

- [172] L. Zborilova, P. Gebauer, *Z. Chem.* 19, 32 (1979); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 448, 5 (1979); L. Zborilova, P. Gebauer, J. Strnad, *Z. Chem.* 19, 255 (1979).
- [173] Bei der Fluorierung von S_4N_4 mit AgF_2 in CCl_4 sind im Reaktionsgemisch neben anderen Produkten (NSF_4), NSF , $(NSF)_3$ und NSF_3 zu isolieren [10]. $(NSF)_4$ und (NSF) , entstehen auch bei der Tieftemperaturfluorierung von S_4N_4 mit $F_2 + He$ in einem Nickelrohr (N. J. Maraschin, R. L. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8601 (1972)). $(NSF)_4$ ist das Primärprodukt, bei dessen Zersetzung NSF entsteht. Aus diesem bilden sich dann die anderen Fluoride.
- [174] H. Schröder, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 298, 78 (1959).
- [175] G. A. Wiegers, A. Vos, *Acta Crystallogr.* 14, 562 (1961); 16, 152 (1963).
- [176] B. Krebs, S. Pohl, O. Glemser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 548; B. Krebs, S. Pohl, *Chem. Ber.* 106, 1069 (1973).
- [177] A. J. Banister, A. C. Hazell, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 282; G. A. Wiegers, A. Vos, *ibid.* 1962, 387; A. C. Hazell, G. A. Wiegers, A. Vos, *Acta Crystallogr.* 20, 186 (1966).
- [178] Auch die Strukturen von $(NSF)_3$ und $(NSCl)_3$ sind praktisch gleich [171].
- [179] W. A. Jolly, *Adv. Chem. Ser.* 110, 92 (1972).
- [180] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.* 1960, 2423.
- [181] P. Cassoux, O. Glemser, J. F. Labarre, *Z. Naturforsch. B* 32, 41 (1977).
- [182] H. Wagner, O. Glemser, unveröffentlicht; H. Wagner, Dissertation, Universität Göttingen 1976. Die Reaktion wurde durch Messung des ^{19}F -NMR-Spektrums verfolgt. *cis*-Fluor gibt ein Singulett, *trans*-Fluor ein A_2B -Spektrum (vgl. [187]).
- [183] R. Mews, D. L. Wagner, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 412, 148 (1975).
- [184] Dies gilt, allerdings eingeschränkt, auch für $(NSOCl)_3$, das mit schwachen Nucleophilen unter Ringerhaltung reagiert, z.B. T. J. Maricich, M. H. Khalil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 195; *Inorg. Chem.* 18, 912 (1979).
- [185] T. P. Lin, U. Klingebiel, O. Glemser, *Angew. Chem.* 84, 1149 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 1095 (1972).
- [186] H. Klüwer, O. Glemser, *Z. Naturforsch. B* 32, 1209 (1977).
- [187] F. Seel, G. Simon, *Z. Naturforsch. B* 19, 354 (1964).
- [188] D. L. Wagner, H. Wagner, O. Glemser, *Chem. Ber.* 108, 2469 (1975).
- [189] Ein analoges Anion ist bei den isoelektronischen Hexahalogencyclotriphosphazenen noch nicht beobachtet worden.
- [190] D. L. Wagner, H. Wagner, O. Glemser, *Z. Naturforsch. B* 30, 279 (1975).
- [191] $\delta(^{19}F) = -64.2$ (d, F_β); -62.7 (dq, F_α), $J_{FF} = 3.75$ Hz. Die beiden F-Atome sind *cis*-ständig.
- [192] D. L. Wagner, H. Wagner, O. Glemser, *Z. Naturforsch. B* 33, 300 (1978).
- [193] D. L. Wagner, H. Wagner, O. Glemser, *Chem. Ber.* 109, 1424 (1976).
- [194] H. Thamm, T. P. Lin, O. Glemser, E. Niecke, *Z. Naturforsch. B* 27, 1431 (1972).
- [195] T. P. Lin, O. Glemser, *Chem. Ber.* 109, 3537 (1976).
- [196] H. Wagner, R. Mews, T. P. Lin, O. Glemser, *Chem. Ber.* 107, 584 (1974).
- [197] H. Wagner, D. L. Wagner, O. Glemser, *Chem. Ber.* 110, 683 (1977).
- [198] D. Schäfer, M. Becke-Goehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 362, 1 (1968).
- [199] J. Weiss, R. Mews, O. Glemser, *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.* 1976, 213
- [200] Vgl. auch R. Bartczko, R. Gleiter, *Chem. Ber.* 113, 1138 (1980).
- [201] $(NSOF)_3$ erwies sich *in vitro* als wirksam gegen *Fasciola* (Leberegel), doch scheint die Verbindung toxisch zu sein; Bayer AG, unveröffentlicht.

Dreikernige Cluster „elektronenarmer“ Übergangselemente

Von Achim Müller, Rainer Jostes und F. Albert Cotton^[+]

Dreikernige Cluster der „early transition elements“, das heißt der Elemente der linken Hälfte der Übergangsreihen, repräsentieren die einfachsten Clustertypen. Sie zeichnen sich durch außerordentlich starke Bildungstendenz und hohe Stabilität aus, so daß sie unter sehr verschiedenen Bedingungen entstehen und ihre dreieckigen M_3 -Gerüste bei Ligandenaustauschreaktionen erhalten bleiben. Diesen Clustern kommt für die Chemie der erwähnten Elemente – besonders aus der 4d- und 5d-Serie – in mittleren Oxidationsstufen große Bedeutung zu. Im Falle von Mo^{IV} interessiert die Biorelevanz. Die Chemie, Molekül- und Elektronenstruktur solcher Verbindungen werden in diesem Fortschrittsbericht systematisch behandelt. Hierbei wird der Bezug zur kristallfeldtheoretischen Behandlung von einkernigen Metallkomplexen hergestellt.

1. Einleitung

Die Chemie der Werner-Komplexe vom Typ ML_n (M =Übergangsmetall aus der 3d-Serie, L =schwacher Ligand ohne π -Acceptoreigenschaften) ist im Detail bekannt^[1a]. Anhand der Ligandenfeldtheorie oder ähnlicher Näherungsmethoden sowie exakterer Verfahren^[1b] werden die molekulare und elektronische Struktur wie auch Ligandenaustauschreaktionen verständlich. Während Komplexe dieses Typs mit 3d-Metallen in niedrigen Oxidationszuständen (wie z. B. $[M(H_2O)_6]^{2+}$ -Ionen) in wäßriger Lösung existieren, gibt es von den „frühen“ 4d- und 5d-Metallen anscheinend keine entsprechenden Verbindungen. Allerdings ist in der Literatur noch nicht deutlich darauf hingewiesen

worden, daß die schwereren „early transition elements“ isolierte Dreikern-Cluster mit schwachen Liganden bilden, die durch sehr verschiedenartige Reaktionen entstehen können. Diese Spezies, die für die letztgenannten Übergangselemente in mittleren Oxidationszuständen von wesentlicher Bedeutung sind, haben eine starke Bildungstendenz. An ihrer zentralen M_3 -Einheit ist Ligandenaustausch in vielfältiger Weise möglich, wobei die Elektronenniveaus mit einfachen Näherungen (vergleichbar der kristallfeldtheoretischen Behandlung einkerniger Komplexe) beschrieben werden können. Die Bildung von Mehrkernstrukturen mit Metall-Metall-Bindungen erscheint auch, vor allem im Falle des Molybdäns, für die Biochemie wichtig zu sein – und zwar besonders im Hinblick auf die Tatsache, daß sich die Cluster leicht in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur bilden.

Im folgenden sollen Bindung, Struktur und Chemie dieser Verbindungsklasse systematisch zusammengefaßt werden. Durch Kenntnis der Elektronenstruktur gelingt es, Eigenschaften und Reaktionen der Moleküle zu erklären. Da Clusterverbindungen aktuelles Interesse heischen, empfiehlt es sich, das Augenmerk gerade auf das einfachste Beispiel, den elektronenarmen Dreikern-Cluster, zu richten.

[*] Prof. Dr. A. Müller [*], Dipl.-Chem. R. Jostes
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. F. A. Cotton [*]
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Tex. 77843 (USA)

[+] Korrespondenzautoren.

2. Elektronenarme Dreikern-Cluster und andere Clustertypen der Übergangsmetalle

Man kann zwei Arten von Übergangsmetallclustern unterscheiden: „elektronenreiche“ Cluster von Metallen der rechten Seite des d-Blocks im Periodensystem, in denen die Metalle in niedriger Oxidationsstufe mit starken π -Acceptorliganden kombiniert sind, und „elektronenarme“ Cluster, in denen die Metalle der linken Seite des d-Blocks in höheren Oxidationsstufen zusammen mit schwachen Liganden vorkommen. Die Bindungsverhältnisse bei elektronenreichen Clustern sind bereits diskutiert worden^[2] (wenn auch nicht auf der Basis „exakter“ Berechnungen). Die wenigen bisher vorliegenden Studien an elektronenarmen Clustern gehen von Modellen verschiedener Güte aus: Neben qualitativen Analysen, die sich auf Symmetriebetrachtungen stützen^[3-5], wurden sporadisch, z. B. für $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ^[6a] und $[\text{Re}_3\text{X}_{9+n}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n=0, 3$)^[6], SCF-X α SW-Rechnungen ausgeführt und die Ergebnisse mit photoelektronenspektroskopischen Daten sowie anderen experimentellen Befunden geprüft. Die Konsistenz der einfacheren und exakteren Berechnungen wird an anderer Stelle diskutiert^[7]. Über die Cluster, mit denen sich dieser Beitrag befaßt, ist noch keine zusammenfassende Arbeit veröffentlicht worden. Ein Versuch, die elektronischen Eigenschaften einiger derartiger Cluster mit der Fenske-Hall-Methode zu berechnen und zu interpretieren, wird demnächst beschrieben^[8]. Hier sollen alle elektronenarmen Dreikern-Cluster anhand einer mehr qualitativen Methode, nämlich der von Cotton und Haas^[3], systematisch behandelt werden.

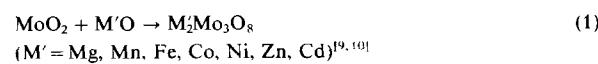
Unter dem Begriff „elektronenarm“ ist zu verstehen, daß die Anzahl der Metallatom-Valenzelektronen ungefähr gleich der Zahl von Elektronen ist, die zur Bildung von Einfachbindungen zwischen benachbarten Metallatomen benötigt werden. Bei den dreikernigen Clustern findet man Verbindungen mit fünf bis acht Elektronen im Metallsystem. Das M_3 -System und die ihm formal zugeordnete Elektronenzahl n sei durch das Symbol $\{M_3\}^n$ bezeichnet. Cluster dieses Typs werden von den Metallen Ti, Zr, Nb, Ta, Mo und W gebildet. Die Annahme einer oberen Grenze von $n=8$ (Ausnahmefälle $\{\text{Mo}_3\}^9$ sind bekannt, aber selten) ist sinnvoll (und theoretisch verständlich), weil die nächsthöhere in Dreikern-Clustern angetroffene Zahl von d-Elektronen 12 beträgt (wie bei Re_3X_9 und ähnlichen Spezies); in diesem Fall liegt eine deutlich verschiedene Elektronenstruktur – mit Doppelbindungen – vor^[6].

3. Synthese und Reaktionen von Cluster-Verbindungen

Dreikern-Cluster der schweren „early transition elements“ können nach sehr verschiedenen Reaktionstypen hergestellt werden, was in der Tat ihre wichtige Rolle in der Chemie dieser Elemente verdeutlicht.

Im Falle von Festkörperreaktionen werden die Reaktionspartner in der Regel stöchiometrisch bei höheren Temperaturen umgesetzt. Hierbei findet man folgende Reaktionstypen:

- Umsetzung von Edukten, die die Metalle bereits in der Oxidationsstufe des Produkts enthalten:



2. Komproportionierungsreaktionen:

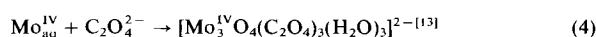


3. Redoxreaktionen:



Zur Herstellung der Cluster in Lösung eignen sich folgende Reaktionstypen:

- Umsetzung von Edukten, die die Metalle bereits in der Oxidationsstufe des Produkts enthalten:



- Solvolyse und Oxidation von Metallverbindungen in niedrigeren Oxidationsstufen:

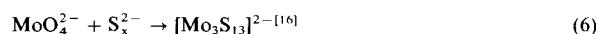
a) Einkernige Reaktanden



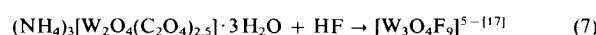
b) Zweikernige Reaktanden



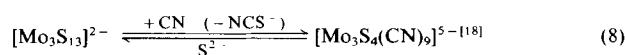
- Solvolyse und Reduktion von Metallverbindungen in höheren Oxidationsstufen:



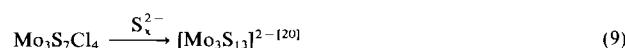
4. Disproportionierungsreaktionen ($2M^V \rightarrow M^{IV} + M^{VI}$):



Weiterhin kann man auch von dreikernigen Clustern ausgehen und sie durch Ligandenaustauschreaktionen (unter Erhaltung der zentralen M_3 -Einheit) oder durch Redoxreaktionen (unter Erhaltung der gesamten Ligandensphäre) in neue Verbindungen umwandeln. Ein wichtiges Beispiel einer Ligandenaustauschreaktion ist der reversible Prozeß



der als Modellreaktion für die Inhibierung der Xanthin-Oxidase durch CN^- in Frage kommt^[19]. Hierbei wird neutraler Schwefel von den $\text{Mo}-(\text{S}_2)-\text{Mo}$ -Brücken auf CN^- übertragen, und die formale Oxidationsstufe von Molybdän bleibt unverändert (Atom-Transfer von aktivierten S_2^{2-} -Liganden). Eine andere erwähnenswerte Ligandenaustauschreaktion ermöglicht die Herstellung von $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ aus $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ ^[12]:



Angemerkt sei, daß aus Disulfido-Molybdän-Verbindungen (mit Metall-Metall-Bindungen) durch reduktive Eliminierung S_2 erzeugt werden kann. So zersetzt sich $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]$ ^[21, 22] bei relativ niedriger Temperatur unter S_2 -Entwicklung. Bei der thermischen Zersetzung von

$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0-2$) entsteht über Zwischenstufen, die möglicherweise koordinativ nicht abgesättigte Dreikern-Cluster enthalten, ohne Änderung des Oxidationszustandes des Metalls MoS_2 ^[23] (das nicht stöchiometrisch gebundene Kristallwasser wird bei 50 °C abgegeben).

Aufgrund der elektronischen Struktur (vgl. Abschnitt 5) sind bei einigen Clustern reversible Redoxreaktionen möglich. Dies wird durch die Existenz der beiden Spezies $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cp}_3]^+$ ^[24] und $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cp}_3]^{2+}$ ^[25] deutlich. Hexamethylbenzol-Derivate von Niob und Tantal des Typs $[\text{M}_3\text{X}_6(\text{C}_6\text{Me}_6)_3]^+$ zeigen reversible Redoxreaktionen^[26]. Die oxidierte, zweifach positiv geladene Spezies ist sehr reaktiv, kann jedoch durch Kristallisation mit einem oxidierenden Anion als Salz isoliert werden^[27]; in Lösung dimerisiert sie zu einem oktaedrischen Cluster^[26].

Die Vielfalt der Herstellungsmethoden bestätigt die starke Bildungstendenz von Dreikern-Clustern, welche die Chemie der Elemente Nb, Mo und W wesentlich beeinflußt. Besonders deutlich wird dies an der einfachen Umsetzung der Carbonylkomplexe $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ mit organischen Säuren [Beispiel (5a)]^[14, 15], an der von MoO_4^{2-} mit S_x^{2-} in H_2O [Beispiel (6)]^[16] oder von $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ mit CN^- in hohem Überschuß [Beispiel (8)]^[18] (unter Erhaltung der Mo_3S_4 -Einheit!). Die leichte Bildung von $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ unter verschiedenen Bedingungen ist ein synergetischer Effekt der starken Bildungstendenz von dreikernigen Mo^{IV} -Clustern und der Eigenschaften von S_2^{2-} -Liganden, die hohe Koordinationszahlen begünstigen und Metallcluster durch optimale Abschirmung stabilisieren können^[22]. $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0-2$) entsteht sogar in fast quantitativer Ausbeute durch Erhitzen einer wäßrigen MoO_4^{2-} -Lösung, die mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$

gesättigt ist^[16c]. In diesem Zusammenhang wird auch die Bildung des Clusters $[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$ durch Disproportionierung aus einer W^{V} -Verbindung [Beispiel (7)]^[17] verständlich.

Das im Beispiel (4) angeführte $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ zeigt die Tendenz von Mo^{IV} , in wäßriger Lösung bei Anwesenheit schwacher Liganden Dreikern-Cluster zu bilden^[13]. Die Befunde von *Souchay*, *Lamache* und Mitarbeitern sowie die Ergebnisse eigener Untersuchungen^[28] weisen darauf hin, daß Lösungen von Mo^{IV} in Salzsäure oder Schwefelsäure (bei einer Konzentration $\geq 3.5\text{ M}$) Dreikern-Cluster enthalten (vgl. auch^[57]). Dafür sprechen vor allem polarographische Messungen, wonach die Reduktion von $\text{Mo}_{\text{aq}}^{\text{IV}}$ zu Mo^{III} über zwei Stufen verläuft: zuerst eine reversible Reduktion mit 2/3 Elektron pro Mo und danach eine irreversible Reduktion mit 1/3 Elektron pro Mo^[28].

Unsere Untersuchungen der elektronischen Struktur dreikerniger Cluster (vgl. Abschnitt 5), besonders solcher mit der zentralen Einheit $[\text{Mo}_3\text{O}_4]$, ergaben, daß diese in den Konfigurationen $\{\text{Mo}_3\}^6$ und $\{\text{Mo}_3\}^8$ in wäßriger Lösung stabil sind. Die polarographischen Daten lassen daher die Interpretation zu, daß bei der ersten Reduktionsstufe aus einem Dreikern-Cluster mit $\{\text{Mo}_3\}^6$ -Konfiguration reversibel ein Cluster mit $\{\text{Mo}_3\}^8$ -Konfiguration entsteht, der bei der zweiten Reduktionsstufe irreversibel unter Bildung von $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ zerstört wird. Eine Dreikern-Struktur für $\text{Mo}_{\text{aq}}^{\text{IV}}$ konnte durch EXAFS-Messungen zwar nicht ausgeschlossen werden^[29], doch wurde ein zweikerniger Komplex favorisiert. Die erstmalige Isolierung einer kristallinen Substanz, nämlich $(\text{NH}_4)_5[\text{Mo}_3\text{O}_4\text{F}_9] \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[57] aus mineralsaurer Lösung ohne Zugabe eines weiteren Komplexbildners spricht ebenfalls für das Vorliegen von dreikernigen Spezies.

Tabelle 1. Cluster-Verbindungen und ihre Eigenschaften.

Verbindung	Struktur-Typ	Metall-Metall-Abstand [\AA]	Elektronenzahl $[\text{M}_3]^{n-}$	Elektronenübergänge [a]/Farbe	Magnetismus	Lit.
$\text{Ti}_3\text{Cl}_{16}$	B ₁	2.954	6	schwarz		[47] [b]
Nb_3Cl_8	B ₁	2.81	7	6, 10, 15 [c]	$\mu_{\text{eff}} = 1.86$	[48]
Nb_3Br_8	B ₁	2.88	7	6, 9, 11 [c]	$\mu_{\text{eff}} = 1.95$	[11]
Nb_3I_8	B ₁	3.00	7	schwarz	$\mu_{\text{eff}} = 1.3$	[11]
$[\text{Nb}_3\text{Cl}_6(\text{C}_6\text{Me}_6)_3]^+$	A	3.334	8	23.8, 29.5, grün [d]	diam.	[26, 30, 49]
$[\text{Nb}_3\text{Br}_6(\text{C}_6\text{Me}_6)_3]^+$	A		8	22.1, 26.5, braun [d]	diam.	[26, 30]
$[\text{Nb}_3\text{Cl}_6(\text{C}_6\text{Me}_6)_3]^{2+}$	A	3.335	7	purpur [e]	ESR: $g = 1.996$	[27]
$[\text{Ta}_3\text{Cl}_6(\text{C}_6\text{Me}_6)_3]^+$	A		8	27.4, 34.7, braun-violett [d]	diam.	[26, 30]
$[\text{Mo}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$	B ₁	2.502	6	19	diam.	[57]
$[\text{Mo}_3\text{S}_3]^{2-}$	B ₂	2.722	6	18.5 (11), 21.5 (36) [f]	diam.	[16, 50]
$\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ [g]	B ₁	2.524	6	schwarz	$\mu_{\text{eff}} = 0.34$	[9, 10]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cp}_3]^+$	B ₁	2.812	6	dunkelgrün	diam.	[24]
$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cp}_3$	B ₁		7	schwarz		[25]
$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4$	B ₂	2.745	6	rot		[12]
$[\text{Mo}_3(\text{Oac})_6(\text{OEt})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	C	2.854	8	17 (3), 22 (3), 26 (3)		[51]
$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$	B ₁	2.486	6	19 (3), 28 (7)		[13]
$[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{acac})_3(\text{OEt})_3]$	B ₁	2.47	6	braun	diam.	[52, 53]
$[\text{Mo}_3\text{OCl}_3(\text{Oac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$	B ₁	2.550	8	dunkelblau		[54]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})]^{5-}$	B ₁	2.766	6	16.3 (5) [h]	diam.	[18]
$[\text{W}_3\text{O}_2(\text{Oac})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	C	2.747	6	gelb		[14]
$[\text{W}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	C	2.745	6			[14]
$[\text{W}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$	C	2.76	6	gelb		[14]
$[\text{W}_3\text{O}_2(\text{Oac})_6(\text{Oac})_3]^-$	C	2.769	6	gelb		[14]
$[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$	B ₁	2.514	6	dunkelrot	diam.	[17]
$[\text{W}_3(\text{OCH}_2\text{CCMe}_3)_3\text{Cr}_3(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]^{12-}$	B ₁	2.610	8	dunkelgrün [i]	W_3 -Einheit diam.	[55]
$\text{Zn}_2\text{W}_3\text{O}_8$	B ₁		6		$\mu_{\text{eff}} = 0.35$	[38]
$[\text{W}_3\text{O}_3\text{Cl}(\text{Oac})\text{Cl}_4(\text{PBu}_3)_3]$	B ₁	2.609	6	rot	diam.	[15]

[a] 10^3 cm^{-1} , in Klammern ϵ -Werte [$10^3 \text{ 1 mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]. [b] H. Schäfer, persönliche Mitteilung. [c] Elektronenabsorptionsspektrum, siehe [37]. [d] Die Farbe kann nur durch zusätzliche Absorptionsbanden, die nicht in [26] erwähnt sind, erklärt werden. [e] Die Farbe ist möglicherweise auf das Anion $(\text{TCNQ})_2^{2-}$ zurückzuführen. [f] Elektronenabsorptionsspektrum, siehe [39]. [g] $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ist die am besten charakterisierte Verbindung des Typs $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ [9]. [h] Elektronenabsorptionsspektrum, A. Müller, U. Reinsch, unveröffentlicht. [i] Die Farbe ist möglicherweise auf den Cr^{3+} -Chromophor in der Verbindung zurückzuführen.

In Tabelle 1 sind die strukturellen, optischen und magnetischen Charakteristika bisher bekannter Dreikern-Cluster mit Angabe der formalen Anzahl der Elektronen im Metallsystem zusammengefaßt.

4. Komplexstrukturen

Für die Koordinationssphäre der betrachteten Dreikern-Cluster gibt es drei Basisstrukturen: ohne μ_3 -Liganden, mit einem μ_3 -Liganden, mit zwei μ_3 -Liganden. Diese drei Strukturtypen bezeichnen wir mit A, B und C. Strukturtyp B tritt in zwei Formen (B_1 und B_2) auf.

Strukturtyp A

Die allgemeine Struktur von Clustern des Typs $[M_3X_6(C_6Me_6)_3]^{n+}$ mit $M = Ti, Zr, Nb, Ta$ und $X = Cl, Br$ zeigt Abbildung 1. Das bekannteste Beispiel aus dieser Gruppe ist $[Nb_3Cl_6(C_6Me_6)_3]^{[26]}$. Jedes Metallatom ist annähernd quadratisch-planar koordiniert und hat zusätzlich einen $\eta^6-C_6Me_6$ -Liganden parallel zu dieser Ebene.

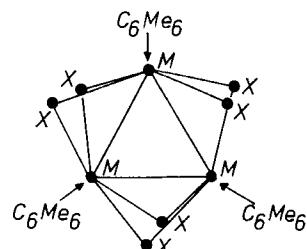


Abb. 1. Struktur von Clustern der Formel $[M_3X_6(C_6Me_6)_3]$ (Typ A).

Für die Titan- und Zirconium-Verbindungen dieses Typs^[30] liegen noch keine Informationen über ihre Struktur und Bindungsverhältnisse vor. Deshalb wurden sie nicht in Tabelle 1 aufgenommen.

Strukturtyp B

Bei Clustern $[M_3(\mu_3-X)(\mu_2-Y)_3L_9]$ tritt in der Regel mit $M = Ti, Nb, Mo, W$ der in Abbildung 2 schematisch dargestellte Strukturtyp B_1 auf. Mögliche Liganden sind: $X = Cl, Br, I, O, OCH_2CMe_3, S; Y = Cl, Br, I, O, S; L = F, Cl, Br, I, O, H_2O, OEt, O_2CCMe_3, CN, 1/3 Cp, 1/2 C_2O_4, 1/2 acac, 1/2 Oac, PBu_3$ ^[1].

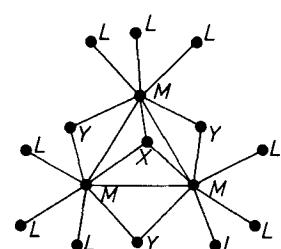


Abb. 2. Struktur von Clustern der Formel $[M_3(\mu_3-X)(\mu_2-Y)_3L_9]$ (Typ B₁).

Jedes Metallatom ist mehr oder weniger verzerrt oktaedrisch koordiniert (MXY_2L_3 -Einheiten; siehe Abbildung 3). Charakteristisch für das Gerüst $[M_3(\mu_3-X)(\mu_2-Y)_3]$ ist, daß es als

[*] In den Fällen $L = Cl, Br, I$ oder O bilden die Liganden intermolekulare Brücken, in den Fällen $L = 1/2 C_2O_4, 1/2 acac$ oder $1/2 Oac$ intramolekulare Brücken; $L = CN$ oder $1/3 Cp$ kommt nur bei $X = Y = S$ vor.

unvollständiger Würfel aufgefaßt werden kann. Ein einfacher Cluster dieses Typs ist $[Mo_3S_4(CN)_9]^{5-}$ (vgl. Abbildung 4).

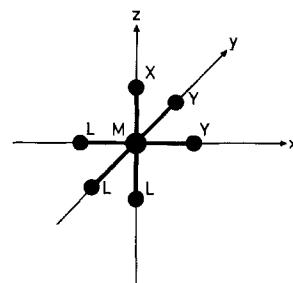


Abb. 3. Koordination und lokales Koordinatensystem einer isoliert betrachteten MXY_2L_3 -Einheit.

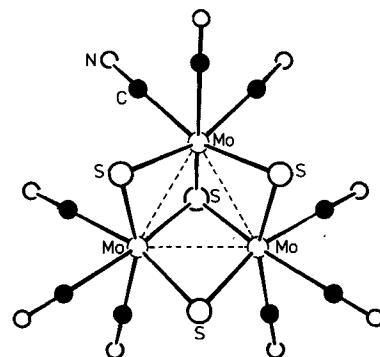


Abb. 4. Struktur des Anions $[Mo_3S_4(CN)_9]^{5-}$.

Lediglich ein isolierter Cluster des Strukturtyps B entspricht nicht der allgemeinen Formel $[M_3(\mu_3-X)(\mu_2-Y)_3L_9]$, nämlich $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ mit der zentralen Einheit $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3]^{4+}$ und der in Abbildung 5 wiedergegebenen Struktur.

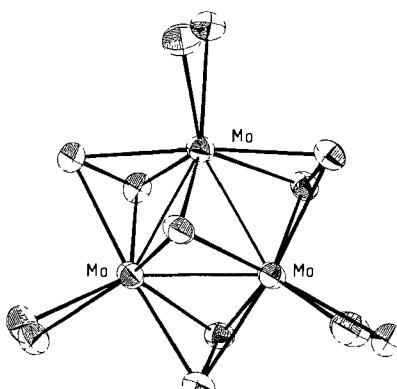


Abb. 5. Struktur von $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ (Typ B₂; ORTEP-Zeichnung).

Die zentrale Einheit kommt auch in einer Festkörperstruktur vor^[12]. Bei Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindungen ist jedes Mo-Atom siebenfach koordiniert. Diese Koordination kann aus der D_{2d} -Struktur von $[Cr(O_2)_4]^{3-}$ ^[31] oder $[Mo(O_2)_4]^{2-}$ ^[32] abgeleitet werden, die durch zwei zueinander senkrechte $M(O_2)_2$ -Ebenen charakterisiert ist. Die Mo-Atome der beiden verschiedenen Spezies von $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ ^[33] in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur besitzen ebenfalls nahezu die gleiche lokale Symmetrie (vgl. Abbildung 6).

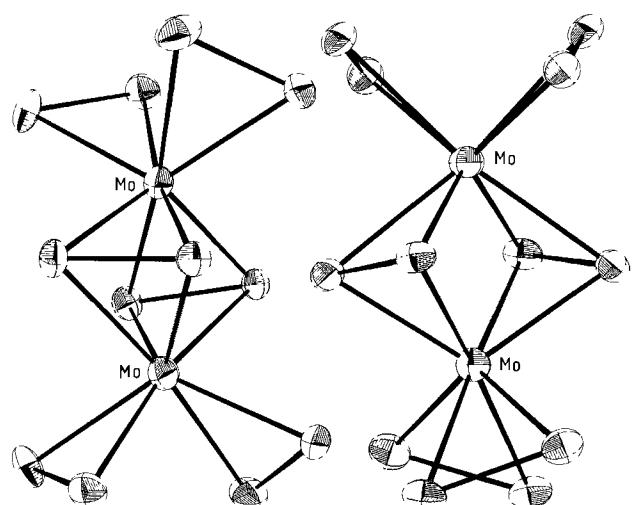
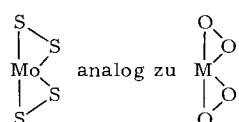


Abb. 6. Struktur der beiden unabhängigen Anionen $[Mo_2S_{12}]^{2-}$ in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle (ORTEP-Zeichnung).

$[Mo_3S_{13}]^{2-}$ enthält als Strukturmerkmal (wie auch $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$) die fast planare Einheit



(mit brückenbildenden S_2 -Gruppen) und senkrecht dazu die Ebene mit



Planare $M(X_2)_2$ -Einheiten findet man häufig in Verbindungen mit „side-on“-gebundenen zweiatomigen Liganden^[34] (z. B. in $[Mo_4(NO)_4S_3(S_2)]^{4-}$ ^[16c, 35]). Bemerkenswert ist, daß $[Cr^V(O_2)_4]^{3-}$ als monomerer Komplex existiert, während ein hypothetisches $[Mo^V(S_2)_4]^{3-}$ (ebenfalls mit d¹-Konfiguration) unter Bildung von $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ mit Metall-Metall-Bindung und zwei gemeinsamen S_2^{2-} -Liganden „dimerisiert“.

Strukturtyp C

Cluster $[M_3(\mu_3-X)_2(\mu_2-O_2Y)_6L_3]$ mit der in Abbildung 7 gezeigten Struktur sind von den Metallen Mo und W bekannt^[36]. Mögliche Liganden sind: X = O, OEt; O₂Y = brückenbildende zweizähnige Gruppen wie MeCO₂, EtCO₂, tBuCO₂; L = H₂O, MeCO₂, tBuCO₂.

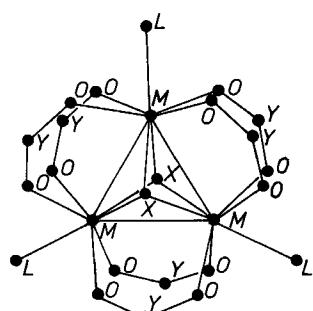


Abb. 7. Struktur von Clustern der Formel $[M_3(\mu_3-X)_2(O_2Y)_6L_3]$ (Typ C).

Die (unter Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindungen) siebenfache Koordination jedes Metall-Atoms entspricht der TaF_7^{2-} -Struktur („capped trigonal prism“-Struktur (CTP) mit C_{2v} -Symmetrie; vgl. Abbildung 8).

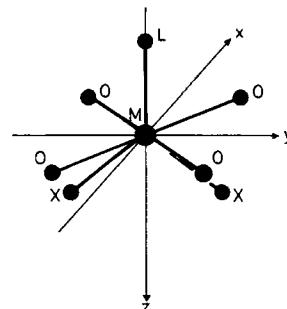


Abb. 8. Koordination und lokales Koordinatensystem einer isoliert betrachteten $MX_2(O_2Y)_4L$ -Einheit.

5. Elektronische Struktur und Eigenschaften

Für die beobachteten Strukturtypen wurden vereinfachte MO-Berechnungen nach der Methode von Cotton und Haas^[3] durchgeführt (vgl. Abschnitt 8). Es stellt sich heraus (vollständige Diskussion siehe^[8]), daß dieses simple Modell die Bindungsverhältnisse *qualitativ* befriedigend beschreibt und die meisten Eigenschaften erklären kann. Abgesehen von den Verbindungen $[Mo_3S_4Cp_3]^+$ und $[Mo_3S_4(CN)_9]^{5-}$ sind die Cluster der Strukturtypen B₁, B₂ und C von schwachen Liganden (einfachen Donoren) koordiniert. Liganden, die an sich zu π -Bindungen fähig sind (—O—, —S— etc.), wirken in der Regel (intermolekular oder intramolekular) verbrückend, so daß Metall-Ligand- π -Bindungen vernachlässigt werden können. Diese Näherung läßt eine Unterteilung der Molekülorbitale in MOs für Metall-Ligand-Bindungen und MOs für Metall-Metall-Bindungen zu. Da eine solche Unterteilung bei den Verbindungen vom Strukturtyp A aufgrund der Hexamethylbenzol-Liganden nicht möglich ist, wurden nur die Verbindungen vom Strukturtyp B₁, B₂ sowie C näher untersucht. Es ist aber anzunehmen, daß auch in den Clustern des Strukturtyps A die höchsten besetzten Orbitale vorwiegend Metallcharakter haben, was für $[Nb_3Cl_6(C_6Me_6)_3]^{2+}$ durch ESR-Messungen bestätigt wurde^[27].

Strukturtyp B₁

Eine vereinfachte Beschreibung der elektronischen Struktur eines MXY_2L_3 -Fragments (als oktaedrischer Komplex) ergibt, daß sowohl das HOMO als auch das LUMO im wesentlichen Metall-d-Charakter haben (entsprechend einer Kristalfeld-Aufspaltung der d-Orbitale in energetisch niedrigere t_{2g}- und höhere e_g-Orbitale). Während die e_g-Orbitale in Richtung der Ligandenzentren orientiert sind, können die t_{2g}-Orbitale nur mit Liganden- π -Orbitalen wechselwirken; sie sind also bei Vernachlässigung von π -Bindungen reine Metallorbitale. Die drei t_{2g}-AOs (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) an jedem Metallzentrum können unter Berücksichtigung der C_{3v} -Symmetrie des gesamten Moleküls zu folgenden symmetrieadaptierten MOs kombiniert werden:

$$1a_1: 1/| \bar{6} (d_{xz}^1 + d_{yz}^2 + d_{xy}^3 + d_{yz}^1 + d_{yz}^2 + d_{xy}^3)$$

$$2a_1: 1/| \bar{3} (d_{xy}^1 + d_{xy}^2 + d_{xy}^3)$$

$$\begin{aligned}
 a_2 &: 1/|\bar{6}(d_{yz}^1 + d_{yz}^2 + d_{yz}^3 - d_{xz}^1 - d_{xz}^2 - d_{xz}^3) \\
 1e &: 1/|\bar{6}(2d_{xz}^1 - d_{xz}^2 - d_{xz}^3); 1/|\bar{2}(d_{xy}^2 - d_{xy}^3) \\
 2e &: 1/|\bar{6}(2d_{yz}^1 - d_{yz}^2 - d_{yz}^3); 1/|\bar{2}(d_{yz}^2 - d_{yz}^3) \\
 3e &: 1/|\bar{6}(2d_{xy}^1 - d_{xy}^2 - d_{xy}^3); 1/|\bar{2}(d_{xy}^2 - d_{xy}^3)
 \end{aligned}$$

Durch Berechnung der Orbitalenergien erhält man für das Metallsystem ein MO-Schema mit drei bindenden MOs und einem schwach bindenden oder nichtbindenden MO (Abbildung 9).

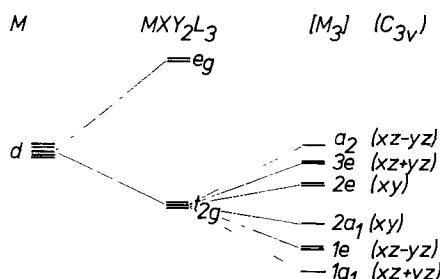


Abb. 9. MO-Schema für das M_3 -System von Typ B₁.

Aufgrund des MO-Schemas ist verständlich, daß vom Strukturtyp B₁ Cluster mit sechs, sieben und acht Elektronen im Metallsystem existieren, wobei nur die Verbindungen mit sieben Elektronen paramagnetisch sind (mit einem ungepaarten Elektron). Die berechneten Orbitalenergien lassen den Schluß zu, daß Elektronenübergänge im Metallsystem Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich hervorrufen sollten. Diese Übergänge sind symmetrieerlaubt und sollten deshalb größere Intensitäten als d-d-Übergänge in einkernigen Spezies aufweisen. Charge-Transfer-Übergänge Ligand→Metall und Metall→Ligand sind im Falle der vorhandenen Liganden erst bei höheren Energien zu erwarten. Tatsächlich sind die Cluster vom Strukturtyp B₁ mit $\{M_3\}^6$ -Konfiguration rot, z. B. absorbiert $[Mo_3O_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$ Licht bei 520 nm ($\epsilon = 320$). $[Mo_3OCl_3(OAc)_3(H_2O)_3]^{2-}$ mit $\{M_3\}^8$ -Konfiguration ist hingegen blau. Die beobachteten Farben legen die Zuordnung 1e→2e für den farbgebenden Übergang der roten Verbindungen und 2a₁→2e für den der blauen Verbindung nahe.

Die Existenz eines niedrigliegenden unbesetzten Metallcluster-Orbitals in Verbindungen mit $\{M_3\}^6$ -Konfiguration wird auch durch die Elektronenabsorptionsspektren von Nb_3Cl_8 und Nb_3Br_8 bestätigt (da diese mehrere Banden im NIR- und VIS-Bereich zeigen^[37]), durch die schwarze Farbe von $Zn_2Mo_3O_8$ ^[9] sowie durch den schwachen Paramagnetismus von $Zn_2Mo_3O_8$ ^[9, 38] und $Zn_2W_3O_8$ ^[38]. Da Cluster mit $\{M_3\}^n$ -Konfigurationen ($n=6, 7, 8$) bekannt sind, sollte den Verbindungen zum Teil ein reversibles Redoxverhalten zu eigen sein.

Zunahmen der Bindungslängen bei Änderung der Elektronenkonfiguration von $\{M_3\}^6$ zu $\{M_3\}^8$ lassen sich größtenteils durch Ligandeneinflüsse erklären (vgl. Abschnitt 6); sie sind nicht zwangsläufig auf antibindenden Charakter des Orbitals 2a₁ zurückzuführen.

Die Beschreibung der elektronischen Struktur der Verbindungen mit starken Liganden ($[Mo_3S_4Cp_3]^+$, $[Mo_3S_4(CN)_6]^{5-}$) durch das simple Modell eines isolierten Dreirings aus Metallatomen ist ähnlich problematisch wie die kristalfeldtheoretische Beschreibung von einkernigen Komplexen mit entsprechenden Liganden. In beiden Fällen

dürfen π -Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden. Durch Delokalisation von Elektronendichte aus dem Metallsystem in unbesetzte π^* -Orbitale der Liganden wird die dramatische Vergrößerung der Metall-Metall-Abstände um ca. 0.3 Å verständlich (vgl. Tabelle 1). Die schwächere Metall-Metall-Wechselwirkung führt zu einer Rotverschiebung des Elektronenübergangs im Metallsystem.

Strukturtyp B₂

Die Koordination eines jeden Mo-Atoms in $[Mo_3S_4]^{2-}$ kann auch als pseudotetraedrische Anordnung von drei S₂-Gruppen und einem S-Atom betrachtet werden (vgl. die detaillierte Diskussion der molekularen und elektronischen Struktur von $[Mo_3S_4]^{2-}$ ^[39]). Bei pseudotetraedrischer Koordination sollten die Bindungsverhältnisse für Metall-Ligand-Bindungen denen der tetraedrischen MX_4^{2-} -Ionen^[40] prinzipiell ähnlich sein, wobei den p_o- und p_π-Ligandenorbitalen von MX_4^{2-} die π - und π^* -Orbitale der S₂-Gruppen entsprechen (siehe Abbildung 10). Daher ist eine Aufspaltung der Metall-d-Orbitale analog der im Kristalfeld-Modell in niedrigere e- und höhere t₂-Orbitale zu erwarten. Hierbei sind die t₂-Orbitale in Richtung der Ligandenzentren orientiert. Die beiden e-AOs (d_{z²} und d_{x²-y²}) an jedem Metallzentrum lassen sich unter Berücksichtigung der C_{3v}-Symmetrie des gesamten Moleküls zu folgenden MOs kombinieren:

$$\begin{aligned}
 a_1 &: 1/|\bar{3}(d_{z^2}^1 + d_{x^2-y^2}^2 + d_{x^2-y^2}^3) \\
 a_2 &: 1/|\bar{3}(d_{x^2-y^2}^1 + d_{x^2-y^2}^2 + d_{x^2-y^2}^3) \\
 1e &: 1/|\bar{6}(2d_{x^2-y^2}^1 - d_{x^2-y^2}^2 - d_{x^2-y^2}^3); 1/|\bar{2}(d_{x^2-y^2}^2 - d_{x^2-y^2}^3) \\
 2e &: 1/|\bar{6}(2d_{x^2-y^2}^1 - d_{x^2-y^2}^2 - d_{x^2-y^2}^3); 1/|\bar{2}(d_{x^2-y^2}^2 - d_{x^2-y^2}^3)
 \end{aligned}$$

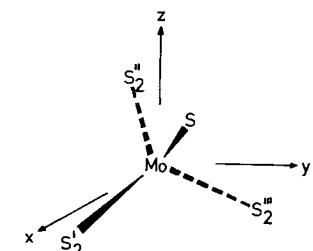


Abb. 10. Lokales Koordinatensystem einer isoliert betrachteten $MoS(S_2)_3$ -Einheit.

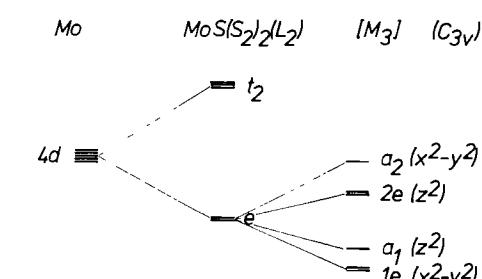


Abb. 11. MO-Schema für das M_3 -System von Typ B₂.

Die Berechnung der Orbitalenergien ergibt das MO-Schema von Abbildung 11. Beide Cluster vom Strukturtyp B₂ (vgl. Tabelle 1) haben sechs Elektronen im M_3 -System, die entsprechend der Elektronenkonfiguration 1e⁴a₁² die bindenden

Orbitale vollständig besetzen. So finden der Diamagnetismus und der aus dem Schwingungsspektrum sowie Bindungsabständen ersichtliche Metall-Metall-Einfachbindungscharakter bei $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ eine Erklärung. Durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) konnte gezeigt werden, daß die Oxidationsstufe von Molybdän in diesem Anion +4 ist ($Mo\ 3d_{5/2}$: 230.1 eV). Im Raman-Spektrum erscheint eine intensive Linie bei 197 cm^{-1} , die durch ^{92}Mo - und ^{100}Mo -Isotopensubstitution einer Schwingung mit dem Charakter $\nu_s(\text{Mo}-\text{Mo}) + \nu(\text{Mo}-\text{S})$ zugeordnet werden konnte. Das cyclische Voltammogramm zeigt zwei irreversible Reduktionsschritte, was für ein antibindendes LUMO spricht^[39].

Ein Verständnis der elektronischen Struktur wird auch durch die Ähnlichkeit der Koordination eines Mo-Atoms in $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ mit der des Cr-Atoms in $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ erleichtert. Nach einer ab-initio-Rechnung^[41] ist das höchste (halb) besetzte Orbital des einkernigen Anions ein praktisch reines Metall-d-Orbital, dessen räumliche Orientierung einem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital entspricht. Derartige Orbitale an den drei Metallzentren in $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ können daher zu dem bindenden $1e^-$ und dem antibindenden a_2 -MO kombiniert werden. Die Umwandlung einer planaren $\text{Mo}(\text{S}_2)_2$ -Einheit in eine $\text{MoS}(\text{S}_2)$ -Einheit (durch Austritt eines Schwefelatoms) macht ein weiteres Orbital mit vorwiegend Metallcharakter für Metall-Metall-Bindungen frei. Dieses ist zum Mittelpunkt des Mo_3 -Dreiecks hin orientiert. Die drei Orbitale solcher Art werden zu dem bindenden a_1 - und dem antibindenden $2e$ -MO kombiniert.

Strukturtyp C

Die lokale Symmetrie einer „Dreiecksecke“ $\text{MX}_2(\text{OY})_4\text{L}$ (vgl. Abbildung 7) ist C_{2v} . Wegen dieser niedrigen Symmetrie ist die Beschreibung der elektronischen Struktur eines solchen Clusterfragments komplizierter als im Falle oktaedrischer Koordination. Eine qualitative MO-Berechnung^[42] ergab für eine CTP-Struktur mit C_{2v} -Symmetrie, daß die d-Orbitale in drei höherliegende (aber nicht entartete!) Orbitale a_2 (d_{xy}), a_1 (d_{z^2}) und b_1 (d_{xz}) und zwei niedrigerliegende Orbitale b_2 (d_{yz}) und a_1 ($d_{x^2-y^2}$) aufgespalten sind. Dabei ist die energetische Reihenfolge innerhalb der beiden Gruppen von der Art der Liganden und der genauen Geometrie abhängig. In Clustern vom Strukturtyp C treten die a_1 -Orbitale in stärkere π -Wechselwirkung mit den O_2Y -Brückenliganden als die b_2 -Orbitale und sollten daher bei höherer Energie erscheinen.

Die für die Metall-Metall-Bindungen wichtigen d-AOs lassen sich unter Annahme von D_{3h} -Symmetrie des gesamten Systems zu folgenden MOs kombinieren:

$$\begin{array}{ll} d_{yz}: & a'_2: \frac{1}{\sqrt{3}}(d_{yz}^1 + d_{yz}^2 + d_{yz}^3) \\ & 1e': \frac{1}{\sqrt{6}}(2d_{yz}^1 - d_{yz}^2 - d_{yz}^3); \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{yz}^2 - d_{yz}^3) \\ d_{x^2-y^2}: & a'_1: \frac{1}{\sqrt{3}}(d_{x^2-y^2}^1 + d_{x^2-y^2}^2 + d_{x^2-y^2}^3) \\ & 2e': \frac{1}{\sqrt{6}}(2d_{x^2-y^2}^1 - d_{x^2-y^2}^2 - d_{x^2-y^2}^3) \\ & \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{x^2-y^2}^2 - d_{x^2-y^2}^3) \end{array}$$

Das MO-Schema des Metallsystems kann so nicht eindeutig konstruiert werden, weil hierzu die Energiedifferenz zwischen den Atomorbitalen d_{yz} und $d_{x^2-y^2}$ bekannt sein müßte. Eindeutig ist jedoch, daß den Molekülorbitalen $1e'$ bzw. $2e'$ der am stärksten bindende bzw. antibindende Charakter kommt. Es ist daher verständlich, daß sowohl Systeme mit sechs Elektronen (Konfiguration $1e'^4a'_1^2$ oder $1e'^4a'_2^2$) als

auch mit acht Elektronen (Konfiguration $1e'^4a'_1^2a'_2^2$) bekannt sind. Cluster beider Elektronenkonfigurationen sollten diamagnetisch sein.

Während ein Elektronenübergang $a'_1 \rightarrow a'_2$ symmetrieverboten ist, sind die Übergänge $a'_1 \rightarrow 2e'$ und $a'_2 \rightarrow 2e'$ symmetrieverlaubt. Dies ist damit vereinbar, daß die Verbindungen mit $\{M_3\}^6$ -Konfiguration gelb, mit $\{M_3\}^8$ -Konfiguration jedoch rot sind. Da bei der Elektronenkonfiguration $1e'^4a'_1^2a'_2^2$ das HOMO antibindenden Charakter hat, wird auch plausibel, warum die Metall-Metall-Bindung in $[\text{Mo}_3(\text{Oac})_6(\text{OEt})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ länger ist als in $[\text{W}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]$.

6. Metall-Metall-Abstände

Die Metall-Metall-Bindungslängen in den Dreikern-Clustern sind von der Elektronenkonfiguration $\{M_3\}^n$, der Koordinationszahl, aber auch der Art der Liganden abhängig. Vergleicht man die Mo_3 - und W_3 -Cluster mit je sechs Valenzelektronen im Metallsystem und mit schwachen Liganden (Tabelle 2), so ergibt sich beim Übergang von der Koordinationszahl 6 (mittlere Bindungslänge 2.5 Å) zur Koordinationszahl 7 (mittlere Bindungslänge 2.75 Å) eine Zunahme um ca. 0.25 Å. Dieser Effekt läßt sich dadurch erklären, daß im Falle der Koordinationszahl 6 mehr bindende MOs zur Verfügung stehen, die zusätzlich noch durch bessere Überlappung energetisch stabilisiert sind. Die durchschnittlichen Metall-Metall-Bindungslängen bei entsprechenden Mo- und W-Verbindungen sind praktisch gleich.

Tabelle 2. Metall-Metall-Bindungslängen [Å] für die $\{M_3\}^n$ -Konfiguration – Einfluß der Koordinationszahl.

Koordinationszahl	6	7
Mo	2.47–2.524	2.722–2.745
W	2.514–2.609	2.745–2.769

Der Einfluß der Elektronenkonfiguration geht aus einem Vergleich der Mo_3 - und W_3 -Cluster mit der Koordinationszahl 6 hervor (Tabelle 3). Die Änderung der Konfiguration von $\{M_3\}^6$ nach $\{M_3\}^8$ scheint eine geringfügige Zunahme des Metall-Metall-Abstandes um ca. 0.05 bis 0.10 Å zu bewirken. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Liganden ebenfalls einen Einfluß auf die Bindungslängen haben. So verursachen Cl-Brücken in $[\text{Mo}_3\text{OCl}_3(\text{Oac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ wahrscheinlich eine längere Mo–Mo-Bindung als sie in O-verbrückten Clustern beobachtet wird. Entsprechend sollte bei den W_3 -Clustern vom Typ B₁ eine „Haube“ $\mu_3\text{-O}$ zur Bindungsverkürzung gegenüber $\mu_3\text{-OCH}_2\text{CMe}_3$ führen. Ein sehr großer Ligandeneinfluß auf die Metall-Metall-Bindungslängen ist in der Reihe Nb_3Cl_8 , Nb_3Br_8 , Nb_3I_8 zu erkennen.

Tabelle 3. Metall-Metall-Bindungslängen [Å] für die Koordinationszahl 6 – Einfluß der Elektronenkonfiguration.

Elektronenkonfiguration	$\{M_3\}^6$	$\{M_3\}^8$
Mo	2.47–2.524	2.550
W	2.514–2.609	2.610

Starke Liganden üben einen drastischen Effekt auf die Metall-Metall-Bindungslängen aus. Während die typische

Mo—Mo-Bindungslänge für Cluster vom Typ B₁ mit {M₃}⁶⁻-Konfiguration etwa 2.5 Å beträgt, wurden für [Mo₃S₄Cp₃]⁺ und [Mo₃S₄(CN)₆]⁵⁻ Bindungslängen von etwa 2.8 Å gefunden (d. h. eine Zunahme um ca. 0.3 Å!).

7. Fazit und Ausblick

In Anwesenheit schwacher Liganden ohne π -Acceptor-eigenschaften bilden „early transition elements“, vor allem Metalle des 4d- und 5d-Blocks in mittleren Oxidationszuständen, Cluster. Häufig führt eine dⁿ-Konfiguration zu Hantel- ($n=1$), Dreieck- ($n=2$), Tetraeder- ($n=3$) oder Oktaeder-Strukturen ($n=4$)^[16b].

Insgesamt zeichnen sich Dreikern-Cluster durch eine außerordentlich starke Bildungstendenz und hohe Stabilität aus, sie entstehen unter verschiedenartigen Bedingungen und ihr Gerüst bleibt bei mannigfältigen Ligandenaustauschreaktionen intakt. Diesen Clustern kommt für die Chemie der erwähnten Übergangselemente im mittleren Oxidationsstufen entscheidende Bedeutung zu. Im Falle von Mo^{IV} und W^{IV} sind Dreikern-Cluster in Lösung in Gegenwart schwacher Liganden wahrscheinlich die stabilsten Spezies. Dies wirft die Frage nach der Biorelevanz dieses Sachverhaltes beim Molybdän auf. Niob- und wahrscheinlich auch Tantal-Cluster kommen in Festkörperstrukturen vor. Da die in dreikernigen Spezies des hier erörterten Typs anzutreffenden Liganden vornehmlich anionisch sind, würden isolierte Nb₃- und Ta₃-Cluster eine zu hohe negative Ladung haben (z. B. [Nb₃O₄X₆]⁸⁻). Sie treten deshalb bevorzugt „polymer“ (als Festkörper) auf, wobei die mittlere Zahl von negativen Liganden pro Metallatom kleiner ist.

Die bisher bekannten Dreikern-Cluster lassen sich drei Strukturtypen zuordnen. Interessanterweise ist bei den Clustern vom Strukturtyp B₂ und C mit {M₃}⁶⁻-Konfiguration die 18-Elektronen-Regel erfüllt. Verschiedene Eigenschaften (magnetische, optische, Redox- sowie strukturgeometrische) können anhand einfacher MO-Betrachtungen systematisch behandelt und verstanden werden. So wie die Metall-Ligand-Wechselwirkungen in einkernigen (Werner-)Komplexen aus der elektronischen Struktur des Zentralatoms erklärt werden können, sind entsprechende Aussagen für Dreikern-Cluster durch eine Analyse der Elektronenniveaus der M₃-Einheit möglich.

8. Anhang

Unter Benutzung des Modells von Cotton und Haas^[31] wurden die Molekülorbitalenergien als Funktion der entsprechenden Überlappungsintegrale und Valenz-Orbital-Ionisationspotentiale (VOIP) des Metalls erhalten. Die Überlappungsintegrale wurden als Linearkombinationen der Integrale S_σ, S_π und S_δ berechnet. Numerische Werte wurden mit einer modifizierten Version des Computer-Programms von Cook^[43] unter Annahme folgender charakteristischer Metall-Metall-Bindungslängen für Mo₃-Cluster errechnet: 2.50 Å (Strukturtyp B₁), 2.72 Å (Strukturtyp B₂), 2.75 Å (Strukturtyp C). Als Radialanteil der Wellenfunktion verwendeten wir den Multi- ζ -Basissatz für das neutrale Mo-Atom von Roothaan und Synek^[44,45] und als VOIP (Mo 4d) den gleichen Wert wie für die Rechnung an MoS₂^[46].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Minister für Wis-

senschaft und Forschung (NRW) für finanzielle Unterstützung.
Eingegangen am 19. März 1980 [A 338]

- [1] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry, 4th Ed. Wiley-Interscience, New York 1980; Anorganische Chemie, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974; b) C. J. Ballhausen: Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes. McGraw-Hill, New York 1979.
- [2] J. W. Lauher, J. Am. Chem. Soc. 100, 5305 (1978).
- [3] F. A. Cotton, T. E. Haas, Inorg. Chem. 3, 10 (1964).
- [4] D. L. Kepert, K. Vrieze in J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. S. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson: Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 4, S. 197. Pergamon Press, Oxford 1973; J. F. Gibson, P. O. W. Meier, J. Chem. Res. (S) 1978, 66; D. J. Robbins, A. J. Thomson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2350; S. F. A. Kettle, Theor. Chim. Acta 3, 211 (1965).
- [5] F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3, 1217 (1964).
- [6] a) F. A. Cotton, G. G. Stanley, Chem. Phys. Lett. 58, 450 (1978); b) W. C. Trogler, D. E. Ellis, J. Berkowitz, J. Am. Chem. Soc. 101, 5896 (1979); c) B. E. Bursten, F. A. Cotton, J. C. Green, E. A. Seddon, G. G. Stanley, ibid. 102, 955 (1980).
- [7] B. E. Bursten, F. A. Cotton, G. G. Stanley, Isr. J. Chem., im Druck.
- [8] B. E. Bursten, F. A. Cotton, R. C. Najjar, Inorg. Chem., im Druck.
- [9] W. H. McCarroll, L. Katz, R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 79, 5410 (1957).
- [10] G. B. Ansell, L. Katz, Acta Crystallogr. 21, 482 (1966).
- [11] A. Simon, H. G. v. Schnering, J. Less-Common Met. 11, 31 (1966).
- [12] J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, H. Wunderlich, Rev. Chim. Miner. 11, 607 (1974).
- [13] A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, J. Am. Chem. Soc. 100, 5252 (1978).
- [14] A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, S. Koch, H. Küppers, M. Millar, J. C. Sekutowski, Inorg. Chem. 17, 3245 (1978).
- [15] a) P. R. Sharp, R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 102, 1430 (1980); b) F. A. Cotton, T. R. Felthouse, D. G. Lay, ibid. 102, 1431 (1980).
- [16] a) A. Müller, R. G. Bhattacharyya, B. Pfefferkorn, Chem. Ber. 112, 778 (1979); b) vgl. auch A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, Angew. Chem. 90, 564 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 535 (1978); c) A. Müller, R. G. Bhattacharyya, W. Eltzner, N. Mohan, A. Neumann, S. Sarkar, Proc. 3rd Int. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum. Climax Molybdenum Comp., Ann Arbor, 1979.
- [17] R. Mattes, K. Mennemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 175 (1977); K. Mennemann, R. Mattes, Angew. Chem. 88, 92 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 118 (1976).
- [18] A. Müller, U. Reinsch, Angew. Chem. 92, 69 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 72 (1980).
- [19] R. J. P. Williams: The Biological Role of Molybdenum. Sonderdruck der Climax Molybdenum Co., London 1978; V. Massey, D. Edmondson, J. Biol. Chem. 245, 6595 (1970); J. S. Olson, D. P. Ballou, G. Palmer, V. Massey, ibid. 249, 4363 (1974).
- [20] A. Müller, unveröffentlicht.
- [21] A. Müller, A. Loewenschuss, D. Kuck, F. König, unveröffentlicht.
- [22] A. Müller, W. Jaegermann, Inorg. Chem. 18, 2631 (1979).
- [23] E. Diemann, P. J. Aymonino, A. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [24] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 93, 6327 (1971).
- [25] W. Beck, W. Danzer, G. Thiel, Angew. Chem. 85, 625 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 582 (1973).
- [26] R. B. King, D. M. Braitsch, P. N. Kapoor, J. Am. Chem. Soc. 97, 60 (1975).
- [27] S. Z. Goldberg, B. Spivack, G. Stanley, R. Eisenberg, D. M. Braitsch, J. S. Miller, M. Ahkowitz, J. Am. Chem. Soc. 99, 110 (1977).
- [28] P. Souchay, M. Cadiot, M. Duhamaux, C. R. Acad. Sci. C 262, 1524 (1966); M. Cadiot, M. Lamache-Duhamaux, ibid. C 264, 1282 (1967); M. Lamache-Duhamaux, Rev. Chim. Miner. 5, 459 (1968); P. Souchay, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1307 (1975); M. Lamache, J. Less-Common Met. 39, 179 (1975); R. Jostes, A. Müller, unveröffentlicht.
- [29] S. P. Cramer, H. B. Gray, Z. Dori, A. Bino, J. Am. Chem. Soc. 101, 2770 (1979).
- [30] E. O. Fischer, F. Röhrsheid, J. Organomet. Chem. 6, 53 (1966).
- [31] J. Fischer, A. Veillard, R. Weiss, Theor. Chim. Acta 24, 317 (1972).
- [32] R. Störmberg, Acta Chem. Scand. 23, 2755 (1969).
- [33] A. Müller, W. O. Nolte, B. Krebs, Angew. Chem. 90, 286 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 279 (1978); Inorg. Chem. 19, 2835 (1980).
- [34] A. Müller, R. Jostes, W. Jaegermann, unveröffentlicht.
- [35] A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, Angew. Chem. 91, 158 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 168 (1979).
- [36] Die Verbindung Nb₃S₄ [56] enthält Nb₃-Dreiecke mit μ₃-S-Liganden oberhalb und unterhalb der Dreiecke. Allerdings sind die Nb₃-Einheiten miteinander durch Metall-Metall-Bindungen verknüpft, was zu metallischer Leitfähigkeit führt. Deshalb kann diese Verbindung nicht als Dreikern-Cluster im engeren Sinne bezeichnet werden.
- [37] A. Broll, A. Simon, H. G. v. Schnering, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 367, 1 (1969).
- [38] G. Tourne, H. Czeskleba, C. R. Acad. Sci. C 271, 136 (1970).
- [39] A. Müller, R. Jostes, W. Jaegermann, R. G. Bhattacharyya, Inorg. Chim. Acta 41, 259 (1980).
- [40] A. Müller, E. Diemann, C. K. Jørgensen, Struct. Bonding (Berlin) 14, 23 (1973).

- [41] P. D. Dacre, M. Elder, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1426.
- [42] R. Hoffmann, B. F. Beier, E. L. Muetterties, A. R. Rossi, Inorg. Chem. 16, 511 (1977).
- [43] D. B. Cook: Structures and Approximations for Electrons in Molecules. Ellis Horwood, Chichester 1978.
- [44] C. C. J. Roothaan, M. Synek, Phys. Rev. 133, A 1263 (1964).
- [45] Die Benutzung eines Multi- ζ -Basissatzes ist notwendig, da Single- und Double- ζ -Basissätze den Metall-Metall-Überlappungsbereich nur unzureichend wiedergeben.
- [46] R. Huisman, R. de Jonge, C. Haas, F. Jellinek, J. Solid State Chem. 3, 56 (1971).
- [47] H. Schäfer, R. Laumanns, B. Krebs, G. Henkel, Angew. Chem. 91, 343 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 325 (1979).
- [48] H. G. v. Schnering, H. Wöhrlé, H. Schäfer, Naturwissenschaften 48, 159 (1961).
- [49] M. R. Churchill, S. W. Y. Chang, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 248.
- [50] A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, J. P. Cohen, J. M. Bennett, R. M. Kirchner, Z. Naturforsch. B 34, 434 (1979).
- [51] A. Bino, M. Ardon, I. Maor, M. Kafitry, Z. Dori, J. Am. Chem. Soc. 98, 7093 (1976).
- [52] M. Herceg, S. Šćavnica, Croat. Chem. Acta 39, 137 (1967); S. Šćavnica, M. Herceg, Acta Crystallogr. 21, A 151 (1966).
- [53] D. Gardenic, B. Korpar-Čolig, Proc. Chem. Soc. 1963, 308.
- [54] A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, Inorg. Chim. Acta 33, L 133 (1979).
- [55] V. Katović, J. L. Templeton, R. E. McCarley, J. Am. Chem. Soc. 98, 5705 (1976).
- [56] A. F. J. Ruysink, F. Kadijk, A. J. Wagner, F. Jellinek, Acta Crystallogr. B 24, 1614 (1968).
- [57] A. Müller, A. Ruck, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogel, Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Synthese der Pentasaccharidkette des Forssman-Antigens^[**]

Von Hans Paulsen und Almuth Bünsch^[*]

Das Forssman-Antigen^[1] besteht aus einer Pentasaccharidkette und einem Ceramidrest, der in der Zellmembran verankert ist^[2]. Man nimmt an, daß es als Oberflächen-Antigen in Säugetieren das Zellwachstum reguliert^[3a]. Bei ungehemmtem Zellwachstum wurde z. B. bei Hamstern ein Mangel an Forssman-Antigen beobachtet^[3b]. Es kommt auch auf Viren vor^[3c] und kann daher bei Infektionen im Menschen die Bildung von Forssman-Antikörpern stimulieren^[3d]. Die Synthese der immunologisch wirksamen Pentasaccharidkette

(12) ist auch deshalb von Interesse, weil in ihr enthaltene Segmente in vielen Glycosphingolipiden vorkommen, z. B. im Globosid (P-Antigen)^[4], die damit ebenfalls zugänglich werden^[5].

Wir wählten eine neuartige Blocksynthese-Methode, da es uns jetzt gelungen ist, auch Oligosaccharide mit Titantribromid befriedigend in kupplungsfähige Pyranosylbromide umzuwandeln. Nach der Umsetzung (in wasserfreiem Dichlormethan/Essigester) ist mit der vierfachen Menge Toluol zu verdünnen. Wichtig ist, daß danach das überschüssige Titantribromid mit wasserfreiem gepulvertem Natriumacetat zersetzt wird, wobei in Toluol unlösliches Titanacetat und Natriumbromid entsteht, das abfiltriert werden kann. Nach Einengen der Lösung erhält man so unter vollständig wasserfreien Bedingungen das Pyranolylbromid. Für die Vereinigung der beiden Blöcke wurde eine Stelle vorgesehen, bei der eine α -glycosidische Bindung geknüpft werden muß, da hierbei hohe Reaktivität des Bromids und gute Stereoselektivität gewährleistet sind. Bei (12) ist dies die Bindung zwischen der mittleren Galactose- und der Lactose-Einheit, so daß ein bromiertes Trisaccharid mit dem Disaccharid zu verknüpfen ist.

Zum Aufbau des Trisaccharid-Blockes (7) wurde (1)^[6] im ersten Schritt unter den Bedingungen der α -Glycosidsynthese mit (2) gekuppelt. Der Phthalimido-Zucker (2) kann durch selektive Ringöffnung von 1,6:2,3-Dianhydro-4-O-benzyl- β -D-talopyranose^[7] mit Kaliumphthalimid synthetisiert werden (65%). Das erhaltene Disaccharid (3) (66%, $[\alpha]_D^{20} = +179.5$) wird mit Acetanhydrid/Trifluoressigsäure zum β -Acetat (4) acetolysiert, das mit Titantribromid^[8] in 90% Ausbeute das kupplungsfähige Bromid (5) ergibt. Dieses wird unter strengem Feuchtigkeitsausschluß unmittelbar bei Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat (Silbertriflat)/Collidin mit (6) unter Bildung der β -glycosidischen Bindung^[9] zum Trisaccharid (7) verknüpft (68% bezogen auf (5), $[\alpha]_D^{20} = +87.6$).

Zur erneuten Funktionalisierung wird (7) mit Acetanhydrid/Trifluoressigsäure zum α -Acetat (8) acetolysiert (98%, $[\alpha]_D^{20} = +77.7$). Aus (8) ist mit Titantribromid das α -Bromid (9) in 92% Ausbeute erhältlich. Als Kupplungskomponente für (9) dient das selektiv blockierte Lactose-Derivat (10), das sich aus Benzyl-2,3,6-tri-O-benzyl-4-O-(2,3-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-glucopyranosid^[10] durch selektive Benzoylierung mit Benzoylcyanid gewinnen läßt.

[*] Prof. Dr. H. Paulsen, Dr. A. Bünsch
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Bausteine von Oligosacchariden, 24. Mitteilung. – 23. Mitteilung: H. Paulsen, H. Bünsch, Tetrahedron Lett., im Druck.