

2 Zielsetzung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese von Komplexen des Mangans, Cobalts und Eisens, die neuartige Metall-Chalcogen-Gerüste enthalten. Die 'klassische' Koordinationschemie dieser Metalle mit chalcogenhaltigen Liganden führt zumeist zu Komplexen mit vollständiger Chalcogen-Ligandensphäre, wobei die Metallatome in der Regel tetraedrisch koordiniert sind.

Der neue methodische Ansatz dieser Arbeit besteht darin, die Synthesemöglichkeiten von Chalcogenolat-, Chalcogenid- und Polychalcogenid-Ionen gegenüber Mangan, Eisen und Cobalt dadurch zu erweitern, daß die Fähigkeit zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen geschaffen wird, z. B. durch die Einführung von neutralen Donorliganden wie Kohlenmonoxid, welches π -Akzeptoreigenschaften besitzt. Ausgangspunkt ist hier deshalb die Untersuchung folgender Systeme: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{Na}_2\text{Se}_x/\text{Kat}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Na}_2\text{E}_x/\text{Kat}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_2\text{E}_x/\text{Kat}$ (wobei $\text{E} = \text{Se}$ oder Te ; $x = 1$ oder 2 ; $\text{Kat} = \text{Fällungssalze wie } [\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl} \text{ oder } [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$).

Einerseits ist in den oben genannten Systemen über den Weg der oxidativen Decarbonylierung der Metallcarbonyle mit Polychalcogenidionen die Möglichkeit für vielseitige Clusterkondensationen gegeben, wodurch die Bildung unterschiedlicher Metall-Chalcogen-Gerüste zu erwarten ist. Der Einfluß der eingesetzten Edukte (Chalcogenverbindungen und Metallcarbonyle), der Lösungsmittel und der Reaktionsbedingungen auf die gebildeten Produkte ist dabei von besonderem Interesse.

Alternativ soll im System Cobalt/Chalcogen/Kat neben den Alkalichalcogeniden auch die in unserem Arbeitskreis neu synthetisierte Verbindung $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}_2(\text{Se}^i\text{C}_3\text{H}_7)_5]$ als Chalcogenquelle genutzt werden. Sie besitzt eine Co_2Se_5 -Baueinheit, die aus zwei verzerrt tetraedrisch koordinierten CoSe_4 -Einheiten, die über eine gemeinsame Fläche verknüpft sind, aufgebaut ist. Die Untersuchung des Systems $\text{Co}_2(\text{CO})_8/[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}_2(\text{Se}^i\text{C}_3\text{H}_7)_5]/\text{Kat}$ soll die Eignung dieser neuen Chalcogen-Verbindung zur Darstellung größerer Cobaltcluster prüfen.

Bei den einzelnen Synthesen werden große Kationen als Gegenionen für die anionischen Komplexe bevorzugt, da sie erfahrungsgemäß die Kristallisation günstig beeinflussen.

Schwerpunktmäßig soll die bisher wenig angewandte „Solvothermal-Synthese“ zur Erreichung der bisher genannten Ziele eingesetzt werden. Diese Methode eignet sich besonders gut für das Wachstum von Einkristallen direkt aus den Reaktionslösungen. Es wird erwartet, daß diese

Synthesemethode Einkristalle besonders guter Qualität liefert und neue Verbindungen mit Hilfe der Einkristall-Röntgendiffraktometrie auf diese Weise eindeutig charakterisiert werden können. Außerdem werden die Synthesen auch in der konventionellen Schlenk-Technik durchgeführt, da die „solvothermale“ Methode nur geringe Ausbeuten erlaubt.

Die oben genannten Systeme sollen unter Berücksichtigung folgender Teilaspekte untersucht werden:

- gibt es im System $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{Na}_2\text{Se}_x/\text{Kat}$ kleinere Mangan-Selen-Einheiten, die bei Eisen und Cobalt bereits existieren (z. B. M_2Se_2 - und M_3Se_2 -Baueinheiten)?
- gibt es andere, neue Verknüfungsprinzipien der bekannten Einheiten wie z. B. M_2E_2 oder M_3E_2 mit identischen oder anderen Einheiten?
- gibt es weitere Verbindungen mit Fe_3E -Einheiten ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$)?
- ist es möglich, neben den bislang bekannten neutralen und kationischen Verbindungen auch anionische Co_6E_8 -Cluster darzustellen?
- wie Tabelle 1.1 zu entnehmen ist, sind bisher keine Komplexe bekannt, die pentagonale oder hexagonale Metallflächen enthalten. Ist es möglich, solche neuen Baueinheiten darzustellen? Können diese weiter zu Prismen oder Antiprismen miteinander verknüpft werden?

Methodischer Schwerpunkt ist die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Außerdem sollen auch andere Analysemethoden wie die Schwingungsspektroskopie sowie die NMR-Spektroskopie angewandt werden. Bei einzelnen ausgesuchten Verbindungen sollen auch Messungen des magnetischen Verhaltens durchgeführt werden.