

## 8 Zusammenfassung

Diese Arbeit zeigt, daß die Synthesemöglichkeiten von (Poly-)chalcogenid und Chalcogenolat-Ionen gegenüber Eisen, Mangan und Cobalt erweitert werden können. Damit können nicht nur höhere Koordinationszahlen am Metallatom, sondern auch bisher völlig unbekannte Metall-Chalcogen-Gerüste aufgebaut werden, z. B. das „Co<sub>11</sub>E<sub>7</sub>“-Gerüst. Kohlenmonoxid hat sich dabei als Ligand in besonderer Weise bewährt. Der Einsatz der „Solvothormal-Synthese“ zur Darstellung neuer Verbindungen erweist sich nicht nur als hervorragend für die Einkristallbildung, sondern hilft, durch die Schnelligkeit der Methode einen guten Überblick über neue Verbindungen in größeren und komplexeren Forschungsgebieten zu erhalten.

In den Systemen Fe(CO)<sub>5</sub>/Na<sub>2</sub>E<sub>2</sub>/Kat, E=Se und Te, konnten fünf Verbindungen mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden. Zwei von ihnen enthalten die Anionen [Fe<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>(CO)<sub>14</sub>]<sup>2-</sup> (**1a**) und [Fe<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> (**2a**), die aus Fe<sub>2</sub>E<sub>2</sub>-Baueinheiten, den sogenannten „butterfly“-Einheiten, aufgebaut sind und in unterschiedlicher Weise an weitere Baueinheiten geknüpft sind. Drei der Verbindungen enthalten die klassische M<sub>3</sub>E(CO)<sub>9</sub>-Baueinheit: [Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[Fe<sub>3</sub>Te(CO)<sub>9</sub>] (**3**), [Ph<sub>4</sub>P][Fe<sub>3</sub>TeH(CO)<sub>9</sub>] (**4**), [Ph<sub>4</sub>P][Fe<sub>3</sub>SeH(CO)<sub>9</sub>] (**5**).

Im Reaktionssystem Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>/Na<sub>2</sub>Se/Ph<sub>4</sub>PCl (1:2:2) kann das Komplexanion [Mn<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> (**8a**) in einer Disproportionierungsreaktion aus Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> mit Na<sub>2</sub>Se dargestellt werden. Als reduziertes Reaktionsprodukt kann das einkernige Komplexion [Mn(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (**7a**) isoliert und charakterisiert werden. Seine Struktur im Tetraphenylphosphoniumsalz ist überraschenderweise nahezu perfekt quadratisch-pyramidal (Punktsymmetrie C<sub>4v</sub>). Damit ist das der erste Pentacarbonylkomplex, der nicht die bekannte trigonal-bipyramidale Geometrie besitzt.

Das [Mn<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>-Anion (**8a**) ist die erste Mangan-Selenido-Verbindung mit Metall-Metall-Kontakten. Das Anion zählt zu der Klasse der Verbindungen mit M<sub>3</sub>E<sub>2</sub>-Einheiten. Es ist analog zu der Eisenverbindung Fe<sub>3</sub>E<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (**6**) aufgebaut. Jedoch zeigt das [Mn<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>-Anion unterschiedliche Metall-Chalcogen-Abstände, die auf einen unterschiedlichen Oxidationszustand der Metallatome hindeuten. Offensichtlich führt die elektronische Nichtäquivalenz von Mn(1) und Mn(2) dazu, daß eine asymmetrische Brücke zwischen Mn(3) und Mn(1) ausgebildet wird. Eine ähnliche CO-Brückenbildung konnte im Komplex-Addukt von Dahl [Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>][Fe<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>] gefunden werden. Außerdem konnte das Problem der Fe/Mn-Verteilung in [MnFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> gelöst werden.

Bisherige Beobachtungen zeigen, daß sich das [Mn<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>-Anion (**8a**) zum [Mn<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>(SeCH<sub>3</sub>)(CO)<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>-Anion (**9a**) umsetzen kann.

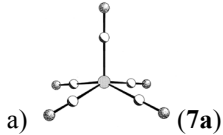
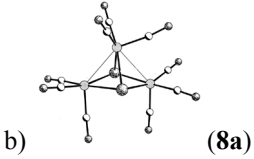
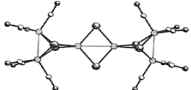
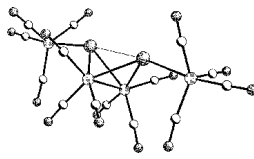
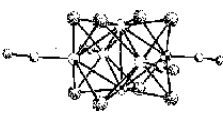
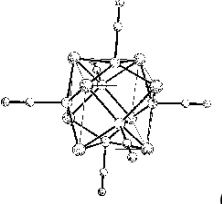
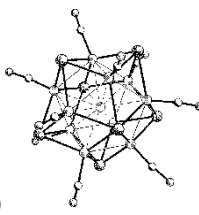
Im Reaktionssystem  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_2\text{Se}_2/\text{Kat}$  können zwei Clusteranionen  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6]^{-2}$  (**10**, **11c**) mit der  $\text{M}_6\text{E}_8$ -Baueinheit synthetisiert und charakterisiert werden. Beide sind die ersten anionischen Cluster der  $\text{M}_6\text{E}_8\text{L}_6$ -Klasse. Weiterhin kann ein vollkommen neues Clusteranion  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_4]^-$  (**11a**, **b**), synthetisiert werden, das gegenüber den  $\text{M}_6\text{E}_8\text{L}_6$ -Clustern ein gestauchtes  $\text{Co}_6$ -Oktaeder und erheblich kürzere Co-Co-Abstände besitzt. Dies wird durch zwei fehlende CO-Liganden verursacht.

Im  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_2\text{Se}_2/\text{Kat}$  System konnten im Rahmen dieser Arbeit keine analogen Tellurverbindungen dargestellt werden. Allerdings wird eine weitere bisher unbekannte Baueinheit „ $\text{Co}_{11}\text{Te}_9$ “ synthetisiert und charakterisiert. Im  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion (**13a**) liegt ein pentagonales innenzentriertes Prisma aus Cobaltatomen vor. Alle sieben Flächen des Prismas werden durch Tellurliganden überbrückt. Im gleichen System wurde auch  $[\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{11}]$  (**12**) synthetisiert, welches als formaler Vorstufe für das  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion angesehen werden kann.

Ein zum  $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion analoger Selencluster  $[\text{Co}_{11}\text{Se}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$  (**15a**) konnte ebenfalls synthetisiert werden. Jedoch nicht in dem oben beschriebenen System  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_2\text{Se}_2/\text{Kat}$ , sondern in dem System  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}_2(\text{Se}^i\text{C}_3\text{H}_7)]/\text{Kat}$ . Dabei wurde das  $[\text{Co}_2(\text{Se}^i\text{C}_3\text{H}_7)]^-$ -Anion, eine in unserem Arbeitskreis synthetisierte Verbindung, die aus flächenverknüpften  $\text{CoSe}_4$ -Tetraedern besteht, als neue Selenquelle eingesetzt.

Die hier dargestellten neuartigen Clusterkomplexe führen zu grundlegend neuen Erkenntnissen auf dem Gebiet der Übergangsmetallverbindungen mit Chalkogenliganden. Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß diese Arbeit eine tragfähige Basis besitzt und bei Fortsetzung zahlreiche weitere neuartige Verbindungen mit ungewöhnlichen chemischen und strukturchemischen Eigenschaften erwarten läßt.

Tabelle 8.1: Zusammenfassung der untersuchten Systeme und der entstandenen Verbindungen

System	entstandene Verbindungen	Strukturen ausgewählter Anionen
<b>Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>/Na<sub>2</sub>Se/Ph<sub>4</sub>PCl</b>	a) [Mn(CO) <sub>5</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] (7) b) [Mn <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> (8) c) [Mn <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> (SeCH <sub>3</sub> )(CO) <sub>9</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> (9)	 (7a)  (8a)
<b>Fe(CO)<sub>5</sub>/Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>/Ph<sub>4</sub>PCl bzw. PPNCl</b>	a) [Fe <sub>3</sub> SeH(CO) <sub>9</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] (5) b) [Fe <sub>6</sub> Se <sub>6</sub> (CO) <sub>12</sub> ][PPN] <sub>2</sub> (2)	 (2a)
<b>Fe(CO)<sub>5</sub>/Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>/Ph<sub>4</sub>PCl</b>	a) [Fe <sub>3</sub> TeH(CO) <sub>9</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] (1) b) [Fe <sub>3</sub> Te(CO) <sub>9</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> (3) c) [Fe <sub>4</sub> Te <sub>2</sub> (CO) <sub>14</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> (4)	 (4a)
<b>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>/Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>/Ph<sub>4</sub>PCl</b>	a) [Co <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> (CO) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> [Co <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> (CO) <sub>4</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] <sub>4</sub> Cl (11) b) [Co <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> (CO) <sub>6</sub> ][Na(THF) <sub>6</sub> ] (10)	 (11a)  (10a)
<b>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>/Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>/Ph<sub>4</sub>PCl</b>	a) [Co <sub>4</sub> Te <sub>2</sub> (CO) <sub>11</sub> ] (12) b) [Co <sub>11</sub> Te <sub>9</sub> (CO) <sub>10</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> (13) c) [Co <sub>11</sub> Te <sub>9</sub> (CO) <sub>10</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> •CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (14)	 (13a)
<b>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>/[Co<sub>2</sub>(SeR)<sub>5</sub>][Me<sub>4</sub>N]/ Ph<sub>4</sub>PCl</b>	a) [Co <sub>11</sub> Se <sub>9</sub> (CO) <sub>10</sub> ][Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> (15)	s.o. wie 13a