

## 6 Die Reaktionssysteme $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_2\text{E}_2/\text{Ph}_4\text{PCI}; \text{E}=\text{Se}, \text{Te}$

Ausgangspunkt auf dem Weg, Verbindungen mit neuen Metall-Chalcogen-Baueinheiten zu synthetisieren, ist die systematische Untersuchung der Systeme  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{Na}_2\text{Se}_2/[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  und  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{Na}_2\text{Te}_2/[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ . Angestrebt wird dabei die Darstellung von anionischen Komplexen mit  $\text{M}_6\text{E}_8$ -Baueinheiten und der Carbonylgruppe als terminalen Liganden, die sich besonders als neutraler Donorligand zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen am Metallatom eignet.

Die sechs Metallatome einer  $\text{M}_6\text{E}_8$ -Baueinheit bilden einen Metall-Oktaeder, wie er z. B. in den bekannten supraleitenden Chevrel-Phasen /23/ und auch in vielen Eisen- und Cobalt-Verbindungen vorliegt. Trotz der großen Verbreitung dieser Baueinheit sind bislang hauptsächlich phosphanhaltige Cluster der Zusammensetzung  $\text{M}_6\text{E}_8\text{L}_6$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}; \text{E}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{L}=\text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$ ) /9a-m/, die neutral oder kationisch sind, bekannt. Anionische Komplexe dieser Zusammensetzung sind bisher nicht synthetisiert worden. Substituiert man den terminalen Phosphinliganden durch die Carbonylgruppe, die stärkere  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften besitzt, werden auch anionische Cluster wahrscheinlicher. Erstaunlicherweise sind nur drei Verbindungen mit Carbonylgruppen als terminalem Liganden bekannt:  $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{CO})_6]\cdot 3\text{S}_8$  /9f/ und  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^n$ , ( $n=0,+1$ ) /9g,h/. Auf Grund dessen werden die Systeme  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_2\text{E}_2/\text{Ph}_4\text{PCI}; \text{E}=\text{Se}, \text{Te}$  auf die Existenz anionischer Cluster mit  $\text{M}_6\text{E}_8\text{L}_6$ -Baueinheiten geprüft.

Dabei kann bei der Stöchiometrie 1:1.5:1 das  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ -Anion (**10a**) dargestellt werden. Bei dem Verhältnis 1:2:1 können zwei unterschiedlich aufgebaute Anionen  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$  (**11a,b**) und  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^{2-}$  (**11c**) synthetisiert werden, die nebeneinander vorliegen. Trotz gezielter Untersuchungen gelingt es nicht, sie im Rahmen dieser Arbeit isoliert darzustellen.

Der Austausch der Ausgangsverbindung Natriumdiselenid durch Natriumditellurid und vergleichbare Reaktionsführung führte bisher nicht zu analogen Verbindungen mit  $\text{Co}_6\text{Te}_8$ -Baueinheiten, obwohl diese in Verbindungen mit Phosphinliganden, wie er z. B. in  $[\text{Co}_6\text{E}_8\text{L}_6]$  ( $\text{E}=\text{S}, \text{Se}$  und  $\text{Te}; \text{L}=\text{Et}_3\text{P}, \text{Ph}_3\text{P}$ ) /9a,b,c/ vorliegen.

Die systematischen Untersuchungen des Systems  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{Na}_2\text{Te}_2/[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  führen bei der Stöchiometrie 1.4:1:1.4 zu dem neuartigen  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion (**13a**), das zwei regelmäßige Cobaltfünfecke enthält, die ein pentagonales Prisma bilden. Neben  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$  **13** kann im  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{Na}_2\text{Te}_2/[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  System auch die Verbindung  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$  **12** synthetisiert werden. Dieser Neutralkomplex kann als mögliche Vorstufe für die Entstehung von  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$  angesehen werden.

---

Die Darstellung des Anions **13a** kann auch auf anderen Wegen realisiert werden. So gelingt seine Darstellung sowohl mit Hilfe der Solvothermalmethode in einer Ampulle als auch mit Hilfe der konventionellen Schlenktechnik, dabei liegt das Anion als  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}] \text{CHCl}_2$  (**14**) vor.

Trotz anschließender Experimente im System  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{Na}_2\text{Se}_2/[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  mit analoger Stöchiometrie und Reaktionsführung kann ein Selenderivat nicht dargestellt werden. Wie aber Arbeiten in einem anderen System zeigen (siehe Abschnitt 7), ist die Synthese eines  $[\text{Co}_{11}\text{Se}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anions auf einem anderen Wege möglich.

## 6.1 Verbindungen mit $\text{M}_6\text{E}_8$ -Baueinheiten

### 6.1.1 Synthese der Verbindungen mit $\text{M}_6\text{E}_8$ -Baueinheiten



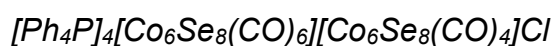
0.183 g (0.54 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0.202 g (0.99 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}_2$ , 0.186 g (0.50 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  und 1 ml THF (in Anwesenheit von 0.122 g (0.57 mmol) 1,3-Di-isopropyl-4.5-dimethylimidazo-lin-2-thion), werden in einer Pyrex-Glasampulle (siehe Abschnitt 3.1) eingefüllt und im Ofen für 24 Stunden bei 80 °C getempert. Das Produkt fällt in Form von kleinen schwarzrot-glänzende nadelförmige Kristalle aus.

Ausbeute: 321 mg (0.20 mmol); 74 % bezogen auf  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{NaCo}_6\text{Se}_8$ : (M=1608.93 g/mol)

Berechnet: C 22.40 % H 3.00 % O 22.40 %

Gefunden: C 23.32 % H 3.11 % O 23.95 %



0.214 g (0.62 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0.189 g (0.93 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}_2$ , 0.234 g (0.62 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  und 1ml Methanol werden in eine Pyrex-Glasampulle eingefüllt (siehe Abschnitt 3.1). Anschließend wird im Ofen für 24 Stunden bei 80 °C getempert. Das Produkt fällt in Form von kleinen braunschwarzen Nadeln an.

Ausbeute: 313mg (0.09 mmol); 84% bezogen auf  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{106}\text{H}_{80}\text{O}_{10}\text{P}_4\text{ClCo}_{12}\text{Se}_{16}$ : (M=3643.55 g/mol)

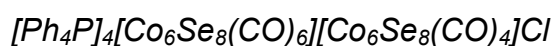
Berechnet: C 34.94 % H 2.21 % O 4.39 %

Gefunden: C 35.72 % H 2.29 % O 4.51 %

### 6.1.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen



$[\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]$  kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe R3 mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=15.915(3)$  und  $c=15.749(3)$  Å bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0304$  anpassen. Weitere Einzelheiten siehe Tabelle 6.1.



$[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]\text{Cl}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit 0.5 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=10.530(11)$ ,  $b=12.710(13)$ ,  $c=12.888(12)$  Å,  $\alpha=66.80(8)$ ,  $\beta=66.99(7)$  und  $\gamma=70.17(8)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0396$  anpassen. Weitere Einzelheiten siehe Tabelle 6.2.

Tabelle 6.1: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]$  (10)

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{NaCo}_6\text{Se}_8$
Formelgewicht	1608.93
Kristallgröße [mm]	ca. $0.55 \cdot 0.28 \cdot 0.26$
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R3
a [Å]	15.915(3)
c [Å]	15.749(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	3453.23
Z	3
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	8.50
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	2.320
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.497 - 0.441
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ ( $\pm h, +k, +l$ )
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (4 bis $29^\circ \text{ min}^{-1}$ )
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden), H-Atome berechnet
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und mit einem 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	1668, davon 1411 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	89
$R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o $	0.0304
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0342

Tabelle 6.2: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]\text{Cl}$  (**11**)

Summenformel	$\text{C}_{106}\text{H}_{80}\text{O}_{10}\text{P}_4\text{ClCo}_{12}\text{Se}_{16}$
Formelgewicht	3643.55
Kristallgröße [mm]	ca. 0.68•0.27•0.25
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
a [Å]	10.530(11)
b [Å]	12.710(13)
c [Å]	12.888(12)
$\alpha$ [°]	66.80(8)
$\beta$ [°]	66.99(7)
$\gamma$ [°]	70.17(8)
V [Å <sup>3</sup> ]	1423.85
Z	0.5
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.95
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	2.125
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.512 - 0.422
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h, $\pm k$ , $\pm l$ )
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 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	6208, davon 4695 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	372
$R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o $	0.0396
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0376

### 6.1.3 Strukturbeschreibung und -diskussion



In den Kristallen der Verbindung  $[\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]$  (**10**) liegen neben  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ -Anionen Natriumkationen vor, die von je sechs THF-Molekülen oktaedrisch koordiniert sind.

Die Struktur des  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ -Anions (**10a**) kann als ein Würfel aus acht Selenatomen (mit der Symmetrie der Punktgruppe  $D_4$ ), über dessen Flächen Cobaltatome stehen, beschrieben werden. Die sechs Cobaltatome bilden ihrerseits ein fast perfektes Oktaeder der Symmetrie  $O_h$ . Folglich sind alle acht  $\text{Co}_3$ -Dreiecke des Metalloctaeders durch je einen  $\mu_3$ -Se-Liganden überbrückt. Jedes Cobaltatom bindet zusätzlich zu den vier Selenatomen eine terminale CO-Gruppe, so daß es eine quadratisch-pyramidale Koordination besitzt. Ausgewählte Winkel und Abstände sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt.

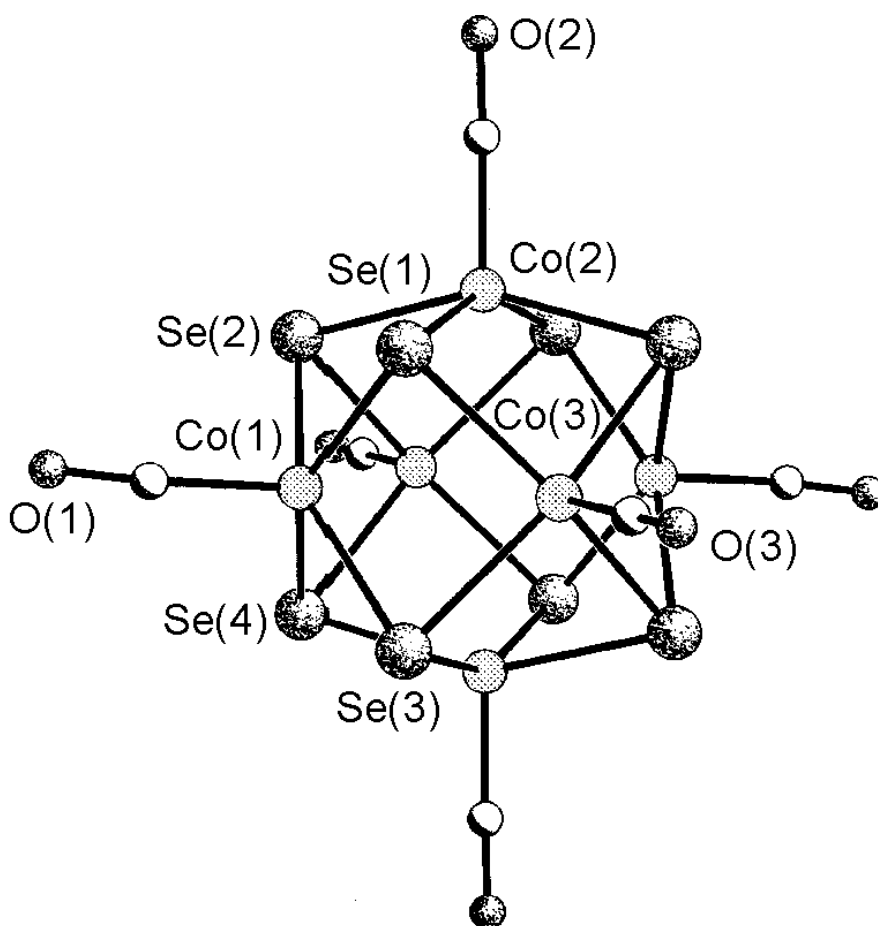


Abbildung 6.1: Struktur des  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ -Anions (**10a**)

Im Prinzip ist das  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ -Anion wie die um ein Valenzelektron ärmere, neutrale Verbindung  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  /9g/ aufgebaut. Wie zu erwarten besitzt **10a** einen um 0.065 Å verlängerten mittleren Co-Co-Abstand.

Die Kristallstrukturdaten bereits bekannter phosphinhaltiger  $[\text{M}_6\text{E}_8(\text{PR}_3)_6]^{0,n+}$ -Verbindungen (M=Co,Fe; E=S,Se; R=Me,Et,Ph; n=0,+1,+2,+3,+4) zeigen, daß die Valenzelektronenkonzentration einen starken Einfluß auf die Bindungsverhältnisse innerhalb des Clusters hat. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der M-M-Abstände in Verbindungen, die sich jeweils um ein Valenzelektron unterscheiden: z. B. 2.817(2) Å in  $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]$  /9k/ und 2.794(2) Å in  $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]^+$  /9k/ (Differenz: 0.023 Å), oder in  $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_6]$  /9a/ und  $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$  /9d/ (Differenz: 0.055 Å). Der M-E-Abstand bleibt dabei konstant.

Wie die oben genannten Beispiele zeigen, ändert ein zusätzliches Valenzelektron nichts am Grundgerüst eines Komplexes. So kann die Verlängerung des Co-Co-Abstandes von 2.903 Å (in  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ) auf 2.968 Å (im  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ -Komplex) darauf zurückgeführt werden, daß vermutlich eines der antibindenden Molekülorbitale des  $\text{Co}_6$ -Clusters besetzt wird. Der durchschnittliche Co-Se-Abstand ändert sich nur geringfügig um 0.010 Å, der Co-C Abstand ist um 0.042 Å länger.

Offensichtlich sind alle Bindungen dieses Clusters schwächer als in seinem neutralen Pendant. Dies spiegelt sich ebenfalls im  $\text{Co}_6$ -Oktaedervolumen wider, welches von 11.53 Å<sup>3</sup> auf 12.32 Å<sup>3</sup> in **10a** anwächst. Ausgewählte Abstände und Winkel beider Spezies sind in Tabelle 6.4 einander gegenübergestellt.



Tabelle 6.3: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im Anion  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$  (**10a**)

<b>Abstände:</b>		<b>Winkel:</b>	
Co-Co <sup>a</sup>	2.979(1) (2x)	Co <sup>a</sup> -Co-Co <sup>b</sup>	90.0(1) (2x)
Co-Co <sup>b</sup>	2.956(1) (2x)	Co <sup>a</sup> -Co-Co <sup>c</sup>	60.0(1)
<i>Mittelwert Co-Co</i>	2.968	Co <sup>b</sup> -Co-Co <sup>c</sup>	59.7(1) (2x)
		Co <sup>b</sup> -Co-Co <sup>d</sup>	60.5(1)
Co-Se(1)	2.356(1)	<i>Mittelwert Co-Co-Co</i>	60.0 bzw. 90.0
Co-Se(2)	2.351(1)		
Co-Se(2 <sup>b</sup> )	2.350(1)	Se(1)-Co-Se(2)	156.7(1)
Co-Se(2 <sup>d</sup> )	2.348(1)	Se(1)-Co-Se(2 <sup>b</sup> )	87.2(1)
		Se(1)-Co-Se(2 <sup>d</sup> )	87.2(1)
Se(1)-Co	2.356(1) (3x)	Se(2)-Co-Se(2 <sup>b</sup> )	88.2(1)
Se(2)-Co	2.351(1)	Se(2)-Co-Se(2 <sup>d</sup> )	88.3(1)
Se(2)-Co <sup>b</sup>	2.348(1)	Se(2 <sup>b</sup> )-Co-Se(2 <sup>d</sup> )	157.3(1)
Se(2)-Co <sup>d</sup>	2.350(1)	<i>Mittelwert Se-Co-Se</i>	87.7 bzw. 157.0
<i>Mittelwert Co-Se</i>	2.352		
		Se(1)-Co-C(1)	103.7(2)
		Se(2)-Co-C(1)	99.6(2)
Co-C(1)	1.752(5)	C(1)-Co-Se(2 <sup>b</sup> )	101.8(2)
		C(1)-Co-Se(2 <sup>d</sup> )	100.9(1)
C(1)-O(1)	1.135(7)	<i>Mittelwert C-Co-Se</i>	101.5
<b>Winkel:</b>		Co-Se(1)-Co <sup>a</sup>	78.4(1) (3x)
Co-C(1)-O(1)	179.3(5)	Co-Se(2)-Co <sup>b</sup>	78.0(1)
		Co-Se(2)-Co <sup>d</sup>	77.9(1)
		Co-Se(2)-Co <sup>d</sup>	78.7(1)
		<i>Mittelwert Co-Se-Co</i>	78.3
Symmetrietransformationen:	<sup>a</sup> , -y, x-y, z		
	<sup>b</sup> , y, y-x, 1-z		
	<sup>c</sup> , y-x, -x, z		
	<sup>d</sup> , x-y, x, 1-z		
	<sup>e</sup> , 2/3-x, 4/3-y, 4/3-z		
	<sup>f</sup> , 1-y, 1-y+x, z		

$[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]\text{Cl}$ 

Die hier beschriebene Verbindung mit der Summenformel  $\text{Co}_{12}\text{Se}_{16}\text{C}_{106}\text{H}_{80}\text{O}_{10}\text{P}_4$  hat die ungewöhnliche Zusammensetzung  $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]\text{Cl}$  (**11**). Dabei liegen im Kristall drei unterschiedliche Anionen im Verhältnis von 1:1:2 vor, wobei zwei identisch aufgebaut sind:  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$  (**11a**) und  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^{2-}$  (**11b**). Alle drei Anionen **11a**, **11b** und  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^{2-}$  (**11c**) können aus der Fehlordnung von vieren der sechs Cobaltatome und zweier CO-Gruppen ermittelt werden. Zusätzlich enthält der Kristall noch acht  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kationen und zwei Chloridionen, dabei besetzen die Chloridionen abwechselnd jeweils die Positionen der zwei fehlgeordneten CO-Gruppen.

 $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^{2-}$ 

Das  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^{2-}$ -Anion besitzt das gleiche  $\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6$ -Grundgerüst wie das unter 6.1.3.1 beschriebene einfach geladene  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ -Anion (Abb. 6.1). Wie zu erwarten ist der M-M-Abstand in **11c** größer als in **10a**, (3.070 bzw. 2.968 Å) verursacht durch das zusätzliche Valenzelektron. Aus Tabelle 6.4 (Co-Co-Abstände für  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ , **10a** und **11c**) geht hervor, daß das erste zusätzliche Elektron die M-M-Bindung um 0.65 Å verlängert. Das zweite verlängert die M-M-Bindung um weitere 0.102 Å, sehr wahrscheinlich durch die vollständige Besetzung eines der antibindenden  $\text{Co}_6$ -Molekülorbitale.

Das Volumen der  $\text{Co}_6$ -Oktaeder wird mit der Zunahme der Valenzelektronenzahl größer, in **10a** liegt es bei  $12.32 \text{ \AA}^3$ , wächst dann mit einem zusätzlichen Elektron um 0.79 Å in **11a**, mit zwei Valenzelektronen um 2.10 Å in **11c**. Die Co-Se-Distanz ist um 0.011 Å kürzer.

 $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]$ 

Die beiden Anionen **11a** und **11b** bzw. deren Grundgerüste sind bisher völlig unbekannt (s. Abb. 6.3). Der wichtigste Unterschied zu der Gruppe der  $\text{M}_6\text{E}_8\text{L}_6$ -Cluster ist das Fehlen zweier terminaler CO-Liganden. Diese Änderung der Ligandensphäre führt dazu, daß die Cobaltatome, die keine terminale CO-Gruppe mehr besitzen, nicht mehr über der Fläche des  $\text{Se}_8$ -Würfels stehen, sondern darunter. Sie nehmen dann zueinander einen Abstand ein, der im Bereich einer starken Co-Co-Wechselwirkung liegt. Für Anion **11a** liegt der Co-Co-Abstand bei ca. 2.563 Å, für **11b** bei 2.640 Å. Damit liegt der Co-Co-Abstand eindeutig im bindenden Bereich wie z. B. in dem Komplex  $\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}$  (2.616 Å). **10a** und **11c** besitzen einen erheblich längeren Co-Co-Abstand von 2.968 und 3.070 Å.

Tabelle 6.4: Die Klasse der  $\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_x$ -Cluster ( $x=4$  oder  $6$ ), Gegenüberstellung ausgewählter Abstände und Winkel

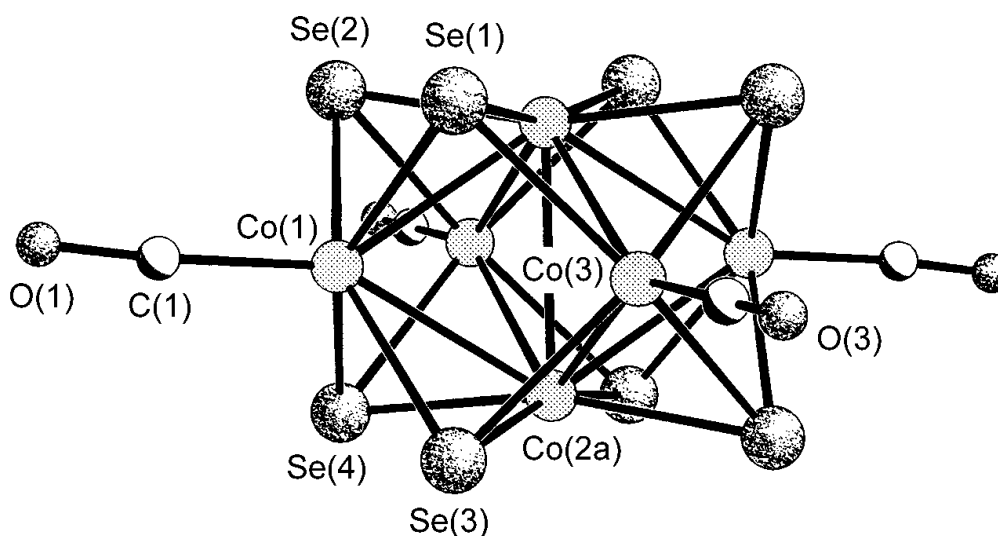
Abstände und Winkel	$[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]$ /9g/	$[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^-$ 10a	$[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^{2-}$ 11c	$[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$ 11a
Co-Co	2.903(1) (2.892-2.916)	2.968(1) (2.956-2.979)	3.070(5) (3.039-3.125)	2.563(5) (2.468-2.677)
Se.....Se	3.553(1) und 3.746(1)		3.284(4) und 4.610(5)	
Co-Co-Co	60.0(1) bzw. 90.0(1)	60.0(1) bzw. 90.0(1)	60.4(1) bzw. 90.0(1)	58.1(1) bzw. 73.8(1) bzw. 116.3(3)
Co-Se	2.342(1)	2.352(1)	2.363(3)	2.317(5)
Se-Co-Se	88.1(1)	87.7(1) bzw. 157.0(1)	87.0(1) bzw. 153.6(1)	89.1(1) bzw. 165.4(3)
Co-Se-Co	76.6(1)	78.3(1)	80.8(1)	65.6(1) bzw. 80.3(1)
C-O	1.141(6)	1.135(7)	1.140(10)	1.136(10)
Co-C-O	178.7(4)	179.3(5)	176.0(4)	176.9(4)
$V(\text{Co}_6)[\text{Å}^3]^x$	11.53	12.32	13.63	7.93

<sup>x</sup>  $V_0 = \sqrt{2}(a^3/3)$ , wobei  $V_0$  das Oktaedervolumen und  $a$  die Seitenlänge des Oktaeders ist.

Der Co-Co-Co Winkel ist nicht mehr ganz ideal ( $60^\circ$  und  $90^\circ$ ), sondern hat drei unterschiedliche Werte  $58.1^\circ$ ,  $73.8^\circ$  und  $116.3^\circ$ .

Die Änderung der Co-Co-Co Winkel bzw. die Verkürzung der Co-Co-Abstände wirkt sich auf den gesamten Aufbau des Clusters aus. Dadurch daß die Cobaltatome näher zusammenrücken wird der  $\text{Co}_6$ -Oktaeder entlang der  $\text{Co}(2a)/\text{Co}(2a')$ -Achse gestaucht.

Abgesehen davon werden auch die Se-Se-Abstände signifikant kürzer ( $3.553 \text{ Å}$  in  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  und  $3.254 \text{ Å}$  in **11c**), d. h. der gesamte Cluster wird kleiner und kompakter. Der Vergleich der beiden Volumina der  $\text{Co}_6$ -Oktaeder zeigt das ganz deutlich: Der Wert von  $11.53 \text{ Å}^3$  in der neutralen Verbindung  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  verringert sich auf  $7.93 \text{ Å}^3$  im Anion  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$  **11a** bzw.  $8.67 \text{ Å}^3$  in **11b**.

Abbildung 6.2: Struktur des  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^{2-}$ -Anions (**11a**)

Das neuartige  $\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4^{2-}$  Clustergerüst konnte auch in Schwefelderivaten (Arbeiten in unserem Arbeitskreis/24/) im System  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_2\text{S}_2/\text{Ph}_4\text{PCl}$  beobachtet werden. Auch hier liegen im Kristall zwei unterschiedliche Anionenarten vor, jedoch ist das Verhältnis dieser Anionen  $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{CO})_6]^{2-}$  zu  $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{CO})_4]^{2-}$  3:1, d.h. die neue Clusterklasse  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^{2-}$  ist nur zu einem Drittel enthalten, im Gegensatz zu einem 50%igem Anteil im Selensystem. Im schwefelanalogen System liegen im Kristall ebenfalls zusätzliche Chloridionen vor, die zur Stabilität dieser interessanten Clusterklasse beitragen.

Die oben beschriebenen Beobachtungen und Vergleiche können darauf hindeuten, daß ein isoliertes  $[\text{Co}_6\text{E}_8(\text{CO})_6]^{2-}$ -Anion ( $\text{E}=\text{S},\text{Se}$ ) thermodynamisch nicht besonders stabil ist und nur in Begleitung von  $[\text{Co}_6\text{E}_8(\text{CO})_4]^{2-}$ -Clustern kristallisiert, bzw. zu diesen sich im Laufe der Zeit umsetzt. Wie bereits in Abschnitt 6.1.3 beschrieben, sind alle Bindungen im einfach negativ geladenen  $[\text{Co}_6\text{E}_8(\text{CO})_6]^{-}$ -Anion verlängert, durch eine weitere negative Ladung verstärkt sich diese Tendenz. Dies kann zur Destabilisierung des Clusters führen, so daß das System in Richtung auf den energetisch stabileren Cluster vom Typ  $[\text{Co}_6\text{E}_8(\text{CO})_4]^{2-}$  ausweicht, der durch insgesamt kürzere Bindungen eine höhere Stabilität aufweisen sollte.

Tabelle 6.5a: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^{2-}$ -Anion (**11c**)

---

<b>Abstände:</b>		<b>Winkel:</b>	
<i>Mittelwert (Co...Co)</i>	3.070	<i>Mittelwert (Co-Co-Co)</i>	60.0 bzw. 90.0
Co(1)-Se(1)	2.370(3)	Se(1)-Co(1)-Se(2)	87.7(1)
Co(1)-Se(2)	2.369(3)	Se(1)-Co(1)-Se(3)	87.1(1)
Co(1)-Se(3)	2.378(3)	Se(1)-Co(1)-Se(4)	151.8(1)
Co(1)-Se(4)	2.368(3)	Se(2)-Co(1)-Se(3)	152.3(1)
		Se(2)-Co(1)-Se(4)	86.6(1)
Co(2)-Se(1)	2.359(4)	Se(3)-Co(1)-Se(4)	85.2(1)
Co(2)-Se(2)	2.380(3)		
Co(3)-Se(1)	2.344(3)	Se(1)-Co(1)-C(1)	100.4(2)
Co(3)-Se(3)	2.362(3)	Se(2)-Co(1)-C(1)	100.8(3)
<i>Mittelwert (Co-Se)</i>	2.363	Se(3)-Co(1)-C(1)	106.9(3)
		Se(4)-Co(1)-C(1)	107.7(2)
C(1)-O(1)	1.149(7)	Co(1)-Se(1)-Co(2)	81.3(1)
C(2)-O(2)	1.148(10)	Co(1)-Se(1)-Co(3)	80.3(1)
C(3)-O(3)	1.123(14)	Co(2)-Se(1)-Co(3)	80.4(1)
<i>Mittelwert Co-O</i>	1.140	<i>Mittelwert Co-Se-Co</i>	80.8

---

Tabelle 6.5b: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$ -Anion (**11a, b**) **$[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$ -Anion (A)**Co(1) und Co(3): Koordination wie in  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$ -Ion

<b>Abstände:</b>		<b>Winkel:</b>	
Co(2a)-Co(1)	2.597(5)	Co(1)-Co(2a)-Co(3)	73.7(1)
Co(2a)-Co(3)	2.468(5)	Co(1)-Co(2a)-Co(1)'	117.3(3)
<i>Mittelwert (Co-Co)</i>	2.563	Co(1)-Co(2a)-Co(2a)'	57.8(1)
		<i>Mittelwert (Co-Co-Co)</i>	58.1, 73.8 bzw. 116.3
Co(2a)-Se(3)	2.302(5)		
Co(2a)-Se(4)	2.333(4)	Se(1)′-Co(2a)-Se(2)′	90.3(1)
<i>Mittelwert (Co-Se)</i>	2.317	Se(1)′-Co(2a)-Se(3)′	165.0(3)
		<i>Mittelwert (Se-Co-Se)</i>	89.1 bzw. 165.4
C(1)-O(1)	1.149(7)		
C(3)-O(3)	1.123(14)	Co(1)-Se(1)-Co(2a)′	65.5(1)
<i>Mittelwert (C-O)</i>	1.136	Co(1)-Se(1)-Co(3)	80.3(1)
		<i>Mittelwert (Co-Se-Co)</i>	80.3 bzw. 65.6

 **$[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$ -Anion (B)**Co(1) und Co(3): Koordination wie in  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$ -Ion

<b>Abstände:</b>		<b>Winkel:</b>	
Co(3a)-Co(1)	2.596(6)	Co(1)-Co(3a)-Co(2)	72.9(1)
Co(3a)-Co(2)	2.587(5)	Co(1)-Co(3a)-Co(1)′	115.1(3)
<i>Mittelwert (Co-Co)</i>	2.641	Co(1)-Co(3a)-Co(3a)′	57.8(2)
		<i>Mittelwert (Co-Co-Co)</i>	57.5, 73.2 bzw. 115.0
Co(a)-Se(2)	2.292(5)		
Co(3a)-Se(4)	2.310(5)	Se(1)′-Co(3a)-Se(2)	167.9(3)
<i>Mittelwert (Co-Se)</i>	2.314	Se(1)′-Co(3a)-Se(3)′	89.4(1)
		<i>Mittelwert (Se-Co-Se)</i>	89.5 bzw. 168.8
C(1)-O(1)	1.149(7)		
C(2)-O(2)	1.148(10)	Co(1)-Se(1)-Co(2)	81.3(1)
<i>Mittelwert (Co-O)</i>	1.149	Co(1)-Se(1)-Co(3a)′	67.5(1)
		<i>Mittelwert (Co-Se-Co)</i>	67.5 bzw. 81.8

Symmetrietransformation: (′), -x, -y, 2-z

## 6.2 Weitere Verbindungen mit neuartigen Baueinheiten in den Systemen $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_2\text{E}_2/\text{Ph}_4\text{PCI}$ , $\text{E}=\text{Se}, \text{Te}$

### 6.2.1 Synthese der Verbindungen

#### $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$

In eine Pyrex-Glasampulle werden 0.137 g (0.40 mmol)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , 0.060g (0.20 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}_2$ , 0.037g (0.1 mmol)  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  und 1 ml Methanol eingefüllt (siehe Abschnitt 3.1). Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Ofen bei 80°C, 64 h getempert. Das Produkt fällt in Form von kleinen schwarz-violetten Nadeln aus.

Ausbeute: 84 mg (0.10 mmol); 53 % bezogen auf Co

Elementaranalyse für  $\text{C}_{11}\text{O}_{11}\text{Co}_4\text{Te}_2$  (M=799.03 g/mol)

Berechnet: C 16.35 % O 22.03 %

Gefunden: C 16.81 % O 22.47 %

Schwingungsspektrum:

IR  $\nu(\text{CO}, \text{in KBr})$ : 1982(s), 1938(w), 1632)(w)  $\text{cm}^{-1}$

#### $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$

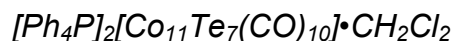
0.198 g (0.58 mmol)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , 0.116g (0.39 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}_2$ , 0.217g (0.58 mmol)  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  in 0.8 ml Methanol werden in eine Pyrex-Glasampulle eingefüllt (siehe Abschnitt 3.1). Das Reaktionsgemisch wird im Ofen bei 80 °C, 64 h getempert. Das Produkt fällt in Form von kleinen schwarzen blöckchenförmigen Kristallen oder in Form eines schwarzen Pulvers gleicher Zusammensetzung aus. Die Schwingungsspektren zeigen, daß die Reaktion reproduzierbar ist und das entstandene Pulver die gleichen Banden liefert wie die Kristalle.

Ausbeute: 40 mg (0.10 mmol); 10 % bezogen auf  $\text{Na}_2\text{Te}_2$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Co}_{11}\text{P}_2\text{Te}_7$ : (M=2500.27 g/mol)

Berechnet: C 27.86 % H 1.61 % O 6.40 %

Gefunden: C 28.41% H 1.66 % O 6.54 %



0.608g (2.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  wird in 10 ml DMF in einem 50 ml Kolben suspendiert. Zu der rotbraunen Lösung werden dann 0.866 g (2.5 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zugegeben. Dabei wird eine Gasentwicklung beobachtet. Die Reaktionslösung wird dann unter Rückfluß ca. 10 min gekocht bevor 0.385g (1 mmol)  $\text{Ph}_4\text{P}\text{Cl}$  zugegeben wird. Man läßt die Lösung abkühlen und rührt für weitere 30 Minuten. Dann wird das DMF unter Vakuum abdestilliert, der Feststoff in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit Diethylether überschichtet. Nach ca.1-2 Tagen fallen kleine schwarze Kristalle aus.

Ausbeute: 427 mg (0.17 mmol); 38 % bezogen auf  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Co}_{11}\text{P}_2\text{Te}_7$ : (M=2585.20 g/mol)

Berechnet: C 27.86 % H 1.61 % O 6.40 %

Gefunden: C 28.41 % H 1.64 % O 6.53 %

Schwingungsspektren:

IR  $\nu(\text{CO}$ , in KBr): 1975(w), 1925(m), 1984(s)  $\text{cm}^{-1}$

IR  $\nu(\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Film): 1984(s), 1675(m)  $\text{cm}^{-1}$



## 6.2.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

### $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$

$[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=9.544(2)$ ,  $b=6.984(2)$ ,  $c=28.061(6)\text{\AA}$  und  $\beta=92.01(1)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0365$  anpassen. weitere Einzelheiten siehe Tabelle 6.6.

### $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=14.457(8)$ ,  $b=14.470(7)$ ,  $c=19.244(11)\text{\AA}$ ,  $\alpha=79.15(4)$ ,  $\beta=70.05(4)$  und  $\chi=62.19(3)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0565$  anpassen. Weitere Einzelheiten siehe Tabelle 6.7.

### $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}] \text{CH}_2\text{Cl}_2$

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}] \text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/\text{c}$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=24.682(5)$ ,  $b=13.896(2)$ ,  $c=20.807(4)$  und  $\beta=105.35(1)^\circ$  bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von  $R=0.0317$  anpassen. Weitere Einzelheiten siehe Tabelle 6.8.

Tabelle 6.6: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$  (12)

Summenformel	$\text{C}_{11}\text{O}_{11}\text{Co}_4\text{Te}_2$
Formelgewicht	799.03
Kristallgröße [mm]	ca. $0.65 \cdot 0.23 \cdot 0.17$
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{n}$
a [Å]	9.544(2)
b [Å]	6.984(2)
c [Å]	28.061(6)
$\beta$ [°]	92.01(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	1869.26
Z	4
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.60
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	2.839
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.983 - 0.644
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ (+h,+k, $\pm$ l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (4 bis $29^\circ \text{ min}^{-1}$ )
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Atome anisotrop, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2 (F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe	2943, davon 2092 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	254
$R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o $	0.0365
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0348

Tabelle 6.7: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$  (**13**)

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{Co}_{11}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Te}_7$
Formelgewicht	2500.27
Kristallgröße [mm]	ca. 0.47•0.28•0.18
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ oder $\text{P}1?$
a [Å]	14.457(8)
b [Å]	14.470(7)
c [Å]	19.244(11)
$\alpha$ [°]	79.15(4)
$\beta$ [°]	70.05(4)
$\chi$ [°]	62.19(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	3344.88
Z	2
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.74
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	2.482
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.984 - 0.473
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 48^\circ$ (+h, $\pm$ k, $\pm$ l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 bis $29^\circ \text{ min}^{-1}$ )
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	10493, davon 8126 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	795
$R = (\sum  F_o  -  F_c ) / \sum  F_o $	0.0565
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0614

Tabelle 6.8: Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**14**)

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{Co}_{11}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Te}_7$
Formelgewicht	2585.20
Kristallgröße [mm]	ca. 0.45•0.42•0.22
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	24.682(5)
b [Å]	13.896(2)
c [Å]	20.807(4)
$\beta$ [°]	105.35(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	6881.83
Z	4
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.66
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	2.495
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK $\alpha$ ))
Meßmethode	$\omega$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich	0.558 - 0.460
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ ( $\pm h, +k, \pm l$ )
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 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	7510, davon 6769 beobachtet ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ )
Zahl der Variablen	414
$R = (\sum  F_o  -  F_c ) / \sum  F_o $	0.0317
$R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0388

### 6.2.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

Das Anion  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$  (**13a**), ist in den beiden Verbindungen  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$  (**13**) und  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**14**) enthalten, deshalb werden diese gemeinsam diskutiert. Die neutrale Verbindung  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$  (**12**) kann als mögliche Vorstufe für die in (**13a**) neu gefundene pentagonal-prismatische  $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ -Baueinheit betrachtet werden und wird deshalb als erster Komplex beschrieben und diskutiert.

#### $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$

Der neutrale Komplex  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$  (**12**) hat die idealisierte Punktsymmetrie  $C_{2v}$  (s. Abb. 6.4). Das tetranucleare Metallgerüst besteht aus einer Kette von Cobaltatomen, die durch Metall-Metall-Bindungen aneinander gebunden sind. Die Anordnung der Metallatom-Kette zeigt Ähnlichkeiten mit einem Pentagon, dem eine Ecke fehlt. Ein ähnlicher Verbindungstyp ist von Sb und Bi ( $[\text{Co}_4\text{Sb}_2(\text{CO})_{11}]$  und  $[\text{Co}_4\text{Bi}_2(\text{CO})_{11}]$ ) bekannt/25/. Ausgewählte Winkel und Abstände sind in Tabelle 6.9 zusammengestellt.

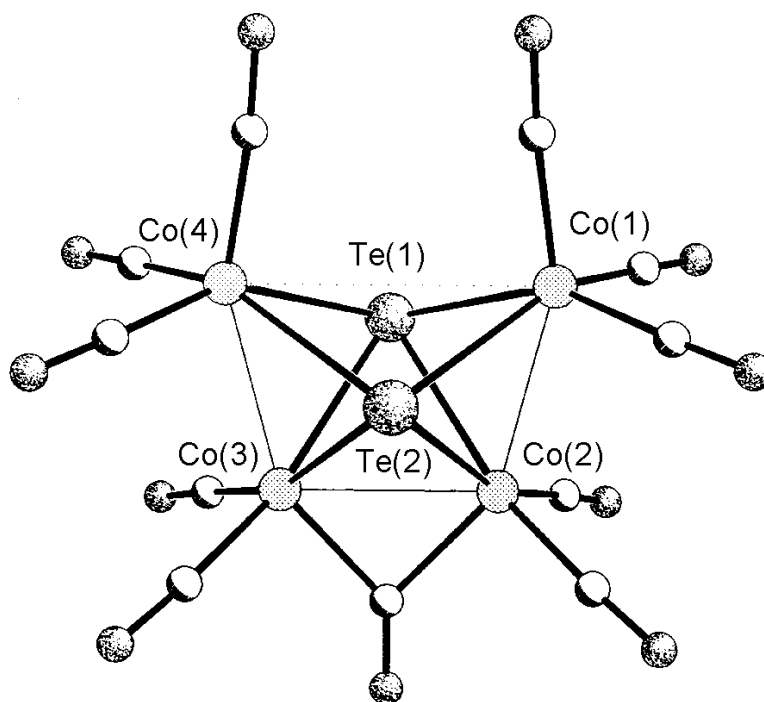


Abbildung 6.3: Struktur der Verbindung  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$

Die trapezförmige Anordnung (Abb. 6.4) der Cobaltatome stimmt mit der 18-Elektronen-Regel überein, welche für drei Co-Co-Bindungen 66 Valenzelektronen vorhersagt. Andere tetranucleare Carbonyl-Komplexe mit Chalcogen-Liganden der Zusammensetzung  $[\text{M}_2\text{M}'_2\text{X}_2(\text{CO})_{11}]$  (z.B. M, M'=Fe, X=S;/7a/ M, M'=Ru, X=Se,Te;/26/ M=Ru, M'=Fe, X=Te/26/; M=Co, M'=Fe, X=S/7d/)

haben entsprechend mit vier Metall-Metall-Bindungen 62 (M=Fe, Ru) bzw. 64 (M=Co) Valenzelektronen.

Die drei Co-Co-Bindungen in **12** bestehen aus einer kürzeren (2.592(2) Å) sowie zwei längeren Bindungen (2.626(2) Å). Diese entsprechen Metall-Metall-Bindungen, wie sie auch in  $[(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{CoTe}]_2/3\text{m}/$ ,  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_6(\text{Et}_3\text{P})_4]/7\text{f}/$  und  $[\text{Co}_6\text{Te}_8(\text{PET}_3)_6]/9\text{c}/$  vorliegen.

Die vier Cobalt-Atome werden von zwei  $\mu_4$ -Te-Liganden überbrückt, die mit einem durchschnittlichen Abstand von 2.598 Å an die Co-Atome gebunden sind. Aufgrund der langen nicht-bindenden Co(1)...Co(4)-Entfernung stehen die Telluratome in einem Abstand von 3.063(1) Å zueinander.

Die Koordination der vier formal monovalenten Cobalt-Atome wird durch zehn terminal gebundene CO-Gruppen und eine CO-Brücke, die zwischen Co(2) und Co(3) ausgebildet ist, vervollständigt und resultiert in einer quadratisch-pyramidalen Ligandenanordnung für jedes der Cobaltatome.

Tabelle 6.9: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$  (**12**)

<b>Abstände:</b>		<b>Winkel:</b>	
Co(1)-Co(2)	2.630(2)	Co(2)-Co(1)⋯Co(4)	77.0(1)
Co(2)-Co(3)	2.592(2)	Co(3)-Co(2)-Co(1)	102.8(1)
Co(3)-Co(4)	2.626(2)	Co(4)-Co(3)-Co(2)	103.6(1)
<i>Mittelwert (Co-Co)</i>	<i>2.616</i>	Co(1)⋯Co(4)-Co(3)	76.6(1)
Co(1)⋯Co(4)	3.795(2)		
		Co(1)-Te(1)-Co(2)	60.8(1)
Te(1)⋯Te(2)	3.063(1)	Co(1)-Te(1)-Co(3)	103.7(1)
		Co(1)-Te(1)-Co(4)	93.5(1)
Co(1)-Te(1)	2.601(2)	Co(2)-Te(1)-Co(3)	60.0(1)
Co(2)-Te(1)	2.593(2)	Co(2)-Te(1)-Co(4)	104.1(1)
Co(3)-Te(1)	2.589(2)	Co(3)-Te(1)-Co(4)	60.7(1)
Co(4)-Te(1)	2.609(2)		
<i>Mittelwert (Co-Te)</i>	<i>2.598</i>	Te(1)-Co(1)-Te(2)	72.2(1)
		Te(1)-Co(2)-Te(2)	72.4(1)

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$  und  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$  (**13**) und  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**14**) enthalten beide das gleiche  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion (**13a**).

**13a** enthält die neuartige  $\text{Co}_{11}$ -Einheit, welche aus einem pentagonalen Prisma aus Cobaltatomen besteht, in das ein zusätzliches Cobaltatom im Zentrum eingebaut ist (Abb. 6.5). Dies ist das erste Beispiel eines Übergangsmetall-Chalcogen-Carbonyl-Komplexes, der ein pentagonales Metallprisma als zentrale Baueinheit enthält. Der Komplex  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}/27/$  ist bislang das einzige Beispiel, das eine vergleichbare Baueinheit, nämlich ein pentagonales Antiprisma, enthält. Sehr selten sind ebenfalls einfache pentagonale Metallflächen wie die in  $[\text{Ni}(\mu_5\text{-S})(\text{SR})_5]/28/$  und in  $[\text{Mn}(\mu_5\text{-In})(\text{CO})_5]/29/$ . Ausgewählte Abstände und Winkel von **13a** sind in Tabelle 6.10 zusammengestellt.

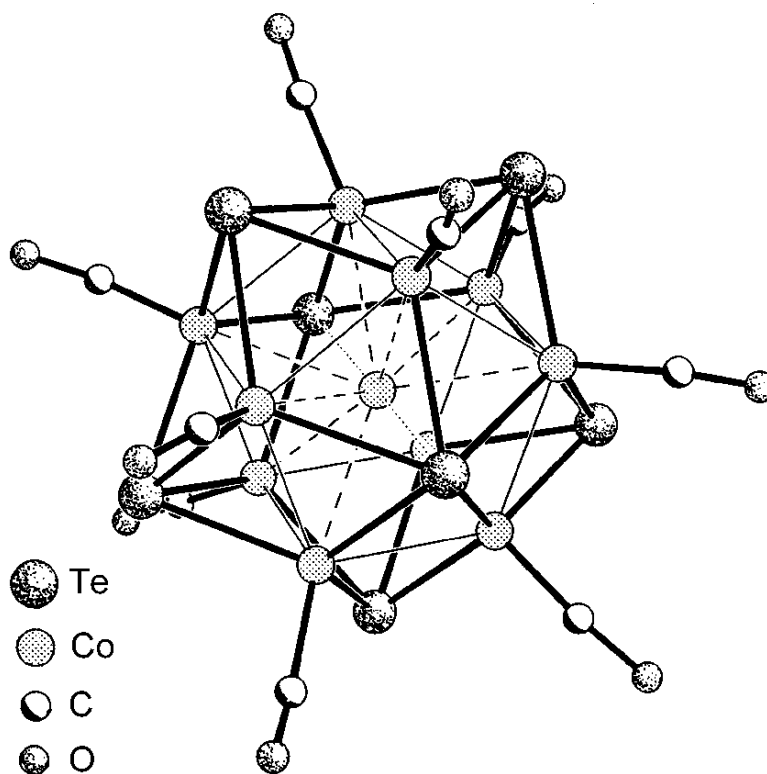


Abbildung 6.4: Struktur des Anions  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$  (**13a**)

Das zentrale  $\text{Co}(11)$ -Atom, welches einen mittleren Abstand von  $2.558 \text{ \AA}$  zu seinen benachbarten Metall-Atomen besitzt, verursacht eine Verzerrung der Gesamtsymmetrie. Das Ergebnis ist, daß der mittlere  $\text{Co-Co}$  Abstand innerhalb der pentagonal-planaren Flächen ( $2.583 \text{ \AA}$ ) um ca.  $0.04 \text{ \AA}$  kürzer ist als der Abstand der Cobalt-Atome zwischen den pentagonal-planaren Flächen ( $2.622$

Å). Alle diese Abstände liegen im Bereich normaler Co-Co-Bindungen, wie sie z. B. in dem tetranuclearen Komplex  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{10}]$  vorliegen

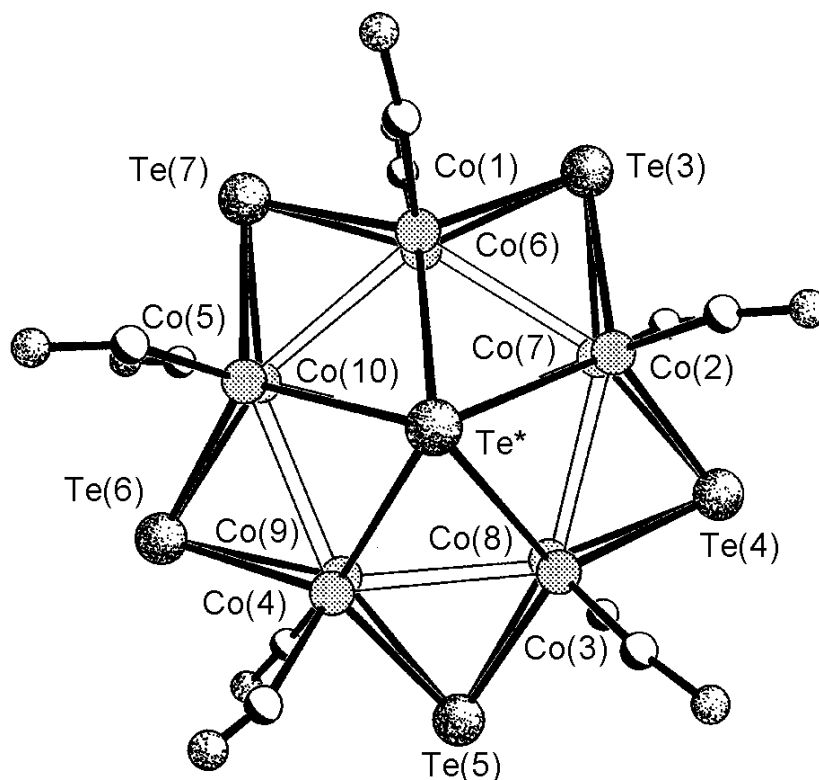


Abbildung 6.5: Struktur des Anions  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$  (**13a**) (auf der Symmetrieachse liegen (bezeichnet als  $\text{Te}^*$ ) verdeckt durch  $\text{Te}(1)$ :  $\text{Co}(11)$  und  $\text{Te}(2)$ ).

Jedes der fünf  $\text{Co}_4$ -Rechtecke ist durch einen  $\mu_4$ -Te-Liganden mit einem mittleren Bindungsabstand von 2.510 Å überbrückt. Zusätzlich sind zwei  $\mu_6$ -Te-Liganden über den Zentren der beiden pentagonalen Cobalt-Flächen vorhanden, sie bilden Co-Te Bindungen von durchschnittlich 2.569 Å. Im Vergleich dazu haben die Co-Te-Bindungen in  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$  **12** einen durchschnittlichen Wert von 2.598 Å. Zu dem zentralen Co-Atom haben die  $\mu_6$ -Te-Liganden in **13a** eine deutlich längere Bindung (2.642(2) und 2.647(2) Å). Unseres Wissens nach wird dieses ungewöhnliche Verbrückungsprinzip, das zu einer linearen Te-Co-Te Koordination führt, hier zum ersten Mal beobachtet. Alle anderen Co-Atome haben eine tetraedrische Ligandensphäre aufgrund der zehn terminal gebundenen CO-Gruppen. Sie sind von je einem CO- und je drei Te-Liganden umgeben.



Die mittlere formale Oxidationsstufe der Co-Atome liegt bei +1.09. Dieser Wert stimmt mit einem gemischtvalenten Zustand überein, der das eingeschlossene Cobaltatom als zweiwertig und alle anderen Atome als einwertig bestimmt.

Wie diese Arbeit in Abschnitt 7 zeigt, ist es auch gelungen, das entsprechende Selenderivat  $[\text{Co}_{11}\text{Se}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion darzustellen, Gemeinsamkeiten und Unterschiede werden an entsprechender Stelle dort diskutiert.

Tabelle 6.10: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion (**13a**)

Abstände:		Winkel:	
Co(7)-Co(8)	2.564(3)	Co(2)-Co(1)-Co(5)	108.0(1)
Co(9)-Co(10)	2.605(3)	Co(1)-Co(2)-Co(3)	108.1(1)
<i>Mittelwert (Co-Co) (Innerhalb der pentagonalen Flächen)</i>	<i>2.583 Å</i>	<i>Mittelwert(Co-Co-Co) (Innerhalb der pentagonalen Fläche)</i>	<i>108.0(1)</i>
Co(4)-Co(9)	2.614(3)	Co(3)-Co(2)-Co(7)	89.3(1)
Co(3)-Co(8)	2.629(3)	Co(2)-Co(1)-Co(6)	90.3(1)
<i>Mittelwert (Co-Co) (Innerhalb der viereckigen Fläche)</i>	<i>2.622 Å</i>	<i>Mittelwert (Co-Co) (Innerhalb der viereckigen Fläche)</i>	<i>90.0(1)</i>
Co(1)-Co(11)	2.534(3)	Co(2)-Co(11)-Co(3)	60.3(1)
Co(9)-Co(11)	2.572(3)	Co(6)-Co(11)-Co(7)	60.9(1)
<i>Mittelwert (Co-Co) (Zum zentralen Co)</i>	<i>2.559 Å</i>	<i>Mittelwert (Co-Co-Co) (Zum zentralen Co)</i>	<i>60.7(1)</i>
Te(1)-Co(3)	2.550(2)	Co(1)-Te(1)-Co(2)	59.8(1)
Te(1)-Co(2)	2.587(3)	Co(6)-Te(2)-Co(7)	60.7(1)
<i>Mittelwert <math>\mu_6\text{Te-Co}</math></i>	<i>2.566 Å</i>	Co(6)-Te(2)-Co(8)	108.3(1)
Te(5)-Co(8)	2.497(3)	Co(1)-Te(1)-Co(3)	108.5(1)
Te(5)-Co(9)	2.534(3)	Co(1)-Te(1)-Co(11)	58.3(1)
<i>Mittelwert <math>\mu_4\text{Te-Co}</math></i>	<i>2.516 Å</i>	Co(6)-Te(2)-Co(11)	59.0(1)
Te(1)-Co(11)	2.642(2)	Co(1)-Te(3)-Co(2)	61.3(1)
Te(2)-Co(11)	2.647(2)	Co(2)-Te(4)-Co(7)	63.1(1)
<i>Mittelwert <math>\mu_6\text{Te-Co(11)}</math> (Zum zentralen Co)</i>	<i>2.646 Å</i>	Co(1)-Te(3)-Co(7)	93.7(1)
		Co(2)-Te(4)-Co(8)	94.0(1)