

9a

Ähnliche Beobachtungen machten Kanazidis et al. /2b/ im System $[Mn_2(CO)_{10}]/Na_2Se_2/[Ph_4P]Cl$. Ihre Versuche führten zunächst zu $[Ph_4P]_2[Mn_3(Se_2)_2(CO)_9]$, das sich dann weiter zu $[Ph_4P]_2[Mn_3(Se_2)_2(SeMe_3)(CO)_9]$ umsetzte. Das Anion $[Mn_3(Se_2)_2(SeMe_3)(CO)_9]^{2-}$ ist analog zu **9a** aufgebaut, enthält jedoch statt der μ_3 -Selenid-Brücken gebundenes Diselenid. Details dieser Arbeiten sind leider nicht veröffentlicht. Kanazidis beschreibt, daß die Verbindung $[Mn_3(Se_2)_2(SeMe_3)(CO)_9]^{2-}$ metastabil ist und sich weiter zu einem dimeren Methylchalcogenid $[Mn_2(SeMe_3)_3]^-$ umsetzt. Eine weitere Reaktion von $[Ph_4P]_2[Mn_3Se_2(SeMe_3)(CO)_9]$ konnte bisher nicht beobachtet werden.

5.1 Synthese der Verbindungen***[Ph₄P][Mn(CO)₅] und [Ph₄P]₂[Mn₃Se₂(CO)₉]***

0.044 g (0.11 mmol) $[Mn_2(CO)_{10}]$, 0.024 g (0.19 mmol) Na_2Se , 0.085g (0.22 mmol) $[Ph_4P]Cl$ werden gewogen, gemörsert, vermischt und mit 0.5 ml THF in eine Pyrex-Glasampulle eingefüllt (siehe Abschnitt 3.1). Das Reaktionsgemisch wird im Ofen bei 80 °C drei Tage lang getempert und danach im Kühlschrank bei 5 °C aufbewahrt. Im Verlauf von drei Tagen fallen gelbe plättchen-förmige Kristalle neben tief dunkelbraunroten Quadern aus. Die Produkte werden mechanisch voneinander getrennt.

Ausbeute an $[Ph_4P][Mn(CO)_5]$: 0.030g (0.056 mmol);

$[Ph_4P]_2[Mn_3Se_2(CO)_9]$ (C_5H_8O): 0.038g (0.028 mmol)

(relative Ausbeute: 76 % bezogen auf $[Mn_2(CO)_{10}]$)

Schwingungsspektren:

IR $\nu(CO)$: **1a** in MeOH: 1995, 1944, 1900, 1864, 1842 cm^{-1} ; **1a** in THF 1990, 1941, 1885, 1858, 1838 cm^{-1} ; **1a** KBr (Einkristall) 1940, 1880, 1863, 1844 cm^{-1}

IR $\nu(CO)$: **2a** in MeOH: 2010, 1943, 1859, 1675 cm^{-1}

5.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen***[Ph₄P][Mn(CO)₅]***

$[Ph_4P][Mn(CO)_5]$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/n$ mit je zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu $a=13.166(4)$ und $c=7.276(3)$ Å bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von $R=0.0295$ anpassen. Weitere Einzelheiten können Tabelle 5.1 entnommen werden.

$[Ph_4P]_2[Mn_3Se_2(CO)_9]$

$[Ph_4P]_2[Mn_3Se_2(CO)_9]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit je vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu $a=11.574(8)$, $b=46.18(2)$, $c=11.656(7)$ Å und der Winkel $\beta=112.37(4)^\circ$ bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von $R=0.0649$ anpassen. Nähere Einzelheiten können Tabelle 5.2 entnommen werden.

 $[Mn_3Se_2(SeMe_3)CO]_9^{2-}$

Die Struktur von $[Ph_4P]_2[Mn_3Se_2(SeMe_3)(CO)_9]$ kann bisher nur teilweise gelöst werden, da das Kation stark fehlgeordnet ist.

Tabelle 5.1: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[Ph_4P][Mn(CO)_5]$ (7)

Summenformel	$C_{29}H_{20}O_5PMn$
Formelgewicht	534.36
Kristallgröße [mm]	ca. 0.49x0.42x0.18
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/n
a [Å]	13.166(4)
c [Å]	7.276(3)
V [Å ³]	1261.25
Z	2
$\mu(MoK\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.62
D_x [gcm ⁻³]	1.407
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK α))
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.984 - 0.801
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h,+k,+l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (4 bis 29° min ⁻¹)
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	1384, davon 1221 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Zahl der Variablen	86
$R = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $	0.0295
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0380

Tabelle 5.2: Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[Ph_4P]_2[Mn_3Se_2(CO)_9] \cdot THF$ (8)

Summenformel	$C_{61}H_{48}O_{10}P_2Se_2Mn_3$
Formelgewicht	1325.67
Kristallgröße [mm]	ca. 0.38x0.22x0.17
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	11.574(8)
b [Å]	46.18(2)
c [Å]	11.656(7)
β [°]	112.37(4)
V [Å ³]	5761.52
Z	4
$\mu(MoK\alpha)$ [mm ⁻¹]	2.02
D_x [gcm ⁻³]	1.528
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK α))
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.541 - 0.304
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h,+k, \pm l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 bis 29° min ⁻¹)
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden),
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome mit Ausnahme des fehlgeordneten THF-Moleküls anisotrop, H- Atome berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalier- ungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2 (F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	12101, davon 7578 beobachtet ($(I > 2 \cdot \sigma(I))$)
Zahl der Variablen	694
$R = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $	0.0649
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0549

5.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

$[Ph_4P][Mn(CO)_5]$

In Kristallen von $[Ph_4P][Mn(CO)_5]$ (**7**) werden die Ladungen der einkernigen Komplexionen $[Mn(CO)_5]^-$ (**7a**) von Tetraphenylphosphonium-Kationen kompensiert. Überraschenderweise besitzt **7a** nicht wie in den literaturbekannten Verbindungen $[Ni(phen)_3][Mn(CO)_5]$ und $[Mn(thf)_6][Mn(CO)_5]_2/12j/$ die erwartete trigonal-bipyramidale Struktur, die auch für das isoelektronische Molekül $[Fe(CO)_5]$ charakteristisch ist/12b/. Das herausragende Merkmal von **7a** ist die nahezu perfekte quadratisch-pyramidale Anordnung der Carbonylliganden um das Metallzentrum (Punktsymmetrie C_{4v} , Abbildung 5.1). Damit besitzt **7a** eine ähnliche räumliche Anordnung der CO-Liganden wie die protonierte Verbindung $[HMn(CO)_5]/12k/$. Ausgewählte Abstände und Winkel im $[Mn(CO)_5]^-$ -Anion sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Sie liegen im üblichen Bereich und werden deshalb nicht weiter diskutiert.

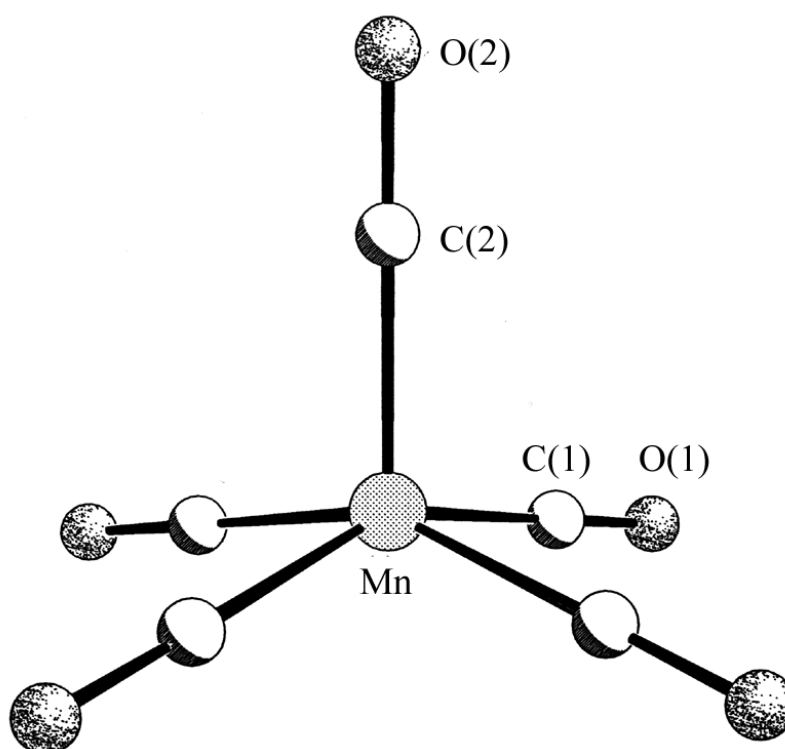


Abbildung 5.1: Struktur des $[Mn(CO)_5]^-$ -Anions (**7a**)

Diese strukturellen Gemeinsamkeiten könnten auf die Existenz eines stereochemisch aktiven freien Elektronenpaares in **7a** hinweisen. Gegen eine solche Hypothese spricht jedoch die im

Vergleich zu $[HMn(CO)_5]$ beobachtete Aufweitung des C(1)-Mn-C(2) -Valenzwinkels um ca. 5° auf $102.6(1)^\circ$. Im Kristall besetzt **7a** eine vierzählige Drehachse. Ausgewählte Abstände und Winkel von **7a** sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Die Synthese und Strukturuntersuchung von **7** bestätigt, daß die Energiebarriere zwischen quadratisch-pyramidaler und trigonal-bipyramidaler Anordnung der Liganden in ML_5 -Komplexen nur sehr gering ist. Diese Art von Komplexen ist stereochemisch nicht-starr, und bereits minimale Änderungen in ihrer Geometrie, die zum Beispiel ein anderes Gegenion verursacht, können einen Wechsel in der Anordnung der Liganden bewirken. Bemerkenswert ist deshalb, daß trotz der geringen Energiebarriere bisher nur das $[Mn(CO)_5]^-$ -Anion das einzige bekannte Beispiel für das Vorliegen zweier geometrischer Isomere eines $[M(CO)_5]^n$ - Komplexes ist.

Tabelle 5.3: Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]^a im $[Mn(CO)_5]^-$ -Anion

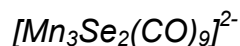
Abstände:		Winkel:	
Mn - C(1)	1.809(2)	C(1) - Mn - C(2)	102.6(1)
Mn - C(2)	1.794(3)	C(1) - Mn - C(1a)	154.7(1)
		C(1) - Mn - C(1b)	87.3(1)
C(1) - O(1)	1.159(2)	Mn - C(1) - O(1)	179.5(2)
C(2) - O(2)	1.155(4)	Mn - C(2) - O(2)	180.0(1)

^aSymmetrietransformation: (a), $1/2-x, 1/2-y, z$

(b), $1/2-y, x, z$

(c), $3/2-x, 1/2-y, z$

(d), $1/2+y, 1-y, 1-z$



Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse haben ergeben, daß Kristalle von $[Ph_4P]_2[Mn_3Se(CO)_9]$ (**8**) neben dreikernigen gemischtvalenten $[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$ Komplexionen (**8a**) und Tetraphenylphosphonium-Gegenionen strukturstabilisierende THF-Moleküle im Verhältnis 1:2:1 enthalten. Ausgewählte Winkel und Abstände sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

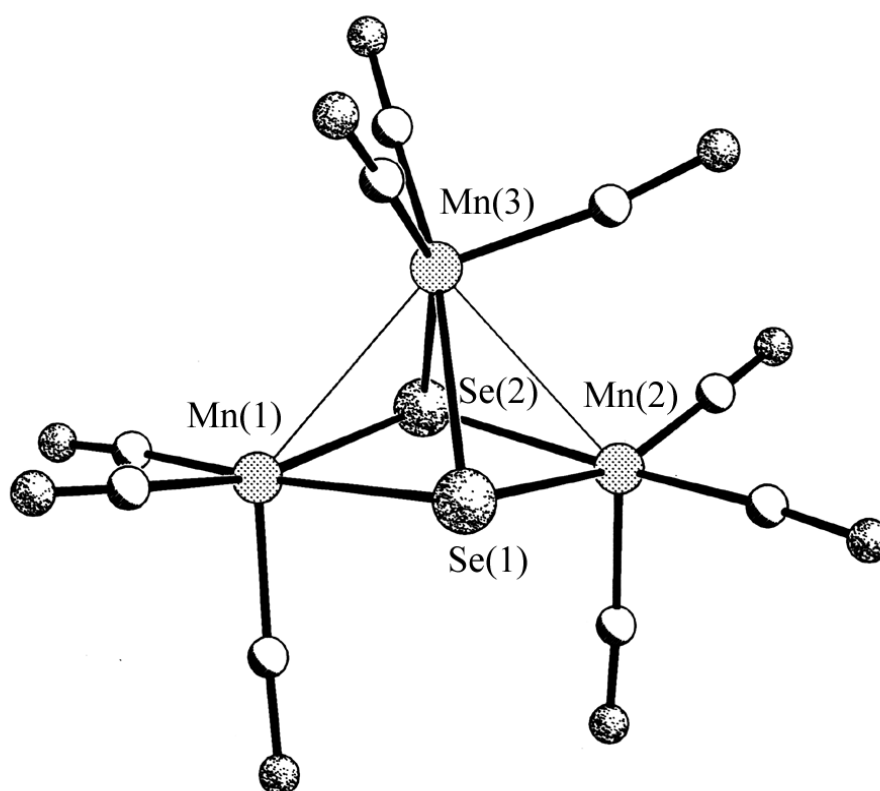


Abbildung 5.2: Struktur des $[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$ -Anions (**8a**)

Das Schweratomgerüst von **8a** ist eine leicht verzerrte quadratische Pyramide mit alternierend angeordneten Mn- und Se-Atomen in der Grundfläche und einem dritten Mn-Atom an der Spitze (Abb. 5.2). Dabei setzt sich die Umgebung für jedes der Mn-Atome aus den zwei Se-Atomen und je drei Carbonyl-Liganden zusammen. Eine Besonderheit in der Anordnung seiner CO-Gruppen besitzt das Mn-Atom an der Spitze der Pyramide: Einer der Mn...C Abstände ist unerwartet lang, dabei ist die dazugehörige Carbonylgruppe besonders in Richtung eines der benachbarten Mn-Atome gekippt. Im weiteren soll diese Besonderheit als ein neuer Typus einer asymmetrischen Carbonylbrücke diskutiert werden.

Während das Schweratomgerüst „ M_3Se_2 “ auch in dem analog zusammengesetzten isoelektronischen Eisenkomplex $[Fe_3Se_2(CO)_9]$ (**9**) (siehe Abschnitt 4.3, Abb. 4.6) auftritt, unterscheiden sich die beiden Verbindungen in der Anordnung der Carbonyl-Liganden um das Metallatom an der Spitze der M_3Se_2 -Pyramide.

Offensichtlich führt eine elektronische Nichtäquivalenz von Mn(1) und Mn(2) in **8a** dazu, daß eine asymmetrische Carbonylbrücke (C(7) zwischen Mn(2) und M(3)) ausgebildet wird, die in **9** dagegen fehlt. Die elektronische Ungleichheit der Mn-Atome kommt besonders deutlich im Vergleich der entsprechenden Mn-Se-Bindungslängen (Mn(1): 2.458(2) bzw. 2.439(2) Å; Mn(2): 2.407(2) bzw. 2.402(2) Å) zum Ausdruck. Dies kann auf die unterschiedlichen Oxidationsstufen der Manganatome, deren gemeinsamer Mittelwert +0.67 ist, zurückgeführt werden. Legt man nun die beobachteten Bindungslängen und Koordinationszahlen zugrunde, muß den Atomen Mn(2) und Mn(3) die Oxidationsstufe +1 zugeordnet werden, während für Mn(1) ein Wert von ± 0 resultiert. Das Molekül hat die Punktsymmetrie C_s , wobei die Manganzentren in der Spiegelebene liegen. Wenn man die schwache Interaktion der asymmetrischen Brücke (Mn(2)-C(7) 2.726(7)) vernachlässigt, sind alle drei Mn-Atome quadratisch-pyramidal von jeweils drei Carbonyl- und zwei Selenid-Liganden umgeben, findet diese Berücksichtigung, besitzt Mn(2) eine verzerrte oktaedrische Ligandenumgebung.

Im Gegensatz zu der quadratisch-pyramidalen Koordination der Manganzentren ist die Koordination von Fe(3) in **6** trigonal-bipyramidal (Abb. 5.3 und 4.6). Die Carbonyl-Liganden um Fe(3) ordnen sich dabei so an, daß Fe(1) und Fe(2) gleich umgeben sind. Sie sind chemisch äquivalent und weisen etwa gleich lange Eisen-Selen-Bindungen (Fe(1): 2.351(1) bzw. 2.359(1) Å; Fe(2): 2.354(1) bzw. 2.358(1) Å) auf. Die Molekülsymmetrie ist C_s , wobei die Spiegelebene nun durch die beiden Selenatome und Fe(3) verläuft. In der gemischtvalenten Verbindung **6** besitzt Fe(3) die Oxidationsstufe +2, während Fe(1) und Fe(2) formal einwertig sind (weitere Einzelheiten siehe Abschnitt 4.3).

Das hier präsentierte Material stützt nun die Annahme, daß es in Komplexen der Zusammensetzung $[M_3X_2(CO)_9]^z$ (X = S, Se, Te; z = -2, -1, 0, +1) /5a-e/ dann zur Ausbildung einer asymmetrischen Carbonylbrücke kommt, wenn die beiden Metallatome in der Grundfläche der M_3X_2 -Pyramide elektronisch nicht äquivalent sind. Dabei wird das höher oxidierte Metallzentrum durch die Brücke stabilisiert, eventuell durch eine $p\delta_{CO} - d_M$ -Wechselwirkung. Der Übergang von der nichtverbrückten (**6**, Abb. 5.3) zur verbrückten Form (**8a**, Abb. 5.2) geht mit einer 30°-Drehung des apikalen $M(CO)_3$ -Fragmentes um dessen Symmetrieachse und einer anschließenden Verkippung um ca. 15° in Richtung auf M(2) einher (siehe Abb. 5.3 a und b).

Gleichzeitig tritt ein Wechsel von der trigonal-bipyramidalen zur quadratisch-pyramidalen Koordination auf.

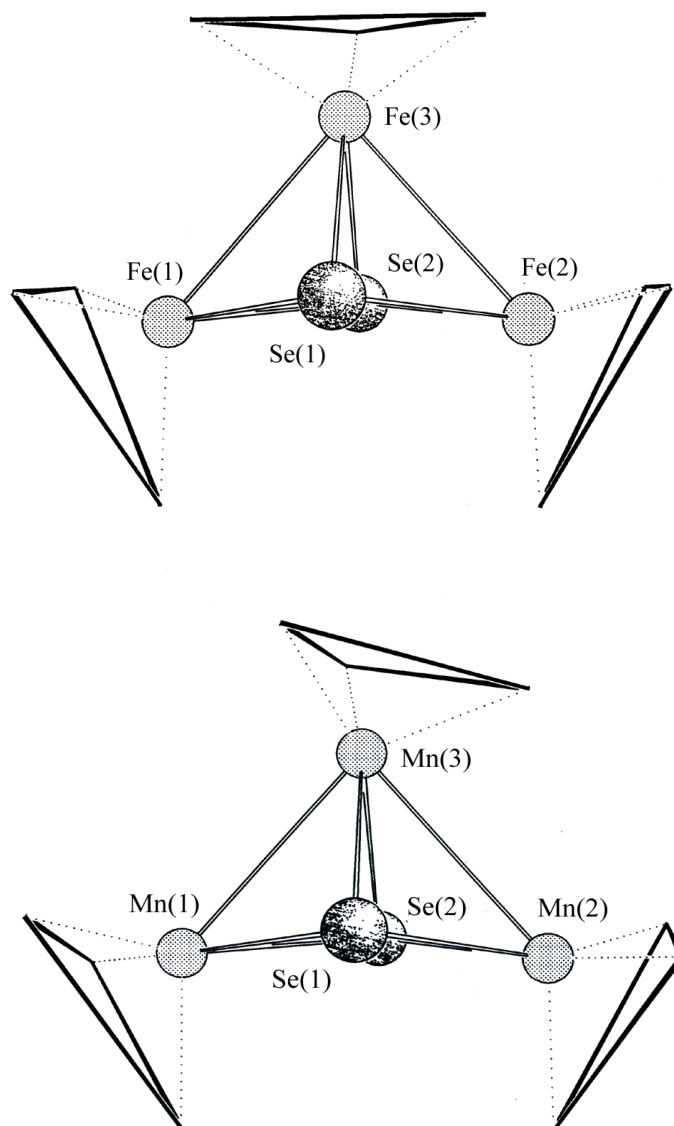


Abbildung 5.3: a) (oben) Struktur der Verbindung $[Fe_3Se_2(CO)_9]$ und b) (unten) des $[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$ -Anions. Verzichtet wurde auf die Darstellung der CO-Gruppen. Die Ebenen, die die Kohlenstoffatome eines jeden Mn-Atoms aufspannen, sind durch durchgezogene Linien verdeutlicht

Tabelle 5.4: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]^a im $[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$ -Anion (**8a**)

Abstände:		Winkel:	
Mn(1) - Se(1)	2.407(2)	Se(1) - Mn(1) - Se(2)	82.5(1)
Mn(1) - Se(2)	2.402(2)	Se(1) - Mn(2) - Se(2)	80.7(1)
Mn(2) - Se(1)	2.458(2)	Se(1) - Mn(3) - Se(2)	80.9(1)
Mn(2) - Se(2)	2.439(2)	<i>Mittelwert</i>	<i>81.3</i>
Mn(3) - Se(1)	2.446(2)		
Mn(3) - Se(2)	2.444(2)		
<i>Mittelwert:</i>	<i>2.432</i>		
Mn(1)...Mn(2)	3.647(2)	Mn(1) - Mn(3) - Mn(2)	82.6(1)
Mn(3) - Mn(1)	2.803(3)	Mn(1)...Mn(2) - Mn(3)	
Mn(3) - Mn(2)	2.724(2)	Mn(2)...Mn(1) - Mn(3)	
Se(1)...Se(2)	3.171(2)		
Mn(2)-C(4)	1.805(8)	Mn(2) - C(4) - O(4)	176.8(1)
Mn(2)-C(5)	1.803(6)	Mn(2) - C(5) - O(5)	176.6(1)
Mn(2)-C(6)	1.769(9)	Mn(2) - C(6) - O(6)	176.0(1)
Mn(3)-C(7)	1.783(8)	Mn(3) - C(7) - O(7)	176.5(1)
Mn(3)-C(8)	1.775(7)	Mn(3) - C(8) - O(8)	177.5(1)
Mn(3)-C(9)	1.794(7)	Mn(3) - C(9) - O(9)	171.0(1)
Mn(2)...C(7)	2.726(7)		

$[MnFe_2Se_2(CO)_9]^-$ im Vergleich mit $[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$

Ein mit **8a** verwandter Gemischtmetallkomplex der Zusammensetzung $[MnFe_2Se_2(CO)_9]^- /3e/$ wurde kürzlich synthetisiert und als isostrukturell mit $[Fe_3Se_2(CO)_9] /5b/$ beschrieben. Die Strukturanalyse wurde auf der Basis eines fehlgeordneten Modells durchgeführt, bei dem zwei der drei Metallplätze statistisch von Mn und Fe besetzt sind.

Das Problem der Fe/Mn-Verteilung in dem Komplexion $[MnFe_2Se_2(CO)_9]^-$ ist mit den oben beschriebenen Ergebnissen jetzt zu lösen. Literaturangaben zufolge sollte diese Verbindung isostrukturell mit **6** sein. Die Struktur läßt sich jedoch besser beschreiben, wenn man von der Existenz einer asymmetrischen Carbonylbrücke ausgeht. Die erstmals im $[MnFe_2Se_2(CO)_9]^-$ -

Anion gefundene Carbonylbrücke ist deshalb nicht wie **6**, sondern eher wie **8a** aufgebaut. Unter Berücksichtigung der individuellen Metall-Selen-Abstände ergibt sich, daß die Positionen der Metallatome in der Grundfläche der M_3Se_2 -Pyramide aller Wahrscheinlichkeit nach nicht statistisch, sondern in geordneter Weise von Mangan (Position M(1)) und von Eisen (Position M(2)) besetzt sind. Dabei wird das formal höher oxidierte Metallatom (hier Mn) durch die asymmetrische Carbonylbrücke im Einklang mit der oben formulierten Hypothese stabilisiert.

$[Fe_3S_2(CO)_9][Fe_2(S_2)(CO)_6]$ im Vergleich mit $[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$

Obwohl asymmetrische Carbonylbrücken in der Chemie sehr weit verbreitet sind /19/, gibt es nur sehr wenige Beispiele für die in **8a** erstmals identifizierte Form mit unerwartet langen Mn...C-Abstand. Eine bedeutende, bislang unentdeckte asymmetrische Brücke dieses Typs findet sich in der $[Fe_3S_2(CO)_9]$ -Einheit der als King-Komplex bekannten Verbindung $[Fe_3S_2(CO)_9][Fe_2(S_2)(CO)_6]$ /20/. Diese weist überraschend den für **8a** typischen langen M...C-Kontakt auf, obwohl die beiden Fe-Atome in der Basis der Fe_3S_2 -Pyramide chemisch äquivalent sein sollten. Die im Vergleich mit der Anordnung in **6** ungewöhnliche Stellung des apikalen $Fe(CO)_3$ -Fragmentes wird von Dahl als alternative Konformation beschrieben. Nach den hier vorliegenden Erkenntnissen muß aber auch hier vom Vorliegen einer asymmetrischen Carbonylbrücke ausgegangen werden. Die Erklärung für das unerwartete Verhalten von $[Fe_3S_2(CO)_9]$ im Komplex-Addukt findet sich in der Anordnung der beiden Komponenten im Kristall. Diese sind so gepackt, daß die Komplexe in der Tat als Charge-Transfer-Addukte vorliegen,

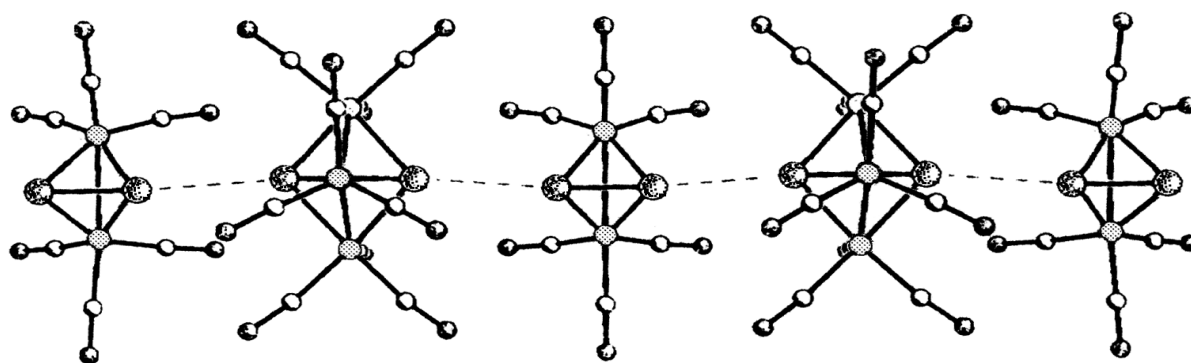


Abbildung 5.4: Ausschnitt aus einer Kette von alternierenden $[Fe_3S_2(CO)_9]$ - und $[Fe_2(S_2)(CO)_6]$ -Einheiten im Kristall von $[Fe_3S_2(CO)_9][Fe_2(S_2)(CO)_6]$ ($S...S = 3.157(2) \text{ \AA}$)

bei denen dreikernige $[Fe_3S_2(CO)_9]^-$ und zweikernige $[Fe_2(S_2)(CO)_6]$ -Moleküle alternierend über 3.15 Å lange intermolekulare S...S-Brücken zu unendlichen eindimensionalen Strängen verknüpft sind (Abb. 5.4). Dabei wird vermutlich Elektronendichte von der dreikernigen Komponente auf die Disulfidgruppe des Zweikernkomplexes übertragen, und das entstehende Elektronendefizit in $[Fe_3S_2(CO)_9]$ wird von der asymmetrischen Carbonylbrücke ausgeglichen. Dies erklärt gleichzeitig auch, warum sich das Mößbauerspektrum von $[Fe_3S_2(CO)_9][Fe_2(S_2)(CO)_6]$ von dem der isolierten Komplexe signifikant unterscheidet /21/.

$[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$ im Vergleich mit $[Mn_3Se_2(SeMe_3)(CO)_9]^{2-}$

Im System $[Mn_2(CO)_{10}]/Na_2Se/[Ph_4P]Cl$ konnte eine Weiterreaktion von $[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$ (**8a**) zu $[Mn_3Se_2(SeMe_3)(CO)_9]^{2-}$ (**9a**) beobachtet werden. Dieser Komplex bildet sich unter solvothermalen Bedingungen in Methanol, formal durch die Addition eines Methanselenolat-Liganden und die Entfernung eines Elektrons aus dem Mangangerüst. Dabei wird die μ_2 -SeMe₃-Brücke zwischen Mn(1) und Mn(3) eingebaut. Aus der asymmetrischen Carbonylbrücke zwischen Mn(2) und Mn(3)

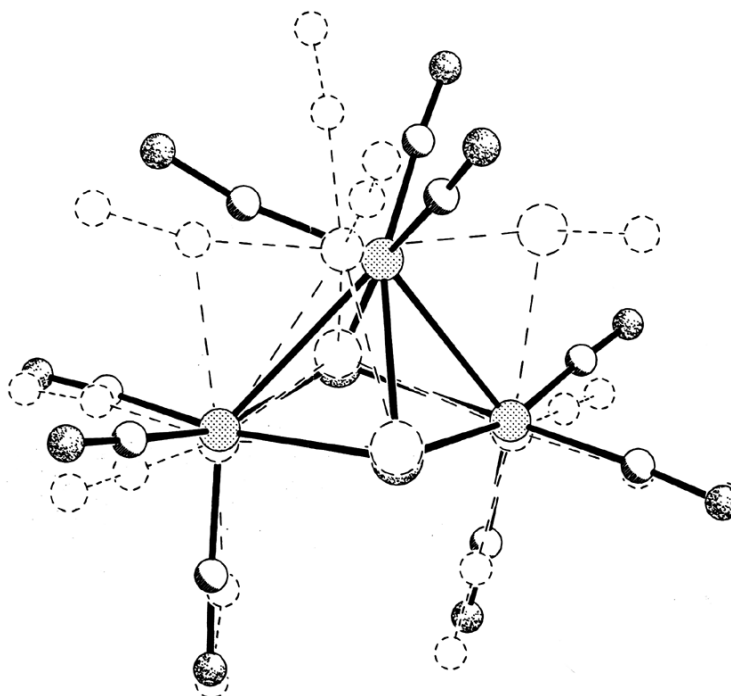


Abbildung 5.5: Überlagerung der Strukturen von $[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$ (fett) (**8a**) und $[Mn_3Se_2(SeMe_3)(CO)_9]^{2-}$ (gestrichelt) (**9a**)

entsteht eine vollständige μ_2 -CO Brücke. Abbildung 5.5 verdeutlicht diese Unterschiede. Die Stellung der terminalen Carbonyl-Liganden an Mn(1) und Mn(2) ändert sich dabei nur unwesentlich, während Mn(3) jetzt eine oktaedrische Koordination besitzt, die sich aus zwei terminalen CO-Liganden, der μ_2 -CO-Brücke, der μ_2 -SeMe₃-Brücke und den zwei μ_3 -Selenid-Liganden zusammensetzt. Die Einführung der μ_2 -SeMe₃-Brücke und die damit verbundene Änderung in der Geometrie von **8a**, d. h. die Entstehung von **9a**, konnten durch magnetische Messungen abgesichert werden. Der Komplex **9a** ist mit seiner geraden Anzahl von 50 Valenzelektronen diamagnetisch. Während das Komplex-Ion **9a** mit einer ungeraden Zahl an Valenzelektronen (49; PSEP-Theorie/22/) den erwarteten Paramagnetismus zeigt ($\mu_{\text{eff}} = 1.8 \mu_B$ für $[Mn_3Se_2(CO)_9]^{2-}$ bei 100 K). Dieser zeigt sich auch in den signifikant verbreiterten Resonanzen der Phenylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum. Abbildung 5.6 stellt die Signale, die Phenylprotonen von **8a** und **9a** verursachen, einander gegenüber.

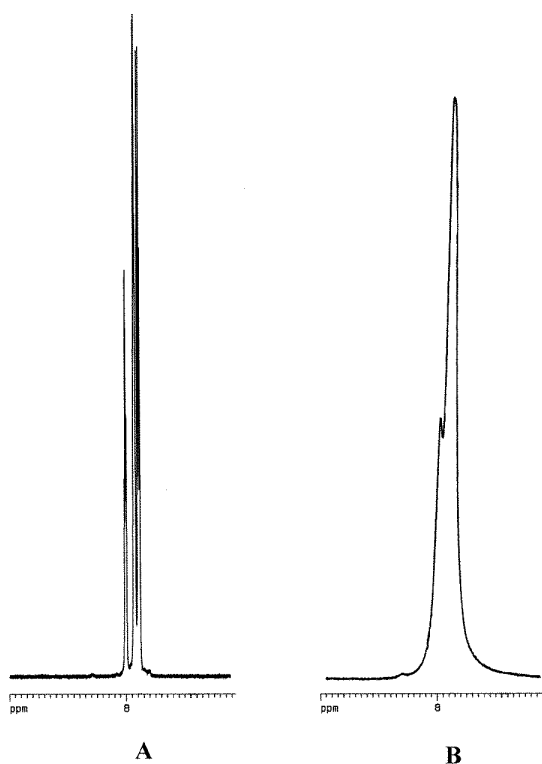


Abbildung 5.6: ¹H-NMR-Absorption der Phenylprotonen in $[Ph_4P]_2[Mn_3Se_2(CO)_9]$ (A) und $[Ph_4P]_2[Mn_3Se_2(SeMe_3)CO)_9]$ (B)