

#### 4 Die Reaktionssysteme $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Na}_2\text{E}_2/\text{Ph}_4\text{PCI}$ bzw. $\text{PPNCl}$ ( $\text{E}=\text{Se},\text{Te}$ )

Angestrebt ist die Darstellung von Eisenkomplexen mit neuen Fe-E-Baueinheiten ( $\text{E}=\text{Se}, \text{Te}$ ) und bisher nicht bekannten Verknüpfungsmustern. Systematische Untersuchungen der Systeme  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Na}_2\text{E}_2/\text{Ph}_4\text{PCI}$  bzw.  $\text{PPNCl}$  ( $\text{E}=\text{Se},\text{Te}$ ) sollen aufzeigen, inwieweit die „Solvothermale“ Methode geeignet ist, solche neuartigen Verbindungen zu synthetisieren.

Trotz analoger Reaktionsführung und gleicher Stöchiometrien der Edukte entstehen in den beiden zu untersuchenden Systemen unterschiedliche Reaktionsprodukte. Bei einem Verhältnis der Edukte von 2.5:1:1 führt der Einsatz von Ditellurid als Oxidationsmittel zum  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion (**1a**), der von Diselenid zum  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anion (**2a**), die beide unterschiedlich verknüpfte  $\text{Fe}_2\text{E}_2$ -Einheiten enthalten. Dabei bestätigt sich die Tendenz, daß Polytelluride weniger stark oxidieren als Polyselenide und -sulfide. So ist bisher keine Reaktion bekannt, in der Polytelluride ein Eisencarbonyl bis zu der Oxidationsstufe +III oxidiert haben, während es bei dem Einsatz von Poly-sulfiden und -seleniden zahlreiche Beispiele dafür gibt. Möglicherweise deshalb kann die Bildung einer analogen rhombischen  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]$ -Zentraleinheit, wie sie im  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anion vorliegt, in Tellurverbindungen bisher nicht beobachtet werden.

Der Versuch, das  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion mit Hilfe der Schlenk-Technik (anstatt der Solvothermalsynthese) darzustellen, führt - trotz des Einsatzes der Ausgangsverbindungen mit einer auf das Produkt abgestimmten Stöchiometrie der Edukte  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Na}_2\text{Te}_2/\text{Ph}_4\text{PCI}$  (4:1:2) - nicht zum gewünschten Produkt, sondern zum  $[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anion (**3a**). Im Gegensatz dazu kann das  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anion problemlos als  $[\text{PPN}]^+$ -Salz über eine alternative Reaktionsführung mit Hilfe der Schlenk-Technik synthetisiert werden.

Die Arbeiten in den Systemen  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Na}_2\text{E}_2/\text{Ph}_4\text{PCI}$  ( $\text{E}=\text{Se}, \text{Te}$ ) führen außer zu den drei oben genannten Verbindungen zu zwei für Selen und Tellur analog aufgebauten Komplexen  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Fe}_3\text{TeH}(\text{CO})_9]$  (**4**) und  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Fe}_3\text{SeH}(\text{CO})_9]$  (**5**). Sie entstehen überraschend bei unterschiedlichen Stöchiometrien der Ausgangsstoffe mit Wasser als Lösungsmittel. Diese enthalten ebenso wie die Verbindung  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]$  die  $\text{M}_3\text{E}(\text{CO})_9$ -Baueinheit - ein Metalldreieck überbrückt durch ein Chalcogenatom. Alle hier dargestellten Verbindungen sind im Gegensatz zu den klassischen neutralen Komplexen nach außen negativ geladen.

## 4.1 Verbindungen mit $\text{M}_2\text{E}_2$ -Baueinheiten

### 4.1.1 Synthese der Verbindungen

#### $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]$

0.17 ml (1.29 mmol)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , 0.150 g (0.5 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}_2$ , 0.220 g (0.6 mmol)  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  und 1 ml MeOH werden in eine Pyrex-Glasampulle eingefüllt und abgeschmolzen (siehe Abschnitt 3.1). Das Reaktionsgemisch wird im Ofen bei 85 °C drei Tage getempert. Im Verlauf der Temperung fallen dunkelbraunrote kleine quaderförmige Kristalle aus.

Ausbeute: 369 mg (0.23 mmol); 74 % bezogen auf  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{62}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Fe}_4\text{Te}_2$  (M=1549.48 g/mol):

Berechnet: C 48.06 % H 2.60 % O 14.46 %

Gefunden: C 47.23 % H 2.54 % O 15.44 %

Schwingungsspektren:

IR  $\nu(\text{CO}, \text{in KBr})$ : 2031(m), 1999(s), 1989(s), 1973(s), 1974(s), 1945(sh), 1936(s), 1917(s), 1908(s), 1895(s)  $\text{cm}^{-1}$

IR  $\nu(\text{CO}, \text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Film})$ : 2036(m), 2001(s), 1978(s), 1956(s), 1903(s, br)  $\text{cm}^{-1}$

#### $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]$

Methode a:

0.17 ml (1.29 mmol)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , 0.103 g (0.5 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}_2$ , und 0.304 g (0.6 mmol)  $\text{PPNCl}$  werden mit 1 ml Methanol in eine Pyrex-Glasampulle eingefüllt und abgeschmolzen (siehe Abschnitt 3.1). Es folgt eine Temperung der Ampulle bei 85 °C für die Dauer von drei Tagen. Es entstehen schwarzrote nadelförmige und auch blöckchenförmige Kristalle. Die Durchführung dieser Synthese ist auch mit den Fällungssalzen  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  oder  $\text{Et}_4\text{NBr}$  möglich.

Ausbeute: 262 mg (0.118 mmol); 55 % bezogen auf  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Elementaranalysen für  $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Fe}_6\text{Se}_6$  (M=2222.08 g/mol):

Ber. C 45.40 % H 2.72 % O 8.64 % N 1.26 %

Gef. C 44.05 % H 2.61 % O 8.81 % N 1.01 %

Schwingungsspektrum:

IR  $\nu(\text{CO}, \text{in KBr})$ : 1993(s), 1918(m), 1894(s), 1864(m)  $\text{cm}^{-1}$

Methode b:

0.306 g (1.5 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  werden in ca. 15 ml DMF gelöst. Dann werden 0.41 ml (3.0 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zugegeben. Die Lösung wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (20 min). Unter starkem Rühren wird das Fällungssalz 0.574 g (1.0 mmol)  $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3\text{Cl}$  (bzw.  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  oder  $\text{Et}_4\text{NBr}$ ) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert, der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Anschließend wird mit Diethylether überschichtet und die Lösung stehengelassen. Nach 2 Tagen fallen nadelförmige schwarze Kristalle aus.

Ausbeute: 666 mg (0.3 mmol); 60 % bezogen auf  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Fe}_6\text{Se}_6$ : ( $M=2222.08$  g/mol):

Berechnet: C 45.40 % H 2.72 % O 8.64 % N 1.26 %

Gefunden: C 44.38 % H 2.65 % O 8.81 % N 1.24 %

Schwingungsspektrum:

IR  $\nu(\text{CO}$ , in KBr): 1993(s), 1918(m), 1894(s), 1864(m)  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.1.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

##### $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]$

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=23.159(8)$  Å,  $b=11.676(5)$  Å,  $c=23.139(6)$  Å und  $\beta=102.09(1)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0310$  anpassen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

##### $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]$

$[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=34.66(5)$  Å,  $b=14.05(2)$  Å,  $c=19.51(2)$  Å und  $\beta=115.81(9)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0573$  anpassen. Weitere Daten können Tabelle 4.2 entnommen werden.

Tabelle 4.1: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[Ph_4P]_2[Fe_4Te_2(CO)_{14}]$  (1)

Summenformel	$C_{62}H_{40}O_{14}P_2Fe_4Te_2$
Formelgewicht	1549.48
Kristallgröße [mm]	ca. 0.53·0.28·0.22
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	23.159(8)
b [Å]	11.676(5)
c [Å]	23.139(6)
$\beta$ [°]	102.09(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	6118.11
Z	4
$\mu(MoK\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.98
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.682
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.705 - 0.544
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ ( $\pm h, \pm k, \pm l$ )
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 bis 29° min <sup>-1</sup> )
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden), H-Atome berechnet
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe	6677, davon 5527 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	384
$R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o $	0.0310
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0331

Tabelle 4.2: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[Ph_3PNPPh_3]_2[Fe_6Se_6(CO)_{12}]$  (2)

Summenformel	$C_{84}H_{60}N_2O_{12}P_4Fe_6Se_6$
Formelgewicht	2222.08
Kristallgröße [mm]	ca. 0.83•0.25•0.17
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	34.66(5)
b [Å]	14.05(2)
c [Å]	19.51(2)
$\beta$ [°]	115.81(9)
V [Å <sup>3</sup> ]	8552.32
Z	4
$\mu(MoK\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.68
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.726
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.977 - 0.650
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h,+k, $\pm$ l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 bis 29° min <sup>-1</sup> )
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden), H-Atome berechnet
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe	9322, davon 5956 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	521
$R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o $	0.0572
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0478

### 4.1.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

#### $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]$

Kristalle von  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]$  **1** sind aus  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kationen und isolierten  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anionen (**1a**) aufgebaut. **1a** besitzt eine  $\text{C}_2$ -Achse und besteht aus einer zentralen  $\text{Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6$ -Einheit **A**, die an den beiden Te-Atomen je eine identisch aufgebaute  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit bindet (siehe Abbildung 4.1 und 4.2). Das  $\text{Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6$ -Fragment besitzt „Schmetterlings“-Struktur (engl. butterfly) und die Symmetrie der Punktgruppe  $\text{C}_{2v}$ . Es resultiert für die Fe-Atome der butterfly-Einheit eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung, bestehend aus zwei Tellurid- und drei CO-Liganden. Im Gegensatz dazu sind die äußeren Fe-Atome trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Struktur von **1a** ist in Abbildung 4.1 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

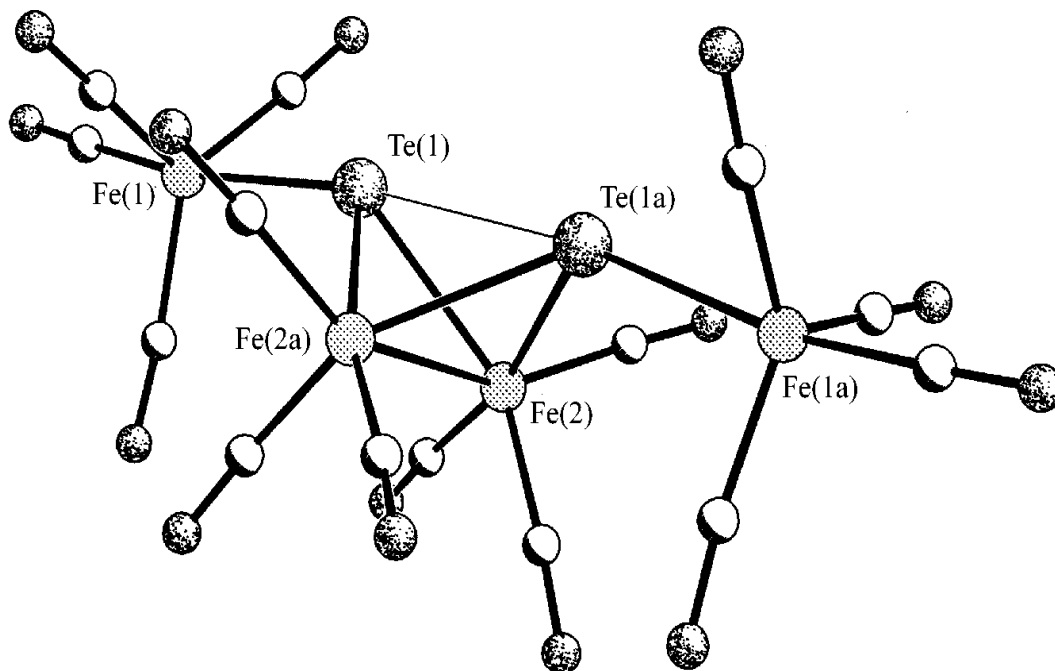


Abbildung 4.1: Struktur des  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anions (**1a**)

Die  $\text{Fe}_2\text{E}_2(\text{CO})_6$ -Einheit kommt in der Literatur recht häufig vor (für Beispiele siehe Tab. 1.1 und Tab. 4.5). Jedoch binden fast alle bisher bekannten butterfly-Einheiten über ihre beiden Chalcogenatome an ein und dasselbe Metallatom einer anderen Metall-Chalcogen-Baueinheit, wie z. B. in den Komplexen  $[\text{Fe}_5\text{Te}_4(\text{CO})_{14}]^{2-}$  /3f/ und  $[\text{Fe}_2\text{MnTe}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$  /3e/. Deshalb soll hier

zunächst zwischen butterfly-Einheit **A** und **B** unterschieden werden. **A** soll eine  $\text{Fe}_2\text{E}_2(\text{CO})_6$ -Einheit kennzeichnen, die über ihre Chalcogenatome an zwei weitere Metall-Chalcogen-Baueinheiten gebunden ist wie in **1a**. **B** soll für alle anderen oben beschriebenen butterfly-Baueinheiten stehen. Etwas detailliertere Definitionen von **A** und **B** werden später in diesem Abschnitt vorgenommen.

Das hier vorgestellte  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion und der Komplex  $[\text{PhCH}_2\text{NMe}_3]_2[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$  /3k/ sind bisher die einzigen Verbindungen, die eine Baueinheit **A** enthalten. Dort ist jedes der Te-Atome außer zu den beiden Fe-Atomen der butterfly-Einheit an je ein Eisenatom einer fremden Baueinheit gebunden. Im Falle von  $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$  sind es zwei Einheiten **B**, während in **1a** zwei  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten an die Telluratome gebunden sind. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Gerüste der beiden Verbindungen.

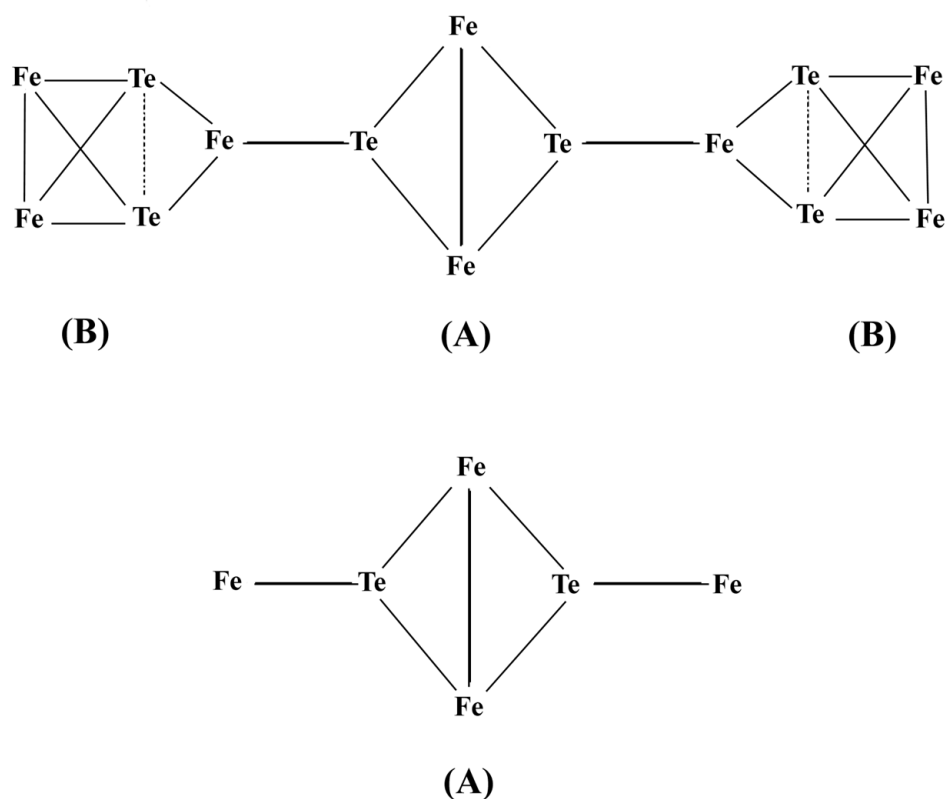


Abbildung 4.2: Der schematische Aufbau der Anionen  $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$  /3k/ (oben) und  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$  (**1a**) (unten). Die butterfly-Einheiten (**A**) bzw. (**B**) sind bezeichnet (ohne CO-Gruppen)

In **1a** besitzen die Fe-Atome einen Abstand von  $2.640(1)$  Å zueinander, der mit dem Abstand in dem neutralen Komplex  $[\text{Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6]/3c/$  ( $2.647(8)$  Å) nahezu identisch ist und im Bereich des

entsprechenden Wertes im  $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ -Anion von 2.625(5) Å (Baueinheit **A**) liegt. Der Fe-Fe-Abstand in der butterfly-Einheit **B** dieser Literaturverbindung ist jedoch um 0.063 Å kürzer als der in der Baueinheit **A**. Auch andere Beispiele in Tabelle 4.5 zeigen, daß der Fe-Fe-Abstand in Einheit **A** tendenziell länger zu sein scheint als in **B**, wenn nicht stark elektronegative Atome wie Brom oder Iod eingebaut sind. Das bestätigen beispielsweise die entsprechenden Fe-Fe-Bindungslängen im  $[\text{Fe}_5\text{Te}_4(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion (2.582(4) Å) /3f/ und im  $[\text{Fe}_2\text{MnTe}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion (2.575(2) Å) /3e/.

Der Fe-Te-Fe-Winkel in **1a** und der Literaturverbindung  $[\text{PhCH}_2\text{NMe}_3]_2[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]$  ist in **A** (61.8(1)° bzw. 61.5(1)°) etwas stumpfer als der in der butterfly-Einheit **B** (60.3(1)°), was mit der jeweiligen Länge der Fe-Fe-Bindung einhergeht.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion (**1a**)

<b>Abstand:</b>		<b>Winkel:</b>	
Te(1)-Te(1a)	3.216(1)	Te(1a)-Te(1)-Fe(1)	172.02(6)
Fe(2)-Fe(2a)	2.640(1)	Te(1a)-Te(1)-Fe(2)	51.29(6)
Te(1)-Fe(1)	2.615(1)	Fe(1)-Te(1)-Fe(2)	124.41(8)
Te(1)-Fe(2)	2.570(1)	Fe(2)-Te(1)-Fe(2a)	61.8(1)
Te(1)-Fe(2a)	2.571(1)	Te(1)-Fe(2)-Te(1a)	77.5(1)
<i>Mittelwert Fe(1)-C</i>	<i>1.782</i>	Te(1)-Fe(2)-Fe(2a)	59.21(8)
<i>Mittelwert Fe(2)-C</i>	<i>1.773</i>		
<i>Mittelwert C-O</i>	<i>1.148</i>	<i>Mittelwert Fe-C-O</i>	<i>176.6</i>

Der Te-Te-Abstand in Anion **1a** in **A** beträgt 3.216(1) Å, der entsprechende Abstand in der Literaturverbindung ist um 0.051 Å größer, wahrscheinlich ist dieses auf den Einfluß der Fragmente, die direkt an die Te-Atome gebunden sind, zurückzuführen. Vergleicht man ihn jedoch mit entsprechenden Abständen in anderen Komplexen wie in der neutralen Verbindung  $[\text{Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6]/3c/$  (2.700(4) Å), welche eindeutig eine Te-Te-Bindung besitzt, bzw. mit dem Te-Te-Abstand im  $[\text{Fe}_5\text{Te}_4(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion /3f/ (3.152(2) Å) bemerkt man, daß er mit 3.216(1) Å relativ lang ist. Der van-der-Waals Abstand zweier Te-Atome liegt bei ca. 4 Å /15/. In der Literatur wird Te-Atomen, die weniger als 3.3 Å voneinander entfernt sind, eine signifikante



bindende Wechselwirkung zugeschrieben /16/. Nach dieser Definition liegt in **1a** zwischen den Te-Te-Atomen noch eine solche Wechselwirkung vor.

Die Fe-Te-Abstände in **1a** besitzen typische Werte, sind jedoch für das Eisen in der butterfly-Einheit um 0.045 Å kürzer als für das Eisen ohne eine Fe-Fe-Bindung (2.570(1) bzw. 2.615(1) Å). Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Oxidationsstufen, typischerweise +1 für Fe in der butterfly-Einheit und  $\pm 0$  für Fe in der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe.

### $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]$

Die Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]$  (**2**) ist aus isolierten  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anionen (**2a**) und  $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+$ -Kationen aufgebaut, wobei **2a** ein Inversionszentrum besitzt. Tabelle 4.4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Abbildung 4.3 zeigt das  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anion.

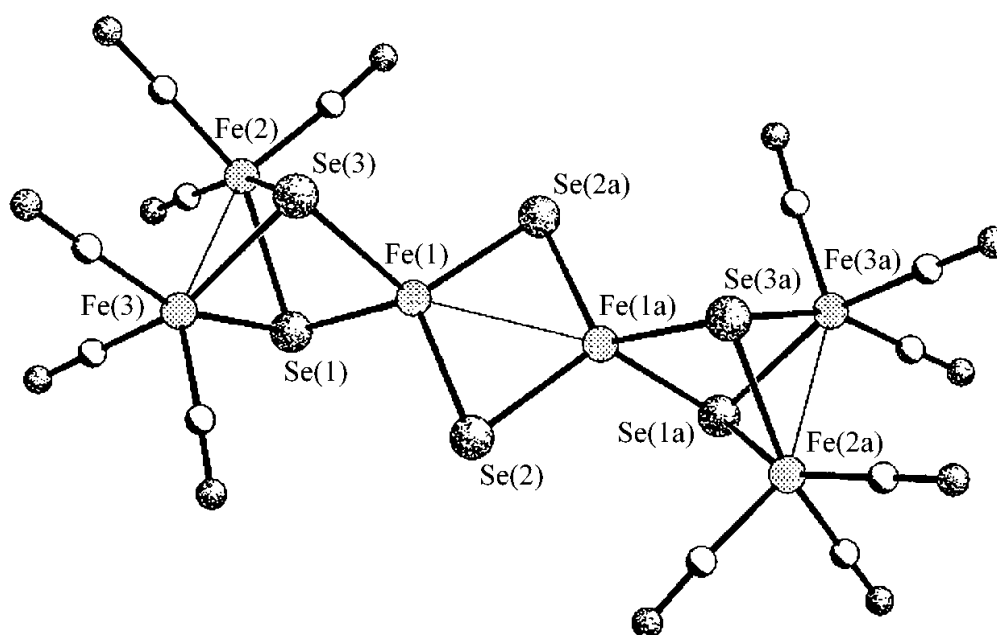


Abbildung 4.3: Struktur des  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anions (**2a**)

**2a** enthält eine rhombisch planare  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]$ -Zentraleinheit, die über beide Fe-Atome je eine  $\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{CO})_6$ -Einheit **B** bindet. Die Fe-Fe-Achsen der butterfly-Einheiten liegen in der gleichen Ebene wie die Zentraleinheit, die Se-Se-Achsen dagegen stehen senkrecht zu ihr. Die Eisenatome der butterfly-Einheit sind quadratisch-pyramidal von drei Carbonyl- und zwei Selenid-Liganden umgeben. Die Eisenatome der planaren Kerneinheit haben eine tetraedrische Umgebung, die nur aus Selenid-Liganden besteht.

Der Se-Se-Abstand in der rhombischen  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]$ -Einheit ist mit  $3.736(1) \text{ \AA}$  viel zu lang für eine bindende Wechselwirkung (van der Waals Abstand Se-Se  $3.5 \text{ \AA}$ )/15/. Der Fe(1)-Fe(1a)-Abstand liegt bei  $2.744(5) \text{ \AA}$ . Einen ähnlich langen Abstand findet man im  $[\text{Fe}_2(\text{Se})_2(\text{Se}_5)_2]^{2-}$ -Anion ( $2.787(2) \text{ \AA}$ ), welchem aber noch eine signifikante Eisen-Eisen-Wechselwirkung zugeschrieben wird/13c/.

Die Fe(2)-Fe(3)-Bindungslänge der butterfly-Einheit **B** beträgt  $2.548(4) \text{ \AA}$  und ist mit der Bindungslänge in  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{CO})_6]$  ( $2.575(2) \text{ \AA}$ ) /3b/ vergleichbar. Der durchschnittliche Eisen-Selenid-Abstand beträgt  $2.384 \text{ \AA}$ , ähnlich dem in dem Polyselenidanion  $[\text{Fe}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_5)_2]^{2-}$  ( $2.374 \text{ \AA}$ ) /13c/.

Zu **2a** existiert ein isostrukturelles schwefelhaltiges  $[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anion /3l/. Der kleinere Ionenradius der Schwefel-Liganden führt dazu, daß alle Bindungen innerhalb des Anions durchschnittlich um ca.  $0.1 \text{ \AA}$  kürzer als in dem selenhaltigen Komplex sind. Eine entsprechende tellurhaltige Verbindung konnte bisher trotz entsprechender Experimente nicht dargestellt werden.

Die formale Zuordnung der Oxidationsstufen des Eisens ist in der butterfly-Einheit ist +1 und +3 für das Eisen in der reinen Selenid-Umgebung.

**2a** liegt als Ausschnitt aus der Kettenstruktur des  $[\text{Na}_9\text{Fe}_{20}\text{Se}_{39}]^{9-}$ -Riesenclusteranions vor, der durch  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten terminiert wird/13e/. Inwieweit sich dadurch neue Synthesemöglichkeiten eröffnen, z. B. inwieweit Kondensation des  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Komplexes neue Wege zu ähnlichen Riesenclustern eröffnen könnte, muß noch untersucht werden/17/.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ -Anion (**2a**)

<b>Abstand:</b>		<b>Winkel:</b>	
Fe(1)-Fe(1a)	2.744(5)	Se(1)-Fe(1)-Se(3)	85.9(1)
Fe(2)-Fe(3)	2.548(4)	Se(1)-Fe(1)-Se(2)	119.0(1)
		Se(1)-Fe(1)-Se(2a)	113.1(1)
Se....Se	3.736(1)		
		Se(1)-Fe(2)-Se(3)	85.9(1)
Fe(1)-Se(1)	2.429(4)	Se(1)-Fe(3)-Se(3)	85.9(1)
Fe(1)-Se(3)	2.413(4)		
Fe(2)-Se(1)	2.428(4)	Fe(1)-Se(1)-Fe(2)	83.3(1)
Fe(2)-Se(3)	2.414(4)	Fe(1)-Se(1)-Fe(3)	85.6(1)
Fe(3)-Se(1)	2.417(4)	Fe(1)-Se(3)-Fe(2)	84.0(1)
Fe(3)-Se(3)	2.424(4)	Fe(1)-Se(3)-Fe(3)	85.8(1)
<i>Mittelwert Fe-Se</i>	<i>2.421</i>		
		Fe(2)-Se(3)-Fe(3)	63.6(1)
Fe(1)-Se(2)	2.317(4)	Fe(2)-Se(1)-Fe(3)	63.5(1)
Fe(1)-Se(2a)	2.315(4)		
<i>Mittelwert Fe-Se</i>	<i>2.316</i>	Fe(1)-Se(2)-Fe(1a)	72.7(1)
<i>Mittelwert: Fe-C</i>	<i>1.781</i>	<i>Mittelwert Fe-C-O</i>	<i>178.4</i>
<i>Mittelwert: C-O</i>	<i>1.149</i>		

**Butterfly-Einheiten A und B**

Die beiden Anionen  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$  und  $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$  (ebenso wie **2a**) enthalten die zuvor beschriebenen zwei Arten der butterfly-Einheit **A** und **B**. Betrachtet man diese Einheiten genauer, **A** in  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$  und **B** in  $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$  (siehe Abbildung 4.4), bemerkt man neben den unterschiedlichen Bindungsmerkmalen auch eine unterschiedliche Anordnung der Carbonyl-Liganden. Betrachtet man die Stellung der Carbonylgruppen entlang der Fe-Fe-Achse, stehen sie fast deckungsgleich für **B** in  $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$  und verdreht für **A** in  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ . Diese Anordnung könnte zu der Vermutung führen, daß es eine „ideale“ butterfly-Einheit **A** mit deckungsgleichen Carbonylgruppen bzw. eine Einheit **B** mit ekliptisch stehenden Carbonylgruppen gibt. Diese These soll im weiteren, durch den Vergleich bekannter Literaturverbindungen mit  $\text{M}_2\text{Te}_2(\text{CO})_9$ -Baueinheiten geprüft werden.

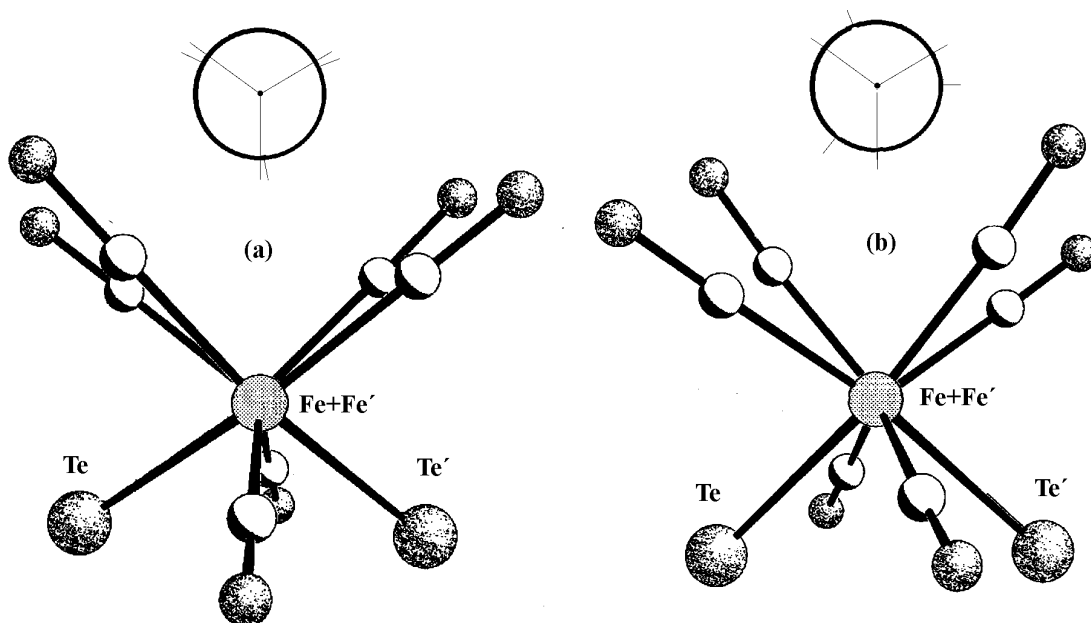


Abbildung 4.4: Die Butterfly-Einheiten  $\text{Fe}_2\text{E}_2(\text{CO})_6$  sind in Blickrichtung ihrer Fe-Fe-Achse abgebildet a) (links) Einheit **A** entnommen aus dem  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion b) (rechts) Einheit **B** entnommen aus dem  $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ -Anion.

**Vergleich bekannter Verbindungen, die eine  $\text{M}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6$ -Baueinheit enthalten**

Wie Abbildung 4.4 deutlich zeigt, existieren zwei Arten der Verknüpfung von butterfly-Einheit **A** und **B** an andere Einheiten. Es läßt sich vermuten, daß es bestimmte Grenzformen von **A** und **B** geben könnte, die sich durch die Stellung der Carbonylgruppen unterscheiden. Die ideale Grenzform **A** wäre gekennzeichnet durch einen Torsionswinkel  $\text{C}(1)\text{-Fe}(1)\text{-Fe}(1a)\text{-C}(4)$  von  $60^\circ$ , während die Grenzform **B** theoretisch einen Torsionswinkel von  $0^\circ$  haben müßte. Möglicherweise

könnte eine Korrelation zwischen dem Diederwinkel zwischen den Ebenen  $\text{Te1-Fe1-Fe1a}$  und  $\text{Te2-Fe1-Fe1a}$  (Idealwert  $90^\circ$ ) und den Torsionswinkeln einen Hinweis auf eine Grenzform **A** oder **B** geben.

Um eine bestmögliche Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden Verbindungen, die eine  $\text{Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6$ -Baueinheit enthalten, in Tabelle 4.5 zusammengestellt, ihre Fe-Fe- und Te-Te-Abstände aufgelistet, die Torsionswinkel ( $\text{C1-Fe1-Fe1a-C4}$ ) und die Diederwinkel zwischen den Ebenen ( $\text{Te1-Fe1-Fe1a}$ ) und ( $\text{Te1a-Fe1-Fe1a}$ ) berechnet.

Der Vergleich der einzelnen Parameter in Tabelle 4.5 sowie ihrer Relationen zueinander zeigt, daß nur die beiden  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ - und  $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ -Anionen eine zum Typ **A** gehörende butterfly-Einheit besitzen, wie sich im Torsionswinkel ( $\text{C1-Fe1-Fe1a-C4}$ ) ( $53.4^\circ$  bzw.  $40.8^\circ$ ), der für beide Verbindungen relativ nahe  $60^\circ$  liegt, zeigt. Die Anionen  $[\text{Fe}_3\text{Te}_2\text{I}(\text{CO})_9]^-$ ,  $[\text{Fe}_2\text{Te}_2\text{Br}(\text{CO})_6]^-$   $[\text{Fe}_2\text{Te}_3(\text{CO})_6]^{2-}$  haben Werte von  $2.9^\circ$ ,  $3.4^\circ$  und  $3.8^\circ$ , und liegen somit  $0^\circ$  für **B** am nächsten.

Eine Korrelation zwischen Diederwinkel und Torsionswinkel läßt sich nicht eindeutig finden, wobei aber die  $[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ - und  $[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ -Anionen einen um ca.  $5^\circ$  kleineren Diederwinkel als  $0^\circ$  aufweisen ( $86.4^\circ$  und  $84.5^\circ$ ).

Auch die Überprüfung der Relationen anderer Winkel und Bindungslängen zueinander führt zu dem Ergebnis, daß die Stellung der Carbonylgruppen aus den bisher vorliegenden Beispielen nicht vorhersagbar ist und sicherlich von vielen Faktoren abhängt (Art der weiteren Gruppen und Atome, Packungseffekte im Kristall, Kationengröße etc.). Es konnte kein Anion gefunden werden, das eindeutig den idealen Grenzformen **A** oder **B** zugeordnet werden kann, vielmehr scheint es einen fließenden Übergang zwischen der Form **A** und **B** zu geben.

Tabelle 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

Verbindung mit $\text{Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6$ -Baueinheiten	Fe-Fe Abstand (Å)	Te-Te Abstand (Å)	Torsionswinkel C1-Fe1-Fe1a-C4 (°)	Winkel zwischen den Ebenen Te1-Fe1-Fe1a und Te2-Fe1-Fe1a (°)	Lit.
$[\text{Fe}_2\text{Te}_2(\text{CO})_6]$	2.647(8)	2.700(4)			/3c/
$[\text{Fe}_2\text{Te}_3(\text{CO})_6]^{2-}$	2.614(4) (2.638(3))	3.215(3) (3.238(3))	3.8 (B)	93.0	/3h/
$[\text{Fe}_2\text{Te}_2\text{Br}(\text{CO})_6]^-$	2.629(3)	(2.732(2))	3.4 (B)	77.7	/3q/
$[\text{Fe}_2\text{MnTe}_2(\text{CO})_{10}]^-$	2.575(2)	3.207(2)	-10.7 (B)	88.8	/3e/
$[\text{Fe}_5\text{Te}_4(\text{CO})_{14}]^{2-}$	2.592(4)	3.152(2)	-19.4 (B)	90.1	/3f/
$[\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$	2.577(4) 2.625(5)	3.123(2) 3.267(2)	13.7 (B) 40.8 (A)	90.6 84.5	/3k/
$[\text{Fe}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$	2.640(1)	3.216(1)	53.4 (A)	86.4	diese Arbeit
$[\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9\text{PPh}_3]$	2.585(1) 2.939(1)	3.138(1)	32.5 (B)	90.2	/3d/
$[\text{Fe}_3\text{Te}_2\text{I}(\text{CO})_9]^-$	2.606(1)	3.144(2)	2.9 (B)	89.8	/3r/

## 4.2 Verbindungen mit $\text{M}_3\text{E}$ -Baueinheiten

### 4.2.1 Synthese der Verbindungen

#### Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

0.301 g (1 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  werden in ca. 15 ml DMF gelöst. Dann werden 0.54 ml (4 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dazugegeben. Unter Rückfluß wird bis zum Sieden erhitzt (20 min lang). Unter starkem Rühren werden 0.748 g (2.0 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und das Produkt in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Anschließend wird mit Diethylether überschichtet und die Lösung stehengelassen. Nach 1-2 Tagen fällt das Produkt in Form von kleinen, schwarzen, quaderförmigen Kristalle an.

Ausbeute: 939 mg (0.67 mmol); 50.5 % bezogen auf  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{PFe}_3\text{Te}$ : (M=1395.83 g/mol):

Berechnet: C 50.76 % H 3.17 % O 10.31 %

Gefunden: C 51.62% H 3.24 % O 10.59 %

Schwingungsspektrum:

IR  $\nu(\text{CO}, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$ : 1996(m), 1928 (vs), 1901 (s), 1875 (m)  $\text{cm}^{-1}$

#### Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Fe}_3\text{TeH}(\text{CO})_9]$

0.15 ml (1.14 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 0.057 g (0.19 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  und 0.215 g (0.57 mmol)  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ , werden in eine Pyrex-Glasampulle eingefüllt, zusätzlich wird 0.5 ml entgastetes destilliertes Wasser dazugegeben. Die Ampulle wird dann abgeschmolzen (siehe Abschnitt 3.1). Das Reaktionsgemisch wird im Ofen bei 110 °C drei Tage lang getempert. Es entstehen wenige kleine schwarzglänzende Kristalle. Diese werden mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 118 mg (0.13 mmol); 35 % bezogen auf  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{PFe}_3\text{Te}$  (M=886.61 g/mol):

Berechnet: C 44.65 % H 2.27 % O 16.22 %

Gefunden: C 45.62 % H 2.32 % O 16.51 %

Schwingungsspektren:

IR  $\nu(\text{CO}, \text{in KBr})$ : 2044(m), 2024(sh), 2008(s), 1984(s), 1976(s), 1957(sh), 1932(s), 1921(s), 1879(sh), 1871(m)  $\text{cm}^{-1}$

IR  $\nu(\text{CO}, \text{DMF})$  2047(w), 2027(w), 2003(s), 1977(s), 1937(sh), 1921(s), 1896(m), 1869(w)  $\text{cm}^{-1}$

**Synthese von  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Fe}_3\text{SeH}(\text{CO})_9]$** 

0.15 ml (1.14 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 0.120 g (0.59 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  und 0.220 g (0.6 mmol)  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  werden in eine Pyrex-Glasampulle eingefüllt, zusätzlich wird 0.5 ml entgastes destilliertes Wasser dazugegeben. Anschließend wird die Ampulle abgeschmolzen (siehe Abschnitt 3.1). Das Reaktionsgemisch wird im Ofen bei 110 °C drei Tage lang getempert. Es entstehen wenige kleine schwarzglänzende Kristalle. Diese werden mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 104 mg (0.12 mmol); 33 % bezogen auf  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{PFe}_3\text{Se}$  ( $M=837.97$  g/mol):

Berechnet: C 47.24 % H 2.40 % O 17.16 %

Gefunden: C 48.34 % H 2.49 % O 17.67 %

Schwingungsspektren:

IR  $\nu(\text{CO}$ , in KBr) 2049(m), 2028(sh), 2013(s), 1988(s), 1979(s), 1962(sh), 1937(s), 1927(s), 1884(sh), 1876(m)  $\text{cm}^{-1}$

IR  $\nu(\text{CO}$ , DMF): 2050(w), 2031(w), 2009(s), 1981(s), 1941(sh), 1925(s), 1902(m), 1875(w)  $\text{cm}^{-1}$



## 4.2.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

### $[Ph_4P]_2[Fe_3Te(CO)_9]$

$[Ph_4P]_2[Fe_3Te(CO)_9]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=12.122(6)$ ,  $b=43.353(20)$ ,  $c=11.784(5)$  Å und  $\beta=109.59(3)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0609$  anpassen. Weitere Einzelheiten können Tabelle 4.6 entnommen werden.

### $[Ph_4P][Fe_3TeH(CO)_9]$

$[Ph_4P][Fe_3TeH(CO)_9]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=19.461(4)$ ,  $b=16.782(3)$ ,  $c=14.122(3)$  Å und  $\beta=132.89(1)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0324$  anpassen. Weitere Einzelheiten können Tabelle 4.7 entnommen werden.

### $[Ph_4P][Fe_3SeH(CO)_9]$

$[Ph_4P][Fe_3SeH(CO)_9]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=9.970(2)$ ,  $b=14.878(4)$ ,  $c=22.688(6)$  Å und  $\beta=95.32(1)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0426$  anpassen. Weitere Einzelheiten können Tabelle 4.8 entnommen werden.

Tabelle 4.6: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[Ph_4P]_2[Fe_3Te(CO)_9] \cdot CH_2Cl_2$  (**3**)

Summenformel	$C_{59}H_{44}O_9P_2Cl_4Fe_3Te$
Formelgewicht	1395.83
Kristallgröße [mm]	ca. 0.64•0.26•0.21
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	12.122(6)
b [Å]	43.353(20)
c [Å]	11.784(5)
$\beta$ [°]	109.59(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	5834.32
Z	4
$\mu(MoK\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.52
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.589
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.816 - 0.662
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h,+k, $\pm$ l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (4 bis 29° min <sup>-1</sup> )
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2 (F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe	12516, davon 8219 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	712
$R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o $	0.0609
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0525

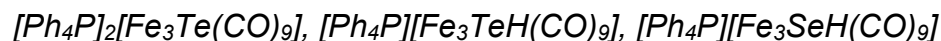
Tabelle 4.7: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[Ph_4P][Fe_3TeH(CO)_9]$  (4)

Summenformel	$C_{33}H_{20}O_9 PTe Fe_3$
Formelgewicht	886.61
Kristallgröße [mm]	ca. 0.47x0.35x0.34
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
a [Å]	19.461(3)
b [Å]	16.782(3)
c [Å]	14.112(3)
$\beta$ [°]	132.89(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	3377.02
Z	4
$\mu(MoK\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.22
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.744
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.985 - 0.701
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h,+k, $\pm$ l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (4 bis 29° min <sup>-1</sup> )
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden), H-Atome berechnet
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2 (F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe	3786, davon 3519 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	428
$R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o $	0.0322
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0362

Tabelle 4.8: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[Ph_4P][Fe_3SeH(CO)_9]$  (**5**)

Summenformel	$C_{33}H_{20}O_9 P SeFe_3$
Formelgewicht	837.97
Kristallgröße [mm]	ca. 0.77•0.31•0.15
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	9.970(2)
b [Å]	14.878(3)
c [Å]	22.688(6)
$\beta$ [°]	95.32(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	3350.90
Z	4
$\mu(MoK\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.47
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.661
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.983 - 0.620
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h,+k, $\pm$ l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 bis 29° min <sup>-1</sup> )
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden), H-Atome berechnet
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2 (F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe	7313, davon 5568 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	426
$R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o $	0.0477
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0456

### 4.2.3 Strukturbeschreibung und -diskussion



Die systematischen Arbeiten, die hier vorgestellt werden, führten in den Systemen  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Na}_2\text{E}_2/\text{Ph}_4\text{PCl}$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ) zu folgenden Verbindungen:  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]$  (**3**),  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Fe}_3\text{TeH}(\text{CO})_9]$  (**4**),  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Fe}_3\text{SeH}(\text{CO})_9]$  (**5**). Alle drei Anionen enthalten die seit langem bekannte  $\text{M}_3\text{E}(\text{CO})_9$ -Einheit und werden deshalb gemeinsam diskutiert. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabellen 4.9, 4.10 und 4.11 aufgeführt.

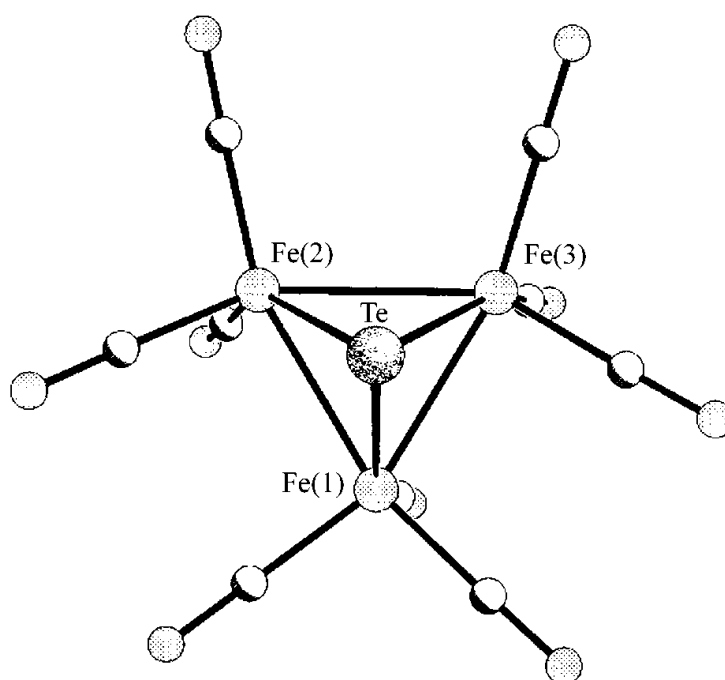


Abbildung 4.5: Struktur des  $[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anions (**3a**)

Allgemein läßt sich die klassische  $\text{M}_3\text{E}$ -Baueinheit, die in allen drei Verbindungen vorliegt, als ein Eisenatom-Dreieck, das von einem Chalcogenatom überbrückt wird, beschreiben (siehe Abbildung 4.5). In den Verbindungen **4** und **5** liegt zusätzlich ein Wasserstoffatom vor, daß zwischen die Eisenatome  $\text{Fe}(2)\text{-Fe}(3)$  eingebaut wird. Alle drei Eisenatome sind von je drei terminalen Carbonylgruppen und dem Chalcogenid-Liganden umgeben, so daß jedes der Fe-Atome verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Die beiden Eisenatome in den Anionen  $[\text{Fe}_3\text{TeH}(\text{CO})_9]^-$  (**4a**) und  $[\text{Fe}_3\text{SeH}(\text{CO})_9]^-$  (**5a**), die das H-Atom binden, sind dagegen fünffach koordiniert.

Tabelle 4.9: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im  $[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anion (**3a**)

<b>Abstand:</b>		<b>Winkel:</b>	
Fe(1)-Fe(2)	2.626(2)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	60.1(1)
Fe(1)-Fe(3)	2.637(2)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	59.6(1)
Fe(2)-Fe(3)	2.644(2)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	60.3(1)
<i>Mittelwert Fe-Fe</i>	<i>2.636</i>	<i>Mittelwert Fe-Fe-Fe</i>	<i>60.0</i>
Fe(1)-Te	2.504(2)	Fe(1)-Te-Fe(2)	63.7(1)
Fe(2)-Te	2.474(2)	Fe(1)-Te-Fe(3)	63.8(1)
Fe(3)-Te	2.487(2)	Fe(2)-Te-Fe(3)	64.4(1)
<i>Mittelwert Fe-Te</i>	<i>2.488</i>	<i>Mittelwert Fe-Te-Fe</i>	<i>64.0</i>

$[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anion (**3a**) hat drei Fe-Fe-Bindungen, die durchschnittlich 2.636 Å lang sind, dabei bilden die Eisenatome ein reguläres gleichseitiges Dreieck. In den wasserstoffhaltigen Komplexanionen dagegen ist einer der Fe-Fe-Kontakte durch das eingebaute H-Atom verlängert, und zwar für das  $[\text{Fe}_3\text{TeH}(\text{CO})_9]^-$ -Anion um 0.080 Å. Die anderen beiden Fe-Fe-Bindungen liegen hier bei 2.618(2) und 2.632(2) Å. Die einzelnen Werte der Fe-Fe-Fe-Winkel sind daher in zwei Größen aufgespalten (58.6°/ 59.1° und 62.3°).

In dem  $[\text{Fe}_3\text{SeH}(\text{CO})_9]^-$ -Komplexanion liegt die protonierte Fe-Fe-Bindung bei 2.694(1) Å. Sie ist gegenüber dem literaturbekannten  $[\text{Fe}_3\text{Se}(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anion /4f/ um 0.086 Å verlängert. Das Wasserstoffatom zeigt hier ebenfalls Auswirkungen, so daß zwei der Fe-Fe-Fe-Winkel gegenüber dem dritten um ca. 3.7° differieren. In Übereinstimmung damit ist auch in den Fe-Se-Fe-Winkeln (M-E-M: 68.1°/ 68.4° und 71.0°) eine deutliche Aufspaltung sichtbar.

Der M-E-Abstand in  $[\text{Fe}_3\text{TeH}(\text{CO})_9]^-$  und  $[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{CO})_9]^{2-}$  ist vergleichbar und wird nicht durch das eingebaute H-Atom beeinflusst, einer der M-E-M-Winkel wird dagegen etwa um 2° aufgeweitet. Ähnlich verhält es sich mit den M-E-Abständen und den M-E-M-Winkeln im  $[\text{Fe}_3\text{Se}(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anion, wenn diese mit den entsprechenden Werten im  $[\text{Fe}_3\text{SeH}(\text{CO})_9]^-$ -Anion verglichen werden. Wie die unterschiedliche Größe der Atome erwarten läßt, sind die M-E-Abstände für Selen gegenüber Tellur im allgemeinen um fast 0.18 Å kürzer.

Tabelle 4.10: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im  $[\text{Fe}_3\text{TeH}(\text{CO})_9]^-$ -Anion (**4a**)

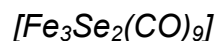
<b>Abstand:</b>		<b>Winkel:</b>	
Fe(1)-Fe(2)	2.632(1)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	58.6(1)
Fe(2)-Fe(3)	2.716(2)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	59.1(1)
Fe(3)-Fe(1)	2.618(1)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	62.3(1)
<i>Mittelwert Fe-Fe</i>	2.655	<i>Mittelwert Fe-Fe-Fe</i>	60.0
Fe(1)-Te	2.490(1)	Fe(1)-Te-Fe(2)	63.9(1)
Fe(1)-Te	2.487(1)	Fe(1)-Te-Fe(3)	63.3(1)
Fe(1)-Te	2.500(1)	Fe(2)-Te-Fe(3)	66.0(1)
<i>Mittelwert Fe-Te</i>	2.492	<i>Mittelwert Fe-Te-Fe</i>	64.4

Tabelle 4.11: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im  $[\text{Fe}_3\text{SeH}(\text{CO})_9]^-$ -Anion (**5a**)

<b>Abstand:</b>		<b>Winkel:</b>	
Fe(1)-Fe(2)	2.599(1)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	58.7(1)
Fe(2)-Fe(3)	2.694(1)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	58.8(1)
Fe(3)-Fe(1)	2.594(1)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	62.5(1)
<i>Mittelwert Fe-Fe</i>	2.629	<i>Mittelwert Fe-Fe-Fe</i>	60.0
Fe(1)-Se	2.310(1)	Fe(1)-Se-Fe(2)	68.4(1)
Fe(1)-Se	2.316(1)	Fe(1)-Se-Fe(3)	68.1(1)
Fe(1)-Se	2.321(1)	Fe(2)-Se-Fe(3)	71.0(1)
<i>Mittelwert Fe-Se</i>	2.316	<i>Mittelwert Fe-Fe-Fe</i>	69.2

### 4.3 Verbindungen mit $\text{M}_3\text{E}_2$ -Baueinheiten

#### 4.3.1 Synthese der Verbindung



0.122g (0.055 mmol)  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}][\text{PPN}]_2$  wurden mit 0.040g (0.15 mmol)  $\text{I}_2$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 15 min bis zum Sieden erhitzt. Danach wurde mit 5 ml Diethylether überschichtet und über Nacht stehen gelassen. Es fielen schwarze nadelförmige Kristalle aus.

Ausbeute: 13 mg (0.02 mmol); 21 % bezogen auf  $[\text{Fe}_6\text{Se}_6(\text{CO})_{12}][\text{PPN}]_2$

Elementaranalyse für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_9\text{Se}_2\text{Fe}_3$  ( $M=577.56$  g/mol):

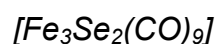
Berechnet: C 18.71 % O 24.93 %

Gefunden: C 19.34 % O 25.71 %

Schwingungsspektren:

IR  $\nu(\text{CO}, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$ : 2056 (s), 2038 (vs) 2015 (s)  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.3.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse



$[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=6.748(1)$ ,  $b=9.163(1)$ ,  $c=13.044(1)$  Å,  $\alpha=93.97(1)^\circ$ ,  $\beta=94.54(1)^\circ$  und  $\gamma=110.75(1)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0360$  anpassen. Weitere Einzelheiten können Tabelle 4.12 entnommen werden.



Tabelle 4.12: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[Fe_3Se_2(CO)_9]$  (6)

Summenformel	$C_9O_9Se_2Fe_3$
Formelgewicht	577.56
Kristallgröße [mm]	ca. 0.55•0.23•0.21
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	6.748(1)
b [Å]	9.163(1)
c [Å]	13.044(1)
$\alpha$ [°]	93.97(1)
$\beta$ [°]	94.54(1)
$\gamma$ [°]	110.75(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	747.75
Z	2
$\mu(MoK\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.78
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	2.565
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.977 - 0.323
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h,+k,+l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (4 bis 29° min <sup>-1</sup> )
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden), H-Atome berechnet
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
symmetrieunabhängige Reflexe	3266, davon 2761 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	209
$R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o $	0.0360
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0359

### 4.3.2 Strukturbeschreibung

#### Strukturdiskussion $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$

Kristalle von  $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$  (**6**) bestehen aus neutralen Molekülen. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene, die durch eines der Eisen- und die beiden Selenatome verläuft. Die Struktur ist in Abbildung 4.6 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.13 aufgeführt.

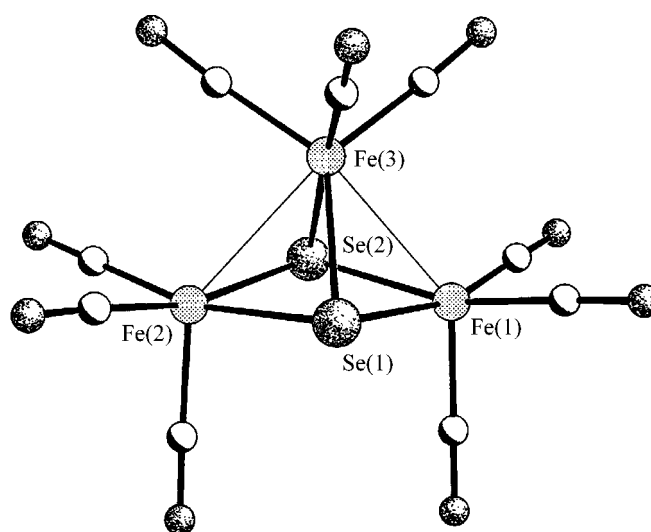


Abbildung 4.6: Struktur des  $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$ -Komplexes (**6**)

In **6** bilden die drei Eisenatome ein einseitig offenes Metalldreieck. Über und unter der Dreiecksebene werden sie von Selenatomen überbrückt. Vervollständigt wird die Koordinationssphäre jedes der Eisenatome durch drei terminale CO-Liganden, so daß jedes Eisenatom quadratisch-pyramidal koordiniert ist. Die zwei Fe-Fe-Bindungen sind ähnlich lang und liegen bei 2.657(1) bzw. 2.645(1) Å. Der Fe...Fe Abstand der offenen Dreiecksseite beträgt 3.520(1) Å.

Die Fe-Se-Bindungen liegen durchschnittlich bei 2.359 Å. Die Bindungslängen und Winkel weisen keine Besonderheiten auf.

Es existieren die entsprechenden Verbindungen mit Schwefel und Tellur  $[\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9]/5a$ ,  $18/$  und  $[\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9]/5c/$  zu denen **6** die üblichen Abweichungen zeigt.

Die hier beschriebene neutrale Verbindung  $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$  wird in Abschnitt 5.3 detailliert mit dem  $[\text{Mn}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ -Anion (**8a**) verglichen und diskutiert.

Tabelle 4.13: Abstände [Å] und Winkel [°] im  $[\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9]$ -Komplex (**6**)

<b>Abstand:</b>		<b>Winkel:</b>	
Fe(1)...Fe(2)	3.520(1)		
Fe(1)-Fe(3)	2.657(1)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	83.2(1)
Fe(2)-Fe(3)	2.645(1)		
		Fe(1)-Se(1)-Fe(2)	96.9(1)
Se(1)...Se(2)	3.105(1)	Fe(1)-Se(1)-Fe(3)	68.8(1)
		Fe(2)-Se(1)-Fe(3)	68.4(1)
Fe(1)-Se(1)	2.351(1)	Fe(1)-Se(2)-Fe(2)	96.5(1)
Fe(1)-Se(2)	2.359(1)	Fe(1)-Se(2)-Fe(3)	68.3(1)
Fe(2)-Se(1)	2.354(1)	Fe(2)-Se(2)-Fe(3)	67.9(1)
Fe(2)-Se(2)	2.358(1)		
Fe(3)-Se(1)	2.354(1)	Se(1)-Fe(1)-Se(2)	82.5(1)
Fe(3)-Se(2)	2.375(1)	Se(1)-Fe(2)-Se(2)	82.1(1)
<i>Mittelwert Fe-Se</i>	<i>2.359</i>	Se(1)-Fe(3)-Se(2)	82.4(1)