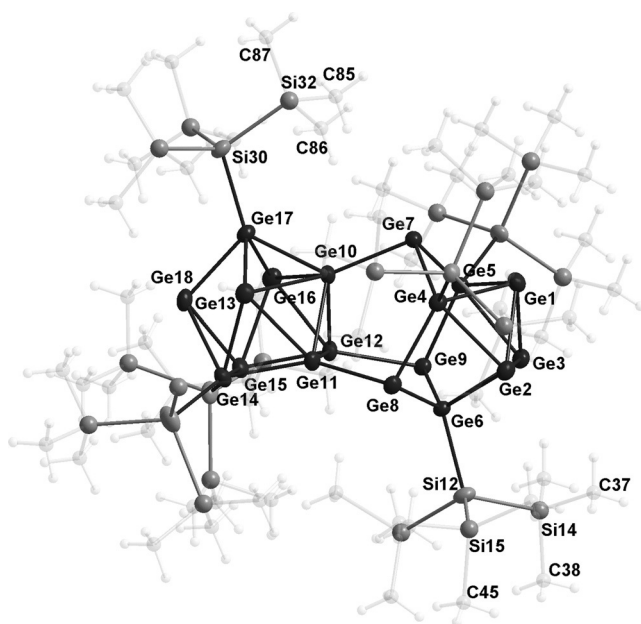
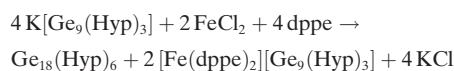


Abbildung 1. Molekülstruktur von $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ (**1**); zur besseren Übersicht sind die Methylgruppen transparent gezeichnet und nur die Germaniumatome und die direkt gebundenen Siliciumatome sind als Schwingungsellipsoide mit 25 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Ge1–Ge2 258.47(15), Ge2–Ge3 255.65(15), Ge2–Ge6 264.28(14), Ge4–Ge8 254.61(14), Ge6–Ge8 258.01(14), Ge6–Ge9 258.67(13), Ge7–Ge10 257.60(12), Ge8–Ge11 259.94(13), Ge9–Ge12 261.72(13), Ge10–Ge17 249.18(13), Ge11–Ge12 256.08(14), Ge13–Ge17 254.05(14), Ge14–Ge18 266.02(15), Ge17–Ge18 249.87(15), Ge6–Si12 241.6(3), Ge17–Si30 238.8(3), Si12–Si14 236.2(4), Si12–Si15 234.6(5), Si30–Si32 235.0(5), Si14–C37 185.1(15), Si14–C38 191.1(13), Si15–C45 205(2), Si32–C85 188.2(17), Si32–C86 189.3(15), Si32–C87 188.3(13); Ge3–Ge1–Ge2 59.34(4), Ge8–Ge6–Si12 113.86(8), Ge4–Ge7–Ge10 98.25(4), Ge6–Ge8–Ge11 95.38(4), Ge15–Ge14–Ge18 61.14(4).

in deren Zuge **2** oxidativ zum neutralen Cluster **1** gekuppelt wird. Das Oxidationsmittel ist dabei das Eisen(II)-Salz, das zu Eisen(I) reduziert und als Nebenprodukt der Reaktion in Form grüner Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{dppe})_2][\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]$ erhalten wird.^[19]

Die Redoxreaktion kann mit der folgenden Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die Ausbeute an Kristallen des metalloiden Clusters **1** ist jedoch mit ca. 5 % sehr gering, und nach längerer Reaktionszeit kann **1** auch mittels NMR-Spektroskopie nicht mehr in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Dieser Befund deutet darauf hin, dass **1** unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Der metalloide Cluster **1** kann jedoch mit Pentan aus der Reaktionsmischung extrahiert und aus dem Extrakt kristallisiert werden.

Von den 18 Germaniumatomen in **1** sind sechs direkt an einen Liganden gebunden, sodass der Clusterkern annähernd komplett abgeschirmt wird. Einzig ein Dreiring nackter Germaniumatome ist teilweise zugänglich, wie am Kalotten-

modell zu erkennen ist (siehe Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **2**, bei der ligandengebundene Germaniumatome keine direkte Bindung eingehen, findet man in **1** eine direkte Bindung von 257.7 pm zwischen den ligandengebundenen Germaniumatomen Ge14 und Ge15. Dies zeigt eindeutig, dass der Clusterkern während der Reaktion signifikant umlagert. Die Ge–Si-Bindungen in **1** sind im normalen Bereich für $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -gebundene Germaniumcluster.^[7,15,23] Weiterhin variieren die Ge–Ge-Bindungslängen zwischen 249 und 268 pm und liegen auch im normalen Bereich für metalloide Germaniumcluster.^[3] In **1** sind die beiden $\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3$ -Einheiten immer noch gut erkennbar, obwohl sie, verglichen mit der dreifach überdachten trigonal prismatischen Anordnung der Ge-Atome in der Ausgangsverbindung **2**, stark verzerrt sind (Abbildung 2).

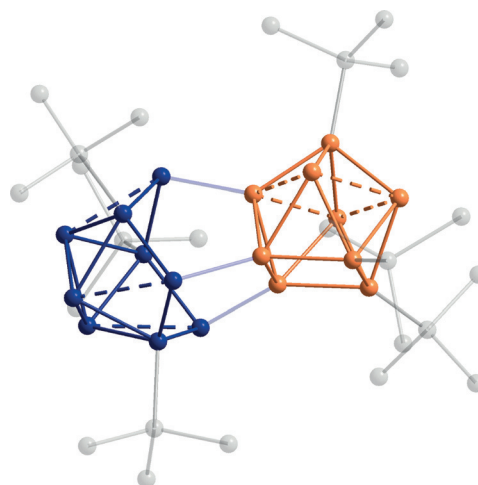


Abbildung 2. Molekülstruktur von $\text{Ge}_{18}(\text{Hyp})_6$ (**1**) ohne SiMe_3 -Gruppen. Die beiden Untereinheiten sind mit unterschiedlichen Farben hervorgehoben, das *hypho*-Fragment blau und das *nido*-Fragment orange. Die verbindenden Ge–Ge-Bindungen sind ebenso wie die Siliciumatome der Liganden transparent dargestellt. (gestrichelte Ge–Ge-Bindungen im *nido*-Fragment 284–295 pm und im *hypho*-Fragment 304–309 pm).

Die $\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3$ -Einheit, die die Germaniumatome Ge10–Ge18 beinhaltet, kann dabei als verzerrtes einfach überdachtes quadratisches Antiprisma, d. h. als *nido*-Cluster betrachtet werden (orange in Abbildung 2). Die zweite Ge_9 -Einheit (Ge1–Ge9) kann demgegenüber als *hypho*-Fragment angesehen werden (blau in Abbildung 2). Das *hypho*-Fragment kann durch Verzerren des Grundbausteins **2** erhalten werden, indem eine Dreiecksfläche der nackten Germaniumatome in **2** so weit aufgebogen wird, dass die Germaniumatome näher an den nackten Atomen der gegenüberliegenden Dreiecksfläche liegen (gestrichelte Linie in Abbildung 2) und keinen Kontakt mehr untereinander haben. Betrachtet man die beiden Ge_9 -Untereinheiten in **1** als *nido*- und *hypho*-Bausteine, folgt **1** der $m+n+o$ -Zählregel für verbundene Polyeder.^[20] In diesem Fall steuert jedes ligandengebundene Germaniumatom drei Elektronen (6·3), jedes nackte Germaniumatom, das ein freies Elektronenpaar besitzt, zwei Elektronen (9·2) und jedes verbindende Germa-

niumatom vier Elektronen (3·4) zur Gerüstbindung bei. In Summe stehen folglich 48 Elektronen zur Clusterbindung zur Verfügung. Da der polyedrische Clusterkern in **1** aus 18 Atomen aufgebaut ist ($m = 18$) und aus zwei verschmolzenen Polyedern besteht ($n = 2$), wobei einer vom *nido*- und einer vom *hypho*-Typ ist ($o = 1 + 3$), führt das insgesamt zu 24 Orbitalen, die für Gerüstbindungen zur Verfügung stehen. Da in **1** 48 Elektronen für Gerüstbindungen zur Verfügung stehen, kann **1** als makropolyedrischer Cluster betrachtet werden. Die *nido*- und *hypho*-Einheiten sind jedoch stark verzerrt, sodass teilweise Ge-Ge-Kontakte von über 300 pm ausgebildet werden (gestrichelte Linien in Abbildung 2), d. h. Ge-Ge-Abstände, die deutlich länger als die anderen Ge-Ge-Abstände im Clusterkern sind.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Anordnung der 18 Germaniumatome im Clusterkern ist die strukturelle Ähnlichkeit von **1** zu verschiedenen Festkörperstrukturen des elementaren Germaniums (Abbildung 3). So bildet **1** im

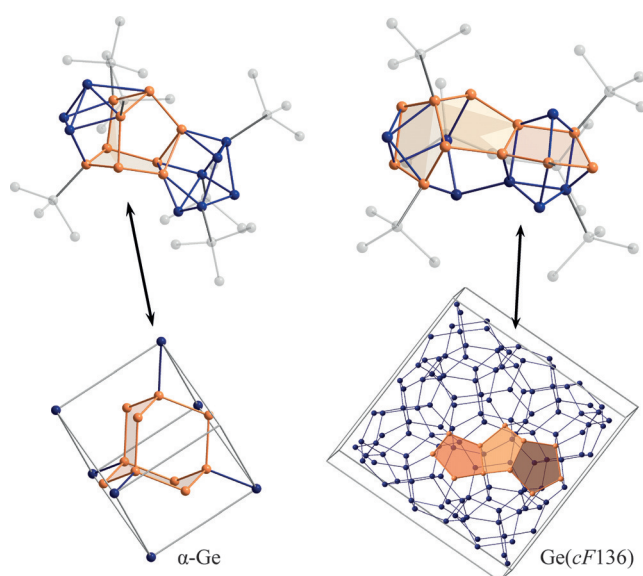


Abbildung 3. Oben: Molekülstruktur von $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ (**1**) ohne Methylgruppen. Links: Der adamantanartige Aufbau der Germaniumatome im Cluster ist durch eine Polyederpräsentation hervorgehoben. Rechts: Die Anordnung der annähernd planaren kantenverknüpften Fünfringe ist durch eine Polyederpräsentation hervorgehoben. Beide Bauprinzipien sind ähnlich zu Festkörpermotiven in $\alpha\text{-Ge}$ und $\text{Ge}(c\text{F136})$ (unten), die ebenfalls mithilfe einer Polyederpräsentation hervorgehoben sind.

Zentrum eine diamantartige Struktur,^[21] wie sie ähnlich in α -Germanium und in den metalloiden Germaniumclustern $[\text{Ge}_{10}(\text{SiR}_3)_6\text{I}]^+$ und $[\text{Ge}_{10}\text{Si}(\text{Hyp})_4(\text{SiMe}_3)_2(\text{Me})]^-$ gefunden wird.^[22,23] Zudem führt die Verschmelzung von zwei Ge_9 -(Hyp)₃-Einheiten zu annähernd planaren, kantenverknüpften Ge_5 -Fünfringen, einem zentralen Strukturmotiv der Festkörperphase $\text{Ge}(c\text{F136})$. Da sowohl **1** als auch $\text{Ge}(c\text{F136})$ durch Oxidation Ge_9 -haltiger Ausgangsverbindungen erhalten wird, kann die Anordnung in **1** als erster Schritt von Ge_9 -Clustern hin zur Festkörpermodifikation $\text{Ge}(c\text{F136})$ gesehen werden, wobei die komplette Umwandlung durch die sechs sperrigen Liganden verhindert wird.

Da die Liganden den Clusterkern nicht komplett abschirmen, kann man eine erhöhte Reaktivität vermuten. In der Tat ist **1** in THF nicht stabil und zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur, was im ^1H -NMR-Spektrum von **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ beobachtet werden kann (siehe Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen).

Der sterische Anspruch der Liganden spielt in **1** eine große Rolle: Quantenchemische Rechnungen^[24] zeigen, dass sich die Anordnung der Germaniumatome mit dem sterischen Anspruch der Liganden ändert. So führen Rechnungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden wie H und SiH_3 zu einer anderen Anordnung der Germaniumatome im Clusterkern, und nur Rechnungen mit dem kompletten $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ Liganden führen zu einer Struktur, die der experimentell bestimmten ähnlich ist. Dies zeigt direkt den gespannten Zustand innerhalb des metalloiden Clusters **1**.^[25] Eine Bindungsanalyse in **1** zeigt weiterhin, dass die gemeinsamen Elektronenzahlen (shared electron numbers, SEN)^[26] für die Zwei-Zentren-Bindungsanteile dem Trend der Bindungslängen im Clusterkern folgen. Die schwächsten Bindungen findet man dabei in den Ge-Ge-Bindungen, die die beiden Ge_9 -Einheiten miteinander verbinden: Ge10-Ge7 , Ge11-Ge8 und Ge12-Ge9 . Die Zwei-Zentren-SEN Werte variieren hier zwischen 0.73 und 0.78. Dieser Befund ist ein weiterer Hinweis, dass in **1** der erste Schritt hin zu verschmolzenen Ge_9 -Polyedern durch die sechs sperrigen Liganden abgefangen wurde. Zusätzlich zu den Zwei-Zentren-Bindungsanteilen konnten in **1** auch Drei-Zentren-Bindungsanteile berechnet werden, deren maximale SEN von 0.32 in der Dreiecksfläche Ge1-Ge2-Ge3 gefunden wird.

Zusammenfassend präsentieren wir hier die Synthese und strukturelle Charakterisierung des größten metalloiden Clusters der 14. Gruppe, $\text{Ge}_{18}(\text{Hyp})_6$ (**1**), in dem die Anordnung der Germaniumatome im Clusterkern strukturelle Ähnlichkeiten zu verschiedenen Festkörpermodifikationen des Germaniums aufweist. **1** wird durch Oxidation des anionischen Ausgangsmaterials $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]^-$ (**2**) hergestellt, ähnlich der Synthese von $\text{Ge}(c\text{F136})$ aus Ge_9^{4-} . Somit zeigt **1** sowohl strukturelle als auch chemische Ähnlichkeiten zu $\text{Ge}(c\text{F136})$, was einen ersten Einblick in den Bildungsmechanismus dieser neuen Festkörpermodifikation des Germaniums eröffnet.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Inertbedingungen durchgeführt, entweder unter Stickstoffatmosphäre mittels Schlenk-Technik oder in argonbefüllten Handschuhkästen. Lösungsmittel (THF, Pentan) wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und vor der Verwendung destilliert. K_4Ge_9 , HypCl und $[\text{K}(\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3)]$ wurden gemäß Literaturvorschriften hergestellt (Hyp = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).^[16,27]

Synthese von $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ (**1**): FeCl_2 (18 mg, 0.14 mmol) und dppe (54 mg, 0.14 mmol) wurden in 3 mL THF so lange gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wird. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von $[\text{K}(\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3)]$ (400 mg, 0.28 mmol) in 5 mL THF gegeben und das Gemisch 18 Stunden gerührt. Dabei änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von Rot nach Schwarz, was den Ablauf der Reaktion anzeigt. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende schwarze Rückstand wird zuerst mit Pentan, danach mit Diethylether extrahiert, wobei sich 100 mg bzw. 320 mg Substanz lösen. Beim Aufbewahren des auf-

konzentrierten Pentan-Extrakts bei 6°C kristallisieren große schwarze Plättchen von **1** (ca. 10 mg). Aus dem Diethylether-Extrakt kristallisieren 40 mg dunkelgrüne stäbchenförmige Kristalle von $[\text{Fe}(\text{dppe})_2][\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]$. ^{19}F -NMR von (**1**) ($[\text{D}_8]\text{THF}$): 0.40 ppm.

Kristallstrukturdaten: $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ (**1**): $\text{Ge}_{18}\text{Si}_{24}\text{C}_{54}\text{H}_{162}$; $M_r = 2792.6 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.1 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 32.858(3) \text{ \AA}$, $b = 26.969(3) \text{ \AA}$, $c = 32.808(3) \text{ \AA}$, $\beta = 119.875(4)^\circ$, $V = 25209(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.472 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 4.475 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 52.788^\circ$, 435376 gemessene Reflexe, 51559 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0923$), Absorptionskorrektur: semi-empirisch (min./max. Transmission 0.5639/0.7454), $RI = 0.0543$, $wR2 = 0.1341$, Bruker APEX II Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 280 K).^[28] Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: SHELXS und SHELXL.^[29] CCDC 1437886 beinhaltet die kristallographischen Zusatzinformationen dieses Beitrags. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich. Weitere Resultate der theoretischen Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung, dem bwGRiD-Projekt^[30] für Rechnerressourcen und Dr. Samantha DeCarlo für hilfreiche Diskussionen.

Stichwörter: Clathrate · Festkörperstrukturen · Germanium · Metalloide Cluster · Quantenchemische Rechnungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3216–3219
Angew. Chem. **2016**, *128*, 3270–3274

- [1] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926–2928; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114–3116.
- [2] a) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532–3554; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682–3704; b) A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 664–666; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 680–682.
- [3] a) A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745–758; b) A. Schnepf, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2079–2092; c) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754.
- [4] C. Schenk, F. Henke, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1834–1838; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1883–1887.
- [5] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333–4337; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439–4443.
- [6] S. Desgreniers, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 10359–10361.
- [7] C. Schenk, A. Kracke, K. Fink, A. Kubas, W. Kloppe, M. Neumaier, H. Schnöckel, A. Schnepf, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2518–2524.
- [8] C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2008**, 4643–4645.
- [9] G. Prabusankar, A. Kemper, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7234–7237; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344–7347.
- [10] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320–323.
- [11] G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2006**, *441*, 1122–1125.
- [12] D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richmann, S. D. Korlann, S. H. Tolbert, *Nature* **2006**, *441*, 1126–1130.
- [13] G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Struct. Bond.* **2011**, *140*, 133–154.
- [14] Die Oxidation von Ge_9 -Einheiten führt nicht immer zur Umlagerung der Germaniumatome, wie Sevov et al. und Guloy et al. bei der Synthese von $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$, $[\text{Ph}_3\text{Sn-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-SnPh}_3]^{4-}$ oder $[\text{Ge}_9^{2-}]_n$ -Ketten zeigen konnten. In diesen Fällen sind die Verbindungen aus fast unverzerrten Ge_9 -nido-Einheiten aufgebaut. a) L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245–9246; b) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990–10991; c) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789–5791; d) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3727–3733; e) C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 337–340; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 346–348.
- [15] A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2624–2625; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2728–2729.
- [16] F. Li, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2706–2708.
- [17] a) C. Schenk, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5314–5316; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5408–5410; b) C. Schenk, F. Henke, G. Santigo, I. Krossing, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2008**, *33*, 4436–4441; c) F. Henke, C. Schenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2009**, *42*, 9141–9145.
- [18] F. Li, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8121–8125.
- [19] Die Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{dppe})_2][\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]$ ist in den Hintergrundinformationen abgebildet. CCDC 1443216 beinhaltet die kristallographischen Zusatzinformationen für diese Verbindung.
- [20] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4313–4323.
- [21] Die Anordnung der Germaniumatome in **1** ist auch vergleichbar mit einer Ge_{18} -Untereinheit im Zintl-Anion $\text{Au}_5\text{Ge}_{45}^{9-}$, das ebenfalls aus Ge_9^{4-} erhalten wurde. A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, I. Krossing, U. Preiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5310–5313; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5404–5407.
- [22] A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8776.
- [23] A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2007**, 192–194.
- [24] Quantenchemische Rechnungen wurden mit der RI-DFT-Version des Programmpakets Turbomole durchgeführt. Dabei wurden das BP86-Funktional und Basisätze von SVP-Qualität verwendet. Turbomole: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354; BP86 functional: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; RI-DFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290; SVP: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2751–2757.
- [25] Im Vergleich zu anderen metallischen Germaniumclustern ist dieser Sachverhalt ungewöhnlich, da bisher Rechnungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden zu keiner Veränderung der Anordnung der Germaniumatome im Clusterkern geführt hat.^[8,15]
- [26] Die gemeinsame Elektronenzahl (SEN) in Bindungen stellt eine belastbare Größe zur Bestimmung der Bindungsstärke in kovalenten Bindungen dar. Beispielsweise beträgt die SEN der Ge-Ge-Einfachbindung in der Modellverbindung R_3GeGeR_3 ($\text{R} = \text{NH}_2$) 1.04.
- [27] O. Kysliak, A. Schnepf, *Dalton Trans.*, **2016**, DOI: 10.1039/C5DT04022A.
- [28] Die Kristalle, die bei 6°C erhalten wurden, wurden zuerst bei tiefen Temperaturen (100 K, 150 K, 200 K) auf das Diffraktometer montiert. Obwohl die anfänglichen Beugungsbilder von guter Qualität waren, war die Qualität der Datensätze, ablesbar an hohen R_{int} -Werten, schlecht. Die Verfeinerung der Struktur ließ auf eine Verzwilligung des Kristalls schließen, wobei die Verwendung der Zwillingmatrix $[1\ 0\ 1\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ -1]$ zu einer deutlich besseren Strukturlösung führt. Jedoch scheint sich der Kristall während der Messung langsam zu zersetzen, was auf

einen zusätzlichen, durch die Kühlung des Kristalls hervorgerufenen Phasenübergang schließen lässt. Folglich führten wir eine Messung bei 6 °C durch, d. h. bei der Temperatur, bei der die Kristalle gewachsen sind. Die Kristalle wurden dabei mit Sekundenkleber auf dem Goniometerkopf fixiert. Dadurch konnte ein brauchbarer Datensatz des meroedrischen Zwillings erhalten werden, wobei die Verwendung der Zwillingsmatrix die *R*-Werte auf zufriedenstellende Werte fallen ließ ($R_1 = 5.43\%$).

- [29] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122;
b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.

- [30] bwGRiD (<http://www.bw-grid.de>), Mitglied der German D-Grid Initiative, finanziert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung und das Landesministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst, Baden-Württemberg.

Eingegangen am 23. November 2015

Online veröffentlicht am 28. Januar 2016