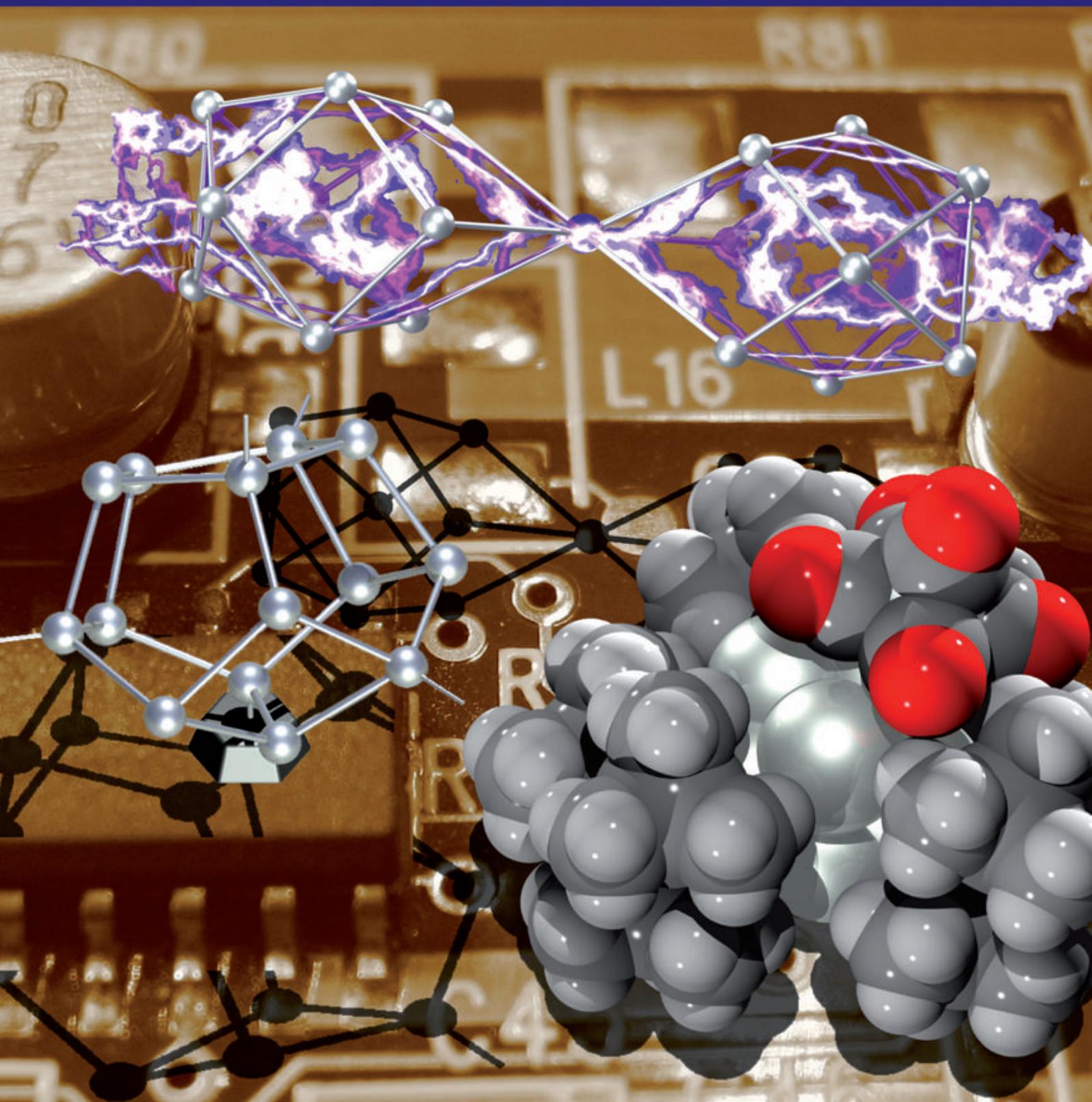


Christian Schenk

# Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität metalloider Germaniumcluster



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

# Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität metalloider Germaniumcluster

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

## Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

## Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Christian Schenk**

aus

Heidelberg

Dekan:	Prof. Dr. S. Bräse
Referent:	PD Dr. A. Schnepf
Koreferent:	Prof. Dr. F. Breher
Tag der mündlichen Prüfung:	24.04.2009

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-312-2

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-312-2

meinen Eltern



*Man muss etwas Neues machen,  
um etwas Neues zu sehen.*

Georg Christoph Lichtenberg (1742 – 1799)  
deutscher Physiker

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2006 bis April 2009 am Institut für Anorganische Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von PD Dr. Andreas Schnepf.

Besonders danken möchte ich meinem Doktorvater PD Dr. Andreas Schnepf, der mir ermöglicht hat, auf dem außergewöhnlichen Gebiet der metalloiden Germaniumcluster zu arbeiten, mir alle erdenklichen Freiheiten gelassen hat und bei Problemen jederzeit ansprechbar war. Selbst die teils nervenaufreibenden Messungen am ANKA sind mir in guter Erinnerung.

## Danksagung

Einen großen Dank möchte ich auch an Professor Schnöckel richten, der mich in meiner Vordiplomsprüfung durch geschickte Fragen zu neuen Erkenntnissen gebracht hat und mir so den Weg in die Anorganische Chemie wies.

Auch bedanken möchte ich mich bei Professor Ingo Krossing für die freundliche Bereitstellung des Ag(WCA) und Cu(WCA), ohne die diese Arbeit deutlich ärmer wäre.

Prof. Kaskel und seinem Mitarbeiter Emanuel Kockrick danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit im Bereich der mesoporösen Materialien, die sicher noch weitere spannende Ergebnisse für weitere Doktorarbeiten bereit halten.

Meinem ehemaligen Lehrer Claus Weber danke ich für den interessanten Leistungskurs Chemie, der mich schlußendlich hierher geführt hat.

Silvia Diewald, Alexander Okrut und Jens Treptow für viele Messung, die mich jedes mal ein Stück weiter gebracht haben.

Meinem Laborkollegen Florian Henke, der mich in sein Labor aufnahm, als ich durch die Umbaumaßnahmen abzuglos wurde, für die gute Zusammenarbeit und lockere Atomsphäre im Labor.

Patrick Henke, dem letzten Schnöckel, danke ich für die Einweihung in die Geheimnisse des quantitativen Praktikums, die Lösung vieler (unnötiger) Computerprobleme und seine ironischen Sprüche.

Den neuen Arbeitskreismitgliedern Claudio Schrenk und Andreas Pacher für die neuen interessanten Herausforderungen im Bereich der metalloiden Zinncluster und ihre Fragen, die mir oft neue Ideen für meine eigene Arbeit brachten.

Den guten Seelen des Arbeitskreises Sibylle Schneider und Petra Hauser für die Kuchenverteilung und Tipps bei Gestaltung von Postern und Folien. Außerdem muß ich mich wohl für den einen oder anderen Nichtkristall entschuldigen, der seinen Weg trotzdem auf ein Diffraktometer fand.

Dem Organisationsteam Monika Kayas und Sylvia Soldner, das uns allen das Leben um Größenordnungen erleichtern. Frau Soldner alles Gute für den verdienten Ruhestand.

Dr. Jens Hartig für die Hilfe bei meinen ersten Gehversuchen in der Welt der computergestützten Quantenchemie, seine unzerstörbar guten Laune und mindestens drei blaue Flecken beim Goodminton.

Dr. Ralf Burgert danke ich massig für seine Geduld mit meinem schlechten ESI-Proben, sein unglaubliches Gedächtnis, das selbst nach Bier und viel Arbeit noch Passwörter und Telefonnummern von sich gibt.

Dr. Marco Neumeier und Dr. Katharina Koch für viele Massenspektren, ohne die die Arbeit deutlich ärmer wäre.

Dr. Ralf Köppe, dem letzten der Matrixkrieger, für seine lockere Art der Assistentenführung, die IR-Spektren und die Hilfe bei Fragen zur Quantenchemie.

Den vielen neuen ExBerlinern im 4. Stock, die uns Verbliebene herzlich in den neuen Arbeitskreis Roesky integriert haben.

Sigrid Maurer für das geduldige Warten auf ihre Titrationscomputer und die nette Atmosphäre in der Analysenausgabe. Kalam Munshi für seine glasgewordenen Kunstwerke.

Gabi Kuhne und Sybille Böcker für die freundliche Atmosphäre in der Chemikalienausgabe.

Dem Werkstattteam um Herrn Riess und Herrn Kastner für schnelle und kompetente Hilfe bei technischen Problemen aller Art.

Marit für die ihre Geduld und ihre sanfte Art, die ich sicher strapaziert habe.

Judith für die Fehlerkorrektur und Schönheitsoperationen am Layout.

Meinen Eltern für die lange lange Unterstützung, meiner Schwester für ihren Tatendrang und ihr offenes Ohr.

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ar	2,6-( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
Cp	Cyclopentadienyl: -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energiedispersive Röntgenanalytik
ESI	Elektrosprayionisation
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
FT-ICR-MS	Fourier-Transform-Ionencyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie
Glg.	Gleichung
GOOF	Goodness of fit
HOMO	Highest occupied molecular orbital
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> Propyl: -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
KZ	Koordinationszahl
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
Me	Methyl: -CH <sub>3</sub>
Mes	Mesityl: 2,4,6-Trimethylphenyl
ml	Milliliter
mmol	Millimol
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Ph	Phenyl: -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
pm	Picometer
R	Tris(trimethylsilyl)silan: -Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
SCF	Self consistent field
SEN	Shared Electron Number
SVP	Split valence polarization
T	Temperatur
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> Butyl: -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
THF	Tetrahydrofuran
TZVPP	Triplet zeta valence polarization
ÜM	Übergangsmetall
WCA	Weakly coordinating anion



## Inhaltsverzeichnis

<b>A. Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
1. Metalloide Germaniumcluster.....	3
1.1 Synthesemethoden zur Darstellung metalloider Germaniumcluster.....	4
1.2 Die Disproportionierungsreaktion von Germanium(I)halogeniden.....	6
1.3 Kokondensationsanlage zur Darstellung von Germanium(I)halogeniden.....	9
1.4 Kokondensate von Germanium(I)halogeniden mit verschiedenen Lösungsmitteln und deren Einsatz in der Synthese metalloider Germaniumcluster.....	10
1.5 Übersicht über metalloide Germaniumcluster.....	13
1.6 Aufgabenstellung.....	18
<b>B. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>19</b>
1. Einführung.....	19
2. Darstellung und Untersuchung zur Reaktivität eines freien Germylkations.....	21
3. Umsetzung von Germanium(I)halogeniden mit $\text{LiE}(\text{SiMe}_3)_3$ (E = Si, Ge, Sn)..	32
3.1 Umsetzung von Germanium(I)bromid mit $\text{LiGe}(\text{SiMe}_3)_3$ .....	34
3.2 Die Elementstrukturen des Germaniums.....	42
3.3 Verwandtschaft metalloider Germaniumcluster mit Festkörperstrukturen.....	45
3.4 FT-ICR-Massenspektrometer mit Elektrospray-Ionisationsquelle.	54
3.5 Gasphasenuntersuchungen an $(\text{THF})_6\text{Li}_3\text{Ge}_{14}[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]_5$ <b>14</b> ....	56
3.6 Umsetzung von Germanium(I)bromid mit $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ .....	57

3.7 Umsetzung von Germanium(I)bromid mit $\text{KSn}(\text{SiMe}_3)_3$ .....	62
3.8 Folgereaktionen mit $(\text{THF})_6\text{Li}_3\text{Ge}_{14}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_5$ .....	62
4. Reaktionen mit metalloiden Germaniumclusterverbindungen.....	63
4.1 Quantenchemische Untersuchungen zur Reaktion von $\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3^- \mathbf{3}$ mit $\text{H}^+$ .....	64
4.2 Gasphasenreaktionen von $\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3^- \mathbf{3}$ mit $\text{O}_2$ und $\text{Cl}_2$ .....	65
4.3 Folgereaktionen mit $\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3^- \mathbf{3}$ in Lösung.....	69
4.3.1 Umsetzung von $\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3^-$ mit $[\text{COE}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ .....	71
4.3.2 Umsetzung von $\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3^-$ mit $[\text{CH}_3\text{CN}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ .....	78
4.4 Gasphasenuntersuchungen an $[\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^- \mathbf{27}$ und $[\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^- \mathbf{29}$ .....	84
4.5 Umsetzung von $[\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3]^-$ mit $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ .....	91
4.6 Umsetzung von $[\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3]^-$ mit $\text{Ag}(\text{WCA})$ und $\text{Cu}(\text{WCA})$ .....	99
4.7 Folgereaktionen mit $[\text{AgGe}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6]^- \mathbf{39}$ .....	103
5. Übergangsmetallfragmente als Liganden für metalloide Germaniumcluster.....	107
5.1 Umsetzung von Germanium(I)bromid mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ .....	108
5.2 Umsetzung von Germanium(I)bromid mit $\text{KFeCp}(\text{CO})_2$ .....	114
6. Germanium(I)bromid in SBA-15.....	120
<b>C. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>126</b>
<b>D. Anhang</b>	<b>130</b>
1. Experimentelles.....	130
1.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	130

1.1.1 NMR-Spektroskopie.....	131
1.1.2 Massenspektroskopie.....	131
1.1.3 EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie).....	131
1.1.4 IR-Spektroskopie.....	132
1.1.5 Kristallstrukturanalyse.....	132
1.1.6 Messungen an Ge@SBA-15.....	133
1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	133
1.3 Darstellung von $[\text{Ar}_3\text{Ge}]^+$ ( $\text{Ar} = \{2,6-(t\text{BuO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}$ ) <b>11</b> .....	134
1.4 Darstellung von $\text{Ar}_3\text{GeOH}$ ( $\text{Ar} = \{2,6-(t\text{BuO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}$ ) <b>13</b> .....	134
1.5 Darstellung von $(\text{THF})_6\text{Li}_3\text{Ge}_{14}[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]_5$ <b>14</b> .....	135
1.6 Darstellung von $(\text{THF})_6\text{Li}_3\text{Ge}_{14}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_5$ <b>21</b> .....	135
1.7 Darstellung von $[\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ <b>27</b> .....	136
1.8 Darstellung von $[\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ <b>29</b> .....	137
1.9 Darstellung von $\text{AuGe}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6^-$ <b>36</b> .....	137
1.10 Darstellung von $\text{AgGe}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6^-$ <b>39</b> .....	137
1.11 Darstellung von $\text{CuGe}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6^-$ <b>40</b> .....	138
1.12 Darstellung von $\text{Ge}_4\text{Br}_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]_4$ <b>43</b> .....	138
1.13 Darstellung von $\text{Ge}_6\text{Br}_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_6$ <b>44</b> .....	139
1.14 Darstellung von $\text{Ge}_{12}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_8[\text{FeCpCO}]_2$ <b>45</b> .....	140
2. Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.....	141
2.1 Gemeinsame Elektronenzahlen (SEN).....	146
3. Massenspektren.....	147
4. IR-Spektren.....	149
5. EDX-Spektren.....	151

6. Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....	153
7. Publikationsliste und Tagungsbeiträge.....	165
8. Literaturverzeichnis.....	167
9. Lebenslauf.....	173

## A. Einleitung und Aufgabenstellung

Seit der Vergabe des Physiknobelpreises an William B. Shockley, John Bardeen und Walter Brattain für die Erfindung des Transistors im Jahr 1956<sup>[1]</sup> konnte die Größe der einzelnen Transistoren von dem ersten, handtellergroßen experimentellen Transistor, erbaut 1947 in den Bell Forschungslabors, auf 45 nm im Jahr 2007 verringert werden.<sup>[2]</sup> In diesen 60 Jahren durchlief der Transistor somit eine enorme Veränderung in Bezug auf Größe, verwendete Materialien, Anwendung und Produktion.

Dieser beispiellosen Miniaturisierung verdankt der Transistor seinen scheinbar unaufhaltsamen Siegeszug rund um den Globus, der sich inzwischen in alle Bereiche der menschlichen Zivilisation erstreckt. Durch seine universelle Anwendbarkeit als Schaltelement elektronischer Schaltkreise ist der Transistor das bis dato industriell meist verwendete Bauteil.

Als *Intel* im Jahre 2000 die Gategröße für Transistoren auf 100 nm verringerte und damit die industrielle Großproduktion in den Bereich der Nanotechnologie eindrang, bekamen Fragestellungen zum Übergang von massiven Festkörperstrukturen zu molekularen Einheiten kleiner Abmessungen einen greifbaren Hintergrund mit realer Anwendung. Zum besseren Verständnis dieses Übergangs ist es nötig, Modellverbindungen geeigneter Größe zu synthetisieren und deren Struktur und physikalischen Eigenschaften zu bestimmen, so dass Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zugänglich werden, die sich auf die industriell genutzten Systeme übertragen lassen und so zum tieferen Verständnis der Vorgänge in diesen Dimensionen beitragen. Dies kann geschehen, indem versucht wird immer kleinere Festkörper darzustellen und diese zu charakterisieren. Es ist aber auch möglich, sich von der molekularen Seite her anzunähern und immer größere molekulare Clusterverbindungen zu synthetisieren. Besonders im Bereich der 14. Gruppe, die für die Halbleiterindustrie mit den Elementen Silizium und Germanium die bedeutendste Rolle spielt, gibt es eine lange Tradition in der Synthese solcher molekularer Cluster. Im Folgenden werden nach einer allgemeinen Definition die drei wichtigsten Gruppen von Metallclustern der 14. Gruppe vorgestellt.

Nach Cotton definieren sich Metallcluster ganz allgemein wie folgt:<sup>[3]</sup>

*„Metal atom cluster compounds can be formally defined as those containing a finite group of metal atoms which are held together entirely, mainly, or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms even though some non-metal atoms may be associated intimately with the cluster“*

Als Beginn der Synthese molekularer Metallcluster der 14. Gruppe können die Arbeiten von *Joannis* im Jahr 1890 angesehen werden, der Blei in Gegenwart von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak auflöste.<sup>[4]</sup> Die erhaltenen stark gefärbten Lösungen waren der damals unverstandene erste Hinweis auf anionische  $Pb_9$ -Cluster. Erst in den 30iger Jahren des letzten Jahrhunderts konnte das Rätsel um diese Lösungen von *Zintl* aufgeklärt werden.<sup>[5]</sup> der mit seinen Arbeiten auch weitere Elemente der 14. Gruppe, wie Germanium, zu anionischen Metallclustern umsetzte. Diese anionischen Cluster wurden Jahre später nach einem Vorschlag von *Laves* zu Ehren *Zintls* auch Zintlionen genannt.<sup>[6]</sup> *Zintls* wissenschaftlichen Nachfolgern gelang die Isolierung und Charakterisierung zahlreicher anionischer Metallcluster der allgemeinen Formel  $E_x^{y-}$  ( $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ), deren Synthese noch heute den Grundprinzipien der von *Joannis* durchgeführten Reaktion folgt.<sup>[7]</sup>

Die zweite wichtige Gruppe molekularer Clusterverbindungen der 14. Gruppe sind die ligandenstabilisierten polyedrischen Clusterverbindungen der allgemeinen Formel  $E_nR_n$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ;  $R = \text{Ligand}$ ), deren erster Vertreter  $Si_8(Si^tBuMe_2)_8$  von *Matsumoto et al.* 1988 durch reduktive Kupplung von  $(tBuMe_2Si)SiBr_3$  mit Natrium synthetisiert wurde.<sup>[8]</sup> Die Zahl der zugehörigen Clusterverbindung wuchs nach dieser ersten erfolgreichen Darstellung schnell an und etablierte eine neue Klasse an molekularen Clusterverbindungen der 14. Gruppe.<sup>[9]</sup>

Des Weiteren wurden in den letzten Jahren mehrere Wege zu einer dritten Klasse molekularer Clusterverbindungen der 14. Gruppe eröffnet. Die Vertreter dieser jüngsten Verbindungsklasse molekularer Metallclusterverbindungen der 14. Gruppe zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit der allgemeinen Formel  $E_nR_m$  mit  $n > m$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ;  $R = \text{Ligand}$ ) beschrieben werden können.<sup>[10]</sup> Diese neue Art der Metallclusterverbindungen wird als metalloide Cluster bezeichnet, deren Definition 1999 von *Schnöckel et al.* wie folgt festgelegt wurde:<sup>[11]</sup>

*„Metalloide Cluster sind Metallcluster, in denen die Zahl der Metall-Metall-Kontakte die der Metall-Ligand-Bindungen übersteigt und in denen gleichzeitig Metallatome zu finden sind, die ausschließlich Metall-Metall-Wechselwirkungen eingehen, die nur an weitere Metallatome gebunden sind.“*

Metalloide Cluster eignen sich auf Grund ihrer allgemeinen Formel  $E_nR_m$  mit  $n > m$  in besonderem Maße als Modellverbindungen für die Untersuchung des Übergangs von molekularen Verbindungen zu Festkörperstrukturen, da sie mit zunehmender Größe immer

elementähnlicher werden. Die Metallatome, die ausschließlich Metall-Metall-Wechselwirkungen aufweisen, werden im Folgenden als nackt bezeichnet, wobei nackt hier nur verdeutlichen soll, dass diese Atome keinen direkten Kontakt zur stabilisierenden Ligandenhülle haben. Bei sehr großen metalloiden Clustern werden von diesen nackten Metallatomen vielfach Strukturen der Elementmodifikationen realisiert, so dass hier ein gradueller Übergang vom einzelnen Metallatom zum Festkörper direkt beobachtet werden kann. Dies konnte bisher vor allem für die Elemente der 13. Gruppe Aluminium und Gallium gezeigt werden.<sup>[12]</sup>

Auf Grund der großen Fülle von Möglichkeiten metalloider Cluster wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich diejenigen des Germaniums synthetisiert und charakterisiert. Germanium war bis zur Verdrängung durch Silizium das wichtigste Element für die Halbleiterindustrie. Noch heute finden sich für Germanium, welches 1886 von *Winkler* entdeckt wurde,<sup>[13]</sup> eine Vielzahl von wichtigen Anwendungen im Bereich der Halbleiterindustrie. Germanium wird beispielsweise als Trägermaterial in Hochleistungssolarzellen verwendet, die aktuell in 80% der Satellitenanwendungen zum Einsatz kommen.<sup>[14]</sup>

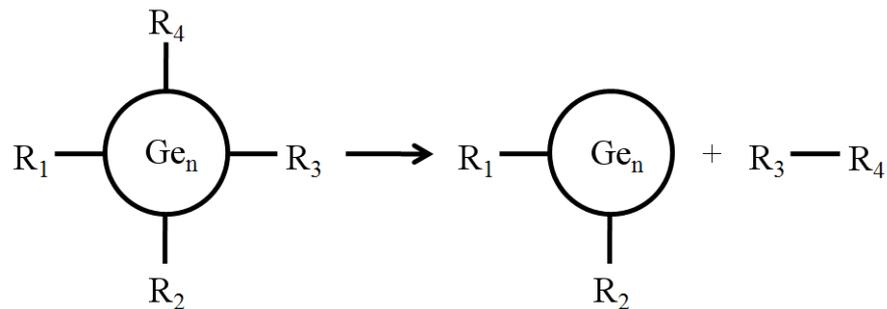
Für eine Einführung in die metalloiden Germaniumcluster werden im nächsten Kapitel die bisher isolierten und charakterisierten Vertreter dieser Gruppe und die zur Darstellung verwendeten Synthesekonzepte erläutert.

## 1. Metalloide Germaniumcluster

Bisher gelang es weltweit nur drei Arbeitsgruppen mit Hilfe verschiedener Synthesestrategien metalloide Germaniumcluster darzustellen und zu charakterisieren. Im Folgenden sollen diese drei derzeit bekannten Syntheserouten vorgestellt werden. Allen Synthesemethoden ist gemein, dass große sterisch anspruchsvolle Liganden zur kinetischen Stabilisierung der metalloiden Germaniumcluster eingesetzt werden. Auf das Konzept der kinetischen Stabilisierung wird im Verlauf dieser Einführung in Kapitel 1.2 noch näher eingegangen.

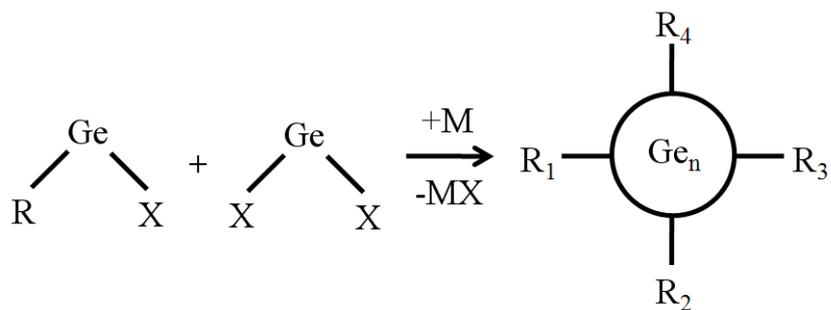
## 1.1 Synthesemethoden zur Darstellung metalloider Germaniumcluster

a) Durch reduktive Eliminierung einer oder mehrerer Abgangsgruppen können in einer geeigneten Ausgangsverbindung nackte Germaniumatome erzeugt werden.<sup>[15]</sup> Es handelt sich hierbei vereinfacht um die Reduzierung der Ligandenanzahl, so dass eine Verbindung entsteht, die sich mit der allgemeinen Formel  $\text{Ge}_n\text{R}_m$  mit  $n > m$  beschreiben lässt.



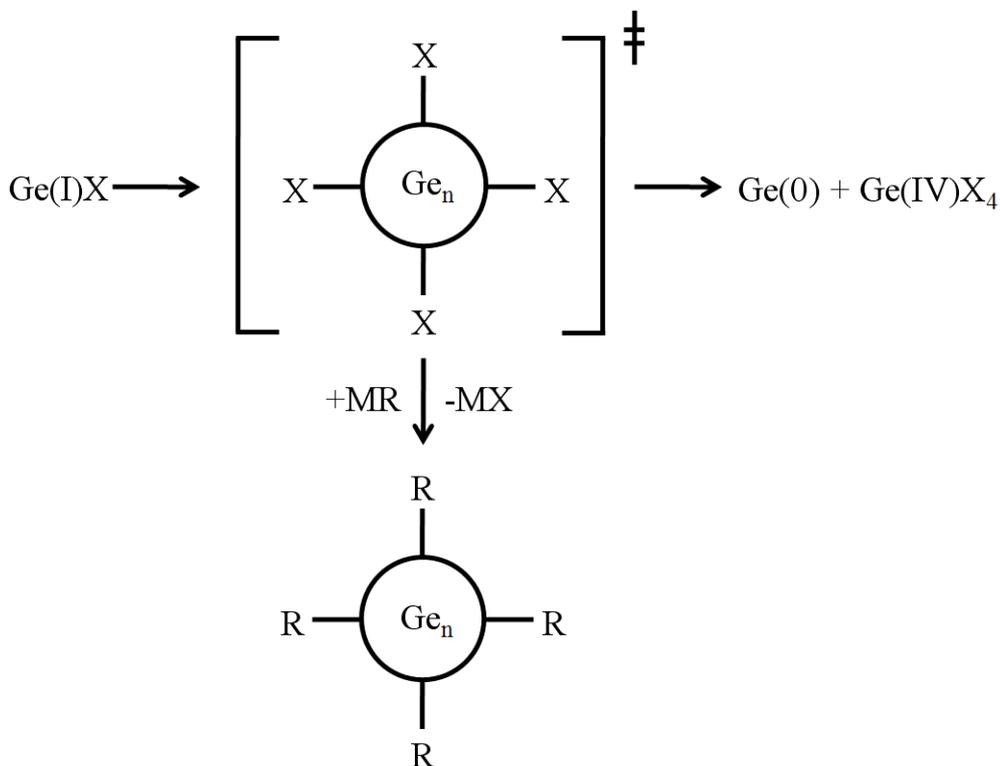
**Abbildung 1:** Schaubild zur Syntheseroute der reduktiven Eliminierung zur Darstellung metalloider Germaniumcluster.

b) Weiterhin ist es möglich, durch reduktive Kupplung geeigneter Germylene, die entweder einen organischen Rest und ein Halogen oder zwei Halogene tragen, zu metalloiden Germaniumclustern zu gelangen.<sup>[15]</sup> Damit diese Syntheseroute zur erfolgreichen Darstellung metalloider Cluster führt, ist es nötig, beide Germylene ( $\text{GeCl}_2$  und  $\text{RGeCl}$ ) im richtigen Verhältnis einzusetzen. Die nackten Germaniumatome im Cluster stammen dabei von  $\text{GeCl}_2$ , welches vollständig enthalogeniert und in Form nackter Germaniumatome im Clustergerüst eingebaut wird (Abb. 2).



**Abbildung 2:** Schaubild zur Syntheseroute der reduktiven Kupplung zur Darstellung metalloider Germaniumcluster.

c) Eine dritte Möglichkeit zur Synthese metalloider Germaniumcluster basiert auf der Disproportionierungsreaktion von Germanium(I)halogeniden.<sup>[16]</sup> Der schematische Verlauf dieser Synthesestrategie ist in Abbildung 3 zusammengefasst.



**Abbildung 3:** Synthesekonzept zur Darstellung metalloider Germaniumcluster ausgehend von Germanium(I)halogeniden.

Bei dieser Synthesestrategie laufen zwei unterschiedliche Reaktionen parallel ab. Zum einen führt die Disproportionierungsreaktion des Germanium(I)halogenids zu elementarem Germanium und Verbindungen höherer Oxidationsstufen und parallel dazu werden die Halogenatome in einer Metathesereaktion durch sterisch anspruchsvolle Liganden substituiert. Die auf dem Weg zum elementaren Germanium auftretenden Intermediate werden demnach durch Zugabe von beispielsweise Metallorganyle (MX) kinetisch stabilisiert und können anschließend isoliert werden (Abb. 3 mitte). Die Liganden, die den Cluster nach außen abschirmen, sind sterisch anspruchsvoll und verhindern somit Stöße zwischen den reaktiven Germaniumclusterkernen.

Als Triebkraft dieser Reaktion dient einerseits die Disproportionierungsreaktion des metastabilen Germanium(I)halogenids zu den thermodynamisch stabilen Produkten, das heißt zu elementarem Germanium und Germaniumhalogeniden in höheren Oxidationsstufen. Andererseits kann die Bildung des Metathesesalzes (MX) als Triebkraft angesehen werden.