



HAL
open science

**Reaktionen des metalloiden Clusteranions
Ge₉[Si(SiMe₃)₃]³⁻ in der Gasphase. Oxidations- und
Reduktionsschritte geben Einblicke in den Bereich
zwischen metalloiden Clustern und Zintl-Ionen.**

Andreas Schnepf, Hansgeorg Schnöckel, Christian Schenk, Florian Henke,
Marco Neumaier, Matthias Olzmann

► **To cite this version:**

Andreas Schnepf, Hansgeorg Schnöckel, Christian Schenk, Florian Henke, Marco Neumaier, et al.. Reaktionen des metalloiden Clusteranions Ge₉[Si(SiMe₃)₃]³⁻ in der Gasphase. Oxidations- und Reduktionsschritte geben Einblicke in den Bereich zwischen metalloiden Clustern und Zintl-Ionen.. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2010, 636 (7), pp.1173. 10.1002/zaac.201000034 . hal-00552447

HAL Id: hal-00552447

<https://hal.science/hal-00552447>

Submitted on 6 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

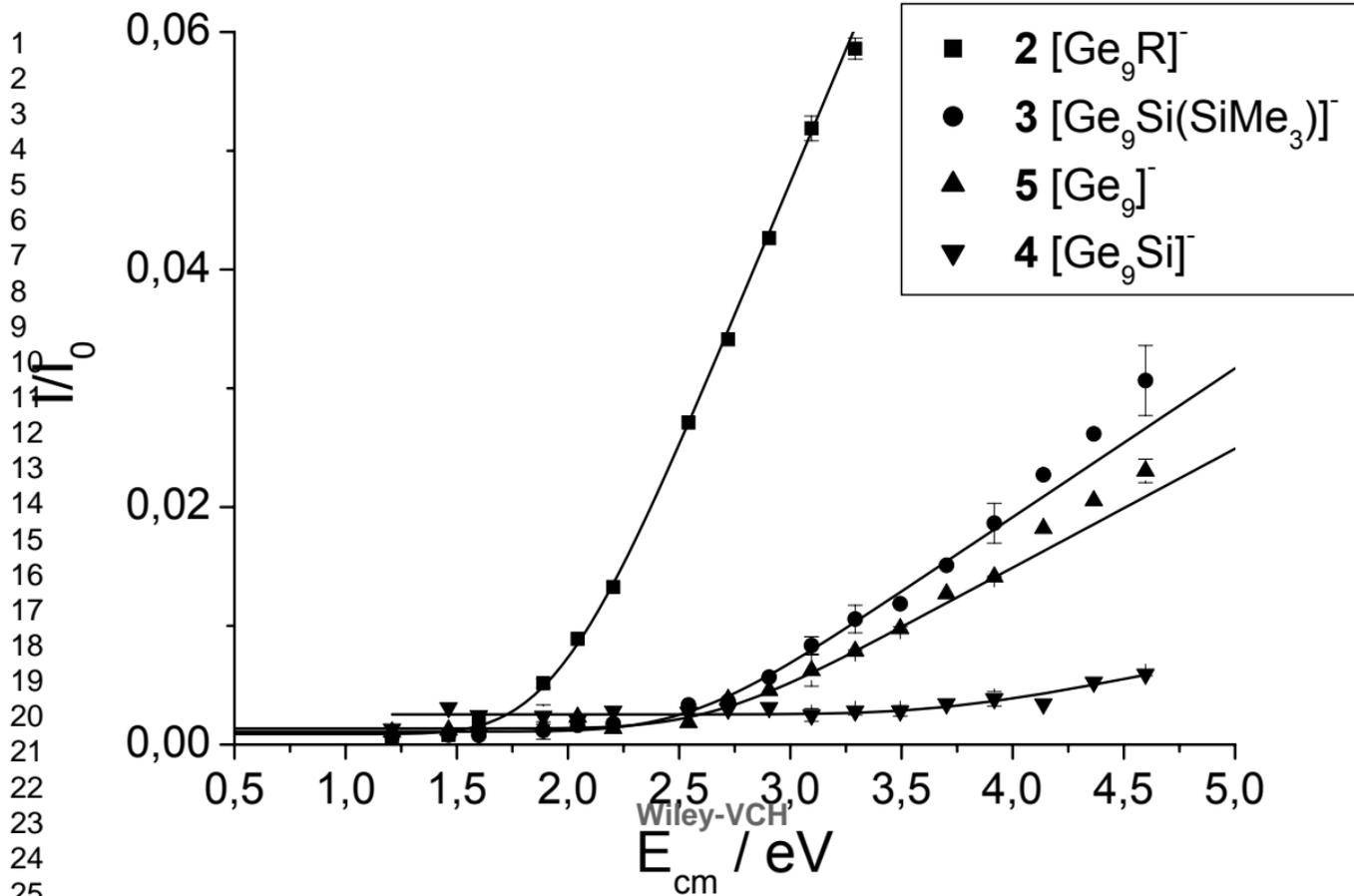
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**Reaktionen des metalloiden Clusteranions
{Ge₉[Si(SiMe₃)₃]₃}- in der Gasphase. Oxidations- und
Reduktionsschritte geben Einblicke in den Bereich zwischen
metalloiden Clustern und Zintl-Ionen.**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000034.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	11-Feb-2010
Complete List of Authors:	Schnepf, Andreas; University, Inorganic Chemistry Schnöckel, Hansgeorg Schenk, Christian Henke, Florian Neumaier, Marco Olzmann, Matthias
Keywords:	metalloid cluster compounds, gas phase reactions, germanium, mass spectrometry, DFT calculations





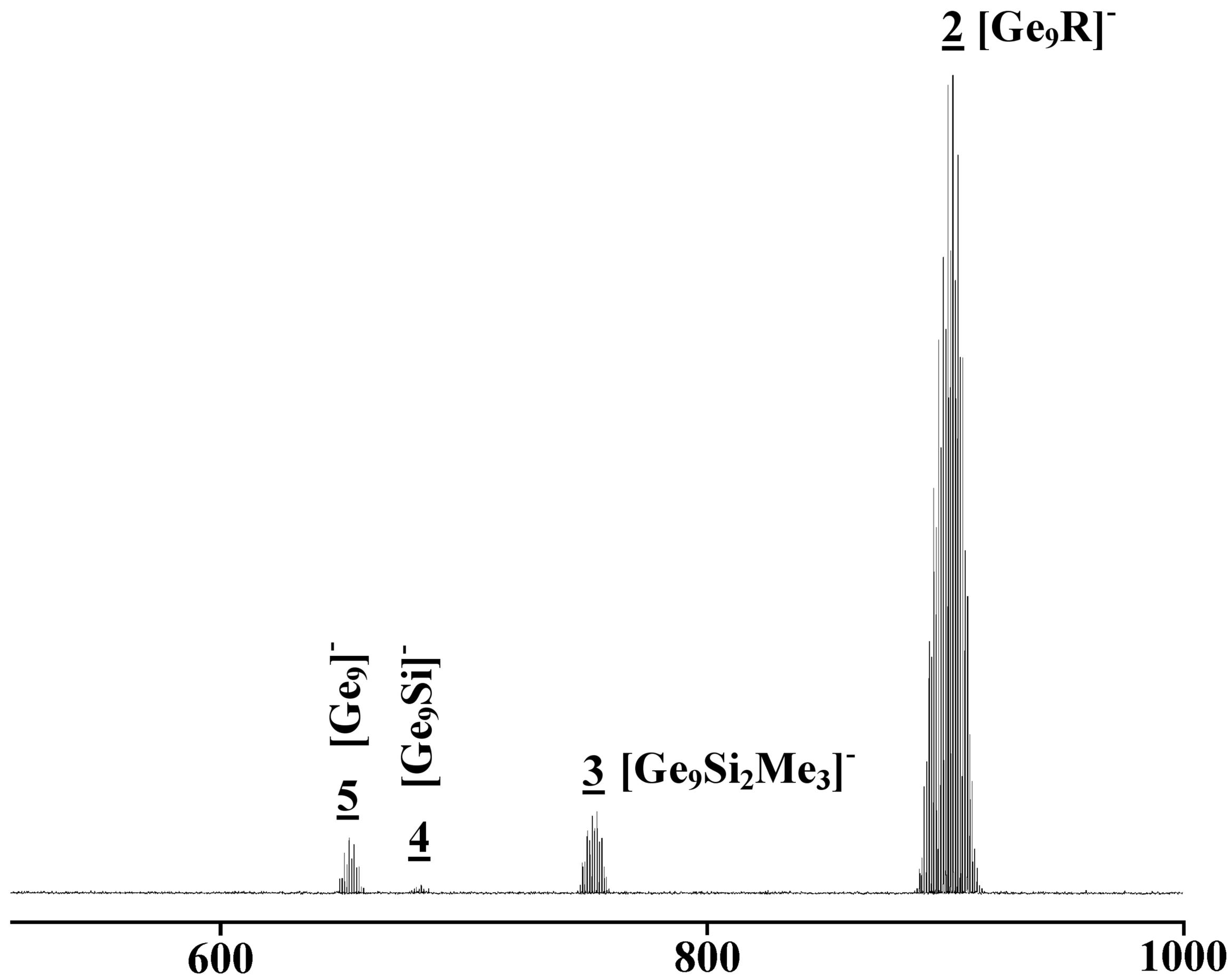
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

relative Intensität

100

50

0

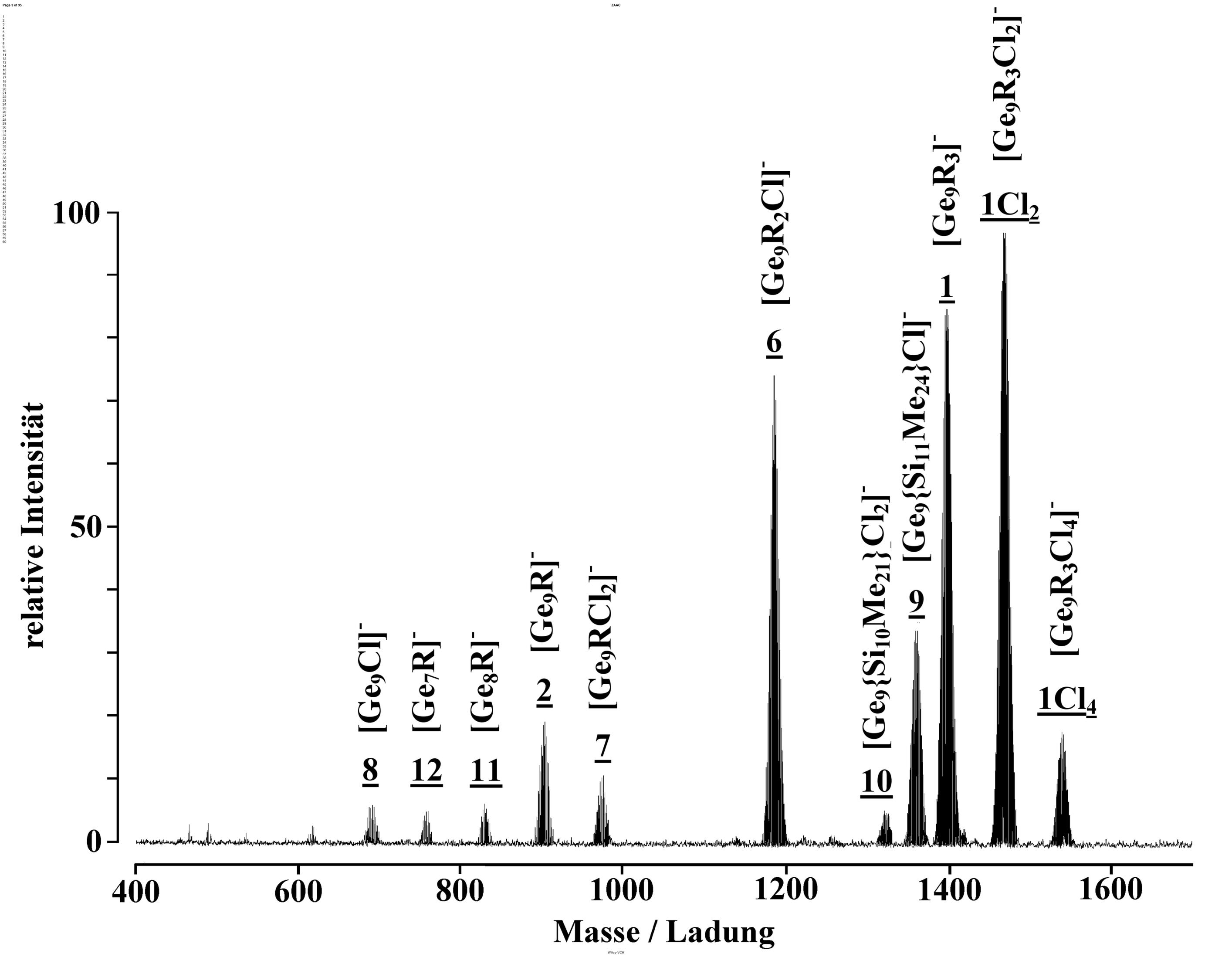


600

800

1000

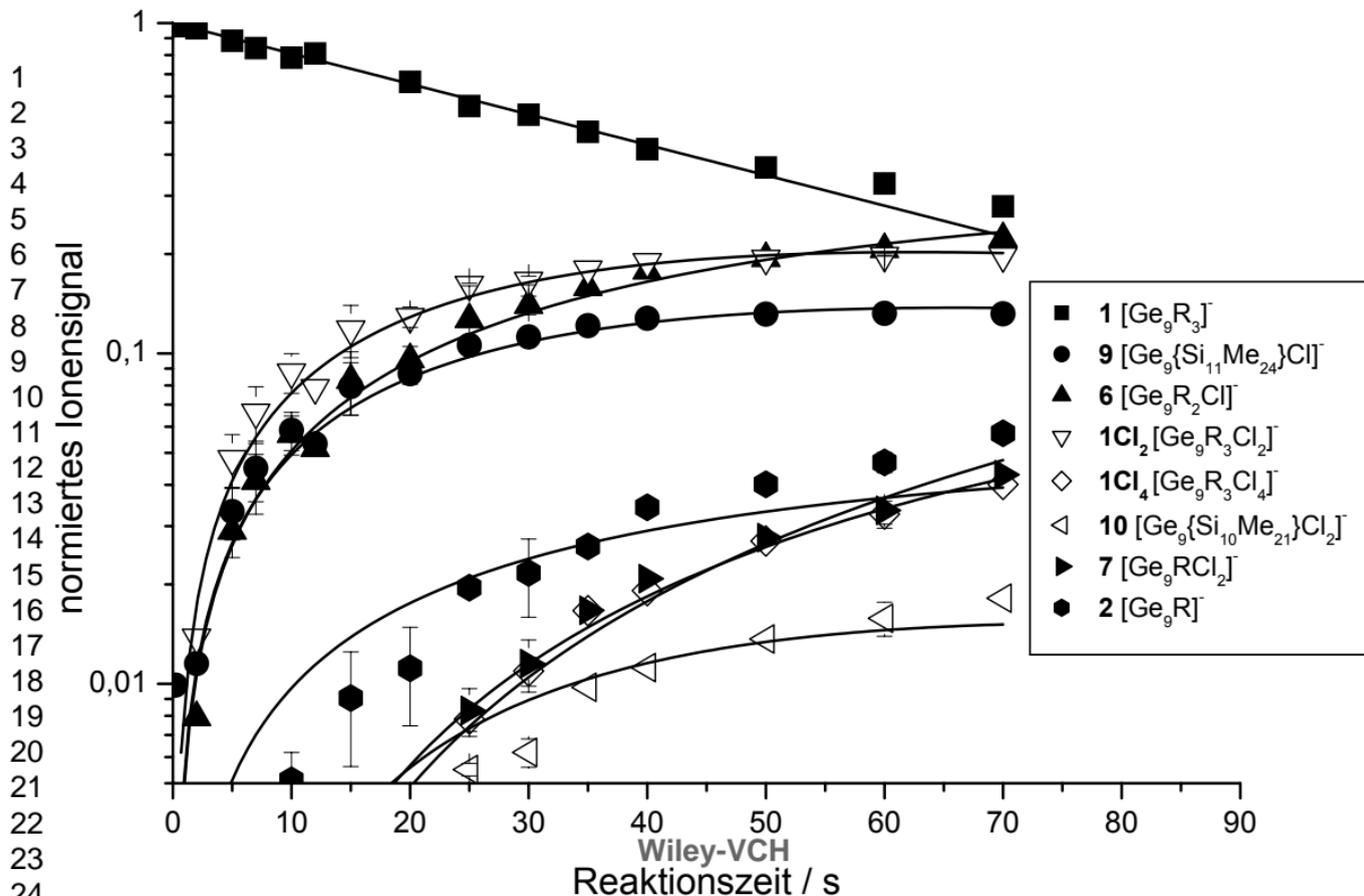
Masse / Ladung

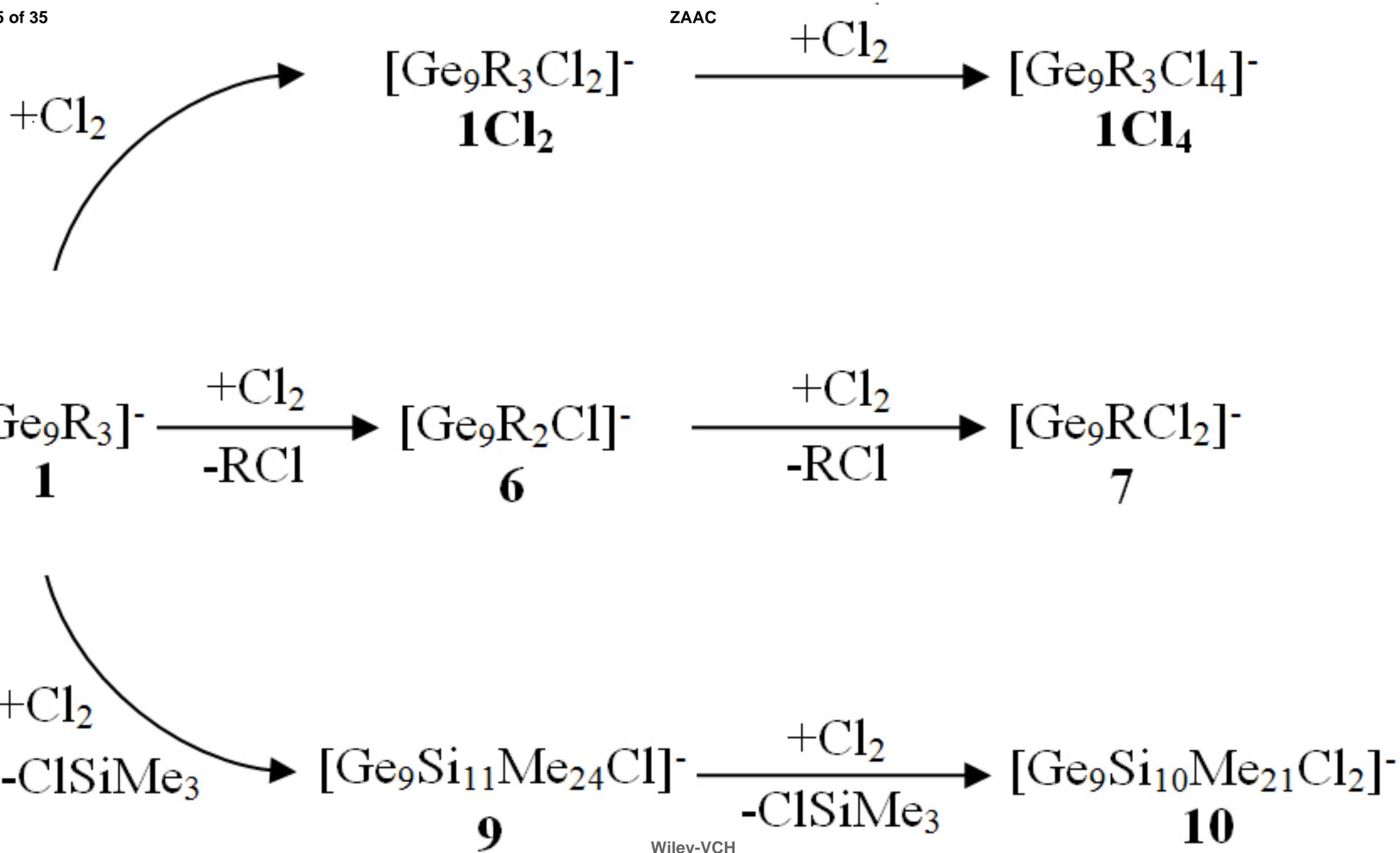


relative Intensität

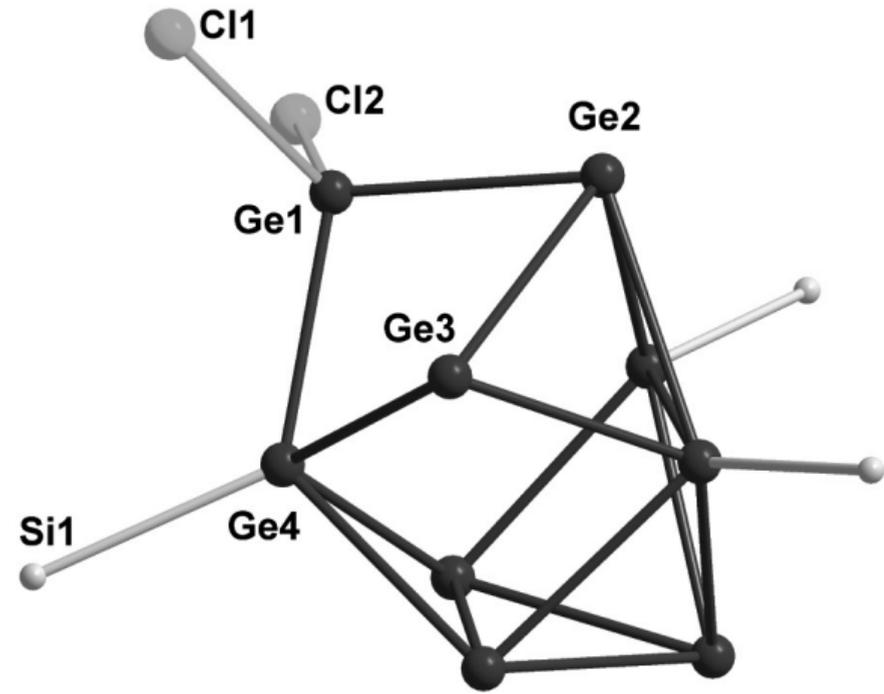
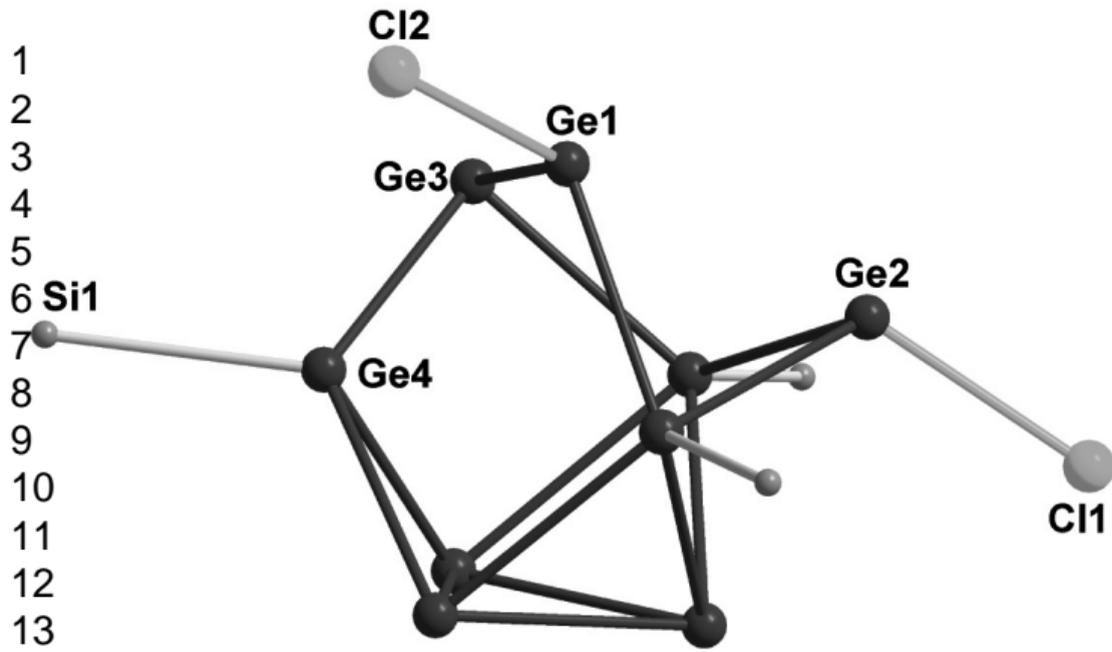
Masse / Ladung

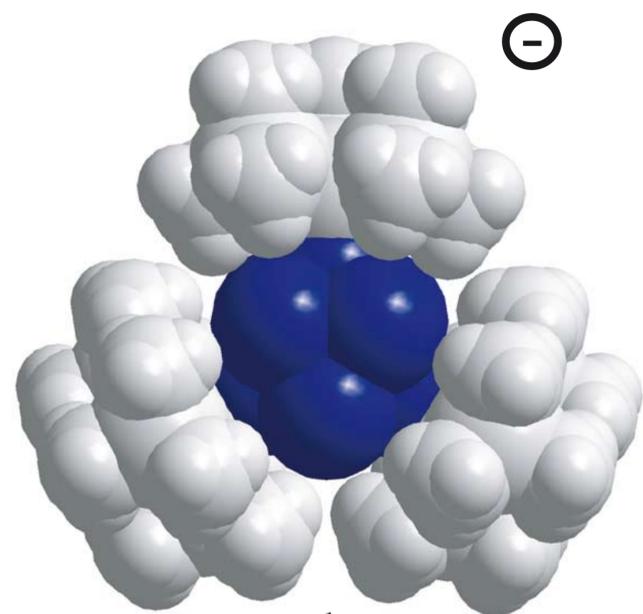
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



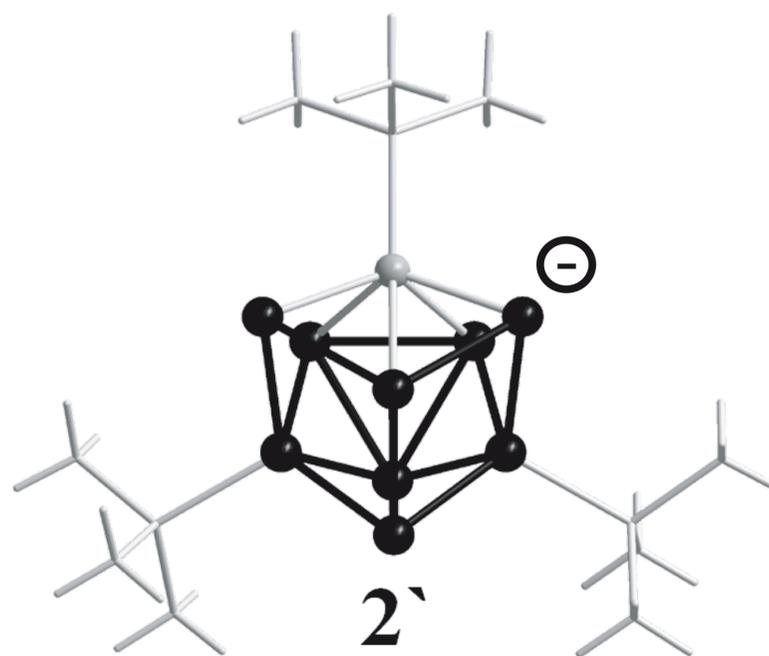
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18





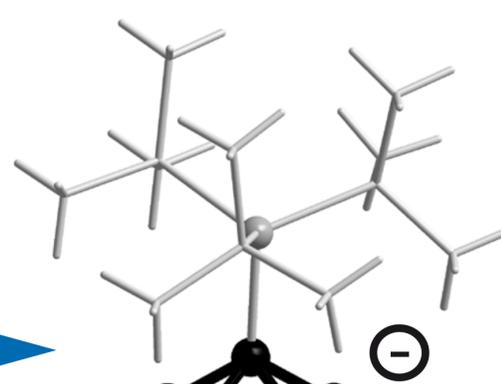
-0.34 / -32.8



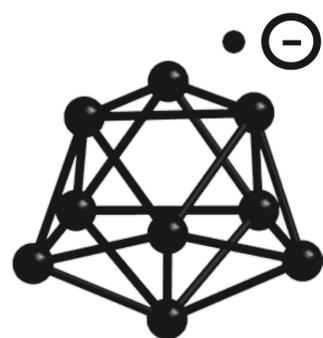
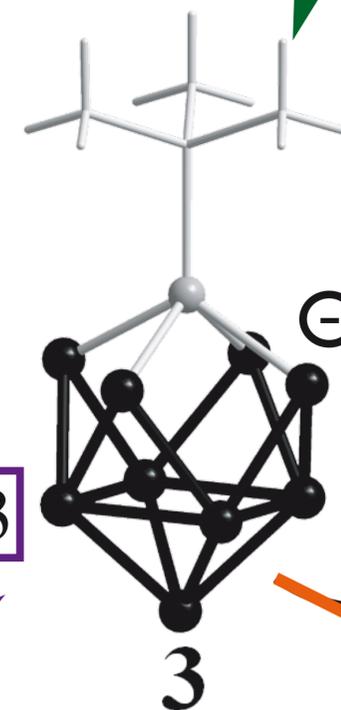
1.96 / 189.1



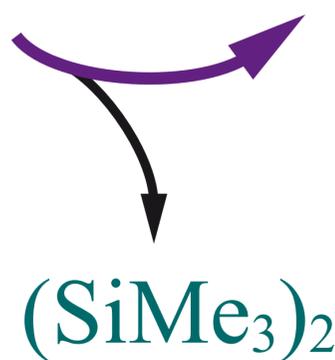
1.57 / 151.5



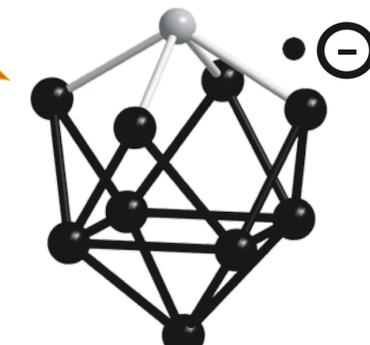
1.62 / 156.3



1.78 / 171.7



2.58 / 248.9



Isom.

1
2
3 **Reaktionen des metalloiden Clusteranions $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\}^-$ in der Gasphase.**
4
5 **Oxidations- und Reduktionsschritte geben Einblicke in den Bereich zwischen**
6
7 **metalloiden Clustern und Zintl-Ionen.**
8
9

10
11
12 Christian Schenk, Florian Henke, Marco Neumaier, Matthias Olzmann^a, Hansgeorg
13
14 Schnöckel* und Andreas Schnepf*
15
16

17
18
19
20 Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Anorganische Chemie
21

22 ^a Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Physikalische Chemie
23
24

25
26
27 *Professor Gerd Becker zum 70. Geburtstag gewidmet.*
28
29

30
31 Bei der Redaktion eingegangen am: _____
32
33

34
35
36 **Reactions of the metalloid cluster anion $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\}^-$ in the gas phase.**
37

38 **Oxidation- and reduction-steps give an insight onto the area between metalloid clusters**
39
40 **and Zintl ions**
41
42

43
44
45
46 Keywords: metalloid cluster compounds, Germanium, gas phase reactions, DFT calculations,
47
48 mass spectrometry, Zintl ions
49
50

51
52
53 *Prof. Dr. H. Schnöckel, PD Dr. A. Schnepf
54

55 Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Anorganische Chemie
56

57 Engesserstraße 15, Geb. 30.45, D-76131 Karlsruhe
58

59 Tel.: +49 (0)721 608-2951; Fax: +49 (0)721 608-4854
60

Email: schnepf@chemie.uni-karlsruhe.de

Abstract

The cluster anion $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^-$ **1** is transferred intact into the gas phase via the electro spray method. Subsequently the fragmentation of **1** after resonant excitation as well as the oxidation reaction with O_2 and Cl_2 are investigated in an FT-ICR mass spectrometer (*Fourier transform ion cyclotron*). Unlike former results with off-resonant excitation the fragmentation leads mainly to the end-product Ge_9^- . Moreover, applying an on-resonant excitation the dissociation experiment can be quantified; 2.0 ± 0.15 eV (193 ± 15 kJ/mol) for the elimination of the first two ligands and 2.7 ± 0.15 eV (261 ± 15 kJ/mol) for all ligands, respectively. Particular attention is turned on the first step, where sterically encumbered $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$ molecules are formed in a concerted reaction. This result, which is also important for elemental reactions on metal surfaces in catalyses, is based on experimentally determined threshold energies, DFT calculations and calculations on the lifetime of the involved species. In contrast to the high reactivity of crystalline $\mathbf{1}\cdot\text{Li}(\text{THF})_4$, gaseous **1** is inert against oxygen. The analogy to recently published spin forbidden reactions of Al_{13}^- with O_2 hints to a general importance of spin conversion during gas phase reactions of larger cluster molecules. The oxidation of **1** with Cl_2 proceeds via different reaction channels. DFT calculations give a first insight on the complex primary oxidation steps. These calculations also reveal that the delocalized bonding situation in the Ge_9 core is distorted upon oxidation. This result together with the dissociation experiments shed more light on differences and similarities between metalloid clusters and Zintl ions.

Kurztext

Das Clusteranion $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^-$ **1** wird mithilfe der Elektrospraymethode unzersetzt in die Gasphase überführt. Anschließend werden in einem FT-ICR-Massenspektrometer

1
2
3 (*Fourier-Transformation-Ionen-Cyclotron*) seine Fragmentierung nach resonanter Anregung
4 und sein Oxidationsverhalten gegenüber O₂ und Cl₂ untersucht. Die Fragmentierungsversuche
5
6
7
8
9
10
11 Endprodukt Ge₉⁻. Außerdem lassen sich mit der hier verwendeten on-resonanten Technik die
12
13 Dissoziationsenergien für die Abspaltung der ersten beiden Liganden mit 2.0±0.15 eV
14
15 (193±15 kJ/mol) und des letzten Liganden mit 2.7±0.15 eV (261±15 kJ/mol) bestimmen.
16
17 Besonderes Augenmerk gilt der Untersuchung des ersten Schrittes, bei dem in einer
18
19 konzertierten Reaktion das sterisch überfrachtete Si₂(SiMe₃)₆ entsteht. Dieser Befund, dem
20
21 unter anderem auch für Elementarreaktionen bei der Reaktion auf Metalloberflächen in der
22
23 Katalyse Bedeutung zukommt, resultiert aus der experimentellen Bestimmung der
24
25 Schwellenenergie, begleitenden DFT Rechnungen und Berechnungen zur Lebensdauer der
26
27 beteiligten Spezies.
28
29

30
31
32 Gegenüber elementarem Sauerstoff ist gasförmiges **1** im Gegensatz zur kristallinen
33
34 Clusterverbindung **1**·Li(THF)₄ inert. Die Analogie zu den jüngst publizierten spinverbotenen
35
36 Reaktionen zwischen Al₁₃⁻ und O₂ weist auf die generelle Bedeutung des Spinerhaltungssatzes
37
38 bei Gasphasenreaktionen größerer Clustermoleküle hin. Die spontane Oxidation von **1** mit Cl₂
39
40 verläuft über unterschiedliche Reaktionskanäle. DFT Rechnungen erlauben einen ersten
41
42 Einblick in die komplexen primären Oxidationsschritte. Außerdem zeigen diese
43
44 orientierenden Rechnungen, dass die delokalisierte Bindungssituation im Ge₉-Gerüst durch
45
46 die Oxidation zerstört wird. Dieser Befund und die Fragmentierungsexperimente erlauben es,
47
48 die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen metalloiden Clustern und Zintl-Ionen näher
49
50 zu beleuchten.
51
52
53

54 55 56 57 **Einleitung**

58
59 Die ersten massenspektrometrischen Untersuchungen zur Fragmentierung und zu Reaktionen
60 eines metalloiden Clusters wurden kürzlich für das Clusteranion Ga₁₉[C(SiMe₃)₃]₆⁻

1
2
3 beschrieben ($\text{Ga}_{19}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_6^- \rightarrow \text{Ga}_{13}^- + 6 \text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3$; $\text{Ga}_{19}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_6^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$).¹

4
5 Diese Experimente waren der Schlüssel zum Verständnis der Bindungssituation in
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
60
metalloiden Clustern der XIII. Gruppe. Basierend auf diesen Ergebnissen haben wir für einen
metalloiden Cluster der XIV. Gruppe vor kurzem orientierende Fragmentierungsversuche mit
dem metalloiden Clusteranion Ge_9R_3^- **1** ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) durchgeführt.² Mit der hierbei
verwendeten SORI-CAD Methode^{1a,3} (*sustained off-resonance irradiation collisional
activation dissociation*) gelang es, die Fragmentierung unter Bruch der jeweils schwächsten
Bindungen von einzelnen angeregten Ge_9R_3^- -Anionen **1** nach Stößen mit Inertgasmolekülen zu
beobachten. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung waren: a.) im Gegensatz zu den
Experimenten bei $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$ Clustern werden keine Metall-Metall Bindungen gebrochen; b.) die
ersten beiden Liganden R werden nicht nacheinander als Radikale, sondern in unerwarteter
Weise in einem Schritt abgespalten und c.) als Endprodukte der Ligandenfragmentierung
erhält man im wesentlichen Ge_9Si -Clusteranionen, d.h. es hat eine Clustererweiterung
stattgefunden. Diese orientierenden Versuche, bei denen noch viele Fragen offen blieben,
haben wir in der jetzt vorgelegten Arbeit aufgegriffen und durch on-resonante
Anregungsversuche zu **1** vertieft und zum Teil quantifiziert. Solche Ergebnisse fehlten für das
Verständnis der neuartigen Bindungsverhältnisse im Gebiet der metalloiden
Germaniumcluster,⁴ das sich in den letzten Jahren rasant entwickelt hat und in dem **1** auch
hinsichtlich seines Synthesepotentials eine Sonderstellung einnimmt.^{5,6}

Zur kinetischen Stabilisierung einer Reihe von Verbindungen dieser neuen Klasse von
Germaniumclustern, die als Modelle für den Grenzbereich zwischen Molekülen und
Festkörpern gelten,⁷ werden meist sterisch anspruchsvolle Liganden wie $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$,
 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, 2,6- $\text{Ar}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) u.s.w. verwendet.⁸ Während diese Liganden in
den meisten Fällen, der gewünschten Stabilisierungsentention entsprechend, den Clusterkern
fast völlig abschirmen, sodass Folgereaktionen am Kerngerüst kaum möglich sind, liegen die
Verhältnisse für $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^-$ **1**⁹ völlig anders (siehe Kalottenmodell Schema 1): Hier

lassen sich z.B. die nackten Germaniumatome in **1** durch Umsetzung mit Übergangsmetallkationen M^{n+} zu neutralen und ionischen $MGe_{18}[Si(SiMe_3)_3]_6$ -Verbindungen absättigen.⁵ Die hohe Reaktivität dieser ungeschützten $Ge_9R_3^-$ -Cluster wird neben Reaktionen mit ungesättigten Komplexverbindungen⁶ auch durch die spontane oxidative Zersetzung der Clusterverbindung **1**·Li(thf)₄ bei Luftkontakt deutlich.

Um einen ersten Einblick in den Mechanismus solcher oxidativen Zersetzungen von **1** zu erhalten, haben wir die Gasphasenreaktionen von **1** mit Cl_2 und O_2 massenspektrometrisch untersucht. Diese Ergebnisse und die oben genannten energieaufgelösten Experimente bei stoßinduzierten Dissoziationen erlauben erstmals quantitative Einblicke in die Bindungsverhältnisse und die komplexen oxidativen (Cl_2 bzw. O_2) und reduktiven (R_2 Eliminierung) Abbauprozesse eines metalloiden Ge-Clusters. Die im folgenden präsentierten experimentellen Ergebnisse von **1** in der ICR-Ionenfalle eines FT-ICR-Massenspektrometers (*Fourier-Transformation-Ionen-Cyclotron*) bei ca. 10^{-10} mbar – diese Bedingungen sind für die Untersuchung von Einzelstößen zwischen Molekülen notwendig – werden durch DFT-Rechnungen und durch orientierende, zum Teil auch quantitative Untersuchungen zur Kinetik dieser Reaktionen ergänzt.

Ergebnisse und Diskussion

Um das Verständnis der Bindungssituation in $Ge_9R_3^-$ **1** zu vertiefen, beschreiben und charakterisieren wir zunächst die Fragmentierung. Dabei soll unter anderem geklärt werden, wie die sowohl bei früheren massenspektrometrischen Experimenten, als auch bei Synthesearbeiten beobachtete Abspaltung von R_2 Molekülen ($Ge_9R_3^- \rightarrow Ge_9R^- + R_2$) unter Einzelstoßbedingungen im Detail abläuft. Anschließend wird nach der Beschreibung der unerwarteten Inertheit von **1** gegenüber O_2 über die Oxidationsschritte von **1** mit Cl_2 berichtet.

Fragmentierungsversuche

Wie wir bereits früher detailliert beschrieben haben,² lässt sich das Clusteranion $\text{Ge}_9\text{R}_3^- \mathbf{1}$ [$\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$] aus einer THF Lösung mithilfe der Elektrospray-Ionisationsmethode (ESI)¹⁰ unzersetzt in die Gasphase überführen und anschließend in die ICR-Ionenfalle eines FT-ICR-Massenspektrometers transferieren. Dort wird bei den hier beschriebenen Versuchen die kinetische Energie von $\mathbf{1}$ durch resonante dipolare Anregung variabel erhöht. Wird nun gleichzeitig über ein Leckventil ein statischer Argonpartialdruck (ca. $2 \cdot 10^{-8}$ mbar) eingestellt, so lässt sich durch Kollision mit dem Stoßgas (Argon) ein Teil der kinetischen Energie von $\mathbf{1}$ in innere Energie überführen, bis es zur Fragmentation kommt.^{11,12} Erhöht man die kinetische Energie von $\mathbf{1}$ schrittweise, so führen die Stöße mit den Argonatomen bereits bei 2.0 ± 0.15 eV (193 ± 15 kJ/mol) zu einer Eliminierung von zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ Liganden und zur Bildung von $\text{Ge}_9\text{R}^- \mathbf{2}$ (Schema 1). Die weitere Erhöhung der durch Stöße übertragenen inneren Energie von $\mathbf{1}$ führt bei einer Kollisionsenergie von 2.6 ± 0.15 eV (251 ± 15 kJ/mol) zu $[\text{Ge}_9\text{Si}(\text{SiMe}_3)]^- \mathbf{3}$ und bei 2.7 ± 0.15 eV (261 ± 15 kJ/mol) zu $\text{Ge}_9^- \mathbf{5}$ (Schema 1). Erst ab einer Energie von etwa 3.8 eV (367 kJ/mol) kommt es zur Bildung von $\text{Ge}_9\text{Si}^- \mathbf{4}$. Die angegebenen Stoßenergiewerte resultieren aus den gemessenen Schwellwertkurven, die in Abbildung 1 wiedergegeben sind.

<<< Schema 1 hier >>>>

Schema 1: Kalottenmodell von $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^- \mathbf{1}$ (Blick entlang der dreizähligen Achse) und Verlauf der stoßinduzierten Dissoziation von $\mathbf{1}$ mit „off-“, und „on-resonanter“ Anregung (siehe Text); die angegebenen Energiewerte (eV, kJ/mol) stammen aus DFT Rechnungen. Die angegebenen Molekülstrukturen von $\mathbf{2}$, $\mathbf{2}^*$, $\mathbf{3}$ – $\mathbf{5}$ sind durch DFT Rechnungen ermittelte Minimumstrukturen.

1
2
3 Diese quantitativen Ergebnisse der Fragmentierung von **1** unterscheiden sich von den früheren
4 qualitativen Ergebnissen an **1**, bei denen die Schwellenwerte für die einzelnen
5 Dissoziationsstufen nicht zugänglich waren, da sie mit einer off-resonanten Anregung (SORI-
6 CAD; *sustained off-resonance irradiation collisional activation dissociation*) erfolgten. Bei
7 dieser SORI-CAD-Methode wird in dem zu fragmentierenden Molekül durch Stöße z.B. mit
8 Argonatomen nach und nach so viel Energie akkumuliert bis es zum Bruch der jeweils
9 schwächsten Bindung kommt. Dabei fragmentiert **1**, wie bei den hier beschriebenen
10 resonanten Anregungsversuchen, zunächst zu **2** (Schema 1). Danach kommt es jedoch bei off-
11 resonanter Anregung aufgrund des unterschiedlichen Anregungsmechanismus (s.o.) zu einer
12 Isomerisierung zu **2'**, dass anschließend $(\text{SiMe}_3)_2$ eliminiert und zu **3** fragmentiert.¹³ Das
13 Endprodukt dieses Fragmentierungskanals ist fast ausschließlich Ge_9Si^- **4** (Schema 1), d.h. es
14 besteht nicht nur ein quantitativer sondern auch ein prinzipieller Unterschied zu den hier
15 beschriebenen Ergebnissen.¹⁴

16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36 <<< Abbildung 1 hier >>>

37
38
39
40
41 Abbildung 1: Schwellwertkurve von $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ **1** nach on-resonanter Anregung und Kollision
42 mit Argon ($t_{\text{diss}} = 100$ ms, $p = 2.2 \cdot 10^{-8}$ mbar) als Funktion der Stoßenergie E_{cm} ($1\text{eV} = 96.5$
43 kJ/mol). Die durchgezogenen Kurven resultieren aus einer Anpassung an die gemessenen
44 Datenpunkte. Bei **3** und **4** wurden jeweils nur die Datenpunkte bis 3.9 eV angepasst.

45
46
47
48
49
50
51
52
53 Um das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten von **1** im zweiten Schritt ($\text{Ge}_9\text{R}^- \rightarrow \dots$)
54 bei der hier beschriebenen resonanten Anregung gegenüber früheren SORI-CAD
55 Experimenten zu verstehen, d.h. um den Fortgang des Fragmentierungsmechanismus
56 aufzuklären, haben wir das bei beiden Verfahren entstehende Primärprodukt, also das
57 Clusteranion Ge_9R^- **2** in möglichst großen Konzentrationen erzeugt und als einziges Ion
58
59
60

1
2
3 isoliert.^{15,16} Anschließend wurde **2** resonant angeregt und für 100 ms mit Argonatomen zur
4 Kollision gebracht (s.o.). Bei Schwellenwerten von ca. 2 eV (Schwellwertkurven siehe
5 Zusatzinformationen Abbildung Z1) entstehen die Clusteranionen $[(\text{Ge}_9\text{Si})\text{SiMe}_3]^-$ **3** und Ge_9^-
6 **5**, die im Spektrum (Abbildung 2) deutlich zu erkennen sind. Bei resonanter Anregung kann **2**
7 also in zwei Fragmentierungskanälen zerfallen: Ge_9^- **5** (2.3 ± 0.15 eV) und $[(\text{Ge}_9\text{Si})\text{SiMe}_3]^-$ **3**
8 (2.0 ± 0.15 eV), wobei **3** durch Einzelstöße in dem zugeführten Energiebereich von ca. 2.0 eV
9 nicht zu Ge_9Si^- **4** weiterreagieren können sollte. Die trotzdem beobachtete geringe
10 Konzentration an **4** in Abbildung 2 ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es bei den
11 vorhandenen Versuchsbedingungen ab einer Schwellenenergie von 1.7 ± 0.2 eV mit einer
12 geringen Wahrscheinlichkeit zu Folgestößen kommen kann, durch die soviel Energie
13 akkumuliert wird, dass bei der Fragmentierung sogar Ge_9Si^- Cluster **4** gebildet werden
14 (Zusatzinformationen Abbildung Z1).
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33

34 <<< Abbildung 2 hier >>>

35
36
37
38
39 Abbildung 2: Massenspektrum von isoliertem $\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ **2** nach on-resonanter
40 Stoßanregung mit Argonatomen. Den einzelnen Signalgruppen sind die entsprechenden
41 Summenformeln zugeordnet.
42
43
44
45

46
47
48 Sämtliche experimentellen Befunde, die primäre Dissoziation der beiden ersten Liganden
49 ($\text{Ge}_9\text{R}_3^- \rightarrow \text{Ge}_9\text{R}^- + \text{R}_2$) bei 2.0 eV und die erschwerte Dissoziation des dritten Liganden
50 ($\text{Ge}_9\text{R}_3^- \rightarrow \text{Ge}_9^- + \text{R}_2 + \text{R}$) bei ca. 2.7 eV sind in Einklang mit den aus DFT Rechnungen¹⁷
51 stammenden thermodynamischen Fragmentierungsenergien (Schema 1). Diese Befunde
52 scheinen plausibel, da im ersten Schritt geschlossenschalige und im weiteren Schritt
53 radikalische Spezies (Ge_9^{\cdot} und R^{\cdot}) entstehen. Da jedoch der erste Schritt auf der
54 „Clusteroberfläche“ die sterisch schwer vorstellbare Dimerisierung von zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$
55
56
57
58
59
60

1
2
3 Liganden zu einem $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$ Molekül und dessen anschließende Abspaltung umfasst,
4
5 haben wir untersucht, ob dieser sterisch erschwerte Schritt einer genaueren Überprüfung
6
7 hinsichtlich der Lebensdauer der beteiligten Spezies standhält. Wir haben die folgenden
8
9 Untersuchungen auch deshalb durchgeführt, da solchen reduktiven Eliminierungsreaktionen
10
11 auch eine allgemeine Bedeutung zukommt.
12
13
14

15
16 Bei sehr großen Ionen kann die beobachtete Dissoziationsschwelle beträchtlich von der
17
18 tatsächlichen Bindungsenergie abweichen, da unter Umständen sehr viel mehr Energie
19
20 notwendig ist, um im experimentellen Zeitfenster einen Bindungsbruch zu induzieren. Die
21
22 Ursache dieses „kinetischen Shifts“¹⁸ liegt darin begründet, dass die Stoßenergie bei großen
23
24 Molekülen auf sehr viele Schwingungsfreiheitsgrade (381 bei Ge_9R_3^- 1) umverteilt wird und
25
26 die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass die für den Bindungsbruch notwendige Energie in der
27
28 kritischen, zum Bindungsbruch führenden Schwingungsmode lokalisiert wird.
29
30
31
32

33
34 Mit Hilfe der statistischen Phasenraumtheorie (PST)¹⁹ lassen sich als Funktion der inneren
35
36 Energie Lebensdauern der Clusterionen berechnen und die notwendige Energie abschätzen,
37
38 welche im Cluster dissipiert werden muss, um auf z.B. einer Zeitskala von 100 ms eine
39
40 detektierbare Fragmentierung zu erhalten. Im Falle von Ge_9R_3^- 1 konnte durch entsprechende
41
42 Berechnungen (zur Methodik siehe [20] und dort zitierte Literatur) gezeigt werden, dass
43
44 Ge_9R_3^- bei einer inneren Energie von $E_{\text{int}} = 6.8$ eV mit einer Geschwindigkeitskonstanten im
45
46 Bereich von 0.1 s^{-1} in die Fragmente $\text{Ge}_9\text{R}_2^{\bullet-} + \text{R}^{\bullet}$ und $\text{Ge}_9\text{R}^- + \text{R}_2$ (Dissoziationsenergien:
47
48 2.07 eV bzw. 1.57 eV) zerfällt und man somit auf einer experimentellen Zeitskala von 100 ms
49
50 einen Zerfall in $\text{Ge}_9\text{R}_2^{\bullet-}$ und Ge_9R^- detektieren sollte (Bildung von $\sim 1\%$ ($\text{Ge}_9\text{R}_2^{\bullet-} + \text{Ge}_9\text{R}^-$)).
51
52 Das berechnete Verhältnis $[\text{Ge}_9\text{R}_2^{\bullet-}]/[\text{Ge}_9\text{R}^-]$ hängt dabei empfindlich von der
53
54 Anregungsenergie ab und beträgt ≈ 7 für $E_{\text{int}} = 6.8$ eV und ≈ 0.1 für $E_{\text{int}} = 5.1$ eV.²¹
55
56
57
58
59
60

1
2
3 Im Experiment kommt es ab einer Stoßenergie von circa $E_{\text{cm}} = 2.0 \text{ eV}$ (bzw. $E_{\text{int}} =$
4
5 $E_{\text{int}}^{298\text{K}}(\text{Ge}_9\text{R}_3^-) + E_{\text{cm}} = 4.7 \text{ eV}$) zur Bildung von Ge_9R^- , wobei die Bildung von Ge_9R_2^- nur in
6
7
8 Spuren erfolgt. Unser Modell sagt für $E_{\text{int}} = 4.7 \text{ eV}$ ein Verhältnis von $[\text{Ge}_9\text{R}^-]/[\text{Ge}_9\text{R}_2^-] \approx 50$
9
10 voraus, was dem experimentellen Befund entspricht.²² Ein alternativer Bildungsweg von
11
12 Ge_9R^- wäre die zweimalige, konsekutive Abspaltung von R^\bullet aus Ge_9R_3^- . Dieser Weg kann
13
14 jedoch ausgeschlossen werden, da ein hypothetisches $\text{Ge}_9\text{R}_2^{\bullet-}$ Teilchen, welches ausgehend
15
16 von Ge_9R_3^- (bei $E_{\text{int}} = 4.7 \text{ eV}$) gebildet wird, bezüglich des Zerfalls zu $\text{Ge}_9\text{R}^- + \text{R}^\bullet$, stabil wäre.
17
18 Mit einer berechneten Dissoziationsenergie von 1.49 eV , werden formal Lebensdauern im
19
20 Bereich von 10^{16} Sekunden (ca. 300 Mio. Jahre) vorausgesagt. Das bedeutet, dass die Bildung
21
22 von Ge_9R^- über ein kurzlebige Intermediat $[\text{Ge}_9\text{R}_2]^{\bullet-}$ sicher ausgeschlossen werden kann.
23
24 Die Bildung von Ge_9R^- aus **1** scheint somit tatsächlich unter der Abspaltung von $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$
25
26 in einem Schritt abzulaufen!²³
27
28
29
30
31
32
33
34
35

B.) Gasphasenreaktion von $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ **1 mit O_2 und Cl_2**

O_2 :

36
37
38 Setzt man die in der Penning-Falle des FT-ICR-Massenspektrometers isolierten Anionen
39
40 $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ **1** einer Sauerstoffatmosphäre bei ca. 10^{-6} mbar aus, so beobachtet man keine
41
42 Reaktion, d.h. es werden keine anionischen Produktspezies detektiert.²⁴ Dies zeigt, dass **1** in
43
44 der Gasphase unter den gegebenen experimentellen Bedingungen gegenüber Sauerstoff stabil
45
46 ist. Ein vergleichbares Verhalten wurde schon bei nackten Al_{13}^- Clustern mit gerader
47
48 Elektronenzahl beobachtet,²⁵ wobei das inerte Verhalten dort auf das Vorliegen eines singulett
49
50 Grundzustandes zurückgeführt wurde. Da auch **1** in einem Singulettgrundzustand vorliegt,
51
52 könnte die Reaktionsträgheit von **1** gegenüber O_2 ebenfalls auf einen spinverbotenen
53
54 Übergangszustand zurückführbar sein.
55
56
57
58
59
60

Cl_2 :

1
2
3 Da sich bei Untersuchungen zur Gasphasenreaktivität von nackten Aluminiumclustern gezeigt
4 hat, dass auch geschlossenschalige Cluster mit elementarem Chlor reagieren,²⁶ wurden im
5 Folgenden Versuche zum oxidativen Abbau von **1** mit elementarem Chlor durchgeführt. Setzt
6 man **1** einer Chloratmosphäre von ca. 10^{-8} mbar aus, so beobachtet man nach einer
7 Reaktionszeit von einigen Sekunden eine Vielzahl von Produktspezies des oxidativen Abbaus.
8 Ein repräsentatives Massenspektrum zeigt Abbildung 3, wobei den einzelnen Massenpeaks
9 verschiedene, dort angegebene Gasphasenspezies zugeordnet sind. Die zugewiesenen
10 Summenformeln wurden durch einen Vergleich der gemessenen Isotopenverteilung der
11 Massenpeaks mit den berechneten Isotopenverteilungen verifiziert (siehe Abbildungen Z2a
12 und Z2b in den Zusatzinformationen).

13
14
15 Bei der Gasphasenreaktion von $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ **1** mit elementarem Chlor bilden sich unter anderem
16 die Clusterspezies $[\text{Ge}_9\text{R}_3\text{Cl}_2]^-$ **1Cl₂** und $[\text{Ge}_9\text{R}_3\text{Cl}_4]^-$ **1Cl₄**, bei denen ein bzw. zwei
17 Chlormoleküle oxidativ an **1** addiert wurden. Des Weiteren sind Abbauprodukte mit neun,
18 acht und sieben Germaniumatomen zu erkennen: $[\text{Ge}_9\text{R}_2\text{Cl}]^-$ **6**; $[\text{Ge}_9\text{RCl}_2]^-$ **7**, $[\text{Ge}_9\text{R}]^-$ **2**,
19 $[\text{Ge}_9\text{Cl}]^-$ **8**, $[\text{Ge}_9\{\text{Si}_{11}\text{Me}_{24}\}\text{Cl}]^-$ **9**, $[\text{Ge}_9\{\text{Si}_{10}\text{Me}_{21}\}\text{Cl}_2]^-$ **10**, $[\text{Ge}_8\text{R}]^-$ **11** und $[\text{Ge}_7\text{R}]^-$ **12**.

20
21
22 <<< Abbildung 3 hier >>>

23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
Abbildung 3: Massenspektrum von $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ **1** nach einer Reaktionszeit von 15 Sekunden, bei
einem Chlorpartialdruck von $7 \cdot 10^{-8}$ mbar. Den einzelnen Massenpeaks sind die
entsprechenden Summenformeln zugeordnet.

Das Auftreten einer Vielzahl verschiedener Gasphasenspezies deutet auf ein komplexes
Reaktionsgeschehen hin, wobei zunächst die Frage zu klären ist, ob man es mit Parallel- oder
Folgereaktionen zu tun hat. Dazu wurden Massenspektren nach unterschiedlichen
Reaktionszeiten aufgenommen und die normierten Ionensignale von **1**, sowie die der Produkte

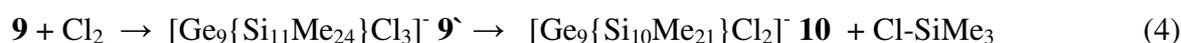
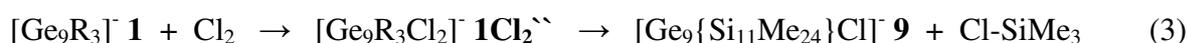
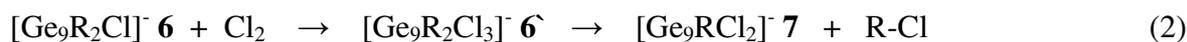
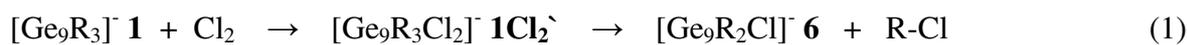
1
2
3 als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen (Abbildung 4). Dabei zeigt sich als erstes, dass die
4
5 Konzentration der Hauptprodukte $[\text{Ge}_9\text{R}_3\text{Cl}_2]^-$ **1Cl₂**, $[\text{Ge}_9\text{R}_2\text{Cl}]^-$ **6** und $[\text{Ge}_9\{\text{Si}_{11}\text{Me}_{24}\}\text{Cl}]^-$ **9**
6
7 gleichzeitig zunimmt, während die Konzentration von **1** einfach exponentiell abnimmt. **1Cl₂**
8
9 kann somit keine notwendige Zwischenstufe bei der Bildung von **6** bzw. von **9** sein. Zur
10
11 weiteren experimentellen Bestätigung dieses Befundes wurde während der Reaktionszeit von
12
13 **1** mit Chlor die Produktspezies **1Cl₂** kontinuierlich aus der ICR-Zelle über eine resonante
14
15 dipolare Anregung entfernt. Wäre **1Cl₂** eine notwendige Zwischenstufe für die Bildung von **6**
16
17 und **9**, so sollte nun weder **6** noch **9** gebildet werden. Da der Konzentrationsverlauf von
18
19 $[\text{Ge}_9\text{R}_2\text{Cl}]^-$ **6** und $[\text{Ge}_9\{\text{Si}_{11}\text{Me}_{24}\}\text{Cl}]^-$ **9** nach Eliminierung von **1Cl₂** nahezu unbeeinflusst ist,
20
21 kann man **1Cl₂** als Zwischenstufe für die Bildung von **6** bzw. **9** ausschließen.
22
23
24
25
26

27 Ausgehend von **1Cl₂** kommt man durch eine weitere Addition von Cl₂ zu **1Cl₄**, was sich am
28
29 gekoppelten Konzentrationsverlauf von **1Cl₂** und **1Cl₄** erkennen lässt.
30
31
32
33

34 <<< Abbildung 4 hier >>>

35
36
37
38
39 Abbildung 4: Semilogarithmische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Konzentration der
40
41 verschiedenen Gasphasenspezies $[\text{Ge}_9\text{R}_3\text{Cl}_2]^-$ **1Cl₂**, $[\text{Ge}_9\text{R}_3\text{Cl}_4]^-$ **1Cl₄**, $[\text{Ge}_9\text{R}_2\text{Cl}]^-$ **6**,
42
43 $[\text{Ge}_9\text{RCl}_2]^-$ **7**, $[\text{Ge}_9\text{R}]^-$ **2**, $[\text{Ge}_9\{\text{Si}_{11}\text{Me}_{24}\}\text{Cl}]^-$ **9** und $[\text{Ge}_9\{\text{Si}_{10}\text{Me}_{21}\}\text{Cl}_2]^-$ **10** während der
44
45 Gasphasenreaktion von $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ **1** mit Cl₂ (der Übersichtlichkeit halber wurden
46
47 Gasphasenspezies mit geringer Konzentration wie $[\text{Ge}_9\text{Cl}]^-$ **8** nicht dargestellt). Die
48
49 durchgezogenen Kurven resultieren aus einer Kurvenanpassung der gemessenen Datenpunkte
50
51 (siehe Zusatzinformationen Abbildung Z4 und Tabelle Z1).
52
53
54
55
56

57 Die Bildung der primären Abbauprodukte mit neun Germaniumatomen (**6**, **7**, **9** und **10**) lassen
58
59 sich nach den Reaktionsgleichungen (1) – (4) plausibel machen:
60



Bei der Bildung von **6** und **7** wird ein $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ Ligand komplett als $\text{Cl-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ abgespalten, wobei ein Cl Atom am Cluster verbleibt. Bei den Produktspezies **9** und **10** kommt es zum oxidativen Abbau des Liganden unter Eliminierung von Cl-SiMe_3 ,²⁷ wobei der Ligand durch Spaltung einer Si-Si Bindung abgebaut wird. Dieser Reaktionsverlauf ist zu erwarten, da auch der oxidative Abbau von $\text{Cl-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ mit elementarem Chlor in Lösung, unter Spaltung einer Si-Si Bindung, zu $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ führt.²⁸

Bei den Reaktionsgleichungen (1) und (3) haben die primären Oxidationsprodukte $\mathbf{1Cl}_2^{\cdot}$ und $\mathbf{1Cl}_2^{\cdot\cdot}$ die gleiche Summenformel wie $\mathbf{1Cl}_2$. Berücksichtigt man weiterhin, dass $\mathbf{1Cl}_2$ wie oben erwähnt, keine Zwischenstufe auf dem Weg zu **6** bzw. **9** ist, so müssen die primär gebildeten Oxidationsprodukte $\mathbf{1Cl}_2^{\cdot}$ und $\mathbf{1Cl}_2^{\cdot\cdot}$ Isomere von $\mathbf{1Cl}_2$ sein, die eine so geringe Lebensdauer aufweisen, dass sie nicht detektierbar sind. Solche im FT-ICR Massenspektrometer nicht detektierbaren Zwischenstufen wurden schon bei Gasphasenuntersuchungen des oxidativen Abbaus von Aluminiumclustern mit elementarem Chlor beschrieben. Dort hatten die primären Oxidationsprodukte eine Lebensdauer im Bereich von Nanosekunden und waren deshalb nicht detektierbar.²⁶

Im Gegensatz zu den Untersuchungen bei „nackten“ Aluminiumclustern werden bei der Oxidation von $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^- \mathbf{1}$ mit elementarem Chlor somit zusätzlich detektierbare Oxidationsprodukte $\mathbf{1Cl}_2$ und $\mathbf{1Cl}_4$ gebildet. Zusammenfassend werden die hier identifizierten primären Schritte der Gasphasenreaktion von $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^- \mathbf{1}$ mit Cl_2 in Abbildung 5 wiedergegeben.

<<< Abbildung 5 hier >>>

Abbildung 5: Primärschritte der Gasphasenreaktion von $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^- \mathbf{1}$ mit Cl_2 ; R = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$.

Die Bildung unterschiedlich stabiler, isomerer Primärprodukte $\mathbf{1Cl}_2$, $\mathbf{1Cl}_2'$ und $\mathbf{1Cl}_2''$ deutet daraufhin, dass ein Cl_2 Molekül an verschiedenen Orten von $\mathbf{1}$ angreift, wobei sowohl eine Oxidation am Liganden als auch am Germaniumkern stattfindet. Im Folgenden soll der Angriff am Germaniumkern näher betrachtet werden:

Dazu wurden verschiedene Isomere von $\mathbf{1Cl}_2$ mit Hilfe quantenchemischer Methoden berechnet, wobei angenommen wird, dass der Angriff von Cl_2 an den „nackten“ Germaniumatomen bevorzugt ist.²⁹ Ein solcher Angriff erscheint plausibel, da auch bei der Oxidation einer Ge(111) Oberfläche die „ungesättigten“ Germaniumatome der Oberfläche unter Bildung von Ge-Cl Einfachbindungen oxidiert werden.³⁰ Aufgrund der sechs nackten Germaniumatome in $\mathbf{1}$ ergeben sich bei der Reaktion mit Cl_2 eine Vielzahl möglicher Produkte, wobei zu erwarten ist, dass die beiden Chloratome im Produkt in räumlicher Nähe zueinander angeordnet sind. Die beiden mit DFT-Methoden¹⁷ berechneten Minimumstrukturen $\mathbf{1Cl}_2\mathbf{a}$ bzw. $\mathbf{1Cl}_2\mathbf{b}$, bei denen die beiden Chlorsubstituenten entweder an zwei unterschiedliche oder an dasselbe Germaniumatom gebunden sind, sind in Abbildung 6 wiedergegeben.

<<< Abbildung 6 hier >>>

Abbildung 6: Berechnete Molekülstruktur zweier Isomere des Primärproduktes $[\text{Ge}_9\text{R}_3\text{Cl}_2]^-$ **1Cl₂** der Gasphasenreaktion von $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ **1** mit Cl_2 (die SiMe_3 Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$): links: **1Cl₂a**; rechts **1Cl₂b**.

Bei der Bildung von **1Cl₂a** aus **1** und Cl_2 werden 310 kJ/mol Energie frei und bei der Bildung des Isomers **1Cl₂b** 295 kJ/mol, d.h. das Isomer **1Cl₂a** ist um 15 kJ/mol stabiler als **1Cl₂b**. Bei den berechneten Molekülstrukturen von **1Cl₂a** und **1Cl₂b** fällt zunächst auf, dass der polyedrische Clusterkern durch die Oxidation aufgebrochen wird. Ein vergleichbares strukturelles Verhalten findet man auch bei den vollständig substituierten Clusterverbindungen des Germaniums: So wird die polycyclische $\text{Ge}_8\text{R}_8\text{X}_2$ Verbindung ($\text{R} = \text{'Bu}$, $\text{X} = \text{Br}$;³¹ $\text{X} = \text{Cl}$ ³²) als eine plausible Vorstufe zur geschlossenen würfelförmigen Ge_8R_8 Clusterverbindung ($\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3$;³³ $\text{R} = 1\text{-ethyl-1-methylpropyl}$ ³⁴) diskutiert.³⁵

Die Chlorsubstituenten in **1Cl₂a** sind terminal mit einem mittleren Ge-Cl Abstand von 233.6 pm gebunden und in **1Cl₂b** wird ein etwas kürzerer Ge-Cl Abstand von 230.6 pm berechnet. Die berechneten Ge-Cl Abstände sind dabei nur geringfügig länger als der Ge-Cl Einfachbindungsabstand in $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit 228.1 pm.³⁶

Betrachtet man die elektronische Situation in den beiden berechneten primären Oxidationsprodukten **1Cl₂a** und **1Cl₂b** mit Hilfe einer Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse, so werden im Bereich der oxidierten Germaniumatome Dreizentrenbindungsanteile mit einer SEN (*shared electron number*) von maximal 0.17 berechnet. Bei den Dreizentrenbindungsanteilen in **1** wurde demgegenüber eine maximale SEN von 0.32 erhalten. Somit hat die Oxidation primär die delokalisierte Bindungssituation im Clustergerüst von **1** deutlich gestört.

1
2
3 Dieser Befund zeigt die Besonderheit von **1** im Vergleich zu einer anderen großen Gruppe an
4 Clusterverbindungen der 14. Gruppe, den Zintl-Ionen. Bei den Zintl-Ionen führt eine primäre
5 Oxidation von z.B. Ge_9^{4-} zur Bildung von Oligomeren $(\text{Ge}_9)_n^{x-}$,³⁷ bei denen die Ge_9 Einheiten
6 nur leicht verzerrt sind. Die Oxidation kann dabei auch zu neutralen „Polymeren“, d.h.
7 neuartigen Festkörpermodifikationen führen, in denen die Ge_9 Einheiten immer noch
8 vorhanden sind.³⁸ Demgegenüber wird durch die Oxidation der metalloiden
9 Clusterverbindung $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ **1** die delokalisierte Bindungssituation aufgehoben, d.h. der
10 Cluster wird abgebaut, wobei neben den drei Liganden zusätzlich bis zu vier Chloratome in
11 1Cl_4 gebunden sind.

12
13 Ausgehend von einem der beiden Isomeren **1Cl₂a** oder **1Cl₂b** kommt es zur Abbaureaktion,
14 bei der $(\text{SiMe}_3)_3\text{Si-Cl}$ eliminiert und die Produktspezies $[\text{Ge}_9\text{R}_2\text{Cl}]^-$ **6** erhalten wird, deren
15 berechnete Minimumstruktur in den Zusatzinformationen zu finden ist (Abbildung Z5).
16 Ausgehend vom Isomer **1Cl₂b** erscheint die Eliminierung der vorgebildeten
17 Hochtemperaturspezies GeCl_2 am plausibelsten. Dafür müssten jedoch zwei Ge-Ge
18 Bindungen gebrochen werden, deren Bindungslänge mit 249.7 und 257.2 pm im Bereich einer
19 normalen Ge-Ge Einfachbindung von z.B. 245 pm wie in α -Germanium³⁹ liegen. Die durch
20 die Chlorierung frei gewordene, berechnete Reaktionsenergie von 295 kJ/mol ist jedoch
21 deutlich kleiner als die doppelte Bindungsenergie einer Ge-Ge Einfachbindung von insgesamt
22 ca. 527 kJ/mol ($2 \cdot 263.5 \pm 7$ kJ/mol),⁴⁰ so dass **1Cl₂b** möglicherweise das beobachtete stabile
23 Oxidationsprodukt ist.

24
25 Als Ausgangsverbindung für den weiteren Abbau wird im Folgenden somit das Isomer **1Cl₂a**
26 betrachtet. Nach quantenchemischen Rechnungen ist ausgehend von **1Cl₂a** die Bildung von **6**
27 mit 20.3 kJ/mol endotherm. Da bei der primären Oxidationsreaktion 310 kJ/mol frei werden,
28 ist die Bildung von **6** durch Reaktion von $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-$ **1** mit Cl_2 mit insgesamt ca. 290 kJ/mol
29 exotherm.
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Zusammenfassung und Ausblick

Das im Kristall strukturell charakterisierte Clusteranion Ge_9R_3^- **1** ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) lässt sich über die ESI-Methode unzersetzt in die Gasphase überführen und in einem FT-Massenspektrometer hinsichtlich seiner Fragmentierung und seines oxidativen Abbaus untersuchen. Bei der Fragmentierung von angeregten Clustermolekülen **1** zeigt sich, dass im ersten Schritt eine konzertierte Reaktion abläuft, bei der letztendlich ein R_2 Molekül abgespalten wird. Dieser anschaulich nicht leicht zu verstehende Prozess der Bildung und Abspaltung von sterisch überfrachteten $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$ Molekülen, der an viele andere reduktive Eliminierungen (z.B. $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$) erinnert, konnte sowohl experimentell, durch die Bestimmung der erforderlichen Schwellenenergien, als auch durch DFT Rechnungen und durch Berechnung der Lebensdauer der beteiligten Spezies unter den eingestellten Fragmentierungsbedingungen bestätigt werden. Die Aufklärung einer solchen reduktiven Eliminierung an der „Oberfläche“ eines metalloiden Clusters dürfte auch von genereller Bedeutung sein, da hier z.B. ein Modellsystem für Oberflächenreaktionen in der heterogenen Katalyse vorliegt. Die vollständige Dissoziation aller Liganden R führt zum „nackten“ Ge_9^- , d.h. durch reduktive Eliminierung wechselt man von der Seite der metalloiden Cluster (mittlere positive Oxidationszahl der Germaniumatome) in den Bereich der Zintl-Ionen (mittlere negative Oxidationszahl der Germaniumatome).

Orientierende Oxidationsversuche von **1** mit elementarem Sauerstoff zeigen, dass **1** in der Gasphase gegenüber O_2 inert ist, d.h. die primäre Oxidation ist durch einen spinverbotenen Übergangszustand analog zu jüngsten Oxidationsversuchen von Al_{13}^- Clusteranionen nicht möglich. Dies steht nicht im Widerspruch zum pyrophoren Verhalten von Kristallen von **1** gegenüber O_2 : Offensichtlich wird das Spinverbot durch Wechselwirkung mit der Oberfläche aufgehoben, und die stark exotherme Oxidation kann stattfinden. Geplante Untersuchungen mit verschiedenen Ge_n -Clusterionen und O_2 sollen zeigen, ob dem „Spinverbot“ bei

1
2
3 Reaktionen zwischen isolierten Molekülen/Ionen tatsächlich die bei Al_3^- Reaktionen zuerst
4
5 experimentell realisierte allgemeine Bedeutung zukommt.
6

7
8 Oxidationsexperimente von **1** mit Cl_2 zeigen ein komplexes Reaktionsgeschehen, wobei drei
9
10 primäre Reaktionskanäle beobachtet werden (Abbildung 5). So kommt es zum einen zur
11
12 Bildung von stabilen Oxidationsprodukten $1Cl_2$ und $1Cl_4$ bzw. zu Abbauprodukten, bei denen
13
14 entweder $Cl-SiMe_3$ (**9, 10**) oder $Cl-Si(SiMe_3)_3$ (**6, 7**) abgespalten wird.
15
16

17 Erste orientierende theoretische Untersuchungen zum oxidativen Cl_2 -Abbau von **1** deuten
18
19 daraufhin, dass der Primärschritt beim Kontakt mit einem Cl_2 Molekül entscheidend ist, d.h.
20
21 die beiden Chloratome des Cl_2 Moleküls können an ein oder an zwei Germaniumatome
22
23 gebunden werden. Sämtliche bisher angenommenen vorläufigen Reaktionsschritte bei der
24
25 Chlorierung von **1** sollen in zukünftigen weiterführenden Untersuchungen unter Einschluss
26
27 von berechneten Übergangszuständen geklärt werden.
28
29

30
31 Alle bisher durchgeführten quantenchemischen Rechnungen zeigen allerdings eindeutig, dass
32
33 die Oxidation von **1** mit Cl_2 primär zum Verlust der delokalisierten Bindungssituation in **1**
34
35 führt. Dies steht im Gegensatz zu Untersuchungen bei den Zintl-Ionen, bei denen in primären
36
37 Oxidationsschritten die Bindungssituation innerhalb des Cluster nahezu unverändert bleibt.
38
39 Dieser Befund ist zu erwarten, da die mittlere Oxidationsstufe bei den Zintl-Ionen negativ, bei
40
41 den metalloiden Clustern demgegenüber positiv ist. Eine Oxidation führt bei den Zintl-Ionen
42
43 also zuerst zum Element, bei den metalloiden Clustern demgegenüber „weiter weg“ vom
44
45 Element hin zu oxidierten Spezies wie z.B. $GeCl_2$ oder $GeCl_4$. Die hier beobachtbaren
46
47 Oxidationsreaktionen können somit als Elementarschritte für die Oxidation von elementarem
48
49 Germanium mit Chlor verstanden werden, d.h. hier wird der Prozess der Chlorierung in
50
51 Einzelschritten sichtbar.
52
53

54
55 Bei einer Reduktion dreht sich die Situation um, und man gelangt bei den metalloiden
56
57 Clustern zum Element und bei den Zintl-Ionen entfernt man sich immer mehr vom Element,
58
59 d.h. man erhält kleinere Clustereinheiten wie z.B. Si_4^{4-} in $BaSi_2$.⁴¹ In der „Nähe“ des
60

1
2
3 Elements, d.h. bei kleinen positiven als auch negativen mittleren Oxidationsstufen gleichen
4
5 sich die beiden Verbindungsklassen strukturell an. So werden beispielsweise in beiden Typen
6
7 von E_9 Clustern die zu erwartenden Strukturen des einfach überdachten quadratischen
8
9 Antiprismas bzw. des dreifach überdachten trigonal Prismas realisiert. Dieses Verhalten ist zu
10
11 erwarten, da beide Clustertypen (metalloide Cluster und Zintl-Ionen) bei kleiner werdenden
12
13 mittleren Oxidationsstufen (positiv oder negativ) demselben Endpunkt zustreben: dem
14
15 Zustand des Elements. Gasphasenuntersuchungen zum Oxidationsverhalten von Zintl-Ionen
16
17 fehlen bisher, könnten jedoch helfen die Zusammenhänge zwischen den beiden Klassen an
18
19 Clusterverbindungen im Bereich der 14. Gruppe weiter zu präzisieren.
20
21
22
23
24
25
26
27
28

29 Experimentelles

30
31 Die massenspektrometrischen Gasphasenexperimente wurden an einem FT-ICR-
32
33 Massenspektrometer (IonSpec, Ultima) durchgeführt, welches mit einem 7 T Magneten
34
35 (Cryomagnetics, Oak Ridge, TN, USA) ausgerüstet ist. Die Ionenerzeugung geschah mittels
36
37 Elektrospray-Ionisierung (ESI) der gelösten Cluster **1** (ca. 0.01 mol/l) in Tetrahydrofuran
38
39 (THF). Hierfür wurde eine kommerzielle ESI-Quelle (Analytica of Branford) verwendet, bei
40
41 der der vordere Quellbereich durch eine selbstgebaute, evakuierbare Sprühkammer ersetzt
42
43 wurde.⁴² Die Lösung wurde mit einer Spritzenpumpe (Pumprate: 100 μ l/h) durch eine
44
45 geerdete Edelstahlkapillare (Innendurchmesser: 100 μ m) gepumpt. Das Potential der
46
47 Endplatte und des Eingangs der Quarzkapillare betrug 3.2 kV bzw. 3.3 kV. Am hinteren Ende
48
49 der Quarzkapillare („Kapillarexit“) lag eine Spannung von -120 V an. Die Ionen gelangen
50
51 dann durch den sich anschließenden Skimmer (ca. -20 V) in einen Hexapol, wo sie für 2-5 s
52
53 zwischengespeichert bzw. akkumuliert wurden. Fragile Ionen fragmentieren u.U. schon
54
55 infolge einer hohen Potentialdifferenz am Übergang von Quarzkapillare zu Skimmer.⁴³ In
56
57
58
59
60

diesem Fall kann die Fragmentierung unterbunden werden, wenn die „Kapillarexit“-Spannung auf ca. -30 V minimiert wird.

Der Ionentransfer in die ICR-Zelle geschieht mittels eines Quadrupols, in den das Ionenpaket aus dem Hexapol „eingepulst“ wird. Zur Speicherung von Anionen wurde typischerweise eine Speicherspannung von -1.5 V verwendet. Die Ionenisolierung und Ionendetektion geschah mittels ICR-Standardtechniken.⁴⁴

CID-Experimente

Zur Durchführung der CID- (*collision induced dissociation*) Experimente wurden die Cluster-Ionen zunächst wie oben beschrieben in die ICR-Zelle transferiert und $\text{Ge}_9\text{R}_3^- \mathbf{1}$ wurde über eine SWIFT-Anregung¹⁶ (*stored waveform inverse Fourier transform*) isoliert. Auf eine Thermalisierung mit z.B. Helium oder Argon als Stoßgas wurde verzichtet, da hierdurch kein Einfluss auf die Fragmentierung zu beobachten war.

Nach der Isolierung wurden die Ionen entsprechend ihrer reduzierten Zyklotronfrequenz resonant dipolar angeregt und mit Argon als Stoßgas zur Kollision gebracht. Im Gegensatz zu einer nicht-resonanten Anregung, wie sie bei SORI (*sustained off-resonance irradiation collisional activation dissociation*) Experimenten angewandt wird, ist durch die resonante Anregung die kinetische Energie der Ionen definierter einzustellen.

Die kinetische Energie nach resonanter Anregung ergibt sich durch Gleichung (1)^{44,45}

$$E_{kin} = \beta^2 \frac{q^2 V_{pp}^2 t^2}{8md^2} \quad (1)$$

wobei q die Ionenladung, m die Ionenmasse, V_{pp} der Spitze-Spitze-Wert der an den Sendelektroden anliegenden RF-Spannung, t die Anregungsdauer, d der Durchmesser der ICR-Zelle (hier: 62.5 mm) und β ein von der Zellgeometrie abhängiger Geometriefaktor ist,

1
2
3 der nicht genau bekannt ist, aber zu 0.80 - 0.89 abgeschätzt werden kann;⁴⁶ im Folgenden
4 wurde $\beta = 0.89$ verwendet. Variation der kinetischen Energie erfolgte durch Änderung von
5
6 V_{pp} bei konstant gehaltener Anregungszeit ($t = 500 \mu\text{s}$). Die maximal zur Verfügung stehende
7
8 Kollisionsenergie im Schwerpunktsystem (E_{cm}), welche beim Stoß mit z.B. Argon in innere
9
10 Energie umgewandelt werden kann, ergibt sich unter der Annahme stationärer Stoßgasatome
11
12 gemäß Gleichung 2:⁴⁷
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26

$$E_{cm} = E_{kin} \frac{m_g}{m_g + m_{ion}} \quad (2)$$

27 wobei m_g die Masse des Stoßgases und m_{ion} die Masse des angeregten Ions ist.

28 Für die CID-Experimente wurde Argon (99,9990 %, Air Liquide) als Stoßgas über ein UHV-
29 Leckventil (Huntington) in die ICR-Zelle eingeleitet, womit ein statischer Argonpartialdruck
30 von ca. $2 \cdot 10^{-8}$ mbar eingestellt (UHV-Basisdruck ca. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar) wurde. Alle angegebenen
31 Gasdrücke wurden bezüglich der Nachweisempfindlichkeit der Ionisations-Messröhre
32 (Granville-Phillips) korrigiert.^{48,49}
33
34
35
36
37
38
39

40 Um realistische Dissoziationsenergien aus den CID-Experimenten abzuleiten, ist es prinzipiell
41 erforderlich, dass man möglichst unter Einzelstoßbedingungen arbeitet und den Anteil von
42 Mehrfachstößen minimiert.⁵⁰ Ein Druck von ca. $2 \cdot 10^{-8}$ mbar und eine Kollisionsdauer (=
43 Zeitintervall zwischen Anregung der Ionen und ihrer Detektion) von 100 ms stellte sich als
44 ideal heraus. Bei einer längeren Kollisionsdauer von 200 ms wurde eine Verschiebung der
45 Schwellenergie hin zu kleineren Energiewerten festgestellt, was auf Mehrfachstöße
46 zurückzuführen ist.¹¹
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56

57 Im Vergleich zur Kollisionsdauer ist die Anregung für den Massennachweis mit 1 ms
58 vernachlässigbar kurz. Falls Ionen während der Detektion stoßinduziert fragmentieren, sollten
59
60

1
2
3 sie aufgrund des damit verbundenen Kohärenzverlustes nicht mehr effektiv nachgewiesen
4
5 werden.
6

7
8 Für die Bestimmung der Dissoziationsschwellen wurden Massenspektren bei
9
10 unterschiedlichen Kollisionsenergien aufgenommen, wobei pro Datenpunkt ca. 10 Spektren
11
12 akkumuliert wurden. Als Maß für die Ionenintensität wurden die Signalamplituden aus den
13
14 Massenspektren mit dem Programm *DataView*⁵¹ ausgelesen. Um einen möglichen
15
16 Ionenverlust aus der ICR-Zelle zu kompensieren und um Signalinstabilitäten der Ionenquelle
17
18 auszugleichen, wurden die Ionensignale I auf die Summe aller detektierten Ionen I_0
19
20 (ursprünglich isoliertes Primärion und Fragmentionen) normiert. Die Schwellenergien für die
21
22 Bildung der einzelnen Fragmente wurden durch eine geeignete Fitfunktion ermittelt, die u.a.
23
24 die Dopplerverbreiterung des Stoßgases berücksichtigt.^{11,52}
25
26
27
28
29
30

31 **Reaktionen mit Chlor**

32
33 Für die Reaktion von Ge_9R_3^- mit Chlor wurde Chlorgas 2.8 (99.8%) über das Leckventil in
34
35 die ICR-Zelle eingeleitet. Es befand sich für die gesamte Dauer des Experimentes in der ICR-
36
37 Zelle. Die Reaktion wurde im Druckbereich von ca. $4 \cdot 10^{-8}$ - $9 \cdot 10^{-8}$ mbar untersucht. Nach
38
39 dem Ionentransfer in die ICR-Zelle wurde eine Massenisolierung von Ge_9R_3^- durchgeführt,
40
41 worauf eine variable Reaktionszeit folgte, die mit dem Nachweis der Ionen endete. Eine
42
43 Thermalisierung der Ionen war experimentell nicht durchführbar, da die Cluster **1** schon
44
45 während der Thermalisierungszeit mit Cl_2 reagiert hätten. Für die Messung von
46
47 Reaktionskinetiken wurden Massenspektren nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (=
48
49 Zeitintervall zwischen Ionenisolierung und ihrer Detektion) aufgenommen und die normierten
50
51 Ionensignale des Eduktes Ge_9R_3^- sowie der Produkte wurden als Funktion der Reaktionszeit
52
53 abgetragen. Typischerweise wurden 10 Spektren akkumuliert.
54
55
56
57
58

59 Um Geschwindigkeitskonstanten bezüglich der einzelnen Reaktionskanäle zu bestimmen,
60 wurden mit dem Programm *DetMech*⁵³ verschiedene Reaktionsmechanismen an die

gemessenen Kinetiken angepasst, indem die Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens numerisch integriert wurden.

Um den Reaktionsmechanismus experimentell im Einzelnen aufzuklären, war es bei einigen Experimenten erforderlich, Reaktionsprodukte während der Reaktionszeit mit Chlor kontinuierlich aus der ICR-Zelle durch eine resonante, dipolare Anregung zu entfernen.⁵⁴

Literatur und Fußnoten

-
- ¹ a.) K. Weiß, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1175 – 1183; b.) K. Koch, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5897 – 5900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007** 46, 5795 – 5798; c.) K. Koch, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 873 – 878.
- ² K. Koch, A. Schnepf, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1710 – 1716.
- ³ J. W. Gauthier, T. R. Trautman, D. B. Jacobsen, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 246, 211-225
- ⁴ A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 680 – 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 664 – 666; A. Schnepf, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2758 – 2770.
- ⁵ C. Schenk, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5408 – 5410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007** 46, 5314 – 5316; C. Schenk, F. Henke, G. Santigo, I. Krossing, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2008**, 33, 4436 – 4441; F. Henke, C. Schenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2009**, 42, 9141 – 9145.
- ⁶ C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2009**, 22, 3208 – 3210.
- ⁷ H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 19, 3131 – 3136.
- ⁸ A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 745 – 758.
- ⁹ A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2728 – 2729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003** 42, 2624 – 2625.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
-
- ¹⁰ J. B. Fenn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3999-4024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871 – 3894.
- ¹¹ H. L. Sievers, H.-Fr. Grützmacher, P. Caravatti, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *157/158*, 233-247.
- ¹² J. Laskin, M. Byrd, J. Futrell, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *195/196*, 285–302.
- ¹³ Bei den früheren SORI CAD Untersuchungen² wurde in geringem Maß auch die radikalische Spezies $\text{Ge}_9\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2^{\cdot-}$ **2a** beobachtet, so dass dort noch nicht klar war ob **3** direkt aus **2** durch Eliminierung von Si_2Me_6 entsteht oder durch zweifache Eliminierung von SiMe_3 . Die hier durchgeführten Einzelstoßexperimente zeigen jedoch eindeutig, dass ausgehend von **2** ausschließlich Si_2Me_6 eliminiert wird, so dass die bei den SORI CAD Untersuchungen beobachtbare geringe Konzentration an **2a** eher auf einen Reaktionskanal geringer Wahrscheinlichkeit hinweist als auf einen intermediären Charakter von **2a** auf dem Weg zu **3**.
- ¹⁴ Im Prinzip wäre es auch denkbar, dass **4** bei der resonanten Anregung von **2** letztendlich durch Eliminierung eines Si-Atom zu **5** fragmentiert ($\text{Ge}_9\text{Si}^- \rightarrow \text{Ge}_9^- + \text{Si}$). Da jedoch nach DFT Rechnungen die Eliminierung eines Ge-Atoms ($\text{Ge}_9\text{Si}^- \rightarrow \text{Ge}_8\text{Si}^- + \text{Ge}$) mit ca. 28.9 kJ/mol gegenüber einer Si-Atom Eliminierung begünstigt ist, sollten bei einem solchen Fragmentierungsmechanismus ausschließlich siliziumhaltige Clusteranionen beobachtet werden, die jedoch nicht detektiert werden.
- ¹⁵ Die Erzeugung von **2** wurde dabei mit SORI Anregung durchgeführt, da im Gegensatz zu on-resonanter Anregung die Fragmentation mit SORI wesentlich effizienter verläuft, was zu höheren Ausbeuten der Fragmentionen führt. Nach der Bildung von **2** wurden alle Ionen außer **2** durch eine SWIFT¹⁶ Anregung aus der Ionenfalle entfernt.
- ¹⁶ T. C. L. Wang, T. L. Ricca, A. G. Marshall, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2935–2938.

- 1
2
3
4
5 ¹⁷ Quantenchemische Rechnungen wurden mit der RI-DFT Version des Turbomole
6
7 Programmpackets durchgeführt, wobei das Becke-Perdew 86 Funktional verwendet wurde.
8
9 Die Basissätze waren von SVP Qualität. Die elektronische Struktur der berechneten
10
11 Verbindungen wurde mit Hilfe einer Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse untersucht.
12
13 Turbomole: O. Treutler and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346 – 354; BP-86-
14
15 functional: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822 – 8824; A. D. Becke, *Phys. Rev. A*
16
17 **1988**, *38*, 3098 – 3100; RI-DFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs,
18
19 *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283 – 290; SVP: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem.*
20
21 *Phys.* **1992**, *97*, 2571 – 2577; Ahlrichs-Heinzmann population analysis: E. R. Davidson, *J.*
22
23 *Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3320 – 3324; K. R. Roby, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 81 – 104; R.
24
25 Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33 – 45; C. Erhardt, R. Ahlrichs,
26
27 *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231 – 245.
28
29
30
31
32
33 ¹⁸ C. Lifshitz, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2002**, *8* 85-98.
34
35
36 ¹⁹ T. Baer und W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics, Theory and Experiment*,
37
38 Oxford University Press, New York 1996.
39
40 ²⁰ M. Olzmann, R. Burgert und H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 174304.
41
42
43
44 ²¹ Die für die Berechnung benötigten Parameter wie Schwingungsfrequenzen und
45
46 Bindungsenergien entstammen aus DFT-Rechnungen.
47
48
49
50 ²² Allerdings sind die für diese Energie berechneten Geschwindigkeitskonstanten um
51
52 Größenordnungen zu klein. Hier zeigt sich die Sensitivität des Modells gegenüber
53
54 Unsicherheiten in den berechneten Energien und Schwingungsdaten der Moleküle. Für
55
56 eine genauere Voraussage der energieabhängigen Änderung der Selektivität *und* der
57
58 Absolutbeträge der Geschwindigkeitskonstanten müssen sicher Anharmonizitätseffekte
59
60

und ggf. auftretende Reaktionsschwellen berücksichtigt werden. Eine genaue quantitative Analyse ist jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

²³ Auch die Tatsache, dass Ge_9R^- bereits bei einer Stoßenergie von 2.0 eV ($E_{\text{int}} = 4.7$ eV) gebildet wird, spricht gegen den Mechanismus über die Bildung von $\text{Ge}_9\text{R}_2^{\cdot-}$. Für diesen Pfad wird im Rahmen der PST eine notwendige innere Mindestenergie von $E_{\text{int.}}(\text{Ge}_9\text{R}_3^-) = 6.8$ eV berechnet.

²⁴ Für die Reaktion von Ge_9R_3^- **1** mit O_2 kann aus den Experimenten ein oberer Grenzwert bezüglich der Reaktionskonstanten von $k \leq 6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden.

²⁵ R. Burgert, H. Schnöckel, A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, G. F. Ganteför, B. Kiran, P. Jena, K. H. Bowen, *SCIENCE*, **2008**, *319*, 438 – 442.

²⁶ R. Burgert, H. Schnöckel, M. Olzmann, K. H. Bowen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1505 – 1508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1476 – 1479.

²⁷ Ausgehend vom Isotopenmuster ist auch noch das Abbauprodukt $\{\text{Ge}_8[\text{Si}_{12}\text{Me}_{26}\text{CH}_2\text{Cl}]\}^-$ **12a** denkbar, das ausgehend von $\mathbf{1Cl}_2^-$ durch Eliminierung von HGeCl entstehen könnte. Nach quantenchemischen Rechnungen wäre diese Reaktion jedoch mit 248 kJ/mol endotherm. Da ausgehend von $\mathbf{1Cl}_2^-$ die Bildung von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}_{11}\text{Me}_{24}\}\text{Cl}]^-$ **9** nur 62.7 kJ/mol endotherm und somit vergleichbar der Bildungsenthalpie von $[\text{Ge}_9\text{R}_2\text{Cl}]^-$ **6** mit 20.3 kJ/mol ist, ist zu erwarten, dass es sich bei der beobachteten Verbindung um das Abbauprodukt des Liganden $\{\text{Ge}_9[\text{Si}_{11}\text{Me}_{24}]\text{Cl}\}^-$ **9** handelt.

²⁸ H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 199 – 200.

²⁹ Der Angriff von Cl_2 erfolgt somit nicht am HOMO, das laut quantenchemischen Rechnungen an den ligandengebundenen Germaniumatomen lokalisiert ist. Diese Germaniumatome stehen jedoch aufgrund der Abschirmung durch die $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$

Liganden nicht zur Verfügung, so dass ein Angriff an den nackten Germaniumatomen wahrscheinlicher ist.

- ³⁰ P. W. Loscutoff, S. F. Bent, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *57*, 467 – 495.
- ³¹ M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 198.
- ³² A. Sekuguchi, H. Naito, H. Nameki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, C1 – C4.
- ³³ A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6260 – 6262.
- ³⁴ M. Unno, K. Higuchi, K. Furuya, H. Shioyama, S. Kyushin, M. Goto, H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2093 – 2097.
- ³⁵ A. Sekiguchi, H. Sakurai, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 1 – 38.
- ³⁶ M. K. Denk, M. Kahn, A. L. Lough, K. Shuchi, *Acta. Cryst. C*, **1998**, *c54*, 1830 – 1832.
- ³⁷ A. Ugrinov, S. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990 – 10991; A. Ugrinov, S. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789 – 5791; L. Yong, D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1149 – 1153.
- ³⁸ G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *SCIENCE*, **2006**, *313*, 817 – 820; G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Nature*, **2006**, *441*, 1122 – 1125; D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richman, S. D. Korlann, S. H. Tolbert, *Nature*, **2006**, *441*, 1126 – 1130.
- ³⁹ Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 2007, 1004.
- ⁴⁰ J. E. Kingcade, H.M. Nagarathna-Naik, I. Shim, K.A. Gingerich, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2830 – 2834.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
-
- ⁴¹ H. Schäfer, K. H. Janzon, A. Weiß, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 451 – 452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 393 – 394.
- ⁴² Ralf Burgert, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- ⁴³ O. Hampe, M. Neumaier, M. N. Blom, M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 354, 303-309.
- ⁴⁴ A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17, 1-35.
- ⁴⁵ A.G. Marshall, C.L. Hendrickson and G.S. Jackson. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* **2000**, 11694-11728.
- ⁴⁶ A. M. Hawkrigde, A. I. Nepomuceno, S. L. Lovik, C. J. Mason, D. C. Muddiman, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **2005**, 19, 915 - 918.
- ⁴⁷ S. A. McLuckey, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1992**, 3, 599-614.
- ⁴⁸ J. E. Bartmess, R. M Georgiadis, *Vacuum* **1983**, 33, 149-153.
- ⁴⁹ M. L. Shaw, *Rev. Sci. Instrum.* **1966**, 37, 113.
- ⁵⁰ C.E.C.A. Hop, T.B. McMahon, G.D. Willett, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, 101, 191-208.
- ⁵¹ S. Gilb und D. Schooss. DataView, Version 2.2.22 **2006**.
- ⁵² J. P. Chantry, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 2746.
- ⁵³ E. Schumacher. DetMech, <http://www.chemsoft.ch/chekin.htm> **2003**.
- ⁵⁴ Hiermit ist es z.B. möglich bei der hypothetischen Reaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$ das Produkt B als notwendige Vorstufe für die Bildung von C auszuschließen, falls C auch gebildet wird, wenn B kontinuierlich aus der ICR-Zelle entfernt wird, wobei das auch nur gilt, wenn die Anregung von B schneller erfolgt als die Reaktion von B nach C. Demnach muss die Bildung von C aus A erfolgen.