

Auophilie als konzentrierter Effekt: Relativistische MO-Berechnungen für Kohlenstoff-zentrierte Goldcluster**

Von Notker Rösch*, Andreas Görling, Donald E. Ellis
und Hubert Schmidbaur*

Eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen d^{10} -konfigurierten, einwertigen Goldatomen kann an zahlreichen mehrkernigen Goldverbindungen beobachtet werden^[1-6]. Sie manifestiert sich in Moleülkonformationen mit relativ engen Au...Au-Kontakten (2.9–3.0 Å^[1,2]) oder diskreten Au-Au-Bindungen^[3,4], deren Stärke aus spektroskopischen Daten zu 6–8 kcal mol⁻¹ abgeschätzt werden konnte^[3]. Auffällig ist die Tendenz polyaurierter Organogoldverbindungen, weitere Gold(I)-Einheiten [LAu]⁺ (L = R₃P) an einem Kohlenstoffzentrum aufzunehmen^[1,2]. Für dieses Phänomen ist der Begriff *Auophilie* geprägt worden^[5]. Besonders eindrucksvolle Beispiele für diese Wechselwirkung sind die in jüngster Zeit synthetisierten Kohlenstoff-zentrierten Goldcluster-Kationen $\{[(C_6H_5)_3PAu]_n C\}^{(n-4)+}$ (n = 5, 6)^[5,6]. Die Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen ergaben nur leicht verzerrte hochsymmetrische Anordnungen der Goldatome (trigonal-bipyramidal für n = 5^[6], oktaedrisch für n = 6^[5]) um ein zentrales Kohlenstoffatom. Damit waren diese Cluster ein idealer Ausgangspunkt für eine eingehendere theoretische Untersuchung der auophilen Wechselwirkung^[7], deren Ergebnisse hier vorgestellt werden sollen. Die Analyse der elektronischen Struktur des Kohlenstoff-zentrierten Goldclusters $\{[(C_6H_5)_3PAu]_6 C\}^{2+}$ steht hierbei im Mittelpunkt; jedoch werden möglichst allgemeingültige Aussagen über die Bindungsverhältnisse in Polyauremethanen angestrebt.

Die MO-Struktur des quasi-oktaedrischen Gesamtclusters wird am zweckmäßigsten durch eine Fragment-Analyse erschlossen, die vom unkomplexierten Cluster [Au₆]²⁺ über den zentrierten Cluster [Au₆C]²⁺ zum vollständigen Cluster $\{[(LAu)_6 C]^{2+}$ fortschreitet. Jede Diskussion der elektronischen Struktur eines zentrierten Metallclusters muß das Zusammenspiel der tangentialen Bindungen innerhalb des Metallpolyeders sowie der radialen Bindungen zum zentralen Atom und zu den äußeren Liganden berücksichtigen^[7,8], da es die Hybridisierung der Metallatome beeinflusst. Ferner ist dem Umstand Rechnung zu tragen, daß die 6s-Orbitale von Gold infolge der relativistischen Massenzunahme energetisch abgesenkt werden^[9,10], was die sp-Hybridisierung mit 6p-Orbitalen erschwert, die sd-Hybridisierung mit 5d-Orbitalen jedoch erleichtert. Im folgenden werden erstmals alle drei Aspekte der Bindung in Goldclustern gemeinsam MO-theoretisch behandelt. Ausgehend von der Referenzkonfiguration d^{10} , für die eine (schwach) abstoßende Wechselwirkung zwischen Gold(I)-Atompaaren angenommen wurde^[8,11], soll das Ausmaß des Aufbrechens der geschlossenen 5d-Valenzschale als Kriterium für die Stärke einer möglichen auophilen Wechselwirkung verwendet werden. Damit wird sicherlich nur ein, wenn auch wesentlicher, Teilaspekt der Au-Au-Wechselwirkung erfaßt; dieses Bild der Bindungsver-

hältnisse muß durch eine Analyse der Orbitalwechselwirkungen^[7] ergänzt werden (siehe Abb. 1 und zugehörigen Text).

Die Rechnungen für die Systeme [Au₆]²⁺, [Au₆C]²⁺ und $\{[(LAu)_6 C]^{2+}$ sowie für [Au₅]⁺ und [Au₅C]⁺ wurden mit der „Discrete-Variational(DV)-X α “-Methode^[12] durchgeführt, einem selbstkonsistenten LCAO-MO-Verfahren im Rahmen der Dichtefunktional-Theorie^[13], das als Rechenprogramm in einer nicht-relativistischen und einer relativistischen Variante (auf der Basis vierkomponentiger Dirac-Spinoren) existiert. Symmetrieadaptierte Molekülorbitale wurden aus Atomorbitalen aufgebaut, die für die im Cluster vorliegenden atomaren Konfigurationen (selbstkonsistent im Hinblick auf Mulliken-Populationen) numerisch bestimmt worden waren^[12]. Das DV-X α -Verfahren berücksichtigt alle Elektronen, jedoch wurden nur die Valenzelektronen in den Selbstkonsistenz-Prozeß einbezogen. Zur Vereinfachung der Rechnungen wurde ferner ein Modell mit SH₂- statt Ph₃P-Liganden untersucht, da so die Symmetrie des resultierenden Gesamtclusters wesentlich höher angenommen werden konnte (Punktgruppe T_d). Allerdings ist SH₂ wegen des nicht-bindenden Donororbitals senkrecht zur Molekülebene und der damit verbundenen Wechselwirkung kein vollständig befriedigendes Modell für Ph₃P^[14]. Es wurde eine idealisierte oktaedrische Struktur zugrundegelegt ($d(Au-Au) = 3.005$ ^[5], $d(Au-C) = 2.125$, $d(Au-S) = 2.270$, $d(S-H) = 1.345$ Å, $\angle(H-S-H) = 90^\circ$).

Die Rechnungen ergaben, daß für eine *vollständige* Erfassung der auophilen Wechselwirkung die Verwendung einer relativistischen MO-Methode unerlässlich ist. Tabelle 1 be-

Tabelle 1. Mulliken-Valenzorbitalpopulationen und resultierende Atomladungen $Q[|e|]$ aus nicht-relativistischen (nr) und relativistischen (r) DV-X α -MO-Berechnungen für die Cluster [Au₆]²⁺, [Au₆C]²⁺ und $\{[(LAu)_6 C]^{2+}$ (L = SH₂) sowie für die Cluster [Au₅]⁺ und [Au₅C]⁺ [a].

		6s	6p	Au 5d	Q	2s	C 2p	Q
[Au ₆] ²⁺	nr	0.58	0.29	9.80	+0.33	—	—	—
	r	0.80	0.27	9.59	+0.33	—	—	—
[Au ₆ C] ²⁺	nr	0.48	0.24	9.72	+0.56	1.52	3.81	-1.33
	r	0.69	0.19	9.53	+0.59	1.47	4.08	-1.54
$\{[(LAu)_6 C]^{2+}$ [b]	nr	0.61	0.27	9.45	+0.68	1.59	4.21	-1.81
	r	0.82	0.31	9.29	+0.58	1.46	4.22	-1.69
[Au ₅] ⁺ [c]	nr	0.69	0.25	9.87	+0.20	—	—	—
	r	0.93	0.20	9.67	+0.20	—	—	—
[Au ₅ C] ⁺ [c]	nr	0.61	0.24	9.72	+0.43	1.54	3.61	-1.15
	r	0.85	0.18	9.52	+0.45	1.41	3.85	-1.26

[a] Wegen der weitgehend systematischen Konkordanz zwischen den Resultaten für die fünfkernigen und die entsprechenden sechskernigen Cluster wurde auf die relativ aufwendige Berechnung des Clusters $\{[(LAu)_5 C]^{2+}$ verzichtet. [b] $Q(L) = -0.04$ (nr); +0.04 (r). [c] Werte für die axialen und äquatorialen Au-Atome gemittelt.

legt dies an den Mulliken-Populationen der Valenzorbitale von Gold und Kohlenstoff und an den resultierenden Atomladungen. Bei allen untersuchten Systemen weist die Au-6s-Population bei relativistischer Behandlung den erwarteten Anstieg (um etwa 0.2) auf, während die Au-5d-Population einer nahezu gleichgroßen gegenläufigen Veränderung unterliegt. Relativistisch berechnet ist das Defizit der Au-5d-Population beim nackten Au₆-Cluster gegenüber der inerten d^{10} -Konfiguration praktisch doppelt so groß wie nicht-relativistisch bestimmt; entsprechend sollte gemäß dem Kriterium „Aufbrechen der 5d-Schale“ die Tendenz zu Au-Au-Wechselwirkungen zunehmen. (Auch nicht-relativistisch resultiert im Cluster [Au₆]²⁺ mit einer 5d-Population von 9.80 ein Defizit von 0.20, so daß Au-5d-Orbitale einen, wenn auch kleinen Beitrag zur Au-Au-Bindung liefern können.)

[*] Prof. Dr. N. Rösch, Dipl.-Chem. A. Görling, Prof. D. E. Ellis [*], Ph.D. Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Prof. Dr. H. Schmidbaur
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[*] Ständige Adresse:
Department of Physics and Astronomy, Northwestern University Evanston, IL 60201 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 128 (N.R.) und Leibniz-Programm (H.S.)), dem Bund der Freunde der Technischen Universität München (N.R.) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die radialen Bindungen des Goldclusters (zum zentralen Kohlenstoffatom sowie zu den äußeren Liganden) führen zu einer weiteren Reduktion der Au-5d-Population und verbessern somit die Möglichkeit einer aurophilen Wechselwirkung. Das zentrale Kohlenstoffatom ist für die Stabilität des Gesamtclusters wohl von entscheidender Bedeutung (siehe unten), obwohl sein direkter Beitrag zum weiteren Aufbrechen der Au-5d-Schale von (relativistisch beschriebenen) Gold(I)-Einheiten $[\text{LAu}]^{\oplus}$ eher gering anzusetzen ist.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen für die Systeme $[\text{Au}_5]^\oplus$ und $[\text{Au}_5\text{C}]^\oplus$ zeigt, daß die bisherige Analyse weitgehend auf andere Goldcluster übertragbar sein dürfte. Die Übereinstimmung der Ladungsverteilungen mit denen der entsprechenden oktaedrischen Systeme ist deutlich, insbesondere bei der Population der Au-5d-Orbitale und bei den Änderungen durch relativistische Beschreibung. Als Beleg dafür, daß die Rechnungen konsistent sind, können die tendenziell höhere Au-6s-Population bei den Au_5 -Clustern und die nahezu proportional zur Ligandenzahl verringerte Ladung am zentralen Kohlenstoffatom betrachtet werden.

Obwohl also nur mit einer relativistischen MO-Methode der Beitrag der Au-6s-Orbitale zum Aufbrechen der d^{10} -Konfiguration richtig wiedergegeben werden kann, soll im folgenden eine qualitative Orbitalwechselwirkungsanalyse der Systeme $[\text{Au}_6]^{2\oplus}$, $[\text{Au}_6\text{C}]^{2\oplus}$ und $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2\oplus}$ auf der Basis nicht-relativistischer Rechnungen durchgeführt werden, da sie den Vorteil vertrauter Symmetrieklassifizierung gemäß den normalen Punktgruppen bietet. Damit wird die Interpretation der weitaus komplexeren relativistischen Orbitale und der dabei erforderliche Einsatz von Doppelgruppen mit ihrer geringeren Zahl irreduzibler Darstellungen umgangen. Eine weitere Komplikation bei relativistischen Rechnungen bedingt die bei Goldatomen merkliche Spin-Bahn-Wechselwirkung, die in einer qualitativen Erörterung der Bindungsverhältnisse aber außer Betracht bleiben kann. Im folgenden werden nur Orbitale der Symmetrien a_{1g} und t_{1u} (Punktgruppe O_h) analysiert, da die Valenzorbitale des zentralen Kohlenstoffatoms nur diese irreduziblen Darstellungen aufspannen (Abb. 1). Für den Cluster $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2\oplus}$ ist in Tabelle 2 eine Populationsanalyse der entsprechenden Orbitale wiedergegeben.

In bisherigen Diskussionen^[5, 6, 8] der elektronischen Struktur von Au_6 -Clustern wurden die abgeschlossene d^{10} -Schale außer Betracht gelassen und nur die sechs $\sigma(6sp)$ -Hybridorbitale berücksichtigt. Die direkte Wechselwirkung zwischen Au-5d-Orbitalen ist relativ schwach, aber nicht vernachlässigbar. Aus den DV-X α -Orbitalen lassen sich folgende Werte der Au-5d-Überlappungsintegrale S ableiten^[7]: $S(\sigma) = 0.039$, $S(\pi) = 0.026$, $S(\delta) = 0.002$. Diese Werte sind etwa doppelt so groß wie in früheren Rechnungen angenommenen^[8]. Die $\sigma(sp)$ -Hybridorbitale spannen im Oktaeder Orbitale der Symmetriotypen a_{1g} , t_{1u} und e_g auf (energetisch geordnet). Das höchste besetzte Orbital (HOMO) von $[\text{Au}_6]^{2\oplus}$ ist das $2t_{1u}$ - $\sigma(sp)$ -Niveau, das mit zwei Elektronen besetzt ist. Das $2a_{1g}$ - $\sigma(sp)$ -Orbital zeigt allerdings eine deutliche Au-5d-Population (36%, vgl. Abb. 1) und liegt energetisch innerhalb des „Bandes“ der 5d-Niveaus. Im Gegenzug weist das formal den Au-5d-Clusterorbitalen zuzurechnende $1a_{1g}$ -Niveau 39% sp-Charakter auf. In der relativistischen Rechnung muß sogar dieses energetisch tiefste Valenzorbital des Clusters ($1a_{1g}$) als Au- $\sigma(sp)$ -Niveau identifiziert werden (6s: 57%; 6p: 21%; 5d: 22%), während das $2a_{1g}$ -Orbital formal den Au-5d-Clusterorbitalen zuzurechnen ist^[10]. Die Wechselwirkung mit dem zentralen Kohlenstoffatom führt zur erwarteten Ladungsübertragung $\text{Au} \rightarrow \text{C}$: Formal werden die Niveaus $2a_{1g}$ und $2t_{1u}$ des Cluster $[\text{Au}_6]^{2\oplus}$ zugunsten des $2t_{1u}$ -HOMO des zentrierten Clusters $[\text{Au}_6\text{C}]^{2\oplus}$ entleert. Das HOMO ist allerdings in erheblichem Maß an den Gold-

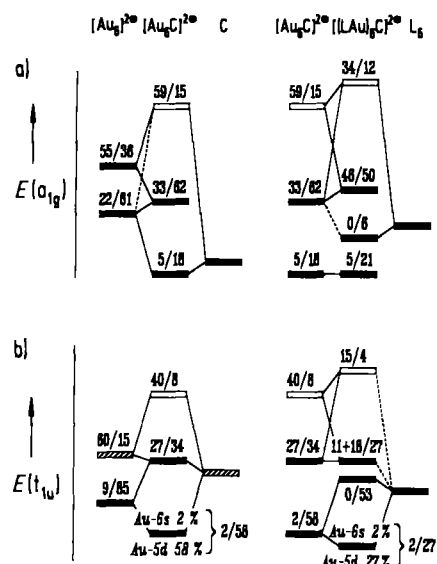


Abb. 1. Schematisierte Wechselwirkungsdiagramme von Orbitalen der irreduziblen Darstellungen a_{1g} (a) und t_{1u} (b) – bzw. a_g und t_u gemäß T_h – für die Systeme $[\text{Au}_6]^{2\oplus}-\text{C}$ und $[\text{Au}_6\text{C}]^{2\oplus}-\text{L}_6$, abgeleitet aus selbstkonsistenten DV-X α -Rechnungen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur Orbitale mit dominanten Beiträgen des Kohlenstoffatoms bzw. der Liganden L ($= \text{SH}_2$) dargestellt (letztere beschränkt auf die σ -Wechselwirkung mit dem Au_6 -Cluster). Die Darstellung ist ferner auf die 6s-5d-Hybridisierung der Goldatome fokussiert: Die Zahlen an den Energieniveaus geben die Gold-6s- und Gold-5d-Populationen (%) (in dieser Reihenfolge) an; die Populationen für die Au-6p-, C- und L-Orbitale sind weggelassen (sie sind in Tabelle 2 enthalten). Unbesetzte Orbitale sind als nicht-ausgefüllte Balken dargestellt; die beiden schraffierten Balken stehen für mit je zwei Elektronen partiell gefüllte Energieniveaus. In dem mit 11 + 18/27 gekennzeichneten Balken sind die Orbitale $3t_{1u}$ und $3t_{1u}$ aus Tabelle 2 zusammengefaßt, wobei auf die Angabe der 5d-Orbitalpopulation im $3t_{1u}$ -Orbital verzichtet wurde, da der 5d-Anteil dieses Orbitals bezüglich der Au-L-Bindung überwiegend π -Charakter hat. Zur Auswahl der Orbitale des Symmetriotyps t_u siehe Text [7].

Tabelle 2. Energie und Mulliken-Populationen [%] für diejenigen Molekülorbitale des Clusters $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2\oplus}$ ($\text{L} = \text{SH}_2$), die wesentlich zu radialen Bindungen beitragen (nicht-relativistische Rechnung). Siehe auch Abbildung 1.

Energie [eV]	Symmetrie [a]	6s	6p	5d	2s	2p	L
-19.36	$2a_g (1a_{1g})$	5	0	21	70	—	4
-16.44	$3t_u (1t_{1u})$	2	1	27	—	7	63
-15.62	$3a_g (2a_{1g})$	0	3	6	9	—	82
-14.29	$4t_u (2t_{1u})$	0	—1	53	—	27	21
-12.20	$4a_g (3a_{1g})$	46	0	50	0	—	4
-12.07	$7t_u (3t_{1u})$ [b]	11	1	72	—	2	14
-9.23 [c]	$9t_u (3t_{1u})$ [b]	18	12	27	—	28	15
-4.77	$6a_g (4a_{1g})$	34	0	12	12	—	42
-3.75	$11t_u (4t_{1u})$	15	4	4	—	16	61

[a] Numerierung bezogen auf alle Valenzorbitale des Clusters, irreduzible Darstellungen der Punktgruppe T_h ; in Klammern sind die entsprechenden Darstellungen für idealisierte oktaedrische Symmetrie angegeben, wobei nur die Orbitale bei der Numerierung berücksichtigt wurden, die zu Au-C- oder Au-L-Bindungen beitragen. [b] Wechselwirkung auf zwei Orbitale verteilt. [c] HOMO.

atomen lokalisiert (6s: 27%; 5d: 34%). Im vollständigen Cluster $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2\oplus}$ ändert sich der Charakter des HOMO geringfügig. Da jedoch die Reduktion der Au_6 -Liganden-Wechselwirkung auf eine Minimalzahl beteiligter Energieniveaus für den Symmetriotyp t_u (Punktgruppe T_h) nicht vollständig gelingt, ist die Wahl der Orbitale nicht eindeutig^[7] (vgl. Abb. 1 und Tabelle 2).

Die radialen (im wesentlichen σ -artigen) Wechselwirkungen des Au_6 -Clusters sowohl mit dem zentralen Kohlenstoffatom als auch mit den äußeren sechs Liganden L führen bei den formal der Au-5d-Mannigfaltigkeit zuzurechnenden Orbitalen zu Änderungen, die sich in einer klassischen stö-

rungstheoretischen Analyse^[15] deuten lassen (vgl. Abb. 1). Beispielsweise seien hier die Orbitale $1a_{1g}$ von $[Au_6]^{2+}$ und $2a_{1g}$ von $[Au_6C]^{2+}$ genannt, die zwar weitgehend nicht-bindend bezüglich der Au-Au-Wechselwirkung sind, in die jedoch energetisch höher liegende Orbitale des jeweiligen Ausgangsclusters durch Vermittlung der Wechselwirkungspartner C bzw. 6L „einemischen“ können^[11]. Da diese höher liegenden Orbitale einen stärkeren Au-6s- und einen entsprechend geringeren Au-5d-Charakter aufweisen, wird durch ihr Zumischen die „geschlossene“ Au-5d-Schale aufgebrochen und die orbitalbedingte Voraussetzung für die aurophile Wechselwirkung geschaffen. Die Wirkung der äußeren Liganden übertrifft dabei die des zentralen Kohlenstoffatoms, was aus der pauschalen Ladungsbilanz (Tabelle 1) und dem Charakter einzelner Orbitale (Abb. 1 und Tabelle 2) ablesbar ist.

Eingegangen am 24. Mai 1989 [Z 3357]

- [1] F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1542.
- [2] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [3] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 417; *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1748; H. Schmidbaur, A. Schier, G. Reber, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* 147 (1988) 143.
- [4] H. Schmidbaur, C. Hartmann, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1988) 1146.
- [5] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1544.
- [6] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 101 (1989) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 101 (1989) 463.
- [7] A. Görling, N. Rösch, D. E. Ellis, G. L. Goodman, H. Schmidbaur, unveröffentlicht.
- [8] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1163.
- [9] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563.
- [10] R. Arriata-Perez, G. L. Malli, *Chem. Phys. Lett.* 125 (1986) 143.
- [11] P. K. Mehrota, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187; Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *ibid.* 24 (1985) 749; K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *ibid.* 27 (1988) 2120.
- [12] D. E. Ellis, G. S. Painter, *Phys. Rev. B* 2 (1970) 2887; A. Rosén, D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 3039; A. Rosén, D. E. Ellis, A. Adachi, F. W. Averill, *ibid.* 65 (1976) 3629.
- [13] J. P. Dahl, J. Avery (Hrsg.): *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, Plenum, New York 1984; S. B. Trickey (Hrsg.): *Adv. Quantum Chem.* 20 (1989), im Druck.
- [14] Ein Cluster $[(LAu)_6C]^{2+}$ mit $L = PH_3$ wird derzeit berechnet; allerdings ist der Aufwand hier wegen der reduzierten Symmetrie (maximal D_{3d}) höher. Wir werden über diese Ergebnisse an anderer Stelle berichten.
- [15] T. A. Albright, J. K. Burdett, W. M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985.

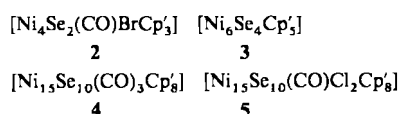
Neue Nickelcluster mit Se und Cp' als Liganden: $[Ni_4Se_2(CO)BrCp'_3]$, $[Ni_6Se_4Cp'_5]$, $[Ni_{15}Se_{10}(CO)_3Cp'_8]$ und $[Ni_{15}Se_{10}(CO)Cl_2Cp'_8]$ **

Von Dieter Fenske* und Achim Hollnagel

Komplexe von Übergangsmetallhalogeniden, die Allyl-, Cyclopentadienyl- und Phosphanliganden enthalten, reagieren mit Silylderivaten der Elemente P, As, S, Se und Te zu metallreichen Clusterkomplexen^[1, 2]. Unsere bisherigen Untersuchungen zeigen, daß die Strukturen der gebildeten Verbindungen vom Lösungsmittel und den an das Übergangsmetallatom gebundenen Liganden beeinflusst wer-

den. Beispielsweise erhält man aus $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ und $Se(SiMe_3)_2$ Gemische von Clustern mit 2, 4, 6, 8, 9, 12, 15 und 34 Nickelatomen. Dagegen entstehen bei der Umsetzung von $[NiCp(PPH_3)Cl]$ (Cp = Cyclopentadienyl) mit dem gleichen Selenreagens nur vierkernige Komplexe wie $[Ni_4Se_2Cp_4]$ **1** und $[Ni_4Se_2Cp_4(PPH_3)_2]$ ^[3].

Setzt man nun das bei der Reaktion von $[NiCp'(CO)]_2$ (Cp' = Methylcyclopentadienyl) mit Br_2 vermutlich gebildete $[NiCp'(CO)Br]$ mit $Se(SiMe_3)_2$ in Diethylether um, so entwickelt sich CO , und ein feinkristalliner schwarzer Niederschlag von **2**, **3** und **4** fällt aus^[4]. Aus dem Filtrat des Reaktionsgemischs isoliert man nach mehreren Tagen schwarze Kristalle dieser Verbindungen. Führt man die Reaktion in Gegenwart von festem $NiCl_2$ durch, entsteht zusätzlich **5**. **2**–**5** lösen sich nur wenig in THF, Aceton und Dichlormethan, können aber nicht unzersetzt aus diesen Lösungsmitteln umkristallisiert werden.



Die IR-Spektren von **2**–**5** sind bis auf die in **2**, **4** und **5** beobachtbaren Banden der CO-Streckschwingung [**2**: $\tilde{\nu} = 2004\text{ cm}^{-1}$; **4**: 1992, 1975(sh); **5**: 2001 (in KBr)] nahezu identisch. Die 1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Verbindungen **2**, **4** und **5** zeigen die für Cp' -Liganden charakteristischen Signale.

Zur Klärung der Molekülstrukturen fertigten wir von **2**–**5** Röntgenstrukturanalysen an^[5]. Danach ist **2** (Abb. 1) ein

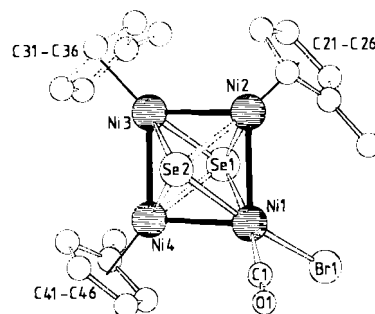


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ni1-Ni2 263.1(2), Ni1-Ni4 259.7(2), Ni2-Ni3 255.1(2), Ni3-Ni4 252.8(2), μ_4 -Se-Ni 235.0–239.1(2), Ni1-Br1 237.2(2), Se1...Se2 301.3(2), Ni1-C1 192.4(1.7), Ni-C(Cp') 210.5–216.1(1.2); Ni-Ni-Ni 87.6–91.4(1), Ni-Se-Ni 64.9–67.6 bzw. 100.4–101.3(1), Se2-Ni1-Br1 171.8(1), Se1-Ni1-Br1 94.0(1), Se1-Ni1-C1 171.3(4), Se2-Ni1-C1 96.6(4), C1-Ni1-Br1 91.3(4).

quadratisch-planarer Ni_4 -Cluster, in dem Ni2, Ni3 und Ni4 jeweils an einen η^5 - Cp' -Ring gebunden sind und Ni1 von einem Br^- - und einem CO-Liganden koordiniert wird. Das Ni_4 -Quadrat wird zusätzlich von zwei μ_4 -Se-Liganden überbrückt. Geht man davon aus, daß in **2** Se^{2-} , Cp'^- - und Br^- -Liganden vorliegen, erhält Ni die formale Oxidationszahl +2.

Im Gegensatz zum 68e-Cluster $[Ni_4Se_2Cp_4]$ **1** (Ni-Ni 257–258 pm) enthält der 66e-Cluster **2** (Ni-Ni 252.8–263.1 pm) nur zwei Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten würde. **2** muß als reaktive Zwischenstufe beim Aufbau größerer Cluster angesehen werden. Setzt man beispielsweise **2** in THF mit $[NiCp'(CO)Br]$ und $Se(SiMe_3)_2$ um, entsteht durch Reaktion an Ni1 der sechskernige Cluster **3** (Abb. 2).

Auch **3** enthält einen ebenen Ni_4 -Ring, der von zwei μ_4 -Se-Liganden überbrückt wird. Dieser Ni_4 -Ring wird durch zwei μ_3 -Se-Liganden (Se3, Se4) mit einer Ni_2 -Hantel verbunden.

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. A. Hollnagel
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Engesserstraße, Geb.Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[**] $Cp' = C_5H_4CH_3$. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.