



Gerüsterweiterung eines Silicoids um ein einzelnes Germaniumatom über isolierte Zwischenprodukte

Nadine E. Poitiers, Volker Huch, Bernd Morgenstern, Michael Zimmer, und David Scheschkewitz*

Professor Holger Braunschweig zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Das Wachstum von (Halb-)Metallclustern ist entscheidend für Keimbildungsprozesse in gasförmigen und kondensierten Phasen. Wir berichten nun über die Isolierung von Zwischenprodukten während der Erweiterung eines stabilen, ungesättigten Siliciumclusters (Silicoid) um ein einzelnes Germaniumatom durch eine Abfolge von Substitution, Umlagerung und Reduktion. Die Reaktion von *ligato*-lithiiertem Hexasilabenzpolaren $\text{LiSi}_6\text{Tip}_5$ ($\text{Li}(\text{thf})_2$, $\text{Tip} = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$) mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{NHC}$ ($\text{NHC} = 1,3\text{-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}$) liefert zunächst das Produkt mit exohedralem Germanium(II)-Funktionalität, die dann in eine Si–Si Bindung des Si_6 -Gerüsts inseriert. Die gleichzeitige Übertragung der Chlorfunktionalität von Germanium auf ein benachbartes Siliciumatom bewahrt die elektronenpräzise Natur des gebildeten endohedralen Germylens. Der vollständige Einbau des Germaniumheteroatoms in den Si_6Ge -Clusterkern wird schließlich entweder durch Reduktion unter Verlust des koordinierenden NHC oder direkt durch Reaktion von $\mathbf{1Li}(\text{thf})_2$ mit $\text{GeCl}_2\cdot 1,4\text{-Dioxan}$ erreicht.

Metall- und Halbmetallcluster sind Schlüsselintermediate für die Abscheidung von Nanostrukturen (Partikel, Drähte und Filme) sowie Bulkmaterialien.^[1] Ungesättigte Siliciumcluster (Silicoide)^[2] sind besonders bemerkenswert aufgrund der herausragenden Rolle des Siliciums in Schlüsseltechnologien der modernen Gesellschaft. Gemäß unserer Definition^[3] weisen Silicoide ein oder mehrere unsubstituierte Gerüstatome mit einer hemisphäroidalen Koordinationsumgebung auf, die den freien Valenzen von bulk- und nanoskalaren Siliciumoberflächen ähneln.^[4]

[*] Dr. N. E. Poitiers, Dr. V. Huch, Dr. B. Morgenstern, M. Zimmer, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp Chair in General and Inorganic Chemistry, Saarland University (Deutschland)
E-mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205399

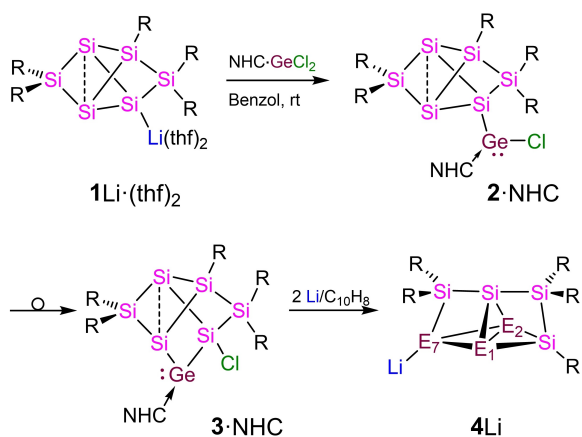
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202205399

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202205399

Das erste stabile Silicoid Si_5R_6 wurde 2005 beschrieben^[5] und es folgten zahlreiche weitere Beispiele.^[6,7] Seit kurzem sind auch anionische Silicoide verfügbar, die entweder durch reduktive Abspaltung von Substituenten neutraler Silicoide^[7c,8] oder durch Anknüpfung von Substituenten an unsubstituierte deltahedrale Zintl-Anionen über die Umsetzung mit geeigneten Elektrophilen^[6j,k,9,10] erhalten werden. Anionische Silicoide sind wertvolle Ausgangsmaterialien für den Einbau weiterer Funktionalitäten und Heteroatome^[11] sowie die atompräzise Erweiterung des Clustergerüsts durch Reaktion mit SiCp^*_2 und einem anschließenden Reduktionsschritt, die ein systematisches Modell für das Wachstum transienter Siliciumcluster darstellt.^[7c] Während im Fall von Zintl-Anionen^[12] und Metalloiden^[13] des Germaniums und Zinns binäre Systeme mit Heteroatomen bereits gut etabliert sind, ist die Zahl heteronuklearer Silicoide begrenzt.^[14] Abgesehen von einem silylsubstituierten, germaniumreichen $\text{Ge}_{10}\text{Si-Anion}$ ^[14a] sind nur wenige Heterosilicoide des Si_4Ge_2 - und Si_4Sn_2 -Typs bekannt,^[14d] die im Falle von Si_4Ge_2 ebenfalls selektiv lithiiert werden können.^[14e] Im Hinblick auf die technologische Bedeutung von Ge-dotierten siliciumbasierten Bulkmaterialien,^[15] erwogen wir die Möglichkeit einer Ge-Dotierung mit atomarer Genauigkeit auf molekularer Ebene.

Hier berichten wir über die Reaktionen von *ligato*-lithiiertem Hexasilabenzpolaren $\mathbf{1Li}(\text{thf})_2$ mit NHC- und 1,4-Dioxan-koordiniertem GeCl_2 ($\text{NHC} = 1,3\text{-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}$; für eine Definition der Präfixe zur zweifelsfreien Identifikation der vier unterschiedlichen Positionen in Benzpolarenen, den angenommenen globalen Minimumisomeren von E_6H_6 für $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$, siehe Ref. [2a,8b]). Durch Variation der Reaktionsbedingungen erhielten wir unterschiedliche Produkte mit unterschiedlichem Inkorporationsgrad des einzelnen Ge-Atoms ins Clustergerüst, d.h. eine Reihe isolierbarer Zwischenprodukte dieses grundlegenden Prozesses des Clusterwachstums.

In einer ersten Reaktion von $\mathbf{1Li}(\text{thf})_2$ im NMR-Maßstab mit einem Äquivalent $\text{GeCl}_2\cdot\text{NHC}$ bei -78°C wurden ein paar rote Kristalle erhalten und durch Röntgenbeugung untersucht,^[16] die die dimere Struktur des thf -Addukts des exohedralen Germylen-funktionalisierten Hexasilabenzpolaren **2** aufweisen (Schema 1, Abbildung 1). Da die beiden Hauptprodukte der ansonsten komplexen Reaktionsmischung laut ^{13}C und ^1H NMR Spektren koordiniertes NHC enthielten, stellt das Dimer $[\mathbf{2}\cdot\text{thf}]_2$ offensichtlich nur eine



Scheme 1. Erweiterung eines Silicoids über $2\cdot\text{NHC}$ und $3\cdot\text{NHC}$ durch Reaktion von $1\text{Li}\cdot(\text{thf})_2$ mit $\text{GeCl}_2\cdot\text{NHC}$ ($\text{NHC} = 1,3$ -Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) und reduktives Scrambling der Ge-Position beim Übergang zu 4Li (4 : $\text{E}_1 = \text{Si}$, $\text{E}_2 = \text{Si}$, $\text{E}_7 = \text{Ge}$; $4'$: $\text{E}_1 = \text{Ge}$, $\text{E}_2 = \text{Si}$, $\text{E}_7 = \text{Si}$; $4''$: $\text{E}_1 = \text{Si}$, $\text{E}_2 = \text{Ge}$, $\text{E}_7 = \text{Si}$; $\text{R} = \text{Tip} = 2,4,6$ -Triisopropylphenyl).

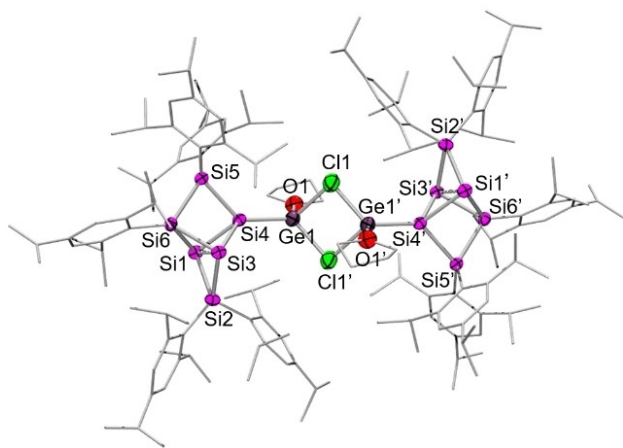


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[2\cdot\text{thf}]_2$ im Festkörper. Arylgruppen als Drahtmodell dargestellt. Wasserstoffatome der besseren Übersicht halber weggelassen. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Aufgrund der mittelmäßigen Qualität des Datensatzes werden Bindungsparameter nicht diskutiert.

spektroskopisch nicht-detektierte Nebenkomponente dar. Die Struktur von $[2\cdot\text{thf}]_2$ enthält zwei unveränderte Si_6 -Benzpolarengerüste, die durch einen planaren, viergliedrigen Ge_2Cl_2 -Ring mit zwei Ge -koordinierenden thf -Molekülen verbunden sind. Die geringe Qualität des Datensatzes aufgrund schwach beugender Kristalle hindert uns an einer Diskussion, die über die Konnektivität hinausgeht. Leider reichte die isolierte Menge an $[2\cdot\text{thf}]_2$ für eine weitere Charakterisierung oder wiederholte Kristallisation nicht aus.

Im präparativen Maßstab wurde $1\text{Li}\cdot(\text{thf})_2$ mit $\text{NHC}\cdot\text{GeCl}_2$ in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. In diesem Fall werden nur die beiden Hauptkomponenten der Reaktion im NMR-Maßstab erhalten. Sie zeigen eine etwas weniger breite Verteilung der ^{29}Si NMR Signale als typischerweise für unkompromittierte Hexasilabenzpolarengerüste beobachtet wird (Nebenprodukt: +97.6 bis

–204.1 ppm; Hauptprodukt: +69.5 bis –189.5 ppm). Die unterschiedlichen Löslichkeiten ermöglichen die Trennung des Gemisches durch Extraktions-/Kristallisationssequenzen: Waschen mit Hexan überführt die Hauptkomponente in das Filtrat, während die Nebenkomponente als rotes, mikrokristallines Pulver in 20% Ausbeute durch Extraktion des festen Rückstands mit Benzol und nachfolgender Fällung mit Toluol isoliert wird. Alle Versuche, Einkristalle des vermuteten Anfangsprodukts $2\cdot\text{NHC}$ zu züchten, führten jedoch zu dessen Umlagerung zur Hauptkomponente $3\cdot\text{NHC}$ (Schema 1).

Die Reaktion des *ligato*-lithiierten Silicoids $1\text{Li}\cdot(\text{thf})_2$ mit 1.1 Äquivalenten $\text{NHC}\cdot\text{GeCl}_2$ in Benzol bei 60°C führt tatsächlich nach 15 h zur ausschließlichen Bildung von $3\cdot\text{NHC}$, das mit einer Ausbeute von 77% als dunkelrote Kristalle aus Hexan isoliert wurde. Das ^{29}Si NMR Spektrum in C_6D_6 zeigt sechs Signale bei 69.5, 21.7, 19.6, –39.2, –188.5, und –189.5 ppm. Obwohl die Beibehaltung von zwei unsubstituierten Gerüstatomen durch das Vorhandensein der beiden Hochfeldsignale offensichtlich ist, deutete die weniger breite Verteilung der ^{29}Si NMR Verschiebungen als üblich in unkompromittierten Hexasilabenzpolaren auf strukturelle Veränderungen im Vergleich zum anfänglichen Substitutionsprodukt $2\cdot\text{NHC}$ hin.^[7b,c,8,11b,c]

Röntgenbeugung an Einkristallen,^[16] die bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Benzollösung erhalten wurden (Abbildung 2), zeigte tatsächlich die Konstitution von $3\cdot\text{NHC}$ als Insertionsprodukt der exohedralen Germanyleneinheit des plausiblen Intermediats $2\cdot\text{NHC}$ in die benachbarte $\text{Si}3$ – $\text{Si}4$ Einfachbindung des Si_6 Gerüsts. Der Chlorligand wird dabei von Germanium auf das ehemalige *ligato*-Gerüstatom $\text{Si}4$ übertragen. Die sehr ähnlichen CP-MAS NMR-Daten einer kristallinen Probe unterstützen die nahezu identische Struktur im Festkörper und in Lösung. Der Clusterkern weist ein Propellan-ähnliches Motiv mit zwei

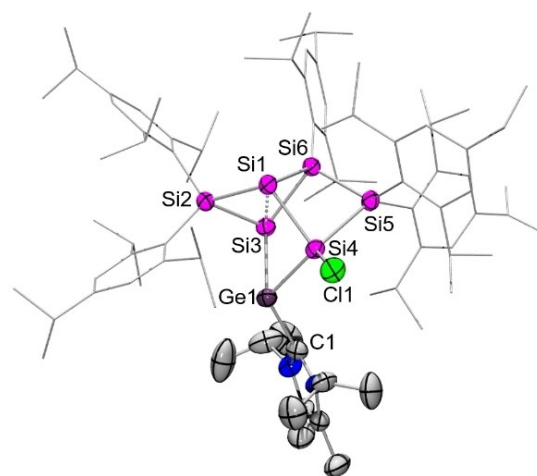


Abbildung 2. Molekülstruktur von $3\cdot\text{NHC}$ im Festkörper. Arylgruppen als Drahtmodell dargestellt. Wasserstoffatome der besseren Übersicht halber weggelassen. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Ge}1$ – $\text{Cl}1$ 2.030(5), $\text{Ge}1$ – $\text{Si}4$ 2.397(1), $\text{Ge}1$ – $\text{Si}3$ 2.465(1), $\text{Si}1$ – $\text{Si}3$ 2.631(2), $\text{Si}1$ – $\text{Si}4$ 2.358(2); $\text{Cl}1$ – Ge – $\text{Si}4$ 113.7(1), $\text{Cl}1$ – Ge – $\text{Si}3$ 108.2(1), $\text{Si}4$ – Ge – $\text{Si}3$ 79.18(4).

unsubstituierten Gerüstatomen mit hemispheroidalen Koordinationsumgebungen (Si1 und Si3) auf. Das NHC-koodinierte Ge^{II}-Zentrum kann – aufgrund seiner elektronisch gesättigten Natur – als einfache, elektronenpräzise Erweiterung eines der dreigliedrigen Ringe des Hexasilabenzpolaranenmotifs zu einem viergliedrigen Ring angesehen werden. Offensichtlich verhindert die Koordination des NHCs einen vollständigen endohedralen Einbau, wie er zuvor für die Bildung eines Si₇ Silicoids berichtet wurde.^[7c] Der Abstand zwischen den unsubstituierten Gerüstatomen (Si1–Si3 2.598 (2) Å) in **3**-NHC ist etwas kürzer als in *ligato*-substituierten Si₆-Benzpolarenen oder Breher's Pentasilapropellan (2.6176 bis 2.6598 Å)^[6b, 7b, 8] und vergleichbar mit *ligato*-Metalloccen-substituierten Silicoiden (2.588 Å).^[11b] Die beiden Ge–Si Bindungen unterscheiden sich beträchtlich (Ge1–Si3 2.480 (2) Å; Ge1–Si4 2.365(2) Å), was eine Folge der Abgabe von Elektronendichte des freien Elektronenpaares am Germaniumzentrum in σ* Orbitale am Cl-substituierten Si4 sein könnte.

Um die thermodynamische Machbarkeit der vorgeschlagenen Umlagerung zu beweisen, optimierten wir die elektronischen Strukturen des exohedralen GeCl-substituierten Silicoids **2**-NHC und des endohedralen Germylen-expanidierten Silicoids **3**-NHC auf dem BP86-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau (Details siehe Hintergrundinformationen).^[17, 18] Obwohl bekannt ist, dass DFT-Methoden Bindungsabstände in stark korrelierten Systemen deutlich überschätzen,^[19] wird die experimentelle Topologie von **3**-NHC qualitativ gut reproduziert und wir nehmen an, dass der systematische Fehler beim Vergleich relativer Energie ausgeglichen wird. Tatsächlich wird das Insertionsprodukt **3**-NHC durch Δ*G* = –17 kcal mol^{–1} begünstigt. Obwohl aussagekräftige Berechnungen des Reaktionswegs aufgrund der Größe der beteiligten Moleküle auf ökonomische Weise nicht machbar sind, zeigen sich die Grenzorbitale von **2**-NHC als prädisponiert für die Umlagerung zu **3**-NHC. Das HOMO von **2**-NHC stellt das freie Elektronenpaar am Germaniumatom dar, während das LUMO große Beiträge an den *privo*- und *nudo*-Gerüstatomen zeigt, was entweder einen intra- oder intermolekularen Angriff des letzteren durch das erstere ermöglicht (Abbildung 3).

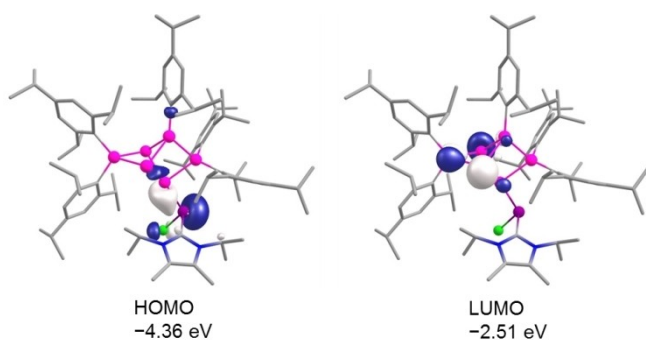


Abbildung 3. Grenzmolekülorbitale des exohedral germylen-substituierten **2**-NHC auf BP86-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau (Isokonturwert bei 0.052).

Die UV/Vis-Überwachung des isolierten anfänglichen Substitutionsprodukts der vermeintlichen Konstitution **2**-NHC in Hexan bei 60 °C über etwa 6 h zeigt das allmähliche Auftreten von Banden bei 360 und 383 nm auf Kosten der Banden bei 375 nm (Abbildung 4). Zwei isosbestische Punkte bei 479 und 411 nm (innerhalb der Fehlergrenze; zusätzliche isosbestische Punkte im UV sind weniger deutlich, da sich die verantwortlichen ligandenzentrierten Absorptionen nicht wesentlich ändern; siehe Abbildung S16) deuten auf das Fehlen konkurrierender Reaktionswege hin und bestätigen so die Einheitlichkeit der Umlagerung zum endohedralen Silicoid **3**-NHC, die NMR-spektroskopisch beobachtet wurde. Längeres Erhitzen auf 60 °C nach vollständiger Umwandlung in **3**-NHC führt zu einer leichten Abnahme der Absorptionsbanden, was auf eine geringfügige Zersetzung bei hoher Verdünnung hindeutet, vermutlich aufgrund von Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit. Bei höheren Konzentrationen der NMR Proben ist **3**-NHC in C₆D₆ mindestens mehrere Tage unter Argon stabil. Die experimentellen UV/Vis Absorptionsbanden von **2**-NHC und **3**-NHC stimmen zufriedenstellend mit den TD-DFT Rechnungen auf BP86-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau überein (Details siehe Hintergrundinformationen). Die berechnete langwelligste Absorptionsbande von **2**-NHC bei λ_{max,calc} = 517 nm ist gegenüber dem experimentellen Wert von λ_{max,exp} = 504 nm leicht rotverschoben. Sie besteht überwiegend aus dem HOMO–1→LUMO (80 %) Übergang. Die langwelligste Absorption des Erweiterungsprodukts mit elektronenpräziser, endohedraler Germyleneinheit **3**-NHC bei λ_{max} = 511 nm ist im berechneten Spektrum mit λ_{max,calc} = 536 nm ebenfalls rotverschoben und fast ausschließlich auf den HOMO→LUMO (91 %) Übergang zurückzuführen.

Inspiziert von der zuvor berichteten Synthese von Si₇Tip₅Li^[7c] untersuchten wir die Reduktion von **3**-NHC mit 2.2 Äquivalenten Lithium/Naphthalin, um das Germaniumzentrum vollständig in den delokalisierten Clusterkern eines lithiierten Clusters mit sieben Gerüstatomen **4**Li zu integrieren (Schema 1). Freigesetztes NHC wurde durch Kristallisation aus einer Mischung von Hexan/dme entfernt. Das ²⁹Si NMR der so erhaltenen Produktmischung mit dme als

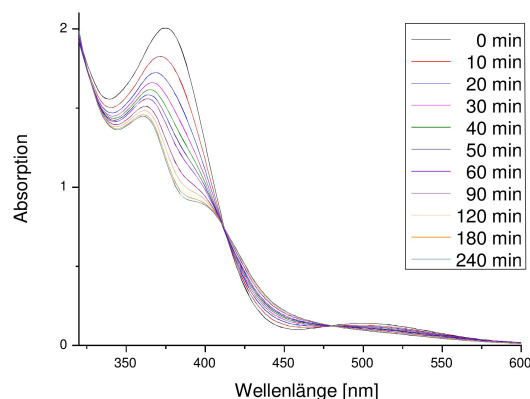


Abbildung 4. UV/Vis Monitoring der elektronenpräzisen Clustererweiterung von exohedralem Germylen-**2**-NHC zu **3**-NHC (10^{–6} mol L^{–1}, 60 °C).

einzigem externen Donor zeigt tatsächlich sehr ähnliche chemische Verschiebungen (von 358.0 zu -193.8 ppm) wie die von $\text{Si}_7\text{Tip}_5\text{Cp}^*$.^[7c] Die Signale sind in sieben Gruppen angeordnet, von denen vier aus jeweils drei Signalen bestehen und die restlichen drei aus nur jeweils zwei Signalen. Das Fehlen eines dritten Signals in letzterem lässt sich plausibel durch die teilweise Besetzung der entsprechenden Gerüstatome mit Germanium erklären, was auf das Vorliegen dreier Positionsisomere **4**, **4'** und **4''** hindeutet (Schema 1, Abbildung 5). Für gemischte Si/Ge Zintl Anionen wurde über eine statistische Verteilung der Germaniumpositionen über den gesamten polyedrischen Cluster berichtet.^[12] Tatsächlich zeigt keiner der mit den Germanium-dotierten Gerüstatomen assoziierten Signalsätze Kreuzsignale im 2D $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ NMR-Korrelationsspektrum, welche daher als unsubstituiert identifiziert werden. Während die Signale bei -193.8 , 189.8 , -142.3 und -139.4 ppm zu einem der Gerüstatome E1 und E2 zugeordnet werden können, sind die beiden extrem entschirmten Signale bei 358.0 und 353.1 ppm gemäß der erheblichen Linienverbreiterung durch Kopplung zum quadrupolaren ^7Li Kern ($\delta^7\text{Li} = -0.978$ ppm) auf das vierfach koordinierte(!), lithiierte Gerüstatom E7 zurückzuführen. Diese Tieffeld-Verschiebung übertrifft die ^{29}Si -Entschirmung des lithiierten *privo*-Gerüstatoms eines Si_6 Silicoids um fast 100 ppm ($\delta^{29}\text{Si} = 267.9$ ppm).^[8b] Ein zusätzliches Set von drei Signalen bei -61.4 , -64.0 und -66.0 ppm ohne Kreuzsignale in der $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ NMR-Korrelation weist auf das Vorhandensein eines weiteren unsubstituierten Siliciumgerüstatoms hin, wenn auch ohne Einbau von Germanium. Alle anderen Signale werden bei unauffälligen chemischen Verschiebungen als Sets von jeweils drei Signalen beobachtet und werden daher entweder SiTip_2 oder SiTip -Einheiten

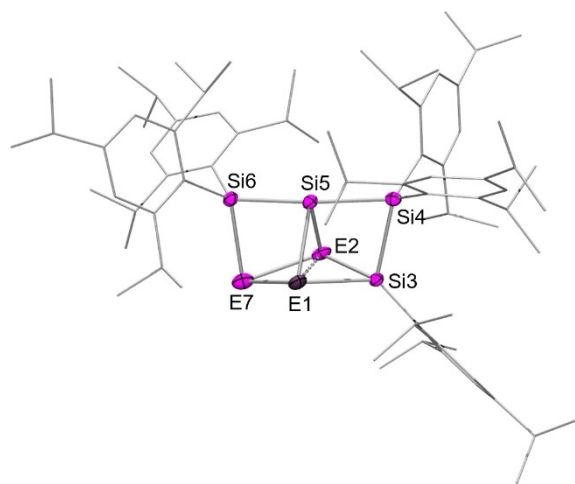


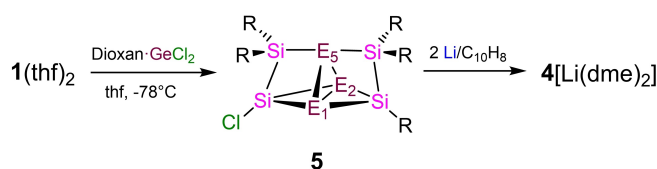
Abbildung 5. Molekülstruktur des Anions des solvens-separierten Ionenpaares des Silicoids $4[\text{Li} \cdot (\text{dme})_2]$ im Festkörper. Wasserstoffatome und $[\text{Li}(\text{dme})_2]^+$ der besseren Übersicht halber weggelassen. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Die verschiedenen Si/Ge Besetzungen **4**, **4'** und **4''** wurden als Split-Modell verfeinert, aber nur die Hauptbesetzung **4** ist gezeigt (**4**: $\text{E}_1 = \text{Si}$, $\text{E}_2 = \text{Si}$, $\text{E}_7 = \text{Ge}$; **4'**: $\text{E}_1 = \text{Ge}$, $\text{E}_2 = \text{Si}$, $\text{E}_7 = \text{Si}$; **4''**: $\text{E}_1 = \text{Si}$, $\text{E}_2 = \text{Ge}$, $\text{E}_7 = \text{Si}$). Relevante Bindungslängen können aufgrund der Mischbesetzung nicht verlässlich diskutiert werden.

zugeordnet. Somit besetzt das vollständig inkorporierte Germaniumatom eine der drei hemispheroidalen Positionen in **4Li**, aber nicht die Position mit der ungewöhnlichen sägebockartigen Koordination (Si5 , siehe unten).

Im CP-MAS ^{29}Si NMR zeigen kristalline Proben von $4[\text{Li}(\text{dme})_2]$ drei Sätze mit jeweils sechs ^{29}Si Resonanzen von $+323.3$ ppm bis -191.5 ppm (Tabelle 2, siehe Hintergrundinformationen für Details), was die Existenz von Positionsisomeren **4**, **4'** und **4''** im Festkörper impliziert. Röntgenbeugungsanalysen an Einkristallen^[16] sowohl des Kontaktionenpaars von $4\text{Li}(\text{NHC})_2$ als auch des solvens-separierten Ionenpaares von $4[\text{Li}(\text{dme})_2]$ wurden durch Kristallisation in 40% ($4\text{Li}(\text{NHC})_2$ aus Hexan; Details siehe Hintergrundinformationen) und 61% Ausbeute ($4[\text{Li}(\text{dme})_2]$ aus Hexan/dme) erhalten und bestätigen die Verteilung von Germanium über drei verschiedene hemispheroidale Gerüstatome des umgelagerten Si_6Ge Gerüsts (Abbildung 5).

Da die gemischte Besetzung des Germaniumatoms keine Diskussion von Parametern zulässt, die Germanium involvieren, beschränken wir uns im Folgenden auf die nicht betroffenen Teile des Heterosilicoids. Der Clusterkern von $4[\text{Li}(\text{dme})_2]$ weist ein Propellanmotiv auf, das durch die zweifache Verbindung der "Propellerblätter" verzerrt ist, ähnlich wie bei $\text{Si}_7\text{Tip}_5\text{Cp}^*$ und $\text{Si}_7\text{Tip}_5\text{Li}$.^[7c] Dies führt zu einer sägebockartigen Koordinationsumgebung des Si5 mit einer quasi-linearen Anordnung bezüglich Si6 und Si4 ($\text{Si6}-\text{Si5}-\text{Si4}$ in $4[\text{Li}(\text{dme})_2]$: $173.52(3)^\circ$, $\text{Si6}-\text{Si5}-\text{Si4}$ in $4\text{Li}(\text{NHC})_2$: $176.50(2)^\circ$ vs. 173.77° für $\text{Si}_7\text{Tip}_5\text{Cp}^*$ und $162.705(4)^\circ$ für Si_7E).^[7c,11d] Während die beiden basalen Gerüstatome des zentralen Dreieckmotivs, E1 und E2, sowie das formal anionische Gerüstatom E7 entweder von Silicium oder Germanium besetzt sind, ist Position 5 nur durch Silicium besetzt, was die Schlussfolgerungen aus den ^{29}Si NMR Daten bestätigt. Die relativen Besetzungen von drei Germaniumpositionen werden zu 52% (**4**), 21% (**4'**) und 27% (**4''**) für $4\text{Li}(\text{NHC})_2$ und zu 41% (**4**), 27% (**4'**) und 32% (**4''**) für $4[\text{Li}(\text{dme})_2]$ verfeinert, was ungefähr identisch mit den Werten in Lösung innerhalb der Fehlergrenze ist.

Um auszuschließen, dass die Bildung von $[\mathbf{2} \cdot \text{thf}]_2$ auf Restspuren von $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ in der $\text{NHC} \cdot \text{GeCl}_2$ Vorstufe zurückzuführen ist, haben wir den Silicoid $1\text{Li}(\text{thf})_2$ gezielt mit einem Äquivalent $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ in thf bei -80°C umgesetzt (Schema 2). Die erhaltene Reaktionsmischung zeigt die breite Verteilung chemischer Verschiebungen im ^{29}Si NMR, die typisch für exohedral funktionalisierte Hexasilabenzpolarene ist. Das Vorhandensein von sieben



Schema 2. Silicoiderweiterung durch Germanium mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ führt zum Gemisch der Positionsisomere **5** (**5**: $\text{E}_1 = \text{Si}$, $\text{E}_2 = \text{Si}$, $\text{E}_3 = \text{Ge}$; **5'**: $\text{E}_1 = \text{Ge}$, $\text{E}_2 = \text{Si}$, $\text{E}_3 = \text{Si}$; **5''**: $\text{E}_1 = \text{Si}$, $\text{E}_2 = \text{Ge}$, $\text{E}_3 = \text{Si}$; $\text{R} = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$).

Signalsets zwischen +182.1 und –241.1 ppm mit jeweils zwei oder drei Resonanzen deutete jedoch wie bei **4** auf die Verteilung des Germaniums über verschiedene Positionen hin. In diesem Licht schien die Erweiterung des Clusterkerns durch das Germaniumzentrum wahrscheinlich zu sein, obwohl die verwendete 1:1 Stöchiometrie die vollständige Abspaltung des Ge-gebundenen Chlors eindeutig ausschloss.

Röntgenbeugung an Einkristallen^[16] bestätigte den endohedralen Einbau des Germaniumatoms in das neutrale Si₆Ge Heterosilicoid **5** mit drei Positionsisomeren **5**, **5'** und **5''** (Abbildung 6). Der Clusterkern ähnelt dem des anionischen Heterosilicoids **4**[Li(dme)₂], wobei die zweifache Verbindung zwischen den "Propellerblättern" zu einer sägebockartigen Koordinationsumgebung bei E5 führt. Im Gegensatz zu **4**[Li(dme)₂] und **4**Li(NHC)₂ ist das Germaniumatom jedoch über die Basis und Spitze des zentralen Dreiecksmotivs (E1, E2, E5) verteilt, während die funktionalisierte Spitze ausschließlich von Silicium besetzt ist (Si7). Die Besetzungen der drei Germaniumpositionen im Festkörper wurden zu 52 % (**5**), 21 % (**5'**) und 27 % (**5''**) verfeinert.

In C₆D₆ Lösung werden drei Sätze von jeweils zwei Signalen im Hochfeldbereich ohne Kreuzsignale im 2D ²⁹Si/¹H NMR-Korrelationspektrum den unsubstituierten Gerüstatomen zugeordnet, welche in diesem Fall der Basis und der Spitze des zentralen Dreiecks entsprechen, also den Positionen E1, E2 und E5. Die beiden weniger intensiven Signale bei –157.2 und –157.3 ppm werden den Siliciumatomen in Position E5 der formal enantiomeren Spezies **5'** und **5''** zugeordnet, die aufgrund der Diskriminierung durch Desymmetrisierung der rotationsgehinderten Ligandenperipherie NMR-spektroskopisch unterschieden werden kön-

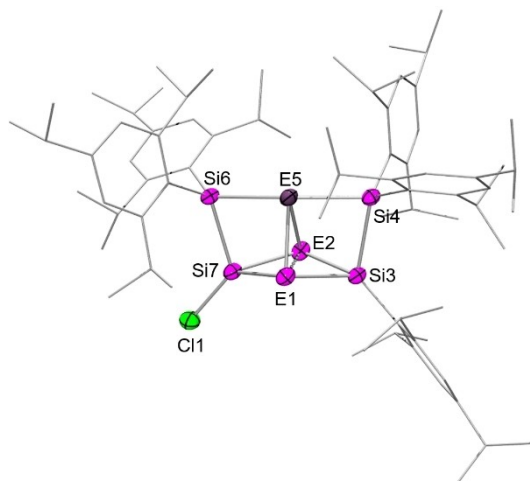


Abbildung 6. Molekülstruktur des wichtigsten Positionsisomers von **5**. Arylgruppen als Drahtmodell dargestellt. H-Atome der besseren Übersicht halber weggelassen. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Die verschiedenen Si/Ge Besetzungen **5**, **5'** und **5''** wurden als Split-Modell verfeinert, aber nur die Hauptbesetzung **5** ist gezeigt. (**5**: E₁ = Si, E₂ = Si, E₃ = Ge; **5'**: E₁ = Si, E₂ = Ge, E₃ = Si; **5''**: E₁ = Ge, E₂ = Si, E₃ = Si). Relevante Bindungslängen können aufgrund der Mischbesetzung nicht verlässlich diskutiert werden.

nen. Die intensiveren Signale bei –225.7 und –241.1 ppm sind auf E1 und E2 von Isomer **5** zurückzuführen und die weniger intensiven Signale bei –213.6 und –224.6 ppm gehören zu den Isomeren **5'** und **5''** mit jeweils nur einem Si-Atom an diesen beiden Positionen. Die Gruppe von drei Signalen bei 138.4, 135.1 und 110.1 ppm wird dem chlorierten Siliciumgerüstatom Si7 zugeordnet, basierend auf dem Fehlen eines Kreuzsignals im ²⁹Si/¹H-korrelierten NMR-Spektrum. Die verbleibenden drei Sätze von jeweils drei Signalen werden SiTip oder SiTip₂ Gerüstatomen zugeordnet. Das CP-MAS ²⁹Si NMR der isolierten Kristalle von **5** stimmt mit den in Lösung beobachteten Signalen überein, obwohl einige zu nahe beieinander liegen, um aufgelöst zu werden (siehe Hintergrundinformationen).

Die Reduktion des Isomergemischs von **5** sollte einen alternativen Zugang zum anionischen **4**[Li(dme)₂] eröffnen. Daher setzten wir **5** mit 2.2 Äquivalenten Lithium/Naphthalin um. Tatsächlich zeigt das ²⁹Si NMR-Spektrum des Rohprodukts ungefähr die gleichen chemischen Verschiebungen, wie für **4**[Li(dme)₂] diskutiert. Bemerkenswerterweise ändern sich die Germaniumpositionen im Verlauf der Reaktion von E1, E2 und E5 zu E1, E2 und E7 in **4**[Li(dme)₂] in ähnlichen Verhältnissen wie bei der Reduktion **3**-NHC, was stark darauf hindeutet, dass das Clustergerüst im Verlauf der Reduktion zeitweise zu einem exohedral funktionalisierten, kurzlebigen Intermediat unbekannter Identität geöffnet wird.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Erweiterung des Si₆-Benzpolarengerüsts mit einem einzelnen Germaniumatom in verschiedenen Stadien angehalten werden kann und zwar mittels der Stabilisierung ansonsten flüchtiger Zwischenstufen durch die Koordination eines NHC an das elektronenarme Germaniumzentrum. Auf diese Weise charakterisierten wir das exohedrale Germylen-funktionalisierte Benzpolare **2**-NHC und das elektronenpräzise Insertionsprodukt **3**-NHC. Während in diesem Fall die Spaltung des NHC (und damit der vollständige endohedrale Einbau des Germaniumatoms zu **4**[Li(dme)₂]) erst durch die reduktive Eliminierung von Chlorid erreicht wird, erfolgt die Reaktion von GeCl₂-1,4-Dioxan mit dem *ligato*-lithiierten Hexasilabenzpolaren **1**Li(thf)₂ und liefert direkt das Isomergemisch **5** mit einem vollständig in den Clusterkern eingebauten Germaniumatom.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG SCHE 906/4-1, 4-2 und 4-4) gefördert. Wir danken Dr. Diego Andrada für die Unterstützung bei Berechnungen, hilfreiche Diskussionen und den Zugang zu seinem Computercluster. Wir danken dem mit finanzieller Unterstützung der Universität des Saarlandes und der Deutschen Forschungsgemeinschaft eingerichteten Servicezentrum Röntgenbeugung (INST 256/506-1). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Anionen · Germanium · Niedervalente Spezies · Silicium · Silicoid

- [1] z.B. a) N. Cheng, S. Stambula, D. Wang, M. N. Banis, J. Liu, A. Riese, B. Xiao, R. Li, T.-K. Sham, L.-M. Liu, G. A. Botton, X. Sun, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13638; b) S. Stavrić, M. Belić, Z. Šljivančanin, *Carbon* **2016**, *96*, 216–222; c) M. R. Friedfeld, J. L. Stein, B. M. Crossairt, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8689–8697.
- [2] a) Y. Heider, D. Scheschkewitz, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 9674–9718; b) Y. Heider, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7104–7112; c) S. Kyushin, *Organosilicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: V. Y. Lee), Academic Press, New York, **2017**, Kap. 3; d) T. Iwamoto, S. Ishida, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 164–170.
- [3] K. Abersfelder, A. Russell, H. S. Rzepa, A. J. P. White, P. R. Haycock, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16008–16016.
- [4] H. Neergaard Waltenburg, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1589–1673.
- [5] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2954–2956; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3014–3016.
- [6] a) G. Fischer, V. Huch, P. Mayer, S. K. Vasisht, M. Veith, N. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7884–7887; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8096–8099; b) D. Nied, R. Köppe, W. Klopfer, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10264–10265; c) A. Tsurusaki, C. Iizuka, K. Otsuka, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16340–16343; d) A. Tsurusaki, J. Kamiyama, S. Kysushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12896–12898; e) T. Iwamoto, N. Akasaka, S. Ishida, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5353; f) N. Akasaka, S. Ishida, T. Iwamoto, *Inorganics* **2018**, *6*, 107; g) J. Keuter, K. Schwedtmann, A. Hepp, K. Bergander, O. Janka, C. Doerenkamp, H. Eckert, C. Mück-Lichtenfeld, F. Lips, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13866–13871; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14054–14059; h) K. Schwedtmann, A. Hepp, K. Schwedtmann, J. J. Weigand, F. Lips, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4719–4726; i) J. Keuter, C. Schwermann, A. Hepp, K. Bergander, J. Droste, M. R. Hansen, N. L. Doltsinis, C. Mück-Lichtenfeld, F. Lips, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5895–5901; j) L. J. Schiegerl, A. J. Karttunen, W. Klein, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 19171–19174; k) L. J. Schiegerl, A. J. Karttunen, W. Klein, T. F. Fässler, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9130–9139.
- [7] a) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, *327*, 564–566; b) K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7936–7939; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8082–8086; c) K. I. Leszczyńska, V. Huch, C. Präsang, J. Schwabedissen, R. J. F. Berger, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5124–5128; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5178–5182.
- [8] a) P. Willmes, K. Leszczyńska, Y. Heider, K. Abersfelder, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2907–2910; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2959–2963; b) Y. Heider, N. E. Poitiers, P. Willmes, K. I. Leszczyńska, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4523–4530.
- [9] a) C. Lorenz, F. Hastreiter, K. Hioe, N. Lokesh, S. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12956–12960; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13138–13142; b) T. Henneberger, W. Klein, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1018–1027; c) F. Hastreiter, C. Lorenz, J. Hioe, S. Gärtner, N. Lokesh, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3133–3137; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3165–3169.
- [10] Aktuelle Übersichten zu Zintl Anionen in Lösung: a) Y. Wang, J. E. McGrady, Z.-M. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1506–1516; b) J. E. McGrady, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 628–649; c) M. Schütz, C. Gemel, W. Klein, R. A. Fischer, T. F. Fässler, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8496–8510; d) C. Liu, Z.-M. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *382*, 32–56; e) K. Mayer, J. Weßing, T. F. Fässler, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14372–14393; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14570–14593; f) R. J. Wilson, B. Weinert, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14861–14869.
- [11] a) Y. Heider, P. Willmes, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19498–19504; b) N. E. Poitiers, L. Giarrana, K. I. Leszczyńska, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8532–8536; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8610–8614; c) N. E. Poitiers, L. Giarrana, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7782–7788; d) N. E. Poitiers, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16599–16602.
- [12] a) 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; b) M. Waibel, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13391–13394; c) M. Waibel, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5861–5866.
- [13] a) L. R. Sita, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 191–197; b) B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 796–797; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818–819; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818–819; c) A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8776–8777; d) A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745–758; e) C. Schenk, F. Henke, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1834–1838; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1883–1887; f) C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2739–2746; g) O. Kysliak, C. Schrenk, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3216–3219; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3270–3274; h) M. Binder, C. Schrenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 12148–12151.
- [14] a) A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2007**, 192–194; b) D. Nied, P. Oña-Burgos, W. Klopfer, F. Breher, *Organometallics* **2011**, *30*, 1419–1428; c) Y. Ito, V. Y. Lee, H. Gornitzka, C. Goedecke, G. Frenking, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6770–6773; d) A. Jana, V. Huch, M. Repisky, R. J. F. Berger, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3514–3518; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3583–3588; e) L. Klemmer, V. Huch, A. Jana, D. Scheschkewitz, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 10100–10103.
- [15] z.B. a) A. Zinovieva, V. A. Zinovyev, A. V. Nenashev, S. A. Teys, A. V. Dvurechenskii, O. M. Borodavchenko, V. D. Zhivulko, A. V. Mudryi, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 9308; b) E. M. T. Fadaly, A. Dijkstra, J. R. Suckert, D. Ziss, M. A. J. van Tilburg, C. Mao, Y. Ren, V. T. van Lange, K. Korzun, S. Kölling, M. A. Verheijen, D. Busse, C. Rödl, J. Furthmüller, F. Bechstedt, J. Stangl, J. J. Finley, S. Botti, J. E. Heverkort, E. P. A. M. Bakkers, *Nature* **2020**, *580*, 205–209; c) Z. Li, J. Will, P. Dong, D. Yang, *J. Appl. Phys.* **2017**, *121*, 125704.
- [16] Die Hinterlegungsnummern 2015290 (für **2**[thf]₂), 2015289 (für **3**NHC), 2015291 (für **4**Li(NHC)₂), 2015292 (für **4**[Li(dme)₂]), und 2158863 (für **5**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die

Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

- [17] M. J. Frisch et al., Gaussian09, Revision C.01. Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2009**. Für das vollständige Zitat siehe Hintergrundinformationen.
- [18] TURBOMOLE V7.0 2015 eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und dem Forschungszentrum Karlsruhe GmbH,

1989–2007; TURBOMOLE GmbH, seit **2007**, erhältlich unter <http://www.turbomole.com>; Karlsruhe.

- [19] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Science* **2008**, *321*, 792–794.

Manuskript erhalten: 12. April 2022

Akzeptierte Fassung online: 2. Mai 2022

Endgültige Fassung online: 8. Juni 2022