

Synthese und Charakterisierung
neuer Heterodimetallchalkogencluster
der Elemente Niob und Tantal mit elektronenreichen
Übergangsmetallen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von
Dipl.-Chem. Bettina Bechlars
aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta
Referent: Prof. Dr. D. Fenske
Korreferent: Prof. Dr. A. Powell
Tag der mündlichen Prüfung: 11.07.2007

Meinen Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2004 bis Juli 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe unter Anleitung von Prof. Dr. D. Fenske angefertigt.

„I'm still confused, but on a higher level.“

Enrico Fermi (1901-1954)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Übergangsmetall-Clusterkomplexe	1
1.2	Chalkogenverbrückte Übergangsmetall-Clusterkomplexe	2
1.2.1	Chalkogenverbrückte homometallische Übergangsmetall-Clusterkomplexe	2
1.2.2	Chalkogenverbrückte heterodimetallische Übergangsmetall-Clusterkomplexe	7
2	Aufgabenstellung	16
3	Ergebnisse und Diskussion	17
3.1	Allgemeines	17
3.2	Synthesekonzepte	18
3.3	Chalkogenverbrückte heterodimetallische Clusterverbindungen des Niob in mit Kombination mit Kupfer	22
3.3.1	∞ [NbCu ₃ Se ₄ (P ⁱ Pr ₂ Me) ₃] (1)	22
3.3.2	[NbCu ₄ Se ₄ Cl(PPh ₃) ₄] (2)	26
3.3.3	[Nb ₂ Cu ₆ Se ₆ Cl ₄ (P ⁱ Pr ₃) ₆] (3)	28
3.3.4	[Nb ₂ Cu ₂ (S ⁿ Pr) ₈ Cl ₂ (P ⁿ Pr ₃) ₂] (4)	31
3.3.5	[Nb ₂ Cu ₆ (S ⁿ Pr) ₁₂ Cl ₄ (P ⁱ Pr ₃) ₂] (5)	34
3.3.6	[NbCu ₂ (SePh) ₆ (P ⁱ Pr ₂ Me)] (6)	36
3.4	Chalkogenverbrückte heterodimetallische Clusterverbindungen des Niob und Tantal in Kombination mit Nickel	38
3.4.1	[Ni ₃ S ₂ (PMe ₃) ₆][Ta ₃ NiS ₄ Cl ₆ (PMe ₃) ₄] ₂ (7)	38
3.4.2	[Nb ₂ Ni ₂ S ₄ Cl ₂ (PMe ₃) ₆] (8)	42
3.4.3	[Nb ₂ Ni ₂ S ₄ Cl ₄ (PPh ₃) ₂ (CH ₃ CN) ₂] (9), [Nb ₂ Ni ₂ Se ₄ Cl ₄ (PPh ₃) ₂ (CH ₃ CN) ₂] (10), [Ta ₂ Ni ₂ S ₄ Br ₄ (PPh ₃) ₂ (CH ₃ CN) ₂] (11) und [Ta ₂ Ni ₂ Se ₄ Br ₄ (PPh ₃) ₂ (CH ₃ CN) ₂] (12)	45
3.4.4	[TaNiBr ₄ (PPh ₃)(NC(CH ₃)PPh ₃)(CH ₃ CN)] (13)	48
3.4.5	[TaNi ₃ Se ₄ (PPh ₃) ₃ (CH ₃ CN) ₃] ₂ [Ta ₂ OCl ₁₀] (14)	50
3.4.6	[Ni(PPh ₃) ₂ Cp] ₂ [Ta ₂ OCl ₁₀] (15)	53
3.4.7	[TaNi ₄ S ₃ Cl ₂ (PPh ₃) ₂] · 1/3 PPh ₃ (16)	54
3.4.8	[Ta ₂ Ni ₅ Se ₆ Cl ₂ (dppm) ₄] (17)	57

3.5	Chalkogenverbrückte heterodimetallische Clusterverbindungen des Niob und Tantal in Kombination mit Cobalt	60
3.5.1	[Ta ₂ Co ₃ S ₅ Br ₃ (PMe ₃) ₅ (CH ₃ CN)] (18)	60
3.5.2	[TaCo ₄ Se ₆ Cl ₃ (PPhMe ₂) ₆] (19)	63
3.5.3	(NEt ₄) ₂ [Ta ₂ Co ₂ S ₄ (SCN) ₆ (PPh ₃) ₂] (20)	66
3.5.4	[NbCo ₄ Se ₆ (dppe) ₄][CoBr ₃ (thf) ₂] (21), [TaCo ₄ Se ₆ (dppe) ₄][TaCl ₅ (O(CH ₂) ₄ Cl) ₂] (22) und [TaCo ₄ Se ₆ (dppe) ₄] ₂ [Co ₂ Br ₆ (dppe)] (23)	69
3.5.5	[NbCo ₂ Se ₄ Cl ₂ (dpppr) ₂] (24)	76
3.6	Chalkogenverbrückte heterodimetallische Clusterverbindungen des Niob und Tantal in Kombination mit Eisen	79
3.6.1	[NbCl ₄ (NC(H)(CH ₃)PPh ₃)(CH ₃ CN)] (25)	79
3.6.2	[Fe(dpmm) ₂ (CH ₃ CN) ₂][NbFe ₃ S ₄ Cl ₃ (dpmm)(CH ₃ CN)] ₂ (26), [Fe(dpmm) ₂ (CH ₃ CN) ₂][TaFe ₃ S ₄ Cl ₃ (dpmm)(CH ₃ CN)] ₂ (27) und [FeCl(dpmmSe) ₂][TaFe ₃ Se ₄ Cl ₃ (dpmm)(CH ₃ CN)] (28)	81
3.6.3	[Nb ₂ Fe ₂ Se ₂ (SePh) ₆ (CH ₃ CN)] (29)	91
3.6.4	[Nb ₂ Fe ₂ S ₂ (SPh) ₄ Cl ₂ (CH ₃ CN)] (30)	96
3.6.5	(NEt ₄) ₃ [NbFe ₂ S ₄ (SPh) ₄] (31) und (NEt ₄) ₃ [NbFe ₂ Se ₄ (SPh) ₄] (32)	98
3.6.6	(NEt ₄) ₃ [Nb ₂ Fe ₆ S ₈ (SPh) ₉] (33) und (NEt ₄) ₃ [Nb ₂ Fe ₆ Se ₈ (SePh) ₉] (34)	103
3.7	Vergleichende Übersicht der erhaltenen Verbindungen	109
3.7.1	Strukturen mit einer tetraedrischen [NbE ₄]-Kerneinheit	109
3.7.2	Trinukleare Cluster-moleküle	110
3.7.3	Tetranukleare Cluster-moleküle	110
3.7.3.1	Tetranukleare Cluster-moleküle mit Heterokubankern	110
3.7.3.2	Tetranukleare Cluster-moleküle ohne Heterokubankern	112
3.7.4	Pentanukleare Cluster-moleküle	112
3.7.5	Heptanukleare Cluster-moleküle	114
3.7.6	Oktanukleare Cluster-moleküle	114
4	Experimenteller Teil	116
4.1	Allgemeines	116
4.1.1	Arbeitstechnik	116
4.1.2	Lösungsmittel	116
4.1.3	Analytische Untersuchungen	116
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	117
4.2.1	Reinigung und Trocknung von NEt ₄ Cl · H ₂ O	117
4.2.2	Darstellung von LiOMe	117
4.2.3	Darstellung von NaOMe	118
4.2.4	Reinigung von CuCl	118

4.2.5	Darstellung von $[\text{CoCl}_2(\text{dppe})]$	118
4.2.6	Darstellung von $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$	118
4.2.7	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$	118
4.2.8	Darstellung von $\text{Li}_3[\text{NbS}_4] \cdot 2 \text{ tmeda}$	119
4.2.9	Darstellung von $\text{Li}_3[\text{NbSe}_4]$	119
4.2.10	Darstellung von P^iPr_3	120
4.2.11	Darstellung von $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Cl}$	120
4.2.12	Darstellung von $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$	121
4.2.13	Darstellung von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$	121
4.2.14	Darstellung von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$	122
4.2.15	Darstellung von NaSe^tBu	122
4.2.16	Darstellung von $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	123
4.2.17	Darstellung von $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	123
4.3	Darstellung der Clusterverbindungen	124
4.3.1	Darstellung von $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]_n$ (1)	124
4.3.2	Darstellung von $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_4]$ (2)	124
4.3.3	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_4]$ (3)	125
4.3.4	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_2(\text{S}^n\text{Pr})_8\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ (4)	125
4.3.5	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6(\text{S}^n\text{Pr})_{12}\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (5)	125
4.3.6	Darstellung von $[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})]$ (6)	126
4.3.7	Darstellung von $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PMe}_3)_6][\text{Ta}_3\text{NiS}_4(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_6]_2$ (7)	126
4.3.8	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (8)	126
4.3.9	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (9)	127
4.3.10	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (10)	127
4.3.11	Darstellung von $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (11)	128
4.3.12	Darstellung von $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (12) und $[\text{TaNiBr}_4(\text{PPh}_3)(\text{NC}(\text{CH}_3)\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (13)	128
4.3.13	Darstellung von $[\text{TaNi}_3\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}]$ (14) und $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}][\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}]$ (15)	129
4.3.14	Darstellung von $[\text{TaNi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1/3 \text{ PPh}_3$ (16)	130
4.3.15	Darstellung von $[\text{Ta}_2\text{Ni}_5\text{Se}_6\text{Cl}_2(\text{dppm})_4]$ (17)	130
4.3.16	Darstellung von $[\text{Ta}_2\text{Co}_3\text{S}_5\text{Br}_3(\text{PMe}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]$ (18)	130
4.3.17	Darstellung von $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_6]$ (19)	131
4.3.18	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ta}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{SCN})_6]$ (20)	131
4.3.19	Darstellung von $[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{CoBr}_3(\text{THF})_2]$ (21)	132
4.3.20	Darstellung von $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{TaCl}_5(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})_2]$ (22)	132
4.3.21	Darstellung von $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{Co}_2\text{Br}_6(\text{dppe})]$ (23)	133
4.3.22	Darstellung von $[\text{NbCo}_2\text{Se}_3\text{Cl}_3(\text{dpppr})_2]$ (24)	133
4.3.23	Darstellung von $[\text{NbCl}_4(\text{NC}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (25)	134
4.3.24	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{dppm})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{NbFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (26)	134
4.3.25	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{dppm})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{TaFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (27)	134

4.3.26	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{dppmSe})_2\text{Cl}][\text{TaFe}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]$ (28)	135
4.3.27	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{SePh})_6(\text{CH}_3\text{CN})]$ (29)	135
4.3.28	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SPh})_4\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ (30)	136
4.3.29	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_2\text{S}_4(\text{SPh})_4]$ (31)	136
4.3.30	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_2\text{Se}_4(\text{SPh})_4]$ (32)	137
4.3.31	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_3[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]$ (33)	137
4.3.32	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_3[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{Se}_8(\text{SePh})_9]$ (34)	138
5	Kristallstrukturuntersuchungen	139
5.1	Allgemeines	139
5.2	Kristallographische Daten	141
5.2.1	${}^1_\infty[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ (1)	141
5.2.2	$[\text{NbCu}_4\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (2)	142
5.2.3	$[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_6\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (3 · 2 CH ₃ CN)	143
5.2.4	$[\text{Nb}_2\text{Cu}_2(\text{S}^n\text{Pr})_8\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ (4)	144
5.2.5	$[\text{Nb}_2\text{Cu}_6(\text{SnPr})_{12}\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (5 · 2 CH ₃ CN)	145
5.2.6	$[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_2]$ (6)	146
5.2.7	$[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PMe}_3)_6][\text{Ta}_3\text{NiS}_4\text{Cl}_6(\text{PMe}_3)_4]_2$ (7)	147
5.2.8	$[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{S}_4(\text{PMe}_3)_6\text{Cl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (8 · CH ₃ CN)	148
5.2.9	$[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (9 · 2 CH ₃ CN)	149
5.2.10	$[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (10 · 2 CH ₃ CN)	150
5.2.11	$[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2.5 \text{CH}_3\text{CN}$ (11 · 2.5 CH ₃ CN)	151
5.2.12	$[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 1.5 \text{CH}_3\text{CN}$ (12 · 1.5 CH ₃ CN)	152
5.2.13	$\text{TaNiBr}_4(\text{PPh}_3)(\text{NC}(\text{CH}_3)\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (13)	153
5.2.14	$[\text{TaNi}_3\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}] \cdot 14 \text{CH}_3\text{CN}$ (14 · 14 CH ₃ CN)	154
5.2.15	$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (15 · CH ₃ CN)	155
5.2.16	$[\text{TaNi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4] \cdot 1/3 \text{PPh}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (16 · CH ₃ CN)	156
5.2.17	$[\text{Ta}_2\text{Ni}_5\text{Se}_6(\text{dppm})_4\text{Cl}_2] \cdot 8 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (17 · 8 CH ₃ CN · C ₄ H ₁₀ O)	157
5.2.18	$[\text{Ta}_2\text{Co}_3\text{S}_3\text{Br}_3(\text{PMe}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (18 · CH ₃ CN)	158
5.2.19	$[\text{TaCo}_4\text{Se}_6\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_6]$ (19)	159
5.2.20	$(\text{NEt}_4)_2[\text{Ta}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{SCN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (20 · CH ₃ CN)	160
5.2.21	$[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{CoBr}_3(\text{thf})_2] \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (21 · 3 C ₄ H ₈ O)	161
5.2.22	$[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{TaCl}_5(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})_2] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (22 · 6 CH ₃ CN)	162
5.2.23	$[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]_2[\text{Co}_2\text{Br}_6(\text{dppe})] \cdot 18 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (23 · 18 C ₄ H ₈ O)	163
5.2.24	$[\text{NbCo}_2\text{Se}_3\text{Cl}_3(\text{dpppr})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (24 · CH ₃ CN)	164
5.2.25	$[\text{NbCl}_4(\text{NC}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (25 · CH ₃ CN)	165
5.2.26	$[\text{Fe}(\text{dppm})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{NbFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (26 · 4 CH ₃ CN · 2 CH ₂ Cl ₂)	166

5.2.27	[Fe(dppm) ₂ (CH ₃ CN) ₂][TaFe ₃ S ₄ Cl ₃ (dppm)(CH ₃ CN)] ₂ · 4 CH ₃ CN · 2 CH ₂ Cl ₂ (27 · 4 CH ₃ CN · 2 CH ₂ Cl ₂).....	167
5.2.28	[Fe(dppmSe) ₂ Cl][TaFe ₃ Se ₄ Cl ₃ (dppm)(CH ₃ CN)] · CH ₂ Cl ₂ (28 · CH ₂ Cl ₂).....	168
5.2.29	[Nb ₂ Fe ₂ Se ₂ (SePh) ₆ (CH ₃ CN) ₄] · 2 CH ₃ CN (29 · 2 CH ₃ CN).....	169
5.2.30	[Nb ₂ Fe ₂ S ₂ Cl ₂ (SPh) ₄ (CH ₃ CN) ₄] · 2 CH ₃ CN (30 · 2 CH ₃ CN).....	170
5.2.31	(NEt ₄) ₃ [NbFe ₂ S ₄ (SPh) ₄] (31).....	171
5.2.32	(NEt ₄) ₃ [NbFe ₂ Se ₄ (SPh) ₄] (32).....	172
5.2.33	(NEt ₄) ₃ [Nb ₂ Fe ₆ S ₈ (SPh) ₉] · CH ₃ CN (33 · CH ₃ CN).....	173
5.2.34	(NEt ₄) ₃ [NbFe ₆ Se ₈ (SePh) ₉] · CH ₃ CN (34 · CH ₃ CN)	174
6	Zusammenfassung	175
7	Anhang	176
8	Literatur	179

1 Einleitung

1.1 Übergangsmetall-Clusterkomplexe

Das Wort Cluster kommt aus dem Englischen und bedeutet Anhäufung. Das im Deutschen nicht mehr verwendete Wort Kluster ist mit diesem sehr eng verwandt und wurde im Deutschen Wörterbuch als „was dicht und dick zusammensitzt“^[1] definiert. Mitte des 20. Jahrhunderts ist es von der englischen Schreibweise in die deutsche wissenschaftliche und technische Begriffssprache eingeflossen. In der Chemie und der Physik ist ein Cluster im weitesten Sinne eine Anhäufung von Atomen oder Molekülen. Enthalten solche Verbindungen zwei oder mehr Metallatome, so spricht man von einem Metallatomcluster. *Cotton* definierte diese Verbindungsklasse 1966 als „a finite group of metal atoms which are held together entirely, mainly or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms even though some non-metal atoms may be associated intimately with the cluster“.^[2] Die Definition von *Cotton* wird heute nicht mehr streng eingehalten, da auch Verbindungen ohne Metall–Metall-Bindungen als Metallatomcluster bezeichnet werden. In den meisten Fällen werden die Metallatome in diesen Molekülen durch verbrückende Liganden zusammengehalten und durch eine Ligandenhülle nach außen abgeschirmt, wodurch sie eine größere Stabilität erreichen. Um derartige Clusterverbindungen von den „isolierten“ Metallatomclustern ohne schützende Ligandenhülle zu unterscheiden, wurde der Begriff Ligand-stabilisierte Metallclusterkomplexe eingeführt. Es ist oft nicht einfach, zu entscheiden, ob in diesen Verbindungen nun tatsächlich Metall–Metall-Bindungen vorliegen. Üblicherweise werden Vergleiche mit Metall–Metall-Abständen im reinen Metall und in bereits bekannten, Metall–Metall-Bindungen enthaltenden Clusterverbindungen herangezogen, was jedoch nicht ausreicht, um definitive Aussagen über das Vorliegen von Metall–Metall-Bindungen zu machen, da auch strukturelle Effekte für kurze Abstände verantwortlich sein können. Magnetische Messungen können bei dieser Entscheidung helfen, da sie Informationen über die Oxidationsstufe der Metallatome und die Anzahl der ungepaarten Elektronen liefern können, jedoch sind auch diese nicht immer eindeutig interpretierbar.

1.2 Chalkogenverbrückte Übergangsmetall-Clusterkomplexe

Übergangsmetallcluster, die durch Hauptgruppenelementatome verknüpft werden, stellen ein seit vielen Jahren ständig wachsendes Forschungsgebiet in der modernen Koordinationschemie dar.^[3, 4, 5] Es ist bekannt, dass Metallchalkogenid-Clusterkomplexe in der Katalyse (Additionsreaktionen,^[6, 7] Hydrierung von CO,^[8] Hydrodesulfurierung^[9]), in der Medizin (Röntgenkontrastmittel,^[10] Behandlung der Wilson Krankheit^[11]), als nichtlineare optische Materialien (insbesondere optische Begrenzer^[12]), sowie bei der Supraleitung (Chevrel-Phasen basierend auf Mo₆E₈^[13]) Anwendung finden. Weiterhin sind viele dieser Verbindungen wichtige Bestandteile in Enzymen lebender Organismen (z. B. [Fe₄S₄]-Clusterkern in Elektronentransfer-Ketten^[14] und [MoFe₇S₉]-Clusterkern in der Nitrogenase^[15]), weshalb sich einige dieser Verbindungen als Modelle für solche biologische Systeme eignen.^[16, 17, 18]

Es ist also nicht verwunderlich, dass viele Anstrengungen unternommen wurden, chalkogenverbrückte Übergangsmetall-Clusterkomplexe zu synthetisieren. Mittlerweile gibt es sehr viele homo- und heterodimetallische Verbindungen dieser Art. In den folgenden beiden Abschnitten werden ausgewählte Beispiele gezeigt, die einen Einblick in die Vielfalt dieser Chemie geben. Beispiele für einige dieser Verbindungstypen sind:

1.2.1 Chalkogenverbrückte homometallische Übergangsmetall-Clusterkomplexe

Die Art und Anzahl der Metallatome in den bereits bekannten homometallischen Verbindungen variiert über einen großen Bereich. Bei der Darstellung der Molekülstrukturen wurden die Wasserstoffatome und auch teilweise die Kohlenstoffatome der Liganden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Dinukleare Verbindungen

Die dinukleare Niobverbindung [Nb₂(SPh)₆Cl₂(CH₃CN)₂]^[19] (*Abbildung 1-1*) konnte durch die Reaktion von NbCl₅ mit NaSPh erhalten werden. Die Niobatome liegen in der Oxidationsstufe +IV vor, sind über vier μ₂-Phenylthiolatliganden miteinander verbrückt und bilden eine Metall–Metall-Bindung aus. Dies wurde durch den Diamagnetismus der Verbindung unterstützt.

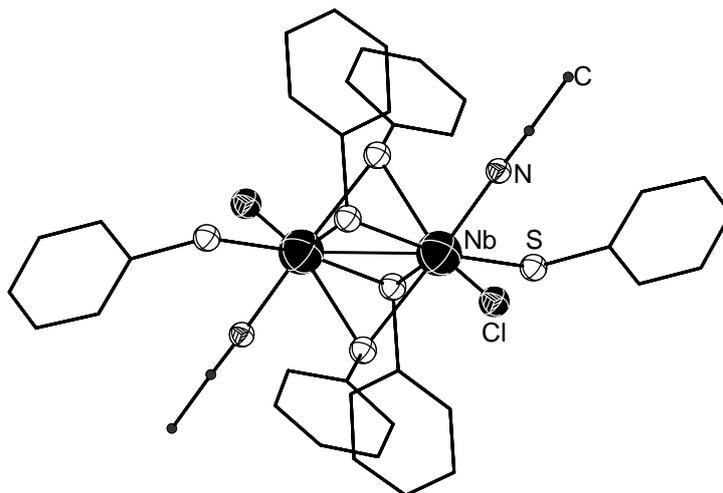


Abbildung 1-1. Molekülstruktur von $[\text{Nb}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ im Festkörper.

Das in *Abbildung 1-2* gezeigte dinukleare $[\text{Fe}_2\text{S}_2((\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Anion^[20] stellt ein synthetisches Analogon zum aktiven Zentrum in sogenannten 2-Fe*-Proteinen dar, welche einen $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ -Kern aufweisen. Die Eisenatome liegen in der Oxidationsstufe +III vor und sind über zwei μ_2 -Sulfidoliganden verbrückt.

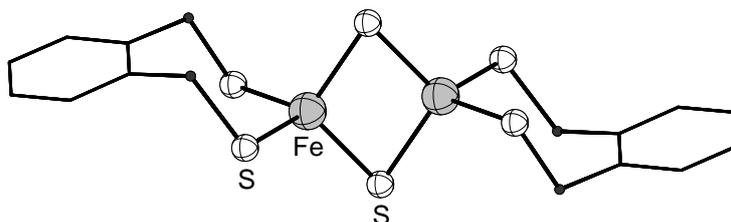


Abbildung 1-2. Molekülstruktur von $[\text{Fe}_2\text{S}_2((\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ im Festkörper.

Trinukleare Verbindungen

Das in *Abbildung 1-3* gezeigte $[(\text{W}_3\text{S}_4)_2(\text{TTHA})_2]^{4-}$ -Anion (TTHA= Triethylentetraminhexaactetat), das durch die Umsetzung von Tetrathiowolfram mit konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von Natriumtetrahydroborat erhalten werden konnte, könnte in Zukunft als alternatives Röntgenkontrastmittel Anwendung finden.^[10b] In $[(\text{W}_3\text{S}_4)_2(\text{TTHA})_2]^{4-}$ spannen die Wolframatomgruppen zwei Dreiecksflächen auf, die jeweils von einem Sulfidoliganden überkappt werden. Die drei Kanten der W_3 -Dreiecksflächen werden außerdem von drei Sulfidoliganden μ_2 -verbrückt.

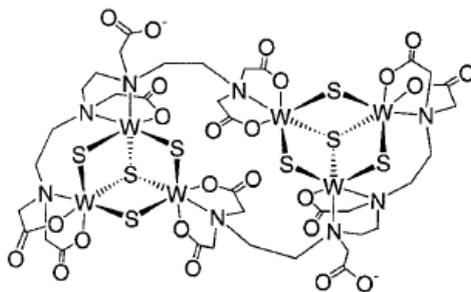


Abbildung 1-3. Lewisformel des $[(W_3S_4)_2(TTHA)_2]^{4-}$ -Anions.

Tetranukleare Verbindungen

Viele tetranukleare Clusterverbindungen weisen eine Heterokubanstruktur auf. Beispiele dafür sind die Clusterverbindungen $[Co_4Se_4(PPh_3)_4]$ bzw. $[Ni_4Se_4(PPh_3)_4]^{[21]}$ und das $[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4]^{2-}$ -Anion^[22] (Abbildung 1-4). Letzteres stellt eines von vielen Clustermolekülen mit einem $[Fe_4S_4]$ -Heterokubankern dar, welche als Modellsysteme für die aktiven Zentren sogenannter 4-Fe*-Enzyme, die eine kubische $[Fe_4S_4]$ -Einheit beinhalten, eine Rolle spielen. Im Verlauf der enzymatischen Reaktion übernehmen die Sulfidoliganden die Funktion eines Elektronenspeichers.

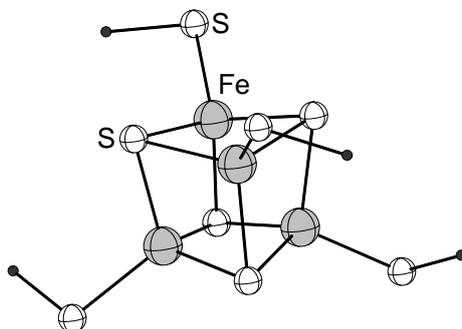


Abbildung 1-4. Molekülstruktur des $[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4]^{2-}$ -Anions im Festkörper (ohne Phenylgruppen).

Jedoch treten bei den vierkernigen Clustern auch andere Struktur motive als das Heterokuban auf. So weist beispielsweise das Anion $[Nb_4S_2(SPh)_{12}]^{4-}$,^[23] das in *Abbildung 1-5* dargestellt wird, ein aus vier Niobatomen aufgespanntes Viereck auf, welches von oben und unten von einem Sulfidoliganden überkappt wird. Die Verbindung $[Ta_4S_4Cl_8(PMe_3)_6]^{[24]}$ (*Abbildung 1-5*) enthält eine Ta_4 -Zickzackkette, bei der jeweils drei Metallatome von zwei Sulfidoliganden μ_3 -verbrückend koordiniert werden.

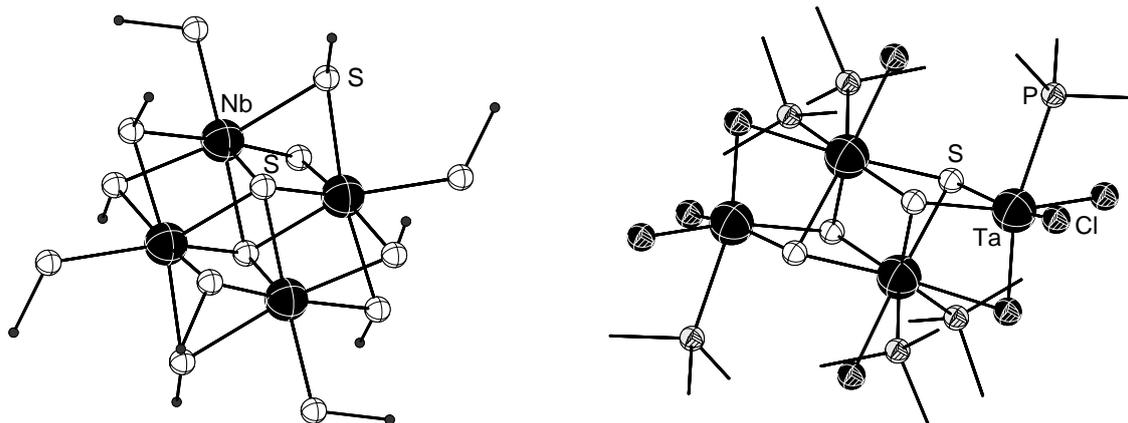


Abbildung 1-5. Links: Molekülstruktur des $[\text{Nb}_4\text{S}_2(\text{SPh})_{12}]^{4-}$ -Anions im Festkörper (mit Ausnahme des ipso-Kohlenstoffatoms ohne Phenylgruppe); rechts: Molekülstruktur von $[\text{Ta}_4\text{S}_4\text{Cl}_8(\text{PMe}_3)_6]$ im Festkörper.

Pentanukleare Verbindungen

Pentanukleare Übergangsmetallclusterkomplexe mit verbrückenden Chalkogenatomen sind ebenfalls bekannt, treten jedoch sehr selten auf. Beispiele hierfür sind die Clusterverbindungen $[\text{Ni}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{PPhEt}_2)_6]$ ^[25] (Abbildung 1-6) und $[\text{V}_5\text{S}_6\text{Cp}'_5]$ ^[26] (Abbildung 1-6). $[\text{Ni}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{PPhEt}_2)_6]$ besteht aus zwei eckenverknüpften Ni_3 -Einheiten, die jeweils von oben und unten von Selenidoliganden übercappt werden, in $[\text{V}_5\text{S}_6\text{Cp}'_5]$ formen die Vanadiumatome eine trigonale Bipyramide, deren Dreiecksflächen von sechs Schwefelatomen übercappt werden.

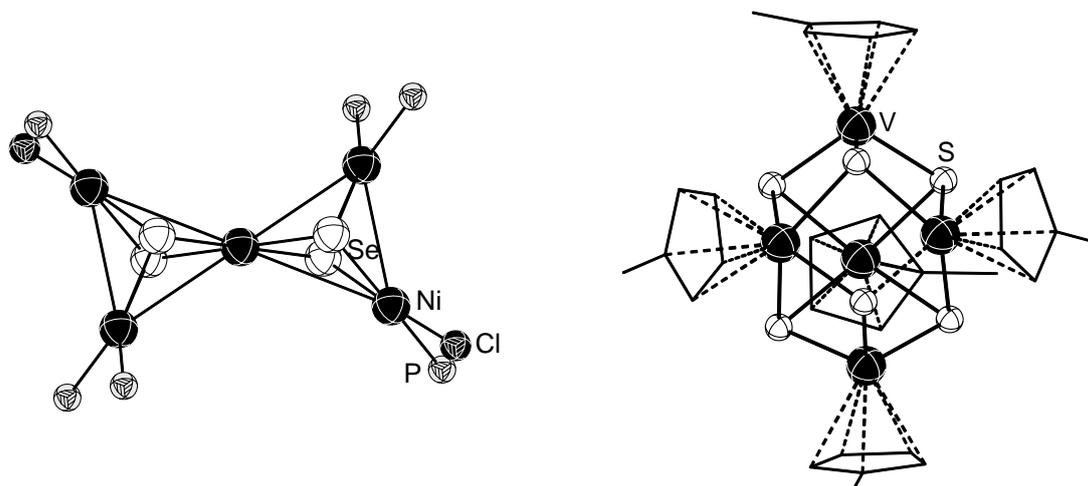


Abbildung 1-6. Links: Molekülstruktur von $[\text{Ni}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{PPhEt}_2)_6]$ im Festkörper (ohne Kohlenstoffatome); rechts: Molekülstruktur von $[\text{V}_5\text{S}_6\text{Cp}'_5]$ im Festkörper.

Hexanukleare Verbindungen

Die Verbindung $[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4\text{Cl}_2]$ ^[27] und das $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{Cl}_6]^{3-}$ -Anion ^[28] (Abbildung 1-7) weisen eine hexagonal-prismatische Struktur auf, die sich aus zwei Fe_3S_3 -Ringern zusammensetzt. Im

$[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_8]^+$ -Kation^[29], das in *Abbildung 1-7* gezeigt wird, sind die Metallatome in Form eines Oktaeders angeordnet, dessen Flächen von μ_3 -Sulfidoliganden verbrückt werden.

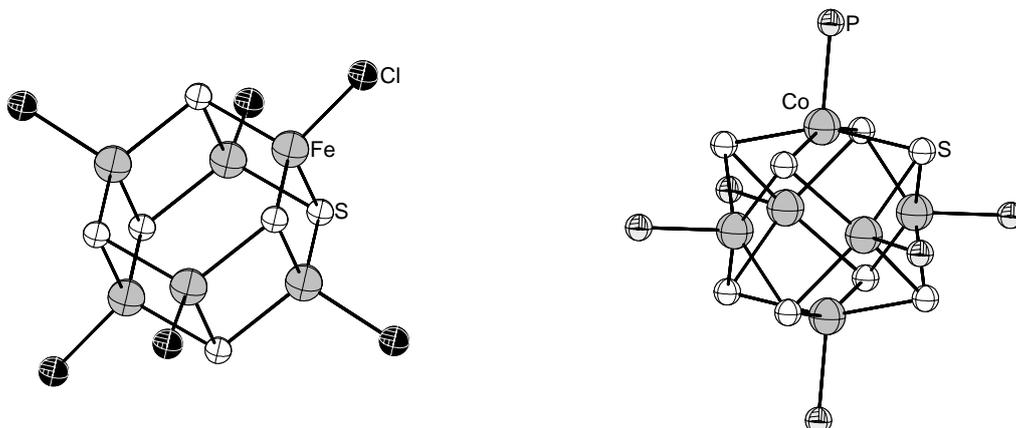


Abbildung 1-7. Links: Molekülstruktur des $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{Cl}_6]^{3-}$ -Anions im Festkörper; rechts: Molekülstruktur des $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_8]^+$ -Kations im Festkörper (ohne Kohlenstoffatome).

Höhernukleare Verbindungen

Bei der Synthese polynuklearer chalcogenverbrückter Clusterkomplexe hat sich eine Methode besonders bewährt, bei der Übergangsmetallhalogenide mit silylierten Chalcogenanen in Gegenwart von tertiären Phosphanen umgesetzt werden (*Schema 1-1*).



Schema 1-1. Synthesekonzept zur Darstellung chalcogenverbrückter Übergangsmetallclusterverbindungen.
M = Metall, X = Halogen, E = Chalcogen, R, R' = organischer Rest

Auf diesem Weg konnte bereits eine Vielzahl homometallischer Übergangsmetallchalcogenid-Cluster mit bis zu 344 Metallatomen synthetisiert werden.^[3b, c] Beispiele dafür sind die Verbindungen $[\text{Ni}_3\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_4]$,^[3b] $[\text{Ni}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{PPhEt}_2)_6]$, $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_8]^+$, $[\text{Co}_9(\mu_4\text{-Se})_3(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PPh}_3)_6]$,^[21] $[\text{Ni}_{34}(\mu_5\text{-E})(\mu_4\text{-E})_{20}(\text{PPh}_3)_{10}]$ (E = S^[30], Se^[21]), $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$ ^[31] und $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{S}^t\text{Bu})_{96}]$.^[32] Die letzten vier Cluster stellen jeweils die größten Kandidaten der entsprechenden Metall–Chalcogen-Kombination dar. Die Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{S}^t\text{Bu})_{96}]$ wird in *Abbildung 1-8* gezeigt.

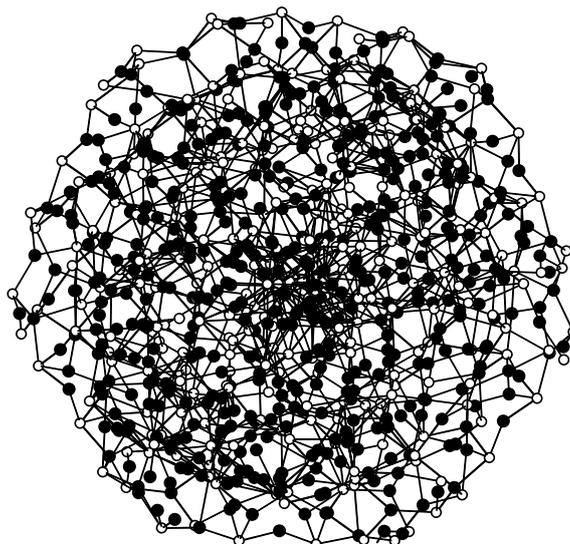


Abbildung 1-8. Molekülstruktur von $[Ag_{344}S_{124}(S^tBu)_{96}]$ im Festkörper (ohne Kohlenstoffatome).
Zuordnung: Silberatome (schwarz), Schwefelatome (weiß).

Höhernukleare Verbindungen dieser Art besitzen oft einzigartige physikalische Eigenschaften, die sich von den Eigenschaften kleiner Moleküle und Festkörperphasen unterscheiden.^[33] Betrachtet man die strukturellen Eigenschaften dieser Cluster unter Berücksichtigung ihrer Größe, so stellt man fest, dass mit wachsender Clustergröße eine schrittweise Umwandlung von „molekularen“ Clustern (ohne Ähnlichkeit zur binären Phase) zu Ligand-stabilisierten Metallchalkogenid-Partikeln mit ungewöhnlichen Metallchalkogenid-Substrukturen stattfindet. Als besonders interessant auf diesem Gebiet hat sich die Untersuchung von Münzmetallchalkogenid-Clustern erwiesen, da die entsprechenden binären Festkörperphasen relativ hohe ionische^[34] und noch höhere elektrische Leitfähigkeiten^[35] aufweisen, die zwischen den bei Halbleiter- und metallischen Phasen gemessenen Leitfähigkeiten einzuordnen sind.

1.2.2 Chalkogenverbrückte heterodimetallische Übergangsmetall-Clusterkomplexe

Ein einfacher Zugang zu chalkogenverbrückten, heterodimetallischen Clusterverbindungen wurde durch den Einsatz von Chalkogenometallaten als Komplexliganden geschaffen. Deshalb werden im folgenden Abschnitt zunächst die Eigenschaften dieser Substanzklasse beschrieben, bevor auf ihre Verwendung als Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Cluster eingegangen wird.

Chalkogenometallate

Thiometallate des Typs $[\text{MS}_4]^{n-}$, in denen das Metallion M in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt und somit eine d^0 -Elektronenkonfiguration aufweist, sind bereits seit dem 19. Jahrhundert bekannt^[36] und wurden schon früh Gegenstand umfangreicher Untersuchungen.^[37, 38]

Von den Übergangsmetallen im Periodensystem besitzen nur sehr wenige die Fähigkeit, stabile Tetrathio- bzw. Tetraselenometallate zu bilden. So sind bisher lediglich Tetrachalkogenometallate der Elemente der 5. und 6. Nebengruppe (außer Chrom) und des Rheniums bekannt. Die Metalle liegen jeweils in ihrer höchsten Oxidationsstufe vor, obwohl sie von reduzierenden S^{2-} -Liganden umgeben sind. Stabilisiert werden die Thioanionen dieser Metalle durch starke M–S-Bindungen mit einer Bindungsordnung von größer als eins. Für einen π -Bindungsanteil spricht auch die intensive Farbe der Verbindungen, die auf im sichtbaren Bereich liegende E→M-charge-transfer-Übergänge zurückzuführen ist, und die kurzen M–S-Bindungslängen, die mit 215–218 pm zwischen den typischen Werten für Einfach- und Doppelbindungslängen dieser Elemente liegen. Außerdem konnte die angesprochene Bindungsordnung durch quantenmechanische Rechnungen bestätigt werden.^[39]

Chalkogenometallate als Precursor bei der Darstellung von chalkogenverbrückten, heterodimetallischen Clusterkomplexen

Mit der Darstellung von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ (Abbildung 1-9) durch Müller *et al.* konnte 1971 erstmals gezeigt werden, dass es möglich ist, Chalkogenometallate als Liganden für Übergangsmetalle einzusetzen.^[40]

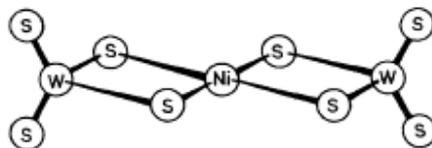


Abbildung 1-9. Molekülstruktur des $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ -Anions im Festkörper.

Nach dieser Entdeckung wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die die exzellenten Ligandeneigenschaften der Thiometallate belegen, wodurch diese wie auch die analogen Selenverbindungen in den Mittelpunkt des Interesses rückten.^[41, 42]

Aufgrund der Relevanz des Tetramolybdat-Anions $[\text{MoS}_4]^{2-}$ im Bereich der bioanorganischen Chemie, wie etwa auf dem Gebiet der Nitrogenaseforschung oder bei der Untersuchung des

Cu–Mo-Antagonismus, wurde das Augenmerk zunächst auf die Chemie der Thiomolybdate und -wolframate gerichtet,^[18] die bis heute weiterentwickelt wird und mittlerweile eine fast unüberschaubare Zahl von Verbindungen hervorgebracht hat.^[43]

Der Fortschritt bei der Darstellung von Chalkogenclusterkomplexen der Gruppe 5 verlief etwas langsamer. Tetrathiovanadat war bereits seit 1890 bekannt, allerdings nur in Form von $(\text{NH}_4)_3[\text{VS}_4]$,^[38b,c] welches nur in wässrigen, alkalischen Lösungen gut löslich, jedoch darin sehr unbeständig ist. Deshalb konnte die Reaktivität gegenüber Übergangsmetallen nur schwer untersucht werden. Erst als *Holm et al.* 1988 das in polaren organischen Lösungsmitteln gut lösliche Lithiumsalz des Thiovanadats $\text{Li}_3[\text{VS}_4] \cdot \text{DMF}$ ^[44] darstellte, konnte auch die Chemie dieses Liganden umfangreich erforscht werden. Das seit 1970 bekannte Tetrathiorheniumat^[45] wurde erst in den 1990er Jahren zur Darstellung von neuen Clusterverbindungen genutzt.^[46]

Die Thioniobate und -tantalate waren lange Zeit nur durch Festkörperreaktion zugänglich. Dabei wurden schwer- bzw. unlösliche $\text{M}'_3\text{ME}_4$ -Salze ($\text{M}' = \text{K}$,^[47, 48] Tl ^[49]; $\text{M} = \text{Nb}$, Ta ; $\text{E} = \text{S}$, Se) dargestellt. Erst 1985 wurde von *Holm et al.* ein nasschemischer Weg zur Darstellung von Thioniobaten und -tantalaten beschrieben. Die Umsetzung der Alkoxide $\text{M}(\text{OEt})_5$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta) mit $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von NEt_4Cl führte zunächst zu den Verbindungen $(\text{NEt}_4)_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta).^[50] Erst durch die Verwendung von LiOMe , wodurch das zweifach silylierte $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in die selektiver reagierende Verbindung LiSSiMe_3 überführt wird, konnten die gewünschten, löslichen Lithiumsalze $\text{Li}_3\text{MS}_4 \cdot 2 \text{tmeda}$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta)^[51] gewonnen werden. Die Tetraselenometallate Li_3NbSe_4 ^[52] und Li_3TaSe_4 ^[53] wurden erst kürzlich auf dem gleichen Weg dargestellt.

Im $\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ ²⁻-Anion ist nur eine $[\text{S}_2]$ -Kante der tetraedrischen $[\text{WS}_4]$ -Einheit durch ein Nickelatom verbrückt. Es gibt jedoch insgesamt neun Koordinationsmöglichkeiten für einen Liganden dieses Typs, die in *Abbildung 1-10* dargestellt sind.

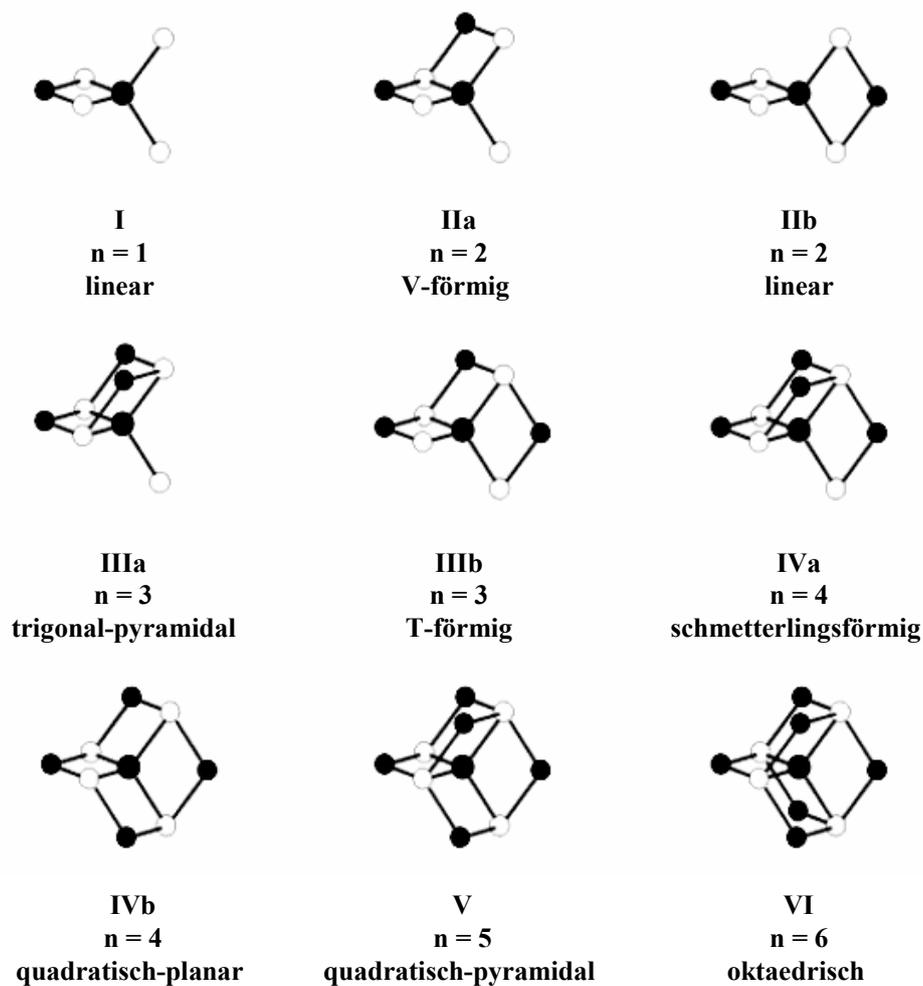


Abbildung 1-10. Mögliche Anordnung von n Metallatomen ($n = 1-6$) über den Kanten einer tetraedrischen $[ME_4]$ -Einheit. Zuordnung: Metallatome (schwarz); Chalkogenatome (weiß).

Beispiele dafür sind die in *Abbildung 1-11* dargestellten Verbindungen $[MoAg_2S_4(PPh_3)_3]$,^[54] $[VCu_3S_4(PPh_3)_4]$,^[55] $[NbCu_4Se_4(NCS)(P^tBu_3)_4]$,^[56] $[NbCu_5Se_4Cl_2(P^iPr_3)_5]$ ^[57] und $[NbCu_6Se_4Cl_3(P^iPr_3)_6]$,^[57] bei denen in dieser Reihenfolge zwei, drei, vier, fünf und alle sechs $[S_2]$ -Kanten verbrückt werden.

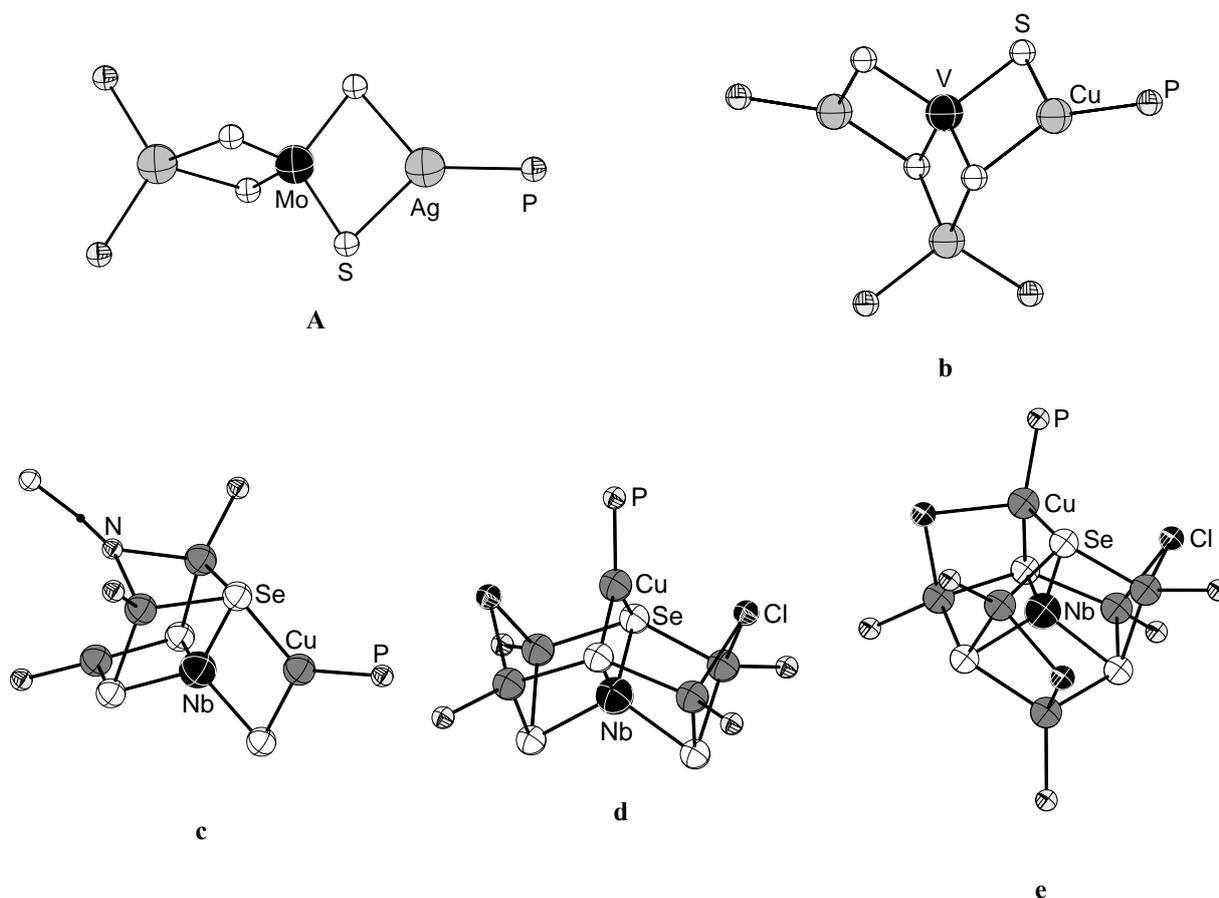


Abbildung 1-11. Molekülstrukturen von $[\text{MoAg}_2\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3]$ (a), $[\text{VCu}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (b), $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4(\text{NCS})(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4]$ (c), $[\text{NbCu}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_5]$ (d) und $[\text{NbCu}_6\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$ (e) im Festkörper (ohne Kohlenstoffatome).

Durch den Einsatz von Thiometallaten konnten auch Verbindungen mit komplexeren Strukturen, wie z. B. Heterokubane und neuartige Käfigstrukturen, erhalten werden. Beispiele dafür sind $[\text{MoCu}_3\text{S}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]^{[54, 58]}$ und $[\text{Mo}_2\text{Ag}_4(\mu_3\text{-S})_6\text{S}_2(\text{PPh}_3)_4]^{[59]}$ (Abbildung 1-12).

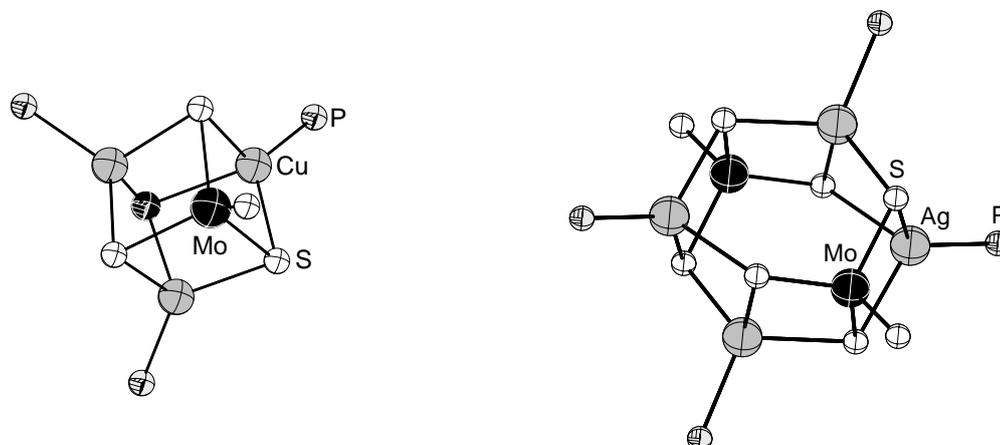


Abbildung 1-12. Links: Molekülstruktur von $[\text{MoCu}_3\text{S}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ im Festkörper; rechts: Molekülstruktur von $[\text{Mo}_2\text{Ag}_4(\mu_3\text{-S})_6\text{S}_2(\text{PPh}_3)_4]$ im Festkörper (ohne Kohlenstoffatome).

Das Heterokuban ist bei den heterodimetallischen, chalcogenverbrückten Clusterverbindungen ein sehr häufig vorkommendes Strukturmotiv. Es kann in Form von $[M_3M'E_4]$ (Typ 1), $[M_2M'_2E_4]$ (Typ 2) und $[MM'_3E_4]$ (Typ 3) auftreten. Beispiele für Typ 1 sind die Verbindungen $[W_3CuS_4Cl_4(H_2O)_6]^{[60]}$ und $[Mo_3CoCl_3(dmpe)_3(CO)]^{[61]}$. Letztere erweist sich als multifunktionelle Verbindung, die leicht reduziert und oxidiert werden kann und dabei zusätzlich ihre magnetischen Eigenschaften ändert, wodurch sie das Potential zur Anwendung als Hybridmaterial besitzt. Die Struktur der Heterokubankerne in den Verbindungen $[Mo_2Co_2S_4Cp_2(CO)_2]^{[9a]}$ und $[Ta_2Cu_2S_4Cl_2(PR_3)_6] \cdot DMF^{[62]}$ entsprechen Typ 2. Erstere kann als Katalysator bei der Hydrodesulfurierung eingesetzt werden.^[63] Typ 3 wird von den Verbindungen $(N^iPr_4)[VFe_3S_4Cl_3(dmpe)(MeCN)]^{[64]}$ und $(N^iBu_4)_3[MoAg_3S_4BrCl_3]^{[12b]}$ repräsentiert. Der Mo/Ag/S-Cluster wird als optisches Begrenzermaterial verwendet.

Einzelne Heterokubaneinheiten können auch zu größeren Clustern verbrückt werden. Dies wurde beispielsweise von *Holm et al.* bei der Darstellung der Verbindung $(NEt_4)_3[(Tp)_2Mo_2Fe_6S_9(SPh)_2]^{[65]}$ demonstriert, bei der die zwei $[MoFe_3S_4]$ -Einheiten über ein gemeinsames Schwefelatom eckenverknüpft vorliegen (*Abbildung 1-13*). Dieser Cluster stellt die bisher beste Modellverbindung für den Eisen-Molybdän-Cofaktor der Nitrogenase dar.

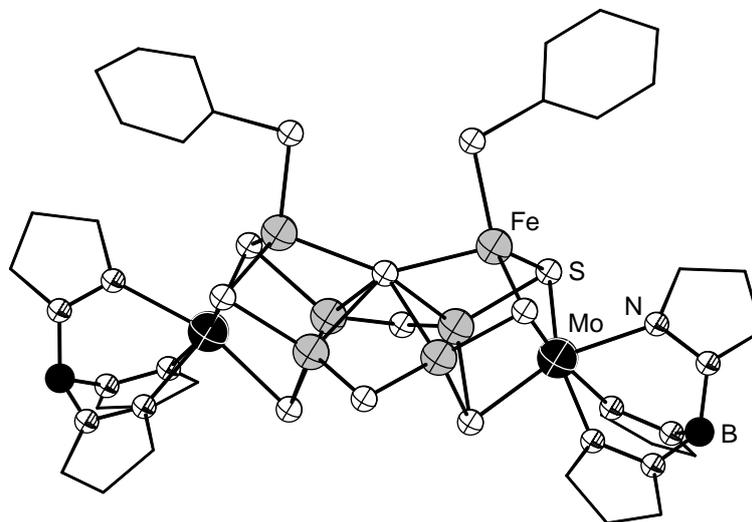


Abbildung 1-13. Molekülstruktur des $[(Tp)_2Mo_2Fe_6S_9(SPh)_2]^{3-}$ -Anions im Festkörper.

Coucouvanis et al. synthetisierten das trimere Anion $[\{(Cl_4\text{-cat})(P^nPr_3)MoFe_3S_4Cl\}_3(\mu_2\text{-SCH}_2\text{Ph})_3]^{3-}$ ($Cl_4\text{-cat} = Cl_4\text{-Catechol}$),^[66] in der drei $[MoFe_3S_4]$ -Einheiten über drei Benzylthiolatgruppen verbrückt werden (*Abbildung 1-14*).

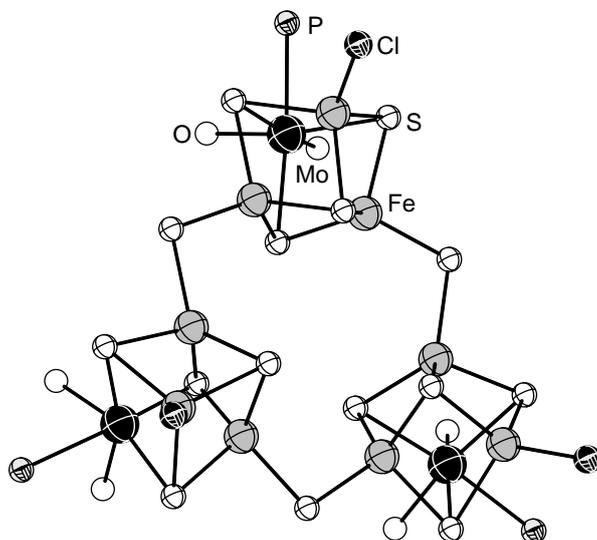


Abbildung 1-14. Molekülstruktur von $[\{(Cl_4\text{-cat})(P^nPr_3)MoFe_3S_4Cl\}_3(\mu_2\text{-SCH}_2\text{Ph})_3]^{3-}$ -Anions im Festkörper (ohne Kohlenstoffatome).

Mit der Darstellung von $(NEt_4)[Ta_9Cu_{10}S_{24}Cl_8(PMe_3)_{14}]^{[62]}$ durch *Pätow* gelang sogar die Verknüpfung von sechs Heterokubaneinheiten (*Abbildung 1-15*).

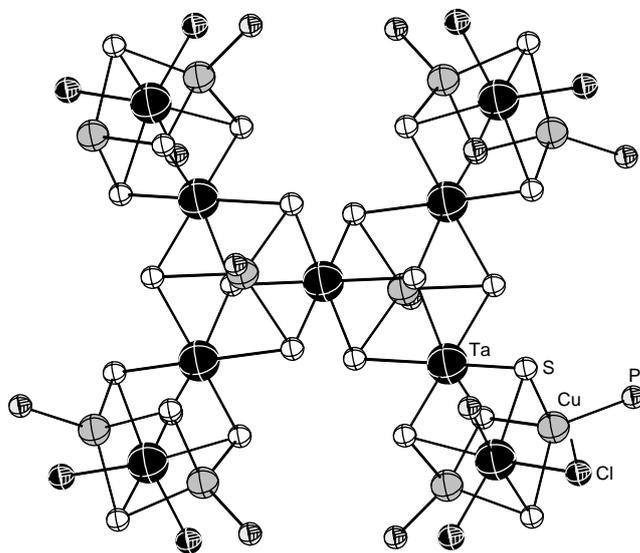


Abbildung 1-15. Molekülstruktur von $[Ta_9Cu_{10}S_{24}Cl_8(PMe_3)_{14}]$ im Festkörper (ohne Kohlenstoffatome).

Obwohl die Mehrheit der chalcogenverbrückten, heterodimetallischen Verbindungen eine Heterokubanstruktur aufweist, treten bei dieser Substanzklasse auch andere Struktur motive auf wie zum Beispiel die bereits oben genannte Verbindung $[Mo_2Ag_4(\mu_3\text{-S})_6S_2(PPh_3)_4]$ mit Prismenstruktur. Weitere Beispiele stellen die Verbindungen $[Mo_3Ni_2E_4Cl_4(PEt_3)_5]^{[67]}$

(E = S, Se) dar (*Abbildung 1-16*). Gleichzeitig repräsentieren diese Verbindungen einen seltenen Strukturtyp, da pentanukleare Cluster sowohl bei den homometallischen als auch bei den heterometallischen Verbindungen sehr selten auftreten.

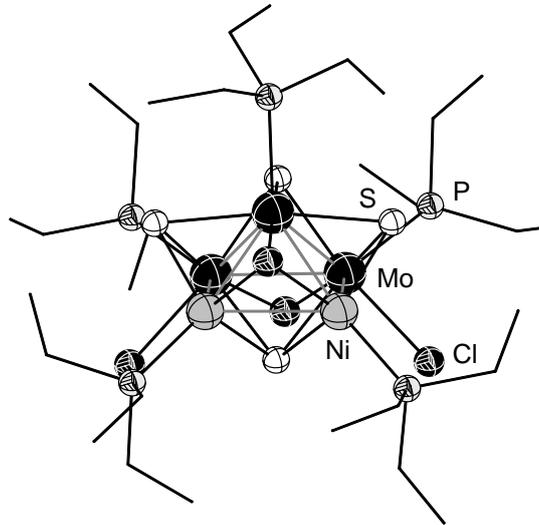


Abbildung 1-16. Molekülstruktur von $[\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_5]$ im Festkörper.

Chalkogenverbrückte, heterobimetallische Clusterkomplexe, die nicht durch den Einsatz von Thiometallaten synthetisiert wurden

Verbindungen, die keine $[\text{ME}_4]$ - oder Heterokubaneinheiten enthalten, konnten jedoch hauptsächlich durch andere Synthesewege erhalten werden. So wurde beispielsweise das in *Schema 1-1* beschriebene Synthesekonzept, welches bereits bei der Darstellung von homometallischen Metallchalkogenidclustern erfolgreich angewendet wurde, auf das heterodimetallische System übertragen.

Dabei entstanden viele Cluster mit den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Strukturmotiven, jedoch auch solche, die eine andere Molekülstruktur aufweisen. Beispiele für letztere sind die Verbindung $[\text{NbCu}_6\text{Te}_3(\text{Te}_2)_2(\text{PEt}_3)_6]^{[68]}$ und das Anion $[\text{Ta}_2\text{Cu}_6\text{S}_6(\text{SCN})_6(\text{PMe}_3)_6]^{2- [62]}$ (*Abbildung 1-17*). In Verbindung bilden die sechs Kupferatome ein trigonales Prisma, das das Niobatom einschließt. Die Flächen des $[\text{Cu}_6]$ -Polyeders werden von Telluratomen und Te_2 -Liganden überkappt, die gleichzeitig an das Niobatom koordinieren. In setzen sich zwei Tantal- und vier Kupferatome zu einem Würfel zusammen, dessen Flächen von Sulfidoliganden überkappt werden.

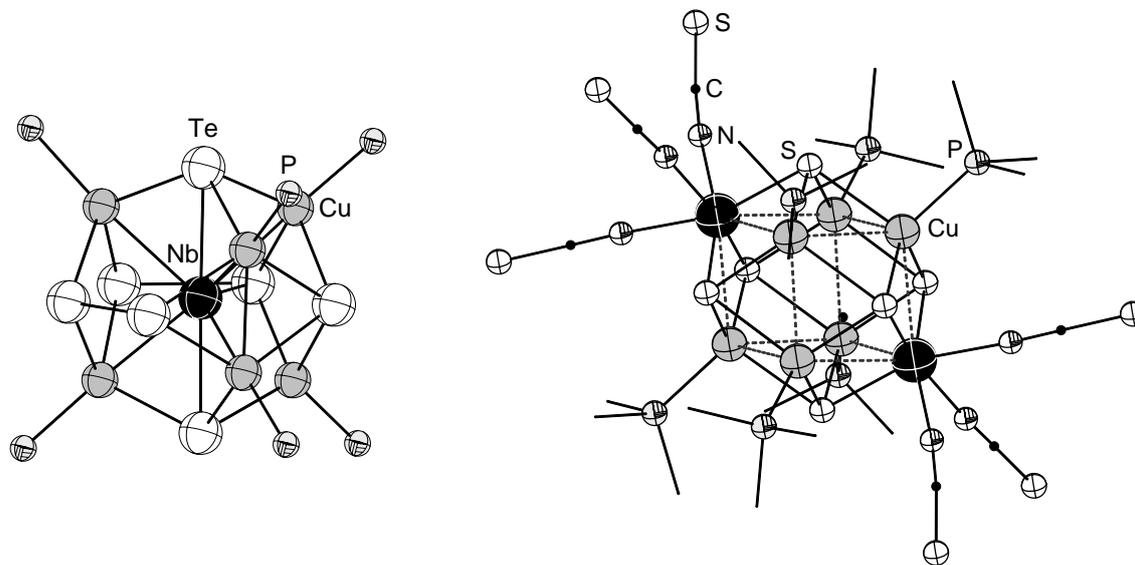


Abbildung 1-17. Links: Die Molekülstruktur von $[\text{NbCu}_6\text{Te}_3(\text{Te}_2)_2(\text{PEt}_3)_6]$ im Festkörper (ohne Kohlenstoffatome); rechts: Die Molekülstruktur von $[\text{Ta}_2\text{Cu}_6\text{S}_6(\text{SCN})_6(\text{PMe}_3)_6]^{2-}$ im Festkörper.

2 Aufgabenstellung

Wie in der Einleitung beschrieben können chalcogenverbrückte Übergangsmetallcluster interessante strukturelle und physikalische Eigenschaften aufweisen. Im Hinblick auf die unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse stehen ihre katalytischen und optischen Eigenschaften im Mittelpunkt des Forschungsinteresses. Aus diesem Grund wurden Münzmetallchalcogenidcluster und heterodimetallische chalcogenverbrückte Molybdän-, Wolfram- bzw. Vanadiumcluster besonders intensiv untersucht. Gleichartige heterodimetallische Cluster der Metalle Niob und Tantal sind hingegen hauptsächlich in Kombination mit Münzmetallen bekannt, mit anderen elektronenreichen Übergangsmetallen konnten bisher nur wenige Verbindungen dargestellt werden. Die Strukturvielfalt dieser Verbindungsklasse ist demzufolge noch nicht ausgeschöpft und bisher unbekannt Clusterverbindungen verfügen möglicherweise über weitere interessante Eigenschaften.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Darstellung und kristallstrukturanalytische Charakterisierung neuartiger chalcogenverbrückter, heterodimetallischer Clusterverbindungen der Elemente Niob bzw. Tantal in Kombination mit elektronenreichen Übergangsmetallen. Da die bisherige Darstellung dieser Verbindungen hauptsächlich auf dem Einsatz von Chalcogenoniobaten bzw. -tantalaten basierte, soll das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit auf ein zur Darstellung homo- und heterodimetallischer Chalcogenidcluster erfolgreich eingesetztes Synthesekonzept gerichtet werden. Dieses beruht auf die Umsetzung zweier Metallsalze mit silylierten Chalcogenanen in Gegenwart von Phosphanen. Es ist zu erwarten, dass diese Strategie zu einer gegenüber der Chalcogenometallat-Chemie größeren Strukturvielfalt bei den synthetisierten Clusterverbindungen führt.

Weiterhin sollen mittels magnetischer Suszeptibilitätsmessungen Informationen über das magnetische Verhalten der Clusterverbindungen erhalten werden. Da derartige Messungen Auskunft über die Anzahl der ungepaarten Elektronen im Cluster geben können, lassen sich dadurch möglicherweise die Oxidationsstufen der Metallatome zuordnen und Informationen zu den vorliegenden Bindungsverhältnissen im Clustermolekül erhalten, die in Verbindungen mit mehreren Metallatomen oft sehr kompliziert sind.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeines

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Abbildungen der Molekülstrukturen sowie die Packungsbilder und Polyeder-Darstellungen wurden mit dem Programm Diamond 3.0^[69] erstellt. Zur Darstellung wurde das Kugel-Stab-Modell mit relativen Größen verwendet. Die Atome eines Elementes werden in Form von Kugeln mit den in der hier gezeigten Legende aufgeführten Graustufen und Mustern abgebildet.

	Nb, Ta
	Cu, Ni, Co, Fe
	S, Se
	P
	Cl, Br
	N
	C

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoff- und teilweise auch der Kohlenstoffatome verzichtet.

Die in der Arbeit angegebenen Reaktionsgleichungen sind nicht im Sinne von stöchiometrischen Gleichungen zu verstehen, sondern als Formalismus, in dem das stöchiometrische Verhältnis der eingesetzten Edukte und die bei der Reaktion entstandenen, charakterisierten Produkte wiedergegeben sind.

In den Tabellen sind teilweise mehrere Einzelwerte ausgewählter Abstände und Winkel zu Wertebereichen zusammengefasst. Die Bezeichnung M steht für Niob- oder Tantalatome, M' für Eisen-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferatome, E für Schwefel- oder Selenatome, X für Chlor- oder Bromatome und R für organischer Rest.

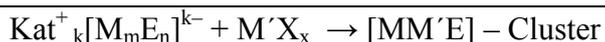
3.2 Synthesekonzepte

Heterodimetallische Chalkogenidcluster lassen sich, wie in *Schema 3-1* vereinfacht wiedergegeben, durch „self assembly“ Reaktion zweier Metallsalze mit durch Silylgruppen funktionalisierten Chalkogenanen in Gegenwart von Phosphanen darstellen. Die Triebkraft der Reaktion ist die Abspaltung von Chlortrimethylsilan. Die Phosphane sind dabei notwendig, um zu verhindern, dass es zur Bildung von binären Metallchalkogeniden kommt. Diese Strategie wurde, wie eingangs erwähnt, bereits erfolgreich zur Synthese von Übergangsmetallchalkogen-^[3c] bzw. Übergangsmetallpnictogen-Clustern^[70] eingesetzt. Heterodimetallische [MM'E]-Clusterkomplexe wurden auf diesem Wege seltener synthetisiert. Jedoch lassen die bisher bekannten Ergebnisse^[71] darauf schließen, dass es möglich ist, über diesen Weg zu einer Vielzahl von Clusterverbindungen mit neuen Strukturmotiven zu gelangen.



Schema 3-1. Synthesekonzept 1: „self assembly“ Reaktion. M, M' = Übergangsmetall; X = Halogen; E = Chalkogen; R, R' = organischer Rest.

Aufgrund der eingangs erwähnten exzellenten Ligandeneigenschaften^[42] von Chalkogenometallaten gegenüber Übergangsmetallen können auch die in *Schema 3-2* vereinfacht dargestellten Ligandaustauschreaktionen, bei denen Chalkogenometallate andere Liganden verdrängen, zu den entsprechenden Heterodimetallclustern führen.



Schema 3-2. Synthesekonzept 2: Ligandaustausch-Reaktion. Kat⁺ = Li⁺, NEt₄⁺, oder ähnliches; M, M' = Übergangsmetall; X = Halogen, Chalkogenolat; E = Chalkogen.

Fast alle in dieser Arbeit besprochenen Clusterverbindungen wurden durch Reaktionen entsprechend des Synthesekonzeptes 1 erhalten. Nur in Einzelfällen führte auch Synthesekonzept 2 zu den gewünschten Produkten. Deshalb wird im Verlauf dieser Arbeit auf die verwendete Strategie der einzelnen Reaktion nur eingegangen, wenn es sich um Synthesekonzept 2 handelt.

Im folgenden Teil der Arbeit werden die durch Kristallstrukturanalyse ermittelten Molekülstrukturen der erhaltenen Verbindungen besprochen. Zusätzlich zur Strukturaufklärung werden in einigen Fällen die Ergebnisse weiterer Analysemethoden herangezogen, die zur Charakterisierung beitragen.

Es folgen zunächst einige Bemerkungen, die bei der Diskussion der Ergebnisse von Bedeutung sein werden.

Da viele der vorgestellten Clusterkomplexe einen Heterokubankern $[M_nM'_{4-n}E_4]$ ($M = \text{Nb, Ta}$; $M' = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$; $E = \text{S, Se}$) enthalten, werden typische Struktureigenschaften dieses Strukturmotivs zunächst erläutert. Vier Metall- und vier Chalkogenatome bilden die Ecken eines Würfels. Die Chalkogenidoliganden liegen normalerweise in der Oxidationsstufe $-II$ vor und besitzen ein freies Elektronenpaar, während die Metallatome unterschiedliche positive Oxidationsstufen annehmen. Dadurch haben die Chalkogenionen einen größeren Radius als die Metallionen und benötigen dementsprechend mehr Platz. Dies führt zu einer Verzerrung des Heterokubans im Vergleich zu einem idealen Würfel, wobei die Winkel typischerweise an den Metallatomen größer und an den Chalkogenatomen kleiner als 90° sind. Bei der Beschreibung der Heterokubanstrukturen wird darauf nur genauer eingegangen, wenn die Struktur von diesen Eigenschaften abweicht, die entsprechenden Winkel können den jeweiligen Tabellen entnommen werden. Die tetraedrischen $[M_4]$ -Untereinheiten ($M = \text{Metallatom}$) dieser Strukturen sind mehr oder weniger verzerrt. Die Deltaederwinkel $M-M-M$, die im Idealfall bei 60° liegen, und die Metall-Metall-Abstände, die idealerweise innerhalb eines kleinen Bereichs zu finden sind, können zur Bestimmung des Verzerrungsgrades genutzt werden. Auch diese werden nur im Fall einer Besonderheit explizit aufgeführt und können ansonsten aus den entsprechenden Tabellen abgelesen werden. In allen hier beschriebenen Clusterkomplexen mit einem Heterokubankern liegen Niob und Tantal verzerrt oktaedrisch koordiniert vor, während sich Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer in einer verzerrt tetraedrischen Ligandensphäre befinden. Alle Koordinationspolyeder teilen je eine gemeinsame $[E_2]$ -Kante mit den zwei benachbarten Polyedern und je eine gemeinsame Fläche mit der tetraedrischen $[E_4]$ -Untereinheit des Heterokubankerns.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt können die Heterokubankerne drei Grundtypen zugeordnet werden: $[M_3M'E_4]$ (Typ 1), $[M_2M'_2E_4]$ (Typ 2) und $[MM'_3E_4]$ (Typ 3).

Da in den vorliegenden Verbindungen mehrere Metallatome enthalten sind, ist es möglich, dass sich Metall-Metall-Bindungen ausbilden. Eine Voraussetzung für eine Metall-Metall-Bindung ist, dass der Abstand zwischen den beteiligten Metallatomen unterhalb der Summe der van der Waals Radien liegt. Von verschiedenen Autoren werden jedoch in diesem Zusammenhang die Metallatomradien zum Vergleich herangezogen. Diese wurden von

verschiedenen Wissenschaftlern ermittelt^[72] und sind teilweise sehr unterschiedlich. Bei der Diskussion von Metall–Metall-Bindungen werden die in *Tabelle 3-1* angegebenen Werte^[72c] als Referenz verwendet.

Tabelle 3-1. Relevante Atomradien

Metallatomsorte	Cu	Ni	Co	Fe	Nb	Ta
Atomradius [pm]	128	125	125	126	146	146

Das Abstandskriterium reicht als Bindungsnachweis allerdings nicht aus, da es möglich ist, dass die kurzen Metall–Metall-Abstände nur aufgrund der strukturellen Verhältnisse zustande kommen. So werden zusätzlich Vergleiche mit anderen Verbindungen herangezogen und teilweise die Ergebnisse magnetischer Messungen genutzt, um die Bindungssituation in diesen Clustermolekülen besser zu verstehen. Weiterhin wird die Clustervalenzelektronenzahl ermittelt, um festzustellen, ob die bekannten Konzepte zur Clusterbindung^[73, 74] in einigen Fällen anwendbar sind. Liegt ein elektronenpräziser Cluster vor, so müssen entsprechend der EAN-Regel (EAN = effective atomic number) Metall–Metall-Bindungen entlang aller Polyederkanten vorliegen, damit jedes Übergangsmetallatom eine 18-Elektronenkonfiguration erreicht (*Gleichung 3-1*).

$$b = \frac{1}{2}(18n - g)$$

Gleichung 3-1. EAN-Regel für elektronenpräzise Cluster. b = Anzahl der Metall–Metall-Bindungen; n = Anzahl der Metallatome; g = Clustervalenzelektronenzahl

Im Fall von Clustern mit 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen muss zum Erreichen einer 18-Elektronenkonfiguration für jedes Übergangsmetallatom auf jeder Dreiecksflächen des $[M_n]$ -Polyeders eine solche Bindung vorliegen (*Gleichung 3-2*). Diese Regel kann nur angewendet werden, wenn es sich um einen Deltaeder handelt.

$$b = \frac{1}{4}(18n - g)$$

Gleichung 3-2. Regel für Cluster mit 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen. b = Anzahl der 3-Elektronen-2-Zentren-Bindungen, n = Anzahl der Metallatome, g = Clustervalenzelektronenzahl.

Mithilfe der PSEPT-Theorie (PSEPT = polyhedral skeletal electron pair theory) bzw. der Wade-Mingos-Lauher-Regeln kann die Anzahl der Gerüstelektronen berechnet werden, die für die Clusterbindung zu Verfügung stehen. Diese lässt Rückschlüsse auf die Form des sich bildenden Metallatompolyeders zu.

$$g - 12n = 2n + 2 \text{ (closo)}, 2n + 4 \text{ (nido)}, 2n + 6 \text{ (arachno)}$$

Gleichung 3-3. PSEPT-Regel (Wade-Mingos-Lauher-Regel). g = Clustervalenzelektronenzahl, n = Anzahl der Metallatome.

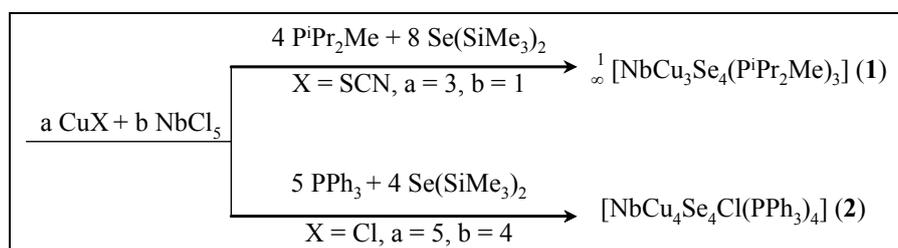
Bei den drei genannten Regeln zur Clusterbindung muss beachtet werden, dass sie strenggenommen nur für die Übergangsmetalle der Gruppen 6–9 zuverlässig sind. In einigen Fällen liefern sie jedoch auch für die hier beschriebenen Verbindungen sinnvolle Ergebnisse und werden nur dann diskutiert.

Die erhaltenen Clusterverbindungen werden zunächst gruppenweise entsprechend des jeweiligen eingesetzten späten Übergangsmetalls in der Reihenfolge Kupfer, Nickel, Cobalt, Eisen besprochen und anschließend vergleichend betrachtet.

3.3 Chalkogenverbrückte heterodimetallische Clusterverbindungen des Niob in Kombination mit Kupfer

Diskussion der Verbindungen 1 und 2

Zunächst wurden Kupfer(I)salze und Niob(V)chlorid mit disilylierten Chalkogenanen in Gegenwart von Phosphanen umgesetzt (*Schema 3-3*), wobei die Verbindungen **1** und **2** erhalten werden konnten, welche Tetraselenoniobato-Liganden aufweisen.



Schema 3-3. Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **1** und **2**.

3.3.1 $\infty [\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3] \text{ (1)}$

Durch Reaktion von CuSCN , $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$, NbCl_5 und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis 3:4:1:8 in Acetonitril entsteht **1**, die in der trigonalen Raumgruppe $P3c1$ mit sechs $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ -Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. **1** ist eine polymere Verbindung, in der Ketten aus $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ -Fragmenten parallel zueinander angeordnet sind (*Abbildung 3-1*). Es handelt sich dabei um drei kristallographisch unabhängige Ketten (Typ A, B und C), die jeweils eine dreizählige Achse aufweisen, welche entlang der Ketten durch die Atome Nb1 und Se2 (Ketten des Typs A), Nb2 und Se4 (Ketten des Typs B) bzw. Nb3 und Se6 (Ketten des Typs C) verlaufen. Während sich die $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ -Einheiten der Ketten des gleichen Typs (A, B bzw. C) auf gleicher Höhe befinden, ordnen sich die Ketten unterschiedlicher Typen so an, dass die $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ -Einheiten ihrer Ketten versetzt zueinander liegen, wobei man beobachtet, dass die Ketten des Typs C um etwa ein Drittel der c-Achse versetzt gegenüber den Ketten des Typs A und die Ketten des Typs B wiederum um etwa ein Drittel versetzt gegenüber den Ketten des Typs C verlaufen.

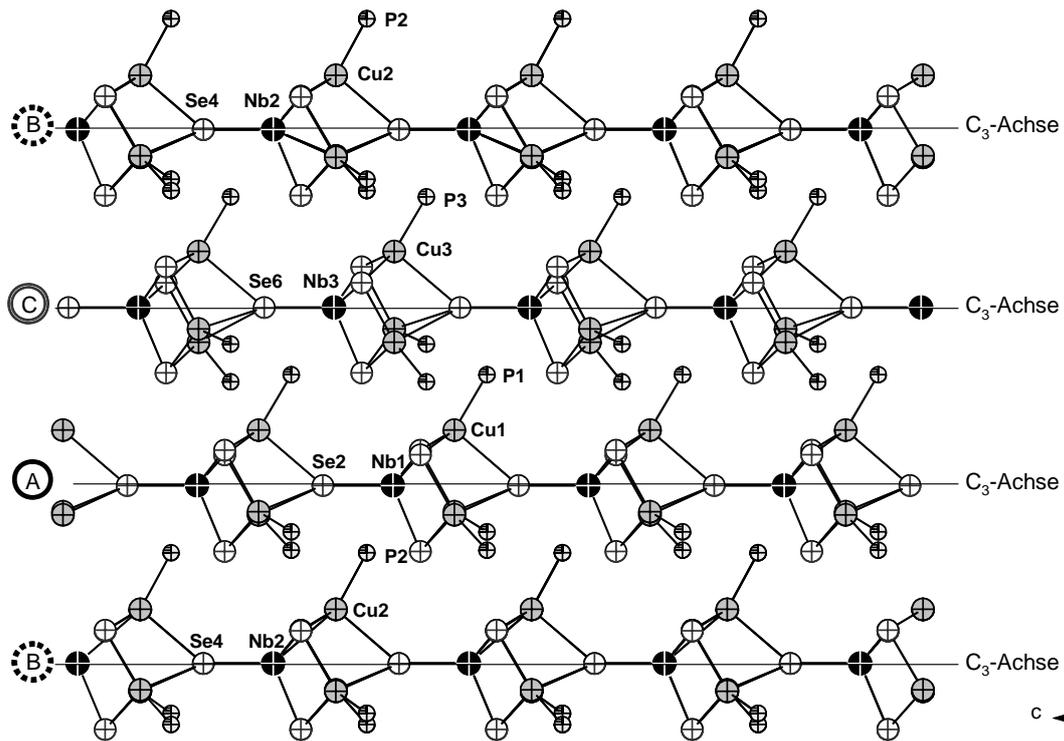


Abbildung 3-1. Blick parallel zur a-Achse in **1** im Festkörper. Auf die Abbildung der Kohlenstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die dreizählige Symmetrie der Ketten ist leichter zu erkennen, wenn man die Anordnung von **1** im Festkörper entlang der c-Achse betrachtet (Abbildung 3-2).

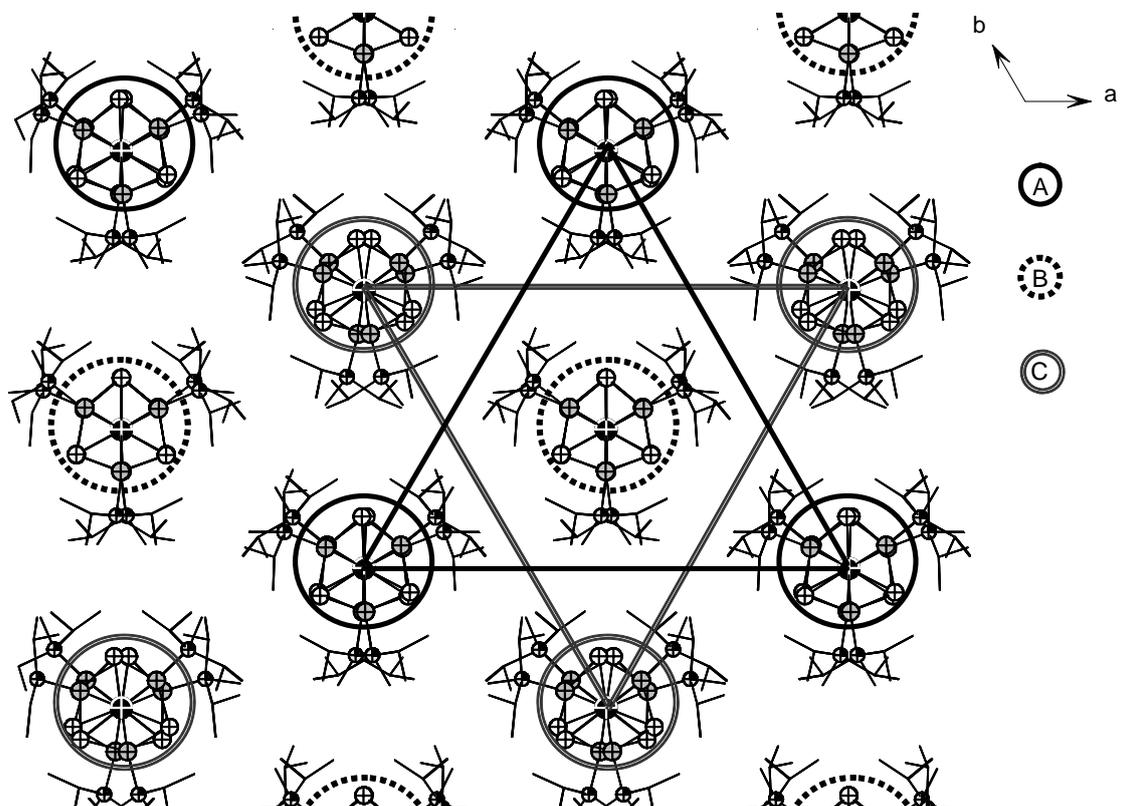


Abbildung 3-2. Blick parallel zur c-Achse in **1** im Festkörper.

In dieser Abbildung fällt auf, dass die Phosphanliganden der einzelnen Fragmente in den Ketten des Typs B nahezu zur Deckung kommen, während die Kettenfragmente vor allem in den Ketten des Typs C, aber auch des Typs A stärker gegeneinander verdreht sind. Der unterschiedliche Grad der Verdrehung ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Man sieht, dass die einzelnen Ketten eines bestimmten Typs von jeweils drei Ketten der anderen Typen umgeben sind. In Abbildung ist diese Anordnung am Beispiel einer Kette des Typs B hervorgehoben, um die sich jeweils drei Ketten des Typs A und des Typs C in Form von zwei gleichseitigen Dreiecken anordnen. Insgesamt ergibt sich daraus eine dichteste Stabpackung.

In *Abbildung 3-3* ist ein Ausschnitt aus einer Kette des Typs A gezeigt. Die $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ -Fragmente bestehen aus einer leicht verzerrten tetraedrischen $[\text{NbSe}_4]$ -Einheit, deren drei Kanten, die gleichzeitig auch die Kanten der $\text{Se1}-\text{Se1}'-\text{Se1}''$ -Dreiecksfläche darstellen, von je einem Kupferatom einer $[\text{Cu}(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})]$ -Einheit verbrückt werden. Diese Anordnung entspricht dem in *Abbildung 1-10* gezeigten Koordinationstyp IIIa, in dem die Metallatome eine trigonale Pyramide bilden. Ausgewählte Abstände und Winkel können *Tabelle 3-2* entnommen werden.

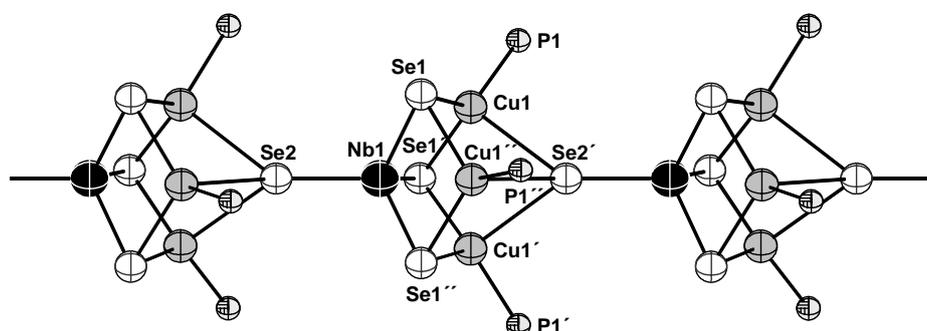


Abbildung 3-3. Ausschnitt aus ${}^1_{\infty}[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ -Ketten des Typs A in Verbindung **1**.

Tabelle 3-2. Ausgewählte Abstände und Winkel in **1** ($\text{M}^* = \text{Nb}, \text{Cu}$).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Nb1–Se1	Cu1–Se1	Cu1–Se2'	Nb1–Cu1
244.7(1)	238.8(1)	289.7(1)	282.8(1)
Nb1–Se2	Cu1–Se1'	Cu1–P1	Cu1–Cu1'
238.0(1)	241.4(1)	222.3(2)	329.3(1)
Ausgewählte Winkel [°]			
Se–Nb–Se	Se1'–Cu1–P1	Se–M*–Se	Nb–Cu–Nb
106.12(2)-112.65(2)	127.01(6)	97.22(1)-112.65(2)	69.26(3)-73.04(3)
Se1–Cu1–Se1'	Se2'–Cu–Se/P	M*–Se–M*	Cu–Cu–Cu
109.26(4)	97.50(1)-101.28(1)	69.00(3)-89.23(4)	60.0
Se1–Cu1–P1			
115.5(1)			

Verknüpft werden die einzelnen Fragmente, indem die von den Kupferatomen Cu1, Cu1' und Cu1'' aufgespannte Dreiecksfläche vom Selenatom Se2' des nächsten $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ -Fragments überkappt wird. Aufgrund dieser μ_4 -verbrückenden Koordination der Selenatome können die Ketten in **1** alternativ auch als verknüpfte, stark verzerrte $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4]$ -Heterokubaneinheiten beschrieben werden. Die Cu–Se2-Abstände sind gegenüber den anderen Cu–Se-Abständen deutlich vergrößert und die Se2–Cu–Se- bzw. Se–Cu–P-Winkel sind deutlich kleiner als die anderen Se–Cu–Se- bzw. Se–Cu–P-Winkel, wodurch sich für die Kupferatome eine 3+1 Koordination ergibt.

Die Ketten der Typen B und C sind abgesehen von kleinen Abweichungen bei den Abständen und Winkeln genauso aufgebaut wie eine Kette des Typs A und werden deshalb hier nicht diskutiert.

Die Oxidationsstufen der Metalle ändern sich während der Reaktion nicht, so liegen wie in den eingesetzten Edukten die Niobatome in der Oxidationsstufe +V (d^0) und die Kupferatome in der Oxidationsstufe +I (d^{10}) vor. Damit sollte Verbindung **1** diamagnetisch sein, was durch magnetische Messungen bestätigt werden konnte ($\chi_{\text{mol}} = -0.00061 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Das ESI-Massenspektrum von **1** aus Acetonitril zeigt ein Signal für das Molekülion $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_4]^+$ bei $m/z = 1196$ (Abbildung 3-4). Dies zeigt, dass die polymeren Ketten in Lösung offensichtlich nicht mehr stabil sind und in kleinere Fragmente zerfallen.

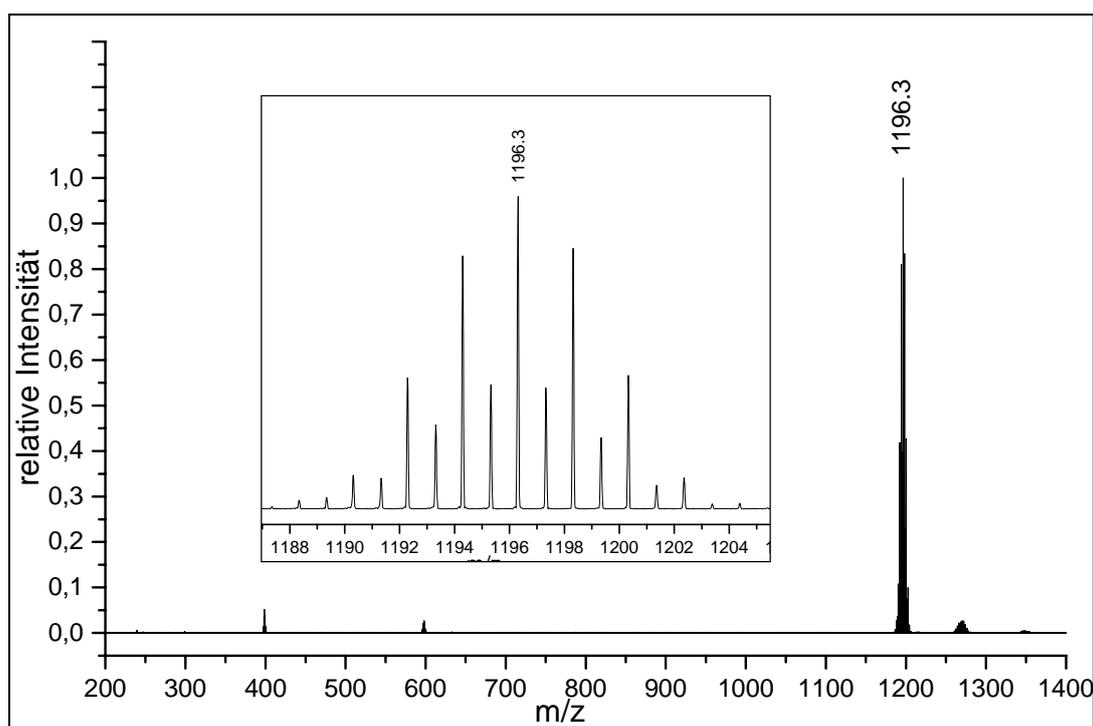


Abbildung 3-4. Kationenspektrum von **1** aus Acetonitril. Isotopenaufspaltungsmuster für das Signal von $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_4]^+$.

3.3.2 $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_4]$ (**2**)

Verbindung **2**, die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert, erhält man durch Umsetzung von CuCl , PPh_3 , NbCl_5 und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis 3:5:1:4 in Acetonitril. **2**, $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4\text{Cl}(\text{PCy}_3)_4]$ und $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4\text{Cl}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_4]$ ^[56] besitzen ein nahezu identisches Schweratomgerüst, kristallisieren in der gleichen Raumgruppe und unterscheiden sich lediglich durch die organischen Reste ihrer Phosphanliganden. Die in *Abbildung 3-5* dargestellte Molekülstruktur von **2** beinhaltet wie **1** eine leicht verzerrte tetraedrische $[\text{NbSe}_4]$ -Einheit, bei der vier statt nur drei Kanten durch $[\text{CuPPh}_3]$ -Einheiten verbrückt werden. Die Metallatome sind dabei schmetterlingsförmig angeordnet, was dem in *Abbildung 1-10* dargestellten Koordinationstyp IVa entspricht. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in *Tabelle 3-3* aufgelistet.

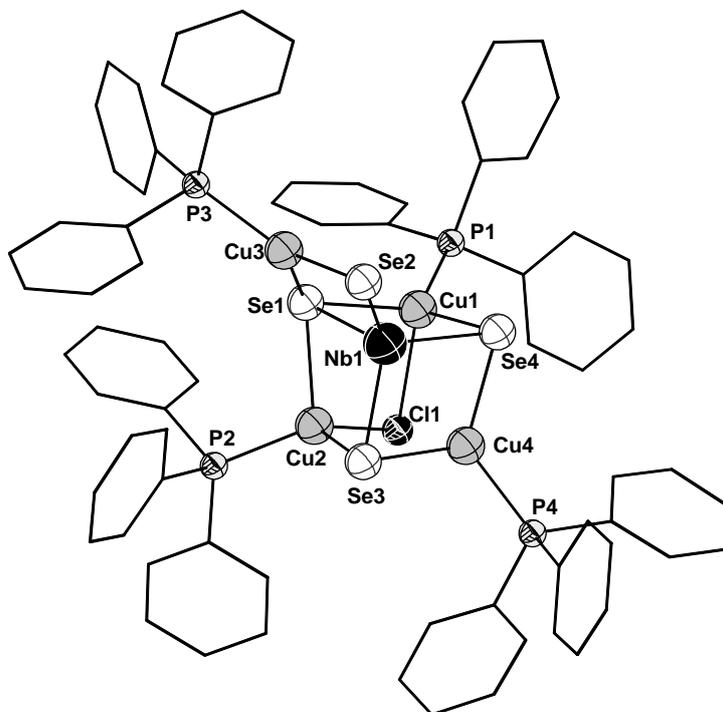


Abbildung 3-5. Molekülstruktur von **2** im Festkörper.

Tabelle 3-3. Ausgewählte Abstände und Winkel in **2** (L = Ligatoratom).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Nb–Se	Cu–P	Cu2–Cl1	Cu–Cu
240.6(1)-246.7(1)	222.2(1)-223.1(1)	240.1(1)	218.7(1)-238.1(1)
Cu–Se	Cu1–Cl1	Cu4–Cl1	Nb–Cu
235.7(1)-249.7(1)	263.5(1)	299.2(1)	278.2(1)-287.1(1)
Ausgewählte Winkel [°]			
L–Cu1–L	L–Cu4–L	Cu3–Nb1–Cu4	Cu–Nb–Cu (Cu1, 2 u. 4)
92.91(3)-122.23(4)	91.72(2)-127.32(4)	165.36(2)	68.55(3)-73.87(3)
L–Cu2–L	Se–Nb–Se	Cu3–Nb–Cu1/Cu2	Cu–Cu–Cu (Cu1, 2 u. 4)
97.77(4)-115.66(5)	106.35(3)-115.59(3)	98.18(3)/97.25(3)	57.59(1)-63.57(1)
L–Cu3–L			
111.31(4)-126.12(5)			

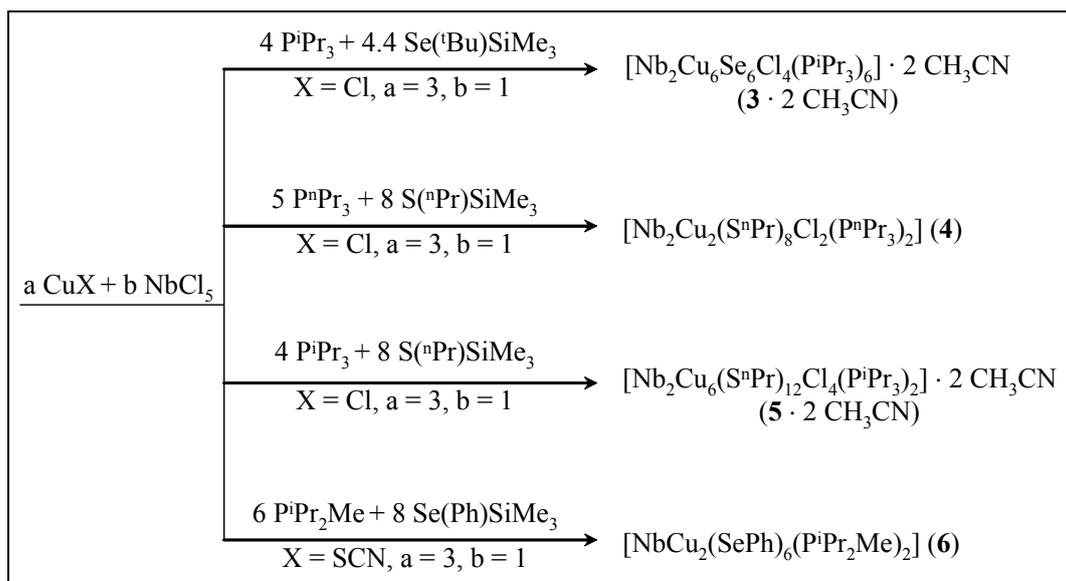
Zwei der Kupferatome, Cu1 und Cu2, werden zusätzlich von einem μ_2 -Chloroliganden (Cl1) koordiniert. Der Cu4–Cl1-Abstand von 299.2(1) pm ist ähnlich wie in den Verbindungen [NbCu₄Se₄Cl(PCy₃)] und [NbCu₄Se₄Cl(P^tBu₃)₄] (281.4(2) und 302.8(2) pm) zu lang, um von einer Bindung zu sprechen. Man könnte die Struktur alternativ auch als stark verzerrtes [NbCu₃Se₃Cl]-Heterokuban beschreiben, das über eines der im Heterokuban integrierten Selenatome Se1 und einen weiteren Selenidoliganden Se2 am Niobatom, der nicht Teil des Heterokubankerns ist, an das Kupferatom Cu3, einer [Cu(PPh₃)]-Einheit koordiniert. Dadurch entsteht ein [NbCuSe₂]-Vierring, der mit dem Heterokubankern kantenverknüpft ist.

Für die Kupferatome ergeben sich daraus unterschiedliche Koordinationssphären, die durch eine Mischung von trigonal-pyramidaler und tetraedrischer Ligandenanordnung beschrieben werden können. Cu2 befindet sich am ehesten in einem tetraedrischen Umfeld, da die L–Cu2–L-Winkel (L = Ligatoratom) noch relativ nahe um die idealen 109° verteilt sind und der Cu2–Cl1-Abstand mit 240.1(1) pm im für eine Cu–Cl-Bindung erwarteten Bereich liegt, wenn man die Kovalenzradien von Kupfer und Chlor betrachtet. Die Atome um Cu1 bilden ein stark verzerrtes Tetraeder. Der Cu1–Cl1-Abstand von 263.5(1) pm ist relativ groß, liegt jedoch für einen verbrückenden Chloroliganden noch in einem Bereich, für den eine Cu–Cl-Bindung angenommen werden kann. Die Cl1–Cu1–L-Winkel sind im Durchschnitt kleiner und die restlichen L–Cu1–L-Winkel im Durchschnitt größer als die idealen 109°. Bei der Umgebung von Cu4 kann man höchstens noch von einer 3+1 Koordination sprechen, da der Cu4–Cl1-Abstand von 299.2(1) pm zu groß für eine Cu–Cl-Bindung ist, die Cl1–Cu4–L-Winkel bereits näher bei 90° als bei 109° liegen und die restlichen L–Cu1–L-Winkel bereits relativ nahe um die idealen 120° einer trigonal planaren Koordination verteilt sind.

Auch in **2** liegen die Metallatome in den gleichen Oxidationsstufen wie in den eingesetzten Edukten vor, womit Kupfer die Oxidationsstufe +I (d¹⁰) und Niob +V (d⁰) besitzt.

Diskussion der Verbindungen 3 bis 6

Die Umsetzungen von Kupfer(I)salzen und Niobpentachlorid mit monosilylierten Chalkogenanen in Gegenwart von Phosphanen (*Schema 3-4*) führte zu den Verbindungen **3–6**, in denen sich Niob im Gegensatz zu **1** und **2** nicht in einer tetraedrischen Koordinationssphäre befindet.



Schema 3-4. Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **3–6**.

3.3.3 $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_6\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$ (**3**)

Bei der Reaktion von CuCl , P^iPr_3 , NbCl_5 und $\text{Se}^t(\text{Bu})\text{SiMe}_3$ im Verhältnis 3:4:1:4.4 in Acetonitril entstehen die zwei bereits bekannten in *Abbildung 1-11* gezeigten Verbindungen $[\text{NbCu}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_5]$,^[57] (Hauptprodukt) $[\text{NbCu}_6\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$ ^[57] (1. Nebenprodukt) und die neue Verbindung **3** · 2 CH_3CN (2. Nebenprodukt).

Das eingesetzte Trimethylsilyl-*tert*-butylselenan muss also Selenidoliganden freigesetzt haben. Dieses Phänomen ist bei Alkylsulfanen seit langer Zeit bekannt.^[75] *Boorman et al.* führten systematische Untersuchungen zur Reaktion von WCl_6 mit $\text{S}(\text{R})\text{SiMe}_3$ (R = organischer Rest) durch und stellten fest, dass bei den Alkylsulfanen zunächst $[\text{WCl}_5(\text{SR})]$ entsteht, welches unter Eliminierung von $\text{R}-\text{Cl}$ zu $[\text{WSCl}_4]$ zerfällt.^[75c, d] Eine konkurrierende Reaktion ist die reduktive Eliminierung von $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$, die im Fall von wenig verzweigten Alkylgruppen verstärkt eintritt und beim Einsatz von Arylsulfanen sogar die einzige Reaktion darstellt. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass bei der Eliminierung von $\text{R}-\text{Cl}$

zunächst Carbokationen entstehen. Aus verzweigten Alkylgruppen können sich stabile Carbokationen wie z.B. ${}^t\text{Bu}^+$ und ${}^i\text{Pr}^+$ bilden, weshalb entsprechende Alkylsulfane am ehesten zur C–S-Spaltung und somit zur Freisetzung von Chalkogenidoliganden tendieren. Auch bei den Alkylchalkogenanen der höheren Homologen Selen^[71c] und Tellur^[76] konnte eine solche C–E-Spaltung beobachtet werden. So entstehen beispielsweise die Verbindungen $[\text{Nb}_2\text{Cu}_4\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ und $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_{10}\text{Cl}_2(\text{PEt}_2\text{Me})_2] \cdot \text{DME}^{[71c]}$ beim Einsatz von $\text{Se}({}^i\text{Pr})\text{SiMe}_3$. Die gegenüber der C–S-Bindung schwächeren C–Se bzw. C–Te-Bindungen sollten sogar noch leichter zu spalten sein.

Bei der hier beschriebenen Reaktion könnten ebenfalls die Chloridionen, aber auch die Phosphanmoleküle als reagierende Nukleophile in Frage kommen. Ein eindeutiger Nachweis durch NMR-Spektroskopie konnte aber bislang aufgrund des in der Lösung enthaltenen Produktgemisches mit teilweise paramagnetischen Komponenten nicht erbracht werden.

In den Verbindungen $[\text{NbCu}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_5]$ und $[\text{NbCu}_6\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$ sind statt drei (wie in **1**) oder vier (wie in **2**) nun fünf bzw. sechs Kanten einer tetraedrischen $[\text{NbSe}_4]$ -Einheit durch $[\text{CuP}^i\text{Pr}_3]$ -Einheiten verbrückt, während in **3** die Niobatome nicht mehr tetraedrisch, sondern oktaedrisch koordiniert werden.

3 · 2 CH_3CN kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in *Abbildung 3-6* dargestellte Molekülstruktur von **3** setzt sich aus einer vollständigen $[\text{NbCu}_3\text{Se}_3\text{Cl}]$ - und einer unvollständigen $[\text{NbCu}_3\text{Se}_3]$ -Heterokubaneinheit zusammen, die über die beiden Niobatome durch drei μ_2 -Chloroliganden verbrückt werden. Die Kupferatome werden außerdem von je einem terminalen Tri-*iso*-propylphosphanliganden koordiniert. Ausgewählte Abstände und Winkel können *Tabelle 3-4* entnommen werden.

3 besitzt ein Schweratomgerüst, das nahezu identisch mit dem der bereits synthetisierten anionischen Clustermoleküle in $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{S}_6\text{Cl}_5(\text{PET}_3)_6]^{[77]}$ und $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{S}_6\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_6]^{[78]}$ ist. Die Unterschiede bestehen darin, dass in **3** die Schwefel- gegen Selenatome ausgetauscht sind, das μ_3 -verbrückende Chloratom einer der Heterokubaneinheiten fehlt und die Phosphanliganden unterschiedliche organische Reste aufweisen. Durch das fehlende Chloratom ist **3** im Gegensatz zu $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{S}_6\text{Cl}_5(\text{PET}_3)_6]$ und $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{S}_6\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_6]$ keine ionische Verbindung.

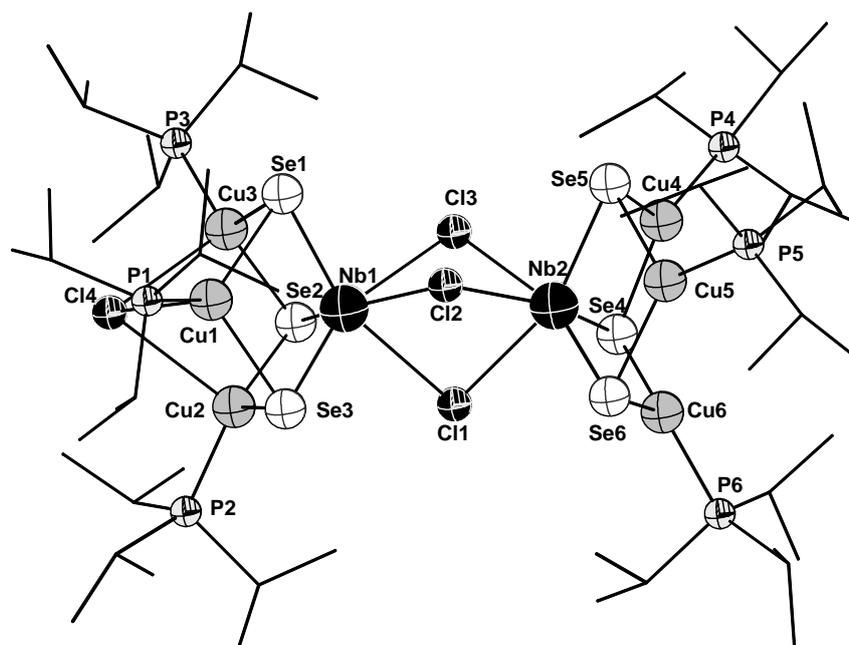

 Abbildung 3-6. Molekülstruktur von **3** im Festkörper.

 Tabelle 3-4. Ausgewählte Abstände und Winkel in **3** ($M^* = \text{Nb, Cu}$; $L = \text{Ligandatom}$).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Nb1–Se	Nb2–Se	Cu–Se	Cu–P
246.0(1)–248.7(1)	248.0(1)–251.1(1)	231.6(1)–238.8(1)	221.8(1)–224.0(1)
Cu1–Cl4	Cu2–Cl4	Cu3–Cl4	
258.3(1)	284.1(1)	269.9(1)	
Nb1–Cu (Cu1-3)	Cu–Cu (Cu1-3)	Nb2–Cu (Cu4-6)	Cu–Cu (Cu4-6)
278.9(1)–282.0(1)	299.8(1)–322.0(1)	275.2(1)–280.1(1)	333.2(1)–357.4(1)
Ausgewählte Winkel [°]			
L–Nb–L_{cis}	L–Cu–L (Cu4-6)	M*–Se–M*	Nb1–Cu–Cu (Cu1-3)
73.61(2)–105.26(2)	114.14(4)–128.36(3)	70.51(2)–86.16(2)	54.92(1)–58.11(2)
L–Nb–L_{trans}	L–Cu1–L	Se–M*–Se	Cu–Nb2–Cu (Cu4-6)
157.35(2)–159.93(2)	103.97(3)–121.23(3)	95.42(1)–112.58(2)	74.43(2)–80.02(2)
Se–Nb–Se	L–Cu2–L	Cu–Nb1–Cu (Cu1-3)	Cu–Cu–Cu (Cu4-6)
103.99(2)–105.26(2)	95.43(1)–120.32(3)	64.53(2)–70.39(1)	56.85(1)–63.90(1)
Cl–Nb–Cl	L–Cu3–L	Cu–Cu–Cu (Cu1-3)	Nb2–Cu–Cu (Cu4-6)
73.61(2)–75.75(3)	98.85(2)–120.04(3)	56.52(1)–63.59(1)	49.46(1)–52.87(1)

Man könnte die Struktur alternativ als zwei über die gemeinsame Cl1–Cl2–Cl3-Fläche verknüpfte $[\text{NbSe}_3\text{Cl}_3]$ -Oktaeder, deren sechs Kanten, die gleichzeitig die Kanten der Se1–Se2–Se3- bzw. Se4–Se5–Se6-Flächen bilden, von je einem Kupferatom einer $[\text{CuP}^i\text{Pr}_3]$ -Einheit verbrückt werden. Die Dreiecksfläche, die durch die Kupferatome Cu1, Cu2 und Cu3 aufgespannt wird, ist außerdem durch das Chloratom Cl4 überkappt. Durch die Flächenverknüpfung der Oktaeder kommt es zu einer Abstoßung der beiden stark positiv geladenen Niobatome und damit zu deren Verschiebung in Richtung Se₃-Fläche. Dies führt dazu, dass die Se–Nb–Se-Winkel größer und die Cl–Nb–Cl-Winkel kleiner als 90° werden.

Für die Kupferatome ergeben sich unterschiedliche Koordinationssphären. Während die Kupferatome Cu1 und Cu3 verzerrt tetraedrisch von einem terminalen P^iPr_3 -, einem μ_3 -Chloro- und zwei μ_3 -Selenidoliganden umgeben werden, liegt im Fall von Cu2 eher eine 3+1 Koordination vor, da der Cu2-Cl4-Abstand mit 284.1(1) pm für eine Cu–Cl-Bindung zu groß ist. Die Kupferatome Cu4, Cu5 und Cu6 weisen eine von einem terminalen Tri-*iso*-propylphosphanliganden und zwei μ_3 -Selenidoliganden gebildete verzerrt trigonal-planare Koordinationssphäre auf.

Die Oxidationsstufen der Metalle ändern sich auch hier während der Reaktion nicht, wodurch wie in den eingesetzten Edukten Niob in der Oxidationsstufe +V (d^0) und Kupfer in der Oxidationsstufe +I (d^{10}) vorliegt.

3.3.4 $[Nb_2Cu_2(S^nPr)_8Cl_2(P^nPr_3)_2]$ (**4**)

Beim Einsatz von $S^nPrSiMe_3$ kann keine C–S-Bindungsspaltung beobachtet werden. Die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisierende Verbindung **4** kann durch Reaktion von CuCl, P^nPr_3 , $NbCl_5$ und $S^nPrSiMe_3$ im Verhältnis 3:5:1:8 in Acetonitril erhalten werden. Die in *Abbildung 3-7* gezeigte Molekülstruktur von **4** besteht aus zwei Niobatomen, in deren Mitte sich das Inversionszentrum des Moleküls befindet. Sie sind durch vier μ_2 -*n*-Propylthiolatoliganden miteinander verknüpft und werden außerdem von je einem terminalen Chloroliganden und zwei weiteren μ_2 -*n*-Propylthiolatoliganden koordiniert. Die letztgenannten μ_2 -Thiolatoliganden verbrücken die beiden Niobatome mit je einer $[CuP^nPr_3]$ -Einheit. Ausgewählte Abstände und Winkel werden in *Tabelle 3-5* aufgeführt.

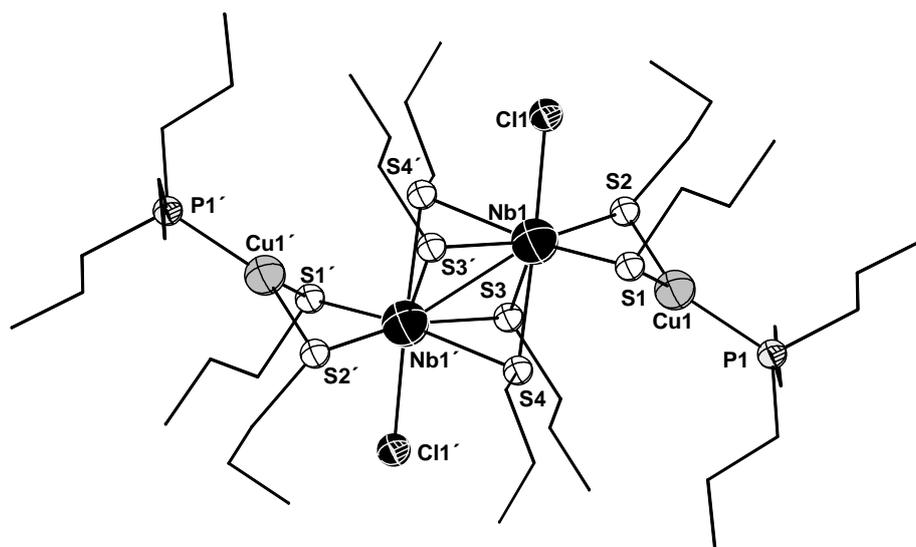

 Abbildung 3-7. Molekülstruktur von **4** im Festkörper.

 Tabelle 3-5. Ausgewählte Abstände und Winkel in **4**.

Ausgewählte Abstände [pm]			
Nb–S	Nb–Cl	Nb1–Nb1'	Nb1–Cu1
252.6(1)-258.1(1)	249.3(1)	290.7(1)	278.8(1)
Cu–S	Cu–P		
227.3(1)-228.8(1)	222.4(1)		
Ausgewählte Winkel [°]			
Cl1–Nb1–S _{cis}	S3–Nb1–S4	S1–Nb1–S4'	P1–Cu1–S1
82.46(3)-86.11(3)	70.25(3)	161.84(2)	125.97(3)
Cl1–Nb1–S _{trans}	S2–Nb1–S1	S1–Cu1–S2	P1–Cu1–S2
141.15(3)-147.77(3)	93.72(3)	108.01(4)	123.83(3)

Damit befinden sich die beiden Niobatome in einer Koordinationssphäre aus je sechs Schwefelatomen und einem Chloratom, die ein einfach überkapptes, trigonales Prisma bilden (*Abbildung 3-8*). Die Schwefelatome besetzen dabei die Ecken des Prismas und das Chloratom überkappt eine der rechteckigen, von vier Schwefelatomen aufgespannten Flächen. Die Koordinationpolyeder um die beiden Niobatome sind über eine gemeinsame, rechteckige Fläche des Prismas (aufgespannt von S3, S4, S3' und S4') verknüpft. Die Kupferatome werden trigonal-planar von zwei Thiolato- und einem Phosphanliganden koordiniert.

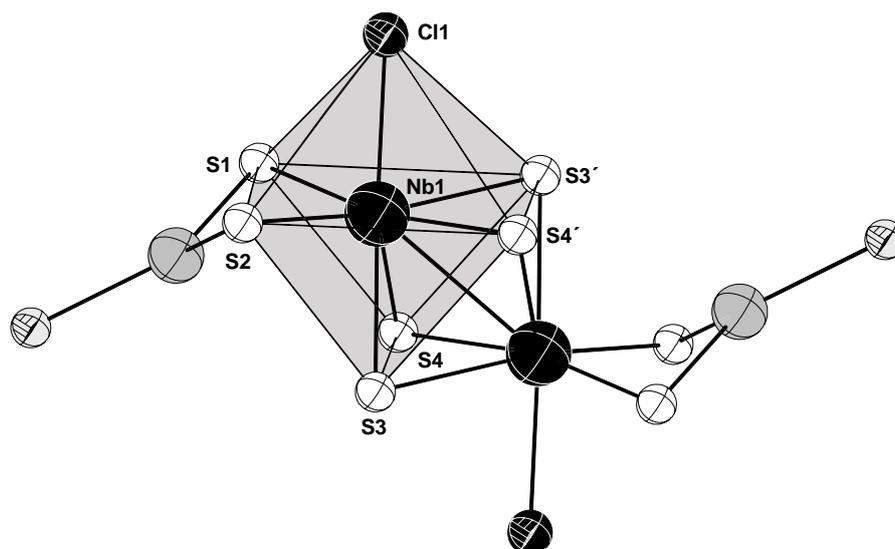


Abbildung 3-8. Darstellung des Koordinationspolyeders um eines der Niobatome in **4**.

Studien zu sechsfach koordinierten Dithiolato-Komplexen von Zr(IV), Nb(V) und Ta(V) haben gezeigt, dass die trigonal-prismatische Koordination des Metallatoms ein bevorzugtes Strukturmotiv darstellt.^[79] Diese Präferenz wurde der durch diese Anordnung erreichten optimalen Überlappung von Ligand-p-Orbitalen und freien Metall-d-Orbitalen zugeschrieben.^[79f, 80] In der von *Coucovanis et al.* beschriebenen, in *Abbildung 1-1* dargestellten Verbindung $[\text{Nb}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ^[19] liegen die Niobatome wie in **4** siebenfach koordiniert vor. Auch in dieser Verbindung ordnen sich die Liganden um jedes Niobatom in einer einfach überkappten trigonal-prismatischen Geometrie an und die Koordinationspolyeder um die beiden Niobatome sind ebenfalls über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft.

Nimmt man an, dass die Kupferatome in **4** in der Oxidationsstufe +I (d^{10}) vorliegen, so müssen die Niobatome die Oxidationsstufe +IV (d^1) annehmen, damit der Ladungsausgleich gewährleistet ist. Damit wäre es möglich, dass sich zwischen den beiden Niobatomen eine Metall–Metall-Bindung ausbildet. Der Nb–Nb-Abstand beträgt 290.7(1) pm und ist damit zwar größer als die Summe der Atomradien, liegt aber in einem Bereich, für den bereits Nb–Nb-Bindungen diskutiert wurden. Im Falle einer Nb–Nb-Bindung sollte **4** diamagnetisch sein, was magnetische Messungen auch bestätigt haben ($\chi_{\text{mol}} = -0.00063 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Auch in $[\text{Nb}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ liegen die Niobatome in der Oxidationsstufe +IV (d^1) vor und es wird aufgrund ihres Diamagnetismus eine Nb–Nb-Bindung angenommen. Der Nb–Nb-Abstand in $[\text{Nb}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ beträgt 289.0(3) pm und ist damit dem für **4** gefundenen Wert sehr ähnlich. In Verbindung $[\text{Nb}_4(\text{Se}_2)\text{SeBr}_{10}(\text{CH}_3\text{CN})]$,^[81] die ebenfalls eine Nb(IV)–Nb(IV)-Bindung enthält, findet man auch einen vergleichbaren Wert für den Nb–Nb-Abstand

(288.6(1) pm). Es sind jedoch auch kleinere Werte für den Bindungsabstand zweier Niobatome bekannt. Beispielsweise können in $[\text{Nb}_4\text{S}_2(\text{SPh})_{12}]^{4-}$ (Abbildung 1-5),^[23] $[\text{Nb}_2\text{S}_3\text{Br}_4(\text{THF})_4]^{[82]}$ und $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2]^{[83]}$ Abstände von 283.0(2), 283.7 (1) bzw. 278.1(1) pm beobachtet werden. Diesen Unterschied kann man jedoch erklären, wenn man die Ladung der Niobatome und die umgebenden Liganden betrachtet. In $[\text{Nb}_4\text{S}_2(\text{SPh})_{12}]^{4-}$ liegen die gebundenen Niobatome ebenfalls siebenfach koordiniert aber in der Oxidationsstufe +III vor, besitzen damit eine geringere Ladung als die Niobatome in **4** und stoßen sich weniger ab. Die Niobatome in $[\text{Nb}_2\text{S}_3\text{Br}_4(\text{THF})_4]$ und $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2]$ nehmen zwar wie in **4** die Oxidationsstufe +IV an, werden jedoch nur sechs- bzw. fünffach von weniger sperrigen Liganden koordiniert, weshalb sie näher aufeinander zurücken können.

3.3.5 $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6(\text{S}^n\text{Pr})_{12}\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**)

Bei der Reaktion von CuCl , P^iPr_3 , NbCl_5 und $\text{S}^n(\text{Pr})\text{SiMe}_3$ im Verhältnis 3:4:1:8 in Acetonitril bildet sich $\mathbf{5} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle kristallisiert. Die Molekülstruktur von **5**, die in *Abbildung 3-9* dargestellt ist, enthält ein Inversionszentrum. Ausgewählte Abstände und Winkel können *Tabelle 3-6* entnommen werden.

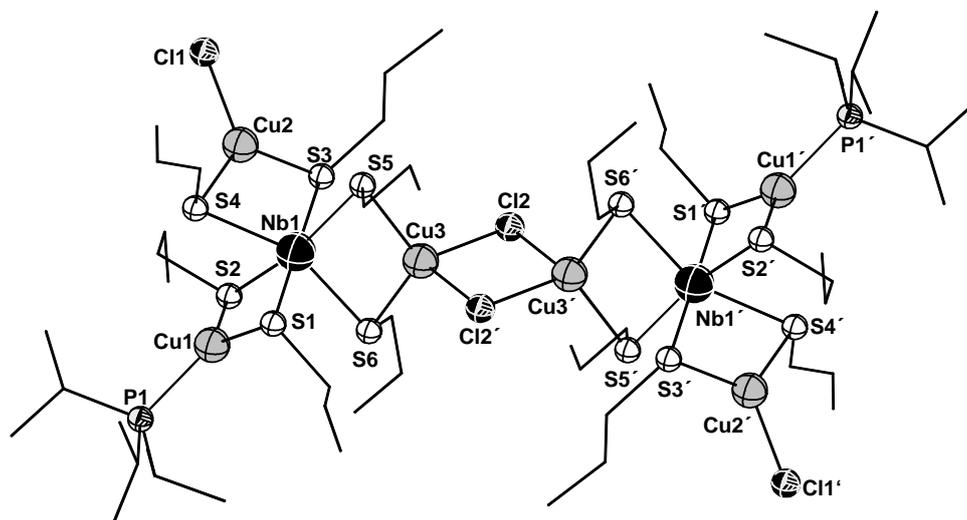


Abbildung 3-9. Molekülstruktur von **5** im Festkörper.

Tabelle 3-6. Ausgewählte Abstände und Winkel in **5** (L = Ligatoratom).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Nb–S	Cu2–Cl1	Cu3–Cl2	Cu3–Cl2'
247.4(4)-251.0(4)	216.8(4)	235.4(5)	239.6(3)
Cu–S	Nb1–Cu1		
222.2(5)-228.0(4)	269.2(2)- 273.2(3)		
Ausgewählte Winkel [°]			
S–Nb–S_{cis}	S–Nb–S_{trans}	L–Cu1–L	L–Cu2–L
79.35(13)-103.14(13)	157.39(15)-177.12(11)	117.00(14)-123.84(14)	117.57(18)-122.28(18)
		L–Cu3–L	
		92.52(13)-116.73(16)	

Die Niobatome (Nb1 und Nb1') werden von je sechs *n*-Propylthiolatoliganden umgeben, so dass sich ein Oktaeder aus je sechs Schwefelatomen (S1, S2, S3, S4, S5 und S6 bzw. S1', S2', S3', S4', S5' und S6') ergibt. Die sechs *n*-Propylthiolatoliganden fungieren außerdem als μ_2 -verbrückende Liganden zwischen den Niobatomen und drei Kupferatomen (Cu1, Cu2 und Cu3 bzw. Cu1', Cu2' und Cu3'), indem je zwei Schwefelatome an ein Kupferatom koordinieren (S1 und S2 an Cu1, S3 und S4 an Cu2 und S5 und S6 an Cu3 bzw. S1' und S2' an Cu1', S3' und S4' an Cu2' und S5' und S6' an Cu3'). Damit werden drei Kanten des beschriebenen S_6 -Oktaeders von drei Kupferatomen verbrückt. Zusätzlich wird ein Kupferatom (Cu1 bzw. Cu1') von einem Phosphoratom (P1 bzw. P1') eines terminalen *Tris*-*iso*-propylphosphanliganden, das zweite Kupferatom (Cu2 bzw. Cu2') von einem terminalen Chloroliganden (Cl1 bzw. Cl1') und das dritte Kupferatom (Cu3 bzw. Cu3') von zwei μ_2 -verbrückenden Chloroliganden (Cl2 und Cl2') koordiniert. Gleichzeitig verknüpfen die zuletzt genannten μ_2 -Chloroliganden die beiden Molekülteile miteinander, indem sie sowohl an Cu3 als auch an Cu3' gebunden sind. Durch diese Verknüpfung der Molekülteile entsteht ein $[Cu_2Cl_2]$ -Ring, in dessen Mitte das zuvor erwähnte Inversionszentrum liegt.

Aus dieser Anordnung ergeben sich verzerrt oktaedrische Koordinationssphären für die beiden Niobatome Nb1 und Nb1', verzerrt trigonale Koordinationssphären für die vier Kupferatome Cu1, Cu2, Cu1' und Cu2' und verzerrt tetraedrische Koordinationssphären für die beiden Kupferatome Cu3 und Cu3'. Die $[S_2Cl_2]$ -Tetraeder um Cu3 und Cu3' sind miteinander und mit je einem S_6 -Oktaeder um Nb1 bzw. Nb1' *trans*-kantenverknüpft, (*Abbildung 3-10*).

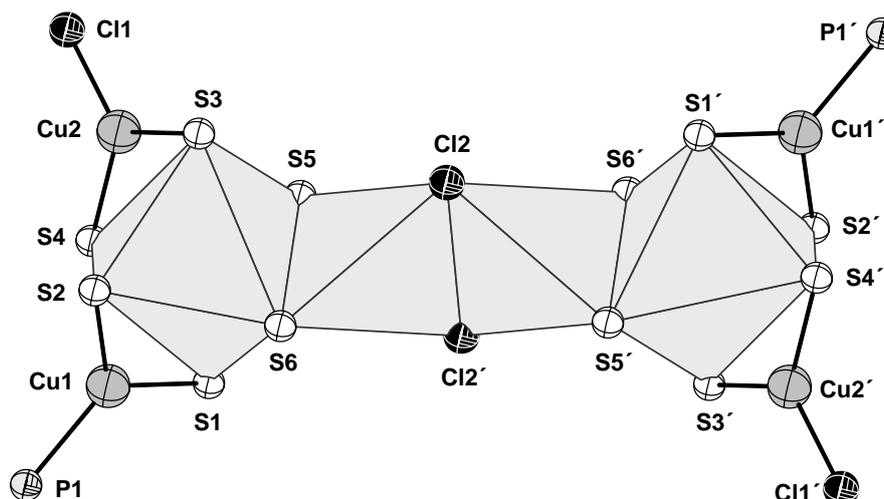


Abbildung 3-10. *trans*-kantenverknüpfte Polyeder in **5**.

Die Oxidationsstufen der Metallatome ändern sich auch hier gegenüber den Ausgangsverbindungen nicht, wodurch Niob in der Oxidationsstufe +V (d^0) und Kupfer in der Oxidationsstufe +I (d^{10}) vorliegt. Magnetische Messungen bestätigen den daraus resultierenden Diamagnetismus von **5** ($\chi_{\text{mol}} = -0.00086 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

3.3.6 $[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_2]$ (**6**)

Verwendet man $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ als Chalkogenkomponente, so kann ebenfalls keine C–Se-Spaltung beobachtet werden. Setzt man CuSCN , $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$, NbCl_5 und $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ im Verhältnis 3:6:1:8 in Acetonitril um, so erhält man Verbindung **6**, die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. **6** reiht sich in die von *Feuerhake* synthetisierte Gruppe von Verbindungen des Typs $[\text{NbCu}_2(\text{EPh})_6(\text{PR}_3)_2]^{[71c]}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{R} = \text{organischer Rest}$) ein, die alle das gleiche Schweratomgerüst aufweisen. Die in *Abbildung 3-11* gezeigte Molekülstruktur von **6** enthält ein Niobatom, das auf dem Inversionszentrum des Moleküls liegt und durch sechs μ_2 -Phenylselenolatoliganden oktaedrisch koordiniert wird. Je drei dieser Liganden koordinieren außerdem an zwei Kupferatome.

Die beiden Kupferatome binden zusätzlich an einen Methyl-di-*iso*-propylphosphanliganden, wodurch sich eine verzerrt tetraedrische Ligandensphäre ergibt. Ausgewählte Abstände und Winkel werden in *Tabelle 3-7* wiedergegeben.

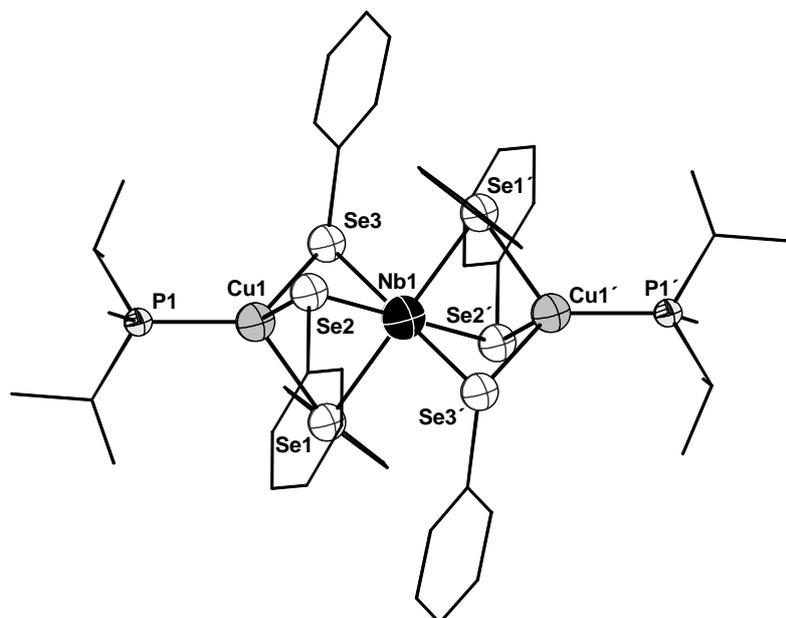

 Abbildung 3-11. Molekülstruktur von **6** im Festkörper.

 Tabelle 3-7. Ausgewählte Abstände und Winkel in **6**.

Ausgewählte Abstände [pm]			
Nb–Se	Nb–Cu	Cu–Se	Cu1–P1
262.6(1)-269.7(1)	285.2(1)	243.3(1)-250.6(1)	225.6(1)
Ausgewählte Winkel [°]			
Se–Nb–Se _{cis}	Se–Nb–Se _{trans}	Se–Cu1–Se	P1–Cu1–Se
84.63(2)-95.37(2)	180.00	91.02(2)-100.91(2)	112.99(4)-124.65(4)
Cu1–Nb1–Cu1'			
180.00			

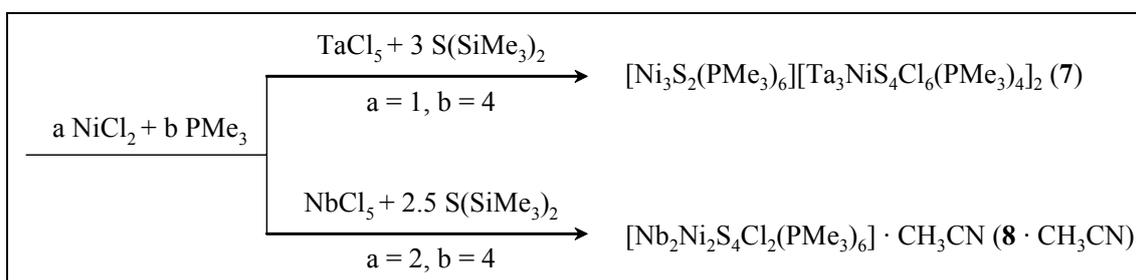
Das Se₆-Oktaeder, welches das Niobatom umgibt, ist mit den beiden S₃P-Tetraedern um die Kupferatome über zwei gegenüberliegende Flächen verknüpft. Über eine derartige Koordination der Niobatome wurde zuvor bereits bei homoleptischen Dithiolato- und Thiolatokomplexen des Niob berichtet.^[84]

Nimmt man an, dass die Kupferatome in der Oxidationsstufe +I (d¹⁰) vorliegen, so muss man dem Niobatom die Oxidationsstufe +IV (d¹) zuschreiben, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten. Damit sollte **6** paramagnetisch sein und ein ungepaartes Elektron besitzen, was durch magnetische Messungen bestätigt werden kann. Das gemessene magnetische Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 1.55 \mu_{\text{B}}$ und entspricht bei einem g-Wert von $g = 1.79$ einem ungepaarten Elektron. Dieser niedrige g-Wert kann auf die bei Nb(IV) vorliegende Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt werden und liegt im gleichen Bereich wie die von *Walton et al.* ermittelten g-Werte bei Nb(IV)halogeniden.^[85]

3.4 Chalkogenverbrückte heterodimetallische Clusterverbindungen des Niob und Tantal in Kombination mit Nickel

Diskussion der Verbindungen 7 und 8

Zunächst wurde NiCl_2 mit NbCl_5 bzw. TaCl_5 und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von Trimethylphosphan zur Reaktion gebracht. Die Umsetzungen sind in *Schema 3-5* wiedergegeben.



Schema 3-5. Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **7** und **8**.

3.4.1 $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PMe}_3)_6][\text{Ta}_3\text{NiS}_4\text{Cl}_6(\text{PMe}_3)_4]_2$ (**7**)

Bei der Reaktion von NiCl_2 , TaCl_5 , PMe_3 und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in Acetonitril im Verhältnis 1:1:4:3 erhält man Verbindung **7**. Die aus $[\text{Ta}_3\text{NiS}_4\text{Cl}_6(\text{PMe}_3)_4]^-$ -Anionen (**7a**) und $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PMe}_3)_6]^{2+}$ -Kationen (**7b**) bestehende Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P31c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen dieser Cluster sind in *Abbildung 3-12* bzw. *Abbildung 3-13* dargestellt. Ausgewählte Abstände und Winkel werden in *Tabelle 3-8* bzw. *Tabelle 3-9* angegeben.

7a enthält einen aus drei Tantal-, einem Nickel- und vier Schwefelatomen aufgebauten verzerrten Heterokubankern (Typ 1) und weist eine dreizählige Achse auf, die durch die Atome S2, Ni1 und P2 verläuft. Die M–S–M- und S–M–S-Winkel (M = Metallatom) innerhalb der drei Flächen, die das S2-Atom als eine gemeinsame Ecke beinhalten, sind nur leicht gegenüber dem idealen Winkel von 90° verzerrt ($85.00(14)$ - $97.43(13)^\circ$), während die anderen Winkel des Heterokubus viel stärker davon abweichen. Die Metallatome ordnen sich in Form einer trigonalen Pyramide an, wobei die Winkel in der Ta_3 -Ebene 60° betragen, während die anderen M–M–M-Winkel (M = Metallatom) stark davon abweichen, und die Ta–Ta-Abstände um etwa 90 pm größer als die Ni–Ta-Abstände sind. Zusätzlich zu den drei

Sulfidoliganden des Heterokubans werden die Tantalatome von zwei terminalen Chloro- und einem Trimethylphosphanliganden und das Nickelatom von einem weiteren Trimethylphosphanliganden koordiniert.

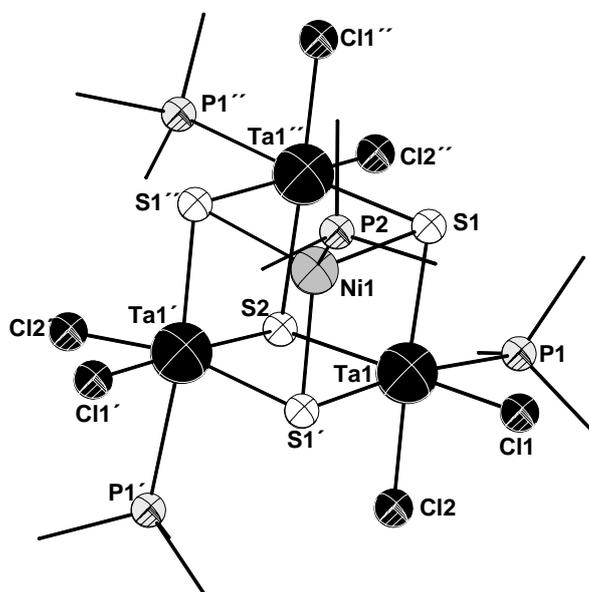


Abbildung 3-12. Molekülstruktur von **7a** im Festkörper.

Tabelle 3-8. Ausgewählte Abstände und Winkel in **7a** ($M^* = \text{Ta}, \text{Ni}$; L = Ligatoratom).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Ta1–Ni1	Ta1–S1	Ta1–Cl1	Ni1–S1
268.2(2)	238.1(3)	225.4(4)	222.7(4)
Ta1–Ta1'	Ta1–S2	Ta1–Cl2	Ni1–P2
358.9(1)	265.6(4)	245.3(4)	219.7(6)
	Ta1–P1		
	263.6(4)		
Ausgewählte Winkel [°]			
L–Ta–L_{cis}	L–Ni–L	S2–Ta–S	S–M*–S (S1, S1', S1'')
77.99(15)-102.34(17)	105.28(12)-113.32(10)	87.93(10)-88.22(10)	102.34(17)-113.32(10)
L–Ta–L_{trans}	M*–M*–M*	Ta–S–Ta	Ni1–S–Ta1
161.07(15)-176.30(16)	48.01(1)-83.99(8)	85.00(14)-97.43(13)	70.84(10)-71.10(11)

In seinem strukturellen Aufbau ist **7a** den Clusterkationen in den Verbindungen $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4\text{X}_4(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$),^[86] $[\text{W}_3\text{CuS}_4\text{Br}_4(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$,^[87] $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ^[88] und dem neutralen Molekül $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cl}_4(\text{dmpe})_3]$ ^[86] sehr ähnlich. Alle sechs Clustermoleküle bestehen aus einem Heterokubankern des Typs 1 und weisen die erwähnte dreizählige Symmetrie auf. In der Bindungssituation unterscheiden sich jedoch die fünf genannten Clustermoleküle von **7a**. Für $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4\text{X}_4(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{W}_3\text{CuS}_4\text{Br}_4(\text{dmpe})_3]^+$, $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ und

[Mo₃NiS₄Cl₄(dmpe)₃] ergeben sich 60, für **7a** nur 56 Clustervalenzelektronen. Damit könnte man die fünf zum Vergleich herangezogenen Clusterverbindungen entsprechend der EAN-Regel als elektronenpräzise Cluster mit Bindungen entlang aller Polyederkanten ($b = \frac{1}{2}(72-60) = 6$) oder entsprechend der Wade-Mingos-Lauher-Regeln als nido-Cluster ($60 - 12n = 12 = 2n+4$) mit Tetraederstruktur beschreiben. **7a** wäre dagegen als Cluster mit 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen auf allen Polyederflächen ($b = \frac{1}{4}(72-56) = 4$) zu betrachten. Die Ta-Ta-Abstände sind mit 358.8(1) pm weit größer und die Ta-Ni-Abstände mit 268.2(2) pm kleiner als die Summe der Atomradien der entsprechenden Metalle (Ta-Ta: 286 pm, Ta-Ni: 271 pm). Es wäre also möglich, dass Ta-Ni-Bindungen vorliegen, Ta-Ta-Bindungen können jedoch ausgeschlossen werden. Allerdings sind 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen auf den Polyederflächen durchaus möglich.

In den Kupferclustern [Mo₃CuS₄X₄(dmpe)₃]⁺ (X = Cl, Br) und [W₃CuS₄Br₄(dmpe)₃]⁺ können den Metallatomen formale Oxidationsstufen noch relativ sicher zugeordnet werden, was bei den Nickelclustern [Mo₃NiS₄(H₂O)₁₀]⁴⁺ und [Mo₃NiS₄Cl₄(dmpe)₃] nicht mehr möglich ist. Sowohl XPS-Messungen als auch quantenmechanische Rechnungen führten zu keinem eindeutigen Ergebnis.^[86-89]

Auch in **7a** können die Oxidationsstufen nicht eindeutig zugeordnet werden. Unter der Voraussetzung, dass die Tantalatome in der Oxidationsstufe +IV (d¹) vorliegen, muss das Nickelatom die Oxidationsstufe +I (d⁹) annehmen. In einfachen Komplexverbindungen ist die Oxidationsstufe +I für Nickel zwar sehr unwahrscheinlich, jedoch liegen in Clusterverbindungen oft besondere elektronische Verhältnisse vor, die eine solche Oxidationsstufe stabilisieren können. Liegt jedoch eines der Tantalatome in der niedrigeren Oxidationsstufe +III (d²) vor, so würde man dem Nickelatom die Oxidationsstufe +II (d⁸) zuordnen. Da die drei Tantalatome strukturell äquivalent sind, ist jedoch nicht anzunehmen, dass sich ihre Oxidationsstufen unterscheiden. Es wäre jedoch eine delokalisierte Clusterbindung möglich, wie sie bereits für die oben genannten Verbindungen postuliert wurde, wodurch den Metallatomen auch gebrochene Oxidationsstufen zukommen könnten. Bereits *Harris et al.* wiesen darauf hin, dass es schwierig ist, in Systemen mit delokalisierter Clusterbindung Oxidationsstufen zuzuordnen.^[90]

Die in *Abbildung 3-13* dargestellte Struktur von **7b** kann man als eine von drei Nickel- und zwei Schwefelatomen gebildete nahezu ideale trigonale Bipyramide beschreiben, wobei die Nickelatome die äquatorialen Positionen einnehmen und die Schwefelatome die axialen

Positionen besetzen. Auch **7b** enthält eine dreizählige Achse, die durch die Schwefelatome S5 und S6 verläuft.

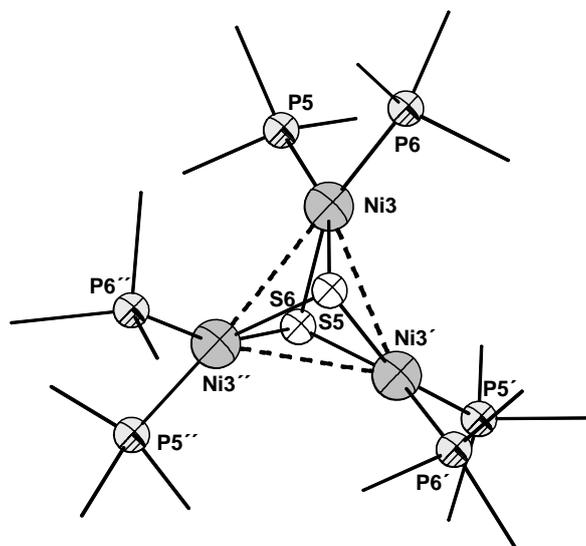


Abbildung 3-13. Molekülstruktur von **7b**.

Tabelle 3-9. Ausgewählte Abstände und Winkel in **7b**.

Ausgewählte Abstände [pm]					
Ni3–Ni3'	Ni3–S5	Ni3–S6	Ni3–P5	Ni3–P6	S5–S6
282.9(3)	218.1(5)	216.9(5)	217.5(5)	218.1(5)	287.3(1)
Ausgewählte Winkel [°]					
S5–Ni3–S6	S5–Ni3–P6	S5–Ni3–P5	Ni–S–Ni	S–Ni–S	
82.7(2)	90.9(2)	160.65(17)	80.9(2)–81.4(2)	82.7(2)	

Die drei Nickelatome werden von den beiden μ_3 -Sulfidoliganden und von je zwei Trimethylphosphanliganden verzerrt quadratisch planar koordiniert. Der gleiche strukturelle Aufbau kann bei den isoelektronischen Molekülen $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PET}_3)_6]^{2+}$ ^[91] und $[\text{Ni}_3\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ^[92] beobachtet werden. Verbindung $[\text{Ni}_3\text{S}_2\text{Cp}_3]$ ^[93] enthält auch die trigonalbipyramidale Ni_3S_2 -Einheit. Die Ni–Ni-Abstände in **7b** sind mit 282.9(3) pm kürzer als in $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PET}_3)_6]^{2+}$ (291.0(2) pm) und $[\text{Ni}_3\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (289.5(2)–293.4(2) pm), aber vergleichbar mit den Ni–Ni-Abständen in $[\text{Ni}_3\text{S}_2\text{Cp}_3]$ (280.1(5) pm). Obwohl die Nickel–Nickel-Abstände aller dieser Verbindungen größer als die Summe der Atomradien (250 pm) sind, geht man sowohl bei $[\text{Ni}_3\text{S}_2\text{Cp}_3]$ als auch $[\text{Ni}_3\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ davon aus, dass schwach bindende Ni–Ni-Wechselwirkungen vorliegen. Ein weiteres Argument für Ni–Ni-Bindungen in **7b** erhält man durch Abzählen der Valenzelektronen im Clustermolekül. Mit 48 Clustervalenzelektronen entspricht **7b** laut EAN-Regel einem elektronenpräzisen Cluster ($b = \frac{1}{2}(54-48) = 3$). Auch entsprechend der Wade-Mingos-Lauher-Regeln ordnen sich die Metallatome in einem 48-Elektronen-Cluster in einem regelmäßigen Dreieck an.

Da die Nickelatome die Oxidationsstufe +II (d^8) annehmen und aufgrund der quadratisch-planaren Koordination nur gepaarte Elektronen besitzen sollten, auch wenn keine Metall–Metall-Bindungen vorliegen, wird **7b** vermutlich wie $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$ diamagnetisch sein, wodurch auch eine magnetische Messung keine Aufklärung über die Bindungssituation bringen würde.

3.4.2 $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_6]$ (**8**)

Die zu **7** analoge Niobverbindung konnte durch Ersetzen von TaCl_5 durch NbCl_5 bisher nicht erhalten werden. Ändert man jedoch zusätzlich das stöchiometrische Verhältnis der eingesetzten Reaktanden, indem man NiCl_2 , PMe_3 , NbCl_5 und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis 2:4:1:2.5 miteinander umsetzt, so entsteht Verbindung **8** · CH_3CN , welche in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Das in *Abbildung 3-14* gezeigte Clustermolekül **8** repräsentiert ein Beispiel für eine Verbindung mit Heterokubankern des Typs 2 und ist isostrukturell zu den bereits bekannten Verbindungen $[\text{Nb}_2\text{Cu}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_6] \cdot \text{DMF}^{[56]}$ und $[\text{Ta}_2\text{Cu}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_6] \cdot \text{DMF}^{[94]}$. Der Heterokubankern in **8** besteht aus zwei Niob-, zwei Nickel- und vier Schwefelatomen und ist stark verzerrt. Die C_{2v} -Symmetrie, die das Schweratomgerüst aufweist, wird durch die Methylgruppen der Phosphanliganden aufgehoben. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in *Tabelle 3-10* aufgeführt.

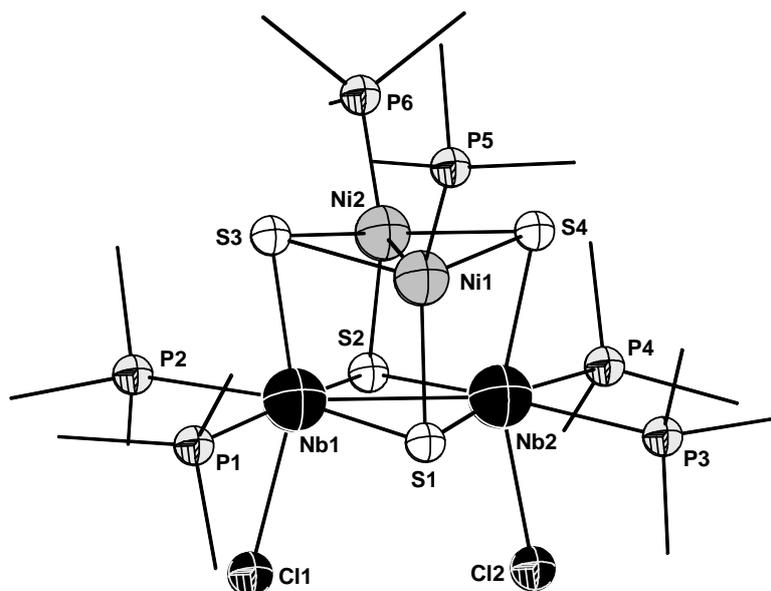


Abbildung 3-14. Molekülstruktur von **8** im Festkörper.

Tabelle 3-10. Ausgewählte Abstände und Winkel in **8** ($M^* = \text{Nb, Ni}$; L = Ligatoratom).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Nb–S	Ni–S	Nb–Cl	Nb–Nb
238.1(2)-242.3(1)	225.0(1)-226.54(2)	251.4(1)/251.7(1)	286.5 (1)
Nb–P	Ni–P	Nb–Ni	Ni–Ni
268.2(2)-271.3(2)	220.3(1)/220.1(2)	277.5 (1)-279.8(1)	252.0(1)
Ausgewählte Winkel [°]			
L–Nb–L_{cis}	L–Nb–L_{trans}	L–Ni–L	
78.44(5)-107.16(5)	157.56(5)-172.19(4)	98.38(6)-129.67(5)	
M*–S–M*	S–M*–S	M*–M*–M*	
67.88(4)-74.12(4)	98.29(5)-110.03(5)	53.78(2)-63.59(2)	

Neben den Sulfidoliganden werden die Nickelatome von einem Trimethylphosphanliganden und die Niobatome von zwei Trimethylphosphan- und einem Chloroliganden koordiniert. Dadurch erreichen die Nickelatome eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre, in der die Winkel P5–Ni1–S1 und P6–Ni2–S2 stark aufgeweitet sind (129.67(5) bzw. 117.56(5)°), während sich für die Niobatome eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre ergibt, wobei die *trans*-ständigen Atome C11 und S3 bzw. C12 und S4 mit den Niobatomen Nb1 bzw. Nb2 Winkel von 157.81(5) bzw. 157.56(5)° ausbilden, die deutlich kleiner als 180° sind. Diese Verzerrung kann man durch das Zusammenrücken der beiden zentralen Niobatome in den kantenverknüpften S₃P₂Cl-Oktaeder erklären.

Für **8** ergeben sich 60 Clustervalenzelektronen, was entsprechend der EAN-Regel darauf hindeutet, dass **8** ein elektronenpräziser Clusterkomplex mit Metall–Metall-Bindungen entlang aller Polyederkanten ist ($b = (72-60)/2 = 6$). Wendet man die Wade-Mingos-Lauher-Regeln an, so ergeben sich $2n+4$ Elektronen für die Clusterbindung ($60-12n = 12$) und damit ein *nido*-Cluster (Tetraeder). Mit 252.0(1) pm ist der Ni–Ni-Abstand in **8** zwar größer als die meisten publizierten Ni–Ni-Bindungsabstände (230–240 pm), entspricht aber etwa der Summe der Atomradien (250 pm) und ist von vergleichbarer Größenordnung wie die Ni–Ni-Bindungsabstände in den Verbindungen [Ni₂(PPh₂)₂(CO)₄]^[95] (251 pm), [Ni₅S₄Cp₄]^[96] (249.5(3) pm) und NiAs^[97] (252 pm). Die Nb–Ni-Abstände sind mit 277.5(1)–279.8(1) pm größer als die Summe der Atomradien (271 pm), liegen jedoch im gleichen Bereich wie der Nb–Ni-Bindungsabstand, der in Verbindung [CpCl₂Nb(μ₂-SEt)₂NiCp]^[98] (275.9(1) pm) gefunden wurde. Mit 286.5(1) pm ist der Nb–Nb-Abstand kleiner als die Summe der Atomradien (292 pm) und als die beispielsweise in **4** und [Nb₂(SPh)₆Cl₂(CH₃CN)₂]^[19] beobachteten Nb–Nb-Bindungsabstände (290.7(1) bzw. 289.0(3) pm), aber etwas größer als die für das [Nb₄S₂(SPh)₁₂]⁴⁻-Anion^[23] und [Nb₂S₃Br₄(THF)₄]^[82] ermittelten Werte (283.0(2) bzw. 283.7(1) pm). Dies kann man, wie bereits bei **4**, durch die unterschiedliche Anzahl und

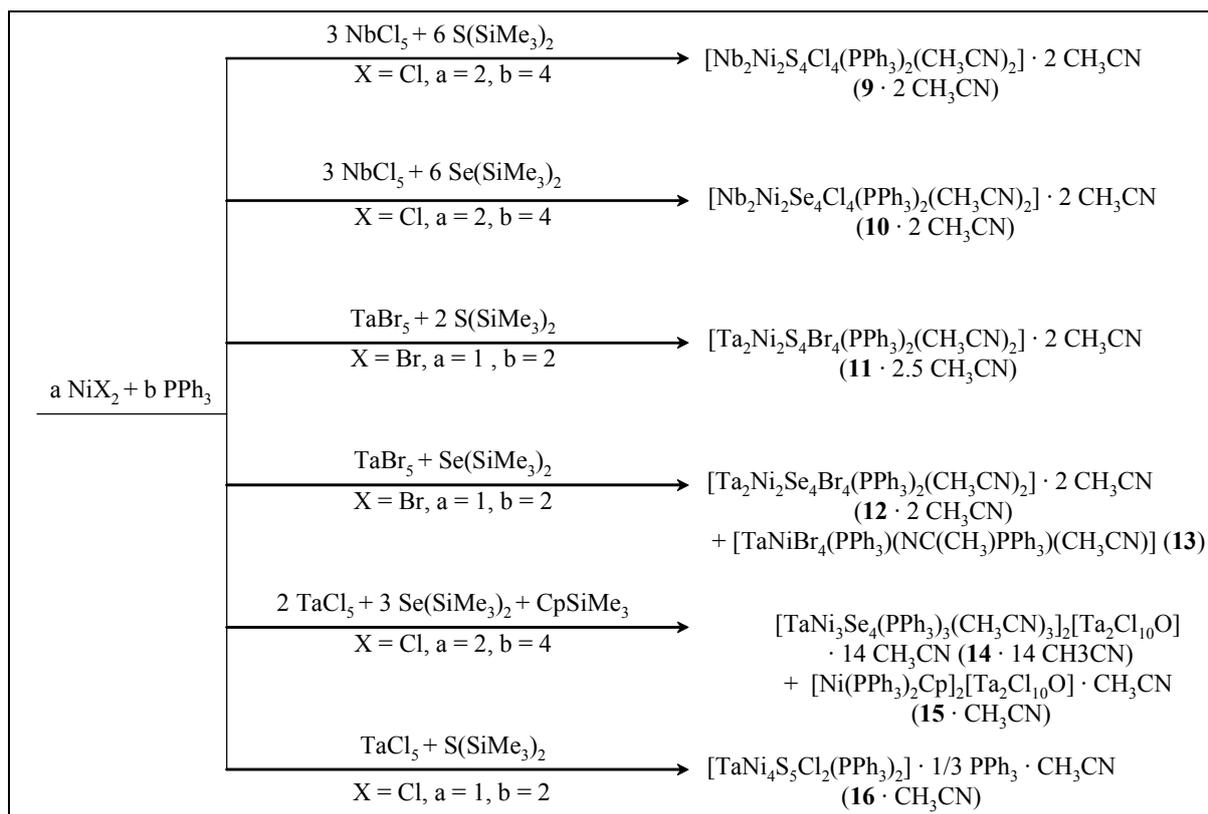
sterischen Eigenschaften der Liganden erklären. Der Vergleich von **8** mit NbCl₄, deutet ebenfalls auf eine Nb–Nb-Bindung hin. In NbCl₄ setzen sich oktaedrische [NbCl₆]-Einheiten durch Kantenverknüpfung zu Strängen zusammen. Je zwei benachbarte Niobatome rücken wie in **8** aufeinander zu und bilden eine Bindung aus (Nb–Nb-Abstand: 302.9 pm), wodurch es zur Verzerrung der Oktaeder kommt.^[99] Damit wären Metall–Metall-Bindungen zwischen allen Metallatomen möglich, und **8** könnte als elektronenpräziser Cluster oder als Wade-Mingos-Lauher-Tetraeder beschrieben werden.

Nimmt man an, dass Nickel in der Oxidationsstufe +II (d⁸) vorliegt, so müsste Niob die Oxidationsstufe +III (d²) annehmen. Die zweite Möglichkeit ist, dass Nickel und Niob in den Oxidationsstufen +I (d⁹) und +IV (d¹) vorliegen.

Da magnetische Suszeptibilitätsmessungen ergeben haben, dass **8** diamagnetisch ist ($\chi_{\text{mol}} = -0.00046 \text{ cm}^3/\text{mol}$), müssen Metall–Metall-Bindungen vorliegen. Unter der Voraussetzung, dass man von lokalisierten Bindungen ausgehen kann, deutet dieser Befund darauf hin, dass die Nickel- und Niobatome die Oxidationsstufen +I bzw. +IV annehmen, damit jeweils ein ungepaartes Elektron für Metall–Metall-Bindungen zur Verfügung stellen können, was zu einer Ni–Ni- und eine Nb–Nb-Bindung führt. Im Vergleich dazu enthält das Clustermolekül [Nb₂Cu₂S₄Cl₂(PMe₃)₆]^[56] Kupfer- und Niobatome mit den Oxidationsstufen +I bzw. +IV und weist eine Nb–Nb-, aber keine Cu–Cu-Bindung auf. Die Kupferatome besitzen im Vergleich zu den Nickelatomen in **8** ein zusätzliches Elektron und können aufgrund der gefüllten d-Orbitale keine Bindung ausbilden.

Diskussion der Verbindungen 9 bis 16

Setzt man bei gleichen Reaktionsbedingungen statt Trimethylphosphan das sterisch anspruchsvolle Triphenylphosphan ein, so können je nach Stoffmengenverhältnis der reagierenden Edukte die Verbindungen **9** bis **16** erhalten werden. Eine Übersicht für die auf diesem Weg erhaltenen Verbindungen ist in *Schema 3-6* gegeben.



Schema 3-6. Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **9–16**.

3.4.3 $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**9**), $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**10**), $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**11**) und $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**12**)

Die ersten vier in *Schema 3-6* aufgeführten Umsetzungen führen zu den Verbindungen **9** · 2 CH₃CN, **10** · 2 CH₃CN, **11** · 2,5 CH₃CN und **12** · 2 CH₃CN, die wie **8** einen Heterokubankern des Typs 2 beinhalten. Die Molekülstrukturen von **9–12** sind isostrukturell zu den bereits synthetisierten Verbindungen $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{E}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (E = S, Se)^[100] und $[\text{Ta}_2\text{Cu}_2\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.^[94] Alle sieben Clustermoleküle unterscheiden sich nur durch die Substitution der Atome M, M', E und X auf den einzelnen Positionen. **9**, **11** und **12** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, **10** hingegen in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in

der Elementarzelle. In *Abbildung 3-15* ist die Molekülstruktur von **9**, repräsentativ für **9–12** dargestellt. Ausgewählte Abstände und Winkel dieser vier Verbindungen werden in *Tabelle 3-11* wiedergegeben.

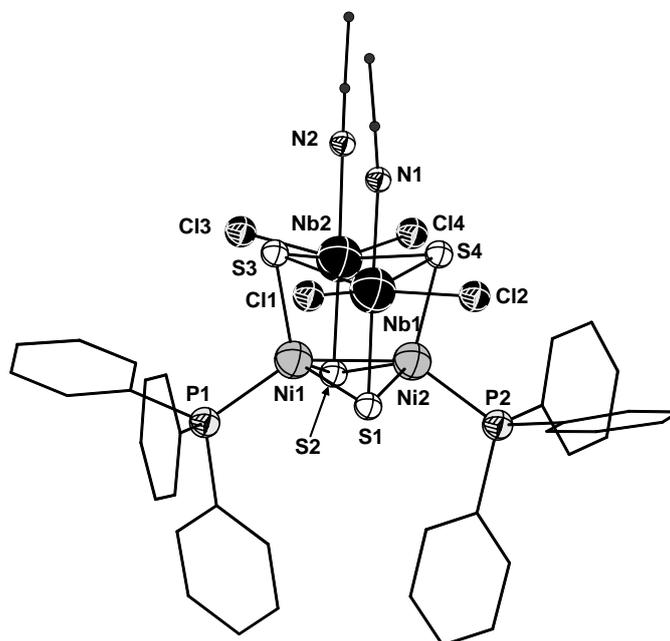


Abbildung 3-15. Molekülstruktur von **9** im Festkörper.

Tabelle 3-11. Ausgewählte Abstände und Winkel in **9–12**. (M = Nb **9, 10**; Ta **11, 12**; E = S **9, 11**; Se **10, 12**; X = Cl **9, 10**; Br **11, 12**; M* = Nb, Ta, Ni; L = Ligandatome).

Ausgewählte Abstände [pm]								
	M–E	M–N	M–X	Ni–E	Ni–P	Ni–Ni	Nb–Ni	Nb–Nb
9	236.4(1)- 244.7(1)	232.0(4)/ 233.6(4)	240.3(1)- 241.5(1)	220.2(1)- 224.1(1)	219.0(1)/ 220.0(1)	242.5(1)	271.7(1)- 274.7(1)	342.1(1)
10	249.1(1)- 257.9(1)	232.1(5)/ 235.2(5)	242.6(2)- 243.4(2)	232.7(1)- 235.4(1)	219.5(2)/ 220.6(2)	246.0(1)	276.7(1)- 279.4(1)	353.0(1)
11	234.3(2)- 244.0(2)	228.9(7)/ 230.0(8)	255.6(1)- 257.6(1)	221.6(2)- 224.4(2)	219.8(2)/ 220.7(2)	243.1(2)	272.7(1)- 275.1(1)	338.2(1)
12	247.8(1)- 256.5(1)	226.5(7)/ 228.0(9)	256.3(1)- 258.1(1)	233.3(2)- 236.7(2)	220.3(3)/ 221.0(3)	245.7(2)	276.6(1)- 278.8(1)	348.0(1)
Ausgewählte Winkel [°]								
	L–M –L _{cis}	L–M –L _{trans}	L–Ni –L	M1–E –M2	E3–M –E4	M*–E –M*	E–M* –E	M*–M* –M*
9	80.60(11)- 100.99(4)	164.85(4)- 174.99(10)	104.04(5)- 114.08(5)	89.26(4)/ 89.44(4)	86.52(4)/ 87.56(4)	66.23(4)- 73.72(4)	100.80(4)- 112.99(5)	50.91(1)- 77.77(2)
10	80.72(13)- 103.38(3)	162.95(4)- 172.13(13)	102.34(5)- 115.26(5)	86.74(3)/ 87.03(3)	88.28(3)/ 88.56(3)	63.62(3)- 70.65(3)	102.46(4)- 116.26(5)	50.34(2)- 79.18(3)
11	79.80(2)- 101.81(8)	163.82(6)- 173.60(2)	104.75(9)- 114.68(9)	88.39(7)/ 88.62(7)	87.49(7)/ 88.51(8)	66.19(7)- 73.94(6)	101.24(8)- 111.54(9)	51.61(1)- 76.41(3)
12	79.2(2)- 103.55(4)	162.51(4)- 171.9(2)	102.74(9)- 115.00(5)	85.85(4)/ 86.07(4)	89.16(4)/ 90.06(4)	63.15(5)- 70.50(4)	103.14(4)- 115.00(5)	50.97(1)- 77.74(3)

Die Heterokubaneinheit in **9–12** besteht aus zwei Niob- bzw. Tantal-, zwei Nickel- und vier Chalkogenatomen und ist stark verzerrt. Bis auf die Winkel im M1–E3–M2–E4-Vierling, die etwa 90° betragen, unterliegen die Winkel im Heterokubankern den typischen Abweichungen.

Neben den drei Chalkogenidoliganden des Heterokubans werden die Niob- bzw. Tantalatome von zwei Chloro- und einem Acetonitrilliganden und die Nickelatome von einem Triphenylphosphanliganden koordiniert.

Die M–M-Abstände (338.2(1)-353.0(1) pm) sind für Metall–Metall-Bindungen viel zu groß. Die M–Ni-Abstände (271.7(1)-279.4(1) pm) sind nur wenig größer als die Summe ihrer Atomradien (271 pm), liegen jedoch in einem ähnlichen Bereich wie die Nb–Ni-Bindungslänge in $[\text{CpCl}_2\text{Nb}(\mu_2\text{-SEt})_2\text{NiCp}]^{[98]}$ (275.9(1) pm). Die Ni–Ni-Abstände (242.5(1)-246.0(1) pm) liegen unterhalb der Summe der Atomradien und in einem ähnlichen Bereich wie beispielsweise die Ni–Ni-Bindungslängen in den Verbindungen $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{As})_2(\text{PMe}_3)_2]^{[101]}$ (242.9 pm), $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P})_2(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2]^{[102]}$ (244.6 pm) und $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}^{[14]}$ (241.2 pm), in denen eine vergleichbare Bindungssituation vorliegt.

Für die Oxidationsstufen der Metallatome ergeben sich zwei Möglichkeiten. Entweder liegt Niob bzw. Tantal in der Oxidationsstufe +V (d^0) und Nickel in Oxidationsstufe +I (d^9) vor oder Niob bzw. Tantal nimmt die Oxidationsstufe +IV (d^1) an, wodurch Nickel die Oxidationsstufe +II (d^8) zukäme. Da es bisher nicht gelungen ist, **9**, **10** und **12** in für magnetische Messungen ausreichend reiner Form darzustellen, konnten aus diesen Untersuchungen bisher noch keine sinnvollen Ergebnisse erhalten werden. Anhand der Messdaten von **9** ist jedoch zu erkennen, dass zwar eine schwach paramagnetische Substanz vorliegt, aber der ermittelte Wert des effektiven magnetischen Moments $\mu_{\text{eff}} \approx 1.25 \mu_{\text{B}}$ beträgt und damit sogar unterhalb des Wertes für ein ungepaartes Elektron pro Molekül liegt ($\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$). Es ist deshalb zu vermuten, dass die Verbindung selbst diamagnetisch, jedoch durch eine paramagnetische Substanz verunreinigt ist. **11** konnte in sehr reiner Form isoliert werden und magnetische Messungen haben ergeben, dass es sich um eine diamagnetische Verbindung handelt. Da außerdem die bereits publizierten isostrukturellen Clustermoleküle $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{E}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (E = S, Se)^[14] diamagnetisch sind, kann davon ausgegangen werden, dass dies auch für **9**, **10** und **12** der Fall ist. Das diamagnetische Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass Niob bzw. Tantal in der Oxidationsstufe +V (d^0), Nickel in der Oxidationsstufe +I (d^9) und außerdem eine Ni–Ni-Bindung vorliegt.

3.4.4 [TaNiBr₄(PPh₃)(NC(CH₃)PPh₃)(CH₃CN)] (13)

Bei der Darstellung von **12** entsteht als Nebenprodukt Verbindung **13**, welche in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. **13** weist einen Liganden auf, der in dieser Form bisher nicht bekannt ist. Es handelt sich um den in *Abbildung 3-16* gezeigten zwitterionischen Liganden {NC(CH₃)PPh₃}. Dieser muss durch einen nukleophilen Angriff durch das freie Elektronenpaar am Phosphoratom von Triphenylphosphan auf das C-Atom der CN-Gruppe von Acetonitril entstehen.

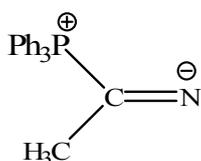


Abbildung 3-16. Lewisformel des zwitterionischen Liganden in **13**.

Vermutlich koordiniert das Acetonitrilmolekül vor dem nukleophilen Angriff bereits an ein Metallatom, wodurch die Elektronendichte der C–N-Bindung verringert wird, was die hohe Elektrophilie des C-Atoms erklären kann, die für einen solchen Angriff notwendig ist.

Die in *Abbildung 3-17* dargestellte Verbindung **13** setzt sich aus einem Tantal- und einem Nickelatom zusammen, die über einen μ_2 -verbrückenden Bromo- und über den zuvor beschriebenen {NC(CH₃)PPh₃}-Liganden verknüpft sind. Ausgewählte Abstände und Winkel werden in *Tabelle 3-12* aufgeführt.

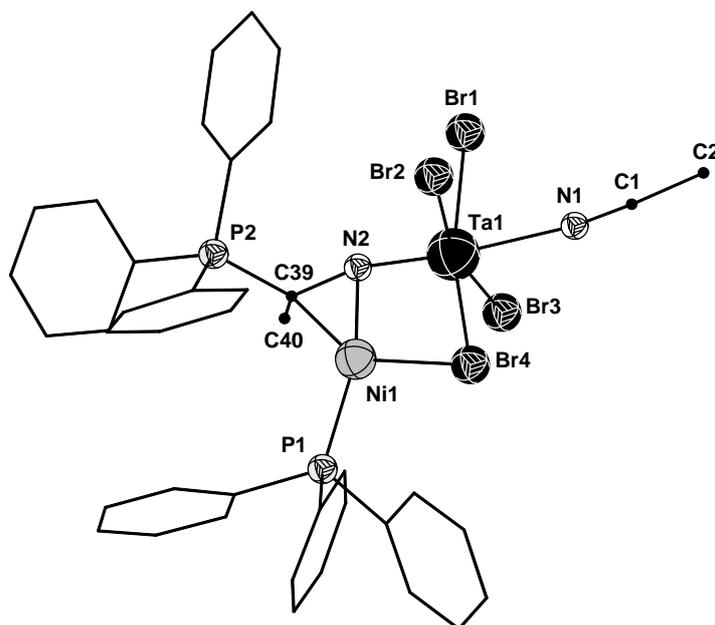


Abbildung 3-17. Molekülstruktur von **13** im Festkörper.

Tabelle 3-12. Ausgewählte Abstände und Winkel in **13**.

Ausgewählte Abstände [pm]				
Ta1–Ni	Ta1–Br3	Ni–P1	Ta1–N1	Ta1–N2
267.9(1)	258.5(1)	214.3(3)	232.9(8)	182.7(9)
Ta1–Br1	Ta1–Br4	Ni1–C39	N1–C1	N2–C39
264.7(1)	243.9(1)	204.6(8)	112.9(1)	139.8(1)
Ta1–Br2	Ni1–Br4	Ni1–N2	C1–C2	C39–C40
258.8(1)	231.1(2)	187.8(7)	145.1(2)	148.8(1)
Ausgewählte Winkel [°]				
L–Ta–L _{cis}	Br4–Ni–N2	P1–Ni–Br4	P1–Ni–C39	
78.39(2)-97.7(2)	100.8(3)	100.4(1)	115.8(3)	
L–Ta–L _{trans}	Br4–Ni–C39	P1–Ni–N2	N2–Ni–C39	
165.4(1)-172.7(3)	141.9(3)	155.9(3)	41.5(3)	

Das Zwitterion $\{\text{NC}(\text{CH}_3)\text{PPh}_3\}$ koordiniert über das Stickstoffatom N2 *end-on* an Ta1 und über die Atome N2 und C39 *side-on* an Ni1. Neben den verbrückenden Liganden bindet das Nickelatom außerdem an einen Triphenylphosphanliganden und das Tantalatom an drei terminale Bromo- und einen Acetonitrilliganden. Dadurch ergibt sich für das Tantalatom eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre aus vier Bromoliganden, die sich in der äquatorialen Ebene anordnen, einem Acetonitril- und einem $\{\text{NC}(\text{CH}_3)\text{PPh}_3\}$ -Liganden, die die axialen Positionen besetzen. Das Nickelatom wird verzerrt trigonal-planar von einem Triphenylphosphan-, einem Bromo- und einem η^2 -gebundenen $\{\text{NC}(\text{CH}_3)\text{PPh}_3\}$ -Liganden koordiniert. Der Ta1–N2-Abstand ist mit 182.7(9) pm nur wenig kürzer als die Ta–N-Bindung in $(\text{NH}_4)_3[\text{Br}_5\text{Ta}=\text{N}=\text{TaBr}_5]$ (185 pm),^[103] bei der von einer Bindungsordnung von 2 ausgegangen wird. Noch kürzere Ta–N-Bindungen werden in den Komplexen $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3(\text{NCMe}_3)]$ ^[104] und $[(\text{thf})_2\text{Cl}_3\text{Ta}(\equiv\text{NC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{N}\equiv)\text{TaCl}_3(\text{thf})_2]$ ^[105] beobachtet (177 bzw. 174.7 pm); letzteren wird ein hoher Dreifachbindungsanteil zugeschrieben. Damit deutet der Ta1–N2-Abstand in **13** auf eine Bindungsordnung von etwas größer als 2 hin. Der N2–C39-Abstand (139.8(1) pm) ist dadurch und durch die zusätzliche *side-on* Koordination an Ni1 entsprechend aufgeweitet und entspricht der Bindungslänge für N–C-Einfachbindungen. Zusätzlich wirkt sich der Dreifachbindungsanteil der Ta1–N2-Bindung entsprechend dem *trans*-Effekt auf die Ta1–N1- und damit auch auf die N1–C1-Bindung aus. Der Ta1–N1-Abstand ist mit 232.9(8) pm sehr lang und deutet auf eine Einfachbindung hin, während der N1–C1-Abstand mit 112.9(1) pm sehr kurz ist und der N–C-Bindungslänge im freien Acetonitrilmolekül,^[106] also einer N–C-Dreifachbindung, entspricht. Der Ta–Ni-Abstand ist mit 267.9(1) pm kleiner als die Summe der Kovalenzradien (271 pm) und deutet damit auf eine Metall–Metall-Bindung hin, könnte aber auch, wie zuvor erwähnt, auf strukturelle Effekte zurückzuführen sein.

3.4.5 $[\text{TaNi}_3\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}]$ (**14**)

Bei der Reaktion von $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, TaCl_5 , und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis 2:2:3 in Anwesenheit von einem zusätzlichen Äquivalent CpSiMe_3 in Acetonitril entsteht $\mathbf{14} \cdot 14 \text{ CH}_3\text{CN}$, die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Diese ionische Verbindung enthält $[\text{TaNi}_3\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ -Kationen (**14a**) und $[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}]^{2-}$ -Anionen (**14b**). Das Kation **14a** (Abbildung 3-18), das einen Heterokubankern des Typs 3 enthält, ist isostrukturell zum Kation in $[\text{NbCo}_3\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)] \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN}$.^[71c] Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3-13 aufgeführt.

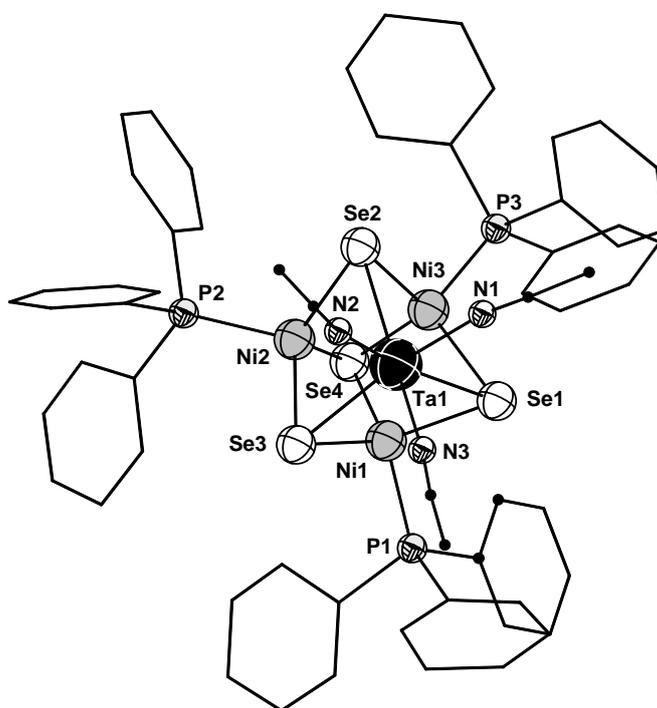


Abbildung 3-18. Molekülstruktur von **14a** im Festkörper.

Tabelle 3-13. Ausgewählte Abstände und Winkel in **14a** ($M^* = \text{Ta}, \text{Ni}$; L = Ligatoratom)

Ausgewählte Abstände [pm]		
Ta–Se	Ta–N	Ni–Se
247.0(3)-247.9(3)	218.0(2)-230.1(2)	230.8(4)-238.9(4)
Ta–Ni	Ni–Ni	Ni–P
278.2(3)-280.4(3)	258.1(4)-260.5(4)	215.8(7)-216.4(7)
Ausgewählte Winkel [°]		
L–Ta–L_{cis}	L–Ta–L_{trans}	L–Ni–L
76.6(7)-104.17(8)	159.0(5)-160.8(6)	102.2(2)-117.6(2)
Se–M*–Se	M*–Se–M*	M*–M*–M*
103.41(8)-109.86(14)	65.48(12)-70.57(9)	55.16(9)- 62.87(10)

Der aus drei Nickel-, einem Tantal- und vier Selenatomen bestehende Heterokubankern ist in typischer Weise verzerrt. Neben den drei μ_3 -Selenidoliganden des Heterokubans werden die

Nickelatome von einem Triphenylphosphanliganden und das Tantalatom von drei Acetonitrilliganden umgeben. Die dreizählige Symmetrie, die im Schweratomgerüst von **14a** zu erkennen ist, wird durch die Phenylreste der Phosphanliganden aufgehoben. Die Metallatome bilden eine trigonale Pyramide, in der die Ni–Ni-Abstände um etwa 20 pm kleiner als die Ta–Ni-Abstände sind. Sowohl die Ni–Ni- als auch die Ta–Ni-Abstände sind um etwa 7–10 pm größer als die Summe der Atomradien der entsprechenden Metallatome, was darauf hindeutet, dass keine oder höchstens schwache Metall–Metall-Bindungen vorliegen.

14a weist 62 Clustervalenzelektronen auf und wäre damit nach den Wade-Mingos-Lauher-Regeln ein arachno-Cluster mit $2n+6$ Valenzelektronen ($62-12n = 14$), weshalb sich die vier Metallatome schmetterlingsförmig anordnen müssten. Da die Metallatome jedoch eine trigonale Pyramide bilden, ist das Konzept in diesem Fall nicht anwendbar.

Nimmt man an, dass die Nickelatome in der Oxidationsstufe +II (d^8) vorliegen, muss dem Niobatom die Oxidationsstufe +III (d^2) zugeordnet werden, damit **14b** die Ladung von +1 erreicht. Es wäre aber auch möglich, dass während der Reaktion Nickel statt Tantal reduziert wird.

Die beiden Tantalatome im Anion **14b** (*Abbildung 3-19*) liegen in der Oxidationsstufe +V (d^0) vor, sind oktaedrisch koordiniert und über einen linear μ_2 -verbrückenden Oxo-Liganden (Ta–O–Ta: 180.00°), der gleichzeitig das Inversionszentrum des Anions darstellt, miteinander verknüpft. Das Sauerstoffatom stammt vermutlich von molekularem Sauerstoff oder Wasser, welche in Spuren auch in getrocknetem Acetonitril vorliegen können. Die sehr kurzen Ta–O-Bindungen von 188.8(1) pm (Summe der Kovalenzradien: 209 pm) deuten auf eine Bindungsordnung von größer als 1 hin.

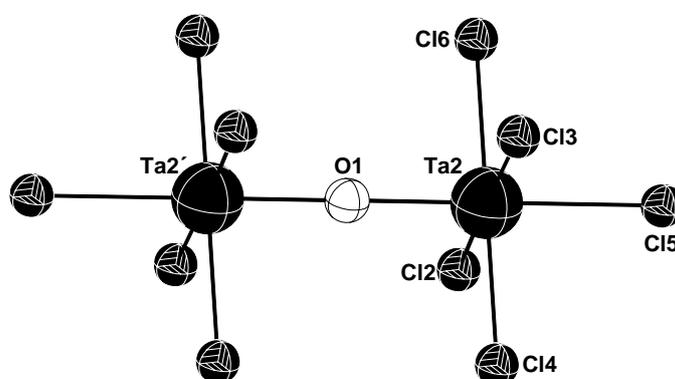


Abbildung 3-19. Molekülstruktur von **14b** im Festkörper.

Tabelle 3-14. Ausgewählte Abstände und Winkel in **14b** (L = Ligatoratom).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Ta–Cl1	Ta–Cl2–Cl5	Ta2–O1	Ta2'–O1
240.0(7)	232.8(8)-238.1(1)	188.8(1)	188.8(1)
Ausgewählte Winkel [°]			
Ta2–O–Ta2'	L–Ta2–L_{cis}	L–Ta2–L_{trans}	
180.00	88.4(3)-92.9(2)	176.9(2)-179.6(4)	

Das gleiche Anion konnte bereits von *Cotton et al.* in Form der Verbindung $(\text{PMe}_3\text{Ph})_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}]$ dargestellt und mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden.^[107] Als Erklärung für die starke lineare Ta–O–Ta-Bindung wurde vorgeschlagen, dass es zusätzlich zu den σ -Wechselwirkungen zur Überlappung von zwei Tantal- $d\pi$ - und zwei Sauerstoff- $p\pi$ -Orbitalen kommt. Die vier von den Sauerstoff- p -Orbitalen stammenden Elektronen besetzen die daraus entstehenden bindenden Molekülorbitale. Eine ähnliche strukturelle Situation findet man auch im $[\text{Mo}_2\text{S}(\text{CN})_{12}]^{6-}$ -Anion,^[108] welches eine nahezu lineare Mo–S–Mo-Brücke mit zwei sehr kurzen, äquivalenten Mo–S-Abständen enthält. Zu diesem Anion wurden Molekülorbital-Berechnungen durchgeführt,^[109] die ebenfalls zeigten, dass es zu $\pi(\text{S})+d(\text{Mo})$ -Donorbindungen kommt, die zu π -Orbitalen führen, welche über die drei Atome delokalisiert sind.

Magnetische Messungen von **14** lieferten bisher kein zufriedenstellendes Ergebnis, deuten jedoch darauf hin, dass die Verbindung diamagnetisch ist. Die Messergebnisse lassen vermuten, dass die Probe durch eine ferromagnetische Substanz verunreinigt ist, da bei einer Temperatur von 100 K ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.17 \mu_{\text{B}}$ ermittelt werden kann, was für weniger als ein ungepaartes Elektron pro Formeleinheit sprechen würde. Dies ist natürlich nicht möglich. Vorausgesetzt, dass die obige Interpretation dieser Daten richtig und Verbindung **14** tatsächlich diamagnetisch ist, müssen im Heterokubankation Metall–Metall-Bindungen vorliegen.

Nimmt man an, dass die Nickel- und Tantalatome in **14a** in den Oxidationsstufen +II (d^8) bzw. +III (d^2) vorliegen, kann jedes Metallatom zwei ungepaarte Elektronen für Bindungen zur Verfügung stellen. Man kann sich vorstellen, dass diese acht Elektronen in 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen auf den $[\text{TaNi}_3]$ -Tetraederflächen oder in einer vollständig delokalisierten Clusterbindung untergebracht werden.

3.4.6 $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}]$ (**15**)

Bei der Darstellung von **14** · 14 CH_3CN entsteht außerdem die ionische Verbindung **15** · CH_3CN , die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle kristallisiert. Auf die Diskussion des in **15** enthaltenen $[\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{2-}$ -Anions wird an dieser Stelle verzichtet, da es auch in Verbindung **14** vorliegt und in diesem Zusammenhang bereits besprochen wurde. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in *Tabelle 3-15* angegeben.

Tabelle 3-15. Ausgewählte Abstände und Winkel im $[\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{2-}$ -Anion in **15** (L = Ligatoratom).

Ausgewählte Abstände [pm]		
Ta–Cl	Ta–Cl2-5	Ta–O1
241.5(2)	234.1(2)-236.9(1)	189.4(1)
Ausgewählte Winkel [°]		
Ta–O–Ta'	L–Ta–L_{cis}	L–Ta–L_{trans}
180.00	87.56(5)-92.40(5)	177.22(3)-177.77(5)

Das $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]^+$ -Kation in **15** (*Abbildung 3-20*) ist ein einkerniger 18-Elektronen-Komplex mit Nickel in der Oxidationsstufe +II (d^8), welches von zwei Triphenylphosphan- und einem η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden koordiniert wird. Ausgewählte Abstände und Winkel können *Tabelle 3-16* entnommen werden.

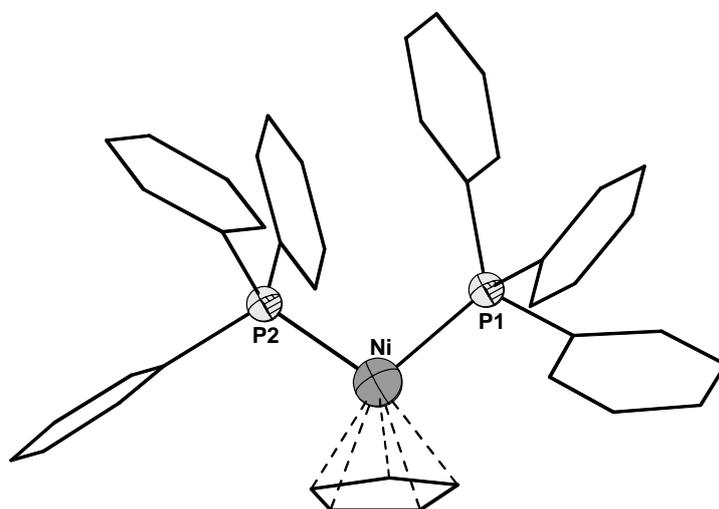


Abbildung 3-20. Molekülstruktur des $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]^+$ -Kations in **15**.

Tabelle 3-16. Ausgewählte Abstände und Winkel im $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]^+$ -Kation in **15**.

Ausgewählte Abstände [pm]	
Ni–P	Ni–C
219.0(2)/219.6(2)	208.1(1)-216.5(5)
Ausgewählte Winkel [°]	
P1–Ni–P2	P–Ni–Cp
102.82(6)	128.26(4)/128.71(2)

3.4.7 $[\text{TaNi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \frac{1}{3} \text{PPh}_3$ (**16**)

Die Umsetzung von $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit TaCl_5 und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ im Stoffmengenverhältnis 2:1:1 führte nicht wie die bisher besprochenen Umsetzungen dieser Art zu einer Verbindung mit Heterokubanstruktur, sondern zur pentanuklearen Verbindung **16** $\cdot \text{CH}_3\text{CN}$, welche in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit **18** Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Das in *Abbildung 3-21* gezeigte Clustermolekül **16** setzt sich aus einem Tantal- und vier Nickelatomen zusammen, die durch fünf Sulfidoliganden verbrückt werden. Zusätzlich wird jedes Nickelatom von einem terminalen Triphenylphosphanliganden und das Tantalatom von zwei terminalen Chloroliganden koordiniert. Ausgewählte Abstände und Winkel werden in *Tabelle 3-17* wiedergegeben.

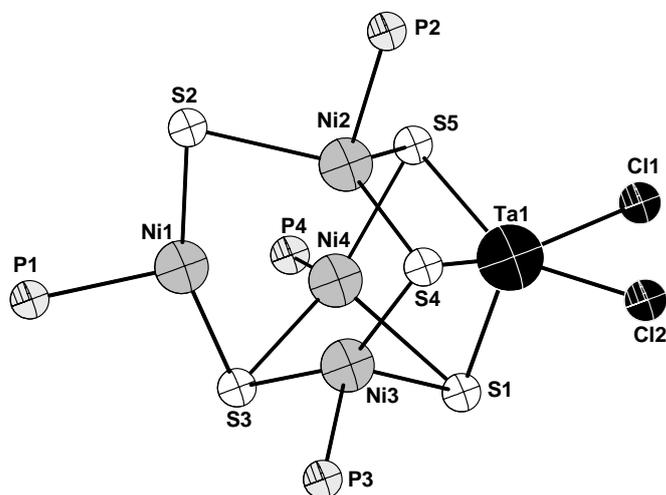


Abbildung 3-21. Molekülstruktur von **16** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung sämtlicher Kohlenstoffatome verzichtet.

Tabelle 3-17. Ausgewählte Abstände und Winkel in **16** ($M^* = \text{Ta}, \text{Ni}$; $L = \text{Ligandatom}$)

Ausgewählte Abstände [pm]			
Ta-S	Ta-Cl	Ni-S	Ni-P
225.6(2)-241.1(2)	242.3(2)/244.3(2)	209.1(2)-240.7(2)	217.2(2)-220.6(2)
Ta-Ni	Ni-Ni (ohne Ni3-Ni4)	Ni3-Ni4	
275.7(1)-285.6(1)	270.7(1)-283.6(1)	247.8(1)	
Ausgewählte Winkel [°]			
$M^* - S - M^*$	$M^* - M^* - M^* (\text{TaNi}_3)$	$M^* - M^* - M^* (\text{Ni}_4)$	Ta1-Ni-Ni1
62.39(4)-80.89(6)	51.71(2)-61.04(2)	52.54(3)-61.64(3)	110.93(3)-112.40(3)
L-Ni1-L	L-Ni2-L	L-Ni3-L	L-Ni4-L
100.83(7)-155.53(7)	90.12(6)-123.15(7)	87.91(6)-148.45(6)	87.11(6)-152.12(7)
S1-Ta1-L	$L_{\text{bas}} - \text{Ta} - L_{\text{bas}}$		
99.37(6)-106.30(7)	80.57(6)-100.58(5)		

Die fünf Metallatome bilden eine in *Abbildung 3-22* dargestellte nahezu ideale trigonale Bipyramide mit dem Tantal- und einem Nickelatom auf den axialen und den anderen drei

Nickelatomen auf den äquatorialen Positionen. Bis auf den Ni3–Ni4-Abstand von 247.8(1) pm sind alle Metall–Metall-Abstände in einem ähnlichen Bereich (270.7(1)–285.6(1) pm) zu finden und die $M^*–M^*–M^*$ -Winkel ($M^* = \text{Ta}, \text{Ni}$) innerhalb der beiden tetraedrischen Untereinheiten ($[\text{Ni}_4]$ und $[\text{Ni}_3\text{Ta}]$), aus denen die trigonale Bipyramide zusammengesetzt ist, liegen sehr nahe bei 60° .

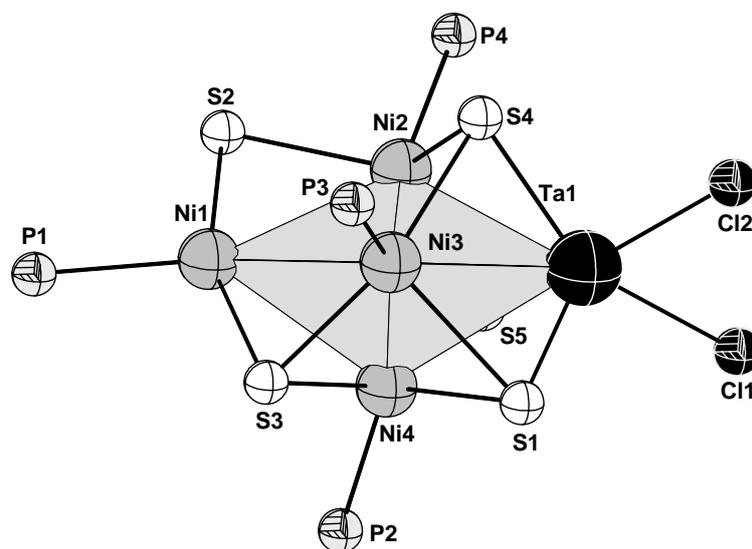


Abbildung 3-22. Polyederdarstellung der Metallatome in **16**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung sämtlicher Kohlenstoffatome verzichtet.

Vier der sechs Flächen dieses $[\text{TaNi}_4]$ -Polyeders werden von μ_3 -Sulfidoliganden überkappt, davon gehören drei zur $[\text{TaNi}_3]$ -Untereinheit (Ta1, Ni2–4) und eine zur $[\text{Ni}_4]$ -Untereinheit (Ni1–4). In der $[\text{Ni}_4]$ -Untereinheit wird die von den Atomen Ni1, Ni3 und Ni4 aufgespannte Fläche überkappt. Die dieser Fläche gegenüberliegende, von Ni1 und Ni2 gebildete Kante wird außerdem von einem μ_2 -Sulfidoliganden verbrückt. Zusammen mit den terminalen Liganden ergeben sich für das Tantalatom eine verzerrt tetragonal-pyramidale, für die Nickelatome Ni2–4 eine stark verzerrt tetraedrische und für das Nickelatom Ni1 eine stark verzerrt trigonal-planare Koordinationssphäre.

Wie bereits erwähnt, sind pentanukleare Metall-Chalkogenid-Cluster sehr selten. Man kann **16** mit den von *Holm et al.* synthetisierten Verbindungen $[\text{MFe}_4\text{S}_6\text{Cl}(\text{PEt}_3)_4]$ ($M = \text{V}, \text{Mo}$)^[110] vergleichen, die ebenfalls fünf in Form einer trigonalen Bipyramide angeordnete Metallatome enthalten. Allerdings sind in diesen Molekülen die drei Flächen der $[\text{Fe}_4]$ -Untereinheit und die drei M–Fe-Kanten in der $[\text{MFe}_3]$ -Untereinheit dieses Metallpolyeders durch insgesamt sechs Sulfidoliganden überkappt bzw. verbrückt.

Die Cluster unterscheiden sich in der Anzahl ihrer Valenzelektronen. In Verbindung **16** handelt es sich um 73 Elektronen, während die Clustermoleküle $[\text{VFe}_4\text{S}_6\text{Cl}(\text{PEt}_3)_4]$ und

[MoFe₄S₆Cl(PEt₃)₄] 64 bzw. 65 Elektronen aufweisen. Die Vanadium- bzw. Molybdänatome liegen in diesen beiden Verbindungen formal in der Oxidationsstufe +V vor, während Eisen die Oxidationsstufe +II annimmt. Geht man davon aus, dass man den Nickelatomen in **16** die Oxidationszahl +II (d⁸) zuordnen kann, so muss Tantal in der Oxidationsstufe +IV (d¹) vorliegen. Damit würden zur Ausbildung von Metall–Metall-Bindungen dem Tantalatom ein und jedem Nickelatom zwei ungepaarte Elektronen zur Verfügung stehen. Bis auf den Ni₃–Ni₄-Abstand (247.8(1) pm) sind die Metall–Metall-Abstände (Ta–Ni: 275.7(1)-285.6(1) pm; Ni–Ni: 270.7(1)-283.6(1) pm) größer als die Summe der entsprechenden Atomradien (Ta–Ni: 271 pm; Ni–Ni: 250 pm). Jedoch wurden für Ni–Ni-Abstände in diesem Größenbereich zumindest schwache bindende Wechselwirkungen eingeräumt.^[91, 92, 93] Bisher kennt man keine strukturell charakterisierten Verbindungen mit nachgewiesener Ta–Ni-Bindung gibt, weshalb es nicht möglich ist, die beobachteten Werte zu vergleichen. Da die Abstände jedoch nur etwa 5–15 pm von der Summe der Atomradien abweichen, könnten auch hier möglicherweise schwache Bindungen vorliegen.

Diskussion von Verbindung 17

Entsprechend des Synthesekonzepts 2 (*Schema 3-2*) wurde Verbindung **17** · 8 CH₃CN · C₄H₁₀O durch die in *Schema 3-7* angegebene Umsetzung dargestellt.



Schema 3-7. Darstellung von Verbindung 17.

3.4.8 [Ta₂Ni₅Se₆Cl₂(dppm)₄] (17)

Durch die Umsetzung von NiCl₂ mit dppm und Li₃[TaSe₄] · 4 CH₃CN im Verhältnis 2:2:1 umgesetzt entsteht Verbindung **17** · 8 CH₃CN · C₄H₁₀O, die in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Gegenüber den eingesetzten Edukten werden die Chloroliganden der Nickelatome zwar wie erwartet durch an Tantal koordinierende Selenidoliganden verdrängt, die tetraedrischen [TaSe₄]-Liganden werden jedoch umgeformt und sind im heptanuklearen Clustermolekül **17** (*Abbildung 3-23*) nicht mehr als solche zu erkennen. Ausgewählte Abstände und Winkel können *Tabelle 3-18* entnommen werden.

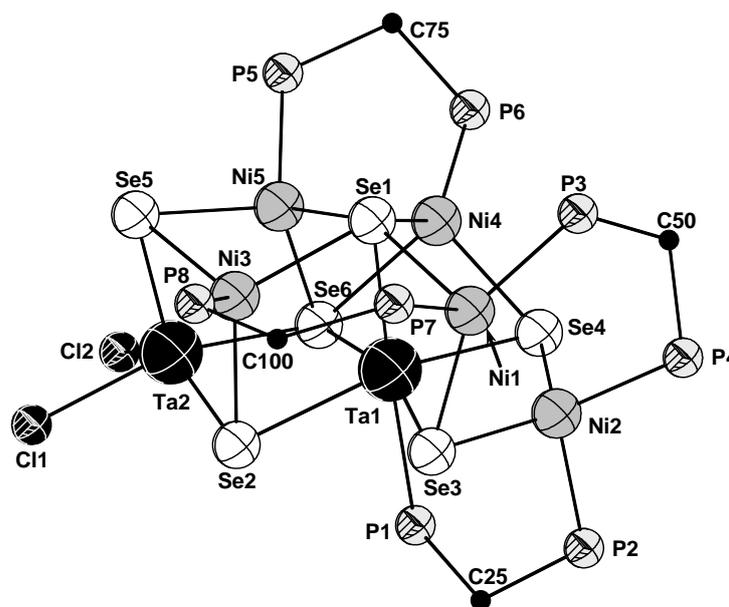
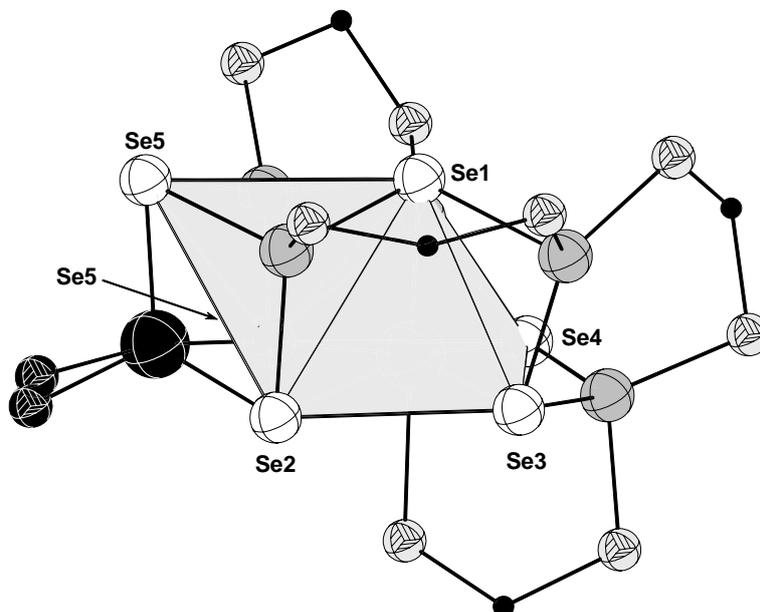


Abbildung 3-23. Molekülstruktur von **17** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde mit Ausnahme der verbrückenden Kohlenstoffatome (C25, C50, C75, C100) der dppm-Liganden auf die Abbildung der Kohlenstoffatome verzichtet.

Tabelle 3-18. Ausgewählte Abstände und Winkel in **17** (L = Ligatoratome).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Ta1–Se	Ni1–Se	Ni5–Se	Ta2–Ni3/Ni5
254.8(1)-268.0(1)	228.7(2)/255.1(1)	231.5(2)-271.6(2)	274.8(1)/279.2(1)
Ta1–P1	Ni2–Se	Ni–P	Ni1–Ni2
274.2(2)	229.4(2)/239.4(1)	215.6(3)-221.9(3)	263.7(2)
Ta2–Se	Ni3–Se	Ta1–Ni1/Ni2/Ni4	Ni3–Ni5
242.8(1)-252.6(1)	236.5(2)-239.0(1)	307.3(1)/281.1(1)/261.4(1)	259.5(2)
Ta2–Cl	Ni4–Se	Ta1–Ni3/Ni5/Ta2	Ni4–Ni5
241.1(2)/243.8(2)	231.4(2)-271.6(2)	285.2(1)/316.2(1)/358.4(1)	241.2(2)
Ausgewählte Winkel [°]			
Se5–Ta2–L	Cl1–Ta2–Se6	L–Ni1–L	L–Ni4–L
97.86(7)-110.46(6)	156.92(7)	95.82(8)-106.47(9)/146.70(8)	91.33(6)-128.48(10)
L–Ta2–L_{cis} (äq)	L–Ta1–L_{cis}	L–Ni2–L	L–Ni5–L
82.09(8)-92.10(3)	80.55(6)-102.92(3)	94.75(8)-117.57(5)/132.80(8)	100.37(8)-121.41(9)
Cl2–Ta2–Se2	L–Ta1–L_{trans}	L–Ni3–L	
143.93(7)	162.41(3)-176.73(5)	102.55(8)-117.07(6)	

Das Clustermolekül **17** besitzt einen Kern aus sechs Selenatomen, die sich in Form einer quadratischen Pyramide (Se1–4, Se6) und eines Tetraeders (Se1, Se2, Se5, Se6) anordnen, welche über die von den Atomen Se1, Se2 und Se6 aufgespannte Dreiecksfläche miteinander verknüpft sind (*Abbildung 3-24*).


Abbildung 3-24. Polyederdarstellung von **17**.

Die drei nicht verknüpften Flächen des Se₄-Tetraeders werden von je einem Metallatom überkappt, wobei sich über der von Se2, Se5 und Se6 aufgespannten Dreiecksfläche ein Tantalatom (Ta2) befindet und über den anderen beiden Flächen die Nickelatome Ni5 und Ni6. Weiterhin wird eine der Dreiecksflächen (Se1–Se4–Se6-Fläche) und zwei Kanten (Se1–Se3- und Se3–Se4-Kante) der quadratischen Se₅-Pyramide durch je ein Nickelatom

(Ni4, Ni1 und Ni2) verbrückt. Vier dppm-Liganden sorgen für eine zusätzliche Stabilisierung des Clusters, indem sie jeweils zwei Metallatome miteinander verknüpfen (Ni4 und Ni5, Ni1 und Ni2, Ni1 und Ni3, Ni2 und Ta1). Damit werden die Nickelatome Ni3, Ni4 und Ni5 verzerrt tetraedrisch von je drei Selenatomen (Se1, Se2 und Se5 an Ni3, Se1, Se4 und Se6 an Ni4, Se1, Se5 und Se6 an Ni5) und je einem Phosphoratom koordiniert (P8 an Ni3, P6 an Ni4, P5 an Ni5). Auch die Nickelatome Ni1 und Ni2 werden verzerrt tetraedrisch, jedoch von zwei Selenatomen (Se1 und Se3 an Ni1, Se3 und Se4 an Ni2) und zwei Phosphoratomen (P3 und P7 an Ni1, P2 und P4 an Ni2), umgeben. Das Tantalatom Ta1 wird verzerrt oktaedrisch von fünf Selenatomen (Se1–4, Se6) und einem Phosphoratom (P1) koordiniert, während das Tantalatom Ta2 neben den drei μ_3 -Selenido- von zwei terminalen Chloroliganden umgeben wird, wodurch sich eine quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre von zwei Selen- und zwei Chloratomen, die die Basisfläche aufspannen, und einem Selenatom in der apicalen Position ergibt.

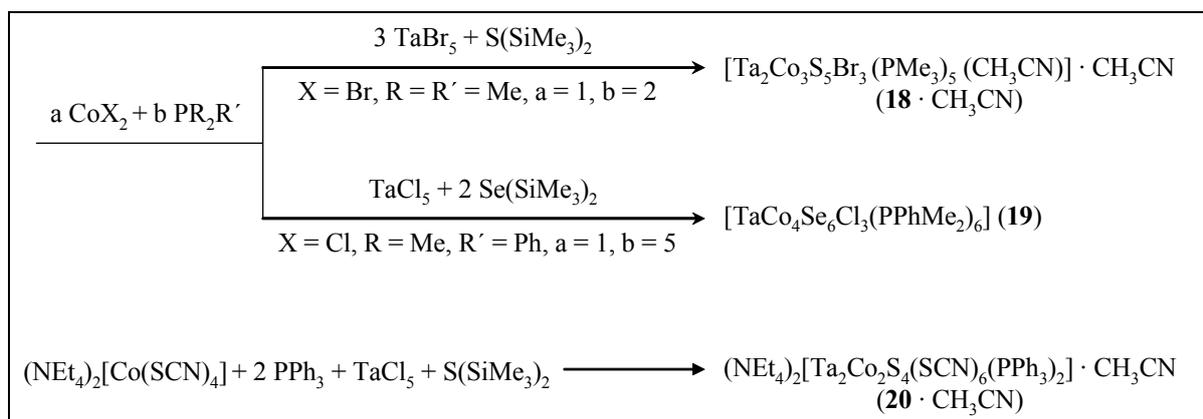
Eine alternative Betrachtungsweise des Clusterkerns in **17** greift auf das Strukturmotiv des Heterokubans zurück. Ein $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4]$ -Heterokubankern (Typ 2) und ein $[\text{TaNi}_3\text{Se}_3]$ -Heterokubanfragment, bei dem eine Ecke des Würfels fehlt, sind über eine gemeinsame Kante (Se1–Ta1-Bindung) verknüpft. Die oben beschriebene Verbrückung der Metallatome durch die Phosphoratome der vier dppm-Liganden und die Koordination von Ni4 durch den Selenidoliganden Se6 der $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4]$ -Nachbareinheit führt zu einer starken Verzerrung der Heterokubanstruktur.

Nimmt man für die Nickelatome die Oxidationsstufe +II (d^8) an, so müssen die beiden Tantalatome in der Oxidationsstufe +III (d^2) vorliegen, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten. Dadurch würden jedem Metallatom zwei Elektronen für Metall–Metall-Bindungen zur Verfügung stehen. Die Abstände zwischen den Metallatomen Ni4 und Ni5 (241.2(2) pm) und Ta1 und Ni4 (261.4(1) pm), welche kleiner als die Summe der entsprechenden Atomradien sind, deuten auf Metall–Metall-Bindungen hin. Alle anderen Metall–Metall-Abstände sind größer als die Summe der Atomradien der beteiligten Elemente, trotzdem können Metall–Metall-Bindungen nicht in allen diesen Fällen ausgeschlossen werden. Wie zuvor erwähnt, sind bereits Verbindungen mit Metall–Metall-Bindungslängen bekannt, die größer als die Summe der entsprechenden Atomradien sind.

3.5 Chalkogenverbrückte heterodimetallische Clusterverbindungen des Niob und Tantal in Kombination mit Cobalt

Diskussion der Verbindungen 18 bis 20

Durch Umsetzung von Cobalt(II)-Salzen mit unterschiedlichen einzähnigen Phosphanen, Tantal(V)halogeniden und bisilylierten Chalkogenanen konnten die Verbindungen **18–20** erhalten werden (*Schema 3-8*).



Schema 3-8. Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **18–20**.

3.5.1 Verbindung $[\text{Ta}_2\text{Co}_3\text{S}_5\text{Br}_3(\text{PMe}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**18**)

Bei der Reaktion von CoBr_2 und TaBr_5 mit $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von PMe_3 im Stoffmengenverhältnis 1:3:1:2 kann Verbindung **18** · CH_3CN isoliert werden. Diese repräsentiert wie **16** ein Beispiel für eine der selten vorkommenden pentanuklearen Metallchalkogenid-Clusterverbindungen und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in *Abbildung 3-25* dargestellte Molekülstruktur von **18** enthält zwei Tantal- und drei Cobaltatome, die durch fünf verbrückende Sulfidoliganden zusammengehalten und zusätzlich von terminalen Liganden stabilisiert werden.

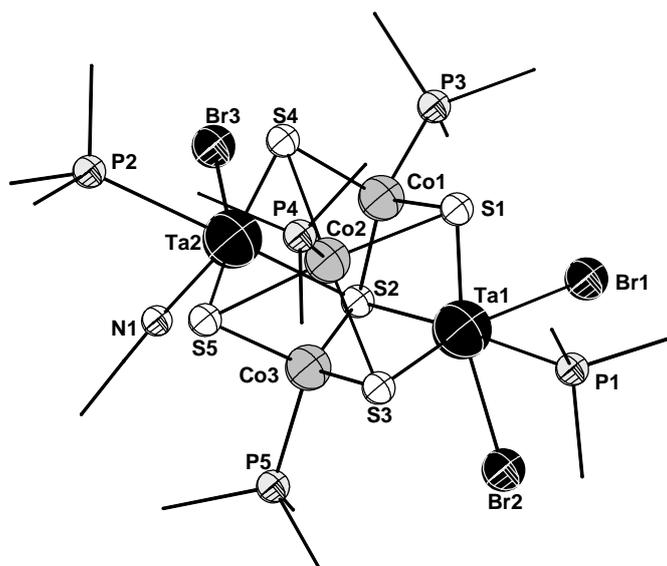
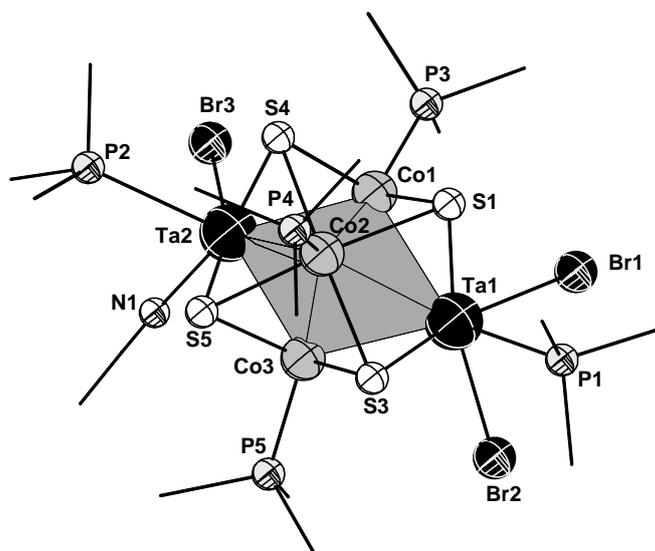

 Abbildung 3-25. Molekülstruktur von **18** im Festkörper.

 Tabelle 3-19. Ausgewählte Abstände und Winkel in **18** (L = Ligandatom).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Ta-μ_3-S	Ta-Br	Co-P	Co2-Ta
238.5(2)-240.1(2)	264.4(1)-264.9(1)	215.4(2)-219.3(2)	291.5(1)/294.4(2)
Ta-S2	Co1/Co3-S	Co2-Co	Co1/Co3-Ta
250.0(2)/254.8(2)	216.7(2)/222.1(1)	244.2(2)/244.5(2)	257.5(1)-260.6(1)
Ta-P	Co2-S	Co1-Co3	Ta1-Ta2
262.3(2)/264.3(2)	228.8(2)-230.5(2)	308.6(1)	416.0(2)
Ta2-N1			
227.2(7)			
Ausgewählte Winkel [°]			
L-Ta-L_{cis}	S-Co2-S_{cis}	Co2-Co-Co	Co1-Ta1/Ta2-Co3
77.83(6)-103.93(6)	86.27(8)-90.42(8)	50.79(1)/50.88(1)	72.69(1)/73.23(4)
L-Ta-L_{trans}	S-Co2-S_{trans}	Co1-Co2-Co3	Co2-Ta-Co
162.39(5)-175.53(6)	160.21(8)/160.95(9)	78.33(5)	51.77(4)-52.45(3)
L-Co1/Co3-L	P-Co2-S	Ta1-Co1/Co3-Ta2	Ta1-Co2-Ta2
92.08(8)-122.29(9)	96.43(9)-103.36(9)	106.96(4)/106.12(5)	90.50(3)

Die Anordnung der Metallatome in **18** kann am ehesten als quadratische Pyramide (Abbildung 3-26) beschrieben werden, wobei die Basisfläche von den in einer Ebene liegenden Atomen Ta1, Ta2, Co1 und Co3 aufgespannt wird, so dass sich jeweils die Atome der gleichen Sorte in *trans*-Position zueinander befinden und das Cobaltatom Co2 die Spitze der Pyramide bildet. Allerdings ist die Basisfläche entlang der Co1–Co3-Verbindungsline stark gestaucht, wobei der Co1–Co3-Abstand um mehr als 100 pm kleiner als der Ta1–Ta2-Abstand ist, weshalb sich das Metallpolyeder alternativ auch als verzerrte, trigonale Bipyramide beschreiben lässt.


 Abbildung 3-26. Zentrales Metallpolyeder in **18**.

Alle vier Dreiecksflächen der quadratischen Pyramide werden von einem μ_3 -verbrückenden, die Basisfläche von einem μ_4 -verbrückenden Sulfidoliganden überkappt. Die Abstände des μ_4 -verbrückenden Schwefelatoms S2 zu den Tantal- und Cobaltatomen der Basisfläche unterscheiden sich allerdings um etwa 30 pm (Co1/Co3–S2: 216.7(2)/222.1(2) pm; Ta1/Ta2–S2: 250.0(2)/254.8(2) pm). Zusätzlich zu den Sulfidoliganden werden die Cobaltatome von je einem Trimethylphosphan-, Ta1 von zwei Bromo- und einem Trimethylphosphan- und Ta2 von einem Bromo-, einem Trimethylphosphan- und einem Acetonitrilliganden umgeben. Damit befinden sich die Cobaltatome Co1 und Co2 in einer verzerrt tetraedrischen, das Cobaltatom Co3 in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen und die Tantalatome in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre. Die von *Saito et al.* publizierten Verbindungen $[\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{E}_4\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_5]$ (E = S, Se)^[67] (*Abbildung 1-16*) weisen eine der Verbindung **18** sehr ähnlichen Molekülstruktur auf. Im Gegensatz zu **18** ist die durch die Metallatome aufgespannte quadratische Pyramide in diesen beiden Verbindungen nur kaum verzerrt. Außerdem ergeben sich für die Moleküle $[\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{E}_4\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_5]$ (E = S, Se) 74 und für **18** nur 72 Clustervalenzelektronen. Damit können entsprechend der EAN-Regel im Fall von den von *Saito et al.* publizierten Verbindungen acht Bindungen entlang den acht Polyederkanten ausgebildet werden ($b = \frac{1}{2}(90-74) = 8$); es handelt sich also um elektronenpräzise Cluster. Für **18** ergeben sich neun Metall–Metall-Bindungen ($b = \frac{1}{2}(90-72) = 9$), womit **18** nur dann ein elektronenpräziser Cluster wäre, wenn man das Metallpolyeder als trigonale Bipyramide betrachtet. Die Anwendung der Wade-Mingos-Lauher-Regeln führt zum gleichen Ergebnis. **18** wäre nach diesem Konzept ein *closo*-Cluster (trigonale Bipyramide), da zur Clusterbindung $2n+2$ Elektronen zur Verfügung stehen ($72-12n = 12$),

während $[\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{E}_4\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_5]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) *nido*-Cluster (quadratische Pyramide) mit $2n+4$ Elektronen ($74-12n = 14$) für die Clusterbindung darstellen.

Bis auf die Abstände Co1-Co3 , Co2-Ta1 und Co2-Ta2 mit 308.6(1), 291.5(1) und 294.4(2) pm liegen alle relevanten Metall–Metall-Abstände unterhalb der Summe der Aromradien und innerhalb des für Metall–Metall-Bindungen in Frage kommenden Bereichs. *Pauling* gibt 1976 eine Übersicht über bis zu diesem Zeitpunkt ermittelte Co–Co-Bindungslängen und zeigt, dass die Abstände der Cobaltatome in Co–Co-Einfachbindungen zwischen 245 und 252 pm liegen.^[111] Weitere Beispiele später publizierter Verbindungen sind $[\text{Co}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CO})_4(\mu_3\text{-CO})(\mu_2\text{-CO})_2]$ (238.6(1)–255.4(1) pm),^[112] $[\text{Co}_4\text{Se}_2(\text{CO})_{10}]$ (254.0(1) und 269.9(1) pm),^[113] die sogar größere Bindungslängen aufweisen. Die Co–Ta-Bindungslängen in den Verbindungen $[\text{Cp}(\text{SR})\text{Co}(\text{CH}_2)_2\text{TaCp}_2]$ ^[114] und $[\text{CpCo}(\text{CH}_2)_2\text{TaCp}_2]$ ^[115] sind mit 280.0 und 270.8 pm größer als die in Verbindung **18** gefundenen Werte. Aufgrund der für eine Bindung zu großen Co1-Co3 -, Co2-Ta1 - und Co2-Ta2 -Abstände, liegen vermutlich nicht entlang aller Polyederkanten lokalisierte Bindungen vor (EAN-Regel). Eine delokalisierte Clusterbindung entsprechend der Wade-Mingos-Lauher-Regeln ist jedoch möglich.

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen haben ergeben, dass **18** diamagnetisch ist ($\chi = -0.00053 \text{ cm}^3/\text{mol}$), was belegt, dass Bindungen zwischen den Metallatomen vorliegen müssen, da sonst ungepaarte Elektronen vorliegen würden.

Nimmt man an, dass die Cobaltatome wie in den eingesetzten Edukten in der Oxidationsstufe +II vorliegen, so muss ein Tantalatom die Oxidationsstufen +IV und das andere die Oxidationsstufe +III annehmen, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten. Da Cobalt jedoch auch die Oxidationsstufe +III aufweisen könnte, gibt es mehrere Möglichkeiten der Ladungsverteilung.

3.5.2 $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_6]$ (**19**)

Der Wechsel zum sterisch anspruchsvolleren Phenyldimethylphosphan bei der Reaktion von CoCl_2 , PPhMe_2 , TaCl_5 und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis 1:5:1:2 führt zu Verbindung **19**, die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert und eine weitere pentanukleare Metall-Chalkogenid-Verbindung darstellt (*Abbildung 3-27*). Ausgewählte Abstände und Winkel können *Tabelle 3-20* entnommen werden.

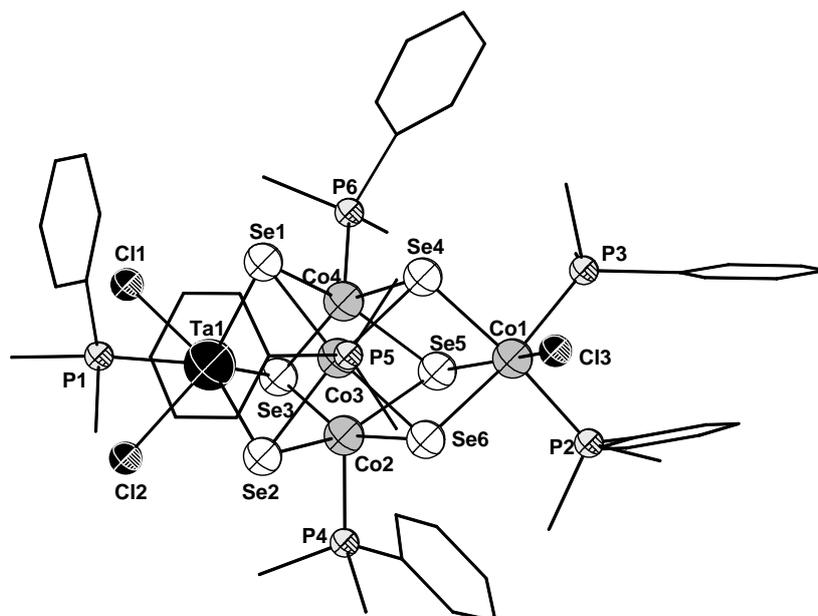

 Abbildung 3-27. Molekülstruktur von **19** im Festkörper.

 Tabelle 3-20. Ausgewählte Abstände und Winkel in **19** (L = Ligandatom).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Ta–Se	Ta1–P1	Ta–Cl	Ta1–Co
245.5(8)-246.7(8)	271.6(2)	248.3(2)/250.1(2)	286.8(1)-298.2(1)
Co–Se	Co–P	Co1–Cl3	Co–Co (Co2-4)
231.5(1)-241.0(1)	218.5(2)-227.3(2)	232.2(2)	257.2(1)-259.5(1)
Co1–Co			
352.1(1)-362.3(1)			
Ausgewählte Winkel [°]			
L–Ta1–L _{cis}	L–Ta–L _{trans}	L–Co1–L _{cis}	L–Co1–L _{cis}
75.34(6)-103.85(2)	161.40(4)-164.80(4)	78.10(4)-100.33(6)	163.18(1)-172.30(1)
Se–Co2-4–Se _{cis}	Se–Co2-4–Se _{trans}	P–Co2-4–Se	Co–Ta–Co
79.74(4)-106.25(4)	150.84(4)/153.31(4)	96.85(6)-109.47(6)	52.29(3)-53.01(3)
Co–Co1–Co	Co–Co–Co (Co2-4)	Ta1–Co–Co1	
41.95(1)-42.98(1)	59.47(3)-60.35(3)	123.22(1)-126.28(1)	

In Verbindung **19** kann die zentrale Einheit als verzerrte trigonale Bipyramide aus einem Tantal- und vier Cobaltatomen (*Abbildung 3-28*) beschrieben werden, in der ein Tantal- und ein Cobaltatom die axialen und drei weitere Cobaltatome die äquatorialen Positionen einnehmen.

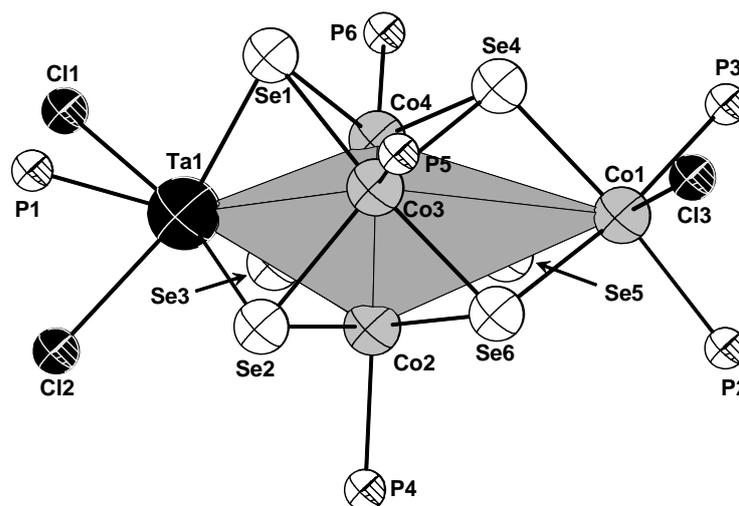


Abbildung 3-28. Zentrales Metallpolyeder in **19**.

Alle sechs Dreiecksflächen dieses $[\text{TaCo}_4]$ -Polyeders werden von je einem μ_3 -Selenidoliganden überkappt. Die äquatorialen Cobaltatome (Co2–4) werden weiterhin von je einem Phosphanliganden, das axiale Cobaltatom, Co1, von zwei Phosphan- und einem Chloroliganden und das Tantalatom Ta1 von einem Phosphan- und zwei Chloroliganden koordiniert. Dadurch befinden sich die drei axialen Cobaltatome in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen, die axialen Metallatome in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. **19** ist den Verbindungen **16**, **18** und $[\text{MFe}_4\text{S}_6\text{Cl}(\text{PET}_3)_4]^{[110]}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}$) sehr ähnlich. Alle fünf Clustermoleküle weisen eine zentrale trigonal-bipyramidale $[\text{MM}'_4]$ -Einheit mit verbrückenden Chalkogenidoliganden auf, wobei es sich in **16** um fünf und in **19** und $[\text{MFe}_4\text{S}_6\text{Cl}(\text{PET}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}$) um sechs verbrückende Chalkogenidoliganden handelt. Allerdings liegt in **19** wie in $[\text{V}_5\text{S}_6\text{Cp}'_5]$ (Abbildung 1-6) nur μ_3 -Überkappung der Dreiecksflächen vor, während in $[\text{MFe}_4\text{S}_6\text{Cl}(\text{PET}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}$) Flächenüberkappung und Kantenverbrückung beobachtet werden.

Das Clustermolekül **19** weist 80 Valenzelektronen auf und damit für einen elektronenpräzisen Cluster entsprechend der EAN-Regel acht Elektronen zu viel.

Die Co1–Co-Abstände in **19** sind für Metall–Metall-Bindungen zu groß (352.1(1)–362.3(1) pm), was einerseits auf den Platzbedarf der sterisch anspruchsvolleren Phosphanliganden zurückzuführen ist, andererseits kann aber auch die hohe Anzahl von Elektronen im Cluster dafür verantwortlich sein, wodurch die Metallatome teilweise abgesättigt sind. Diese Vermutung spricht beispielsweise dafür, dass Co1 in der Oxidationsstufe +III (d^6) vorliegt und damit bereits eine 18-Elektronenkonfiguration aufweist, weshalb es sich nicht mehr an Metall–Metall-Bindungen beteiligen muss. Die Co–Co-Abstände zwischen den Cobaltatomen Co2–4 (257.2(1)–259.5(1) pm) sind zwar größer als

die Summe ihrer Atomradien (250 pm), aber kleiner als die Co–Co-Bindungslängen in beispielsweise $[\text{Co}_4\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_4]^{[116]}$ (261.6–268.3 pm), in der eine ähnliche Bindungssituation vorliegt. Die Ta–Co-Abstände (286.8(1)–298.2(1) pm) sind ebenfalls größer als die Summe ihrer Atomradien (271 pm) und auch größer als die für Ta–Co-Bindungen bisher publizierten Werte (siehe Diskussion von **18**), weshalb vermutlich keine bindenden Ta–Co-Wechselwirkungen vorliegen.

Wenn man davon ausgeht, dass Tantal wie im eingesetzten Edukt in der Oxidationsstufe +V (d^0) vorliegt und Co1 aus den genannten Gründen die Oxidationsstufe +III (d^6) annimmt, muss ein weiteres Cobaltatom die Oxidationsstufe +III und zwei Cobaltatome die Oxidationsstufe +II (d^7) annehmen, damit der Ladungsausgleich gewährleistet ist. Wurde Ta(V) zu Ta(IV) (d^1) reduziert, so müssen alle äquatorialen Cobaltatome die Oxidationsstufe +III annehmen. Dass Metall–Metall-Bindungen vorliegen, wird dadurch bestätigt, dass Verbindung **19** diamagnetisch ($\chi = -0.00007 \text{ cm}^3\text{K/mol}$) ist.

3.5.3 Verbindung $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ta}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{SCN})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**20**)

Durch Verwendung des gegenüber Phenyldimethylphosphan sterisch anspruchsvolleren Triphenylphosphans bei der Umsetzung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$, PPh_3 , TaCl_5 und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis 1:2:1:1 bildet sich die ionische Verbindung **20** · CH_3CN , die in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. **20** enthält das Clusteranion $[\text{Ta}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{SCN})_6(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ (**20a**) mit einem verzerrten Heterokubankern des Typs 2, der aus zwei Tantal-, zwei Cobalt- und vier Schwefelatomen aufgebaut (*Abbildung 3-29*) und damit den Verbindungen **9–12** sehr ähnlich ist. Ausgewählte Abstände und Winkel können *Tabelle 3-21* entnommen werden.

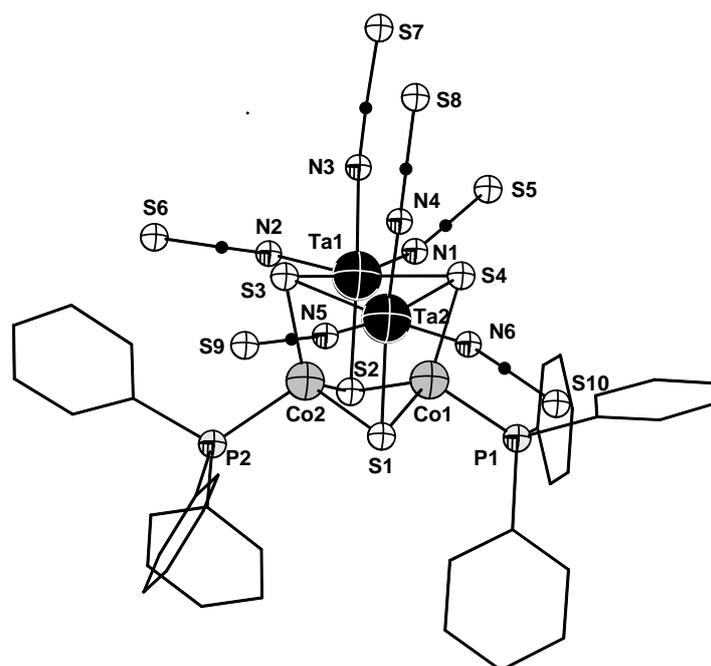

 Abbildung 3-29. Molekülstruktur von **20a** im Festkörper.

 Tabelle 3-21. Ausgewählte Abstände und Winkel in **20a** ($M^* = \text{Ta, Co}$; L = Ligatoratom).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Ta–S	Co–S	Co–Co	Ta–Ta
241.1(3)-244.7(2)	219.7(3)-221.8(3)	249.9(1)	322.3(1)
Ta–N	Co–P	Co–Ta	
213.4(8)-221.7(7)	220.3(2)/221.6(2)	265.2(1)-267.7(1)	
Ausgewählte Winkel [°]			
L–Ta–L_{cis}	L–Co–L	S–M*–S	Ta–N–C
80.7(3)-101.66(8)	99.00(9)-117.00(11)	93.11(7)-117.00(11)	167.2(9)-179.5(8)
L–Ta–L_{trans}	M*–M*–M*	M*–S–M*	
166.5(3)-168.2(3)	52.46(3)-74.50(3)	69.06(6)-83.03(6)	

Neben jeweils drei μ_3 -Sulfidoliganden werden die Cobaltatome von je einem Triphenylphosphanliganden und die Tantalatome von je drei Thiocyanatliganden koordiniert. Letztere binden entsprechend dem HSAB-Konzept^[117] jeweils mit dem harten Stickstoffatom an die hochgeladenen und damit ebenfalls harten Tantalatome. Daraus ergeben sich für die Cobaltatome verzerrt tetraedrische und für die Tantalatome verzerrt oktaedrische Umgebungen, wobei im Falle der Tantalatome die drei Thiocyanat- und die drei Sulfidoliganden jeweils in *fac*-Position zueinander stehen.

Im Gegensatz zu den neutralen Verbindungen **9–12** ist **20a** zweifach negativ geladen und weist damit die gleiche Anzahl an Clustervalenzelektronen auf. Wie bereits bei der Diskussion von **9–12** erwähnt, ist keines der Clusterbindungskonzepte anwendbar.

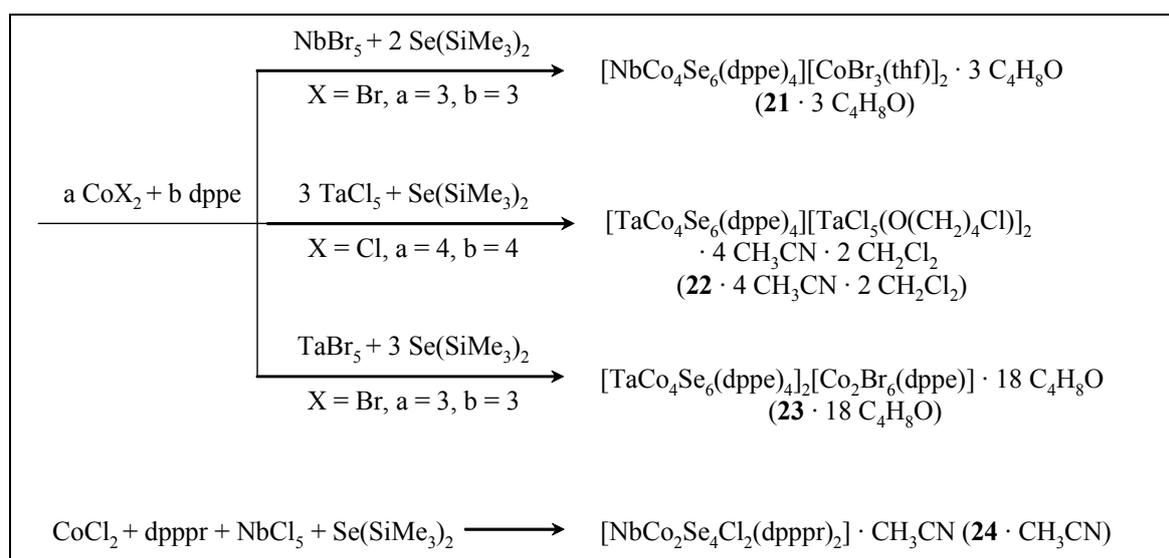
Während der Ta–Ta-Abstand (322.3(1) pm) für eine Bindung viel zu groß ist, liegen die Ta–Co- und Co–Co-Abstände mit 265.2–267.7 bzw. 249.9 pm unterhalb der Summe der

jeweiligen Atomradien (Ta–Co: 271 bzw. Co–Co: 250 pm) und in einem Bereich, für den bereits Metall–Metall-Bindungen diskutiert werden (siehe Diskussion von **18** und **19**). Auch die Metall–Metall-Abstände sind mit denen in **9–12** vergleichbar, da Niob und Tantal bzw. Cobalt und Nickel den gleichen Atomradius aufweisen. In **20a** sind die Ta–Ta- und Ta–Co-Abstände etwas kleiner und die Co–Co-Abstände etwas größer als die entsprechenden Abstände in **9–12**, was dafür sprechen könnte, dass sowohl eine Co–Co-Bindung als auch Ta–Co-Bindungen vorliegen.

Für die Zuordnung der Oxidationsstufen zu den Metallatomen sind mehrere Möglichkeiten zu betrachten. Aufgrund der Ähnlichkeit von **20a** mit den Verbindungen **9–12** kann man vermuten, dass die Metallatome vergleichbare Oxidationsstufen annehmen. In diesem Falle würden Cobalt und Tantal die Oxidationsstufen +I (d^8) und +V (d^0) annehmen. Die Oxidationsstufe +I ist für Cobalt in einfachen Komplexverbindungen zwar sehr ungewöhnlich, in Clusterverbindungen liegen jedoch oft besondere Bindungsverhältnisse vor, durch die auch seltene Oxidationsstufen stabilisiert werden können. Ein Beispiel dafür ist die Verbindung $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_3\text{CoS}_4(\text{SMes})_4]$,^[118] die auch einen Heterokubankern aufweist und Cobalt in der Oxidationsstufe +I enthält. Es ist jedoch auch möglich, dass die Cobaltatome in der Oxidationsstufe +II (d^7) oder +III (d^6) vorliegen und den Tantalatomen dadurch die Oxidationsstufe +IV (d^1) oder +III (d^2) zugeordnet werden muss.

Diskussion der Verbindungen 21 bis 24

Der Einsatz von zweizähligen Liganden führt zu den Verbindungen **21–24**, die einen zu den meisten bisher besprochenen Verbindungen unterschiedlichen Strukturtyp aufweisen. Die Metallatome bilden keine Polyeder, sondern liegen in einer Ebene.



Schema 3-9. Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **21–24**.

3.5.4 [NbCo₄Se₆(dppe)₄][CoBr₃(thf)₂] (21), [TaCo₄Se₆(dppe)₄][TaCl₅(O(CH₂)₄Cl)]₂ (22) und [TaCo₄Se₆(dppe)₄][Co₂Br₆(dppe)] (23)

Die Umsetzungen von Cobalt(II)halogeniden und Niob(V)- bzw. Tantal(V)halogeniden mit dppe und Se(SiMe₃)₂ gemäß *Schema 3-9* führen zu den ionischen Verbindungen **21** · 3 C₄H₈O, **22** · 4 CH₃CN · 2 CH₂Cl₂ und **23** · 18 C₄H₈O. Während **21** · 3 C₄H₈O und **22** · 4 CH₃CN · 2 CH₂Cl₂ in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisieren, kristallisiert **23** · 18 C₄H₈O in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle.

21, **22** und **23** enthalten das Kation [MCo₄Se₆(dppe)₄]^{k+} (M = Nb, k = 2 **21a**; M = Ta, k = 2 **22a**; M = Ta, k = 1 **23a**) und die Anionen [CoBr₃(thf)][−] (**21b**), [TaCl₅(O(CH₂)₄Cl)][−] (**22b**) bzw. [Co₂Br₆(dppe)]^{2−} (**23b**). Das in *Abbildung 3-30* gezeigte Clusteranion **21a** besteht aus einem oktaedrisch von Selenatomen umgebenen Niobatom und vier [Co(dppe)]-Einheiten, welche vier Dreiecksflächen des Se₆-Oktaeders überkappen. Eine Spiegelebene verläuft durch die Atome Se1, Se2 und Nb1 und ist senkrecht zur Ebene der Metallatome. Die Kationen **22a** und **23a** unterscheiden sich von **21a** strukturell nur durch den Austausch des zentralen Niobatoms gegen ein Tantalatom und **23a** weist außerdem keine Spiegelebene auf.

Ausgewählte Abstände und Winkel von allen drei Verbindungen können *Tabelle 3-22* entnommen werden.

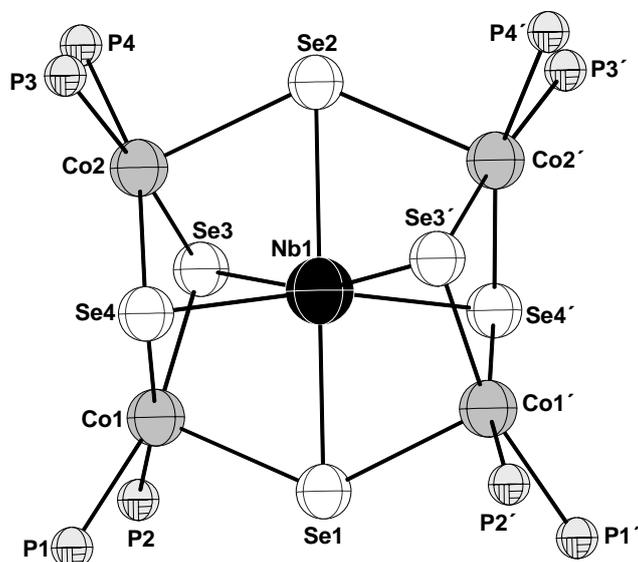


Abbildung 3-30. Molekülstruktur von **21a** im Festkörper. Auf die Abbildung sämtlicher Kohlenstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 3-22. Ausgewählte Abstände und Winkel in **21a**, **22a** und **23a** (M = Nb **21a**, Ta **22a** und **23a**; L = Ligatoratom)

Ausgewählte Abstände [pm]									
	M–Se _{äq}	M–Se _{ax}	Co–Se _{äq}	Co–Se _{ax}	M–Co	Co–P			
21	262.8(3)- 275.7(3)	256.2(1)/ 257.4(1)	237.3(2)- 240.3(2)	254.5(2)- 256.5(2)	282.1(2)- 287.3(2)	220.9(3)- 222.8(3)			
22	257.1(1)/ 257.5(1)	256.5(2)/ 257.6(2)	237.0(1)- 238.8(1)	247.3(1)/ 249.2(1)	281.0(1)- 281.8(1)	221.1(2)- 221.9(2)			
23	254.2(9)- 256.3(1)	258.0(1)/ 259.6(1)	235.1(1)- 240.0(1)	249.0(1)- 253.9(1)	283.2(1)- 286.9(1)	218.0(2)- 220.6(2)			
Ausgewählte Winkel [°]									
	Se–M– Se _{cis}	Se–M– Se _{trans}	L–Co– L _{cis} (Basis)	L–Co– L _{trans} (Basis)	L–Co– L _{ap}	Co–Se _{äq} – Co	Co–Se _{äq} – M	Co–Se _{ax} – Co	Co–Se _{ax} – M
21	80.74(4) - 100.98(4)	168.01(9) - 180.0	88.29(10) - 94.05(10)	161.92(9) - 173.86(9)	89.38(5) - 106.72(6)	88.95(6) - 89.27(7)	69.59(6) - 70.89(6)	130.36(9) - 132.13(9)	65.23(5) - 66.07(5)
22	81.00(4) - 101.01(4)	164.85(3) - 180.0	83.08(7) - 105.76(4)	162.30(6) - 173.32(7)	88.18(4) - 105.76(4)	88.68(5) - 88.83(4)	68.86(3) - 69.30(3)	135.07(6) - 135.57(6)	67.53(3) - 67.79(3)
23	78.96(3) - 110.36(3)	165.14(2) - 165.54(2)	83.04(7) - 96.52(6)	158.37(7) - 174.39(7)	84.20(4) - 109.38(6)	88.13(4) - 91.50(4)	69.29(4) - 70.49(4)	133.40(4) - 133.96(4)	67.49(4) - 69.51(4)

Das Anion $[\text{TaCl}_5(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})]^-$ (**22b**) muss durch Etherspaltung des als Lösungsmittel verwendeten Tetrahydrofurans entstanden sein. Diese Eigenschaft ist von den Niob(V)- und Tantal(V)chloriden schon seit langem bekannt.^[119]

Um festzustellen, ob die im Festkörper vorliegenden Ionen auch in Lösung bestehen bleiben, wurden ESI-Massenspektren aus Acetonitril aufgenommen. Im Kationenspektrum von **21**, das in *Abbildung 3-31* gezeigt wird, kann das intensivste Signal bei $m/z = 1198.4$ dem $[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]^{2+}$ -Kation zugeordnet werden. Weiterhin kann ein sehr schwaches Signal bei $m/z = 2396.8$ beobachtet werden, das das $[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]^+$ -Kation repräsentiert. Das Aufspaltungsmuster der genannten Signale stimmt mit der entsprechenden Isotopenverteilung überein.

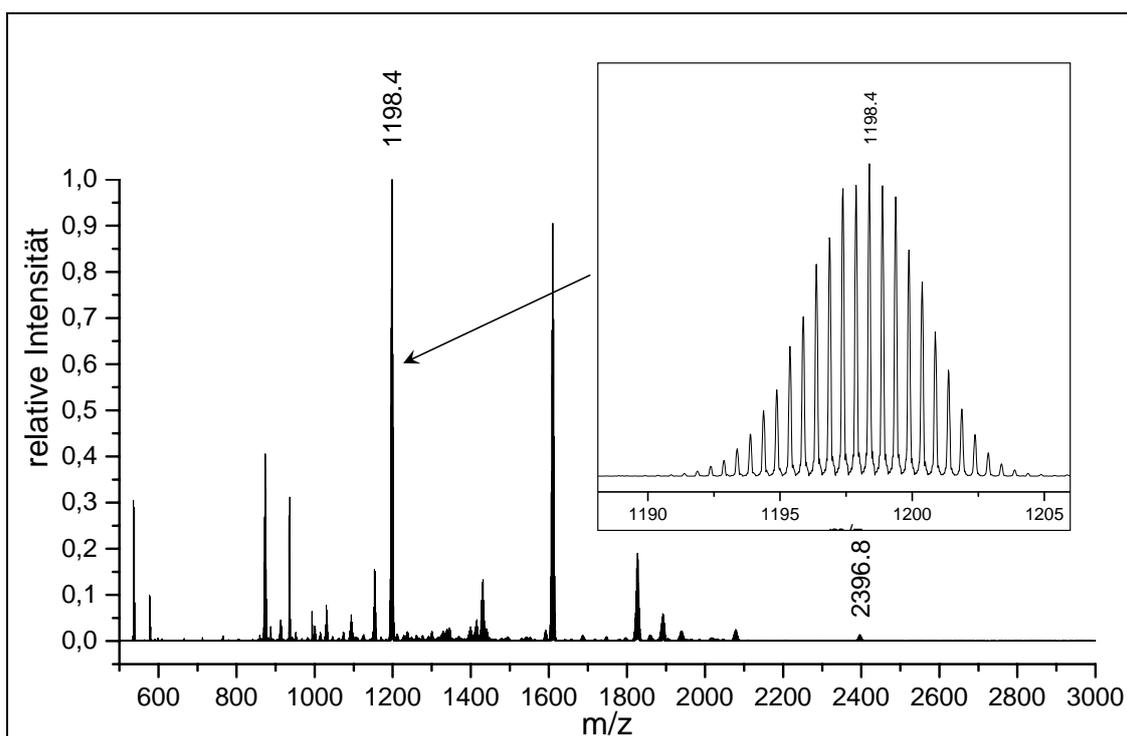


Abbildung 3-31. Kationenspektrum von **21**. Isotopenaufspaltungsmuster für das Signal von $[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]^{2+}$.

Im Kationenspektrum von **22** findet man das intensivste Signal bei $m/z = 1943.6$, das nicht zugeordnet werden kann. Das erwartete Signal für $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]^{2+}$ wird nicht beobachtet. Das Anionenspektrum von **22** zeigt das intensivste Signal bei $m/z = 537.0$, welches dem $[\text{TaCl}_4(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})_2]^-$ -Anion zugeordnet werden kann, was vermutlich in Lösung durch Ligandenaustausch zwischen den im Festkörper vorliegenden $[\text{TaCl}_5(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})]^-$ -Anionen entstanden ist. Ein schwaches Signal bei $m/z = 464.9$ repräsentiert das $[\text{TaCl}_5(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})]^-$ -Anion. Auch in diesem Fall entsprechen die Aufspaltungsmuster der Signale den erwarteten Isotopenverteilungen.

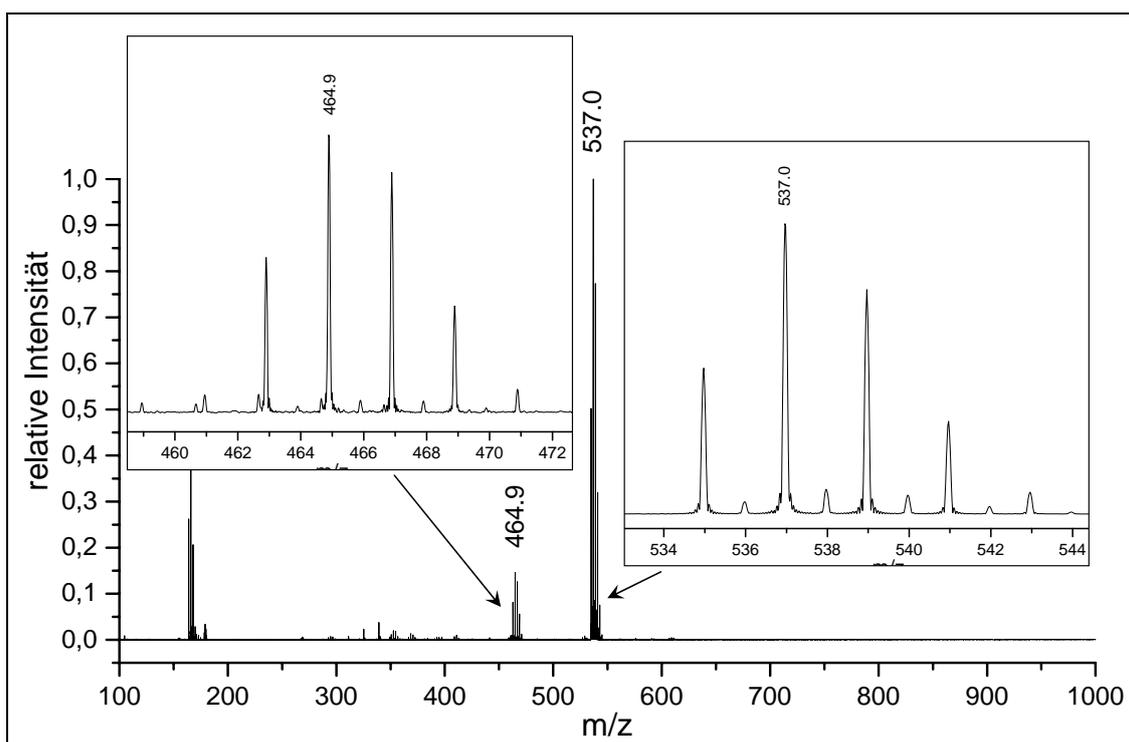


Abbildung 3-32. Anionenspektrum von **22**. Isotopenaufspaltungsmuster für die Signale von $[\text{TaCl}_5(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})]^-$ (links) und $[\text{TaCl}_4(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})_2]^-$ (rechts).

Das Kationenspektrum von **23** (Abbildung 3-33) zeigt das intensivste Signal für das $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]^+$ -Kation bei $m/z = 2484.7$. Für das $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]^{2+}$ -Kation ist nur ein sehr schwaches Signal bei $m/z = 1242.4$ zu beobachten. Die Aufspaltungsmuster der Signale weisen die für die zugeordneten Molekülonen erwarteten Isotopenverteilungen auf.

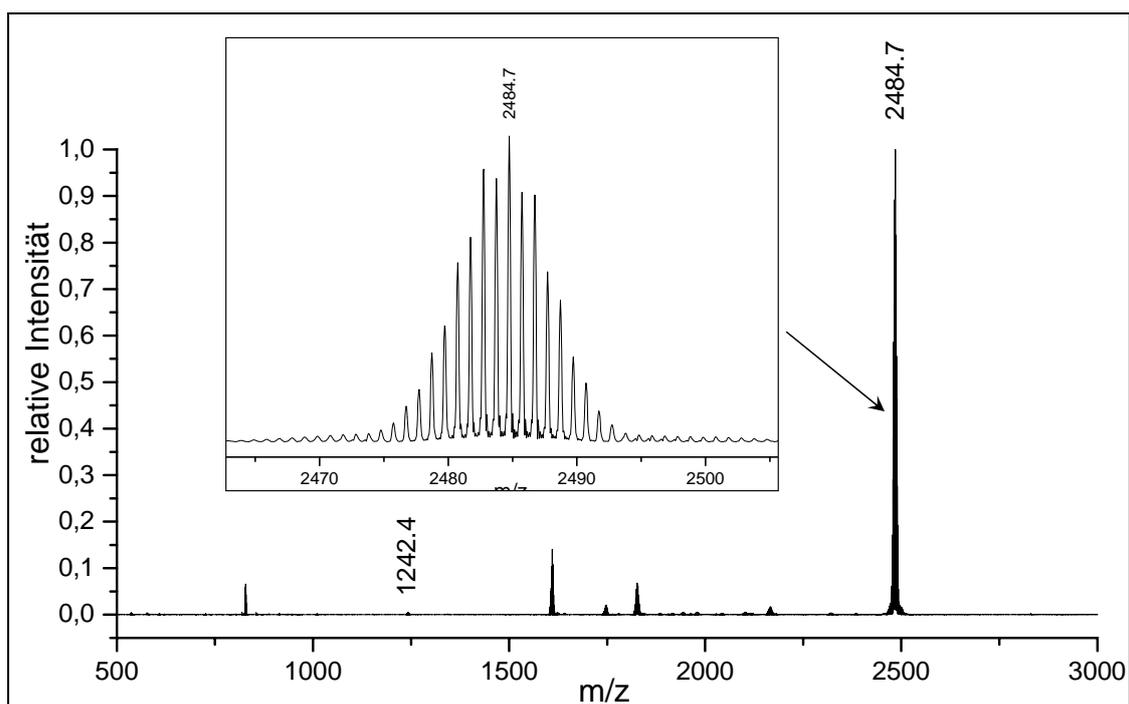


Abbildung 3-33. Kationenspektrum von **23**. Isotopenaufspaltungsmuster für das Signal von $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]^+$.

Da sich die strukturelle Umgebung der Cobaltatome in den Anionen **21a**, **22a** und **23a** kaum unterscheidet, kann man davon ausgehen, dass sie auch die gleiche Oxidationsstufe aufweisen. Wenn man den Cobaltatomen die Oxidationsstufe +II zuordnen würde, könnte eine Gesamtladung der Kationen **21a** und **22a** von +2 durch die höchstmögliche Oxidationsstufe von Nb bzw. Tantal von +V nicht erreicht werden. Deshalb muss man davon ausgehen, dass die Cobaltatome in der Oxidationsstufe +III (d^6) vorliegen, wodurch dem Niob- bzw. Tantalatom in **21a** und **22a** die Oxidationsstufe +II (d^3) und dem Tantalatom in **23a** die Oxidationsstufe +I (d^4) zukommt. Die Co–P-Abstände der quadratisch-pyramidal koordinierten Cobaltatome in den drei Kationen sind etwas kleiner als der für eine *low spin*-Elektronenkonfiguration durchschnittliche Wert von 223 pm.^[120] Die M–Co-Abstände sind um etwa 10–16 pm größer als die Summe der Atomradien der beiden Elemente, was darauf hindeutet, dass keine Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Die Cobaltatome in den Anionen **21b** und **23b** müssen die Oxidationsstufe +II (d^7) annehmen, während dem Tantalatom in **22b** die Oxidationsstufe +V (d^0) zugeordnet werden kann.

Um die Zuordnung der Oxidationsstufen zu bestätigen wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messung von Verbindung **21** wird in *Abbildung 3-34* durch die Auftragung des Produktes χT gegen T dargestellt.

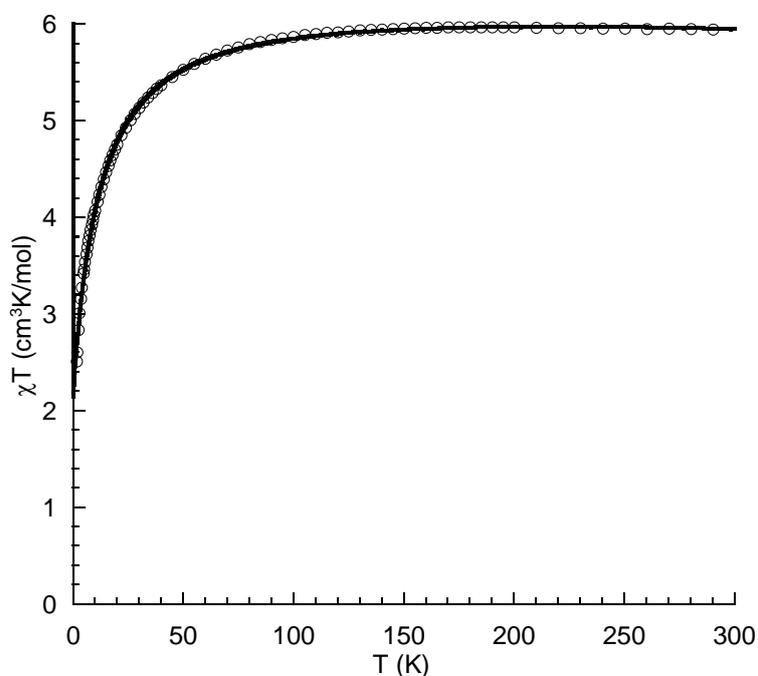


Abbildung 3-34. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Verbindung **21** bei 10^4 Oe. Auftragung von χT gegen T.

Der Verlauf von χT in Abhängigkeit von der Temperatur kann entweder auf antiferromagnetisches Verhalten oder magnetische Anisotropie zurückgeführt werden. Bei Temperaturen zwischen 100 und 300 K nimmt das Produkt χT einen nahezu konstanten Wert von $\chi T = 5.95 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ an. Geht man davon aus, dass **21a** ein Niobatom in der Oxidationsstufe +II mit drei ungepaarten Elektronen und vier *low spin*-Co(III)-Ionen ohne ungepaarte Elektronen aufweist, so kann dem Kation eine Spinquantenzahl von $S_{\text{Kat}} = 3/2$ zugeordnet werden. **21b** enthält ein tetraedrisch koordiniertes *high spin*-Co(II)-Ion mit drei ungepaarten Elektronen, was zu einer Spinquantenzahl von $S_{\text{An}} = 3/2$ für das Anion führt. Der Kurvenverlauf lässt sich am besten durch die Näherung in *Gleichung 3-4* beschreiben, die in *Abbildung 3-34* als schwarze Linie eingezeichnet ist.

$$\chi T = T \cdot \chi_{\text{dia}} + T \left(\frac{g^2 \cdot S_{\text{Kat}} \cdot (S_{\text{Kat}} + 1)}{8 \cdot T} \right) + T \left(\frac{g^2 \cdot S_{\text{An}} \cdot (S_{\text{An}} + 1)}{8 \cdot (T - \theta)} \right) \cdot 2$$

Gleichung 3-4. Näherung für den Verlauf für χT für **21** ($S_{\text{Kat}}=3/2$, $S_{\text{An}}=3/2$).

Daraus können die Werte $g = 2.1$ und $\theta = -12.0 \text{ K}$ für Verbindung **21** ermittelt werden. Mit dieser Näherung wird das magnetische Verhalten der Kationen durch das einfache Curie-Gesetz wiedergegeben, während das magnetische Verhalten der Anionen dem Curie-Weiss-Gesetz entspricht. Allerdings muss bemerkt werden, dass dieses Curie-Weiss-Verhalten nicht unbedingt durch antiferromagnetische Wechselwirkungen bedingt ist. Tetraedrisch koordinierte Co(II)-Ionen, wie sie in den Anionen vorliegen, weisen häufig eine signifikante Nullfeldaufspaltung auf, die zu magnetischer Anisotropie führt.^[121, 122] Magnetische Anisotropie könnte ebenfalls zu einem dem Curie-Weiss-Gesetz entsprechenden Kurvenverlauf führen.^[121, 122] Deshalb ist es möglich, dass die ermittelte Weiss-Konstante θ antiferromagnetisches Verhalten, die magnetische Anisotropie oder das Zusammenspiel beider Faktoren ausdrückt.

Das Ergebnis der Suszeptibilitätsmessung von **23** ist in *Abbildung 3-35* dargestellt. Der Verlauf von χT gegen T deutet ebenfalls auf entweder antiferromagnetisches Verhalten oder magnetische Anisotropie hin.

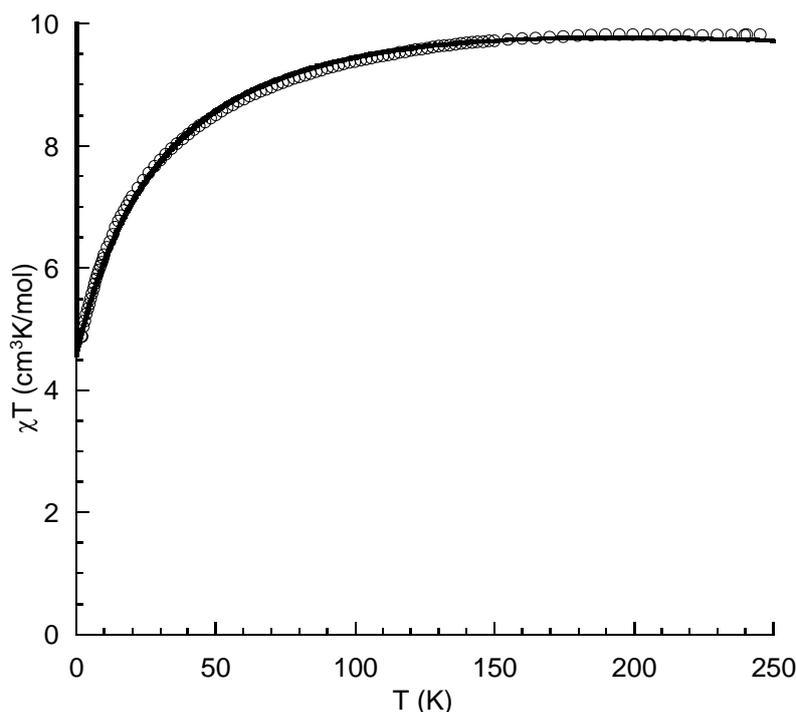


Abbildung 3-35. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **23** bei 10^3 Oe. Auftragung von χT gegen T .

Bei Temperaturen von größer als 130 K nimmt das Produkt χT einen nahezu konstanten Wert von etwa $\chi T = 9.95 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ an. Vorausgesetzt, dass das Tantalatom in **23a** die Oxidationsstufe +I (d^4) annimmt und aufgrund der Koordination durch sechs entsprechend der spektrochemischen Reihe schwach aufspaltenden Selenidoliganden eine *high spin*-Elektronenkonfiguration mit $S = 2$ aufweist und in **23a** wie in **21a** *low spin*-Co(III)-Ionen mit $S = 0$ vorliegen, kann dem Clusterkation eine Spinquantenzahl von $S_{\text{Kat}} = 2$ zugeordnet werden. Den beiden tetraedrisch koordinierten Cobaltatomen in **23b** kann man die Oxidationsstufe +II (d^7) zuschreiben, wodurch $S_{\text{Co1}} = S_{\text{Co2}} = 3/2$ entspricht. Der Verlauf von χT in Abhängigkeit von der Temperatur kann bei **23** am besten durch die Näherung in Gleichung 3-5 beschrieben werden, welche in *Abbildung 3-35* als schwarze Linie dargestellt wird.

$$\chi T = T \cdot \chi_{\text{dia}} + T \cdot \left(\frac{g^2 \cdot S_{\text{Kat}} \cdot (S_{\text{Kat}} + 1)}{8 \cdot (T - \theta)} \right) \cdot 2 + T \cdot \left(\frac{g^2 \cdot S_{\text{Co}} \cdot (S_{\text{Co}} + 1)}{8 \cdot T} \right) \cdot 2$$

Gleichung 3-5. Näherung für den Verlauf von χT gegen T für **23** ($S_{\text{Kat}}=2$, $S_{\text{Co}}=3/2$).

Damit können die Werte $g = 2.2$ und $\theta = -36.3 \text{ K}$ ermittelt werden. Hier liegt also eine ähnliche Situation wie bei **21** vor. Allerdings lässt sich in diesem Fall das magnetische Verhalten der Kationen mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes beschreiben, während sich die paramagnetischen Co(II)-Ionen im Anion entsprechend dem Curie-Gesetz verhalten. Auch in

diesem Fall muss darauf hingewiesen werden, dass das Curie-Weiss-Verhalten der Kationen nicht unbedingt auf antiferromagnetisches Verhalten schließen lässt, sondern auch wieder durch magnetische Anisotropie zustande kommen könnte. Spin-Bahn-Kopplung, mit der im Fall von Tantal zu rechnen ist, kann zu signifikanter Nullfeldaufspaltung führen, die magnetische Anisotropie zur Folge hätte.^[122] Das bedeutet, dass die ermittelte Weiss-Konstante θ , wie bereits bei **21** erwähnt, nicht unbedingt auf antiferromagnetische Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Da die g -Werte bei Niob und Tantal aufgrund der häufig auftretenden starken Spin-Bahn-Kopplungen^[122] meist kleiner als 2 sind^[121, 85] und bei tetraedrisch koordinierten Co(II)-Ionen g -Werte zwischen 2.2 und 2.4 beobachtet werden^[122] und in den Verbindungen **21** und **23** jeweils beide Ionen zum magnetischen Verhalten beitragen, sind die ermittelten g -Werte sinnvoll.

3.5.5 Verbindung $[\text{NbCo}_2\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{dpppr})_2]$ (**24**)

Bei der Reaktion von CoCl_2 , NbCl_5 , Bis(diphenylphosphino)propan (dpppr) und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis 1:1:1:1 entsteht Verbindung **24** · CH_3CN , die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Die Molekülstruktur von **24** ist in *Abbildung 3-36* dargestellt und die wichtigsten Abstände und Winkel können *Tabelle 3-23* entnommen werden.

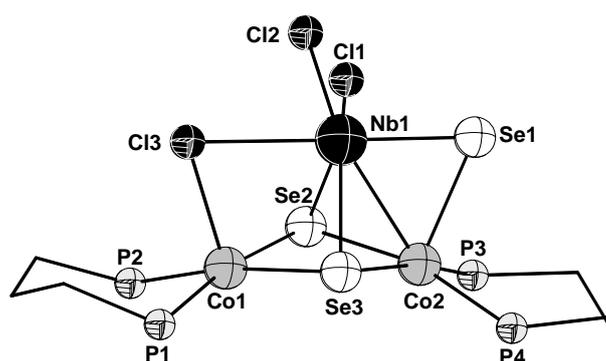


Abbildung 3-36. Molekülstruktur von **24** im Festkörper.

Tabelle 3-23. Ausgewählte Abstände und Winkel in **24** (L = Ligatoratom).

Ausgewählte Abstände [pm]			
Co1–Cl3	Co2–Se1	Nb1–Se1	Nb1–Cl1/Cl2
244.8(2)	249.1(2)	239.1(1)	239.1(1)/236.7(2)
Co1–Se2/Se3	Co2–Se2/Se3	Nb1–Se2/Se3	Nb1–Co1/Co2
239.2(1)	236.2(1)/238.0(1)	259.2(1)/255.5(1)	304.9(1)/275.0(1)
Co1–P1/P2	Co2–P3/P4	Nb1–Cl3	Co1–Co2
220.6(2)/220.2(2)	221.6(2)/222.9(2)	273.2(2)	345.5(1)
Ausgewählte Winkel [°]			
L–Co1–L_{cis} (Basis)	L–Co2–L_{cis} (Basis)	Cl3–Nb1–L_{cis}	Co1–Co2–Nb1
84.43(4)-92.28(7)	84.58(5)-94.11(9)	81.48(7)-85.02(4)	57.51(1)
L–Co1–L_{trans} (Basis)	L–Co2–L_{trans} (Basis)	Se1–Nb1–L_{cis}	Co2–Co1–Nb1
168.26(8)/170.85(7)	165.53(7)/166.77(8)	95.24(4)-97.65(7)	49.55(1)
Cl3–Co1–L	Se1–Co2–L	Cl1–Nb1–Se2	Co1–Nb1–Co2
92.77(8)-96.02(6)	94.16(7)-98.72(5)	164.11(7)	72.94(1)
		Cl2–Nb1–Se3	Cl3–Nb1–Se1
		161.75(8)	178.98(6)

Ein Niob- und zwei Cobaltatome spannen eine Dreiecksfläche auf, die von zwei μ_3 -Selenidoliganden von oben und unten überkappt wird. Außerdem wird die von Nb1 und Co1 gebildete Kante von einem μ_2 -Chloro- und die von Nb1 und Co2 gebildete Kante von einem μ_2 -Selenidoliganden verbrückt. Neben diesen verbrückenden Liganden werden die Cobaltatome von je einem zweizähligen Bis(diphenylphosphino)propanliganden und das Niobatom von zwei Chloroliganden koordiniert. Die Koordinationssphäre der Cobaltatome entspricht damit einer leicht verzerrten quadratischen Pyramide, während die an das Niobatom koordinierenden Ligandatome einen verzerrten Oktaeder bilden. Dieses $[\text{Se}_3\text{Cl}_3]$ -Oktaeder ist über je eine gemeinsame Dreiecksfläche mit den beiden $[\text{Se}_2\text{P}_2\text{Cl}]$ -Polyedern verknüpft.

Der Co1–Co2-Abstand von 345.5(1) pm ist um fast 100 pm größer als die Summe der entsprechenden Atomradien (250 pm) und damit eindeutig zu groß für eine Metall–Metall-Bindung. Die beiden Nb–Co-Abstände unterscheiden sich sehr voneinander. Die Atome Nb1 und Co1 liegen 304.9(1) pm voneinander entfernt, während der Nb1–Co2-Abstand nur 275.0(1) pm beträgt. Obwohl beide Werte größer als die Summe der Atomradien der beteiligten Elemente (271 pm) sind, kann man davon ausgehen, dass eine Metall–Metall-Bindung zwischen den Atomen Nb1 und Co2 vorliegt. Dafür spricht auch, dass die Cl3–Nb1–L_{cis}-Winkel (L = Ligatoratom) kleiner und die Se1–Nb1–L_{cis}-Winkel größer als 90° sind. Diese Verzerrung drückt aus, dass das Niobatom aus dem Zentrum des Oktaeders in Richtung Co2 gerückt ist und für die Nb–Co-Bindung Platz benötigt wird, weshalb die anderen sechs Bindungen aus ihrer idealen oktaedrischen Ausrichtung verdrängt werden.

Die Molekülstrukturen von **24** und $[\text{Re}_2\text{Cr}(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})(\mu_2\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_3(\text{NO})_2\text{Cp}]^{[123]}$ sind vergleichbar, da in beiden Verbindungen drei Metallatome zweier Sorten durch zwei μ_3 - und

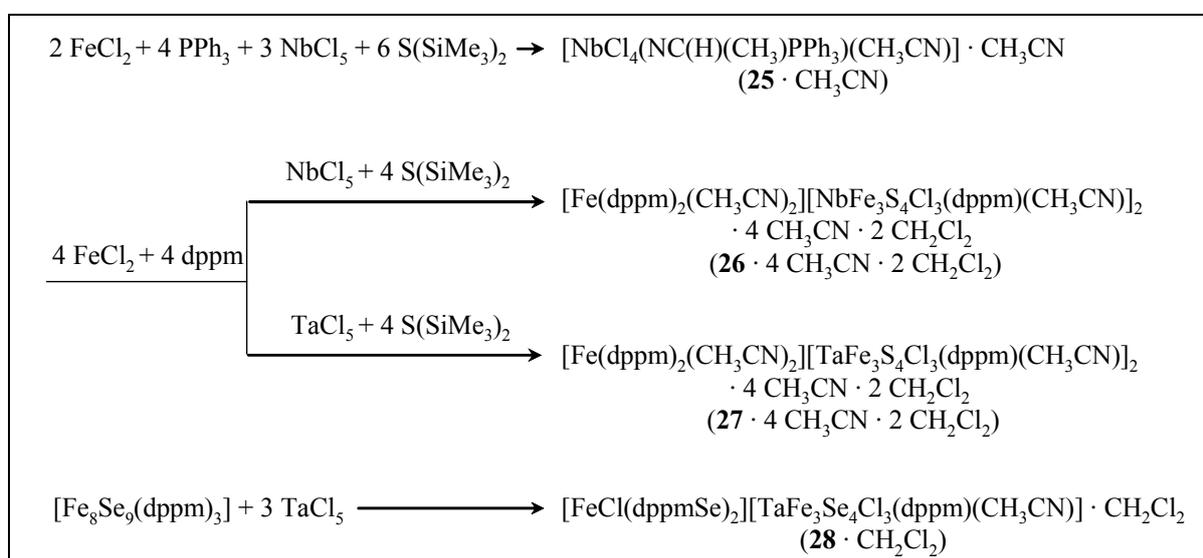
zwei μ_2 -verbrückende Liganden verknüpft sind und nur eine Metall–Metall-Bindung vorliegt. Dass zwischen den drei Metallatomen nur eine Bindung ausgebildet wird, ist in beiden Verbindungen vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Metallatome bereits abgesättigt sind und deshalb keine weitere Bindung nötig ist.

Die Oxidationsstufen der Metallatome in **24** lassen sich problemlos zuordnen. Niob muss in der Oxidationsstufe +IV (d^1) vorliegen, und den Cobaltatomen müssen die Oxidationsstufen +III (d^6) für Co1 und +II (d^7) für Co2 zugeordnet werden, damit die Ladungsneutralität gewährleistet ist und sowohl Nb1 als auch Co2 ein ungepaartes Elektron aufweisen, das für eine Bindung zur Verfügung steht. Durch diese Bindung erreicht Co2 eine 18-Elektronen-Konfiguration.

3.6 Chalkogenverbrückte heterodimetallische Clusterverbindungen des Niob und Tantal in Kombination mit Eisen

Diskussion der Verbindungen 25 bis 28

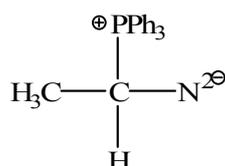
Die Umsetzungen von Eisen(II)chlorid und Niob(V)- bzw. Tantal(V)chlorid mit bisilylierten Chalkogenanen in Anwesenheit von Phosphanen führten zu den Verbindungen **25–27**. Durch die Reaktion des durch Umsetzung von Eisen(II)chlorid, Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und Bis(trimethylsilyl)selenan dargestellten phosphanstabilisierten Eisenchalkogenidclusters $[\text{Fe}_8\text{Se}_9(\text{dppm})_3]$ mit Tantal(V)chlorid konnte Verbindung **28** erhalten werden.



Schema 3-10. Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **25–28**.

3.6.1 $[\text{NbCl}_4(\text{NC}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**25**)

Versucht man die zu den Verbindungen **9–12** isostrukturelle Eisenverbindung darzustellen, indem unter gleichen Reaktionsbedingungen FeCl_2 und Triphenylphosphan anstelle des Nickelphosphankomplexes eingesetzt wird, so erhält man die Verbindung **25 · CH₃CN**. **25** ist eine Komplexverbindung, die wie **13** einen zwitterionischen Liganden enthält. Dieser hat die Summenformel $\{\text{NC}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{PPh}_3\}^-$ (Abbildung 3-37) und fungiert in Komplex **25** als Imidoligand.


 Abbildung 3-37. Zwitterionischer Ligand in **25**.

Die Molekülstruktur von **25** (Abbildung 3-38) weist ein oktaedrisch koordiniertes Niobatom auf, das neben dem genannten Imidoligand von vier Chloro- und einem Acetonitrilliganden koordiniert wird. Niob muss daher in der Oxidationsstufe +V vorliegen. Ausgewählte Abstände und Winkel können Tabelle 3-24 entnommen werden.

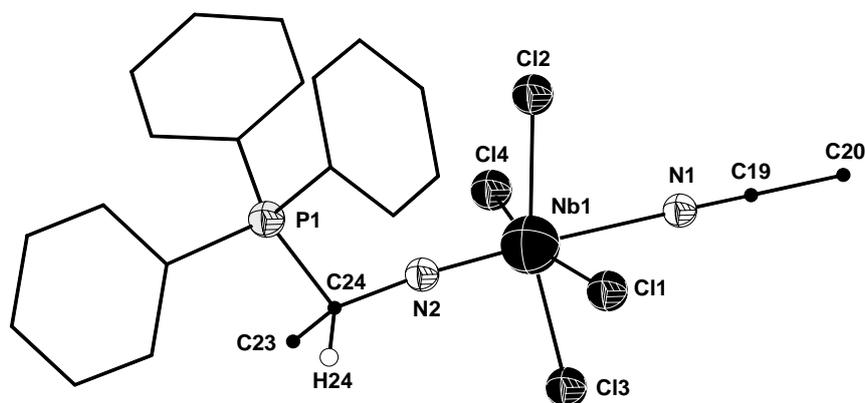

 Abbildung 3-38. Molekülstruktur von **25** im Festkörper.

 Tabelle 3-24. Ausgewählte Abstände und Winkel in **25**.

Ausgewählte Abstände [pm]			
Nb1–Cl	Nb1–N1	N1–C19	C19–C20
241.0(1)-241.7(2)	240.1(4)	111.2(8)	144.9(7)
C24–P1	Nb1–N2	N2–C24	C24–C23
183.8(4)	173.7(3)	141.4(5)	151.9(6)
Ausgewählte Winkel [°]			
L–Nb1–L_{cis}	Cl–Nb1–Cl_{trans}	N1–Nb1–N2	Nb1–N2–C24
82.14(10)-99.43(10)	165.61(4)/165.29(5)	176.95(14)	171.5(3)
N2–C24–P1/C23/H24	P1–C24–C23/H24	C23–C24–H24	
108.3(2)/111.4(4)/117.01(3)	111.4(3)/106.28(3)	102.29(4)	

Vergleicht man den Nb1–N2-Abstand von 173.7(3) pm mit bekannten Imidokomplexen des Niob,^[124] so deutet dieser auf einen Dreifachbindungscharakter der Nb–N-Bindung hin. In den Komplexen [Nb(NTol)(Mecalix)] (Mecalix = *p*-*tert*-Butyl-calix[4]arenmethylether) und [Nb(NDipp)(Mecalix)]^[124h] (Dipp = 2,6-Di-isopropylphenyl) beispielsweise liegen die Nb–N-Abstände (178.1(5) bzw. 176.8(3) pm) in einem ähnlichen Bereich. Der Nb1–N2–C24-Winkel ist mit 171.5(3)° nahezu linear und spricht damit ebenfalls für eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom in Richtung Niob und somit für eine Nb–N-Bindungsordnung von größer als 2. Auch in den beiden oben erwähnten

calixarenstabilisierten Niob-Imidokomplexen liegen die Nb–N–C-Winkel in einem ähnlichen Bereich ($170.1(6)^\circ$ bzw. $177.1(3)^\circ$). Entsprechend dem *trans*-Effekt bewirkt die starke $\pi(\text{N}1 \rightarrow \text{Nb}1)$ -Rückbindung eine extrem lange Koordinationsbindung des *trans*-ständigen Acetonitrilmoleküls mit einer Nb1–N1-Bindungslänge von 240.1(4) pm. Dieser Einfluss äußert sich ebenfalls im sehr kurzen N1–C19-Abstand von 111.2(8) pm, der der N–C-Bindungslänge in einem freien Acetonitrilmolekül und damit einer Bindungsordnung von 3 entspricht.^[106]

Ein Metallkomplex mit einem sehr ähnlichen Liganden wurde von *Seifert et al.* publiziert. Es handelt sich um den Rheniumkomplex $[\text{Re}\{\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_2\text{Ph}\}(\text{DMSMe}_2)]$ ($\text{DMSMe}_2 = \text{Dimercaptosuccinitatdimethylester}$),^[125] der den zwitterionischen Imidoliganden $\{\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}\}^-$ enthält. Gegenüber dem in **25** vorliegenden Liganden ist nur das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom der CN-Gruppe gegen eine Methylgruppe ausgetauscht und Triphenylphosphan durch Dimethylphenylphosphan substituiert. Der Re–N-Abstand von 169.7 pm und der Re–N–C-Winkel von 167.5° in dieser Verbindung sprechen ebenfalls für einen Dreifachbindungsanteil.

Der zwitterionische Imidoligand in **25** muss durch einen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaars am Phosphoratom eines Triphenylphosphanmoleküls auf das Kohlenstoffatom der CN-Gruppe in Acetonitril entstanden sein. Vermutlich koordiniert das Acetonitrilmolekül bereits vor dem Angriff an das Niobatom, wodurch die dafür notwendige Elektrophilie des Kohlenstoffatoms der CN-Gruppe zu erklären wäre. Das Proton kann von einem Wassermolekül stammen, das in getrocknetem Acetonitril in Spuren durchaus vorliegen kann. Dafür spricht auch die geringe Ausbeute von **25**.

3.6.2 $[\text{Fe}(\text{dppm})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{NbFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ (**26**), $[\text{Fe}(\text{dppm})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{TaFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ (**27**) und $[\text{FeCl}(\text{dppmSe})_2][\text{TaFe}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**28**)

Bei der Reaktion von FeCl_2 mit dppm, NbCl_5 und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis 4:4:1:4 kann die ionische Verbindung $[\text{Fe}(\text{dppm})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{NbFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (**26** $\cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$) erhalten werden. Die dazu isostrukturelle Verbindung $[\text{Fe}(\text{dppm})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{TaFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (**27** $\cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$) entsteht bei der entsprechenden Reaktion unter Verwendung von Tantal(V)- statt Niob(V)chlorid. $[\text{FeCl}(\text{dppmSe})_2][\text{TaFe}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**28** $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$), welches das zu **26** und **27** isostrukturelle Anion beinhaltet, wird bei der Reaktion von $[\text{Fe}_8\text{Se}_9(\text{dppm})_3]$ ^[126] und TaCl_5 im Verhältnis 1:3 erhalten. **26** $\cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ und

27 · 4 CH₃CN · 2 CH₂Cl₂ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit vier Formeleinheiten und **28** · CH₂Cl₂ in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm* ebenfalls mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verbindungen **26** und **27** enthalten [MFe₃S₄Cl₃(dppm)(CH₃CN)]⁻-Anionen (M = Nb **26a**; M = Ta **27a**) und [Fe(dppm)₂(CH₃CN)₂]²⁺-Kationen (**26b** und **27b**). **26a** und **27a** bestehen aus einem Heterokubankern des Typs 3. Sie sind isostrukturell zum Anion in Verbindung (NⁿPr₄)[VFe₃S₄Cl₃(dppe)(CH₃CN)]^[127] und weisen den gleichen Clusterkern wie das Anion in Verbindung [Fe(PMe₃)₄(CH₃CN)₂][TaFe₃S₄Br₄]^[128] auf. Die Heterokubaneinheiten in **26a** (*Abbildung 3-39*) und **27a** sind zwar leicht verzerrt, es ist jedoch auffällig, dass die Deltaederwinkel der tetraedrischen [NbFe₃]- bzw. [TaFe₃]-Untereinheiten in beiden Verbindungen kaum von 60° abweichen und auch die Metall–Metall-Abstände in einem sehr ähnlichen Bereich zu finden sind. Wichtige Abstände und Winkel werden in *Tabelle 3-25* wiedergegeben.

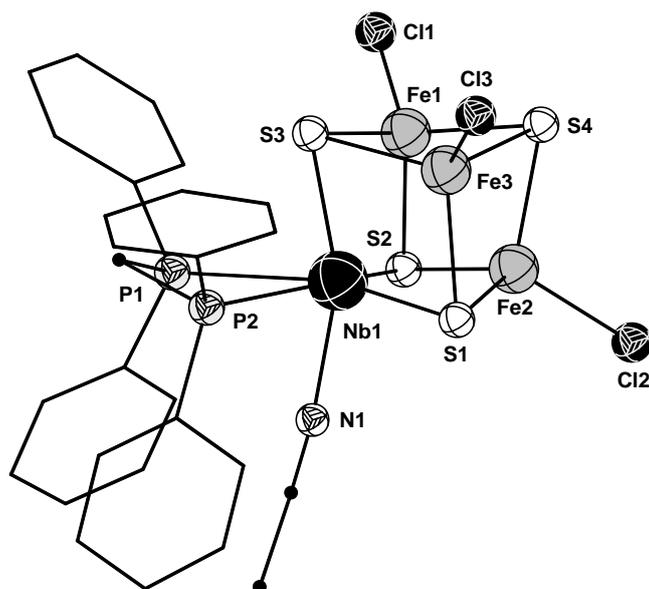


Abbildung 3-39. Molekülstruktur von **26a** im Festkörper.

Der Heterokubankern in **28a** (*Abbildung 3-40*) zeigt ebenfalls die für **26a** und **27a** genannten Besonderheiten. Außerdem verläuft durch das Anion eine Spiegelebene durch die Atome Se2, Se3, Ta1, Fe1 und C13. Dieses Symmetrieelement ist in **26a** und **27a** nicht vorhanden, da die Phenylringe des Phosphans so gegeneinander verdreht sind, dass die Symmetrie, die im restlichen Molekül beobachtet werden kann, aufgehoben wird. Wichtige Abstände und Winkel können ebenfalls *Tabelle 3-25* entnommen werden.

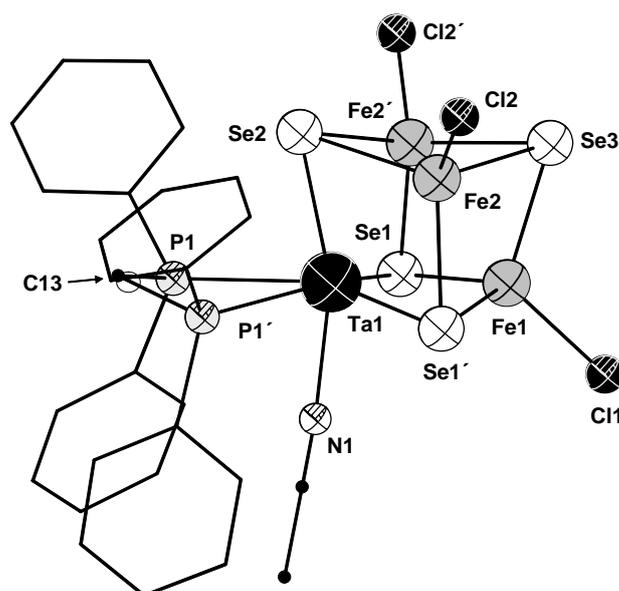

 Abbildung 3-40. Molekülstruktur von **28a** im Festkörper.

 Tabelle 3-25. Ausgewählte Abstände und Winkel in **26a**, **27a** und **28a** (M = Nb **26a**, Ta **27a** und **28a**; M* = Nb, Ta, Fe; L = Ligandatom).

Ausgewählte Abstände [pm]							
	M–E	M–N	M–P	Fe–E	Fe–Cl	M–M'	M'–M'
26	236.5(5)- 238.5(5)	220.0(2)	269.9(6)/ 271.2(6)	227.8(6) - 230.9(6)	221.4(6)	273.5(4)- 276.7(4)	268.8(5)- 273.3(5)
27	237.0(2)- 237.6(3)	223.7(10)	268.0(3)/ 270.5(3)	228.5(3)- 231.6(3)	225.9(3)	271.5(2)- 276.9(2)	265.2(2)- 273.6(2)
28	250.6(1)- 252.1(2)	224.4(1)	270.1(2)	237.0(2)- 245.5(1)	221.0(4)	277.0(1)- 282.4(2)	262.0(3)- 277.7(2)
Ausgewählte Winkel [°]							
	M*–E–M*	E–M*–E	M*–M*–M*	L–M–L _{cis}	L–M–L _{trans}	L–M'–L	
26	71.4(2)- 73.9(2)	102.5(2)- 108.4(2)	58.78(9)- 60.94(9)	62.77(17)- 103.9(2)	156.20(18)- 159.14(19)	102.5(2)- 119.2(3)	
27	69.90(10)- 74.29(11)	103.08(13)- 108.43(11)	58.38(6)- 61.16(6)	63.19(8)- 104.59(9)	155.47(9)- 158.6(2)	103.08(13)- 118.53(13)	
28	64.95(7)- 70.77(6)	104.99(3)- 107.07(4)	56.28(6)- 61.86(3)	63.19(10)- 107.07(4)	154.27(6)- 162.2(3)	105.22(6)- 117.46(15)	

Das Niob- bzw. Tantalatom in **26a–28a** wird außer von den drei Chalkogenoliganden des Heterokubus zusätzlich von einem κ^2 -gebundenen Bis(diphenylphosphino)methan- und einem Acetonitrilliganden koordiniert, wodurch sich eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre ergibt. Die Eisenatome werden zusätzlich von je einem Chloroliganden koordiniert und befinden sich somit in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung.

Da der Clusterkern $[\text{MFe}_3\text{S}_4]^{2+}$ (M = Nb, Ta) isostrukturell zum von *Holm et al.* untersuchten $[\text{VFe}_3\text{S}_4]^{2+}$ -Heterokubankern^[21] ist, kann angenommen werden, dass auch ähnliche elektronische Verhältnisse vorliegen. Die Untersuchungen von *Holm et al.* haben ergeben, dass Vanadium in einer Oxidationsstufe von kleiner als +IV vorliegt und die Eisenatome in

einer Oxidationsstufe von größer als +II. Dies führt man darauf zurück, dass der Clusterkern durch Elektronendelokalisierung stabilisiert wird.

Das in *Abbildung 3-41* dargestellte Kation **26a**, welches **27a** entspricht, ist ein einkerniger 18-Elektronen-Komplex, in dem Eisen in der Oxidationsstufe +II vorliegt und von zwei κ^2 -gebundenen Bis(diphenylphosphino)methan- und zwei Acetonitrilliganden oktaedrisch koordiniert wird. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in *Tabelle 3-26* aufgeführt.

Zwei zu **26a** und **27a** sehr ähnliche Eisenkomplexverbindungen wurden in Form von $[\text{Fe}(\text{depe})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (depe = Bis(diethylphosphino)ethan)^[129] und $[\text{Fe}(\text{odpdp})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{I}_2$ (odpdp = 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol)^[130] isoliert. Beide Verbindungen sind diamagnetisch, was bedeutet, dass die Fe(II)-Ionen eine *low spin*-Elektronenkonfiguration aufweisen. Die Fe–P-Abstände (227.4(1) und 228.3(1) pm bzw. 233.7(1) und 234.3(1) pm) in diesen beiden Verbindungen sind mit denen in **26a** und **27a** (226.2(6)–229.4(3) pm) vergleichbar, weshalb man davon ausgehen kann, dass auch diese Kationen *low spin*-Fe(II)-Ionen enthalten, da die genannten Fe–P-Abstände in *high spin*-Komplexen deutlich größer sein müssten.^[130]

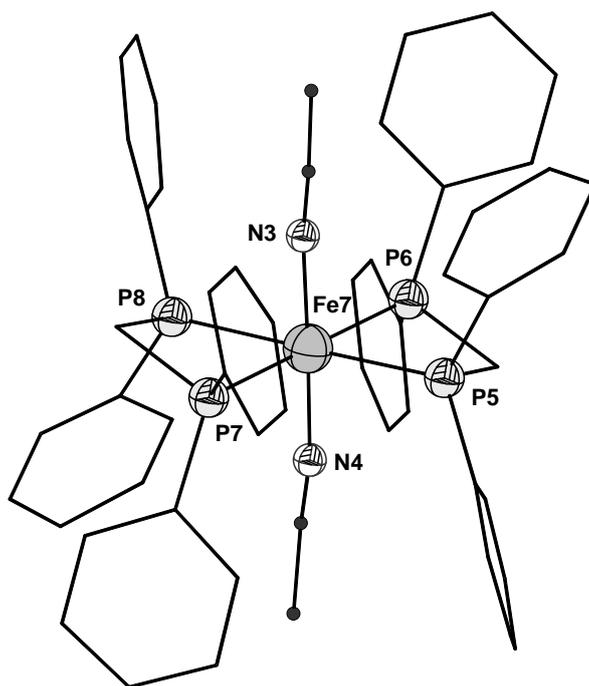


Abbildung 3-41. Molekülstruktur von **26a** im Festkörper.

Tabelle 3-26. Ausgewählte Abstände und Winkel in **26a** und **27a**.

Ausgewählte Abstände [pm]				
	Fe7–N3	Fe7–N4	Fe7–P	
26a	196.0(2)	190.0(2)	226.2(6)-228.8(6)	
27a	188.8(1)	188.9(11)	226.6(3)-229.4(3)	
Ausgewählte Winkel [°]				
	N3–Fe7–N4	N–Fe7–P	P5–Fe7–P6	P5–Fe7–P7/P8
26a	177.6(8)	87.0(5)-92.6(6)	73.1(2)- 73.1(2)	106.6(3)/178.9(3)
27a	178.8(4)	87.6(3)-93.3(3)	73.0(1)	106.9(1)/178.9(1)

28b (Abbildung 3-42) ist ein einkerniger Fe(II)-Komplex, der eine zweizählige Achse aufweist, welche durch die Atome Fe3 und Cl3 verläuft. Das Eisenatom Fe3 wird durch zwei κ^2 -gebundene 1,1-(Diphenylphosphinodiphenylphosphanselenid)methan-Liganden (dppmSe) und einen Chloroliganden verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert, wobei die Phosphoratome P3 und P3' die axialen Positionen besetzen, während die Atome Cl3, Se4 und Se4' die äquatorialen Positionen einnehmen.

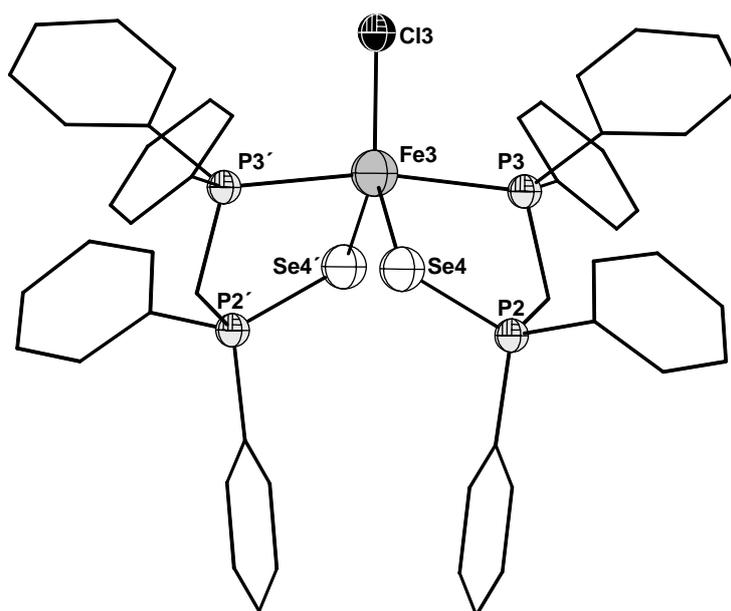

Abbildung 3-42. Molekülstruktur von **28a** im Festkörper.

Tabelle 3-27. Ausgewählte Abstände und Winkel **28a**.

Ausgewählte Abstände [pm]					
Fe3–Cl3	Fe3–Se4	Fe3–P3	P2–Se4		
227.8(4)	256.5(2)	252.0(3)	217.1(3)		
Ausgewählte Winkel [°]					
Cl3–Fe3–Se4	P3–Fe3–P3'	P3–Fe3–Cl3	Se4–Fe3–Se4'	P3–Fe3–Se4	Fe3–Se4–P2
126.92(4)	168.10(13)	95.95(7)	106.17(8)	87.43(6)	101.93(7)

Da der dppmSe-Ligand nicht als solcher eingesetzt wird, muss er im Laufe der Reaktion entstehen. Liganden der Art E=PR₃ (E = O, S, Se) sind seit langem bekannt und können auf

unterschiedliche Weise entstehen. Beispiele sind die Verbindungen $[\text{W}(\text{OPPh}_3)(\text{CO})_6]^{[131]}$ und $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{dppeO}_2)_2][\text{I}_3]^{[132]}$ mit einem Phosphanoxidligand, $[\text{W}(\text{SPPH}_3)(\text{CO})_6]^{[131]}$ und $[\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{Cl}_4\text{-cat})(\text{PEt}_3)(\text{SPeT}_3)_2\text{Cl}]^{[133]}$ mit einem Phosphansulfidligand und $[\text{W}(\text{SePPh}_3)(\text{CO})_6]^{[131]}$ und $[\text{Ni}(i\text{-mnt})(\text{dppmSe})]^{[134]}$ (*i-mnt* = *iso*-maleonitrildithiolat) mit einem Phosphanselenidligand. Die zuletzt genannte Verbindung enthält sogar den gleichen Liganden (dppmSe) wie **28b**. *Maier et al.* schrieben 1972 einen Übersichtsartikel über die gezielte Darstellung der Verbindungen $\text{E}=\text{PR}_3$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).^[135] Eine der vorgestellten Möglichkeiten ist die Umsetzung von tertiären Phosphanen mit elementarem Schwefel, Selen bzw. Tellur. Auch bei der Darstellung von $[\text{Ni}(i\text{-mnt})(\text{dppmSe})]$ wird elementares Selen eingesetzt. Bei der Synthese von Verbindung **28** wird kein elementares Selen verwendet, es kann aber durch Oxidation in der Reaktionslösung entstehen. Wahrscheinlicher für die Entstehung des $[\text{FeCl}(\text{dppmSe})_2]^+$ -Kations ist jedoch der bei der Reaktion von $[\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Cl}_4\text{-cat})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$ mit PEt_3 beschriebene Reaktionsverlauf, wobei $\text{S}=\text{PEt}_3$ einmal als Nebenprodukt IR-spektroskopisch^[136] und bei einem weiteren Versuch als Ligand in der entstehenden Verbindung $[\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{Cl}_4\text{-cat})(\text{PEt}_3)(\text{SPeT}_3)_2\text{Cl}]^{[133]}$ nachgewiesen wird. Man geht davon aus, dass die Phosphanliganden den eingesetzten Cluster $[\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Cl}_4\text{-cat})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$ reaktiv desulfurieren und mit den vorliegenden μ_3 -Sulfidoliganden zu Phosphansulfiden reagieren, wobei Phosphor von P(III) zu P(V) oxidiert wird. Da bei der Darstellung von **28** die Verbindung $[\text{Fe}_8\text{Se}_9(\text{dppm})_3]$ eingesetzt wird, welche μ_3 -Selenidoliganden enthält, ist dies eine naheliegende Erklärung.

Um Informationen zu den elektronischen Verhältnissen in den drei Verbindungen **26**, **27** und **28** zu erhalten, wurden magnetische Messungen durchgeführt, die im Folgenden besprochen werden. Das Ergebnis der magnetischen Messung von **26** wird in *Abbildung 3-43* dargestellt.

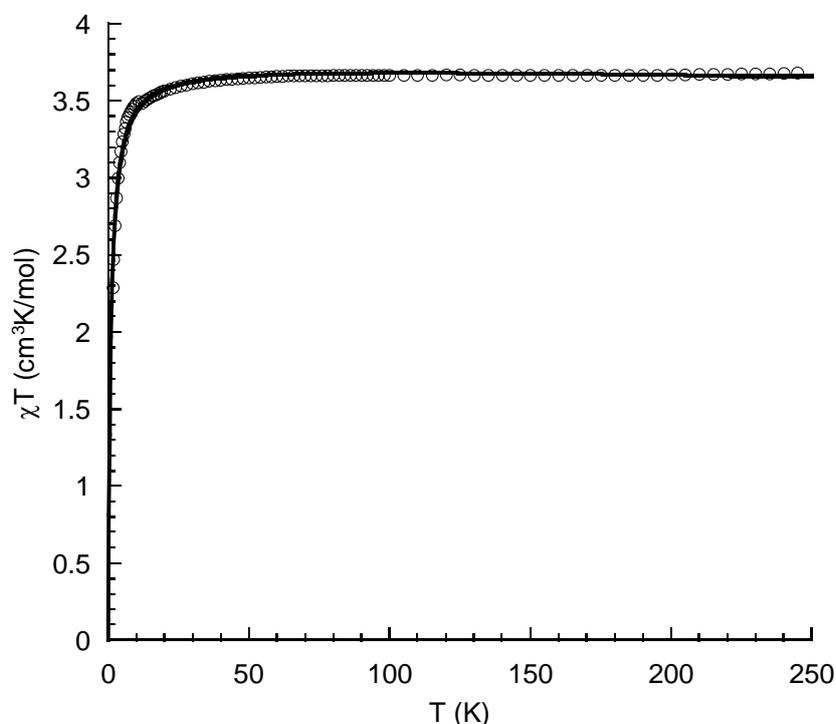


Abbildung 3-43. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **26** bei 10^4 Oe. Auftragung von χT gegen T.

Der Kurvenverlauf deutet auf antiferromagnetisches Verhalten hin, da das Produkt χT für Temperaturen von 80–270 K einen nahezu konstanten Wert von $\chi T = 3.65$ cm³/mol annimmt, während bei Temperaturen von kleiner als 80 K der Wert von χT zunehmend kleiner wird. Da das Fe(II)-Ion in **26b** aus den zuvor bereits genannten Gründen eine *low spin*-Elektronenkonfiguration aufweist und damit diamagnetisch ist, müssen zur Interpretation der Messdaten nur die beiden in **26** enthaltenen Clusteranionen herangezogen werden. Geht man davon aus, dass **26a** wie die isoelektronischen Anionen $[\text{VFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_4]^-$ und $[\text{TaFe}_3\text{S}_4\text{Br}_4]^{2-}$ einen Spingrundzustand von $S = 3/2$ annimmt und es bei tiefen Temperaturen zu antiferromagnetischen Intercluster-Austauschwechselwirkungen zwischen den Anionen kommt, kann zur Beschreibung des Kurvenverlaufs das Curie-Weiss-Gesetz (*Gleichung 3-6*) herangezogen werden.

$$\chi T = \chi_{\text{dia}} T + T \cdot \left(\frac{g^2 \cdot S \cdot (S + 1)}{8 \cdot (T - \theta)} \right) \cdot 2$$

Gleichung 3-6. Näherung für den Verlauf von χT gegen T bei **26** ($S = 3/2$).

Mithilfe dieser Näherung, welche in *Abbildung 3-43* als schwarze Linie dargestellt wird, können die Werte $g = 2.0$ und $\theta = -0.9$ K ermittelt werden.

Der Spingrundzustand von $S = 3/2$ für ein Clusteranion kann auf zwei unterschiedliche Weisen zustande kommen. Entweder liegen über den Clusterkern delokalisierte Molekülorbitale vor, deren Besetzung zu drei ungepaarten Elektronen führt, wie es für das $[\text{VFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_4]^-$ -Clusteranion angenommen wird oder es handelt sich um vier paramagnetische Metallionen, die starke antiferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen, welche einen Gesamtspin von $S = 3/2$ zur Folge haben. Geht man beispielsweise davon aus, dass Niob in der Oxidationsstufe +IV ($S = 1/2$) und Eisen in der Oxidationsstufe +II ($S = 2$) vorliegt und die resultierenden magnetischen Momente stark antiferromagnetisch gekoppelt sind, so können zwei mögliche Spingrundzustände stabilisiert werden: $S = 3/2$ und $S = 5/2$. Diese elektronische Situation wurde bereits früher für das Clusteranion in $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{TaFe}_3\text{S}_4\text{Br}_4]^{[128]}$ vorgeschlagen. Innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs würde demnach der Zustand $S = 3/2$ vorliegen.

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen von **27** lieferten bisher kein sinnvolles Ergebnis und werden daher nicht diskutiert. Jedoch kann man davon ausgehen, dass sich diese Verbindung ähnlich verhält wie die isostrukturelle Verbindung **26**, da auch für das isoelektronische Clusteranion $[\text{TaFe}_3\text{S}_4\text{Br}_4]^{2-}$ mit einem Tantalatom wie in **27** ein Gesamtspin von $S = 3/2$ ermittelt wird.^[128]

Das Ergebnis der magnetischen Suszeptibilitätsmessung von **28** ist in *Abbildung 3-44* gezeigt. Auch in diesem Fall deutet der Kurvenverlauf auf antiferromagnetisches Verhalten hin. Für Temperaturen von 30 K bis 200 K nimmt das Produkt χT einen nahezu konstanten Wert von $\chi T = 4.65 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ an, während es bei niedrigen Temperaturen stark abfällt. Bei Temperaturen von größer als 200 K kann außerdem eine leichte Zunahme des Produkts χT beobachtet werden, was auf die Besetzung angeregter magnetischer Zustände schließen lässt.

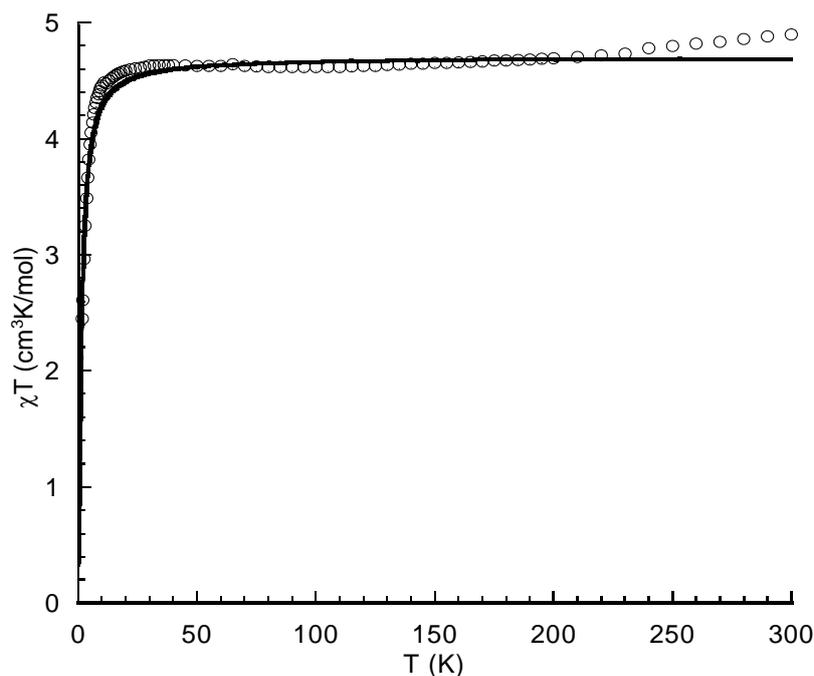


Abbildung 3-44. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **28** bei 10^4 Oe. Auftragung von χT gegen T .

Da das trigonal-pyramidal koordinierte Eisenatom in **28b** in der Oxidationsstufe +II (d^6) vorliegt, können zwei unterschiedliche Elektronenkonfigurationen vorliegen: $S = 1$ und $S = 2$.^[137] Nimmt man an, dass **28a** wie $[\text{VFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]^-$, **26a** und $[\text{TaFe}_3\text{S}_4\text{Br}_4]^{2-}$ einen Spingrundzustand von $S = 3/2$ aufweist, so kann der Kurvenverlauf am besten durch die Näherung in Gleichung 3-7 beschrieben werden, wenn für **28b** $S_{\text{Kat}} = 2$ eingesetzt wird.

$$\chi T = T \left(\frac{g^2 \cdot S_{\text{Kat}} \cdot (S_{\text{Kat}} + 1)}{8 \cdot (T - \theta)} \right) + T \left(\frac{g^2 \cdot S_{\text{An}} \cdot (S_{\text{An}} + 1)}{8 \cdot (T - \theta)} \right)$$

Gleichung 3-7. Näherung für den Verlauf von χT gegen T bei **28** ($S_{\text{Kat}} = 2$, $S_{\text{An}} = 3/2$).

Diese Näherung, die in *Abbildung 3-44* als schwarze Linie eingezeichnet ist, beschreibt das Verhalten beider Anionen mit dem Curie-Weiss-Gesetz. Daraus können die Werte $g = 2.0$ und $\theta = -1.2 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden.

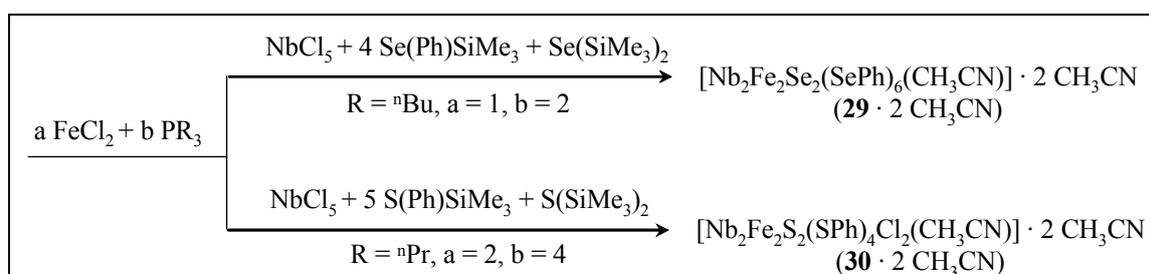
Sacconi untersuchte 1970 das magnetische Verhalten einer Reihe von pentakoordinierten Co(II)- und Ni(II)-Komplexen^[138] und später zusammen mit *di Vaira* auch ähnliche Fe(II)-Komplexe,^[137] um zu bestimmen, wie sich die Unterschiede der Koordinationsumgebung auf die Spinpaarungswahrscheinlichkeit auswirkt. Dabei stellten sie fest, dass die entscheidenden Faktoren die Gesamtelektronegativität und Gesamtnukleophilität der Liganden sind. Die Spinpaarungstendenz sinkt mit zunehmender Elektronegativität und abnehmender Nukleophilie der fünf Liganden. Eine zu **28b** ähnliche Koordinationsumgebung

aus zwei Phosphor-, zwei Selen- und einem Bromatom führt bei $[\text{Ni}(\text{SeP})_2\text{Br}](\text{ClO}_4)$ ($\text{SeP} = \text{Diphenyl}(o\text{-methylselenophenyl})\text{phosphan}$)^[139] zu einer *low spin*-Elektronenkonfiguration. Jedoch bewirkt der Austausch von Brom durch Chlor eine Erhöhung der Elektronegativität und eine niedrigere Nukleophilie des Ligandensatzes. Zusätzlich sind die beiden Selenoliganden in $[\text{Ni}(\text{SeP})_2\text{Br}]^+$ durch den benachbarten konjugierten Phenylring sicherlich nukleophiler als die Phosphanselenidliganden in **28b**. Es kann also durchaus sein, dass **28b** ein *high spin*-Komplex ist. Zu Fe(II)-Komplexen mit einer ähnlichen Ligandensphäre liegen keine Strukturdaten vor, weshalb die Fe–L-Bindungslängen (L = Ligatoratom) nicht verglichen werden können, die in *low spin*-Komplexen generell kürzer als in *high spin*-Komplexen sind. Jedoch erkennt man beim Vergleich des Fe–P_{ax}-Abstands im *low spin*-Komplex $[\text{FeBr}(\text{pp}_3)]^-$ ($\text{pp}_3 = \text{tris}(2\text{-diphenylphosphinoethyl})\text{phosphan}$) (221.4(3) pm)^[137] und in **28b** (252.0(3) pm) einen deutlichen Unterschied, der für *high spin*-Fe(II) mit $S = 2$ spricht.

Die ermittelten g-Werte von $g = 1.9$ für **26** und $g = 2.0$ für **28** liegen im erwarteten Bereich für die in der Verbindung vorliegenden Metallatome. Für Eisen reichen die g-Werte im Allgemeinen von 2.0 bis 2.5.^[122] Für Niob und Tantal sind die g-Werte üblicherweise kleiner als 2.^[122] Beispielsweise können für verschiedene Niob(IV)halogenide g-Werte von 1.34–1.86 beobachtet werden; für verschiedene Tantal(IV)halogenide wurde sogar von noch viel kleineren g-Werten (0.52–1.10) berichtet.^[85]

Diskussion der Verbindungen 29 und 30

Setzt man Eisen(II)chlorid und Niob(V)chlorid mit einem Gemisch aus mono- und disilylierten Chalkogenanen in Gegenwart von Phosphan um (*Schema 3-11*), so erhält man die Verbindungen **29** und **30**.



Schema 3-11. Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **29** und **30**.

3.6.3 $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{SePh})_6(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**29**)

Verbindung **29** · 2 CH₃CN entsteht bei der Umsetzung von FeCl₂, PⁿBu₃, NbCl₅ und Se(Ph)SiMe₃ im Verhältnis 3:6:1:4 in Acetonitril und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **29** (*Abbildung 3-45*), ist den von *Feuerhake* dargestellten Clustermolekülen $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_4\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ und $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_4\text{Cl}_2(\text{PET}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ^[71c] sehr ähnlich. Alle drei enthalten zwei Niob- und zwei Eisenatome, die in einer Ebene liegen und ein Viereck bilden, in dessen Mitte das Inversionszentrum des Moleküls liegt. Die beiden $[\text{Nb}_2\text{Fe}]$ -Dreiecksflächen werden von je einem μ_3 -Selenidoliganden überkappt, wobei sich einer dieser Liganden oberhalb und der andere unterhalb der $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2]$ -Fläche befindet.

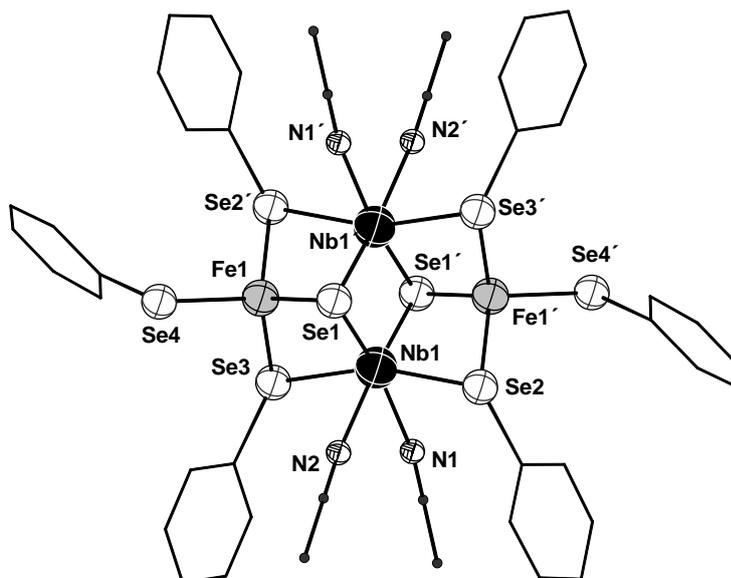

 Abbildung 3-45. Molekülstruktur von **29** im Festkörper.

 Tabelle 3-28. Ausgewählte Abstände und Winkel in **29**.

Ausgewählte Abstände [pm]					
Nb1–Se1	Nb1–Se2/Se3	Nb1–N1/N2	Nb1–Nb1'		
255.5(1)/255.8(1)	266.5(1)/266.2(1)	226.3(5)/225.3(4)	292.3(1)		
Fe1–Se1	Fe1–Se2'/Se3	Fe1–Se4	Nb1–Fe1/Fe1'		
237.3(1)	246.1(1)/246.5(1)	241.1(1)	279.5(1)/278.3(1)		
Ausgewählte Winkel [°]					
L–Nb1–L _{cis}	L–Nb–L _{trans}	Se–Fe–Se	Nb– μ_3 –Se–Nb	Nb– μ_3 –Se–Fe	Nb– μ_2 –Se–Fe
78.14(17)- 110.25(3)	161.76(12)- 164.52(2)	95.31(4)- 116.90(4)	69.75(3)	68.64(3)/ 68.95(3)	65.63(3)/ 65.95(3)

Weiterhin wird jede Kante dieses $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2]$ -Vierecks von einem μ_2 -Selenolatoliganden verbrückt. Neben den verbrückenden Liganden werden in **29** die Niobatome von je zwei Acetonitril- und die Eisenatome von je einem terminalen Phenylselenolatoliganden koordiniert, während in den beiden anderen, zuvor genannten Verbindungen einer der Acetonitrilliganden am Niob durch einen Phosphanliganden und der terminale Selenolatoligand am Eisen durch einen Chloroliganden ausgetauscht wird. Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung **29** können *Tabelle 3-28* entnommen werden. Durch diese Anordnung befinden sich die Niobatome in einer verzerrt oktaedrischen und die Eisenatome in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die $[\text{Se}_4\text{N}_2]$ -Oktaeder um die Niobatome sind über eine gemeinsame $[\text{Se}_2]$ -Kante miteinander verknüpft und teilen außerdem je eine gemeinsame $[\text{Se}_2]$ -Kante mit den beiden $[\text{Se}_4]$ -Tetraedern, die die Eisenatome umgeben (*Abbildung 3-46*).

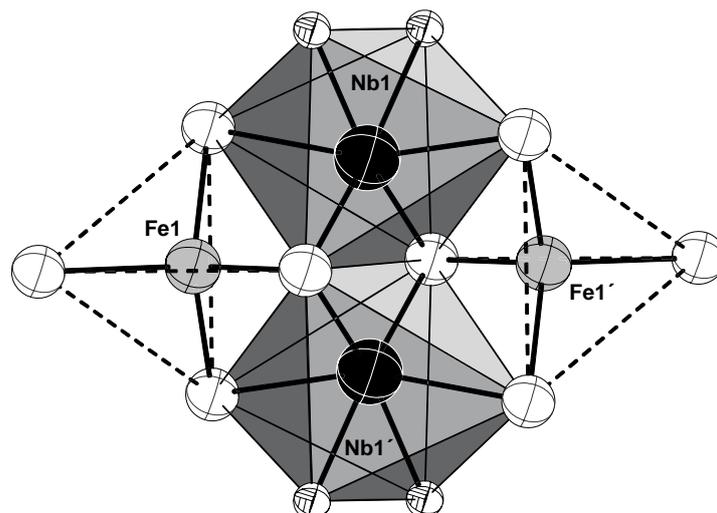


Abbildung 3-46. Kantenverknüpfte Koordinationspolyeder in **29**.

Der Niob–Niob-Abstand entspricht mit 292.3 pm etwa der Summe der Atomradien und liegt in einem Bereich bereits beobachteter Nb–Nb-Bindungsabstände wie z. B. in **4** und $[\text{Nb}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (Abbildung 1-1)^[19] (290.7(1) bzw. 289.0(3) pm). Wie in **8** und NbCl_4 liegen auch in **29** kantenverbrückte oktaedrische $[\text{NbL}_6]$ -Einheiten vor, in denen die Niobatome aufeinander zurücken, was zu einer Verzerrung des Oktaeders führt. Diese Verzerrung deutet auf eine Nb–Nb-Bindung hin.^[99] Die Nb–Fe-Abstände sind kleiner als die Summe der entsprechenden Atomradien und außerdem konsistent mit den Nb–Fe-Bindungslängen in $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-PPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (288.4(2) pm)^[140] und $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\mu_2\text{-CO})_2\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]$ (281.6(1) pm),^[141] den einzigen bislang röntgenographisch charakterisierten Verbindungen mit einer Nb–Fe-Bindung.

Für die Zuordnung der Oxidationsstufen der Metallatome ergeben sich zwei Möglichkeiten. Nehmen die Eisenatome die Oxidationsstufe +II (d^6) an, so muss den Niobatomen die Oxidationsstufe +III (d^2) zugeordnet werden. Liegen die Eisenatome jedoch in der Oxidationsstufe +III (d^5) vor, so kommt den Niobatomen die Oxidationsstufe +II (d^3) zu.

Um Informationen, über die Anzahl der ungepaarten Elektronen im Molekül zu erhalten, wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Diese ergeben für die Temperaturabhängigkeit des Produktes χT den in *Abbildung 3-47* dargestellten Verlauf, für den es zwei mögliche Interpretationen gibt.

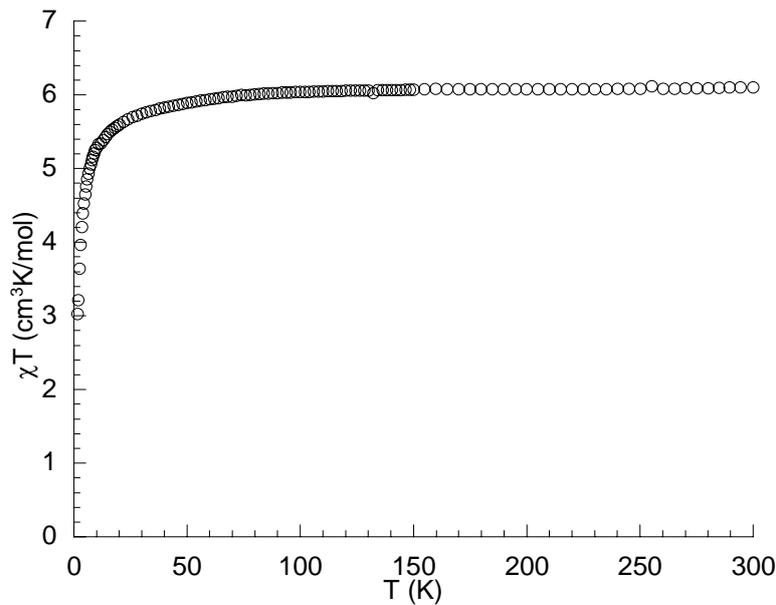


Abbildung 3-47. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **29** bei 10^4 Oe. Auftragung von χT gegen T .

Bei Temperaturen von größer als 100 K nimmt das Produkt χT einen nahezu konstanten Wert von $\chi T = 6.2 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ an und nimmt bei Temperaturen von kleiner als 100 K zunehmend ab, was auf antiferromagnetisches Verhalten schließen lässt.

Geht man davon aus, dass Niob in der Oxidationsstufe +III ($S = 1$) und Eisen in der Oxidationsstufe +II ($S = 2$) vorliegen und dass ausserdem eine starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Niobatomen vorliegt, wodurch sich die magnetischen Momente an den Niobatomen gegenseitig aufheben, kann **29** näherungsweise als Dimer zweier paramagnetischer Fe(II)-Ionen mit $S = 2$ betrachtet werden. Bei tiefen Temperaturen können nun zwischen diesen beiden Fe(II)-Ionen antiferromagnetische Austauschwechselwirkung auftreten. In diesem Fall kann zur Beschreibung des Kurvenverlaufs das Heisenberg-Modell^[142] für zwei magnetisch gekoppelte Spins mit der Spinquantenzahlkombination $S_1 = S_2 = 2$ (*Gleichung 3-8*) herangezogen werden, welches vom Spin-Hamiltonoperator $\hat{H} = -2JS_1 \cdot S_2$ abgeleitet wird.

$$\chi T = CT \frac{2e^{2x} + 10e^{6x} + 28e^{12x} + 60e^{20x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x}} \quad C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT}, \quad x = \frac{J}{kT}$$

Gleichung 3-8. Näherung von χT für **29** mit der Spinquantenzahlkombination $S_1 = S_2 = 2$.

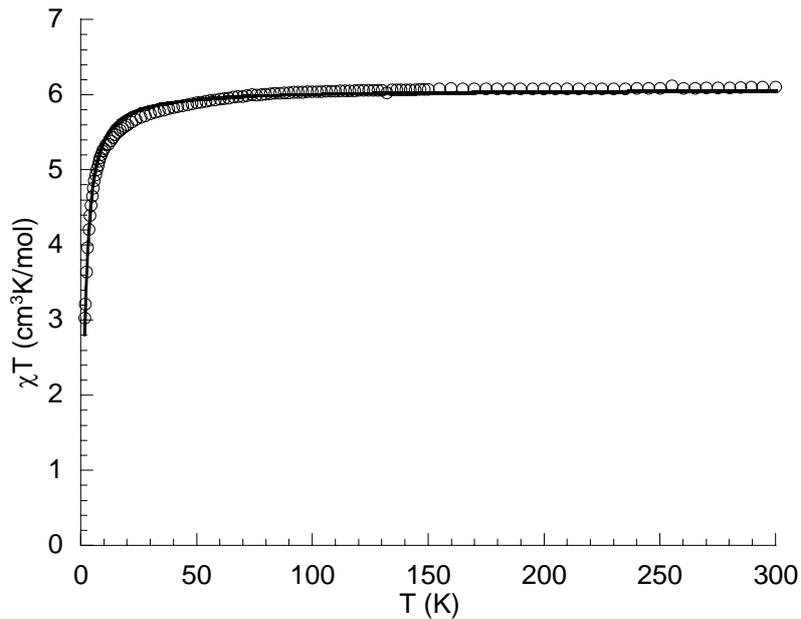


Abbildung 3-48. Näherung für **29** mit der Spinquantenzahlkombination $S_1 = S_2 = 2$: schwarze Linie.

Mithilfe dieser Näherung (schwarze Linie in *Abbildung 3-48*) kann der g -Wert $g = 2.0$ und die magnetische Kopplungskonstante $J = -0.3$ K für **29** ermittelt werden.

Nimmt man jedoch an, dass Niob in der Oxidationsstufe +II ($S = 3/2$) und Eisen in der Oxidationsstufe +III ($S = 5/2$) vorliegen, und sich ausserdem vier Nb–Fe- und eine Nb–Nb-Bindung ausbilden, so gilt $S = 0$ für Niob und $S = 3/2$ für Eisen. Wie bei der Strukturbeschreibung bereits erwähnt, deuten die entsprechenden Metall–Metall-Abstände auf Bindungen hin. In diesem Fall liegt ein System von zwei paramagnetischen Fe(III)-Ionen mit $S = 3/2$ vor, die bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen können. Zur Näherung kann ebenfalls die vom isotropen Heisenberg-Modell abgeleitete Gleichung für zwei magnetisch gekoppelte Spins mit der Spinquantenzahlkombination $S_1 = S_2 = 3/2$ (*Gleichung 3-9*) herangezogen werden.^[142]

$$\chi T = CT \frac{2e^{2x} + 10e^{6x} + 28e^{12x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{17x}} \quad C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT}, \quad x = \frac{J}{kT}$$

Gleichung 3-9. Näherung von χT für **29** mit der Spinquantenzahlkombination $S_1 = S_2 = 3/2$.

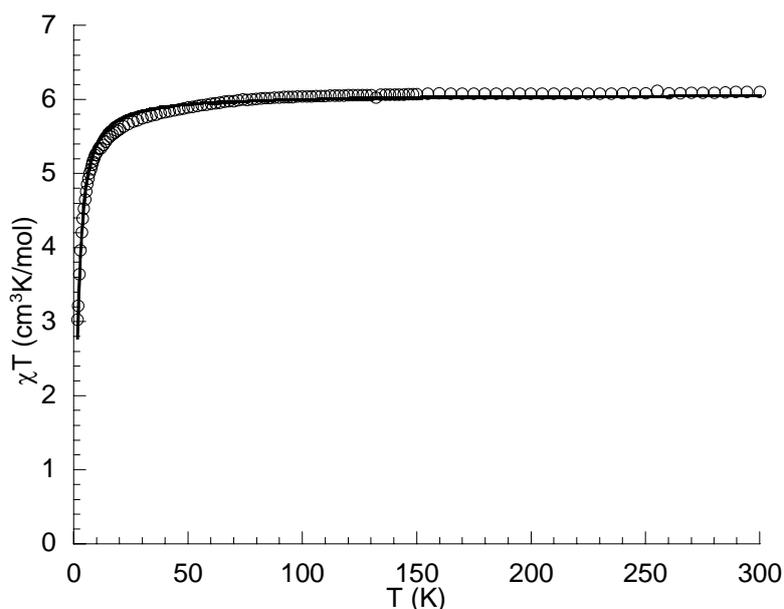


Abbildung 3-49. Näherung für **29** mit der Spinquantenzahlkombination $S_1 = S_2 = 3/2$: schwarze Linie.

Aus dieser Näherung (schwarze Linie in *Abbildung 3-49*) ergeben sich die Werte $g = 2.5$ und $J = -0.4$ K.

In beiden Fällen liegen die ermittelten g -Werte in einem zu den vorausgesetzten Oxidationsstufen der Eisenatome entsprechenden Bereich.^[122]

Quantenmechanischen Rechnungen zufolge^[143] sollten an den Eisenatomen jeweils drei und an den Niobatomen keine ungepaarten Elektronen lokalisiert sein. Dies deutet darauf hin, dass Eisen und Niob in der Oxidationsstufe +III bzw. +II vorliegen und die zweite Interpretation zutrifft. Die Oxidationsstufen der Metallatome konnten jedoch bisher experimentell nicht belegt werden.

3.6.4 $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SPh})_4\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**30**)

Bei der Umsetzung von FeCl_2 mit P^nPr_3 , NbCl_5 und $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ im Verhältnis 2:4:1:8 erhält man Verbindung **30** · 2 CH_3CN , die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Die Molekülstruktur von **30** (*Abbildung 3-50*) ist der Molekülstruktur von **29** sehr ähnlich. Die wichtigsten Abstände und Winkel werden in *Tabelle 3-29* aufgeführt.

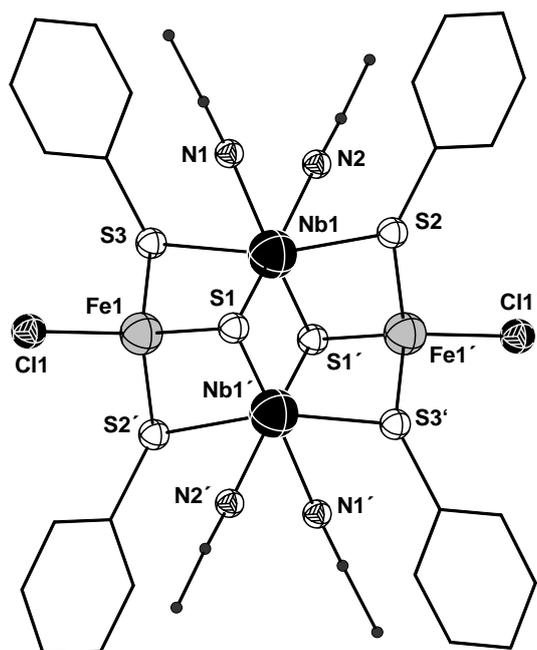

 Abbildung 3-50. Molekülstruktur von **30** im Festkörper.

 Tabelle 3-29. Ausgewählte Abstände und Winkel in **30**.

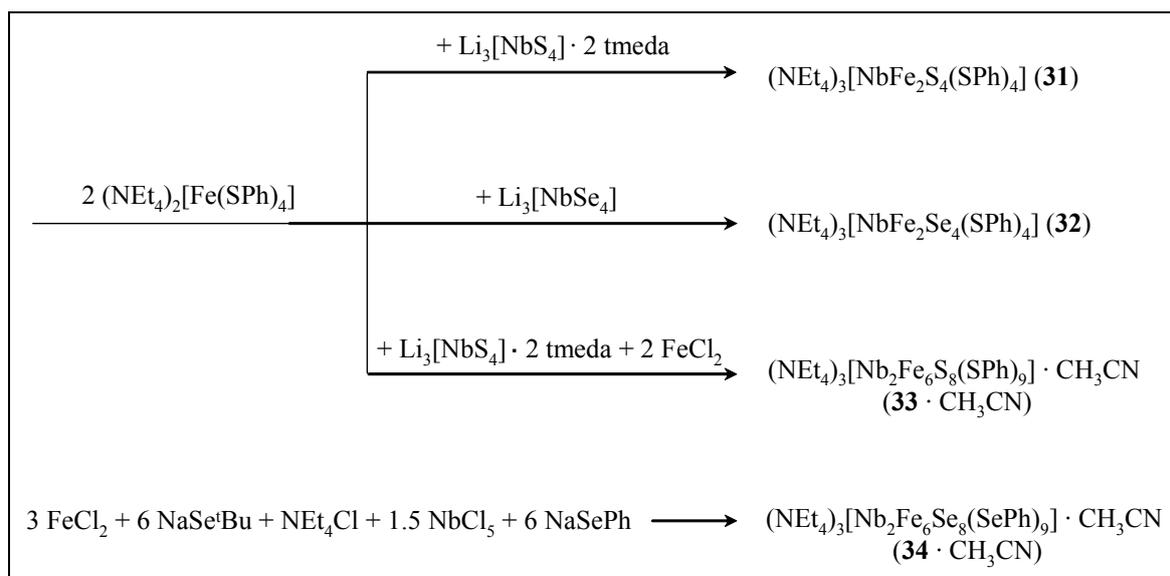
Ausgewählte Abstände [pm]			
Nb1–S1	Nb1–S2/S3	Nb1–N1/N2	Nb1–Nb1'
242.5(2)	252.5(2)/253.1(2)	226.4(1)/225.8(1)	285.7(1)
Fe1–S1	Fe1–S2'/S3	Fe1–Cl1	Nb1–Fe1/Fe1'
225.3(2)	235.4(2)/234.5(2)	225.9(2)	275.7(1)/276.3(1)
Ausgewählte Winkel [°]			
L–Nb1–L_{cis}	L–Nb–L_{trans}	L–Fe–L	
81.6(2)-107.76(6)	164.27(16)-166.88(6)	93.91(7)-113.90(7)	

Der einzige Unterschied zu **29** besteht darin, dass die Selen- durch Schwefelatome und die terminalen Phenylselenolatoliganden, die in **29** an die Eisenatome koordinieren, durch Chloroliganden substituiert sind. Aus diesem Grund wird die Molekülstruktur von **30** nicht mehr im Detail besprochen. Da Chlor- und Schwefelatome durch Röntgenstrukturanalyse nicht unterschieden werden konnten, wurden zu **30** quantenmechanische Rechnungen^[144] durchgeführt, die die beschriebene Zusammensetzung belegen. Aus den Rechnungen ergibt sich, dass ein Austausch der Schwefelatome S1 und S1' gegen Chloratome zu einer um 395 kJ/mol höheren Gesamtenergie des Moleküls führen würde.

Vergleichende magnetische Messungen konnten nicht durchgeführt werden, da Verbindung **30** nicht in für diese Zwecke ausreichender Reinheit isoliert werden kann.

Diskussion der Verbindungen 31 bis 34

Durch die Umsetzung der Verbindung $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ mit den Tetrachalkogenaten $\text{Li}_3[\text{NbE}_4]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) konnten entsprechend des *Synthesekonzepts 2* (*Schema 3-2*) die Verbindungen **31** und **32** gewonnen werden. Zusätzliche Zugabe von FeCl_2 führte zu Verbindung **33**, und die dazu isostrukturelle Verbindung **34** konnte durch Umsetzung von FeCl_2 , NaSe^tBu , NEt_4Cl , NbCl_5 und NaSePh gewonnen werden.



Schema 3-12. Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **31–34**.

3.6.5 $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_2\text{S}_4(\text{SPh})_4]$ (**31**) und $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_2\text{Se}_4(\text{SPh})_4]$ (**32**)

Setzt man $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ mit $\text{Li}_3[\text{NbS}_4] \cdot 2 \text{ tmeda}$ bzw. $\text{Li}_3[\text{NbSe}_4]$ im Verhältnis von 2:1 in Acetonitril um, so erhält man die zu $(\text{NEt}_4)_3[\text{TaFe}_2\text{S}_4(\text{SPh})_4]$ ^[53] isostrukturellen, ionischen Verbindungen $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_2\text{S}_4(\text{SPh})_4]$ (**31**) und $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_2\text{Se}_4(\text{SPh})_4]$ (**32**), die die Anionen $[\text{NbE}_4\text{Fe}_2(\text{SPh})_4]^{3-}$ ($\text{E} = \text{S}$ **31a**, Se **32a**) enthalten und in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisieren. **31a** und **32a** sind außerdem isostrukturell zu den von *Holm et al.* untersuchten Anionen $[\text{VFe}_2\text{Cl}_4]^{3-}$, $[\text{VFe}_2(\text{SPh})_4]^{3-}$ ^[145] und $[\text{NbFe}_2\text{Cl}_4]^{3-}$.^[146] Die Molekülstruktur von **29a** ist repräsentativ für beide Anionen in *Abbildung 3-51* dargestellt und ausgewählte Abstände und Winkel werden in *Tabelle 3-30* wiedergegeben.

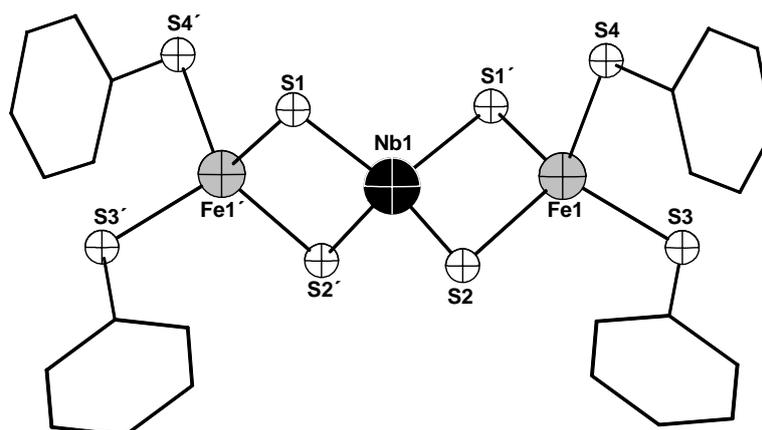

 Abbildung 3-51. Molekülstruktur von **31a** im Festkörper.

 Tabelle 3-30. Ausgewählte Abstände und Winkel in **31a** und **32a** (E = S **31a**, Se **32a**).

Ausgewählte Abstände [pm]				
	Nb–Fe	Nb–E	Fe–E _b	Fe–E _t
31a	282.1(1)	228.8(1)/229.3(1)	232.2(1)/232.9(1)	231.3(1)/231.9(1)
32a	288.7(1)	241.9(1)/241.6(2)	241.9(1)/244.3(2)	231.5(3)/231.9(3)
Ausgewählte Winkel [°]				
	E–Nb–E	E–Fe–E	Fe1–Nb–Fe2	Fe–E–Nb
31a	105.50(3)-114.08(6)	97.77(4)-120.99(4)°	172.97(2)	75.32(3)/75.35(3)
32a	107.48(4)-113.45(7)	97.47(9)-120.81(10)	171.56(7)	72.61(5)/72.90(5)

Die Moleküle **31a** und **32a** enthalten eine zweizählige Achse, die durch Nb1 verläuft und gleichzeitig die Winkelhalbierende der S1–Nb–S1'- und S2–Nb–S2'-Winkel darstellt. Die in den Edukten Li₃[NbS₄] und Li₃[NbSe₄] bereits vorliegenden tetraedrischen [NbE₄]-Einheiten (E = S, Se) bleiben erhalten, sind nur leicht verzerrt und koordinieren zweifach als κ²-Liganden über zwei zueinander senkrecht liegende Kanten des [E₄]-Tetraeders an die Eisenatome zweier [Fe(SPh)₂]-Einheiten. Diese Anordnung der Metallatome entspricht dem in *Abbildung 1-10* gezeigten Koordinationstyp IIb. Für die Eisenatome ergibt sich dadurch ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Die Koordinationspolyeder der Metallatome sind miteinander *trans*-kantenverknüpft (*Abbildung 3-52*).

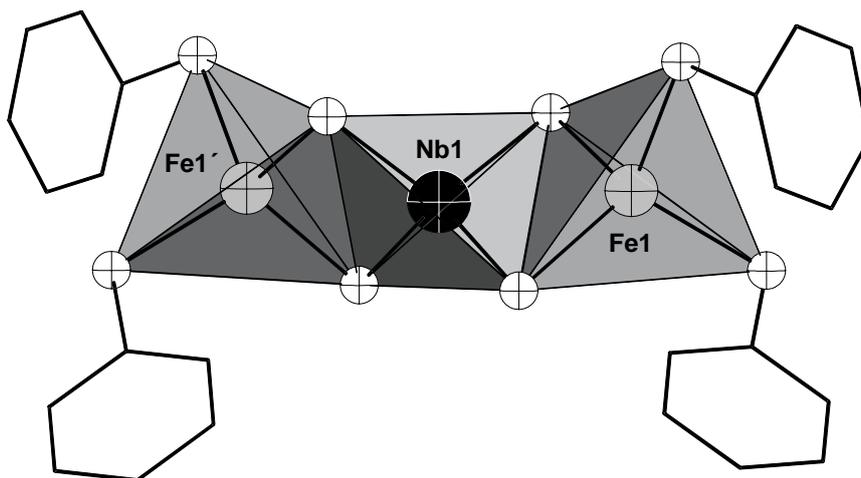


Abbildung 3-52. Kantenverknüpfung der Koordinationspolyeder in **31a**.

31a kann indirekt auch durch ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Das intensivste Signal bei $m/z = 1290.4$ kann dem Kation $\{[\text{NbE}_4\text{Fe}_2(\text{SPh})_4](\text{NEt}_4)_4\}^+$ zugeordnet werden (Abbildung 3-53).

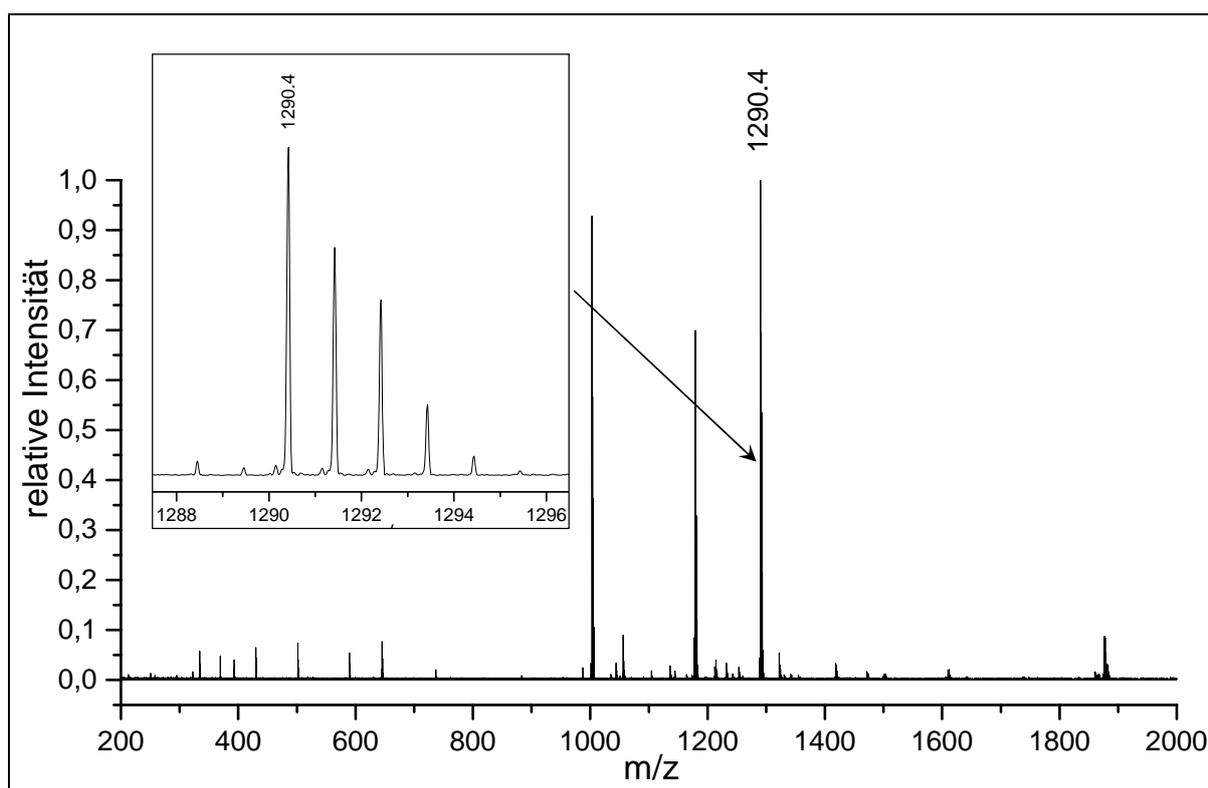


Abbildung 3-53. Kationenspektrum von **31**. Isotopenaufspaltungsmuster für das Signal von $\{[\text{NbE}_4\text{Fe}_2(\text{SPh})_4](\text{NEt}_4)_4\}^+$.

Mit **31** und **32** wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Beispielhaft wird nur das Ergebnis der Messung von Verbindung **31** in *Abbildung 3-54* dargestellt, da die Messdaten beider Verbindungen nahezu identisch sind.

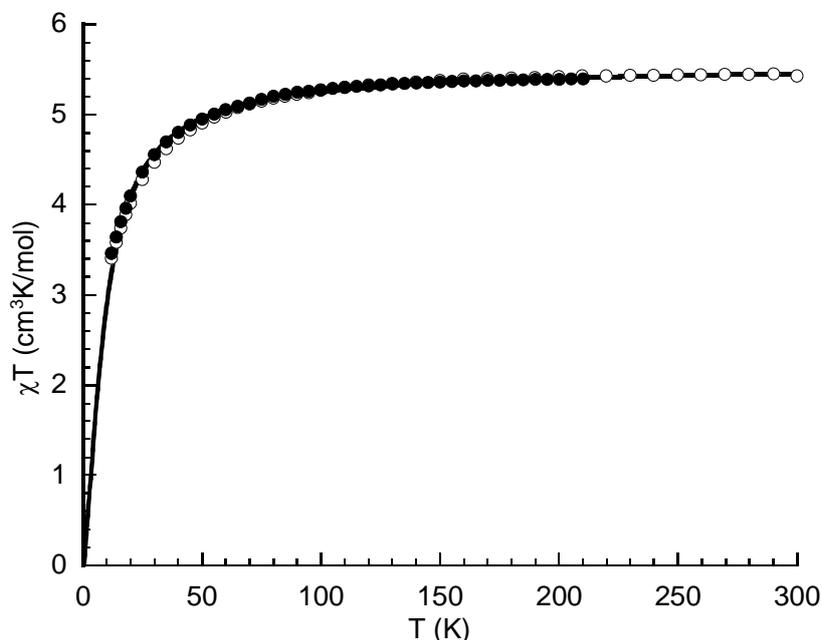


Abbildung 3-54. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **31** bei 10^3 Oe (weisse Kreise) und 10^4 Oe (schwarze Kreise). Auftragung von χT gegen T .

Bei Temperaturen von größer als 100 K nimmt das Produkt χT einen nahezu konstanten Wert von $\chi T = 5.5 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ an und fällt bei Temperaturen von kleiner als 100 K stark ab, was auf antiferromagnetisches Verhalten schließen lässt. Die Eisenatome liegen in der Oxidationsstufe +II und aufgrund der tetraedrischen Koordination als *high spin*-Komplexionen vor, wodurch sie jeweils vier ungepaarte Elektronen besitzen und eine Spinquantenzahl von $S = 2$ aufweisen. Niob liegt in der Oxidationsstufe +V vor und besitzt keine ungepaarten Elektronen. Es handelt sich also um ein Molekül zweier paramagnetischer Eisenionen, die bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische Intracluster-Austauschwechselwirkungen aufweisen. Aus diesem Grund kann die bereits bei **29** angegebene Näherung (*Gleichung 3-8*) für zwei magnetisch gekoppelte Spins mit der Spinquantenzahlkombination $S_1 = S_2 = 2$ (schwarze Linie in *Abbildung 3-54*) eingesetzt werden, mit welcher die Werte $g = 1.9$ und $J = -1.4$ K ermittelt werden können. Für Verbindung **32** können aus den Messdaten die Werte $g = 1.9$ und $J = -1.5$ K berechnet werden.

Die antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Fe(II)-Ionen ist durch Superaustausch über die verbrückenden Chalkogenido-Liganden und das diamagnetische Niob(V)-Ion zu erklären, da die Eisenatome für einen direkten Austausch zu weit voneinander

entfernt sind. *Holm et al.* schlossen aus der Untersuchung des magnetischen Verhaltens von $(\text{NEt}_4)_3[\text{VFe}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]$ bei Raumtemperatur auf zwei nicht miteinander wechselwirkende paramagnetische Fe(II)-Ionen ($\mu_{\text{eff}} = 7.01$, $g = 2.02$).^[145]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** (Abbildung 3-55) sind neben den Signalen für die Protonen der NEt_4^+ -Kationen (1.32 und 2.91 ppm), des Acetonitrils (1.97 ppm) und der freien Phenylthiolat-Anionen (zwei Triplets für die *meta*- und *para*-Protonen bei 6.79 und 6.96 ppm und ein Dublett für die *ortho*-Protonen bei 7.23 ppm) auch stark verschobene Signale für die aromatischen Protonen der Phenylthiolatoliganden zu erkennen.

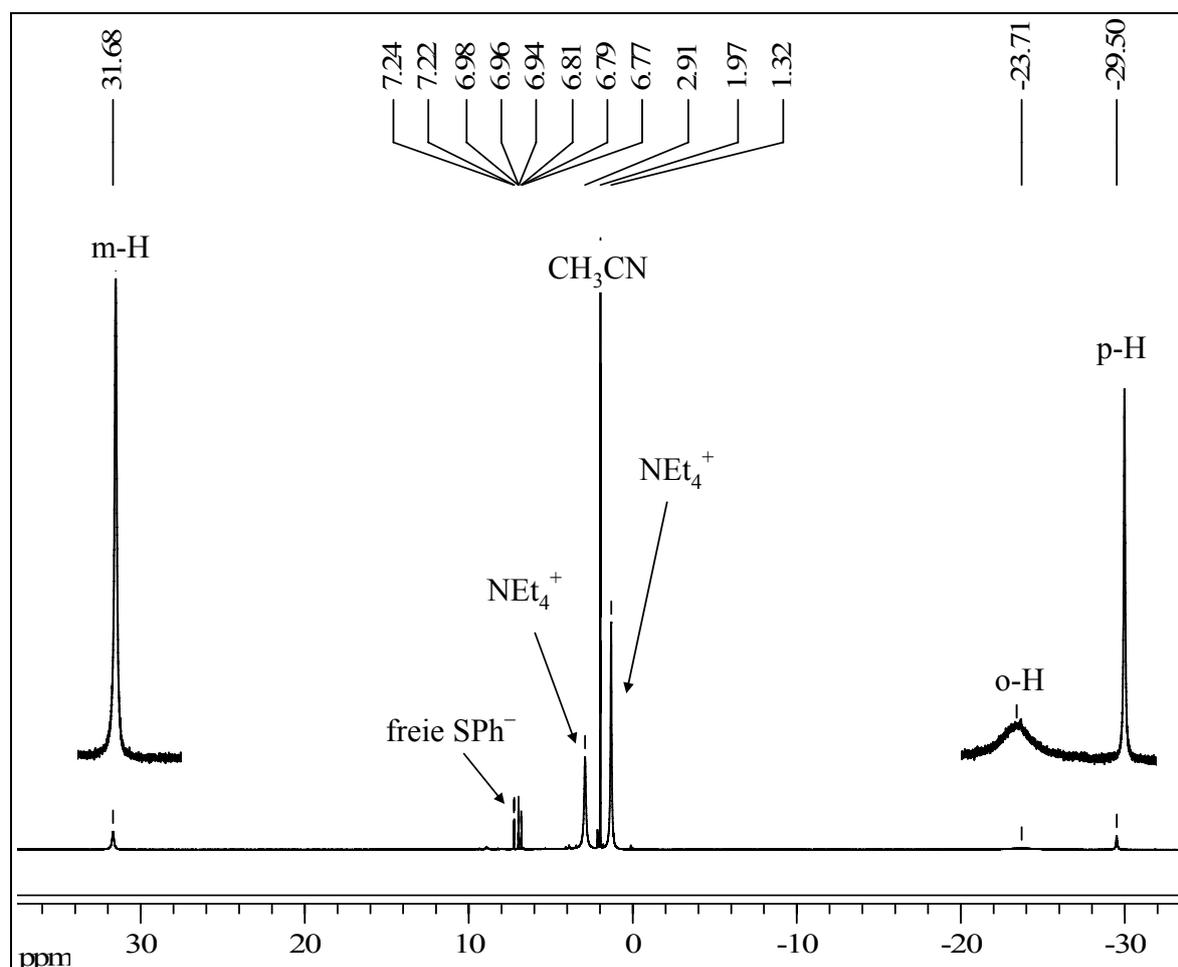


Abbildung 3-55. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** in CD_3CN bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Signale für die *ortho*- und *para*-Protonen befinden sich bei -23.70 und -29.51 ppm, sind also zu niedrigeren Energien verschoben, während die Signale der *meta*-Protonen bei $+31.68$ ppm, also bei höheren Energien, beobachtet werden können. Eine Aufspaltung der Signale kann aufgrund des Paramagnetismus von **31** nicht beobachtet werden. Das breiteste Signal findet man für die *ortho*-Protonen, da diese sich am nächsten zum paramagnetischen Eisenatom befinden.^[147] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32** entspricht dem für **31** beobachteten

Spektrum. Die Signale für die *ortho*- und *para*-Protonen werden für **32** bei -24.43 bzw. -30.77 ppm detektiert, und die Signale für die *meta*-Protonen liegen bei $+32.21$ ppm. Diese $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind mit dem der von *Holm et al.* untersuchten Verbindung $(\text{NEt}_4)_3[\text{VFe}_2\text{S}_4(\text{SPh})_4]$ vergleichbar.^[145]

Man kann diese Verschiebung auf den sogenannten Fermi-Kontakt zurückführen. Zunächst wird durch $\text{L} \rightarrow \text{M-CT}$ -Übergänge mit antiparallelem Spintransfer positive Spindichte auf das Schwefelatom der Phenylthiolatoliganden übertragen, was dann durch Spindelokalisierung wie beim entsprechenden Radikal über das aromatische System des Phenylrings auch zu positiver Spindichte an den *ortho*- und *para*-Positionen führt (*Abbildung 3-56*).^[148]

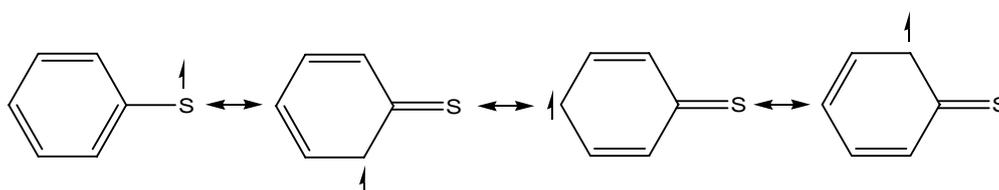


Abbildung 3-56. Spindelokalisierung über den Phenylring des Thiolatoliganden.

Spinkorrelations- und Spinpolarisationseffekte führen daraufhin zu negativer Spindichte am Kern der *ortho*- und *para*-Wasserstoffatome und zu positiver Spindichte am Kern der *meta*-Wasserstoffatome, wodurch das lokale Magnetfeld in *ortho*- und *para*-Position geschwächt und in *meta*-Position verstärkt wird.^[147]

3.6.6 $(\text{NEt}_4)_3[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]$ (**33**) und $(\text{NEt}_4)_3[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{Se}_8(\text{SePh})_9]$ (**34**)

Setzt man nun $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$, $\text{Li}_3[\text{NbS}_4]$ und FeCl_2 im Verhältnis 2:1:2 oder alternativ **31** mit zwei Äquivalenten FeCl_2 um, so entsteht die ionische Clusterverbindung $(\text{NEt}_4)_3[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**33**), die in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Die isostrukturelle Clusterverbindung $(\text{NEt}_4)_3[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{Se}_8(\text{SePh})_9] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**34**) kann durch die Reaktion von FeCl_2 mit NaSe^tBu , NEt_4Cl , NbCl_5 und NaSePh im Verhältnis 3:6:1.5:1:6 gewonnen werden. **33** und **34** enthalten ein $[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{E}_8(\text{EPh})_9]^{3-}$ -Anion ($\text{E} = \text{S}$ **33a**, Se **34a**), dessen struktureller Aufbau den Anionen in $(\text{NEt}_4)_5[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]$ ^[149] und $(\text{NEt}_4)_3[\text{M}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SET})_9] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$)^[150] entspricht. Die Molekülstruktur von **33a** ist in *Abbildung 3-57* beispielhaft gezeigt. Ausgewählte Abstände und Winkel für beide Anionen sind in *Tabelle 3-31* wiedergegeben.

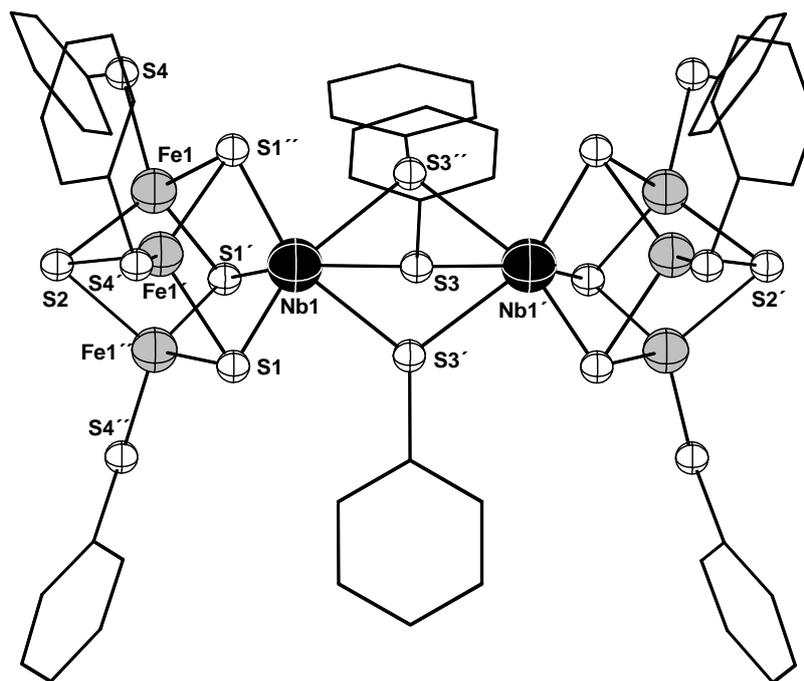

 Abbildung 3-57. Molekülstruktur von **33a** im Festkörper.

 Tabelle 3-31. Ausgewählte Abstände und Winkel in **33a** und **34a** (E = S, Se; M* = Nb, Fe; L = Ligatoratom)

Ausgewählte Abstände [pm]						
	Nb- μ_3 -E	Nb- μ_2 -E	Fe- μ_3 -E	Fe-E _t	Fe-Fe	Nb-Fe
33a	238.0(1)	264.2(1)	225.9(1)-227.6(1)	225.0(1)	270.2(1)	279.0(1)
34a	250.1(1)	276.2(1)	237.4(1)-239.7(1)	237.0(1)	274.7(1)	282.7(1)
Ausgewählte Winkel [°]						
	L-Nb-L _{cis}	L-Nb-L _{trans}	L-Fe-L	M*-E-M*	E-M*-E	M*-M*-M*
33a	71.24(2)- 101.02(2)	158.52(2)	100.22(3)- 119.76(4)	72.87(4)- 73.88(2)	101.02(2)- 108.16(4)	57.93(2)-61.04(1)
34a	70.95(2)- 95.14(2)	156.25(3)	97.43(3)- 119.22(4)	69.92(3)- 70.82(3)	103.33(2)- 110.61(4)	58.14(3)-60.93(1)

33a und **34a** beinhalten eine sechszählige Drehinversionsachse, die im Fall von **33a** durch die Atome S2, Nb1, Nb1' und S2' verläuft. Die Moleküle enthalten zwei [NbFe₃E₄]-Heterokubaneinheiten (Typ 3), die durch drei an die beiden Niobatome koordinierenden μ_2 -Chalkogenolatoliganden verbrückt sind. Die Eisenatome werden außerdem von einem terminalen Phenylchalkogenolatoliganden koordiniert. Daraus ergibt sich für die beiden Niobatome eine verzerrt oktaedrische und für die Eisenatome eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Es fällt auf, dass die tetraedrischen [NbFe₃]-Untereinheiten, die in das Heterokuban einbeschrieben sind, wie bei **26–28** kaum von ihrer idealen Form abweichen. Die Deltaederwinkel betragen nahezu 60° und die Metall–Metall-Abstände liegen in einem sehr kleinen Bereich.

Von *Holm et al.* konnte auf ähnliche Weise das Clusteranion $[\text{VFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmf})_3]^-$ mit Heterokubanstruktur durch Umsetzung von $(\text{NEt}_4)_3[\text{VFe}_2\text{S}_2\text{Cl}_4]$ mit zwei Äquivalenten FeCl_2 erhalten werden.^[64] Man kann davon ausgehen, dass unter Umformung des trinuklearen Anions $[\text{VFe}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]^-$ ein weiteres Eisenatom eingebaut wird, wobei eine Heterokubanstruktur entsteht, was nach *Llusar et al.* als [3+1]-Reaktion^[151] bezeichnet wird. Im Fall von Verbindung **33** werden die entstehenden Heterokubankerne außerdem miteinander verknüpft.

33a kann auch durch ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden; das intensivste Signal bei $m/z = 2283.5$ und sein Isotopenaufspaltungsmuster entspricht dem Anion $[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]^{3-}$ (Abbildung 3-58).

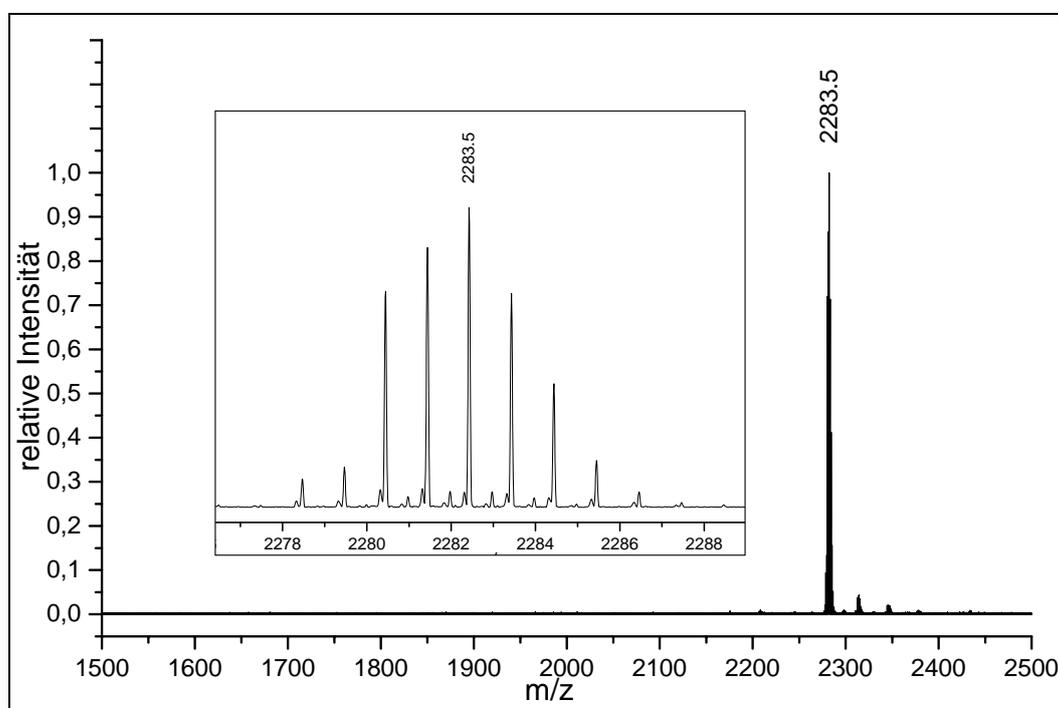


Abbildung 3-58. Anionenspektrum von **33**. Isotopenaufspaltungsmuster für das Signal von $[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]^{3-}$.

Für Verbindung **33** wurde eine magnetische Suszeptibilitätsmessung durchgeführt, deren Ergebnis in *Abbildung 3-59* dargestellt ist.

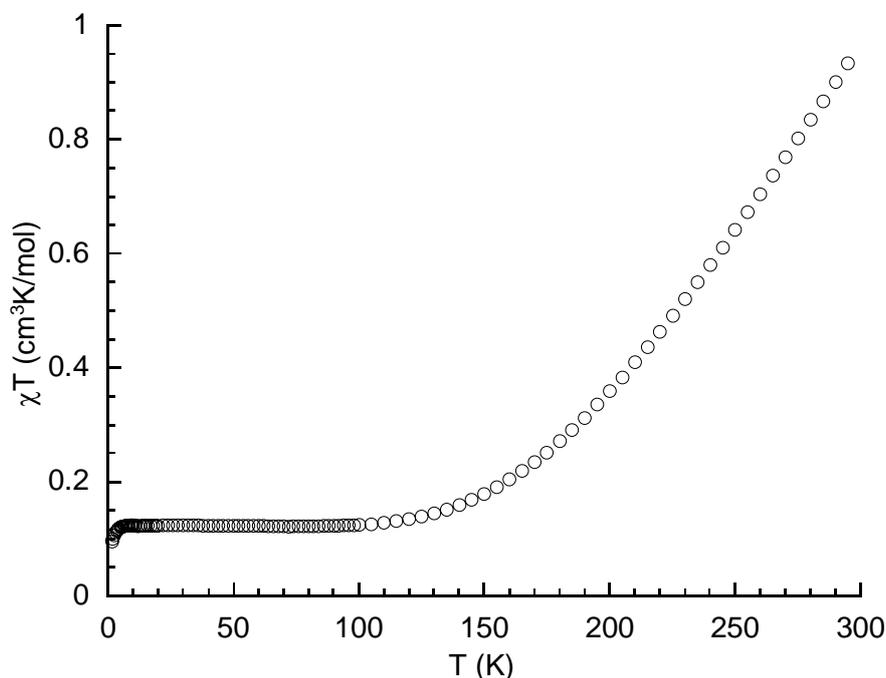


Abbildung 3-59. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **33** bei 10^4 Oe. Auftragung von χT gegen T.

Der Kurvenverlauf deutet darauf hin, dass der Spingrundzustand des Moleküls $S = 0$ ist und bei Temperaturen von größer als 100 K angeregte magnetische Zustände besetzt werden, wobei der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand im Vergleich zum Energieunterschied zwischen den angeregten Zuständen viel größer sein muss. Es ist anzunehmen, dass die gemessene Probe eine paramagnetische Verunreinigung enthält, da das Produkt von χT bei tiefen Temperaturen $\chi T \neq 0$ ist. Bei 300 K beträgt das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$.

Dieses Verhalten entspricht dem von *Holm et. al.* beobachteten magnetischen Verhalten der bereits erwähnten isoelektronischen Verbindungen $(\text{NEt}_4)_3[\text{M}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SEt})_9]$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$).^[150]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **33** (Abbildung 3-60) erkennt man je einen Signalsatz für die aromatischen Protonen der verbrückenden und der terminalen Phenylthiolatgruppen, wobei innerhalb jedes Signalsatzes je ein Signal für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Wasserstoffatome beobachtet werden kann.

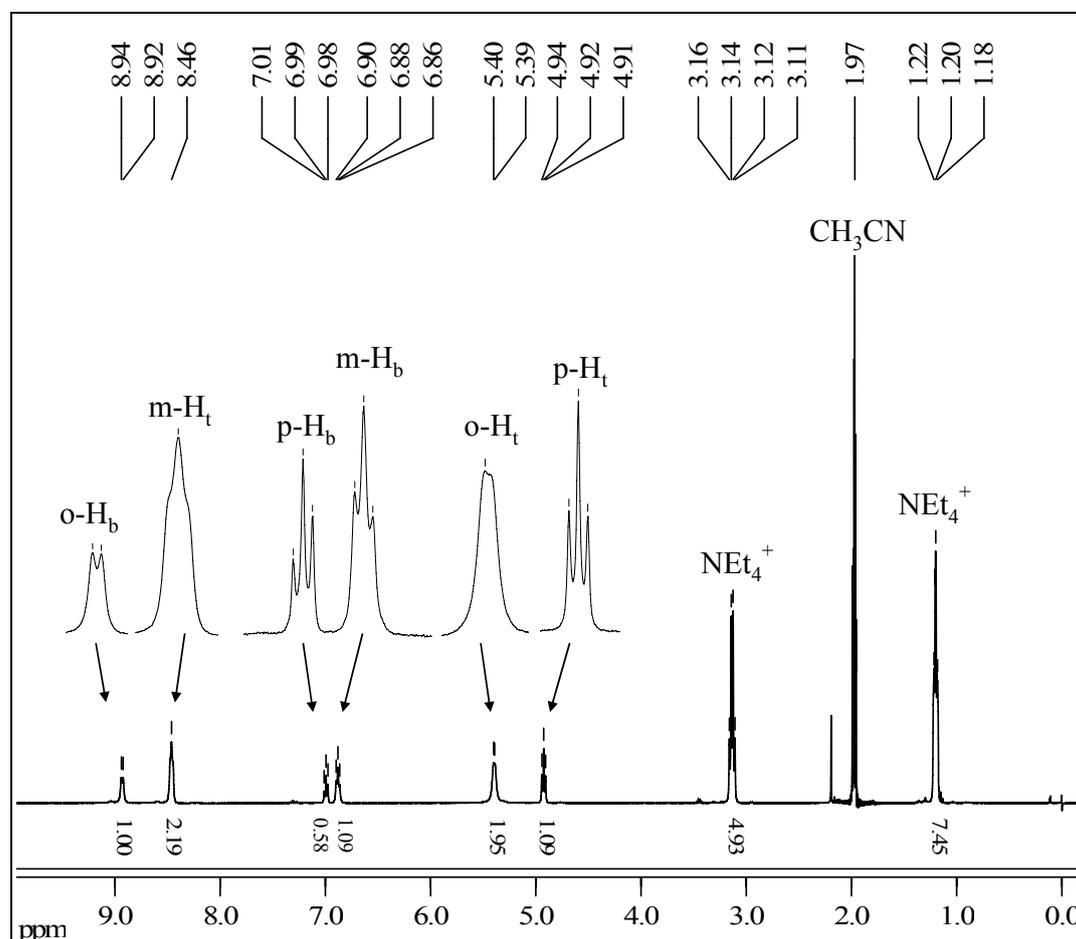


Abbildung 3-60. $^1\text{H-NMR}$ von **33** in CD_3CN bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

(Signalzuordnungen: o, m, p = ortho, meta, para; t = terminaler Phenylthiolatligand, b = verbrückender Phenylthiolatligand; relative Signalintensitäten: Zahlenwerte unter den Signalpeaks)

Das bedeutet, dass sich die verbrückenden Liganden (b) auch in Lösung von den terminalen Liganden (t) chemisch unterscheiden, die Liganden einer Gruppe jedoch chemisch äquivalent sind. Die Signale wurden nach folgenden Kriterien zugeordnet: 1) *meta*- und *para*-Protonen zeigen ein Triplet, *ortho*-Protonen ein Dublett; 2) Für die Verhältnisse der Integrationen über die Signale gilt $\text{o}_b:\text{m}_b:\text{p}_b:\text{o}_t:\text{m}_t:\text{p}_t = 2:2:1:4:4:2$ (Zahlen unter den Signalen in Abbildung 3-60); 3) Die Breite der Signale nimmt in der Reihenfolge *ortho*>*meta*>*para* zu, da in dieser Reihenfolge der Abstand zum paramagnetischen Ion zunimmt.^[147]

Die chemische Verschiebung der Signale für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen der verbrückenden Liganden ist der im Fall von freien Phenylthiolat-Ionen wie in einer NaSPH-

Lösung sehr ähnlich, da auch für diese Ionen die chemische Verschiebung in der Reihenfolge *meta*<*para*<*ortho* zunimmt. (siehe Kapitel 4: $^1\text{H-NMR}$ (NaSPh , CD_3CN) : $\delta = 6.58$ (t, 1H, *m-H*), 6.78 (t, 2H, *p-H*), 7.20 (d, 2H, *o-H*) ppm)). Der Trend der Verschiebung der entsprechenden Signale für die terminalen Liganden entspricht dem Trend in **31** und **32**, da die Signale für die *para*- und *ortho*-Protonen zu höheren und für die *meta*-Protonen zu niedrigeren Energien verschoben werden, der Effekt ist jedoch für Verbindung **33** deutlich schwächer. Eine ähnliche Tendenz kann auch beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **33** und $(\text{N}^n\text{Bu}_4)_3[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]^{[152]}$ beobachtet werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{N}^n\text{Bu}_4)_3[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]$ können die Signale für die Protonen der verbrückenden Phenylthiolatgruppen in einem ähnlichen Bereich wie für **33** beobachtet werden ($^1\text{H-NMR}$ ($(\text{N}^n\text{Bu}_4)_3[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]$, CD_3CN): $\delta = 5.84$ (t, 1H, *p-H_b*), 6.06 (t, 2H, *m-H_b*), 8.05 (d, 2H, *o-H_b*) ppm)), die Signale für die Protonen der terminalen Phenylthiolatgruppen hingegen werden stark verschoben. Als Folge davon beobachtet man die *meta*-Protonen (12.75 ppm) bei höheren und die *ortho*- und *para*-Protonen (-1.74 , -2.24 ppm) bei niedrigeren Werten. Die Verschiebung der Signale für die aromatischen Protonen der terminalen Liganden kann wie bei **31**, **32** und $(\text{N}^n\text{Bu}_4)_3[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]^{[149]}$ auf Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen zurückgeführt werden, die in **33** jedoch sehr viel schwächer sind als in den drei genannten Verbindungen, was vermutlich durch eine geringere Spindichte an den Eisenionen zu erklären ist. Bei den verbrückenden Liganden liegt ein anderer Effekt vor. Es kommt nicht zu Fermi-Kontakt-Verschiebungen, da entweder keine Spindichte an den Niob-Ionen lokalisiert ist, oder der dazu notwendige L→M-Spintransfer aus Symmetriegründen nicht möglich ist.

3.7 Vergleichende Übersicht der erhaltenen Verbindungen

3.7.1 Strukturen mit einer tetraedrischen [NbE₄]-Struktureinheit

In der vorliegenden Arbeit konnten die Clusterverbindungen $^1_\infty[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ (**1**), $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_4]$ (**2**), $[\text{NbCu}_5\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_5]$, $[\text{NbCu}_6\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$, $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_2\text{S}_4(\text{SPh})_4]$ (**31**) und $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_2\text{Se}_4(\text{SPh})_4]$ (**32**) mit einer bereits eingangs erwähnten NbE₄-Kerneinheit (E = S, Se) erhalten werden. In *Abbildung 3-61* werden **31a**, **1** und **2** beispielhaft gezeigt.

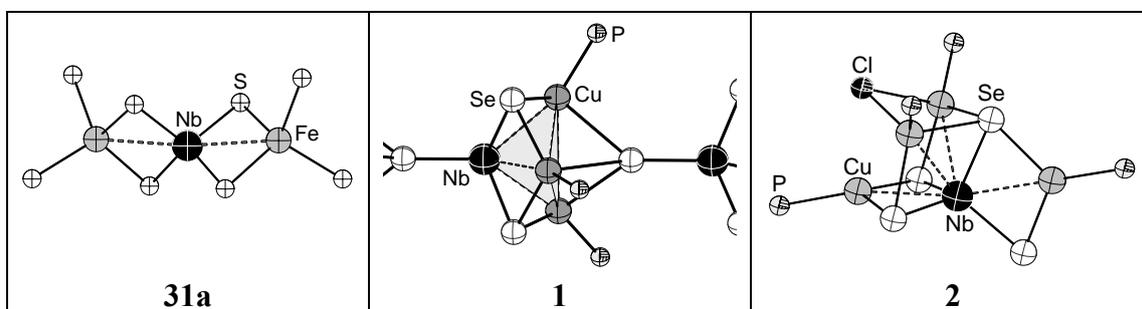


Abbildung 3-61. Anordnung der Metallatome in den Molekülen **31a**, **1** und **2**.

Während bei der Darstellung von **31** und **32** der $[\text{NbE}_4]^{3-}$ -Ligand direkt als solcher eingesetzt wird, bildet er sich im Falle der anderen Verbindungen erst bei der Reaktion. In den Anionen **31a** und **32a** sind zwei Tetraederkanten der $[\text{NbE}_4]$ -Einheit verbrückt und die Metallatome ordnen sich linear entsprechend dem Koordinationstyp Iib (*Abbildung 1-10*) an. **1** weist drei verbrückte Tetraederkanten auf, in denen die Metallatome die Ecken einer trigonalen Pyramide bilden (Koordinationstyp IIIa). Eine schmetterlingsförmige Anordnung der Metallatome (Koordinationstyp IVa) findet man bei der vierfach kantenverbrückten $[\text{NbSe}_4]$ -Einheit in Verbindung **2**. In den ebenfalls isolierten, jedoch bereits bekannten Verbindungen $[\text{NbCu}_5\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_5]$ und $[\text{NbCu}_6\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$ werden fünf bzw. sechs Kanten verbrückt (Koordinationstyp V bzw. VI). In all diesen Verbindungen liegt Niob in der Oxidationsstufe +V vor. Da Kupfer die Oxidationsstufe +I aufweist sind die genannten Nb-Cu-E-Cluster diamagnetisch und bilden keine Metall–Metall-Bindungen aus. Die Eisenatome in **31** und **32** nehmen die Oxidationsstufe +II an. Auch in diesen beiden Verbindungen liegen keine Metall–Metall-Bindungen vor.

3.7.2 Trinukleare Clustermoleküle

Einige der besprochenen Verbindungen stellen trinukleare Cluster dar, in denen die Metallatome in unterschiedlicher Weise angeordnet sind. In den Verbindungen $[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})]$ (**6**), **31a** und **32a** handelt es sich um eine lineare Anordnung, in den Clustermolekülen $[\text{NbCo}_2\text{Se}_3\text{Cl}_2(\text{dpppr})_2]$ (**24**) und $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{dppe})_3]^{2+}$ (**7b**) dagegen bilden die Metallatome M_3 -Dreiecke (Abbildung 3-62).

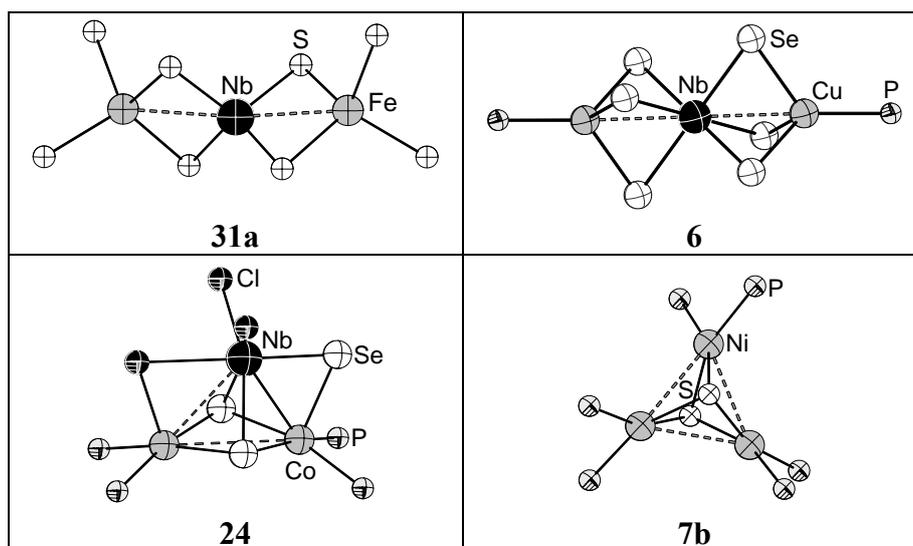


Abbildung 3-62. Anordnung der Metallatome in den trinuklearen Molekülen **31a**, **6**, **24** und **7b**.

Während die Niobatome in **31** und **32** tetraedrisch koordiniert vorliegen, befinden sie sich in **6** in einer oktaedrischen Ligandenumgebung. Keine der drei Verbindungen bildet Metall–Metall-Bindungen aus. **6** ist aufgrund eines ungepaarten Elektrons am Nb(IV)-Ion paramagnetisch. Bestimmte Abstände und Winkel in der Molekülstruktur von **24** lassen auf eine Nb–Co-Bindung schließen. Die Ni–Ni-Abstände in **7b** sind zwar mit 282.9 pm für Bindungen relativ lang, es kann jedoch trotzdem von schwach bindenden Wechselwirkungen ausgegangen werden.

3.7.3 Tetranukleare Clustermoleküle

3.7.3.1 Tetranukleare Clustermoleküle mit Heterokubankern

Bei den erhaltenen Clustermolekülen mit vier Metallatomen stellt das Heterokuban das eindeutig bevorzugte Strukturmotiv dar. Betrachtet man die veröffentlichten Molekülstrukturen dieser Verbindungsklasse, so wird klar, dass dies zu erwarten war und der Strukturtyp offenbar besonders stabil ist. Wie in der *Kapitel 3.1* bereits erwähnt weisen

derartige Verbindungen Heterokubankerne des Typs $[M_3M'E_4]$ (Typ 1) $[M_2M'E_4]$ (Typ 2) und $[MM'_3E_4]$ (Typ 3) auf. Vertreter aller drei Heterokubankerne konnten auch im Laufe dieser Arbeit erhalten werden. Beispiele sind in *Abbildung 3-63* dargestellt.

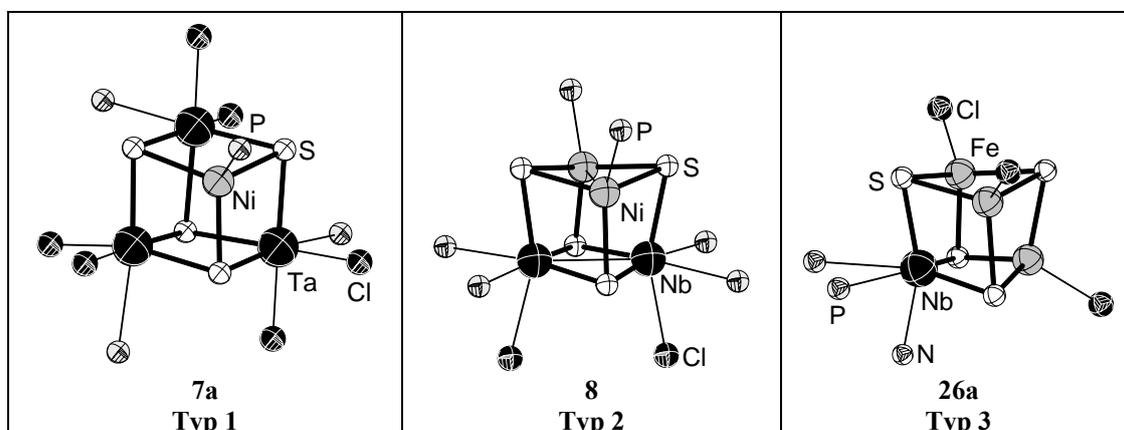


Abbildung 3-63. Die Clustermoleküle **7a**, **8** und **26a** als Beispiele für die Heterokubankernen der Typen 1–3.

So stellt der Heterokubankern des $[Ta_3NiS_4(PMe_3)_4Cl_6]^-$ -Anions (**7a**) in der ionischen Verbindung **7** ein Beispiel für Typ 1 dar. Die Clustermoleküle $[Nb_2Ni_2S_4Cl_2(PMe_3)_6]$ (**8**), $[M_2Ni_2E_4X_4(PPh_3)_2(CH_3CN)_2]$ ($M = Nb, Ta; E = S, Se; X = Cl, Br$ **9–12**), und $[Ta_2Co_2S_4(PPh_3)_2(SCN)_6]^{3-}$ (**20a**) weisen Heterokubankerne des Typs 2 auf. Typ 3 wird durch **1**, die Clusterkation $[TaNi_3Se_4(PPh_3)_3(CH_3CN)_3]_2[Ta_2Cl_{10}O]$ (**14**) und die Clusteranionen in $[Fe(dppm)_2(CH_3CN)_2]$ $[MFe_3E_4Cl_3(dppm)(CH_3CN)]_2$ ($M = Nb, E = S$ **26**; $M = Ta, E = S$ **27**) und $[FeCl(dppmSe)_2][TaFe_3Se_4Cl_3(dppm)(CH_3CN)]$ (**28**) vertreten.

Vergleicht man die drei Heterokubankerne miteinander, so kann man feststellen, dass die Metallatome in unterschiedlicher Weise angeordnet sind. In Typ 1 handelt es sich um eine trigonale Pyramide, in Typ 2 sind die Metallatome schmetterlingsförmig angeordnet und in Typ 3 formen sie ein nahezu ideales Tetraeder.

8–12 sind diamagnetisch und enthalten Metall–Metall-Bindungen. **8** bildet sowohl eine Nb–Nb-Bindung als auch eine Ni–Ni-Bindung aus, während in **9–12** nur eine Ni–Ni-Bindung auftritt. Da **20a** und die Verbindungen **9–12** isoelektronisch und strukturell sehr ähnlich sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich auch die Bindungsverhältnisse nicht sehr unterscheiden. Allerdings konnte diese Vermutung bisher nicht belegt werden.

14a ist entsprechend vorläufiger magnetischer Messungen diamagnetisch und muss deshalb Metall–Metall-Bindungen aufweisen. Aufgrund magnetischer Messungen von **26** und **28** kann den enthaltenen Clusteranionen **26a** und **28a** der magnetische Grundzustand von $S = 3/2$ zugeordnet werden. Da **26** und **27** isostrukturell sind, kann man davon ausgehen, dass das ebenfalls für das Clusteranion **27a** gilt. Die Clusterbindungselektronen in **26a–28a** sind

entweder wie bei $[\text{VFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ über den $[\text{MM}'_3]$ -Kern delokalisiert oder es liegt eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den spin-tragenden Metallionen vor, die zu einem resultierenden Spin von $S = 3/2$ führt.

Heterokubankerne liegen auch in den höhernuklearen Verbindungen $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_4]$ (**2**), $[\text{Ta}_2\text{Ni}_5\text{Se}_6(\text{dppm})_4\text{Cl}_2]$ (**17**), $[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{E}_8(\text{EPh})_9]^{3-}$ (**33**, **34**) und $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_4]$ (**3**) vor und werden in den folgenden Unterkapiteln verglichen.

3.7.3.2 Tetranukleare Clustermoleküle ohne Heterokubankern

Es konnten jedoch auch tetranukleare Verbindungen dargestellt werden, die nicht auf einer Heterokubaneinheit basieren. So stellen die in einer Ebene liegenden Metallatome in $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{SePh})_6(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**29**) und $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{SePh})_6(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**30**) die Ecken eines Vierecks dar; in $[\text{Nb}_2\text{Cu}_2(\text{S}^n\text{Pr})_8\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ (**4**) sind sie zick-zackförmig angeordnet (*Abbildung 3-64*). In **29** deuten magnetische Messungen in Kombination mit quantenmechanischen Rechnungen auf ein System von Niob- und Eisenatomen in den Oxidationsstufen +II und +III hin, die eine Nb–Nb- oder eine Nb–Nb- und vier Fe–Nb-Bindungen ausbilden, wobei dies jedoch nicht eindeutig belegt werden konnte. **4** ist diamagnetisch und muss somit eine Nb–Nb-Bindung enthalten, da die Niobatome in der Oxidationsstufe +IV (d^1) vorliegen.

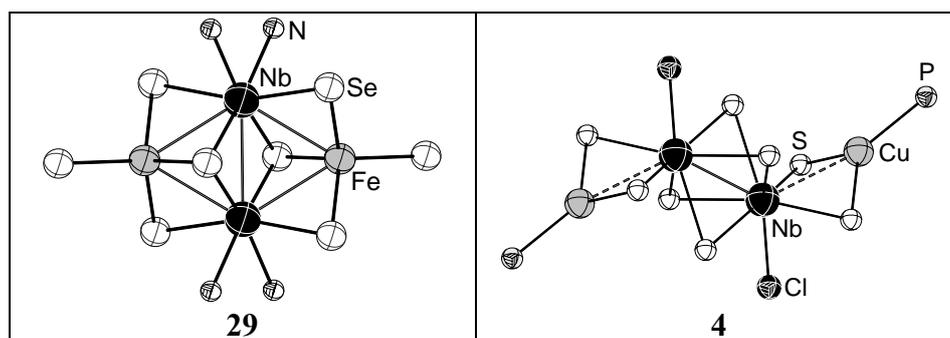


Abbildung 3-64. Die tetranuklearen Cluster **29** und **4**.

3.7.4 Pentanukleare Clustermoleküle

Die Anionen in den Verbindungen $[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{CoBr}_3(\text{thf})_2]$ (**21**), $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{TaCl}_5(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})_2]$ (**22**) und $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]_2[\text{Co}_2\text{Br}_6(\text{dppe})]$ (**23**) und die Moleküle $[\text{TaNi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**16**), $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_6]$ (**19**) und $[\text{Ta}_2\text{Co}_3\text{S}_5\text{Br}_3(\text{PMe}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**18**) stellen pentanukleare Clusterverbindungen dar, welche in dieser Verbindungsklasse bisher nur in geringer Anzahl bekannt sind (*Abbildung 3-65*).

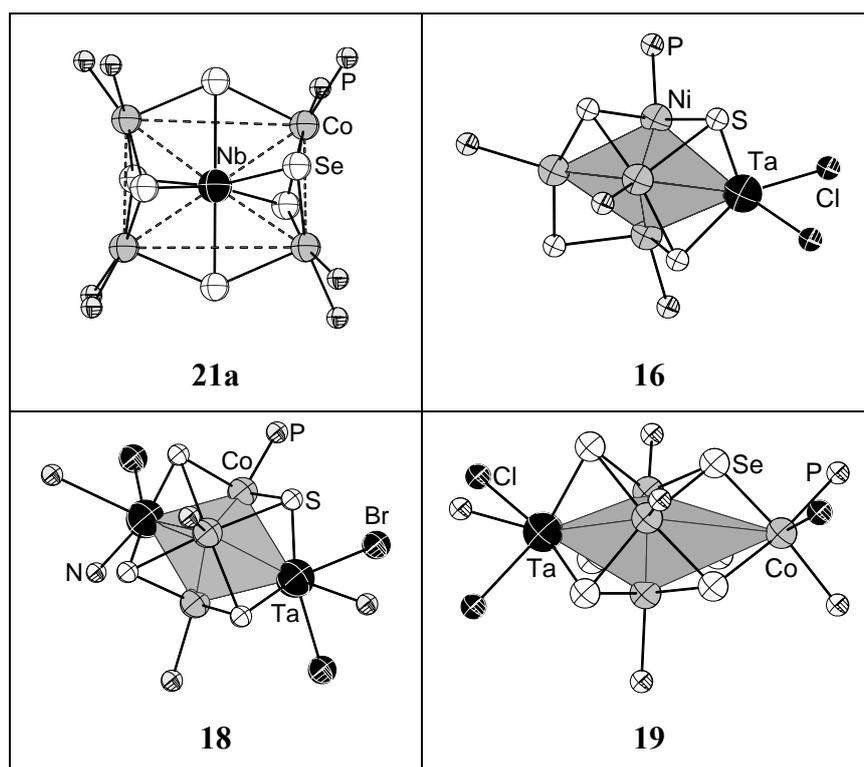


Abbildung 3-65. Die pentanuklearen Cluster **21a**, **16**, **18** und **19**.

In den Anionen **21a–23a** liegen alle fünf Metallatome in einer Ebene, die Cobaltatome bilden ein Rechteck, in dessen Mitte das Niob- bzw. Tantalatom sitzt. Die Abstände zwischen ihnen sind für Metall–Metall-Bindungen zu groß. Das magnetische Verhalten von **21** und **23** kann durch eine Näherung beschrieben werden, in der Curie- und Curie-Weiss-Gesetz miteinander kombiniert sind. Das Curie-Weiss-Verhalten der entsprechenden Ionen kann durch antiferromagnetisches Verhalten oder Anisotropieeffekte erklärt werden.

Die Metallatome in **16**, **18** und **19** bilden eine trigonale Bipyramide, wobei diese in **18** so verzerrt ist, dass man auch von einer quadratischen Pyramide sprechen kann.

In **16** liegen einige Metall–Metall-Abstände im Bereich möglicher Bindungen. **18** und **19** sind diamagnetisch und müssen daher Metall–Metall-Bindungen aufweisen. Während **18** mit 72 Clustervalenzelektronen als elektronenpräziser Cluster (EAN-Regeln) oder auch als *closo*-Cluster mit $2n+2$ Clusterbindungselektronen (Wade-Mingos-Lauher-Regeln) beschrieben werden kann, ist **19** mit 80 Clustervalenzelektronen bereits teilweise abgesättigt, wodurch nicht zwischen allen Metallatomen Bindungen nötig sind.

3.7.5 Heptanukleare Clustermoleküle

Das Clustermolekül $[\text{Ta}_2\text{Ni}_5\text{Se}_6(\text{dppm})_4\text{Cl}_2]$ (**17**) vertritt als einziges in dieser Arbeit die heptanuklearen Verbindungen (*Abbildung 3-66*). Es enthält einen vollständigen $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4]$ - und einen unvollständigen $[\text{TaNi}_3\text{Se}_3]$ -Heterokubankern, die über eine gemeinsame Ta–Se-Kante miteinander verknüpft sind. Einige Metall–Metall-Abstände liegen im Bereich möglicher Bindungen.

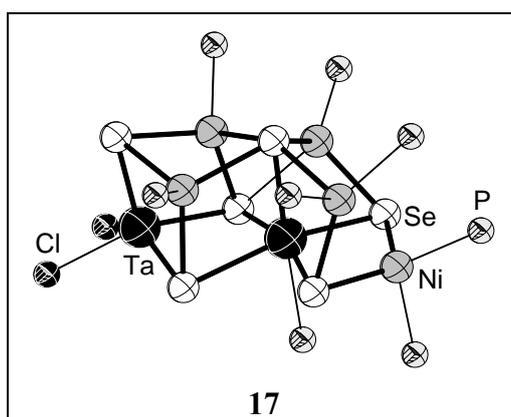


Abbildung 3-66. Die heptanukleare Verbindung **17**.

3.7.6 Oktanukleare Clustermoleküle

Die Clustermoleküle $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_6\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$ (**3**), $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6(\text{S}^n\text{Pr})_{12}\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**) und die Clusterkationen in $(\text{NEt}_4)_3[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{E}_8(\text{EPh})_9]$ (E = S **33**, Se **34**) stellen Verbindungen mit acht Metallatomen dar. **3** enthält einen vollständigen $[\text{NbCu}_3\text{Se}_3\text{Cl}]$ - und einen unvollständigen $[\text{NbCu}_3\text{Se}_3]$ -Heterokubankern, die über drei Chloroliganden verknüpft sind. In **5** liegen alle Metallatome in einer Ebene. Jeweils drei Kupferatome bilden ein Dreieck mit einem Niobatome in dessen Zentrum. Da Niob und Kupfer in **3** und **5** in den Oxidationsstufen +V und +I vorliegen, sind die Verbindungen diamagnetisch und es liegen keine Metall–Metall-Bindungen vor.

Die Anionen in **33** und **34** weisen zwei $[\text{NbFe}_3\text{E}_4]$ -Heterokubankerne auf, die über drei Chalkogenolatoliganden miteinander verknüpft sind und ähneln damit Verbindung **3**. Vermutlich liegt wie in den Anionen **26a–28a** und den vergleichbaren Molybdän-Verbindungen $(\text{NEt}_4)_5[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]$ und $(\text{NEt}_4)_3[\text{M}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SEt})_9]$ eine delokalisierte Clusterbindung zwischen den Metallatomen der Heterokubankerne vor. Das magnetische

Verhalten von **33** lässt darauf schließen, dass der Grundzustand des Moleküls $S = 0$ ist und bei höheren Temperaturen angeregte Zustände besetzt werden.

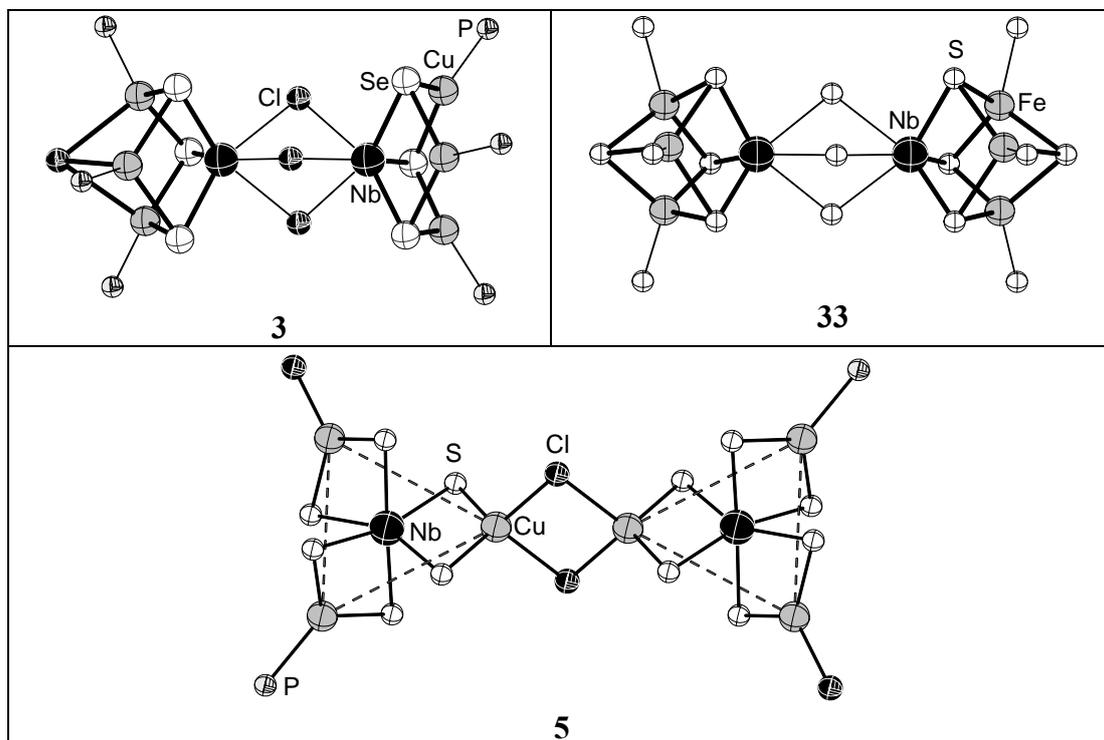


Abbildung 3-67. Die oktanuklearen Verbindungen **3**, **33** und **5**.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Alle im Folgenden beschriebenen Arbeitsvorgänge wurden mittels Schlenktechnik an einer Hochvakuumapparatur ($p = 10^{-3}$ torr) durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch Überleiten über Diphosphorpentoxid auf Bimsstein sowie durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Die Einwaage der oxidations- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgte größtenteils unter Argonatmosphäre in einer Glovebox der Firma BRAUN.

4.1.2 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Stickstoff gelagert. Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Natriumdraht und Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet und anschließend destilliert. Acetonitril wurde über CaCl_2 und Dichlormethan über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend destilliert. Ethanol wurde zunächst mit Natrium versetzt (teilweise Bildung von Natriumethanolat), dann mit Magnesiumspänen getrocknet und anschließend destilliert.

4.1.3 Analytische Untersuchungen

Die Kernresonanzspektren wurden auf einem AC250- bzw. AMX300WB-Spektrometer der Firma BRUKER aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), 85%ige Phosphorsäure (^{31}P), SeMe_2 (^{77}Se), bzw. NaNbCl_6 (^{93}Nb). Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, h = Heptett, m = Multiplett, br = verbreitertes Signal. Für die Zuordnung der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: o, m und p für ortho-, meta- und para-Protonen von Aryleinheiten; t und b für die Protonen von terminalen und verbrückenden Liganden.

Alle Infrarotspektren wurden mit einem BRUKER XIFS 28-Spektrometer gemessen. Dabei wird die relative Intensität der Signale durch die Abkürzungen vw (sehr schwach), w (schwach), m (mittel), s (stark) und vs (sehr stark) beschrieben. Verbreiterte Signale werden zusätzlich mit der Abkürzung br (breit) bezeichnet.

Die Elektrospray-Ionisation-Massenspektren wurden mit Hilfe des ULTIMA FT-ICR-Massenspektrometers der Firma Ionspec durchgeführt, welches über eine Electrospray-Quelle (Analytica) verfügt und mit einem 7.0 T Magneten ausgestattet ist.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL-Analysenautomaten der Firma ELEMENTAR-Analysensysteme durchgeführt.

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden mit Hilfe eines Quantum Design SQUID Magnetometer MPMS-XL durchgeführt. Mit diesem kann innerhalb eines Temperaturbereichs von 1.8 bis 400 K und bei Feldstärken (DC) von -7 bis 7 T gearbeitet werden.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin Elmer UV/VIS/NIR Spektrometer (Lambda 900) aufgenommen.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Es standen folgende Ausgangssubstanzen zur Verfügung (in alphabetischer Reihenfolge): CoBr_2 , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{SCN})_2$, CpSiMe_3 , CuCl , CuSCN , dppe , dppm , dpppr , FeCl_2 , $\text{Li}_3[\text{TaSe}_4]$, NaSPh , NbBr_5 , NbCl_5 , $\text{Nb}(\text{OEt})_5$, NiCl_2 , $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, P^nBu_3 , PMe_3 , PPh_3 , P^nPr_3 , $\text{S}(\text{Pr})\text{SiMe}_3$, Se_2^tBu_2 , $\text{Se}(^t\text{Bu})\text{SiMe}_3$, TaBr_5 , TaCl_5 .

4.2.1 Reinigung und Trocknung von $\text{NEt}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zur Entfernung des Kristallwassers in $\text{NEt}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird das Hydrat in Acetonitril gelöst und 24 Stunden über einem 4\AA -Molekularsieb gelagert. Das Molekularsieb wird abfiltriert, das Filtrat destillativ vom Lösungsmittel befreit und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

4.2.2 Darstellung von LiOMe

Es werden 123 mL (0.20 mol) einer 1.62-molaren Butyllithium/Hexan-Lösung in einem 250 mL Dreihalskolben vorgelegt. Unter Rühren fügt man über einen Tropftrichter innerhalb von 30 Minuten 20 mL (0.49 mol) Methanol hinzu. Das Produkt entsteht dabei in Form eines farblosen Pulvers. Anschließend werden Tetrahydrofuran und überschüssiges Methanol abdestilliert und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 418 mg (0.11 mol, 56 %).

4.2.3 Darstellung von NaOMe

2 g (0.08 mol) Natrium werden in 20 mL Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 3.30 mL (0.08 mol) Methanol versetzt. Das Produkt entsteht als farbloser Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 20 mL Tetrahydrofuran gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 54 mg (0.07 mol, 93 %)

4.2.4 Reinigung von CuCl

Das zu reinigende CuCl wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit deionisiertem Wasser verdünnt, bis das CuCl vollständig ausgefallen ist. Der weiße, feinkristalline Feststoff wird über ein G3-Glasfilter abfiltriert, dreimal mit Methanol und zweimal mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

4.2.5 Darstellung von [CoCl₂(dppe)]

425 mg (3.27 mmol) CoCl₂ und 1.33 g (3.34 mmol) dppe werden in 40 mL Tetrahydrofuran suspendiert und bei 80 °C für vier Stunden gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt ist, wird das Produkt in Form eines hellgrünen Feststoffs abfiltriert, dreimal mit 20 mL Tetrahydrofuran gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 146 mg (2.77 mmol, 83 %)

4.2.6 Darstellung von [NiBr₂(PPh₃)₂]

400 mg (3.08 mmol) NiBr₂ und 1.62 g (6.16 mmol) PPh₃ werden in 25 mL Ethanol gelöst und vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt ist, wird das Produkt in Form eines dunkelgrünen Feststoffs abfiltriert, dreimal mit 20 mL Diethylether gewaschen im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 207 mg (2.78 mmol, 90 %)

4.2.7 Darstellung von (NEt₄)₂[Fe(SPh)₄]^[153]

Eine Lösung von 4.8 g (0.03 mol) FeCl₃ in 90 mL Ethanol wird vorgelegt und innerhalb von einer Stunde über einen Tropftrichter mit 23.3 g (0.18 mol) NaSPh, gelöst in 125 mL Ethanol, versetzt. Anschließend gibt man dazu eine Lösung von 11.60 g (0.07 mol) NEt₄Cl in 40 mL Ethanol, woraufhin sich ein mikrokristalliner Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung

wird über Nacht gerührt, danach für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend abfiltriert. Das hellbraune Produkt wird dreimal mit 20 mL Diethylether gewaschen, aus Acetonitril umkristallisiert, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 200 mg (0.027 mmol, 89 %)

4.2.8 Darstellung von $\text{Li}_3[\text{NbS}_4] \cdot 2 \text{ tmeda}$ ^[154]

Eine Suspension von 223 mg (5.89 mmol) LiOMe in 25 mL Acetonitril wird mit 1.66 mL (7.83 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt und so lange gerührt, bis sich das LiOMe vollständig gelöst hat und eine grünliche Lösung entstanden ist. Dann gibt man über einen Tropftrichter langsam eine Lösung von 0.49 mL (1.95 mmol) $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ in 25 mL Diethylether hinzu, wobei eine gelborange Lösung und ein blassgelber, fast farbloser Niederschlag entsteht. Man rührt die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden und lässt anschließend das entstandene $\text{Li}_3[\text{NbS}_4] \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN}$ absetzen. Dann entfernt man einen großen Teil der überstehenden Lösung, so dass etwa 5 mL übrigbleiben. Der Niederschlag wird nun mit 1.77 mL (11.7 mmol) Tetramethylethylendiammin aufgelöst und die entstehende Lösung mit 50 mL Diethylether überschichtet. Über Nacht bildet sich das Produkt in Form von hellgelben Kristallen, die durch Filtration isoliert und im Hochvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 555 mg (1.18 mmol, 60 %)

4.2.9 Darstellung von $\text{Li}_3[\text{NbSe}_4]$ ^[71c]

Eine Suspension von 425 mg (11.19 mmol) LiOMe in 50 mL Acetonitril wird mit 3.72 mL (14.88 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt und so lange gerührt, bis sich das LiOMe vollständig aufgelöst hat und eine gelbe Lösung entstanden ist. Dann gibt man über einen Tropftrichter langsam eine Lösung von 0.93 mL (3.71 mmol) $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ in 50 mL Diethylether hinzu, wobei eine orangefarbene Lösung und gelbe Kristalle entstehen. Die Reaktionsmischung wird für weitere fünf Minuten gerührt und anschließend abfiltriert. Der gelbe Niederschlag wird zweimal mit 5 mL Heptan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.514 g (3.52 mmol, 95 %).

4.2.10 Darstellung von PⁱPr₃

Man suspendiert 50 g (2.06 mol) Magnesium in 100 mL Diethylether. Zum Starten der Reaktion gibt man unter Rühren 5 mL frisch destilliertes *iso*-Propylbromid hinzu, bis das Lösungsmittel zu sieden beginnt. Danach tropft man innerhalb von drei Stunden den Rest der 206 mL (2.2 mol) *iso*-Propylbromid in 500 mL Diethylether hinzu und kocht zwei Stunden unter Rückfluss, bis das gesamte Magnesium umgesetzt ist. Anschließend kühlt man die Reaktionslösung auf 0 °C ab, tropft unter heftiger Reaktion 55.1 mL (0.63 mol) PCl₃ hinzu, rührt zwölf Stunden bei Raumtemperatur und kocht vier Stunden unter Rückfluss. Danach versetzt man das Reaktionsgemisch mit 200 mL gesättigter, wässriger NH₄Cl -Lösung und trennt die etherische Phase ab. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und die zurückbleibende Flüssigkeit fraktioniert destilliert, wobei das Produkt bei 66 °C und 12 torr gewonnen wird.

Ausbeute: 56 g (67 mL, 0.35 mol, 56 %)

³¹P-NMR (161.9 MHz, C₆D₆): δ = -21.10 ppm

4.2.11 Darstellung von PⁱPr₂Cl

17 mg (0.70 mol) Magnesiumspäne werden in einem 1L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt und in 500 mL Diethylether suspendiert. Zum Start der Reaktion tropft man 5 mL *iso*-Propylbromid hinzu, wobei der Diethylether zu Sieden beginnt. Der Rest der 65.5 mL (0.7 mol) *iso*-Propylbromid wird innerhalb von sechs Stunden so zugetropft, dass das Lösungsmittel weiter siedet. Danach wird die Reaktionsmischung über Nacht weitergerührt und dann über ein G3-Glasfilter abfiltriert, um die entstandene ⁱPrMgBr-Lösung von Magnesiumresten zu befreien. Das Filtrat wird nun über einen Tropftrichter innerhalb von fünf Stunden zu 30.6 mL (0.35 mol) PCl₃, gelöst in 40 mL Diethylether, gegeben, wobei ein gelblicher Niederschlag von MgBr₂ und MgCl₂ entsteht. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und fünfmal mit 30 mL Diethylether gewaschen. Die etherischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit wird fraktioniert destilliert, wobei das Produkt bei 61 °C und 15 torr erhalten werden kann.

Ausbeute: 24.4 g (25.4 mL, 0.16 mol, 46 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.99$ (dd, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{P,H}} = 13.5$ Hz), 1.67-1.76 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.3$ (d, CH_3 , $^2J_{\text{P,H}} = 14.2$ Hz), 28.7 (d, CH , $^1J_{\text{P,H}} = 33.6$ Hz), 128.7 (t, C_6D_6) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 134.04$ (s) ppm.

4.2.12 Darstellung von $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$

50 mL (0.08 mol) Methylolithium werden in 100 mL Diethylether vorgelegt und mit Eiswasser auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wird langsam eine Lösung von 12.72 mL (0.08 mol) $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Cl}$ in 10 mL Diethylether unter Eiskühlung zugetropft. Danach lässt man die Reaktionslösung langsam aufwärmen und rührt sie anschließend drei Stunden bei 35 bis 40 °C. Das ausgefallene LiCl wird über Celite[®] abfiltriert und dreimal mit 10 mL Diethylether extrahiert. Durch fraktionierte Destillation erhält man das Produkt bei 54 °C und 25 torr. Ausbeute: 10.0 mL (7.9 g, 0.06 mmol, 75 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 0.74$ (d, 3H, P-CH_3 , $^2J_{\text{P,H}} = 3.28$ Hz), 0.91 (dd, 6H, 2 CH_3 , $^3J_{\text{P,H}} = 10.36$ Hz), 0.99 (dd, 6H, 2 CH_3 , $^3J_{\text{P,H}} = 14.4$ Hz), 1.48 (dsept, 2H, CH , $^2J_{\text{P,H}} = 1.77$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.55$ ppm.

4.2.13 Darstellung von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$

In einer 2L-Reaktionsflasche mit KPG-Rührer werden 12.1 g (0.53 mol) Natrium vorgelegt. Als Druckausgleich dient ein mit Toluol gefülltes Steigrohr. Mithilfe eines Trockeneis-Isopropanol-Kühlbads kondensiert man etwa 500 mL Ammoniak ein. Zu der sich bildenden blauen Lösung werden bei -45°C portionsweise 8.4 g (0.26 mol) Schwefel gegeben. Das Ende der Reaktion kann man am Farbumschlag nach gelb erkennen. Man lässt das Kühlbad über Nacht aufwärmen und lässt damit den Ammoniak langsam abdampfen. Anschließend wird der erhaltene Feststoff (Na_2S) in 120 mL Tetrahydrofuran suspendiert, und über einen Tropftrichter langsam mit 66.8 mL (0.53 mol) Me_3SiCl versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der entstehende Niederschlag von NaCl wird über ein G4-Glasfilter abfiltriert und dreimal mit je 100 mL Tetrahydrofuran extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden fraktioniert destilliert, wobei das Produkt bei 67 °C (bei 15 torr) gewonnen wird.

Ausbeute: 35.73 mL (30.37 g, 0.17 mol, 65 %)

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, 25°C, C_6D_6): $\delta = 0.29$ (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (49.7 MHz, 25°C, C_6D_6): $\delta = -15.64$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

4.2.14 Darstellung von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$

In einem 2L-Rundkolben werden 42 g (0.53 mol) Selen-Pulver, 24.5 g (1.06 mol) Natrium und eine katalytische Menge Naphthalin (4 mol%, 2.7 g) in 800 mL Tetrahydrofuran zwölf Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Reaktion wechselt von braun nach beige. Anschließend werden bei 0 °C (Eiswasserbad) 135 mL (1.06 mol) Trimethylchlorsilan über einen Zeitraum von zwei Stunden zugegeben und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird über ein G3-Glasfilter abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 100 mL Tetrahydrofuran gewaschen. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels, wird die zurückbleibende Lösung fraktioniert destilliert, wobei das Produkt bei 60 °C und 5 torr gewonnen wird.

Ausbeute: 115.0 mL (103.6 g, 0.46 mol, 87 %)

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, 25°C, C_6D_6): $\delta = 0.38$ (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (49.7 MHz, 25°C, C_6D_6): $\delta = -11.50$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (76.3 MHz, 25°C, C_6D_6): $\delta = -337.90$ (s, SeSi) ppm.

4.2.15 Darstellung von NaSe^tBu

In einer 1L- Reaktionsflasche mit KPG-Rührer werden 3.50 g (0.152 mol) Natrium, das zuvor in kleine Stücke geschnitten wird, vorgelegt. Als Druckausgleich dient ein mit Toluol gefülltes Steigrohr. Mit Hilfe eines Trockeneis-Isopropanol-Kühlbads kondensiert man etwa 400 mL Ammoniak hinzu. Zu der blauen Lösung werden bei -45 °C innerhalb von 30 Minuten 22.17 g (0.08 mol) $(^t\text{BuSe})_2$ getropft. Das Ende der Reaktion erkennt man am Farbumschlag von blau nach gelb. Man lässt das Kühlbad über Nacht aufwärmen, wobei der Ammoniak langsam abdampft und trocknet den zurückbleibenden, leicht rosafarbenen Feststoff im Hochvakuum.

Ausbeute: 218 mg (1.37 mmol, 90 %)

4.2.16 Darstellung von S(Ph)SiMe₃

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 25 g (0.19 mol) NaSPh in 100 mL Tetrahydrofuran gelöst und innerhalb von 30 Minuten mit 24 mL (0.38 mol) SiMe₃Cl in 20 mL Tetrahydrofuran versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde, lässt man diese abkühlen und filtriert den entstehenden Niederschlag über ein G3-Glasfilter ab. Der Feststoff wird dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und die etherischen Phasen werden anschließend vereinigt. Das Produkt gewinnt man durch fraktionierte Destillation bei 90 °C (bei 8 torr).

Ausbeute: 22.5 mL (22.5 g, 0.12 mol, 65 %)

¹H-NMR (400.3 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 0.18 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 6.96-7.02 (m, 3H, o-*H* und p-*H*), 7.43-7.44 (d, 2H, m-*H*) ppm.

²⁹Si-NMR (49.7 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 17.02 ppm.

4.2.17 Darstellung von Se(Ph)SiMe₃

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 24.85 g (0.08 mol) (PhSe)₂ in 70 mL Toluol gelöst, mit 4.5 g (0.20 mol) Natrium versetzt, schrittweise auf 110 °C erwärmt und fünf Stunden unter Rückfluss gerührt. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und tropft dann innerhalb von einer Stunde 38 mL (0.30 mol) SiMe₃Cl zu, wobei ein braunschwarzer Niederschlag und eine rote Lösung entstehen. Nach vollständiger Zugabe des SiMe₃Cl lässt man die Reaktionsmischung für sieben Stunden bei 110 °C unter Rückfluss reagieren. Der entstehende hellbraune Niederschlag wird abfiltriert und dreimal mit je 20 mL Toluol gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, das Lösungsmittel durch Destillation entfernt und das Produkt durch fraktionierte Destillation bei 76 °C (bei 5 torr) gewonnen.

Ausbeute: 24.12 mL (21.73 g, 0.10 mol, 63 %)

¹H-NMR (400.3 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 0.23 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 6.93–7.03 (m, 3H, o-*H*, p-*H*) 7.54–7.58 (m, 2H, m-*H*) ppm.

²⁹Si-NMR (49.7 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 14.74 (s, SeSiMe₃) ppm.

⁷⁷Se-NMR (76.3 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = -81.49 ppm.

4.3 Darstellung der Clusterverbindungen

4.3.1 Darstellung von $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ (1)

240 mg (1.97 mmol) CuSCN werden in 20 mL Acetonitril gelöst und mit 0.54 mL (3.29 mmol) $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$ versetzt. Dazu gibt man eine Lösung von 178.3 mg (0.66 mmol) NbCl_5 in 2.75 mL Acetonitril. Anschließend versetzt man die Reaktionslösung mit 1.32 mL (5.26 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$. Es entsteht eine orangefarbene Lösung, in der sich über Nacht gelbe, nadel-förmige Kristalle von **1** bilden.

Ausbeute: 175 mg (27 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse ($\text{M}(\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{Cu}_3\text{NbP}_3\text{Se}_4) = 995.94 \text{ g/mol}$): Gef. (Ber.): C 25.54 (25.33), H 5.11 (5.16).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 419 \text{ w}, 457 \text{ w}, 521 \text{ w}, 548 \text{ w}, 668 \text{ w}, 797 \text{ vw}, 877 \text{ s}, 923 \text{ vw}, 982 \text{ m}, 1031 \text{ m}, 1099 \text{ m}, 1121 \text{ m}, 1179 \text{ m}, 1237 \text{ vs}, 1277 \text{ m}, 1305 \text{ m}, 1362 \text{ w}, 1381 \text{ w}, 1418 \text{ w}, 1457 \text{ s}, 1506 \text{ w}, 1540 \text{ w}, 1558 \text{ w}, 1635 \text{ w}, 1653 \text{ w}, 1684 \text{ w}, 2328 \text{ w}, 2355 \text{ w}, 2862 \text{ m}, 2884 \text{ m}, 2903 \text{ m}, 2922 \text{ m}, 2948 \text{ s}, 3439 \text{ br vw cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 401 (3.467), 288 (4.843) \text{ nm}$.

ESI-MS (70 eV): m/z (Fragment, relative Intensität) = 1196 ($[\text{NbCu}_4\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_4]^+$, 100 %).

4.3.2 Darstellung von $[\text{NbCu}_4\text{Se}_4\text{Cl}(\text{PPh}_3)_4]$ (2)

77 mg (0.78 mmol) CuCl werden in 8 mL Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 338 mg (1.29 mmol) PPh_3 in 2.63 mL Acetonitril versetzt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein farbloser, voluminöser Niederschlag, der sich nach kurzzeitigem Erwärmen auf 50 °C wieder auflöst. Dazu gibt man nun eine Lösung von 70 mg (0.26 mmol) NbCl_5 in 0.6 mL Acetonitril, wobei eine gelbe Lösung entsteht, und anschließend 0.26 mL (1.04 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$, woraufhin sich die Reaktionslösung rotbraun färbt und sich ein hellbrauner Niederschlag bildet. Die Suspension wird über ein G4-Glasfilter filtriert und der Niederschlag in 10 mL Diethylether gelöst. Nach drei Tagen bilden sich wenige rote Kristalle von **2**.

4.3.3 Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_6\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**3** · 2 CH₃CN)

143 mg (1.44 mmol) CuCl werden in 12 mL Acetonitril gelöst und nacheinander mit 0.36 mL (306 mg, 1.91 mmol) PⁱPr₃, einer Lösung von 138 mg NbCl₅ (0.48 mmol) in 1.5 mL Acetonitril und 0.47 mL (447 mg, 2.13 mmol) Se(^tBu)SiMe₃ versetzt. Die nun tiefrote Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Nach acht Tagen entstehen viele gelbe, nadelförmige Kristalle von $[\text{NbCu}_5\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_5\text{Cl}_2]$,^[155] einige gelbe, rhomboedrische Kristalle von $[\text{NbCu}_6\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_2]$,^[155] sowie wenig rote, nadelförmige Kristalle von **3** · 2 CH₃CN.

4.3.4 Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_2(\text{S}^n\text{Pr})_8\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ (**4**)

99 mg (1 mmol) CuCl werden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 0.32 mL (0.26 g, 1.65 mmol) PⁿPr₃ versetzt, wobei sich eine rötlich-gefärbte Lösung bildet. Anschließend werden 89 mg (0.33 mmol) NbCl₅, gelöst in 1.45 mL Acetonitril, und 0.44 mL (0.39 g, 2.64 mmol) S(ⁿPr)SiMe₃ hinzugefügt. Die rotbraune Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und färbt sich dabei dunkler. Nach drei Wochen bilden sich bei 0 °C wenige dunkelrote Kristalle der Verbindung **4**.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 382 (3.44), 274 (4.44), 232 (4.92), 205 (5.00), 203 (4.99) nm.

4.3.5 Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6(\text{S}^n\text{Pr})_{12}\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**5** · 2 CH₃CN)

113 mg (1.15 mmol) CuCl werden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 0.29 mL (244 mg, 1.52 mmol) PⁱPr₃ versetzt. Zu dieser rötlich-gefärbten Lösung werden 103 mg NbCl₅ (0.38 mmol), gelöst in 1.2 mL Acetonitril, pipettiert, wodurch ein Farbwechsel zu orange stattfindet. Bei der Zugabe von 0.5 mL (0.45 g, 3.03 mmol) S(ⁿPr)SiMe₃ färbt sich die Reaktionslösung dunkelbraun. Nachdem über Nacht gerührt wird, entsteht ein schwarzer Niederschlag, der mit Hilfe eines G4-Glasfilters von der Lösung abgetrennt wird. Nach fünf Tagen bilden sich im Filtrat schwarze, stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **5** · 2 CH₃CN.

Ausbeute: 150 mg (41 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse (M(C₅₄H₁₂₆Cl₄Cu₆Nb₂P₂S₁₂) = 1931.23 g/mol): Gef. (Ber.): C 33.53 (33.58), H 6.57 (6.58)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 473$ w, 520 vw, 597 m, 645 m, 668 m, 734 vw, 799 w, 881 m, 922 vw, 1028 s, 1049 m, 1088 m, 1155 w, 1212 w, 1227 m, 1238 m, 1257 m, 1283 w, 1329 vw, 1368 m, 1383 m, 1416 w, 1457 s, 1630 vw, 2866 vs, 2900 vs, 2924 vs, 2954 vs cm^{-1} .

Absorptionsspektrum (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 381 (3.87), 330 (3.91) nm.

4.3.6 Darstellung von [NbCu₂(SePh)₆(PⁱPr₂Me)] (6)

190 mg (1.56 mmol) CuSCN werden in 20 mL Acetonitril gelöst und mit 0.50 mL (409 mg, 3.12 mmol) PⁱPr₂Me versetzt. Dazu gibt man zunächst eine Lösung von 140 mg (0.52 mmol) NbCl₅ in 1.57 mL Acetonitril und dann 1.00 mL (953 mg, 4.16 mmol) Se(Ph)SiMe₃, wobei sich eine rotbraune Lösung und schwarze, würfelförmige Kristalle von **6** bilden.

Ausbeute: 325 mg (44 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse (M(C₅₀H₆₄Cu₂NbP₂Se₆) = 1420.76 g/mol): Gef. (Ber.): C 42.08 (42.27), H 4.56 (4.54).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 462$ w, 620 w, 662 w, 689 m, 733 s, 795 w, 378 m, 386 w, 1020 m, 1031 w, 1063 w, 1092 w, 1243 vw, 1258 w, 1433 m, 1472 s, 1570 m, 1653 w, 2861 vw, 2959 w, 3039 w, 3438 w cm^{-1} .

4.3.7 Darstellung von [Ni₃S₂(PMe₃)₆][Ta₃NiS₄(PMe₃)₄Cl₆]₂ (7)

102 mg (0.79 mmol) NiCl₂ werden in 5 ml Acetonitril suspendiert und mit einer Lösung von 272 mg (0.76 mmol) TaCl₅ in Acetonitril versetzt. Durch Zugabe von 0.3 ml (3.00 mmol) PMe₃ bildet sich eine tiefrote Lösung. Dazu pipettiert man 0.4 ml (2.00 mmol) S(SiMe₃)₂ und rührt die Reaktionsmischung für drei Stunden. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung nach rotbraun. Nach sechs Wochen bilden sich wenige braune Kristalle der Verbindung **7**.

4.3.8 Darstellung von [Nb₂Ni₂S₄Cl₂(PMe₃)₆] · CH₃CN (**8** · CH₃CN)

Eine schwach blaugrüne Suspension von 123 mg (0.95 mmol) NiCl₂ in 10 mL Acetonitril wird mit einer Lösung von 257 mg (0.95 mmol) NbCl₅ in 3.86 mL Acetonitril versetzt. Zu dieser blau-grünen Suspension gibt man 0.38 mL (3.79 mmol) PMe₃, welche sich zunächst über rotbraun nach violett verfärbt. Durch Zugabe von 0.50 mL (2.38 mmol) S(SiMe₃)₂ färbt

sich die Reaktionsmischung dunkelbraun. Nach zwei Wochen entstehen schwarze, rhomboedrische Kristalle von **8** · CH₃CN.

Ausbeute: 147 mg (31 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse ($M(C_{20}H_{57}Cl_2NNb_2Ni_2P_6S_4) = 1020.41 \text{ g/mol}$) **Gef. (Ber.):** C 25.14 (24.72) H 5.88 (5.78) N 1.61 (2.06)

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 400 \text{ m}, 669 \text{ m}, 723 \text{ m}, 798 \text{ w}, 842 \text{ w}, 949 \text{ vs}, 1013 \text{ vw}, 1095 \text{ w}, 1183 \text{ w}, 1272 \text{ m}, 1417 \text{ m}, 2342 \text{ w}, 2795 \text{ vw}, 2901 \text{ m}, 2962 \text{ w cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 563 \text{ sh (3.01)}, 333 \text{ sh (4.02)}, 244 \text{ sh (4.39) nm}$.

4.3.9 Darstellung von [Nb₂Ni₂S₄Cl₄(PPh₃)₂(CH₃CN)₂] · 2 CH₃CN (**9** · 2 CH₃CN)

Die dunkelgrüne Lösung von 269 mg (0.41 mmol) [NiCl₂(PPh₃)₂] in 10 mL Acetonitril wird zu 166 mg (0.62 mmol) NbCl₅ in 5 ml Acetonitril pipettiert. Anschließend versetzt man die entstandene hellgrüne Lösung mit 0.26 ml (220 mg, 1.23 mmol) S(SiMe₃)₂. Dieses Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Der entstandene unlösliche Niederschlag wird über ein G4-Glasfilter abgetrennt und das grüne Filtrat bei –20 °C aufbewahrt. Nach zwei Wochen entstehen neben sehr kleinen, gelben Kristallen schwarze, nadelförmige Kristalle von **9** · 2 CH₃CN.

IR(KBr): $\tilde{\nu} = 426 \text{ m}, 518 \text{ vs}, 690 \text{ vs}, 741 \text{ s}, 870 \text{ w}, 996 \text{ w}, 1094 \text{ s}, 1307 \text{ w}, 1433 \text{ vs}, 1478 \text{ m}, 1583 \text{ w}, 3045 \text{ w cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 609 (3.20), 508 (3.17), 312 (6.82), 254 (7.35) \text{ nm}$.

4.3.10 Darstellung von [Nb₂Ni₂Se₄Cl₄(PPh₃)₂(CH₃CN)₂] · 2 CH₃CN (**10** · 2 CH₃CN)

350 mg (0.53 mmol) [NiCl₂(PPh₃)₂] werden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 216 mg (0.80 mmol) NbCl₅, gelöst in 4.6 mL Acetonitril, versetzt, wobei eine hellgrüne Reaktionslösung entsteht. Dazu pipettiert man 0.40 ml (360 mg, 1.23 mmol) Se(SiMe₃)₂. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung dunkelbraun. Der entstehende unlösliche dunkelbraune Niederschlag wird über ein G4-Glasfilter abgetrennt und das bräunlich-grüne Filtrat bei –20 °C aufbewahrt. Nach zwei Wochen erhält man neben sehr kleinen, farblosen Kristallen, schwarze, nadelförmige Kristalle von **10** · 2 CH₃CN.

Elementaranalyse ($M(C_{40}H_{36}Cl_4N_2Nb_2Ni_2P_2Se_4 + 2 P(C_6H_5)_3) = 1367.53 \text{ g/mol}$) **Gef. (Ber.):** C 49.57 (48.24) H 3.57 (3.52) N 1.54 (1.48)

IR(KBr): $\tilde{\nu} = 427 \text{ vw}, 449 \text{ vw}, 504 \text{ s}, 510 \text{ s}, 561 \text{ vs}, 617 \text{ vw}, 690 \text{ vs}, 710 \text{ m}, 744 \text{ m}, 750 \text{ m}, 800 \text{ vw}, 996 \text{ w}, 1025 \text{ w}, 1067 \text{ vw}, 1095 \text{ s}, 1156 \text{ vw}, 1179 \text{ vw}, 1259 \text{ w}, 1304 \text{ w}, 1433 \text{ vs}, 1478 \text{ m}, 3051 \text{ w cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 608 (3.31), 504 (3.38), 266 (4.59), 215 (5.38) \text{ nm}$.

4.3.11 Darstellung von $[Ta_2Ni_2S_4Br_4(PPh_3)_2(CH_3CN)_2] \cdot 2.5 CH_3CN$ (**11** · 2.5 CH₃CN)

252 mg (0.43 mmol) TaBr₅ werden in 20 ml Acetonitril suspendiert und mit 350 mg (0.47 mmol) [NiBr₂(PPh₃)₂] umgesetzt. Dazu pipettiert man 0.2 ml (1.00 mmol) S(SiMe₃)₂. Die Reaktionsmischung wird nun eine Stunde bei 80 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur über ein G4-Glasfilter abfiltriert. Nach zwei Stunden bilden sich in der rotbraunen Lösung schwarze, nadelförmige Kristalle von **11** · 2.5 CH₃CN.

Ausbeute: 132 mg (40 % auf Nickel bezogen)

Elementaranalyse ($M(C_{40}H_{36}Br_4N_2Ni_2P_2S_4Ta_2) = 1533.84 \text{ g/mol}$): **Gef. (Ber.):** C 31.59 (31.32) H 2.81 (2.37) N 2.23 (1.83).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 403 \text{ vw}, 427 \text{ vw}, 493 \text{ w}, 509 \text{ m}, 521 \text{ vs}, 692 \text{ vs}, 706 \text{ w}, 743 \text{ m}, 801 \text{ w}, 997 \text{ w}, 1024 \text{ w}, 1095 \text{ s}, 1157 \text{ vw}, 1180 \text{ vw}, 1260 \text{ w}, 1435 \text{ vs}, 1478 \text{ m}, 1582 \text{ w}, 2958 \text{ vw}, 3047 \text{ vw}, 3426 \text{ br w cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 729 (2.09), 472 (2.76), 379 (3.13), 288 (3.48), 250 (3.63), 201 (4.85) \text{ nm}$.

4.3.12 Darstellung von $[Ta_2Ni_2Se_4Br_4(PPh_3)_2(CH_3CN)_2] \cdot 2 CH_3CN$ (**12** · 2 CH₃CN) und $[TaNiBr_4(PPh_3)(NC(CH_3)PPh_3)(CH_3CN)]$ (**13**)

Eine Suspension aus 225 mg (0.30 mmol) [Ni(PPh₃)₂Br₂] in Acetonitril wird mit 170 mg (0.29 mmol) TaBr₅ versetzt. Zum entstandenen Reaktionsgemisch gibt man 0.08 mL (0.32 mmol) Se(SiMe₃)₂ und rührt es anschließend bei 80 °C für 30 Minuten. Die schwarze Reaktionslösung wird fünf Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei sich neben schwarzen, nadelförmigen Kristallen von **12** · 2 CH₃CN (Ausbeute: 20 % auf Nickel bezogen) auch braune Kristalle von **13** bilden.

12:

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 423 w, 492 m, 508 m, 520 vs, 561 w, 616 vw, 690 vs, 701 m, 743 m, 798 w, 638 vw, 997 w, 1025 w, 1068 w, 1094 s, 1156 w, 1180 w, 1260 w, 1307 vw, 1382 vw, 1433 vs, 1478 m, 1570 w, 1583 w, 1629 vw, 2278 vw, 2309 vw, 3048 w cm^{-1} .

13:

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 419 m, 485 s, 511 vs, 614 w, 651 m, 687 vs, 711 s, 724 s, 749 m, 793 w, 843 w, 933 m, 953 w, 996 m, 1026 w, 1072 w, 1106 s, 1162 m, 1193 m, 1219 m, 1289 s, 1326 w, 1365 m, 1434 s, 1483 m, 1584 m, 1685 vw, 1777 vw, 1821 vw, 1896 vw, 1967 vw, 2250 w, 2281 m, 2308 m, 2847 w, 2919 m, 2984 w, 3054 m cm^{-1} .

Absorptionsspektrum (CH₃CN): λ (lg ϵ) = 252 (4.28), 231 (4.49) nm.

4.3.13 Darstellung von [TaNi₃Se₄(PPh₃)₃(CH₃CN)₃]₂[Ta₂OCl₁₀] · 14 CH₃CN (**14** · 14 CH₃CN) und [Ni(PPh₃)₂Cp][Ta₂OCl₁₀] · CH₃CN (**15** · CH₃CN)

83 mg (0.13 mmol) [NiCl₂(PPh₃)₂] werden in 6 mL Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 45 mg (0.13 mmol) TaCl₅, gelöst in 5 mL Acetonitril, versetzt. Dazu gibt man 0.08 mL (0.32 mmol) CpSiMe₃ und anschließend 0.04 mL (0.20 mmol) Se(SiMe₃)₂. Nachdem die Reaktionsmischung bis zum Sieden erhitzt wurde, läßt man sie über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen. Der unlösliche schwarze Rückstand wird abfiltriert und die schwarzbraune Lösung bei 0 °C aufbewahrt. Nach vier Wochen bilden sich schwarze Kristalle von **14** · 14 CH₃CN und **15** · CH₃CN.

Ausbeute (**14**): 16 mg (10 % auf Tantal bezogen)

14:

Elementaranalyse (M(C₁₂₀H₁₀₈Cl₁₀N₆Ni₆OP₆Se₈Ta₄) = 3898.20 g/mol) Gef. (Ber.): C 36.96 (36.97) H 2.61 (2.79) N 1.90 (2.16)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 420 w, 437 w, 446 w, 463 w, 493 s, 511 s, 522 vs, 536 s, 561 w, 617 vw, 691 vs, 746 s, 768 vs, 811 m, 821 m, 834 m, 848 w, 878 vw, 969 vw, 998 m, 1014 w, 1026 w, 1044 w, 1069 w, 1094 s, 1158 w, 1180 w, 1259 vw, 1309 w, 1329 vw, 1354 vw, 1399 w, 1433 vs, 1478 m, 1571 vw, 1583 vw, 1821 vw br, 1903 vw br, 1969 vw br, 2251 vw, 2282 vw, 2309 vw, 2921 vw, 3051 w br, 3112 vw cm^{-1} .

Absorptionsspektrum (CH₃CN): λ (lg ϵ) = 495 (2.54), 260 (4.12) nm.

4.3.14 Darstellung von $[\text{TaNi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PPh}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (16** · CH_3CN)**

Eine Suspension von 154 mg (0.24 mmol) $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in 6.0 mL Acetonitril versetzt man zunächst mit 82 mg (0.23 mmol) TaCl_5 in 2.3 mL Acetonitril und schließlich mit 0.06 mL (0.30 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$. Die so entstehende Reaktionsmischung wird zehn Minuten bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird ein schwarzer, unlöslicher Niederschlag über ein G4-Glasfilter abgetrennt und das schwarzbraune Filtrat drei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach weiteren zwei Wochen bei 0 °C bilden sich neben sehr kleinen, gelben Kristallen schwarze Kristalle von **16** · CH_3CN .

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 520$ vs, 690 s, 743 m, 763 s, 788 m, 996 w, 1025 w, 1069 w, 1093 m, 1157 vw, 1181 vw, 1258 w, 1309 vw, 1365 w, 1407 w, 1434 s, 1479 m, 1609 w, 2290 w, 2348 w, 2929 w, 2984 vw, 3046 vw, 3419 w br cm^{-1} .

4.3.15 Darstellung von $[\text{Ta}_2\text{Ni}_5\text{Se}_6\text{Cl}_2(\text{dppm})_4] \cdot 8 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (17** · 8 CH_3CN · $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)**

Eine Mischung von 65 mg (0.09 mmol) $\text{Li}_3[\text{TaSe}_4] \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$, 77 mg (0.20 mmol) dppm und 81 mg (0.18 mmol) NiCl_2 wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und für wenige Sekunden geschüttelt. Dabei bildet sich eine dunkelbraune Lösung, die für eine Woche bei Raumtemperatur aufbewahrt wird. Der entstehende unlösliche Niederschlag wird abfiltriert und vom erhaltenen Filtrat wird ein Teil des Lösungsmittels im Vakuum abkondensiert. Nach sechs Wochen bilden sich wenige schwarze Kristalle von **17** · 8 $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

4.3.16 Darstellung von $[\text{Ta}_2\text{Co}_3\text{S}_5\text{Br}_3(\text{PMe}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (18** · CH_3CN)**

Zu einer blauen Lösung von 187 mg (0.86 mmol) CoBr_2 in 9 mL Acetonitril werden 0.19 mL (1.9 mmol) PMe_3 und anschließend 0.2 mL (1.00 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ gegeben. Die so entstehende Reaktionsmischung wird zu 155 mg (0.27 mmol) TaBr_5 getropft und für zwei Stunden gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch filtriert, um den entstehenden unlöslichen, schwarzen Niederschlag zu entfernen. Das grünlich-schwarze Filtrat wird bei 0 °C aufbewahrt. Nach sechs Wochen bilden sich schwarze Kristalle von **18** · CH_3CN .

Ausbeute: 31 mg (16 % auf Cobalt bezogen)

Elementaranalyse ($M(C_{17}H_{48}Br_3Co_3NP_5S_5Ta_2) = 1401.23 \text{ g/mol}$) **Gef. (Ber.):** C 16.12 (16.29) H 3.65 (3.67) N 1.94 (2.00)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 403 \text{ m}, 668 \text{ m}, 730 \text{ m}, 794 \text{ w}, 842 \text{ w}, 940 \text{ vs}, 0120 \text{ vw}, 1078 \text{ w}, 1277 \text{ m}, 1285 \text{ w}, 1412 \text{ m}, 1423 \text{ w}, 1552 \text{ vw}, 1628 \text{ w}, 2244 \text{ vw}, 2270 \text{ vw}, 2298 \text{ vw}, 2901 \text{ m}, 2964 \text{ w cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 391 \text{ sh (4.06)}, 271 \text{ sh (4.37)} \text{ nm}$.

4.3.17 Darstellung von [TaCo₄Se₆Cl₃(PPhMe₂)₆] (19)

Eine Lösung von 351 mg CoCl₂ (0.27 mmol) in 3.5 mL Acetonitril wird zu 358 mg TaCl₅ (0.27 mmol) gegeben. Dieses Reaktionsgemisch versetzt man mit 0.2 mL (1.33 mmol) PPhMe₂, rührt es für 15 Minuten und gibt anschließend 0.1 mL (0.5 mmol) S(SiMe₃)₂ hinzu. Nachdem für eine Stunde gerührt wurde, entsteht eine dunkelbraune Lösung, die bei Raumtemperatur aufbewahrt wird. Nach vier Wochen bilden sich schwarze Kristalle von **19**.
Ausbeute: 73 mg (15 % auf Tantal bezogen)

Elementaranalyse ($M(C_{48}H_{66}Cl_3Co_4P_6Se_6Ta) = 1825.69 \text{ g/mol}$) **Gef. (Ber.):** C 31.89 (31.58) H 3.66 (3.64).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 430 \text{ m}, 489 \text{ m}, 678 \text{ w}, 690 \text{ w}, 705 \text{ w}, 729 \text{ vw}, 741 \text{ w}, 798 \text{ w}, 832 \text{ 2}, 869 \text{ vw}, 901 \text{ vs}, 937 \text{ m}, 1151 \text{ vw}, 1190 \text{ vw}, 1270 \text{ w}, 1286 \text{ w}, 1413 \text{ w}, 1431 \text{ w}, 1484 \text{ vw}, 1567 \text{ vw}, 1583 \text{ vw}, 2898 \text{ w}, 2966 \text{ vw}, 3049 \text{ vw}, 3071 \text{ vw}, 3440 \text{ vw br cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 657 \text{ sh (3.18)}, 473 \text{ sh (3.86)} \text{ nm}$.

4.3.18 Darstellung von (NEt₄)₂[Ta₂Co₂S₄(PPh₃)₂(SCN)₆] · CH₃CN (**20** · CH₃CN)

Eine blaue Lösung von 255 mg (0.46 mmol) (NEt₄)₂[Co(SCN)₄] in 15 mL Acetonitril wird mit 293 mg (1.11 mmol) PPh₃ versetzt und so lange geschüttelt, bis sich das PPh₃ vollständig aufgelöst hat. Die entstehende Reaktionslösung wird nun mit 165 mg (0.46 mmol) TaCl₅ gelöst in 2.7 mL Acetonitril, versetzt, was eine Farbänderung der Lösung von blau nach grün zur Folge hat. Anschließend gibt man 0.24 mL (1.2 mmol) S(SiMe₃)₂ hinzu. Nach drei Wochen bei Raumtemperatur bilden sich dunkelbraune Kristalle, die durch Filtration isoliert und in heißem Acetonitril umkristallisiert werden. Es bilden sich wenige dunkelbraune, stäbchenförmige Kristalle von **20** · CH₃CN.

4.3.19 Darstellung von $[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{CoBr}_3(\text{THF})]_2 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (21** · 3 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)**

Durch Zugabe einer dunkelblauen Lösung von 240 mg (1.10 mmol) CoBr_2 in 10 mL Tetrahydrofuran zu 180 mg (0.37 mmol) NbBr_5 entsteht eine rötlich-schimmernde dunkelgrüne Lösung. Diese wird mit 438 mg (1.10 mmol) dppe in 3.55 mL Tetrahydrofuran versetzt, was zu einem Farbumschlag nach grünlich-braun führt. Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch mit 0.20 mL (0.74 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ und erhält eine dunkelbraune Lösung. Über Nacht bilden sich schwarze, stabförmige Kristalle von **21** · 3 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Ausbeute: 256 mg (22 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse ($\text{M}(\text{C}_{112}\text{H}_{112}\text{Br}_6\text{Co}_6\text{NbO}_2\text{P}_8\text{Se}_6) = 3137.60 \text{ g/mol}$): Gef. (Ber.): C 43.23 (42.87) H 3.61 (3.60).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 426 \text{ m}, 480 \text{ s}, 510 \text{ vs}, 527 \text{ vs}, 616 \text{ vw}, 670 \text{ s}, 689 \text{ vs}, 740 \text{ s}, 805 \text{ m}, 842 \text{ w}, 873 \text{ m}, 911 \text{ vw}, 999 \text{ m}, 1026 \text{ m}, 1068 \text{ m}, 1094 \text{ vs}, 1158 \text{ m}, 1186 \text{ m}, 1260 \text{ w}, 1308 \text{ w}, 1333 \text{ vw}, 1413 \text{ m}, 1432 \text{ vs}, 1482 \text{ s}, 1571 \text{ m}, 1584 \text{ w}, 1804 \text{ vw br}, 1884 \text{ vw br}, 1958 \text{ vw br}, 2958 \text{ w br}, 3018 \text{ w}, 3047 \text{ m}, 3068 \text{ m cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH_3CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 677 \text{ sh (3.55)}, 618 \text{ sh (3.84)}, 262 \text{ sh (4.58)} \text{ nm}$.

ESI-MS (70 eV): m/z (Fragment, relative Intensität) = 1198.4 ($[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]^{2+}$, 100 %); 2396.8 ($[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4]^+$, 0.01 %)

4.3.20 Darstellung von $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{TaCl}_5(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl})]_2 \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (22** · 6 CH_3CN)**

100 mg (0.77 mmol) CoCl_2 werden nacheinander mit einer Lösung von 330 mg dppe (0.83 mmol) in 5 mL Tetrahydrofuran, einer Lösung von 96 mg (0.27 mmol) TaCl_5 in 5 mL Acetonitril und 0.31 mL (1.25 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Nach zwei Wochen erhält man schwarze Kristalle von **22** · 6 CH_3CN .

Ausbeute: 147 mg (55 % auf Tantal bezogen)

Elementaranalyse ($\text{M}(\text{C}_{112}\text{H}_{112}\text{Cl}_{12}\text{Co}_4\text{O}_2\text{P}_8\text{Se}_6\text{Ta}_3) = 2963.92 \text{ g/mol}$): Gef. (Ber.): C 43.12 (43.77) H 3.79 (3.54).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 423 \text{ m}, 475 \text{ m}, 489 \text{ m}, 507 \text{ vs}, 674 \text{ s}, 690 \text{ vs}, 740 \text{ s}, 804 \text{ m}, 834 \text{ s}, 916 \text{ vw}, 998 \text{ m}, 1025 \text{ m}, 1068 \text{ m}, 1096 \text{ vs}, 1121 \text{ m}, 1141 \text{ m}, 1156 \text{ m}, 1809 \text{ vw br}, 1884 \text{ vw br}, 1961 \text{ vw br}, 2898 \text{ w}, 2930 \text{ w}, 2958 \text{ w}, 3019 \text{ vw}, 3048 \text{ m}, 3067 \text{ w cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): λ (lg ϵ) = 256 sh (4.52), 299 sh (4.46), 575 sh (3.50), 653 sh (3.40) nm.

ESI-MS (70 eV): m/z (Fragment, relative Intensität) = 464.9 ([TaCl₅(O(CH₂)₄Cl)]⁻, 0.14 %), 537.0 ([TaCl₄(O(CH₂)₄Cl)₂]⁻, 100 %)

4.3.21 Darstellung von [TaCo₄Se₆(dppe)₄]₂[Co₂Br₆(dppe)] · 18 C₄H₈O (23 · 18 C₄H₈O)

Eine blaue Lösung von 115 mg (0.53 mmol) CoBr₂ in 7 mL Tetrahydrofuran wird zu 105 mg TaBr₅ (0.18 mmol) gegeben. Anschließend versetzt man diese Reaktionsgemisch mit 199 mg (0.50 mmol) dppe in 2.5 mL Tetrahydrofuran und 0.1 mL S(SiMe₃)₂ (0.50 mmol). Die dunkelbraune Reaktionslösung wird für wenige Minuten gerührt und dann bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach drei Wochen bilden sich schwarze Kristalle von 23 · 18 C₄H₈O.

Ausbeute: 153 mg (29 % auf Tantal bezogen)

Elementaranalyse (M(C₂₃₄H₂₁₄Br₆Co₁₀P₁₈Se₁₂Ta₂) = 5961.97 g/mol) Gef. (Ber.): C 47.48 (47.14) H 3.52 (3.62).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 426 w, 480 m, 512 vs, 527 s, 669 m, 689 vs, 737 m, 797 w, 872 w, 997 w, 1026 m, 1063 w, 1094 s, 1154 w, 1184 w, 1259 w, 1304 vw, 1320 vw, 1411 w, 1433 vs, 1482 m, 1570 w, 1583 w, 1629 vw, 2961 w, 3045 w cm⁻¹.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): λ (lg ϵ) = 667 sh (3.62), 510 sh (3.91), 354 sh (3.95), 263 sh (4.53), 220 sh (5.26) nm.

ESI-MS (70 eV): m/z (Fragment, relative Intensität) = 2484.7 ([TaCo₄Se₆(dppe)₄]⁺, 100 %); 1242.4 ([TaCo₄Se₆(dppe)₄]²⁺, 0.01 %)

4.3.22 Darstellung von [NbCo₂Se₃Cl₃(dpppr)₂] · CH₃CN (24 · CH₃CN)

Eine Lösung von 129 mg CoCl₂ (0.99 mmol) in 10 mL Acetonitril wird mit 267 mg NbCl₅ (0.99 mmol), gelöst in 2.19 mL Acetonitril, 408 mg (0.99 mmol) dpppr und 0.25 mL (0.99 mmol) Se(SiMe₃)₂ versetzt. Bereits nach der Zugabe von dpppr entsteht eine dunkelbraune Lösung, die ihre Farbe auch nicht mehr ändert, als Se(SiMe₃)₂ hinzugegeben wird. Nach drei Wochen bei 0 °C entstehen schwarze Kristalle von 24 · CH₃CN.

Ausbeute: 65 mg (5 % auf Niob bezogen)

4.3.23 Darstellung von $[\text{NbCl}_4(\text{NC}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_3\text{CN} (25 \cdot \text{CH}_3\text{CN})$

690 mg (1.06 mmol) FeCl_2 und 556 mg (2.12 mmol) PPh_3 werden in 20 mL Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 429 mg (1.59 mmol) NbCl_5 in 2 mL Acetonitril versetzt, wobei eine rote Lösung entsteht. Nach Zugabe von 0.67 mL (3.18 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ färbt sich die Suspension braun. Nach zwei Wochen bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich wenige gelbe, plättchenförmige Kristalle von $25 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

4.3.24 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{dppm})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{NbFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 (26 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2)$

Eine schwach-gelbe Lösung von 135 mg (1.07 mmol) FeCl_2 in 10 mL Acetonitril wird mit einer Lösung von 700 mg (1.07 mmol) dppm in 5 mL Methylenchlorid versetzt, wobei eine rote Lösung entsteht. Dazu gibt man 76 mg (0.28 mmol) NbCl_5 in 1 mL Acetonitril. Anschließend wird die immer noch rote Reaktionslösung mit 0.22 mL (191 mg, 1.07 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ umgesetzt. Die entstehende dunkelbraune Lösung wird drei Wochen bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt wird, wobei sehr kleine, dunkelbraune, nadelförmige Kristalle von $26 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ entstehen.

Ausbeute: 62 mg (16 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse ($\text{M}(\text{C}_{108}\text{H}_{100}\text{Cl}_6\text{Fe}_7\text{N}_4\text{Nb}_2\text{P}_8\text{S}_8) = 2747.79 \text{ g/mol}$): Gef. (Ber.): C 47.41 (47.21) H 3.54 (3.67) N 1.91 (2.04).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 498 \text{ m}, 476 \text{ m}, 474 \text{ m}, 507 \text{ s}, 511 \text{ m}, 694 \text{ vs}, 737 \text{ s}, 798 \text{ m}, 998 \text{ m}, 1022 \text{ m}, 1094 \text{ vs}, 1156 \text{ w}, 1185 \text{ w}, 1260 \text{ m}, 1308 \text{ w}, 1354 \text{ w}, 1434 \text{ vs}, 1482 \text{ m}, 1571 \text{ w}, 1582 \text{ w}, 2261 \text{ vw}, 2094 \text{ w}, 2959 \text{ w}, 3048 \text{ w cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH_3CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 248 (4.820), 213 (4.886) \text{ nm}$.

4.3.25 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{dppm})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{TaFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 (27 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2)$

51 mg (0.40 mmol) FeCl_2 werden in 5 mL Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 262 mg (0.68 mmol) dppm in 2.8 mL Methylenchlorid versetzt. Die zuvor schwach-gelbe Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten rot. Nach Zugabe von 47 mg (0.13 mmol) TaCl_5 in 1.9 mL Acetonitril findet ein erneuter Farbwechsel nach orangerot statt. Anschließend

werden 0.08 mL (0.40 mmol) $S(\text{SiMe}_3)_2$ zugegeben und die Farbe der Reaktionslösung ändert sich nun schrittweise über tiefrot nach schwarzbraun. Nach fünf Tagen bilden sich schwarze, nadelförmige Kristalle der Verbindung $27 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Ausbeute: 19 mg (10 % auf Tantal bezogen)

Elementaranalyse ($M(\text{C}_{108}\text{H}_{100}\text{Cl}_6\text{Fe}_7\text{N}_4\text{P}_8\text{S}_8\text{Ta}_2) = 2923.87 \text{ g/mol}$): Gef. (Ber.): C 44.27 (44.37) H 3.44 (3.45) N 1.15 (1.92).

IR(KBr): $\tilde{\nu} = 400 \text{ s}, 475 \text{ s}, 501 \text{ s}, 520 \text{ s}, 689 \text{ s}, 721 \text{ m}, 735 \text{ s}, 791 \text{ w}, 835 \text{ vw}, 905 \text{ vw}, 998 \text{ m}, 1025 \text{ w}, 1094 \text{ m}, 1158 \text{ w}, 1185 \text{ w}, 1262 \text{ w}, 1306 \text{ w}, 1332 \text{ w}, 1339 \text{ w}, 1354 \text{ w}, 1435 \text{ vs}, 1481 \text{ m}, 1571 \text{ w}, 1583 \text{ w}, 3047 \text{ br w}, 3455 \text{ br w cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 251 (5.10), 466 (3.80), 629 (3.33) \text{ nm}$.

4.3.26 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{dppmSe})_2\text{Cl}][\text{TaFe}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 (28 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2)$

100 mg (0.04 mmol) $[\text{Fe}_8\text{Se}_9(\text{dppm})_3]^{[126]}$ werden in 5 mL Methylendichlorid gelöst und mit einer Lösung von 44 mg (0.12 mmol) TaCl_5 in 10 mL Acetonitril versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei 80 °C für zwei Stunden gerührt und anschließend filtriert. Das schwarzbraune Filtrat wird bei 0 °C gelagert, wobei sich nach sechs Wochen schwarze, rhomboedrische Kristalle der Verbindung $28 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ bilden.

Ausbeute: 40 mg (15 % auf Tantal bezogen)

Elementaranalyse ($M(\text{C}_{78}\text{H}_{69}\text{Cl}_4\text{Fe}_4\text{NP}_6\text{Se}_6\text{Ta}) = 2226.16 \text{ g/mol}$): Gef. (Ber.): C 41.28 (42.08) H 3.09 (3.12) N 1.27 (0.63).

IR(KBr): $\tilde{\nu} = 423 \text{ m}, 473 \text{ m}, 505 \text{ s}, 521 \text{ s}, 689 \text{ vs}, 720 \text{ s}, 737 \text{ vs}, 774 \text{ m}, 998 \text{ m}, 1024 \text{ w}, 1068 \text{ w}, 1094 \text{ s}, 1149 \text{ w}, 1185 \text{ w}, 1260 \text{ w}, 1308 \text{ , } 1331 \text{ w}, 1353 \text{ w}, 1435 \text{ vs}, 1481 \text{ m}, 1574 \text{ w}, 1584 \text{ w}, 2879 \text{ vw}, 2931 \text{ vw}, 3050 \text{ w}, 3064 \text{ w}, 3485 \text{ vw br cm}^{-1}$.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): $\lambda (\lg \epsilon) = 243 (4.83), 514 (3.35), 727 (3.07) \text{ nm}$.

4.3.27 Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{SePh})_6(\text{CH}_3\text{CN})_4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} (29 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN})$

155 mg (1.22 mmol) FeCl_2 werden in 8 mL Acetonitril gelöst und mit 0.6 mL (2.44 mmol) P^nBu_3 versetzt, wobei eine gelbgrüne Lösung entsteht. Dazu gibt man eine Lösung von

330 mg (1.22 mmol) NbCl₅ in 4 mL Acetonitril und erhält eine gelb-orange Lösung. Diese setzt man mit 1.18 mL (1.44 mmol) Se(Ph)SiMe₃ und 0.3 ml (1.22 mmol) Se(SiMe₃)₂ um, wodurch es zu einem Farbumschlag nach rotbraun kommt. Man lässt das Reaktionsgemisch eine Stunde rühren und filtriert es anschließend, um den entstehenden braunen, unlöslichen Feststoff zu entfernen. Das rotbraune Filtrat wird bei 0 °C gelagert, wobei sich nach zwei Wochen schwarze, rautenförmige Kristalle von **29** · 2 CH₃CN bilden.

Ausbeute: 95 mg (12 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse (M(C₄₄H₄₂Fe₂N₄Nb₂Se₈) = 1556.03 g/mol): Gef. (Ber.): C 34.94 (33.96), H 2.78 (2.72), N 3.20 (3.60).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 467 m, 663 m, 689 m, 733 s, 790 w, 836 w, 880 w, 997 w, 1021 m, 1064 m, 1092 w, 1242 w, 1431 m, 1471 s, 1571 s, 1629 w, 2267 vw, 2903 w, 2958 w, 3038 w cm⁻¹.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): λ (lg ϵ) = 438 (3.40), 269 (4.12) nm.

4.3.28 Darstellung von [Nb₂Fe₂S₂(SPh)₄Cl₂(CH₃CN)] · 2 CH₃CN (**30** · 2 CH₃CN)

105 mg (0.83 mmol) FeCl₂ werden in 17 mL Acetonitril gelöst und mit 0.32 mL PⁱPr₃ (1.66 mmol) versetzt. Dazu gibt man nacheinander eine Lösung von 111 mg (0.41 mmol) NbCl₅ in 4 mL Acetonitril und 0.38 mL (2.08 mmol) S(Ph)SiMe₃ und 0.08 ml (0.41 mmol) S(SiMe₃)₂. Man lässt das Reaktionsgemisch eine Stunde rühren und filtriert es anschließend, um den entstehenden braunen, unlöslichen Feststoff zu entfernen. Das rotbraune Filtrat wird mit 5 mL Diethylether überschichtet, wobei nach drei Wochen neben sehr kleinen, roten Kristallen schwarze, stabförmige Kristalle von **30** · 2 CH₃CN entstehen.

4.3.29 Darstellung von (NEt₄)₃[NbFe₂S₄(SPh)₄] (**31**)

180 mg (0.38 mmol) Li₃[NbS₄] · 2 tmeda werden mit einer Lösung von 571 mg (0.76 mmol) (NEt₄)₂[Fe(SPh)₄] in 10 mL Acetonitril versetzt. Es entsteht eine dunkelrote Lösung. Nach drei Tagen bei 0 °C bilden sich rote, rhomboedrische Kristalle von **31**.

Ausbeute: 49 mg (11 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse (M(C₄₈H₈₀Fe₂N₃NbS₈) = 1160.31 g/mol): Gef.(Ber.): C 49.58 (49.69) H 6.79 (6.95) N 3.72 (3.62).

¹H-NMR (250.1 MHz, 25°C, CD₃CN): $\delta = -29.47$ (br, *p*-H (SPh)), -23.67 (br, *o*-H (SPh)), 1.31 (br, N(CH₂CH₃)₄), 1.97 (q, CH₃CN), 2.92 (br, N(CH₂CH₃)₄), 6.82 (t, *p*-H (freies SPh⁻)), 6.99 (t, *m*-H (freies SPh⁻)), 7.25 (d, *o*-H (freies SPh⁻)), 31.67 (br, (t, *m*-H (SPh))) ppm.

IR(KBr): $\tilde{\nu} = 437$ m, 473 w, 692 s, 744 vs, 781 w, 888 vw, 999 w, 1023 m, 1083 s, 1169 m, 1260 w, 1385 m, 1432 m, 1472 vs, 1574 vs, 2968 w, 3041 vw cm⁻¹.

Absorptionsspektrum(CH₃CN): λ (lg ϵ) = 288 (4.133), 321 (4.383), 442 (4.522) nm.

ESI-MS (70 eV): m/z (Fragment, rel. Int.) = 1291 ({(NEt₄)₄[NbFe₂S₄(SPh)₄]}⁺, 100 %)

4.3.30 Darstellung von (NEt₄)₃[NbFe₂Se₄(SPh)₄] (32)

251 mg (0.50 mmol) Li₃[NbSe₄] werden mit einer Lösung von 753 mg (1.00 mmol) (NEt₄)₂[Fe(SPh)₄] in 10 mL Acetonitril versetzt. Es entsteht eine dunkelrote Lösung. Nach drei Tagen bei 0 °C bilden sich rote, rhomboedrische Kristalle von **32**.

Ausbeute: 67 mg (10 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse (M(C₄₈H₈₀Fe₂N₃NbS₄Se₄) = 1347.89 g/mol): Gef.(Ber.): C 42.86 (42.77) H 6.04 (5.98) N 3.19 (3.12)

¹H-NMR (250.1 MHz, 25°C, CD₃CN): $\delta = -30.77$ (br, *p*-H (SPh)), -24.65 (br, *o*-H (SPh)), -23.93 (br, *p*-H (SPh)), -16.12 (br, *o*-H (SPh)), 1.29 (br, 36H, N(CH₂CH₃)₄), 1.97 (q, CH₃CN), 3.12 (br, 36H, N(CH₂CH₃)₄), 6.76 (t, *p*-H (freies SPh⁻)), 6.93 (t, *m*-H (freies SPh⁻)), 7.24 (d, *o*-H (freies SPh⁻)), 22.67 (br, (t, *m*-H (SPh))), 32.20 (br, (t, *m*-H (SPh))) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 427$ w, 473 w, 690 m, 743 s, 777 w, 787 w, 886 vw, 999 w, 1021 m, 1066 w, 1085 m, 1170 m, 1260 w, 1389 m, 1431 m, 1472 vs, 1478 s, 1574 s, 1630 vw, 2848 vw, 2915 w, 2969 w, 3038 vw, 3432 br w cm⁻¹.

Absorptionsspektrum (CH₃CN): λ (lg ϵ) = 555 (6.52), 474 (6.93), 432 (6.97), 291 (7.43), 264 (7.52) nm.

4.3.31 Darstellung von (NEt₄)₃[Nb₂Fe₆S₈(SPh)₉] · CH₃CN (33 · CH₃CN)

175 mg (0.37 mmol) Li₃[NbS₄] · 2 tmeda werden mit einer Lösung von 278 mg (0.37 mmol) (NEt₄)₂[Fe(SPh)₄] in 10 mL Acetonitril und einer Lösung von 47 mg (0.37 mmol) FeCl₂ in 5 mL Acetonitril versetzt. Nach drei Tagen bilden sich bei 0 °C rote Kristalle von **33 · CH₃CN**.

Ausbeute: 103 mg (26 % auf Niob bezogen)

Elementaranalyse ($M(C_{78}H_{105}Fe_6N_3Nb_2S_{17}) = 2150.73 \text{ g/mol}$): Gef.(Ber.): C 43.63 (43.56)
H 5.02 (4.92) N 2.00 (1.95)

1H -NMR (250.1 MHz, 25°C, CD_3CN): $\delta = 8.930$ (d, 6H, *o*-H (SPh)^b), 8.461 (t, 12H, *m*-H (SPh)^t), 6.993 (t, 3H, *p*-H (SPh)^b), 6.880 (t, 6H, *p*-H (SPh)^t), 5.396 (d, 12H, *o*-H (SPh)^t), 4.924 (t, 6H, *m*-H (SPh)^b), 1.968 (m, CH_3CN), 3.13 (q, $N(CH_2CH_3)$), 1.199 (t, $N(CH_2CH_3)$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 410$ w, 473 w, 690 s, 741 s, 782 w, 998 w, 1021 m, 1066 w, 1083 m, 1170 w, 1179 vw, 1261 vw, 1366 w, 1391 m, 1433 s, 1456 m, 1472 vs, 1575 s, 2978 w, 3047 w, 3456 br w cm^{-1} .

Absorptionsspektrum (CH_3CN): λ (lg ϵ) = 409 (7.469), 339 (7.565), 238 (7.933) nm.

ESI-MS (70 eV): m/z (Fragment, rel. Int.) = 2282 ($[(NEt_4)_4[[Nb_2Fe_6S_8(SPh)_9]]^+$, 100 %).

4.3.32 Darstellung von $(NEt_4)_3[Nb_2Fe_6Se_8(SePh)_9] \cdot CH_3CN$ (**34** · CH_3CN)

190 mg $FeCl_2$ (1.51 mmol), 477 mg $NaSe^tBu$ (3.00 mmol) und 132 mg NEt_4Cl (0.80 mmol) werden in 20 mL Acetonitril suspendiert und mit einer Lösung von 135 mg $NbCl_5$ (0.5 mmol) in 3 mL Acetonitril versetzt. Dazu pipettiert man 0.72 mL $Se(Ph)SiMe_3$ (3.00 mmol). Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, danach abfiltriert und das Filtrat anschließend mit Diethylether überschichtet. **34** · CH_3CN bildet sich nach einer Woche in Form schwarzer, nadelförmiger Kristalle.

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturanalysen wurden an Einkristallen auf STOE IPDS-Flächendetektordiffraktometern (Imaging Plate Diffraction System, Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung: $\lambda = 7.1073 \text{ \AA}$, θ -Bereich: 7-52°) oder STOE STADI IV-Diffraktometern mit CCD-Detektoren durchgeführt.

Sie lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe der Orientierungsparameter von 200-2000 Reflexen aus dem 2θ -Bereich.

1. Aufnahme der Beugungsbilder in Abhängigkeit vom Drehwinkel des Kristalles.
2. Datenreduktion: Skalierung der aus den Rohdaten berechneten F^2 -Werte anhand der Referenzreflexe.^[156] Die Reflexintensitäten wurden durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur umgerechnet.
3. Lösung der Kristallstruktur mit Hilfe von direkten Methoden oder Pattersonmethoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen mit den Programmen SHELXS-97^[157], SHELXL-97^[158] sowie SHELXP 5.05^[159] an einer Silicon Graphics Powerchallenge 6R8000 unter UNIX oder an einem PC-Cluster unter WINDOWS.
4. Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dabei wurde folgende Gewichtungsfunktion verwendet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_0^2, 0) + 2F_C^2}{3}$$

Die Koeffizienten a und b wurden von SHELXL-97 bestimmt. Für die so ermittelten Güterwerte gilt:

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_C||}{\sum |F_0|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}; \quad \text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{(n - p)}}$$

Die angegebenen R1- und wR2-Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$).

Debye und Waller führten zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors f_0 einen temperaturabhängigen Faktor B ein, der zu folgender Gleichung führt:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{mit: } B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$$

\bar{u} ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene.

Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoides beschrieben. Dessen räumliche Lage wird durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} bzw. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit: $a_{i,j}$ = Gitterkonstanten; $a_{i,j}^*$ = reziproke Gitterkonstanten

Die Lageparameter x , y und z und die isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} werden auf der beigefügten CD angegeben.

5.2 Kristallographische Daten

5.2.1 ${}^1_{\infty}[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ (1)

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{Cu}_3\text{NbP}_3\text{Se}_4$	
Molare Masse [g/mol]	995.90	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	$P3c1$	
Zellkonstanten	a [Å]	21.137 (3)
	b [Å]	21.137 (3)
	c [Å]	13.319 (3)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	120
Volumen [Å ³]	5153 (2)	
Z	6	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.926	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.545	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messbereich θ [°]	2.23 bis 27.06	
Gemessene Reflexe	27373	
Unabhängige Reflexe	7430 [$R_{\text{int}} = 0.0848$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2916	
Anzahl der verfeinerten Parameter	306	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.137/-2.255	
R-Werte	$R1 = 0.0440$; $wR2 = 0.1101$	
$ E^2 - 1 $	1.043	
GooF	1.006	
Flack-Parameter	0.011(9)	

5.2.2 [NbCu₄Se₄(PPh₃)₄] (2)

Summenformel	C ₇₂ H ₆₀ ClCu ₄ NbP ₄ Se ₄	
Molare Masse [g/mol]	1747.44	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellkonstanten	a [Å]	11.974 (2)
	b [Å]	15.187 (3)
	c [Å]	19.958 (4)
	α [°]	84.19 (3)
	β [°]	78.69 (3)
	γ [°]	81.18 (3)
	Volumen [Å ³]	3507 (1)
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.655	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.597	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messbereich θ [°]	1.77 bis 29.52	
Gemessene Reflexe	34620	
Unabhängige Reflexe	17583 [$R_{\text{int}} = 0.0346$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1724	
Anzahl der verfeinerten Parameter	775	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	3.741/-2.251	
R-Werte	$R1 = 0.0504$; $wR2 = 0.1518$	
$ E^2 - 1 $	0.952	
Goof	1.095	

5.2.3 $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_6\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} (3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN})$

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{126}\text{Cl}_4\text{Cu}_6\text{Nb}_2\text{P}_6\text{Se}_6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	2226.10	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zellkonstanten	a [Å]	16.772 (3)
	b [Å]	25.182 (5)
	c [Å]	22.050 (4)
	α [°]	90
	β [°]	111.41 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	8670 (3)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.705	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.483	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messbereich θ [°]	1.53 bis 28.26	
Gemessene Reflexe	66614	
Unabhängige Reflexe	21279 [$R_{\text{int}} = 0.0664$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4448	
Anzahl der verfeinerten Parameter	764	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.113/-0.941	
R-Werte	$R1 = 0.0340$; $wR2 = 0.0894$	
$ E^2 - 1 $	0.965	
Goof	1.033	

5.2.4 $[\text{Nb}_2\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{n}}\text{Pr})_8\text{Cl}_2(\text{P}^{\text{n}}\text{Pr}_3)_2]$ (4)

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{98}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_8$	
Molare Masse [g/mol]	1305.42	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellkonstanten	a [Å]	13.229 (3)
	b [Å]	15.550 (3)
	c [Å]	14.909 (3)
	α [°]	90
	β [°]	100.65 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3014 (1)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.438	
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.513	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messbereich θ [°]	1.91 bis 27.05	
Gemessene Reflexe	17722	
Unabhängige Reflexe	6527 [$R_{\text{int}} = 0.0820$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1364	
Anzahl der verfeinerten Parameter	269	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	2.764/-0.845	
R-Werte	$R1 = 0.0451$; $wR2 = 0.1124$	
$ E^2 - 1 $	0.937	
GooF	1.149	

5.2.5 $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6(\text{SnPr})_{12}\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} (5 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN})$

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{126}\text{Cl}_4\text{Cu}_6\text{Nb}_2\text{P}_2\text{S}_{12} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	2013.18	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a [Å]	10.939 (2)
	b [Å]	12.355 (3)
	c [Å]	18.257 (4)
	α [°]	83.78 (3)
	β [°]	88.36 (3)
	γ [°]	66.49 (3)
Volumen [Å ³]	2249 (1)	
Z	1	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.486	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.800	
Messtemperatur [K]	150 (2)	
Messbereich θ [°]	2.20 bis 24.58	
Gemessene Reflexe	3374	
Unabhängige Reflexe	3013 [$R_{\text{int}} = 0.1069$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1040	
Anzahl der verfeinerten Parameter	396	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.513/-1.187	
R-Werte	$R1 = 0.0803$; $wR2 = 0.2160$	
$ E^2 - 1 $	0.926	
Goof	1.053	

5.2.6 [NbCu₂(SePh)₆(PⁱPr₂Me)₂] (6)

Summenformel	C ₅₀ H ₆₄ Cu ₂ NbP ₂ Se ₆	
Molare Masse [g/mol]	1420.70	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zellkonstanten	a [Å]	11.411 (2)
	b [Å]	14.938 (3)
	c [Å]	15.678 (3)
	α [°]	90
	β [°]	97.60 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2649 (1)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.781	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.224	
Messtemperatur [K]	203 (2)	
Messbereich θ [°]	2.49 bis 25.97	
Gemessene Reflexe	18292	
Unabhängige Reflexe	5145 [<i>R</i> _{int} = 0.0563]	
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	1394	
Anzahl der verfeinerten Parameter	405	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	0.606/-0.600	
R-Werte	<i>R</i> 1 = 0.0325 / <i>wR</i> 2 = 0.0804	
<i>E</i> ² -1	0.938	
Goof	1.014	

5.2.7 $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PMe}_3)_6][\text{Ta}_3\text{NiS}_4\text{Cl}_6(\text{PMe}_3)_4]_2$ (7)

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{126}\text{Cl}_{12}\text{Ni}_5\text{P}_{14}\text{S}_{10}\text{Ta}_6$	
Molare Masse [g/mol]	3190.26	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	$P31c$	
Zellkonstanten	a [Å]	17.106 (2)
	b [Å]	17.106 (2)
	c [Å]	20.487 (4)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	120
Volumen [Å ³]	5192 (2)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	2.041	
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.928	
Messtemperatur [K]	197 (2)	
Messbereich θ [°]	3.77 bis 31.86	
Gemessene Reflexe	19618	
Unabhängige Reflexe	8276 [$R_{\text{int}} = 0.0902$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3060	
Anzahl der verfeinerten Parameter	268	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	0.300/-0.200	
R-Werte	$R1 = 0.0764$, $wR2 = 0.2115$	
$ E^2 - 1 $	0.812	
Goof	1.100	
Flack-Parameter	-0.024(14)	

5.2.8 $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{S}_4(\text{PMe}_3)_6\text{Cl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} (8 \cdot \text{CH}_3\text{CN})$

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{P}_6\text{S}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	999.87	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$	
Zellkonstanten	a [Å]	27.241 (5)
	b [Å]	27.241 (5)
	c [Å]	11.063 (2)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	90
	Volumen [Å ³]	8210 (3)
Z	8	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.618	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.030	
Messtemperatur [K]	150 (2)	
Messbereich θ [°]	1.50 bis 26.85	
Gemessene Reflexe	62749	
Unabhängige Reflexe	8637 [$R_{\text{int}} = 0.661$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4079	
Anzahl der verfeinerten Parameter	349	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	2.237/-1.008	
R-Werte	$R1 = 0.0384, wR2 = 0.1050$	
$ E^2 - 1 $	0.998	
GooF	1.168	
Flack-Parameter	0.409(18)*	

* Der gemessene Kristall war verzwillingt und wurde mit TWIN-refinement gelöst.

5.2.9 $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} (9 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN})$

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	1262.04	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zellkonstanten	a [Å]	36.797 (7)
	b [Å]	10.740 (2)
	c [Å]	26.090 (5)
	α [°]	90
	β [°]	96.41(3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	10246 (4)	
Z	8	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.636	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.630	
Messtemperatur [K]	173 (2)	
Messbereich θ [°]	3.66 bis 31.92	
Gemessene Reflexe	22105	
Unabhängige Reflexe	11102 [$R_{\text{int}} = 0.0436$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5072	
Anzahl der verfeinerten Parameter	562	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.944/-1.715	
R-Werte	$R1 = 0.0497/ wR2 = 0.1720$	
$ E^2 - 1 $	1.019	
Goof	1.100	

5.2.10 $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (10 · 2 CH_3CN)

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{Se}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	1449.64	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a [Å]	12.275 (3)
	b [Å]	14.693 (3)
	c [Å]	16.275 (3)
	α [°]	83.40 (3)
	β [°]	82.35 (3)
	γ [°]	76.17 (3)
	Volumen [Å ³]	2814 (1)
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.711	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.922	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messbereich θ [°]	1.72 bis 27.03	
Gemessene Reflexe	15707	
Unabhängige Reflexe	10757 [$R_{\text{int}} = 0.0378$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1412	
Anzahl der verfeinerten Parameter	538	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.972/-1.870	
R-Werte	$R1 = 0.0579$, $wR2 = 0.1788$	
$ E^2 - 1 $	0.992	
Goof	1.032	

5.2.11 $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2.5 \text{ CH}_3\text{CN}$ (11 · 2.5 CH_3CN)

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{N}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Ta}_2 \cdot 2.5 \text{ CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	1636.48	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zellkonstanten	a [Å]	37.371 (8)
	b [Å]	10.918 (2)
	c [Å]	25.963 (5)
	α [°]	90
	β [°]	96.05 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	10534 (4)	
Z	8	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	2.064	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.135	
Messtemperatur [K]	200 (2)	
Messbereich θ [°]	3.34 bis 31.93	
Gemessene Reflexe	41018	
Unabhängige Reflexe	11958 [$R_{\text{int}} = 0.1270$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	6248	
Anzahl der verfeinerten Parameter	579	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	5.430/-6.326	
R-Werte	$R1 = 0.0759$, $wR2 = 0.2239$	
$ E^2 - 1 $	0.999	
Goof	1.091	

5.2.12 $[\text{Ta}_2\text{Ni}_2\text{Se}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 1.5 \text{ CH}_3\text{CN} (12 \cdot 1.5 \text{ CH}_3\text{CN})$

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{N}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{Se}_4\text{Ta}_2 \cdot 1.5 \text{ CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	1803.56	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zellkonstanten	a [Å]	37.477 (8)
	b [Å]	10.915 (2)
	c [Å]	26.049 (5)
	α [°]	90
	β [°]	95.86 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	10600 (4)	
Z	8	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	2.235	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	10.671	
Messtemperatur [K]	150 (2)	
Messbereich θ [°]	1.82 bis 27.17	
Gemessene Reflexe	41347	
Unabhängige Reflexe	11599 [$R_{\text{int}} = 0.1651$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	6648	
Anzahl der verfeinerten Parameter	527	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	5.416/-5.627	
R-Werte	$R1 = 0.0809, wR2 = 0.2455$	
$ E^2 - 1 $	1.001	
Goof	1.242	

5.2.13 TaNiBr₄(PPh₃)(NC(CH₃)PPh₃)(CH₃CN)(13)

Summenformel	C ₄₀ H ₃₆ Br ₄ N ₂ NiP ₂ Ta	
Molare Masse [g/mol]	1165.95	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zellkonstanten	a [Å]	16.166 (3)
	b [Å]	13.618 (3)
	c [Å]	19.235 (4)
	α [°]	90
	β [°]	112.84 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3902 (1)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.985	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.494	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messbereich θ [°]	1.40 bis 27.04	
Gemessene Reflexe	28899	
Unabhängige Reflexe	8517 [<i>R</i> _{int} = 0.1389]	
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2244	
Anzahl der verfeinerten Parameter	453	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	3.593/-2.840	
R-Werte	<i>R</i> 1 = 0.0671, <i>wR</i> 2 = 0.1556	
<i>E</i> ² -1	0.935	
Goof	0.976	

5.2.14 [TaNi₃Se₄(PPh₃)₃(CH₃CN)₃]₂[Ta₂OCl₁₀] · 14 CH₃CN (14 · 14 CH₃CN)

Summenformel	C ₁₂₀ H ₁₀₈ Cl ₁₀ N ₆ Ni ₆ OP ₆ Se ₈ Ta ₄ · 14 CH ₃ CN	
Molare Masse [g/mol]	4472.94	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zellkonstanten	a [Å]	13.326 (3)
	b [Å]	34.320 (7)
	c [Å]	18.644 (4)
	α [°]	90
	β [°]	102.72 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	8317 (3)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.786	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.304	
Messtemperatur [K]	120 (2)	
Messbereich θ [°]	1.27 bis 26.00	
Gemessene Reflexe	34959	
Unabhängige Reflexe	14759 [R _{int} = 0.0982]	
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ(F ₀)	4356	
Anzahl der verfeinerten Parameter	744	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	3.007/-1.544	
R-Werte	R1 = 0.1139; wR2 = 0.3518	
E ² -1	0.929	
Goof	1.111	

5.2.15 $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} (15 \cdot \text{CH}_3\text{CN})$

Summenformel	$\text{C}_{82}\text{H}_{70}\text{Cl}_{10}\text{Ni}_2\text{OP}_4\text{Ta}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	2105.14	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a [Å]	12.008(2)
	b [Å]	13.362(3)
	c [Å]	13.526(3)
	α [°]	99.96(3)
	β [°]	90.11(3)
	γ [°]	107.09(3)
	Volumen [Å ³]	2040(1)
Z	1	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.714	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.582	
Messtemperatur [K]	120(2)	
Messbereich θ [°]	1.62 bis 28.22	
Gemessene Reflexe	18123	
Unabhängige Reflexe	9249 [$R_{\text{int}} = 0.0533$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1040	
Anzahl der verfeinerten Parameter	497	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.672/-1.943	
R-Werte	$R1 = 0.0373$; $wR2 = 0.0925$	
$ E^2 - 1 $	0.827	
Goof	1.058	

5.2.16 [TaNi₄S₅Cl₂(PPh₃)₄] · 1/3 PPh₃ · CH₃CN (16 · CH₃CN)

Summenformel	C ₇₂ H ₆₀ Cl ₂ Ni ₄ P ₄ S ₅ Ta · 1/3 P(C ₆ H ₅) ₃ · CH ₃ CN	
Molare Masse [g/mol]	1811.53	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}$	
Zellkonstanten	a [Å]	55.748(8)
	b [Å]	55.748(8)
	c [Å]	12.796(3)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	120
	Volumen [Å ³]	34440(10)
Z	18	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.572	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.730	
Messtemperatur [K]	150(2)	
Messbereich θ [°]	1.65 bis 28.32	
Gemessene Reflexe	37559	
Unabhängige Reflexe	18860 [$R_{\text{int}} = 0.0742$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	16416	
Anzahl der verfeinerten Parameter	819	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.740/-1.390	
R-Werte	$R1 = 0.0479$, $wR2 = 0.1283$	
$ E^2 - 1 $	0.917	
Goof	0.827	

5.2.17 [Ta₂Ni₅Se₆(dppm)₄Cl₂] · 8 CH₃CN · C₄H₁₀O (17 · 8 CH₃CN · C₄H₁₀O)

Summenformel	C ₁₀₆ H ₈₈ Cl ₂ Ni ₅ P ₈ Se ₆ Ta ₂ · 8 CH ₃ CN · C ₄ H ₁₀ O	
Molare Masse [g/mol]	3140.13	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zellkonstanten	a [Å]	18.821(4)
	b [Å]	27.913(6)
	c [Å]	26.301(5)
	α [°]	90
	β [°]	110.54(3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	12939(5)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.621	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.274	
Messtemperatur [K]	150(2)	
Messbereich θ [°]	1.37 bis 27.12	
Gemessene Reflexe	84591	
Unabhängige Reflexe	27726 [R _{int} = 0.0830]	
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ(F ₀)	6344	
Anzahl der verfeinerten Parameter	1258	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	2.205/-5.497	
R-Werte	R1 = 0.0679; wR2 = 0.2036	
E ² -1	0.991	
Goof	0.967	

5.2.18 [Ta₂Co₃S₅Br₃(PMe₃)₅(CH₃CN)] · CH₃CN (18 · CH₃CN)

Summenformel	C ₁₇ H ₄₈ Br ₃ Co ₃ NP ₅ S ₅ Ta ₂ · CH ₃ CN	
Molare Masse [g/mol]	1401.19	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zellkonstanten	a [Å]	10.947 (2)
	b [Å]	34.362 (7)
	c [Å]	12.277 (3)
	α [°]	90
	β [°]	112.99 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	4251 (2)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	2.189	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.543	
Messtemperatur [K]	150(2)	
Messbereich θ [°]	3.78 bis 31.91	
Gemessene Reflexe	23975	
Unabhängige Reflexe	9551 [<i>R</i> _{int} = 0.0578]	
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2664	
Anzahl der verfeinerten Parameter	369	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.704/-3.164	
R-Werte	<i>R</i> 1 = 0.0443, <i>wR</i> 2 = 0.1440	
<i>E</i> ² -1	0.964	
Goof	1.166	

5.2.19 [TaCo₄Se₆Cl₃(PPhMe₂)₆] (19)

Summenformel	C ₄₈ H ₆₆ Cl ₃ Co ₄ P ₆ Se ₆ Ta	
Molare Masse [g/mol]	1825.61	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zellkonstanten	a [Å]	11.938 (2)
	b [Å]	18.550 (4)
	c [Å]	26.643 (5)
	α [°]	90
	β [°]	91.88 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	5897 (2)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	2.056	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.986	
Messtemperatur [K]	150(2)	
Messbereich θ [°]	3.69 bis 31.84	
Gemessene Reflexe	41512	
Unabhängige Reflexe	13791 [<i>R</i> _{int} = 0.0853]	
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	3520	
Anzahl der verfeinerten Parameter	633	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	5.493/-3.457	
R-Werte	<i>R</i> 1 = 0.0513, <i>wR</i> 2 = 0.1718	
<i>E</i> ² -1	0.994	
Goof	1.070	

5.2.20 $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ta}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{SCN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (20 · CH_3CN)

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{C}_{10}\text{Co}_2\text{N}_8\text{P}_2\text{S}_{10}\text{Ta}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	1782.57	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pna2_1$	
Zellkonstanten	a [Å]	21.152 (4)
	b [Å]	25.548 (5)
	c [Å]	14.705 (3)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	7946 (3)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.490	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.497	
Messtemperatur [K]	150(2)	
Messbereich θ [°]	1.25 bis 25.98	
Gemessene Reflexe	27282	
Unabhängige Reflexe	12038 [$R_{\text{int}} = 0.0579$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3544	
Anzahl der verfeinerten Parameter	828	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.048/-1.037	
R-Werte	$R1 = 0.0399$, $wR2 = 0.1010$	
$ E^2 - 1 $	0.772	
Goof	1.074	
Flack-Parameter	0.005(6)	

5.2.21 $[\text{NbCo}_4\text{Se}_6(\text{dppe})_4][\text{CoBr}_3(\text{thf})_2] \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (21 · 3 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)

Summenformel	$\text{C}_{112}\text{H}_{112}\text{Br}_6\text{Co}_6\text{NbO}_2\text{P}_8\text{Se}_6 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	
Molare Masse [g/mol]	3353.80	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zellkonstanten	a [Å]	27.690 (6)
	b [Å]	17.273 (3)
	c [Å]	29.055 (6)
	α [°]	90
	β [°]	103.54 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	13511 (5)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.649	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.334	
Messtemperatur [K]	150 (2)	
Messbereich θ [°]	1.40 bis 27.19	
Gemessene Reflexe	40504	
Unabhängige Reflexe	14354 [$R_{\text{int}} = 0.0917$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	6628	
Anzahl der verfeinerten Parameter	732	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	3.846/-2.789	
R-Werte	$R1 = 0.1068$, $wR2 = 0.3324$	
$ E^2 - 1 $	0.912	
Goof	1.149	

5.2.22 [TaCo₄Se₆(dppe)₄][TaCl₅(O(CH₂)₄Cl)₂ · 6 CH₃CN (22 · 6 CH₃CN)

Summenformel	C ₁₁₂ H ₁₁₂ Cl ₁₂ Co ₄ O ₂ P ₈ Se ₆ Ta ₃ · 6 CH ₃ CN	
Molare Masse [g/mol]	3655.78	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a [Å]	27.430 (6)
	b [Å]	17.810 (8)
	c [Å]	29.040 (6)
	α [°]	90
	β [°]	102.99 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	13824 (7)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.757	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.786	
Messtemperatur [K]	203 (2)	
Messbereich θ [°]	2.32 bis 25.90	
Gemessene Reflexe	53500	
Unabhängige Reflexe	12503 [R _{int} = 0.0966]	
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ(F ₀)	7124	
Anzahl der verfeinerten Parameter	693	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.773/-1.253	
R-Werte	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0996	
E ² -1	1.070	
Goof	1.158	

5.2.23 [TaCo₄Se₆(dppe)₄]₂[Co₂Br₆(dppe)] · 18 C₄H₈O (23 · 18 C₄H₈O)

Summenformel	C ₂₃₄ H ₂₁₄ Br ₆ Co ₁₀ P ₁₈ Se ₁₂ Ta ₂ · 18 C ₄ H ₈ O	
Molare Masse [g/mol]	7261.58	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Zellkonstanten	a [Å]	18.182 (4)
	b [Å]	20.783 (4)
	c [Å]	21.902 (4)
	α [°]	76.31 (3)
	β [°]	89.56 (3)
	γ [°]	80.65 (3)
Volumen [Å ³]	7930 (3)	
Z	1	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.521	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.474	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messbereich θ [°]	1.40 bis 27.05	
Gemessene Reflexe	63386	
Unabhängige Reflexe	32152 [R _{int} = 0.0509]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3644	
Anzahl der verfeinerten Parameter	1495	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	5.983/-3.953	
R-Werte	R1 = 0.0604, wR2 = 0.1931	
E ² -1	0.932	
Goof	1.036	

5.2.24 $[\text{NbCo}_2\text{Se}_3\text{Cl}_3(\text{dpppr})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} (24 \cdot \text{CH}_3\text{CN})$

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{NbP}_4\text{Se}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	1419.89	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Zellkonstanten	a [Å]	11.814 (2)
	b [Å]	19.506 (4)
	c [Å]	12.364 (3)
	α [°]	90
	β [°]	91.19 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2849 (1)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.655	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.981	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messbereich θ [°]	1.72 bis 27.20	
Gemessene Reflexe	19204	
Unabhängige Reflexe	10986 [$R_{\text{int}} = 0.0619$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1412	
Anzahl der verfeinerten Parameter	617	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	0.818/-1.041	
R-Werte	$R1 = 0.0492$, $wR2 = 0.1186$	
$ E^2 - 1 $	0.713	
Goof	1.000	
Flack-Parameter	0.015(10)	

5.2.25 $[\text{NbCl}_4(\text{NC}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_3\text{CN} (25 \cdot \text{CH}_3\text{CN})$

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{NbP} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	621.15	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	a [Å]	9.984 (2)
	b [Å]	10.328 (2)
	c [Å]	14.632 (3)
	α [°]	104.44 (3)
	β [°]	102.77 (3)
	γ [°]	102.18 (3)
	Volumen [Å ³]	1367 (1)
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.509	
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.907	
Messtemperatur [K]	210 (2)	
Messbereich θ [°]	2.12 bis 25.98	
Gemessene Reflexe	5460	
Unabhängige Reflexe	4054 [$R_{\text{int}} = 0.0304$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	628	
Anzahl der verfeinerten Parameter	358	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	0.325/-0.533	
R-Werte	$R1 = 0.0363, wR2 = 0.0994$	
$ E^2 - 1 $	0.887	
Goof	1.062	

5.2.26 [Fe(dppm)₂(CH₃CN)₂][NbFe₃S₄Cl₃(dppm)(CH₃CN)]₂ · 4 CH₃CN · 2 CH₂Cl₂ (26 · 4 CH₃CN · 2 CH₂Cl₂)

Summenformel	C ₁₀₈ H ₁₀₀ Cl ₆ Fe ₇ N ₄ Nb ₂ P ₈ S ₈ · 4 CH ₃ CN · 2 CH ₂ Cl ₂	
Molare Masse [g/mol]	3081.70	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zellkonstanten	a [Å]	25.279 (5)
	b [Å]	14.967 (3)
	c [Å]	38.693 (8)
	α [°]	90
	β [°]	106.61 (3)
	γ [°]	90
	Volumen [Å ³]	14029 (5)
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.459	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.940	
Messtemperatur [K]	150 (2)	
Messbereich θ [°]	1.60 bis 17.89	
Gemessene Reflexe	26083	
Unabhängige Reflexe	9363 [<i>R</i> _{int} = 0.1181]	
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	6248	
Anzahl der verfeinerten Parameter	1403	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	2.463/-0.986	
R-Werte	<i>R</i> 1 = 0.0982, <i>wR</i> 2 = 0.2841	
<i>E</i> ² -1	0.967	
Goof	1.044	

5.2.27 [Fe(dppm)₂(CH₃CN)₂][TaFe₃S₄Cl₃(dppm)(CH₃CN)]₂ · 4 CH₃CN · 2 CH₂Cl₂ (27 · 4 CH₃CN · 2 CH₂Cl₂)

Summenformel	C ₁₀₈ H ₁₀₀ Cl ₆ Fe ₇ N ₄ Ta ₂ P ₈ S ₈ · 4 CH ₃ CN · 2 CH ₂ Cl ₂	
Molare Masse [g/mol]	3252.74	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zellkonstanten	a [Å]	25.868 (5)
	b [Å]	14.959 (3)
	c [Å]	38.805 (8)
	α [°]	90
	β [°]	105.96 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	14437 (5)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.497	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.625	
Messtemperatur [K]	173 (2)	
Messbereich θ [°]	3.24 bis 31.91	
Gemessene Reflexe	112730	
Unabhängige Reflexe	34552 [<i>R</i> _{int} = 0.894]	
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	6484	
Anzahl der verfeinerten Parameter	1398	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	4.006/-4.056	
R-Werte	<i>R</i> 1 = 0.0973, <i>wR</i> 2 = 0.2893	
<i>E</i> ² -1	0.972	
Goof	1.073	

5.2.28 $[\text{Fe}(\text{dppmSe})_2\text{Cl}][\text{TaFe}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (28 · CH_2Cl_2)

Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{69}\text{Cl}_4\text{Fe}_4\text{NP}_6\text{Se}_6\text{Ta} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Molare Masse [g/mol]	2296.97	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>	
Zellkonstanten	a [Å]	13.251 (3)
	b [Å]	18.781 (4)
	c [Å]	33.217 (7)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	8267 (3)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.846	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.999	
Messtemperatur [K]	110 (2)	
Messbereich θ [°]	1.54 bis 27.12	
Gemessene Reflexe	51804	
Unabhängige Reflexe	9260 [$R_{\text{int}} = 0.2403$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4468	
Anzahl der verfeinerten Parameter	429	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.735/-2.151	
R-Werte	$R1 = 0.0680$, $wR2 = 0.1954$	
$ E^2 - 1 $	0.993	
Goof	0.960	

5.2.29 $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{SePh})_6(\text{CH}_3\text{CN})_4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (29 · 2 CH_3CN)

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Nb}_2\text{Se}_8 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	1638.12	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zellkonstanten	a [Å]	9.759 (2)
	b [Å]	15.413 (3)
	c [Å]	19.025 (4)
	α [°]	90
	β [°]	99.84 (3)
	γ [°]	90
	Volumen [Å ³]	2820 (1)
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.929	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.102	
Messtemperatur [K]	173 (2)	
Messbereich θ [°]	3.06 bis 31.82	
Gemessene Reflexe	21732	
Unabhängige Reflexe	6730 [$R_{\text{int}} = 0.0587$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1568	
Anzahl der verfeinerten Parameter	346	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.755/-1.883	
R-Werte	$R1 = 0.0465/ wR2 = 0.1478$	
$ E^2 - 1 $	0.977	
Goof	1.053	

5.2.30 $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{SPh})_4(\text{CH}_3\text{CN})_4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (30 · 2 CH₃CN)

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Nb}_2\text{S}_6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	1115.50	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellkonstanten	a [Å]	14.670(3)
	b [Å]	10.462(2)
	c [Å]	15.856(3)
	α [°]	90
	β [°]	102.91(3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2372 (1)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.562	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.479	
Messtemperatur [K]	173 (2)	
Messbereich θ [°]	3.89 bis 31.95	
Gemessene Reflexe	13753	
Unabhängige Reflexe	5437 [$R_{\text{int}} = 0.0682$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1120	
Anzahl der verfeinerten Parameter	247	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	3.540/-1.115	
R-Werte	$R1 = 0.0592$, $wR2 = 0.2126$	
$ E^2 - 1 $	0.912	
Goof	1.121	

5.2.31 (NEt₄)₃[NbFe₂S₄(SPh)₄] (31)

Summenformel	C ₄₈ H ₈₀ Fe ₂ N ₃ NbS ₈	
Molare Masse [g/mol]	1160.24	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a [Å]	27.487 (6)
	b [Å]	11.049 (2)
	c [Å]	20.565 (4)
	α [°]	90
	β [°]	117.53 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	5538.3 (2)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.391	
Diffraktometer	STOE CCD	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.056	
Messtemperatur [K]	150 (2)	
Messbereich θ [°]	3.08 bis 31.80	
Gemessene Reflexe	22144	
Unabhängige Reflexe	6374 [<i>R</i> _{int} = 0.0430]	
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2440	
Anzahl der verfeinerten Parameter	325	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.534/-1.389	
R-Werte	<i>R</i> 1 = 0.0540, <i>wR</i> 2 = 0.1678	
<i>E</i> ² -1	0.981	
Goof	1.107	

5.2.32 (NEt₄)₃[NbFe₂Se₄(SPh)₄] (32)

Summenformel	C ₄₈ H ₈₀ Fe ₂ N ₃ NbS ₄ Se ₄	
Molare Masse [g/mol]	1347.84	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a [Å]	27.780 (6)
	b [Å]	11.193 (2)
	c [Å]	20.663 (4)
	α [°]	90
	β [°]	117.83 (3)
	γ [°]	90
Volumen [Å ³]	5682(2)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.576	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.445	
Messtemperatur [K]	100 (2)	
Messbereich θ [°]	1.66 bis 27.08	
Gemessene Reflexe	12458	
Unabhängige Reflexe	5766 [<i>R</i> _{int} = 0.1259]	
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2728	
Anzahl der verfeinerten Parameter	323	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.831/-1.011	
R-Werte	<i>R</i> 1 = 0.0766, <i>wR</i> 2 = 0.2168	
<i>E</i> ² -1	0.931	
Goof	0.973	

5.2.33 $(\text{NEt}_4)_3[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (33 · CH_3CN)

Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{105}\text{Fe}_6\text{N}_3\text{Nb}_2\text{S}_{17} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	2187.48	
Kristallsystem	Hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3/m$	
Zellkonstanten	a [Å]	17.804 (3)
	b [Å]	17.804 (3)
	c [Å]	16.712 (3)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	120
Volumen [Å ³]	4588 (1)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	1.584	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.592	
Messtemperatur [K]	150 (2)	
Messbereich θ [°]	3.34 bis 31.86	
Gemessene Reflexe	36953	
Unabhängige Reflexe	4594 [$R_{\text{int}} = 0.0499$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2245	
Anzahl der verfeinerten Parameter	210	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	3.573/-1.648	
R-Werte	$R_1 = 0.0495$; $wR_2 = 0.1522$	
$ E^2 - 1 $	1.025	
GooF	1.251	

5.2.34 $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_6\text{Se}_8(\text{SePh})_9] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (34 · CH_3CN)

Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{105}\text{Fe}_6\text{N}_3\text{Nb}_2\text{Se}_{17} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	
Molare Masse [g/mol]	2985.92	
Kristallsystem	Hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3/m$	
Zellkonstanten	a [Å]	18.150(3)
	b [Å]	18.150(3)
	c [Å]	16.907(3)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	120
	Volumen [Å ³]	4824 (2)
Z	2	
Röntgenographische Dichte [cm ⁻³]	2.056	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.560	
Messtemperatur [K]	150 (2)	
Messbereich θ [°]	3.43 bis 31.73	
Gemessene Reflexe	39113	
Unabhängige Reflexe	4635 [$R_{\text{int}} = 0.1043$]	
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2858	
Anzahl der verfeinerten Parameter	198	
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	3.414/-2.103	
R-Werte	$R_1 = 0.0550$; $wR_2 = 0.1639$	
$ E^2 - 1 $	1.016	
Goof	1.154	

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden gemäß *Synthesekonzept 1 (Kapitel 3.2)* Niob(V)- bzw. Tantal(V)halogenide mit Salzen der elektronenreichen Übergangsmetalle Kupfer, Nickel, Cobalt bzw. Eisen und unterschiedlichen Chalkogenanen in Gegenwart von Phosphanen zur Reaktion gebracht. Hierbei ist es gelungen, eine Reihe von chalkogenverbrückten, heterodimetallischen Clusterverbindungen mit sehr unterschiedlichen Strukturmotiven darzustellen.

Das in dieser Chemie bereits gut bekannte Strukturmotiv der kantenverbrückten $[\text{NbE}_4]$ -Einheit konnte auch in einigen der hier dargestellten Verbindungen beobachtet werden. Darunter weist ${}^{\infty}[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ (**1**) eine Besonderheit auf, indem sich einzelne $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me})_3]$ -Fragmente in Form von polymeren Ketten im Kristall anordnen (*Kapitel 3.3.1*).

Etwa die Hälfte der dargestellten Cluster enthalten Heterokubaneinheiten als zentrales Strukturmotiv. Verbindungen, die diese Struktureinheit beinhalten, sind im *Kapitel 3.7.3.1* vergleichend zusammengefasst. Neben diesen in der Chemie der Heterodimetall-Chalkogenidcluster gut bekannten Struktureinheiten, konnten auch eine Reihe von Verbindungen mit seltener beobachtetem strukturellem Aufbau erhalten werden.

So weist die Verbindung $[\text{Nb}_2\text{Cu}_2(\text{S}^n\text{Pr})_8\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ (**4**) eine Zickzack-Kette aus vier Metallatomen auf (*Kapitel 3.3.4*). Sehr selten entstehen in dieser Chemie pentanukleare Clustermoleküle, wobei mit $[\text{MCo}_4\text{Se}_6(\text{DPPE})_4]^{k+}$ ($\text{M} = \text{Nb}$, $k = 2$ **21a**; $\text{M} = \text{Ta}$, $k = 2$ **22a**; $\text{M} = \text{Ta}$, $k = 1$ **23a**), $[\text{TaNi}_4\text{S}_5\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**16**), $[\text{Ta}_2\text{Co}_3\text{S}_5(\text{PMe}_3)_5\text{Br}_3\text{CH}_3\text{CN}]$ (**18**) und $[\text{TaCo}_4\text{Se}_6\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_6]$ (**19**) im Rahmen dieser Arbeit Vertreter dieser Substanzklasse erhalten werden konnten. In den Kationen **21a–23a** liegen alle Metallatome in einer Ebene, wobei jeweils vier Cobaltatome ein zentrales Niobatom umgeben (*Kapitel 3.5.4*), während die Metallatome in den Verbindungen **16** (*Kapitel 3.4.7*), **18** (*Kapitel 3.5.1*) und **19** (*Kapitel 3.5.2*) eine trigonale Bipyramide aufspannen.

Gemäß *Synthesekonzept 2* konnten außerdem die besonderen Ligandeigenschaften der Chalkogenoniobate $[\text{NbS}_4]^{3-}$ und $[\text{NbSe}_4]^{3-}$ genutzt werden, um die Verbindungen $(\text{NEt}_4)_3[\text{NbFe}_2\text{E}_4(\text{SPh})_4]$ ($\text{E} = \text{S}$ **31**, Se **32**) zu synthetisieren (*Kapitel 4.3.29 und 4.3.30*). Dabei wurde das erst kürzlich von *Feuerhake* dargestellte $\text{Li}_3[\text{NbSe}_4]$ erstmals erfolgreich zur Synthese von Heterodimetallclustern eingesetzt.

Durch magnetische Messungen war es möglich, Informationen über die Anzahl der ungepaarten Elektronen in den untersuchten Clustern zu erhalten, wobei in einigen Fällen die Oxidationsstufen der Metallatome bestätigt und die Existenz von Metall–Metall-Bindungen in den Verbindungen belegt werden konnten.

Durch den experimentellen Nachweis des diamagnetischen Verhaltens von $[\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_6]$ (**8**) ist es beispielsweise gelungen, den Metallatomen die Oxidationsstufen +IV für Niob und +I für Nickel zuzuordnen und das Vorliegen einer Nb–Nb- und einer Ni–Ni-Bindung zu belegen (*Kapitel 3.4.2*). In den Verbindungen **21** und **23** konnten zusätzlich zur Bestätigung der Oxidationsstufen auch zwischen *high spin*- und *low spin*-Elektronenkonfiguration der Metallatome unterschieden werden (*Kapitel 3.5.4*). Außer den Oxidationsstufen der Metallatome und der Bindungssituation ist auch die Kommunikation zwischen spintragenden Metallionen von Interesse. So war es möglich, aus dem magnetischen Verhalten beispielsweise von Verbindung **31** auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den im Molekül vorliegenden *high spin*-Fe(II)-Ionen zu schließen (*Kapitel 3.6.5*).

Neben der Charakterisierung der Verbindungen durch Kristallstrukturanalyse und Suszeptibilitätsmessungen, die den festen Zustand beschreiben, konnten wenige Verbindungen zusätzlich in Lösung untersucht werden. So drückt sich das im Festkörper paramagnetische Verhalten von **31**, **32** und $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9]$ (**33**) auch in den ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen aus, indem die Protonensignale der terminalen Phenylthiolatoliganden gegenüber dem freien Phenylthiolation stark verschoben sind.

Es ist in dieser Arbeit gelungen, eine Vielzahl neuer Clusterverbindungen mit sehr unterschiedlichen Strukturmotiven darzustellen. Insbesondere durch den Einsatz der Metalle Nickel, Cobalt und Eisen konnten Verbindungen erhalten werden, die sich von den besser untersuchten Niob-/Tantal-Kupfer-Chalkogen-Systemen in ihrem strukturellen Aufbau und ihren Eigenschaften unterscheiden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Untersuchung des magnetischen Verhaltens zur Charakterisierung solcher Cluster eine gute Ergänzung zur Kristallstrukturanalyse darstellt.

7 Anhang

7.1 Verwendete Abkürzungen

M	Elektronenarmes Übergangsmetall
M'	Elektronenreiches Übergangsmetall
M*	Metallatom
E	Chalkogen
X	Halogen
L	Ligand
ax	Axial
äq	Äquatorial
Kat	Kation
An	Anion
2-Fe*	Protein mit Fe ₂ S ₂ -Einheit
4-Fe*	Protein mit Fe ₄ S ₄ -Einheit
Me	Methyl
Et	Ethyl
ⁱ Pr	iso-Propyl
ⁿ Pr	n-Propyl
ⁿ Bu	n-Butyl
^t Bu	tert-Butyl
Ph	Phenyl
thf	Tetrahydrofuran
MeCN	Acetonitril
TTHA	Triethylentetraminhexaacetat
Cit	Citrat
Cl ₄ -cat	2,3,4,5-Tetrachlorocatechol
i-mnt	Iso-malonitrildithiolat
pp ₃	Tris.(2-diphenylphosphinoethyl)phosphan
Cp	Cyclopentadienyl
Cp'	Methylcyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
depe	1,2-Bis(diethylphosphino)ethan
odpdp	1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol
dppm	1,1-Bis(diphenylphosphino)methan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dpppr	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dppmSe	1,1-(Diphenylphosphino-diphenylphosphanselenid)methan
Mecalix	<i>p-tert.</i> -Butyl-calix[4]arenmethylether
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DMSMe ₂	Dimercaptosuccinatdimethylester
NMR	Kernmagnetische Resonanz
IR	Infrarot
ESI	Elektrospray Ionisation
MS	Massenspektrometrie

δ	chemische Verschiebung
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
dd	Dublett von Dublett
dt	Dublett von Triplett
sept	Septett
sh	Schulter
m	Multiplett
vw	sehr schwach
w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
br	breit

7.2 Nummerierung der Verbindungen

- 1 [NbCu₃Se₄(PⁱPr₂Me)₃]
- 2 [NbCu₄S₄Cl(PPh₃)₄]
- 3 [Nb₂Cu₆Se₆Cl₄(PiPr₃)₆]
- 4 [Nb₂Cu₂(SⁿPr)₈Cl₂(PⁿPr₃)₂]
- 5 [Nb₂Cu₆(SⁿPr)₁₂Cl₄(PⁱPr₃)₂]
- 6 [NbCu₂(SePh)₆(PⁱPr₂Me)₂]
- 7 [Ta₃NiS₄Cl₆(PMe₃)₄]₂[Ni₃S₂(PMe₃)₃]
- 8 [Nb₂Ni₂S₄Cl₂(PMe₃)₆]
- 9 [Nb₂Ni₂S₄Cl₄(PPh₃)₂(MeCN)₂]
- 10 [Nb₂Ni₂Se₄Cl₄(PPh₃)₂(MeCN)₂]
- 11 [Ta₂Ni₂S₄Br₄(PPh₃)₂(MeCN)₂]
- 12 [Ta₂Ni₂Se₄Br₄(PPh₃)₂(MeCN)₂]
- 13 [TaNiSe₂Br₃(PPh₃)₂(MeCN)]
- 14 [TaNi₃Se₄(PPh₃)₃(MeCN)₃]₂[Ta₂OCl₁₀]
- 15 [Ni(PPh₃)₂Cp][Ta₂OCl₁₀]
- 16 [TaNi₄S₅Cl₂(PPh₃)₄] · 1/3 PPh₃
- 17 [Ta₂Ni₅Se₆(dppm)₄Cl₂]
- 18 [Ta₂Co₃S₅(PMe₃)₅Br₃CH₃CN]
- 19 [TaCo₄Se₆Cl₃(PPhMe₂)₆]
- 20 (NEt₄)₂[Ta₂Co₂S₄(PPh₃)₂(SCN)₆]
- 21 [NbCo₄Se₆(dppe)₄][CoBr₃(thf)]₂
- 22 [TaCo₄Se₆(dppe)₄][TaCl₅(O(CH₂)₄Cl)]₂
- 23 [TaCo₄Se₆(dppe)₄]₂[Co₂Br₆(dppe)]
- 24 [NbCo₂Se₃Cl₃(dpppr)₂]
- 25 [NbCl₄(NC(H)(CH₃)PPh₃)(CH₃CN)]
- 26 [Fe(dppm)₂(MeCN)₂][NbFe₃S₄Cl₃(dppm)(MeCN)]₂
- 27 [Fe(dppm)₂(MeCN)₂][NbFe₃S₄Cl₃(dppm)(MeCN)]₂
- 28 [Fe(dppmSe)₂][TaFe₃Se₄Cl₃(dppm)(MeCN)]
- 29 [Nb₂Fe₂Se₂(SePh)₆(MeCN)₄]
- 30 [Nb₂Fe₂S₂Cl₂(SPh)₄(MeCN)₄]
- 31 (NEt₄)₃[NbFe₂S₄(SPh)₄]



Die Verbindungen **7**, **11–20**, **22**, **23**, **27** und **28** wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Ibrahim Issac synthetisiert.

8 Literatur

- [1] J. Grimm, W. Grimm, *Deutsches Wörterbuch*, Hirzel Verlag, Leipzig **1854-1960**.
- [2] F. A. Cotton, *Quarterly Reviews* **1966**, *20*, 389-401.
- [3] a) W. A. Hermann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1986**, *25*, 56-76; b) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, *27*, 1277-1296; c) S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279-317.
- [4] E. I. Stiefel, K. Matsumoto (Eds.), *Transition Metal Sulfur Chemistry*, ACS Symposium. Ser., **1996**, 653.
- [5] M. H. Chisholm (Ed.), *Early Transition Metal Clusters with π -Donor Ligands*, VCH Publishers, New York, **1995**.
- [6] D. Masui, T. Kochi, Z. Tang, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 69-79.
- [7] M. R. Dubois, *Chem. Rev.* **1989**, *1*, 1-9.
- [8] M. D. Curtis, J. W. Schwank, L. T. Thompson, P. D. Williams, *U.S. Patent 4605751*.
- [9] a) D. Curtis, *J. Clusterscience*, **1996**, *7*, 247-262; b) C. Bianchini, A. Meli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 801-814; c) R. R. Chianelli, *Cat. Rev. Sci. Eng.* **1984**, *26*, 361-393; d) D. A. Vivic, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606-7617; e) F. E. Massoth, *Adv. Catal.* **1978**, *27*, 265; e) J. Topsøe, B. S. Clausen, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, *26*, 395; f) O. Weisser, S. Landa, *Sulfide Catalysts, Their Properties and Applications*, Pergamon Press, London, **1973**.
- [10] a) S.-B. Yu, A. D. Watson, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2353-2377; b) S.-B. Yu, M. Droege, B. Segal, S.-H. Kim, T. Sanderson, A. D. Watson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1325-1328.
- [11] S. H. Laurie, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *12*, 2443-2450.
- [12] a) M. Feliz, J. M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6132-6138; b) S. Shi, W. Ji, S. H. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3615-3616; c) B. W. Eichhorn, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 139-237.
- [13] M. B. Maple, O. Fisher (Eds.), *Topics in Current Physics, Superconductivity in Ternary Compounds 2: Superconductivity and Magnetism*, vol. 34, Springer-Verlag, Heidelberg, **1982**.
- [14] R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 1-74.
- [15] R. R. Eady, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2739.
- [16] I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, Univ. Science Books, Mill Valley, **1994**, Kapitel 7.
- [17] J. M. Berg, R. H. Holm, *'Iron-sulfur Proteins'*, ed. T. G. Spiro, Wiley-Interscience, **1982**, S. 1 und darin angegebene Referenzen.
- [18] S. M. Malinak, D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 599-662.
- [19] S. M. Koo, R. Bergero, A. Salifoglou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4844-4846.

- [20] a) J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. De Pamphilis, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1032-1045; b) W. O. Gillum, R. B. Frankel, S. Foner, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1095-1100.
- [21] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 993-995.
- [22] B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3523-3534.
- [23] J. L. Seela, J. C. Huffmann, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1258-1260.
- [24] E. Babaian-Kibala, F. A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 77-82.
- [25] S. Koenig, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2720-2724.
- [26] a) C. M. Bolinger, J. Darkwa, G. Gammie, S. D. Gammon, J. W. Lyding, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **1986**, *5*, 2386-2388; b) J. Darkwa, J. L. Lockermeyer, P. D. W. Boyd, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 141-149.
- [27] B. S. Snyder, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2339-2347.
- [28] M. G. Kanatzidis, W. R. Dunham, W. R. Hagen, and D. Coucouvanis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 356-358.
- [29] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry* **1999**, *1*, 183.
- [30] S. König, A. Eichhöfer, N. R. M. Crawford, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 713-716.
- [31] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364-1367, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1303-1365.
- [32] D. Fenske, C. E. Anson, A. Eichhöfer, O. Fuhr, A. Ingendoh, C. Persau, C. Richert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5376-5381.
- [33] a) G. Nimitz, P. Marquard, H. Gleiter, *J. Cryst. Growth* **1988**, *86*, 66-71; b) J. Koutecky, P. Fantucci, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 539-587; c) M. D. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049-1109; d) M. M. Kappes, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 369-389; e) H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43-55.
- [34] V. A. Fedorin, *Semiconductors* **1993**, *27*, 1996.
- [35] a) B. A. Mansour, S. E. Demian, H. A. Zayed, *J. Mater. Sci.* **1992**, *3*, 249-252; b) Z. Vucic, O. Milat, V. Horvatic, Z. Ogorelek, *Phys. Rev.* **1981**, *B24*, 5398.
- [36] J. J. Berzelius, *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.* **1826**, *7*, 262; **1826**, *8*, 269.
- [37] E. Corleis, *Liebigs Ann. Chem.* **1886**, *232*, 254.
- [38] a) G. Krüss, *Liebigs Ann. Chem.* **1884**, *225*, 1; b) G. Krüss, K. Ohnmais, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 2547; c) G. Krüss, K. Ohnmais, *Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *263*, 39.
- [39] a) R. Kebabcioglu, A. Müller, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *8*, 59; b) R. Kebabcioglu, A. Müller, W. Ritter, *J. Mol. Struct.* **1971**, *9*, 207-211.
- [40] A. Müller, E. Diemann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 65.
- [41] A. Müller, E. Diemann, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 79.
- [42] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957-977.

- [43] a) T. Shibahara, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 143; b) T. Shibahara, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 73-147; c) X. Wu, P. Chen, S. Du, N. Zhu, J. Lu, *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 265-285; d) T. Saito, H. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2403; e) T. Saito, *Adv. Inorg. Chem.* **1996**, *44*, 45; f) R. Hernandez-Molina, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3137; g) R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov, A. G. Sykes, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 223; h) Q.-F. Zhang, W.-H. Leung, X. Xin, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 35-49; i) R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271; j) M. N. Sokolov, V. P. Fedin, A. G. Sykes, *Comprehensive coordination chemistry II* **2003** *4*, 761.
- [44] Y. P. Zhang, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3875-3876.
- [45] A. Müller, E. Diemann, V. V. K. Rao, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2961.
- [46] a) T. Saito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 97; b) J. C. P. Gabriel, K. Boubekeur, S. Uriel, P. Batail, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2037; c) V. E. Fedorov, N. G. Naumov, Y. V. Mironov, A. V. Virovets, S. B. Artemkina, K. A. Brylev, S. S. Yarovoi, S. S. Yarovoi, O. A. Efremova, U. H. Paek, *J. Struct. Chem.* **2002**, *43*, 669; c) H. D. Selby, B. K. Roland, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 933.
- [47] M. Latroche, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1503-1505.
- [48] C. Crevecoeur, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 757.
- [49] Y. Lu, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3317-3320.
- [50] J. Sola, Y. Do, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1706-1713.
- [51] S. C. Lee, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9654-9655.
- [52] R. Feuerhake, H. Sahin, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1741-1742.
- [53] D. Fenske, I. Issac, A. Rothenberger *J. Cluster Sci.* **2007**, *18*, 19-26.
- [54] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 5-16.
- [55] A. Müller, J. Schimanski, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 107-114.
- [56] A. Lorenz, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2232-2248.
- [57] R. Feuerhake, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2317-2324.
- [58] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 91.
- [59] a) A. Müller, H. Bögge, E. Königer-Ahlborn, W. Hellmann, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2301-2304; b) E. Königer-Ahlborn, A. Müller, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 725-726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 680-681.
- [60] R. Hernandez-Molina, M. Sokolov, P. Esparza, C. Vincent, R. Llusar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 847-851.
- [61] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4308-4314.
- [62] R. Pätow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1279-1288.
- [63] a) R. R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Adv. Catal.* **1994**, *40*, 177-232; b) H. L. Hoffmann, *Hydrocarb. Proc.* **1991**, *70*, 37; c) F. E. Massoth, *Adv. Catal.* **1978**, *27*, 265.
- [64] J. A. Kovacs, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 711-718.

- [65] a) F. Osterloh, Y. Sanakis, R. J. Staples, E. Münck, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2199-2203; b) Y. Zhang, J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14292-14293; c) J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4624-4631; d) Y. Zhang, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 674-682.
- [66] M. Koutmos, D. Coucouvanis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5133-5135.
- [67] T. Saito, Y. Kaijtani, T. Yamagata, H. Imoto, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2951.
- [68] A. Lorenz, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4537-4541.
- [69] K. Brandenburg, *DIAMOND Version 3.1, Crystal and Molecular Structure Visualization*, **2005**, Bonn.
- [70] a) A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257-260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 242-245; b) J. Besinger, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *7*, 1487.
- [71] a) A. Lorenz, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **2001**; b) R. Pätow, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **2002**; c) R. Feuerhake, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **2004**.
- [72] z. B. a) B. K. Vainstein, V. M. Fridkin, V. L. Indenbom, *Structure of Crystals*, Springer-Verlag, **1995**; b) J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199; c) U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher **1996**.
- [73] S. M. Owen, *Polyhedron* **1988**, *7*, 253-283.
- [74] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Stuttgart **1996**, S. 163-175.
- [75] a) K. Tatsumi, Y. Sekiguchi, A. Nakamura, R. E. Cramer, J. Rupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1358-1359; b) J. L. Seela, J. C. Huffmann, G. Christou, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1797-1799; c) P. M. Boorman, T. Chivers, K. N. Mahadev, B. D. O'Dell, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, L35-37; d) P. M. Boorman, B. D. O'Dell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 257-261.
- [76] S. D. Apte, S. S. Zade, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics* **2003**, *22*, 5473-5477.
- [77] A. Lorenz, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4537-4541.
- [78] R. Feuerhake, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2317-2324.
- [79] a) M. Draganjac, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 139-140; b) R. Eisenberg, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 411-416; c) R. Eisenberg, E. I. Stiefel, R. C. Rosenberg, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2874-2876; d) R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1844-1849; e) A. E. Smith, G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, W. J. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5798-5799; f) M.J. Bennett, M. Cowie, J. L. Martin, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7504-7505.
- [80] J. L. Martin, J. Takats, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1358-1364.
- [81] A. J. Benton, M. G. B. Drew, R. J. Hobson, D. A. Rice, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1304-1309.
- [82] M. G. Drew, I. B. Baba, D. A. Rice, D. M. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *44*, L217-218.
- [83] F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3509-3510.
- [84] a) M. G. B. Drew, D. A. Rice, D. M. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, *9*, 1821-1828; b) M. Cowie, M. J. Bennett, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1589-1595; c) K. Tatsumi, Y. Sekiguchi, A.

- Nekamura, R. E. Cramer, J. J. Rupp, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 95-96; d) S. M. Koo, R. Bergero, A. Salifoglu, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4844-4846.
- [85] G. W. A. Fowles, D. J. Tidmarsh, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 631-638.
- [86] J. Andrès, M. Feliz, J. Fraxedas, V. Hernández, J. T. López-Navarette, R. Llusar, G. Sauthier, F. R. Sensato, B. Silvi, C. Bo, J. M. Campanera, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2159-2166.
- [87] M. Feliz, J. M. Gariga, R. Llusar, S. Uriel, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6132-6138.
- [88] T. Shibahara, M. Yamasaki, H. Akashi, T. Katayama, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2693-2699.
- [89] B.-L. Ooi, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3199-3804.
- [90] C. S. Bahn, A. Tan, S. Harris, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2770.
- [91] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, *31*, L431-L43.
- [92] D. Fenske, H. Fleischer, H. Krautscheid, J. Magull, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1990**, *45*, 127-133.
- [93] H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3272.
- [94] R. Pätow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1279-1288.
- [95] J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston, T. D. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, *11*, 1867-1872.
- [96] H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 152-153.
- [97] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart **1996**, S. 241-243.
- [98] S. Woodward, M. D. Curtis, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2140-2146.
- [99] a) A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 1078; b) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie – Niob, Teil B1*, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**, 170; c) U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1996**, S. 209.
- [100] R. Pätow, I. Isaac, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1437-1440.
- [101] R. A. Jones, B. R. Whittlesey, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 852-856.
- [102] R. A. Jones, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, *2*, 874-878.
- [103] K.-P. Zalkin, J. Strähle, J. Weidlein, *Z. Naturforschung B*, **1980**, *35*, 300.
- [104] W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 579.
- [105] F. A. Cotton, W. T. Hall, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3525.
- [106] Vergleich mit N–C-Abständen der freien Acetonitrilmoleküle, die in einigen während dieser Arbeit ermittelten Kristallstrukturen vorliegen.
- [107] F. A. Cotton, R. C. Najjar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1866-1869.
- [108] a) A. Müller, P. Christophliemk, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 753; b) M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1213.
- [109] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957-977.

- [110] E. Nordlander, S. C. Lee, W. Cen, Z. Y. Wu, C. R. Natoli, A. DiCicco, A. Filipponi, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5549-58.
- [111] L. Pauling, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1976**, *73*, 4290-4293.
- [112] L. M. Cirjak, R. E. Ginsburg, L. F. Dahl, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 470-472.
- [113] P. Sevillano, S. König, D. Himmel, O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2005**, *631*, 2236-40.
- [114] M. A. Aubart, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1793-1794.
- [115] K. I. Goldberg, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4953.
- [116] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993-995.
- [117] R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [118] J. Zhou, M. J. Scott, Z. Hu, G. Peng, E. Münck, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10843-10854.
- [119] a) Y. Takegami, T. Ueno, R. Hirai, *J. Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1966**, *4*, 973-974; b) Patent: *Bis(4-chlorobutyl) ethers from tetrahydrofuran*, **1963**, BE 634194 19631104.
- [120] L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 351-367.
- [121] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers **1942-1993**.
- [122] R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt, *Magnetic properties of transition metal compounds*, New York, Springer-Verlag, **1977**.
- [123] B. I. Eremenko, F. Nefedov, H. Berke, B. F. Kolobkov, V. M. Novotortsev, *Organometallics* **1995**, *14*, 1132-1138.
- [124] a) W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123; b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds – The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxo, Nitrido, Imido, Alkylidene, or Alkylidyne Ligands*, Wiley, New York, **1988**; c) P. Mountford, *Chem. Commun.* **1997**, 2127; d) L. H. Gade, P. Mountford, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *65*, 216; e) R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 83; f) T. R. Cundari, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 807; g) T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879; h) S. Dürr, B. Bechlars, U. Radius, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4215-4226.
- [125] S. Seifert, P. Leibnitz, H. Spieß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1037-1040.
- [126] I. Issac, unveröffentlichtes Ergebnis, **2007**.
- [127] J. A. Kovacs, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 207-271.
- [128] R. Clérac, D. Fenske, I. Issac, A. Rothenberger, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 190-197.
- [129] L. M. D. R. S. Martins, M. T. Duarte, A. M. Galvao, C. Resende, A. J. L. Pombeiro, R. A. Henderson, D. J. Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3311-3317.
- [130] J. E. Barclay, A. Hills, D. L. Hughes, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2871-2877.
- [131] J. B. Cook, B. K. Nicholson, D. W. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 860-869.

- [132] J. H. Lee, S. W. Lee, *J. Korean Chem.* **2000**, *44*, 311-315.
- [133] J. Han, M. Huang, D. Coucouvanis, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2523-2530.
- [134] B.-S. Kang, Z.-N. Chen, Z. Lin, H.-X. Zhang, H.-Q. Liu, X.-Y. Huang, *J. Coord. Chem.* **1999**, *46*, 409-424.
- [135] L. Maier, G. M. Kosolapoff, *Organic Phosphorous compounds* **1972**, *4*, 1-73 und darin angegebene Referenzen.
- [136] K. D. Demadis, C. F. Campana, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7832-7833.
- [137] L. Sacconi, M. Di Vaira, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 810-815.
- [138] A) L. Sacconi, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 248-256; b) L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 351-367.
- [139] M. O. Workman, S. G. Dyer, D. W. Meek, *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 1543-1548.
- [140] P. Oudet, M. M. Kubicki, C. Moise, *Organometallics* **1994**, *13*, 4278-4284.
- [141] B. Thiyagarajan, L. Michalczyk, V. G. Young Jr., J. W. Bruno, *Organometallics* **1997**, *16*, 5884-5892.
- [142] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203-283.
- [143] F. Weigend, *schriftliche Mitteilung* **2006** (Funktional BP-86 mit def-SV(P) und zugehörigen RI-J-Auxiliärbasen: a) A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992** *97*, 2571; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997** *97*, 119; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 8822.)
- [144] a) F. Weigend, *schriftliche Mitteilung* **2005** (Funktional B-P 86 (2-3) mit def2-SV(P) (4-5) und zugehörigen Auxiliärbasen (5); b) TURBOMOLE, Version 5-8 (c) Universität Karlsruhe **2005**; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; e) A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; f) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.)
- [145] Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4635-4642.
- [146] S. C. Lee, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9655-9657.
- [147] G. N. La Mar, W. DeW. Horrocks, Jr., R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules, Principles and Applications*, Academic Press New York **1973**.
- [148] R. H. Holm, W. D. Phillips, B. A. Averill, J. J. Mayerle, T. Herskovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2109-2117.
- [149] G. Christou, P. K. Mascharak, W. H. Armstrong, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2820-2831.
- [150] W. Cen, S. C. Lee, J. Li, F. M. MacDonnell, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9515-9523.
- [151] R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271-1290.
- [152] G. Christou, C. David Garner, *J. C. S. Dalton Trans.* **1980**, 2354-2362.
- [153] K. S. Hagen, J. G. Reynolds, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4054-4063.

- [154] S. C. Lee, J. Li, J. C. Mitchell, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4333-4338.
- [155] R. Feuerhake, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2317-2324.
- [156] Stoe&Cie. GmbH, *Stoe IPDS Steuersoftware V 2.73*, Darmstadt **1996**.
- [157] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen **1997**.
- [158] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen **1997**.
- [159] G. M. Sheldrick, SHELXP 5.05, Program for Molecular Graphics, Göttingen **1994**.

DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich mich bei Prof. D. Fenske danken: für die interessante Themenstellung, die Freiheit bei der Bearbeitung des Themas, seine Unterstützung in jeglicher Hinsicht, seine immerwährende Gesprächsbereitschaft.

Priv.-Doz. Dr. U. Radius danke ich dafür, dass er mir die nötigen Grundlagen und den Spaß am Forschen mitgegeben und mir in vielen Fragen und bei diversen Anliegen weitergeholfen hat.

Weiterhin bin ich Dr. Ibrahim Issac sehr zum Dank verpflichtet, der mich während den ganzen drei Jahren sehr unterstützt hat. Ohne seine Anregungen und Hilfe wäre die Arbeit nur halb so gut geworden.

Dr. Olaf Fuhr, Dipl. Chem. Heino Sommer, Dipl. Chem. Benjamin Reiser und meiner Mutter danke ich herzlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die daraus resultierenden hilfreichen Anregungen und interessanten Diskussionen.

Besonders bedanken muss ich mich natürlich bei Matthias Fühl für seinen Fleiß im Labor, die zuverlässige Erledigung aller ihm aufgetragenen Arbeiten.

Bei Dr. Rodolphe Clérac bedanke ich mich für die lehrreiche Woche in Bordeaux, in der ich lernte, mit einem SQUID zu arbeiten, und für die Beantwortung zahlreicher Fragen, die er mir in der Folgezeit beantwortet hat.

Bei Anette Baust, Siegrid Maurer, Gabi Kuhne, Sibylle Schneider und Klaus Maisch bedanke ich mich für die Erledigung diverser Anliegen.

Prof. Dr. A. Powell danke ich dafür, dass ich diverse Geräte in ihrem Arbeitskreis benutzen durfte.

Dr. Yanhua Lan danke ich für ihre Hilfe bei den SQUID-Messungen.

Ivo Krummenacher danke ich für die CV-Messungen genommen hat, die zwar nicht in dieser Arbeit auftauchen, jedoch sicherlich noch Publikationen eingearbeitet werden.

Dr. Florian Weigend danke ich für die DFT-Rechnungen, die er für mich durchgeführt hat.

Dr. Ralf Burgert und Dr. Oliver Hampe danke ich für die Aufnahme der ESI-Massenspektren.

Meinem Arbeitskreis und so manch anderen Kollegen aus anderen Arbeitsgruppen danke ich für das gute Arbeitsklima und die schöne Zeit hier.

Bernd Schucker, Werner Kastner, Frank Rieß und Jenz Schenzielorz danke ich für die nette Erledigung meiner technischen Anliegen.

Kalam Keilhauer danke ich für die Reparatur meiner Glasgeräte.

Helga Berberich und Dr. Eberhard Matern danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Manola Stay danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Bei Christine Schilling, Irene Hassinger und Andrea Kutzer bedanke ich mich für ihre Mithilfe im Labor.

Meinen Eltern, Geschwistern und Großeltern danke ich für ihre unglaubliche Unterstützung – nicht nur in den letzten drei Jahren.

Jeff danke ich dafür, dass er immer für mich da war, auch wenn er meistens viel zu weit weg ist.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Bettina Bechlars
Geburtsdatum	23.03.1978
Geburtsort	Karlsruhe
Nationalität	deutsch

AUSBILDUNG

DISSERTATION

07/04 - 07/07	Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Fenske am Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe
----------------------	--

STUDIUM

02/04	Erfolgreicher Abschluss des Diplomstudiums Chemie an der Universität Karlsruhe
09/03 - 02/04	Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. U. Radius am Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe Thema: „Calix[4]aren-stabilisierte Imidokomplexe des fünfwertigen Vanadium“
09/01 – 01/02	Akademisches Jahr an der University of Massachusetts, Amherst, USA (Baden-Württemberg Stipendium)
04/98 - 02/04	Studium an der Universität Karlsruhe, Studiengang Chemie, Schwerpunkt: Anorganische Chemie
10/97 - 01/98	Studium an der Universität Karlsruhe, Studiengang Biologie

STUDIENBEGLEITENDE TÄTIGKEITEN

- 07/04 - 07/07** Betreuung und Ausbildung von Studenten in den Grundpraktika Chemie, Universität Karlsruhe
- 07/04 - 07/07** Ausbildung von Studenten im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe
- 03/06** Leitung eines Seminars zum Grundpraktikum Chemie für Chemieingenieure
- 09/06 – 12/06** Betriebsunterricht für Auszubildende des Berufsziels Chemielaborant
- 03/04 - 06/04** Wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe von Prof. M. J. Maroney, University of Massachusetts, Amherst, USA
Projekt: „Untersuchungen des Nickel-enthaltenden Enzyms Superoxid Dismutase“
- 09/01 – 05/02** Praktikum in der Arbeitsgruppe von Prof. M. J. Maroney, University of Massachusetts, Amherst
Projekte: „Die Rolle des Nickels in Hydrogenasen“ und „Untersuchungen von Modellsystemen des Enzyms Superoxid Dismutase“
- 02/02 – 05/02** Teaching assistant für das Praktikum für Fortgeschrittene - Anorganische Chemie, University of Massachusetts, Amherst, USA

SCHULISCHE AUSBILDUNG

- 08/88 – 06/97** Allgemeine Hochschulreife am Europa-Gymnasium Wörth a. Rhein

PUBLIKATIONEN UND PRÄSENTATIONEN

PUBLIKATIONEN

**Manuskript
in Arbeit** Bechlars B., Isaac I., Feuerhake R., Clérac R., Fenske D., Synthesis and structures of new chalcogene bridged heterobimetallic cluster compounds with heterocubane-like structure

08/06 Duerr S., Bechlars B., Radius U., Calix[4]arene supported group 5 imido complexes. *Inorganica Chimica Acta* (2006), 359(13), 4215-4226.

VORTRAG

09/06 Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen der Anorganischen Chemie in Hirschegg, Österreich
Titel: „Neue heterodimetallische, chalcogenverbrückte und Ligand-stabilisierte Clusterverbindungen des Niob“

POSTERPRÄSENTATIONEN UND KONFERENZEN

03/06 Frühjahrssymposium 2006 des Jungchemikerforums der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Konstanz
Titel: “New chalcogene bridged heterobimetal clusters of niobium”

07/06 Alpenforum des Jungchemikerforums München, Oberammergau

09/06 CFN-Summerschool on Molecular Nanostructures, Bad Herrenalb
Titel: “New chalcogene bridged heterobimetal clusters of niobium”