

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
	1.1 Metall-Chalcogen-Baueinheiten	4
	1.1.1 Die M_2E_2 -Baueinheit	4
	1.1.2 Die M_3E - und M_3E_2 -Baueinheit	7
	1.1.3 Die M_4E_2 - und M_4E_4 -Baueinheit	9
	1.1.4 Die M_6E_6 -Baueinheit	11
	1.1.5 Die M_6E_8 -Baueinheit	11
	1.1.6 Die M_8E_8 -Baueinheit	12
	1.1.7 Weitere bekannte Baueinheiten	13
	1.2 Metallcarbonyle	14
	1.3 Metall-(Poly-)Chalcogenide	15
2	Zielsetzung	16
3	Experimenteller Teil	18
	3.1 Allgemeines zu den Arbeitsmethoden	18
	3.2 Ausgangsverbindungen	18
	3.3 Untersuchungsmethoden	22
4	Die Reaktionssysteme $Fe(CO)_5/Na_2E_2/Ph_4PCI$ bzw. $PPNCI$ ($E=Se,Te$)	25
	4.1 Verbindungen mit M_2E_2-Baueinheiten	26
	4.1.1 Synthese der Verbindungen	26
	<i>$[Ph_4P]_2[Fe_4Te_2(CO)_{14}]$, $[Ph_3PNPPh_3]_2[Fe_6Se_6(CO)_{12}]$</i>	
	4.1.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	27
	<i>$[Ph_4P]_2[Fe_4Te_2(CO)_{14}]$, $[Ph_3PNPPh_3]_2[Fe_6Se_6(CO)_{12}]$</i>	
	4.1.3 Strukturbeschreibung und -diskussion	30
	<i>$[Ph_4P]_2[Fe_4Te_2(CO)_{14}]$, $[Ph_3PNPPh_3]_2[Fe_6Se_6(CO)_{12}]$</i>	
	4.2 Verbindungen mit M_3E-Baueinheiten	39
	4.2.1 Synthese der Verbindungen	39
	<i>$[Ph_4P][Fe_3TeH(CO)_9]$, $[Ph_4P]_2[Fe_3Te(CO)_9]$, $[Ph_4P][Fe_3SeH(CO)_9]$</i>	
	4.2.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	41
	<i>$[Ph_4P][Fe_3TeH(CO)_9]$, $[Ph_4P]_2[Fe_3Te(CO)_9]$, $[Ph_4P][Fe_3SeH(CO)_9]$</i>	
	4.2.3 Strukturbeschreibung und -diskussion	45
	<i>$[Ph_4P][Fe_3TeH(CO)_9]$, $[Ph_4P]_2[Fe_3Te(CO)_9]$, $[Ph_4P][Fe_3SeH(CO)_9]$</i>	

4.3 Verbindungen mit M_3E_2-Baueinheiten	48
4.3.1 Synthese der Verbindung $[Fe_3Se_2(CO)_9]$	48
4.3.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse $[Fe_3Se_2(CO)_9]$	48
4.3.2 Strukturbeschreibung $[Fe_3Se_2(CO)_9]$	50
5 Das Reaktionssystem $Mn_2(CO)_{10}/Na_2Se/Ph_4PCl$	52
5.1 Synthese der Verbindungen	53
$[Ph_4P][Mn(CO)_5]$ und $[Ph_4P]_2[Mn_3Se(CO)_9]$	
5.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	53
$[Ph_4P][Mn(CO)_5]$ und $[Ph_4P]_2[Mn_3Se(CO)_9]$	
5.3 Strukturbeschreibung und -diskussion	57
$[Ph_4P][Mn(CO)_5]$ und $[Ph_4P]_2[Mn_3Se(CO)_9]$	
6 Die Reaktionssysteme $Co_2(CO)_8/Na_2E_2/Ph_4PCl; E=Se, Te$	66
6.1 Verbindungen mit M_6E_8-Baueinheiten	68
6.1.1 Synthese der Verbindungen	68
$[Na(C_4H_8O)_6][Co_6Se_8(CO)_6]$, $[Ph_4P]_4[Co_6Se_8(CO)_6][Co_6Se_8(CO)_4]Cl$	
6.1.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	69
$[Na(C_4H_8O)_6][Co_6Se_8(CO)_6]$, $[Ph_4P]_4[Co_6Se_8(CO)_6][Co_6Se_8(CO)_4]Cl$	
6.1.3 Strukturbeschreibung und -diskussion	72
$[Co_6Se_8(CO)_6]$, $[Co_6Se_8(CO)_6]^{2-}$, $[Co_6Se_8(CO)_4]$	
6.2 Weitere Verbindungen mit neuartigen Baueinheiten	80
6.2.1 Synthese der Verbindungen	80
$[Co_4Te_2(CO)_{11}]$, $[Ph_4P]_2[Co_{11}Te_7(CO)_{10}]$, $[Ph_4P]_2[Co_{11}Te_7(CO)_{10}] CH_2Cl_2$	
6.2.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	82
$[Co_4Te_2(CO)_{11}]$, $[Ph_4P]_2[Co_{11}Te_7(CO)_{10}]$, $[Ph_4P]_2[Co_{11}Te_7(CO)_{10}] CH_2Cl_2$	
6.2.3 Strukturbeschreibung und -diskussion	86
$[Co_4Te_2(CO)_{11}]$, $[Ph_4P]_2[Co_{11}Te_7(CO)_{10}]$, $[Ph_4P]_2[Co_{11}Te_7(CO)_{10}] CH_2Cl_2$	
7 Das Reaktionssystem $Co_2(CO)_8/[Et_4N][Co_2(Se^iC_3H_7)_5]/Ph_4PCl$	92
7.1 Synthese der Verbindung	92
$[Ph_4P]_2[Co_{11}Se_7(CO)_{10}]$	
7.2. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse	93
$[Ph_4P]_2[Co_{11}Se_7(CO)_{10}]$	
7.3 Strukturbeschreibung und -diskussion	95
$[Ph_4P]_2[Co_{11}Se_7(CO)_{10}]$	

8	Zusammenfassung	99
9	Literaturverzeichnis	102

Abbildungsverzeichnis

1.1	a) Struktur des neutralen Komplexes $[\text{Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6]$ und b) des $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{-Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$ -Anions	4
1.2	Struktur des $[\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6\}_2]^{2-}$ -Anions	5
1.3	a) Struktur des $[\text{Fe}_2\text{S}(\text{CO})_6]^{2-}$ -Anions und b) des $[\text{Fe}_2(\text{Te}_2)\text{Te}(\text{CO})_6]^-$ -Anions	5
1.4	Struktur des $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ -Anions	6
1.5	Struktur des $[\text{Mn}_2(\text{Se}_4)_2(\text{CO})_6]^{2-}$ -Anions	7
1.6	a) Struktur der Komplexe a) $\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_9$ und b) $[\{\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_7\}_2(\text{S}_2)]$	7
1.7	Struktur des Komplexes $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$	8
1.8	Struktur des $[\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{PET}_3)_4]$ -Komplexes	9
1.9	Struktur des $[\{\text{Fe}_4\text{Te}_4(\text{CO})_{10}\}_2(\text{Te}_2)]^{2-}$ -Anions	10
1.10	Struktur des Clusterkomplexes $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-S})_2]$	11
1.11	Struktur des Komplexes $[\text{Co}_6\text{Te}_8(\text{PET}_3)_6]$	12
1.12	Struktur des Cobaltgerüsts im $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^-$ -Anion	13
1.13	Cobaltgerüste im Vergleich: a) Flächenverknüpfte Cobaltoktaeder im $[\text{Co}_9\text{Se}_{11}(\text{PPh}_3)_6]$ -Cluster und b) Cobaltoktaeder im $[\text{Co}_6\text{Te}_8(\text{PET}_3)_6]$ -Cluster	13
1.14	Struktur des $[\text{Mn}(\text{Se}_4)_2]^{2-}$ -Anions	15
4.1	Struktur des $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anions	30
4.2	Der schematische Aufbau der Anionen $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ (oben) und $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ (unten).	31
4.3	Struktur des $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anions	32
4.4	Die Butterfly-Einheiten $\text{Fe}_2\text{E}_2(\text{CO})_6$ a) Einheit (A) entnommen aus dem $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion b) Einheit (B) entnommen aus dem $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ -Anion.	36
4.5	Struktur des $[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anions.	45
4.6	Struktur des $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$ -Komplexes	50
5.1	Struktur des $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anions	57
5.2	Struktur des $[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anions	59
5.3	a) (oben) Struktur der Verbindung $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$ und b) (unten) Struktur des $[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anions	61

5.4	Ausschnitt aus einer Kette von alternierenden $[\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9]$ - und $[\text{Fe}_2(\text{S}_2)(\text{CO})_6]$ -Einheiten im Kristall von $[\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9][\text{Fe}_2(\text{S}_2)(\text{CO})_6]$ (S...S = 3.157(2) Å)	63
5.5	Überlagerung der Strukturen von $[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ und $[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{SeCH}_3)(\text{CO})_9]^{2-}$	64
5.6	^1H -NMR-Absorption der Phenylprotonen in $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$ (A) und $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{SeCH}_3)\text{CO}]_9]$ (B)	65
6.1	Struktur des $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ -Anions	72
6.2	Struktur des $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$ -Anions	77
6.3	Struktur der Verbindung $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$	86
6.4	Struktur des $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anions	88
6.5	Struktur des $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anions, andere Perspektive	89
7.1	Das $\text{Co}_{11}\text{Se}_7$ -Gerüst im $[\text{Co}_{11}\text{Se}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion	96

Tabellenverzeichnis

1.1	Bekannte Metall-Chalcogen-Baueinheiten mit der Zusammensetzung $[M_xE_yL_z]$	2
1.2	Bekannte Metallcarbonyle des Mangans, Eisens und Cobalts sowie entsprechende Carbonylmetallate und -wasserstoffverbindungen	14
4.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]$	28
4.2	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]$	29
4.3	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion.	32
4.4	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anion	35
4.5	Bekannte Verbindungen mit $\text{Fe}_2\text{Te}_6(\text{CO})_6$ -Baueinheiten, deren Fe-Fe bzw. Te-Te-Abstände, Torsionswinkel und Diederwinkel	38
4.6	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	42
4.7	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Fe}_3\text{TeH}(\text{CO})_9]$	43
4.8	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Fe}_3\text{SeH}(\text{CO})_9]$	44
4.9	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anion	46
4.10	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Fe}_3\text{TeH}(\text{CO})_9]^-$ -Anion	47
4.11	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Fe}_3\text{SeH}(\text{CO})_9]^-$ -Anion	47
4.12	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$	49
4.13	Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$ -Komplex	51
5.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Mn}(\text{CO})_5]$	54
5.2	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9] \cdot \text{THF}$	56
5.3	Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anion.	58
5.4	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anion	62
6.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6)][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]$	70
6.2	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]\text{Cl}$	71
6.3	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ -Anion	74
6.4	Gegenüberstellung der bekannten $\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_x$ -Cluster (x=4 oder 6)	76
6.5a	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^{2-}$ -Anion	78
6.5b	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$ -Anion (11a,b)	79
6.6	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$	83
6.7	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$	84

6.8	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	85
6.9	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$	87
6.10	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion	91
7.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Se}_7(\text{CO})_{10}]$	94
7.2	Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[\text{Co}_{11}\text{Se}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion	95
7.3	Gegenüberstellung der Bindungslängen und –winkel der Anionen $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ und $[\text{Co}_{11}\text{Se}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$	97
8.1	Zusammenfassung der untersuchten Systeme und der synthetisierten Verbindungen	101

Liste der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen:

[Ph₄P]₂[Fe₄Te₂(CO)₁₄] [Fe ₄ Te ₂ (CO) ₁₄] ²⁻	1 1a
[PPN]₂[Fe₆Se₆(CO)₁₂] [Fe ₆ Se ₆ (CO) ₁₂] ²⁻	2 2a
[Ph₄P]₂[Fe₃Te(CO)₉] [Fe ₃ Te(CO) ₉] ²⁻	3 3a
[Ph₄P][Fe₃TeH(CO)₉] [Fe ₃ TeH(CO) ₉] ⁻	4 4a
[Ph₄P][Fe₃SeH(CO)₉] [Fe ₃ SeH(CO) ₉] ⁻	5 5a
[Fe₃Se₂(CO)₉]	6
[Ph₄P][Mn(CO)₅] [Mn(CO) ₅] ⁻	7 7a
[Ph₄P]₂[Mn₃Se₂(CO)₉] [Mn ₃ Se ₂ (CO) ₉] ²⁻	8 8a
[Ph₄P]₂[Mn₃Se₂(SeCH₃)(CO)₉] [Mn ₃ Se ₂ (SeCH ₃)(CO) ₉] ²⁻	9 9a
[Na(THF)₆][Co₆Se₈(CO)₆] [Co ₆ Se ₈ (CO) ₆] ⁻	10 10a
[Ph₄P]₄[Co₆Se₈(CO)₆][Co₆Se₈(CO)₄]Cl [Co ₆ Se ₈ (CO) ₄] ⁻ a und b [Co ₆ Se ₈ (CO) ₆] ²⁻	11 11a, 11b 11c
[Co₄Te₂(CO)₁₁]	12
[Ph₄P]₂[Co₁₁Te₇(CO)₁₀] [Co ₁₁ Te ₇ (CO) ₁₀] ²⁻	13 13a
[Ph₄P]₂[Co₁₁Te₇(CO)₁₀] · CH₂Cl₂ [Co ₁₁ Te ₇ (CO) ₁₀] ²⁻	14 13a
[Ph₄P]₂[Co₁₁Se₇(CO)₁₀] [Co ₁₁ Se ₇ (CO) ₁₀] ²⁻	15 15a