

4 Neue molekulare Cluster-Verbindungen aus Festkörper-Precursoren

4.1 Neue molekulare Zirconiumverbindungen

4.1.1 Stand der Forschung

Wie in dem vorangehenden Teil dieser Arbeit deutlich geworden ist, liegen in nahezu allen Vertretern reduzierter Zirconiumhalogenide voneinander abgegrenzte, quasi molekulare (Zr_6Z) -Einheiten vor, die vollständig von Halogenatomen umgeben sind. Aufgrund dieser Nähe zu Molekülverbindungen wurden schon frühzeitig erste Schritte unternommen, um eine Chemie molekularer Cluster-Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln zu entwickeln. Einen Überblick über Cluster-Einheiten früher Übergangsmetalle, die in Festkörperverbindungen vorliegen und mittels lösungsmittelchemischer Methoden herausgelöst werden können, liefert Ref. [111]. Für eine solche Vorgehensweise, nach der Cluster-Verbindungen unter Aufbrechen von Bindungen auf lösungsmittelchemischem Weg aus einem Festkörper herausgeschnitten werden, hat sich der Begriff *Cluster-Excision* eingebürgert [111].

In allen Fällen, in denen über X^a -Funktionen verbrückte Cluster vorliegen, d.h. in diesem Zusammenhang für alle Verbindungen der allgemeinen Formel $A_x[(Zr_6Z)X_{12}^iX_n^a]$ mit $n < 6$, müssen Zr- X^a -Zr-Brücken aufgebrochen werden und die freiwerdenden Metallkoordinationsstellen mit zusätzlichen Liganden besetzt werden. Solche Umsetzungen wurden zunächst mit den festkörperchemisch hergestellten Verbindungen $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$, $K[(Zr_6Fe)Cl_{15}]$, $Rb_5[(Zr_6B)Cl_{18}]$, $K_3[(Zr_6Be)Cl_{15}]$ und $Na_4[(Zr_6Be)Cl_{16}]$ in dem Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt, wobei Halogenide, primäre Amine oder Triethylphosphan als Liganden eingesetzt wurden. Auf diese Weise lassen sich drei unterschiedliche Gruppen von Verbindungen herstellen. Die erste läßt sich durch die Formel $[R_4Y]_4[(Zr_6Z)Cl_{18}] \cdot 2CH_3CN$ mit $R = \text{Ethyl}$; $Y = N$ oder P ; $Z = C$ oder Fe beschreiben und enthält Cluster mit der optimalen Anzahl CZE von 14 bzw. 18. Die zweite Gruppe enthält Cluster mit interstitiellen B- und Be-Atomen, die bei den lösungsmittelchemischen Umsetzungen zu Cluster-Verbindungen mit 13 bzw. 12 CZE oxidiert werden. Es resultieren Verbindungen wie $[Et_4N]_4[(Zr_6Be)Cl_{18}]$ und $[Ph_4P]_4[(Zr_6B)Cl_{18}] \cdot [Ph_4P][ZrCl_6]$. Schließlich enthält die dritte Gruppe neutrale Verbindungen der Formel $[(Zr_6Z)Cl_{12}L_6]$ mit $Z = B$ oder Be und $L = EtNH_2$, $iPrNH_2$, Et_3P oder 2,6-Dimethylphenylisocyanid [112–116]. Da

sich Acetonitril nicht in allen Fällen als geeignetes Reaktionsmedium erwies, wurden Umsetzungen in deutlich redoxstabileren Flüssigkeiten durchgeführt. Hierzu gehören die bei höheren Temperaturen ($>200^\circ\text{C}$) schmelzenden Verbindungen AAlCl_4 ($\text{A} =$ Alkalimetallkation) und die beim Verrühren von 1,3-Dialkylimidazolylchlorid mit AlCl_3 ($\text{Im-Cl}/\text{AlCl}_3$) entstehenden Flüssigkeiten [117–120]. Mit den letzteren, bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Mischungen, in denen die Lewis-Azidität über den Gehalt an AlCl_3 eingestellt werden kann, lassen sich Cluster-Einheiten aus wesentlich mehr Festkörperverbindungen excisieren als dies mit Acetonitril möglich ist. Außerdem ergab die Umsetzung von $[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{14}]$ mit $\text{Im-Cl}/\text{AlCl}_3$, daß bei Erhalt der oktaedrischen Metalleinheit nicht nur die äußeren Halogenatome Br^a , sondern auch die inneren Br^i vollständig gegen Cl ausgetauscht werden können [121, 122]. Weitere präparative Untersuchungen zeigten, daß Cluster aus rubidiumhaltigen Verbindungen ($\text{Rb}_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}]$) über kurze Zeiträume in sauren wässrigen Lösungen stabil sind, die durch Kühlen so verlängert werden können, daß neue Cluster-Verbindungen wie $(\text{H}_3\text{O})_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ strukturell untersucht werden können [123].

Weiterhin wurden detaillierte Untersuchungen zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der Zr-Cluster-Verbindungen mittels UV-VIS-, Heterokern-NMR- und elektrochemischer Methoden durchgeführt [124–127].

Neben der Cluster-Excision aus Festkörpern wurde zur lösungsmittelchemischen Herstellung neuer Zr-Cluster-Verbindungen auch die Methode der Direktsynthese durch Reduktion von Verbindungen des vierwertigen Zirconiums (z.B. ZrCl_4) mittels HBU_3Sn oder Na/Hg erfolgreich eingesetzt [128–131]. Hierbei ließen sich neben Dimeren der Formeln $[\text{Zr}_2\text{X}_z(\text{PR}_3)_4]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I ; $z = 6$ oder 8 [132] bislang nur H-zentrierte Zr-Cluster erhalten, die sich in drei Klassen einteilen lassen:

- 1) $[(\text{Zr}_6\text{H}_4)\text{Cl}_{12}(\text{PR}_3)_4]$,
- 2) $[(\text{Zr}_6\text{H}_4)\text{Cl}_{18}]^{4\ominus}$ und
- 3) $[(\text{Zr}_6\text{H}_5)\text{X}_{18}]^{3\ominus}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ und Br).

Die beiden letzten Klassen gehören zu einer größeren Gruppe, die mit $[(\text{Zr}_6\text{H}_{8-n})\text{X}_{18}]^{n\ominus}$ ($n = 0 \dots$ bis theoretisch maximal 8) formuliert werden kann, jedoch bisher nur für $n = 3$ und 4 realisiert ist. Überraschenderweise wurden bei diesen Untersuchungen jedoch nicht nur Verbindungen mit Zr_6 -Oktaedern, sondern erstmalig auch Verbindungen mit pyramidalen Zr_5 -Einheiten (Defekt-Oktaedern) in den Verbindungen $[(\text{Zr}_5\text{H}_4)\text{X}_{12}(\text{PR}_3)_5]$ mit $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3$ und PMe_2Ph gefun-

den [133].

4.1.2 Forschungsziele

Wie aus der Kürze der Übersicht über den derzeitigen Forschungsstand molekularer Zr-Cluster hervorgeht, steht diese Chemie noch am Anfang ihrer Entwicklung. Für eine Weiterentwicklung dieser Chemie ist es aufgrund der starken Reduktionswirkung von Zr-Spezies mit Oxidationszahlen < 3 äußerst wichtig, Reaktionsmedien (Flüssigkeiten) zu finden, die es erlauben, chemische Umsetzungen an den gelösten Spezies unter Erhalt der Metall-Metall-gebundenen Cluster-Einheiten durchzuführen.

Daher ist es ein erstes Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, die Auswahl der möglichen Reaktionsmedien zu erweitern. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang halogenfreie Reaktionsmedien.

Neben diesem ausschließlich auf eine Ausweitung der präparativen Möglichkeiten ausgerichteten Ziel ist es aus materialwissenschaftlicher Sicht höchst interessant, neuartige Zr-Cluster-Verbindungen herzustellen, die über elektronenreiche Liganden ein-, zwei- oder dreidimensional verknüpft sind. Hierzu eignen sich bifunktionale bzw. verbrückend wirkende, z.B. organische Liganden (Amine, Phosphane) oder auch Anionen wie CN^\ominus , $\text{S}^{2\ominus}$ oder SCN^\ominus . Festkörperchemische Methoden sind zur Synthese von Cluster-Verbindungen mit solchen Liganden nahezu völlig ausgeschlossen, da diese Einheiten bei hohen Temperaturen chemisch abgebaut werden, womit nur der lösungsmittelchemische Weg zur Verfügung steht.

4.1.3 Experimentelle Einzelheiten

4.1.3.1 Festkörperchemische Cluster-Synthesen

Zur Durchführung von lösungsmittelchemischen Excisions-Experimenten wurden folgende Cluster-Verbindungen mit den in Kapitel 2 beschriebenen Methoden in Mengen von jeweils bis zu 750 mg pro Metallampulle präpariert:

- $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$,
- $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{15}]$,
- $\text{Na}_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{16}]$ und

- $\text{Na}_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{16}]$.

4.1.3.2 Excisionsexperimente

Grundsätzlich gilt für alle lösungsmittelchemischen Cluster-Excisions-Experimente, daß aufgrund der großen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen rigoros oxidierend wirkende und azide Verunreinigungen aus allen Reaktionskomponenten entfernt sein müssen.

Wie schon von Corbett, Rogel et al. festgestellt wurde [114], hängt die Löslichkeit von intakten Zr-Cluster-Einheiten im Lösungsmittel von vielen unterschiedlichen Faktoren ab, die häufig nicht a priori abgeschätzt werden können. So löst sich z.B. $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{15}]$ in Acetonitril relativ schnell, während sich das isotype $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ unter gleichen Bedingungen fast nicht auflöst. Daher wurde zu Beginn der Untersuchungen eine Versuchsserie durchgeführt, um Reaktionsmedien und Bedingungen zu finden, mit denen intakte Cluster schnell in Lösung gebracht werden können. Von Vorteil ist hierbei, daß gelöste, intakte Cluster eine intensive Farbe aufweisen, die bei einer Oxidation oder Hydrolyse verschwindet. Damit lassen sich chemische Umsetzungen UV-VIS-spektroskopisch gut verfolgen.

Bei den Excisions-Experimenten wurden folgende Reaktionsmedien eingesetzt:

- Acetonitril,
- 1-Ethyl-3-methylimidazolchlorid/ AlCl_3 (1:1),
- 1-Ethyl-3-methylimidazolbromid/ AlBr_3 (1:1),
- 18-Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan) (Schmelze)
- n-Butylammoniumchlorid (Schmelze)

Üblicherweise werden 20-50 mg Cluster-Verbindung, bis zu 10 ml Lösungsmittel sowie geeignete Mengen zusätzlicher Reaktionspartner in ausgeheizte, zweiarmige Glasampullen gefüllt und diese unter Vakuum zugeschweißt. Zur Erhöhung der Excisions-Geschwindigkeiten werden die Ampullen für einige Stunden in ein Ultraschallbad gelegt oder auf Temperaturen bis maximal 150°C erwärmt. Kristallisationsversuche werden durch Abkühlen, Überschichten mit unpolaren Lösungsmitteln, Eindiffundieren anderer Lösungsmittel oder durch langsames Abziehen leicht flüchtiger Komponenten durchgeführt.

4.1.3.3 Synthese von $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Br}_{18}]$

In einer zweiarmigen Glasampulle (innen- ϕ : 10 mm) werden 20 mg (0.016 mmol) $\text{Na}_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{16}]$ mit 3 ml einer zähflüssigen Schmelze aus 1-Et-3-Me-Im-Br/ AlBr_3 (1:1) versetzt. Ein Erwärmen auf ca. 50°C während eines Tages bringt den Festkörper vollständig in Lösung, die dabei eine dunkelbraune Farbe annimmt. Zu dieser Phase werden dann 2 ml Acetonitril zugefügt und die Ampulle wird unter leichtem Vakuum verschlossen. Der zweite, leere Ampullenarm wird dann in einen wassergefüllten Dewar gehängt, wodurch das Acetonitril langsam aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dabei bildet sich die Titelverbindung in Form dunkelbrauner Kristalle.

Ausbeute: ca. 7 mg (18% kristallines Material bzgl. Ausgangs-Cluster-Verbindung).

4.1.3.4 Synthese von $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{18}]$

In einer Glasampulle werden 20 mg (0.017 mmol) $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{15}]$ und 10 mg (0.102 mmol) KSCN mit 3 ml einer 1-Et-3-Me-Im-Br/ AlBr_3 (1:1)-Schmelze versetzt. Das Erwärmen der verschlossenen Ampulle auf 100°C für einen Zeitraum von 36 Stunden ergibt eine tiefblaue Lösung. Diese wird mit 1 ml Acetonitril verdünnt und man läßt Diisopropylether über die Gasphase eindiffundieren. Nach 6 Wochen werden tiefblaue Kristalle von $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{18}]$ erhalten.

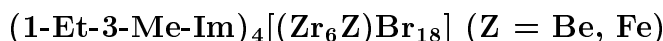
Ausbeute: ca. 22 mg (52% kristallines Material bzgl. Ausgangs-Cluster-Verbindung).

4.1.3.5 Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$

In einer geraden Glasampulle (Länge ca. 25 cm) werden 20 mg $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ (0.018 mmol) mit 5 ml wasserfreiem Acetonitril und 91 mg (0.216 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ versetzt. Ein Erwärmen auf ca. 100°C bringt den Feststoff vollständig in Lösung. Das dreiwöchige Lagern der Ampulle in einem Temperaturgradienten (110°C \rightarrow 90°C) führte zur Bildung dunkelroter Kristalle der Titelverbindung in der kälteren Zone.

Ausbeute: ca. 14 mg (17% kristallines Material bzgl. Ausgangs-Cluster-Verbindung).

4.1.3.6 Röntgenstrukturanalyse von



Die beiden Verbindungen $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Br}_{18}]$ (**I**), $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{18}]$ (**II**) sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 10.581(2)$, $b = 22.669(3)$, $c = 13.044(3)$ Å und $\beta = 111.28(3)^\circ$ (**I**) und $a = 10.605(1)$, $b = 22.723(5)$, $c = 13.053(2)$ Å und $\beta = 111.30(1)^\circ$ (**II**) bestimmt. Die Sammlung der Beugungsdaten erfolgte in beiden Fällen bei Raumtemperatur mit Hilfe eines konventionellen Siemens P4-Diffraktometers. Die abschließenden Verfeinerungszyklen (Anpassungen an F^2) konvergierten bei $R1 = 0.0635$, $wR2 = 0.1482$ (**I**) und $R1 = 0.0668$, $wR2 = 0.1222$ (**II**). Weitere Details der Kristallstrukturbestimmungen können Tabelle 41 (Seite 133) entnommen werden.

4.1.3.7 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$

Dunkelrote Einkristalle der Verbindung $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$ wurden in einem Temperaturgradienten ($110^\circ\text{C} \rightarrow 90^\circ$) aus einer Acetonitril-Lösung in einer druckstabilen Glasampulle gewonnen. Diese Verbindung kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 22.283(3)$ und $c = 26.876(4)$ Å (hexagonale Aufstellung) bestimmt. Ein vollständiger Satz Beugungsdaten wurde mit Hilfe eines konventionellen P4-Vierkreisdiffraktometers gemessen. Abschließende Verfeinerungszyklen (Anpassungen an F^2) konvergierten bei $R1 = 0.0484$ und $wR2 = 0.1158$. Weitere Details der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 42 (Seite 134) zusammengetragen.

4.1.4 Ergebnisse und Diskussion

4.1.4.1 Löslichkeitsverhalten von Zr-Cluster-Verbindungen

Um neue Zr-Cluster-Verbindungen durch Cluster-Excision und anschließende lösungsmittelchemische Umsetzungen erhalten zu können, ist es erforderlich, die Cluster-Einheiten der Ausgangs-Festkörper durch ein Aufbrechen von Halogen-

Tabelle 41: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Strukturen von (1-Et-3-Me-Im)₄[(Zr₆Be)Br₁₈] und (1-Et-3-Me-Im)₄[(Zr₆Fe)Br₁₈].

	I	II
Kristalldaten		
Formel	C ₂₄ H ₄₄ BeBr ₁₈ N ₈ Zr ₆	C ₂₄ H ₄₄ Br ₁₈ FeN ₈ Zr ₆
M _r [g·mol ⁻¹]	2439.3	2486.1
Größe [mm]	0.41 × 0.40 × 0.35	0.33 × 0.33 × 0.25
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe, Z	P2 ₁ /c (Nr. 14), 4	P2 ₁ /c (Nr. 14), 4
a [Å]	10.581(2)	10.605(1)
b [Å]	22.669(5)	22.723(5)
c [Å]	13.044(3)	13.053(2)
β [°]	111.28(3)	111.30(1)
V [Å ³]	2915(2)	2931(1)
D _x [g·cm ⁻³]	2.779	2.817
μ [cm ⁻¹]	134.1	135.7
Datensammlung		
Meßgerät	Siemens P4	Siemens P4
Röntgenstrahlung		Mo - Kα (λ = 0.71073 Å)
Temperatur [K]	294	294
Meßmethode		ω-2θ-Scans
Meßbereich [°]	3 < 2θ < 50	3 < 2θ < 52
Reflexanzahl	13660	11368
davon symmetrieunabhängig	4961	5755
Strukturlösung und -verfeinerung		
Strukturlösung		Direkte Methoden ShelxS-97
		Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung		Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F ² ; Alle Schweratome anisotrop; H-Atome mittels riding model und dem 1.5 fachen isotropen T.-Faktor des gebundenen C-Atoms ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Absorptionskorr.	empirisch, 3 Ψ-Scans	empirisch, 6 Ψ-Scans
Transmiss.-ber.	0.97 – 0.45	0.99 – 0.47
Variablenzahl	255	260
R1 ^{1,2}	0.0635	0.0668
wR2 ²	0.1482	0.1222
max. Reste elektronendichten [e [⊖] /Å ³]	+1.46/-1.62	+1.24/-1.30
GOOF	1.007	1.001

¹ Für 2612 (I), 2751 (II) Strukturfaktoren mit I_o > 2σ(I_o)

$$^2 R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^3 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

I: A = 0.0640, B = 0.0; II: A = 0.0268, B = 5.099

Tabelle 42: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$.

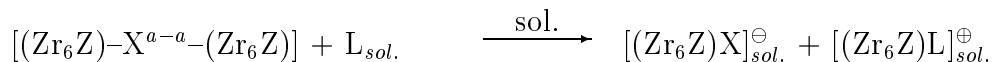
Kristalldaten	
Summenformel	$\text{C}_{145}\text{H}_{120}\text{Br}_{24}\text{P}_6\text{Zr}_7$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	4604.654
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.33 \times 0.33 \times 0.30$
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe, Z	$\text{R}\bar{3}$ (Nr. 148), 3
a $[\text{\AA}]$	22.283(3)
c $[\text{\AA}]$	26.876(4)
V $[\text{\AA}^3]$	11500(4)
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.985
μ $[\text{cm}^{-1}]$	67.9
Datensammlung	
Meßgerät	Siemens P4
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Meßtemperatur $[\text{K}]$	294
Meßmethode	ω -2 θ -Scans
Meßbereich $[\circ]$	$3 < 2\theta < 54$ -h, -k, -l
Zahl der gemessenen Reflexe	3687
davon symmetrieunabhängig	3549 ($R_{int} = 0.040$)
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelXS-97 [107]) Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F^2 ; alle Schweratome anisotrop ein Skalierungsfaktor, ein linearer Extinktionskoeffizient
Absorptionskorrektur	empirisch, 4 Ψ -Scans
Transmissionsbereich	0.988 – 0.572
Zahl der Variablen	276
$R1^{1,2}$, $wR2^3$	0.0600, 0.1073
max. Restelektronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{\AA}^3]$	+0.54 / -0.70
GOOF	1.003

¹ Für 1866 Strukturfaktoren mit $I_o > 2\sigma(I_o)$

² $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

³ $wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.031 \cdot P)^2]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

brücken zu modifizieren. Dieser Vorgang wird durch einen Überschuß an geeigneten Liganden gefördert, die die frei werdenden Koordinationsstellen besetzen [112–114]:



Erfolgreiche Cluster-Excisionen gelangen so mit tertiären Aminen und Phosphanen in Acetonitril [112–115]. Als Reaktionsmedien sind außer Acetonitril AAlCl_4 -Schmelzen ($\text{A} = \text{Alkali-Metall}$) [124] und insbesondere die bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Salze, die sich beim Vermischen von 1,3-Dialkylimidazoliumhalogeniden mit AlX_3 bilden, geeignet [122]. Ein Nachteil der letzten beiden Arten von Reaktionsmedien ist, daß stets ein großer Überschuß an Halogenidionen vorliegt, der die Bildung von Clustern mit anderen Liganden als X zurückdrängt, d.h. es werden in der Regel $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{18}]^{n\ominus}$ -Einheiten isoliert. Es zeigte sich, daß Cluster auch mit einer Schmelze aus n-Butylammoniumchlorid excisiert werden können. Eine detaillierte Untersuchung der Reaktionsprodukte steht jedoch noch aus.

Weiterhin gelang es problemlos, Festkörper-Precursor in Schmelzen aus 18-Krone-6 zu excisieren. Das Ergebnis, intakte Cluster in einer Schmelze aus cyclischen Polyethern (hier: 18-Krone-6), d. h. ohne einen Überschuß an Halogenidionen auflösen zu können, stellt einen ersten, wichtigen Schritt zur Synthese neuer Zr-Cluster-Verbindungen mit andere Liganden als Halogenatome dar. Versuche zur Isolierung von Reaktionsprodukten aus solchen Schmelzen werden derzeit unternommen.

4.1.4.2 (1-Et-3-Me-Im)₄[(Zr₆Z)Br₁₈], Z = Be, Fe

Die Cluster-Excision von $\text{Na}_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{16}]$ und $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{15}]$ mittels eines bei Raumtemperatur flüssigen Gemisches aus 1-Ethyl-3-Methylimidazolylbromid (1-Et-3-Me-Im) und AlBr_3 lieferte in guten Ausbeuten Kristalle der Titelverbindungen. Sie enthalten isolierte 1-Et-3-Me-Im-Kationen und $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{Br}_{18}]$ -Cluster-Anionen. Die verfeinerten Atomkoordinaten und äquivalent-isotropen Temperaturfaktoren finden sich in den Tabellen 43 und 44 (Seite 137 und 138). Ausgewählte mittlere Atomabstände sind für beide Verbindungen in Tabelle 45 (Seite 139) zusammenge-

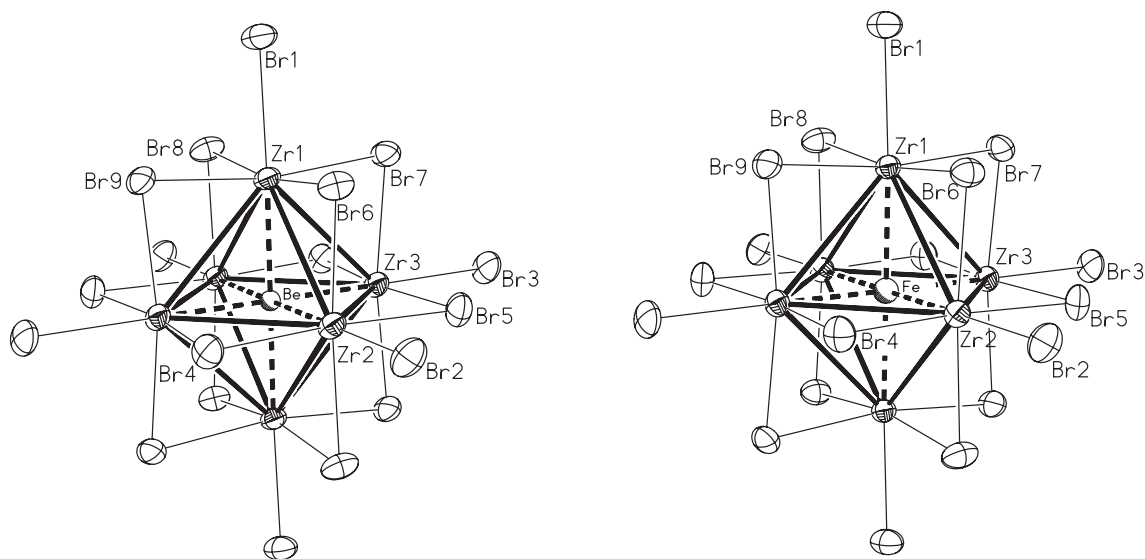


Abbildung 29: Ansicht der Strukturen und Atombezeichnungen der isolierten $[(Zr_6Z)Br_{18}]^{4-}$ -Cluster in $(1-Et-3-Me-Im)_4[(Zr_6Be)Br_{18}]$ (links) und $(1-Et-3-Me-Im)_4[(Zr_6Fe)Br_{18}]$ (rechts) (thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

stellt. Ansichten der Cluster-Anionen sind in der Abbildung 29 zu sehen.

Diese beiden Verbindungen sowie die im nächsten Kapitel beschriebene Verbindung $[Ph_4P]_6[(Zr_6C)Br_{18}][ZrBr_6]$ stellen die ersten auf lösungsmittelchemischem Weg präparierten und strukturell charakterisierten Zirkonium-Cluster-Bromide dar. Ähnliche Chloride existieren als $[Et_4N]_4[(Zr_6Be)Cl_{18}] \cdot CH_3CN$, $[Et_4N]_4[(Zr_6Fe)Cl_{18}] \cdot CH_3CN$, $[Et_4N]_4[(Zr_6Fe)Cl_{12}(Br,Cl)_6]$ [112–114] sowie $[1-Et-3-Me-Im]_4[(Zr_6Fe)Cl_{18}]$ [121].

Höchst interessant an den hier beschriebenen Verbindungen ist die Tatsache, daß bei der Synthese alle Cl-Atome der Ausgangs-Cluster-Verbindungen, sowohl die *äußeren* als auch die *inneren*, gegen Br ausgetauscht worden sind. Zwar ist die prinzipielle Möglichkeit einer solchen Reaktion für den umgekehrten Fall, den Austausch von Br gegen Cl, schon gezeigt worden [121], jedoch eröffnet das hier vorliegende Ergebnis völlig neue Perspektiven der Lösungsmittelchemie von Zr-Cluster-Verbindungen. Während ein Austausch von Br gegen Cl gemäß der spektrochemi-

Tabelle 43: (1-Et-3-Me-Im)₄[(Zr₆Be)Br₁₈]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	x	y	z	U _{eq} ¹
Zr1	0.3710(2)	0.40828(5)	0.4832(1)	0.0268(4)
Zr2	0.3450(2)	0.54981(5)	0.5749(1)	0.0276(4)
Zr3	0.3528(2)	0.52823(5)	0.3132(1)	0.0276(4)
Br1	0.2341(2)	0.30323(6)	0.4657(1)	0.0399(5)
Br2	0.1753(2)	0.60443(6)	0.6593(1)	0.0421(5)
Br3	0.1912(2)	0.55872(7)	0.1029(1)	0.0461(5)
Br4	0.4954(2)	0.52494(6)	0.7877(1)	0.0362(4)
Br5	0.1712(2)	0.58582(6)	0.3769(1)	0.0374(4)
Br6	0.1898(2)	0.45401(6)	0.5618(1)	0.0365(4)
Br7	0.1953(2)	0.43143(6)	0.2781(1)	0.0371(5)
Br8	0.4741(2)	0.65504(6)	0.6016(1)	0.0393(5)
Br9	0.5184(2)	0.36870(6)	0.6878(1)	0.0367(4)
Be	0.5	0.5	0.5	0.021(6)
N2	0.056(1)	0.2687(5)	0.645(1)	0.043(4)
N3	-0.102(1)	0.2327(5)	0.502(1)	0.047(4)
C2	0.155(2)	0.3099(7)	0.718(1)	0.056(5)
C3	-0.049(2)	0.1884(7)	0.580(1)	0.059(6)
C5	-0.139(2)	0.2207(7)	0.310(1)	0.066(6)
C6	-0.202(2)	0.2287(7)	0.395(1)	0.049(5)
C8	-0.032(2)	0.2815(7)	0.545(1)	0.042(4)
C9	0.046(2)	0.2102(6)	0.667(1)	0.055(5)
N1	0.227(2)	0.4349(5)	-0.090(1)	0.042(4)
N4	0.374(2)	0.3678(6)	-0.022(2)	0.073(5)
C7	0.493(3)	0.324(1)	-0.013(2)	0.126(10)
C1	0.156(2)	0.4847(7)	-0.155(1)	0.065(6)
C4	0.188(2)	0.4040(8)	-0.019(2)	0.065(6)
C10	0.336(2)	0.4126(8)	-0.094(2)	0.073(7)
C11	0.570(3)	0.321(2)	0.084(2)	0.22(2)
C12	0.280(2)	0.3615(7)	0.024(2)	0.066(6)

$$^1 U_{eq} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} a_i a_j$$

Tabelle 44: (1-Et-3-Me-Im)₄[(Zr₆Fe)Br₁₈]: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	x	y	z	U _{eq} ¹
Fe	0	0.5	0.5	0.0197(7)
Zr1	0.1304(1)	0.40777(5)	0.5177(1)	0.0245(4)
Zr2	0.1556(1)	0.55009(6)	0.4245(1)	0.0257(4)
Zr3	0.1484(1)	0.52835(6)	0.6879(1)	0.0259(4)
Br1	0.2656(2)	0.30221(6)	0.5342(1)	0.0393(4)
Br2	0.3253(2)	0.60480(6)	0.3394(1)	0.0404(4)
Br3	0.3110(2)	0.55893(7)	0.8989(1)	0.0442(5)
Br4	0.0041(2)	0.52469(6)	0.2118(1)	0.0355(4)
Br5	0.3295(1)	0.58616(6)	0.6232(1)	0.0363(4)
Br6	0.3107(1)	0.45373(6)	0.4377(1)	0.0352(4)
Br7	0.3056(2)	0.43122(6)	0.7228(1)	0.0358(4)
Br8	-0.0259(2)	0.34481(6)	0.6021(1)	0.0387(4)
Br9	-0.0192(2)	0.36851(6)	0.3119(1)	0.0363(4)
N1	0.272(1)	0.4356(5)	1.090(1)	0.040(3)
N2	0.124(2)	0.3657(8)	1.020(1)	0.081(5)
C1	0.158(2)	0.4092(8)	1.089(2)	0.063(5)
C2	0.218(2)	0.3625(8)	0.975(1)	0.064(6)
C3	0.311(2)	0.4036(7)	1.017(1)	0.053(5)
C4	0.339(2)	0.4855(6)	1.155(1)	0.052(5)
C5	0.003(2)	0.325(1)	1.010(2)	0.13(1)
C6	-0.073(2)	0.315(2)	0.914(2)	0.20(2)
N3	0.442(1)	0.2698(5)	0.355(1)	0.038(3)
N4	0.603(1)	0.2339(5)	0.496(1)	0.041(3)
C7	0.530(1)	0.2807(7)	0.453(1)	0.036(4)
C8	0.553(2)	0.1884(7)	0.423(1)	0.062(5)
C9	0.453(2)	0.2113(7)	0.333(1)	0.058(5)
C10	0.344(2)	0.3104(6)	0.283(1)	0.052(5)
C11	0.702(2)	0.2296(6)	0.605(1)	0.052(5)
C12	0.641(2)	0.2206(7)	0.690(1)	0.054(5)

$$^1 U_{eq} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} a_i a_j$$

Tabelle 45: Ausgewählte mittlere Abstände in $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Br}_{18}]$ (**I**) und $(1\text{-Et-3-Me-Im})_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{18}]$ (**II**).

Atome	Anzahl ¹	Abstand [Å]	
		I	II
Zr–Zr	x12	3.476	3.502
Zr–Z	x6	2.458	2.476
Zr–Br ^a	x6	2.739	2.750
Zr–Br ⁱ	x24	2.699	2.709
N–C	x24	1.388	1.383
C–C (aliph.)	x4	1.364	1.358
C–C (arom.)	x4	1.325	1.347

¹ Anzahl Bindungen pro molekularer Formeleinheit

schen Reihe bevorzugt abläuft, ist der hier durchgeführte Ligandenaustausch diesem Trend gegenläufig. Daher zeigt dieses Ergebnis, daß es sich bei der Ligandenaustauschreaktion um ein chemisches Gleichgewicht handelt, das mit experimentell gut zu handhabenden Methoden in die eine oder die andere Richtung verschoben werden kann.

Ein weiterer interessanter Aspekt der Be-zentrierten Verbindung ist das Vorliegen eines oxidierten Clusters mit 12 CZE. Analoge Chloride mit Ph_4P^- , PPN^- , bzw. Et_4N^+ -Kationen sind beschrieben [112–114]. Wie in Ref. [113] diskutiert, sind lösungsmittelchemische Methoden offensichtlich besser als festkörperchemische geeignet, Cluster-Verbindungen mit Elektronenzahlen zu stabilisieren, die vom Optimum abweichen. Das Vorliegen von nur 12 gegenüber 14 Elektronen in den Zr–Zr- und Zr–Be-bindenden Orbitalen führt zu einer Schwächung der entsprechenden Bindungen, was sich in längeren Abständen äußert. Diese betragen 3.476 Å bzw. 2.458 Å, verglichen mit 3.299 Å bzw. 2.333 Å in $\text{Na}_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{16}]$, in welcher Cluster mit 14 CZE vorliegen [29].

4.1.4.3 $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$

Bei Lösungsversuchen von festem $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ in Acetonitril bei Anwesenheit eines Überschusses an $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ wurde die Titelverbindung $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$ isoliert. Sie besteht aus isolierten $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Kationen, $[\text{ZrBr}_6]^{2\ominus}$ - und $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}]^{4\ominus}$ -Anionen.

Die verfeinerten Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 46 (Seite 142) zusammengestellt. Eine Ansicht der beiden Anionen in Kristallen von $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$ gibt Abbildung 30.

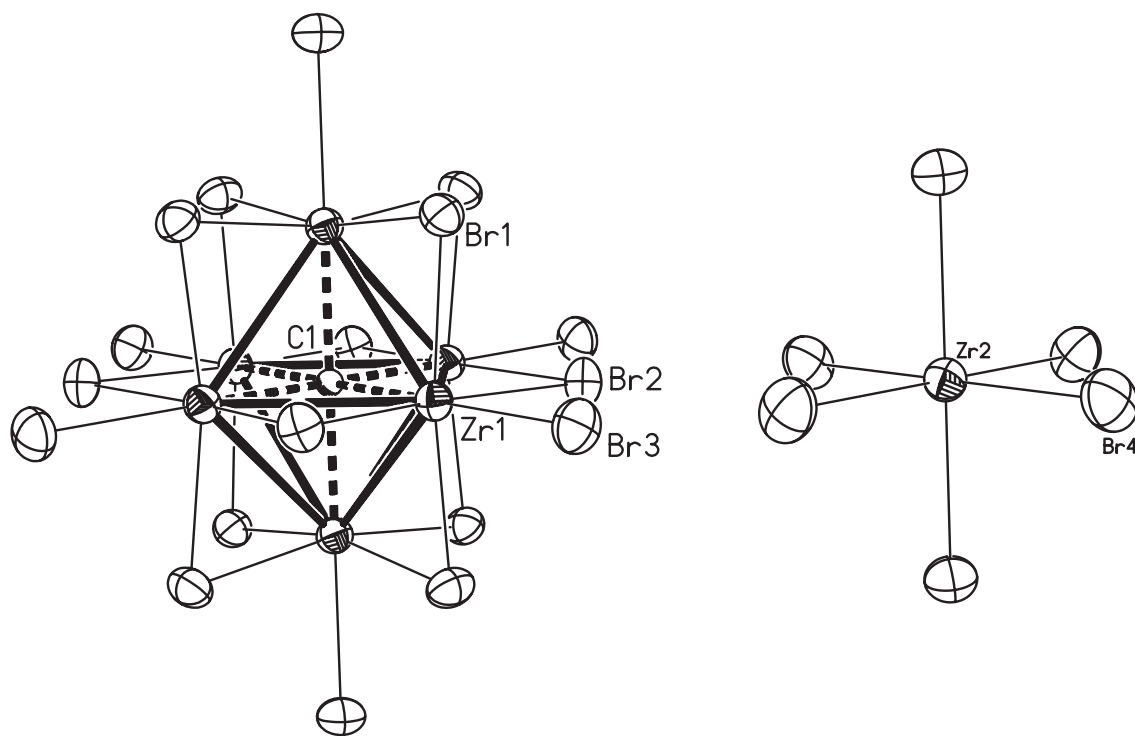


Abbildung 30: Ansicht der Molekülstrukturen des $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}]^{4\ominus}$ - (links) und des $[\text{ZrBr}_6]^{2\ominus}$ -Anions (rechts) in Kristallen von $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$ (thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Zusammen mit den beiden Verbindungen, die im vorausgehenden Kapitel beschrieben sind, gehört $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$ zu den ersten lösungsmittelchemisch hergestellten Zirconium-Cluster-Bromiden.

Wie schon von Corbett, Rogel et al. [112, 114] beschrieben, führt die Verwendung von selbst sehr gut getrocknetem Acetonitril als Lösungsmittel zur partiellen Oxidation der Ausgangsverbindung, denn nur so ist die stöchiometrische Existenz von $[\text{ZrBr}_6]$ -Anionen mit vierwertigem Zr zu erklären.

Die Titelverbindung dieses Kapitels ist isotyp mit $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}][\text{ZrCl}_6]$, jedoch liegt in dem Chlorid ein oxidiertes Cluster mit 13 CZE vor. Die Bindungslängen weisen keine Besonderheiten auf und liegen alle im Erwartungsbereich.

Die Ergebnisse dieses und des vorausgehenden Kapitels stellen erste wichtige Schritte hin zu einem deutlichen Ausbau der Lösungsmittelchemie von Zirconium-Cluster-Verbindungen dar.

Tabelle 46: $[\text{Ph}_4\text{P}]_6[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	x	y	z	U_{eq}^1
Zr1	1.03511(5)	0.09807(5)	0.05002(4)	0.0312(3)
Br1	0.92950(6)	0.03898(6)	0.11493(4)	0.0389(3)
Br2	0.97068(6)	0.15234(6)	-0.00099(4)	0.0417(3)
Br3	1.07715(6)	0.21676(6)	0.10980(4)	0.0490(4)
Zr2	1.33333	0.66667	0.16667	0.0325(7)
Br4	1.32535(6)	0.56642(7)	0.11075(5)	0.0518(4)
C1	1	0	0	0.029(6)
P1	0.9240(2)	0.3401(2)	0.0353(1)	0.0382(8)
C2	0.8803(5)	0.2549(6)	0.0612(4)	0.032(3)
C3	0.8681(6)	0.3772(6)	0.0440(4)	0.037(3)
C4	1.0061(6)	0.3926(6)	0.0657(4)	0.039(3)
C5	1.0198(6)	0.4488(6)	0.0940(4)	0.044(3)
C6	0.9117(6)	0.2314(6)	0.0930(4)	0.049(3)
C7	1.0855(7)	0.4898(7)	0.1159(5)	0.064(4)
C8	0.8456(7)	0.3990(7)	0.0030(4)	0.056(4)
C9	1.0578(6)	0.3744(6)	0.0593(4)	0.050(4)
C10	0.9166(6)	0.2765(7)	-0.0552(4)	0.048(3)
C11	0.9864(7)	0.3997(7)	-0.0528(4)	0.052(4)
C12	0.8463(7)	0.3811(7)	0.0913(4)	0.060(4)
C13	0.8744(8)	0.1634(7)	0.1123(5)	0.063(4)
C14	0.9440(6)	0.3383(6)	-0.0282(4)	0.043(3)
C15	0.9331(7)	0.2744(7)	-0.1053(4)	0.057(4)
C16	0.7991(7)	0.4040(8)	0.0980(5)	0.065(4)
C17	0.8006(8)	0.4235(8)	0.0097(5)	0.072(5)
C18	1.0029(7)	0.3994(7)	-0.1026(5)	0.059(4)
C19	0.9762(7)	0.3385(8)	-0.1274(4)	0.059(4)
C20	0.8125(8)	0.2121(8)	0.0459(5)	0.067(4)
C21	1.1215(6)	0.4136(8)	0.0813(4)	0.063(4)
C22	1.1340(7)	0.4702(7)	0.1090(5)	0.064(4)
C23	0.7785(8)	0.4264(8)	0.0575(5)	0.077(5)
C24	0.8075(9)	0.1211(8)	0.0953(6)	0.090(6)
C25	0.7770(9)	0.1439(9)	0.0630(6)	0.106(7)

$$^1 U_{eq} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} a_i a_j$$

4.2 Ein neuer hochsymmetrischer Eisen-Cuban-Cluster

4.2.1 Experimentelle Einzelheiten

4.2.1.1 Synthese von $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$

In einer Glasampulle werden 20 mg (0.017 mmol) $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{15}]$, 10 mg (0.102 mmol) KSCN und 31 mg (0.12 mmol) 18-Krone-6 mit 5 ml Acetonitril versetzt. Innerhalb von drei Stunden schlägt die Farbe der Lösung von blau nach gelb um. In die resultierende Lösung läßt man Diisopropylether eindiffundieren. Nach 4 Wochen haben sich schwarze, würfelförmige Kristalle gebildet.

Ausbeute: ca. 3 mg (46% der Theorie bzgl. Ausgangs-Cluster-Verbindung).

4.2.1.2 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$

Aus der oben beschriebenen chemischen Reaktion, die ausgerichtet war auf die Synthese thiocyanathaltiger Zirconium-Cluster-Verbindungen, wurden schwarze Kristalle erhalten, die, wie sich herausstellte, aus der Verbindung $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$ bestanden. Diese Komplexverbindung kristallisiert kubisch in der Raumgruppe P23 (Nr. 196) mit der Gitterkonstante $a = 21.241(2)$ Å. Beugungsdaten wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer gewonnen. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei $R1 = 0.0645$ und $wR2 = 0.1750$ (F^2 -Daten).

In der Struktur liegen von 18-Krone-6-Molekülen eingeschlossene Kaliumkationen auf dreizähligen Achsen vor. Die 18-Krone-6-Moleküle sind auf einer Vielzahl unterschiedlicher Positionen angeordnet, die durch Drehung um die 3-zähligen Achsen herum entstehen. Diese Fehlordnung wurde in der Strukturverfeinerung so behandelt, daß mit einem Restraint alle C–C- und alle C–O-Abstände im Bereich von 0.02 Å auf die gleiche Länge festgelegt wurden. Die anisotrope Verfeinerung der C- und O-Atome ergab dann erwartungsgemäß deutlich verlängerte Ellipsoide tangential zu den dreizähligen Achsen. Weitere Einzelheiten dieser Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 47 aufgeführt.

Tabelle 47: Kristalldaten, Datenerfassung und Verfeinerung der Struktur von $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$.

Kristalldaten	
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{96}\text{Cl}_8\text{Fe}_5\text{K}_4\text{O}_{24}\text{S}_4$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1904.740
Kristalldimensionen $[\text{mm}]$	$0.12 \times 0.08 \times 0.01$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe, Z	P23 (Nr. 196), 4
a $[\text{Å}]$	21.241(2)
V $[\text{Å}^3]$	9583(4)
D_x $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.32
μ $[\text{cm}^{-1}]$	12.77
Datensammlung	
Meßgerät	STOE IPDS
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Meßtemperatur [K]	294
Meßbereich $[\text{°}]$	$3.8 < 2\theta < 56.3$
Meßmethode	200 ϕ -Rotationen von je 2°
Aufnahmezeit pro Bild [Min.]	3
Zahl der gemessenen Reflexe	23259
davon symmetrieunabhängig	1973 ($R_{int} = 0.093$)
Strukturlösung und -verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ShelxS-97) Differenz-Fourier-Synthesen H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet
Verfeinerung	Kleinste-Quadrate-Anpassungen an F^2 ; alle Schweratome anisotrop; H-Atome mit dem 1.5 fachen isotropen Temperaturfaktor des gebundenen C-Atoms, ein Skalierungsfaktor
Zahl der Variablen, Restraints	72, 4
$R1^1$, $wR2^2$	0.0645, 0.1750
max. Restelextronendichten $[\text{e}^\ominus/\text{Å}^3]$	+0.57/-0.30
GOOF	0.958

$$^1 R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \text{ für 1182 Daten mit } I_o > 2\sigma(I_o)$$

$$^2 wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \text{ mit } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1021 \cdot P)^2]; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Tabelle 48: $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Position	x	y	z	U_{eq}^1
Fe1	4c	0.25	0.25	0.25	0.0532(7)
Fe2	16e	0.70356(4)	0.70356(4)	0.70356(4)	0.0513(4)
S1	16e	0.80986(7)	0.80986(7)	0.80986(7)	0.0551(6)
Cl1	16e	0.64317(8)	0.64317(8)	0.64317(8)	0.0719(8)
Cl2	16e	0.3114(1)	0.3114(1)	0.3114(1)	0.151(2)
K1	16e	0.14733(8)	0.14733(8)	0.14733(8)	0.0693(7)
C1	48h	0.1750(8)	0.8052(9)	1.0183(6)	0.18(1)
C2	48h	0.054(1)	0.7289(6)	0.9265(9)	0.20(1)
O1	48h	0.2075(5)	0.8420(4)	0.9723(3)	0.127(3)
O2	48h	0.0937(5)	0.7765(4)	0.9541(4)	0.132(4)
C3	48h	0.0036(8)	0.7585(8)	0.896(1)	0.19(1)
C4	48h	0.1463(9)	0.7529(9)	0.9896(7)	0.23(2)

$$^1 U_{eq} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} a_i a_j$$

4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindung $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$ entstand überraschenderweise bei der Reaktion von $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{15}]$ mit KSCN in Acetonitril bei Anwesenheit von 18-Krone-6, welches die Löslichkeit der Zr-Cluster-Verbindung und des Thiocyanats durch Komplexierung der Kaliumionen verbessern sollte. Das Vorliegen von Sulfidionen in dem erhaltenen Produkt läßt sich damit erklären, daß der Zr-Cluster Thiocyanatanionen vollständig reduziert. Die bei der gleichzeitigen Oxidation des Zr-Clusters entstehenden Eisenkationen reagieren dann mit den Sulfid- und Chloridionen zu stabilen $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2\ominus}$ -Cuban-Anionen, die mit den in der Lösung vorhandenen komplexierten K^\oplus -Ionen und $[\text{FeCl}_4]^{2\ominus}$ -Anionen auskristallisierten, so daß in Kristallen der Titelverbindung isolierte $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2\ominus}$ -Ionen und komplexe $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4]^{2\oplus}$ -Ionen vorliegen. Diese beiden Struktureinheiten sind in den Abbildungen 31 und 32 (Seite 146 und 147) gezeigt. Verfeinerte Atomkoordinaten, äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren und ausgewählte Atomabstände sind in den Tabellen 48 und 49 (Seite 145 und 146) aufgeführt.

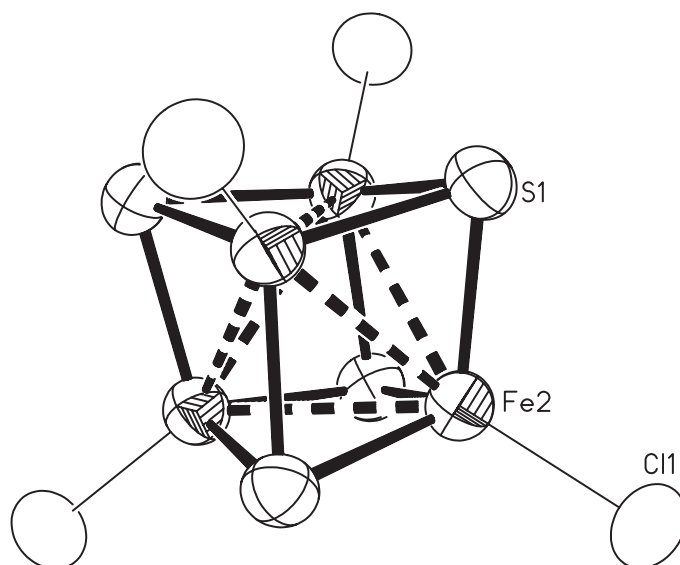


Abbildung 31: Anordnung der Atome des $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2\ominus}$ -Cuban-Clusters in Kristallen von $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 49: Ausgewählte Abstände in $[\text{K}_4(\text{FeCl}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4][\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$.

Atome	Abstand [Å]	Anzahl ¹	Atome	Abstand [Å]	Anzahl ¹
Anion			Kation		
Fe2–Fe2	2.790(2)	6	Fe1–Cl2	2.260(4)	4
Fe2–S1	2.294(2)	12	Fe1···K1	3.777(3)	4
Fe2–Cl1	2.222(3)	4	K1···Cl2	3.699(3)	4
			K1···O1	2.854(6)	4
			K1···O2	2.925(7)	4
			O1–C1	1.43(2)	12
			O1–C4	1.45(2)	12
			O2–C2	1.44(2)	12
			O2–C3	1.44(2)	12
			C1–C2	1.40(2)	12
			C3–C4	1.40(2)	12

¹ Anzahl Bindungen pro molekularer Komplexeinheit

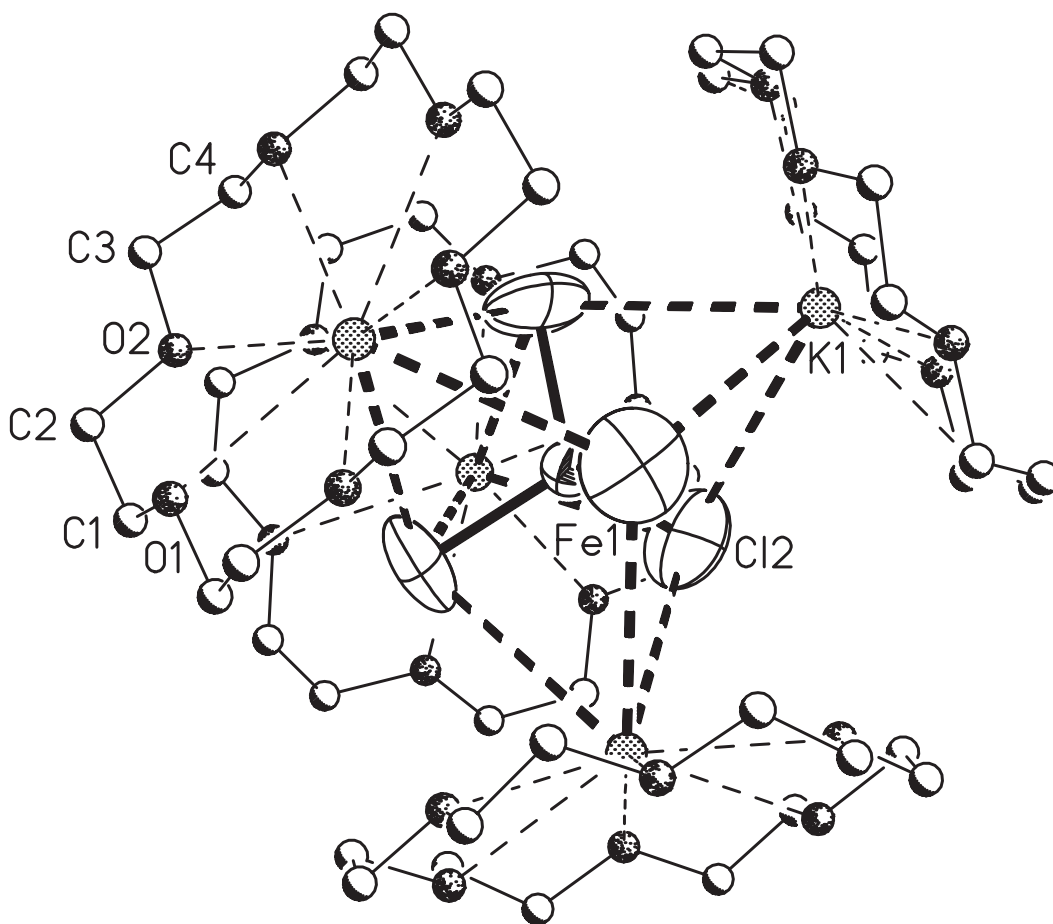


Abbildung 32: Anordnung der Atome der $[K_4(FeCl_4)(C_{12}H_{24}O_6)_4]^{2\oplus}$ -Ionen in Kristallen von $[K_4(FeCl_4)(C_{12}H_{24}O_6)_4][Fe_4S_4Cl_4]$ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome).

Komplexverbindungen, die cubanartige $[Fe_4S_4]$ -Einheiten enthalten, stehen seit langem im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses, da solche Struktureinheiten in vielen biologischen Systemen, z.B. in *Ferredoxinen*, vorkommen, wo sie an Elektronentransferprozessen beteiligt sind [134, 135]. Das $[Fe_4S_4]$ -Gerüst läßt sich beschreiben als Fe_4 -Tetraeder, der von einem S_4 -Tetraeder derart durchdrungen ist, daß die Ecken des einen Tetraeders über den Flächen des anderen liegen und umgekehrt. An jedes Fe-Atom des so gebildeten verzerrten $[Fe_4S_4]$ -Würfels ist ein terminales Cl-Atom gebunden, so daß sich eine tetraederische S_3Cl -Koordination für jedes Fe-Atom ergibt. Die in der Titelverbindung gefundenen Abstände innerhalb

des $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2\ominus}$ -Ions entsprechen denen, die in vergleichbaren Verbindungen mit anderen Kationen gefunden werden [136].

Höchst interessant an der im Rahmen dieser Arbeit strukturell untersuchten Cuban-Einheit ist die ideale T_d -Symmetrie des Dianions mit 6 gleich langen Fe-Fe-Abständen und Fe-Fe-Fe-Winkeln von 60° . Strukturell sind somit die Fe-Atome äquivalent, womit von einer vollständigen Delokalisation der Valenzelektronen mit gleichen Oxidationszahlen von 2.5 auf allen Metallatomen auszugehen ist. Interessant ist dieses Ergebnis insbesondere deshalb, weil die hier vorliegende hohe Symmetrie in nur sehr wenigen vergleichbaren Clustern beobachtet wird. Stattdessen findet man häufig tetragonal verzerrte $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Rümpfe mit höchstens D_{2d} -Symmetrie [134, 137].

Strukturell interessant ist auch das hochsymmetrische (T_d) Komplekkation der Titelverbindung. Es besteht aus einem zentralen $[\text{FeCl}_4]^{2\ominus}$ -Tetraeder, über dessen Flächen vier Kaliumionen symmetrisch angeordnet sind, die wiederum von jeweils einem 18-Krone-6-Molekül abgeschirmt sind. Dabei ragen die K-Ionen etwas aus den nahezu ringförmigen 18-Krone-6-Molekülen in Richtung auf das $[\text{FeCl}_4]^{2\ominus}$ -Ion heraus (siehe Abbildung 32).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die hier beschriebene Verbindung über einen unerwarteten Weg gebildet wurde und einen unerwartet hochsymmetrischen Eisen-Cuban-Cluster sowie ein ungewöhnliches Komplekkation enthält.