

„Nichtmolekulare“ Metallchalcogenid/-halogenid-Festkörperverbindungen und ihre molekularen Cluster-Analoga

Von Sonny C. Lee und Richard H. Holm *

Die Strukturen von Festkörperverbindungen enthalten eine Vielzahl von Übergangsmetallclustern. Obwohl molekulare Analoga einiger dieser Cluster bereits synthetisiert wurden – sei es durch spontane Bildung aus kleineren Komponenten in Lösung oder durch Freisetzung intakter Clustereinheiten aus den Festkörperverbindungen –, sind sich viele Molekülchemiker der Strukturvielfalt dieser Festkörper-Clusterverbindungen nicht bewußt. Dieser Beitrag zeigt die verschiedenen Strukturtypen als mögliche Syntheseziele für die präparative Molekülchemie; er beschreibt die Aufbauprinzipien von Clustern in Übergangsmetallchalcogenid/-halogenid-Festkörperverbindungen und stellt die Fälle vor, in denen die molekularen Cluster-Analoga bereits bekannt sind. Ein besonderer Akzent liegt dabei auf dem Herauslösen, der „Exzision“, von Clustern aus Festkörperverbindungen als einer Methode zur Synthese molekulärer Cluster.

1. Einleitung

Kristalline nichtmolekulare Verbindungen der Übergangselemente lassen sich – strukturell betrachtet – in drei Klassen einteilen: I) Polymere, in denen keine Cluster erkennbar sind, II) polymere Anordnungen durch Ecken-, Kanten oder Flächenkondensation von Clustermotiven sowie III) Festkörperstrukturen mit diskreten Clustern, die außer einer Verknüpfung über Brückenatome keine Wechselwirkungen untereinander aufweisen.

Beispiele für Gitter der Kategorie I findet man bei den Metallsulfiden mit NiAs- (TiS , FeS , CoS), Pyrit- (FeS_2) oder Zinkblende-Struktur (BeS , ZnS)^[1]. Typische Koordinationseinheiten wie tetraedrische ZnS_4^- - und oktaedrische FeS_6^- -Gruppen sind in diesen Strukturen deutlich erkennbar, Kondensation von Metall- und Schwefelatomen zu Clustern tritt jedoch nicht auf. Polymere kondensierte Cluster der Kategorie II wurden von *Simon*^[2] vorgestellt. Ein bekanntes Beispiel ist $\text{M}_2^1 \text{Mo}_6\text{Se}_6$ ^[3], in dem die unverbrückten Flächen des Mo_6 -Oktaeders der Mo_6Se_6 -Basiseinheit durch Metall-Metall-Bindungen zu unendlichen Ketten verknüpft sind. Nichtmolekulare Festkörper mit diskreten Clusteranordnungen der Kategorie III sind zum Beispiel Re_3Cl_9 ^[4], NbSeBr ^[5], und PbMo_6S_8 ^[6]. In diesen Verbindungen findet man diskrete triangulare $[\text{Re}_3(\mu_3-\text{Cl})_3]^-$, cubanartige $[\text{Nb}_4(\mu_3-\text{Se})_4]^-$ - und flächenverbrückte oktaedrische Mo_6S_8^- -Cluster, die durch Metall-Halogenid- bzw. Metall-Chalcogenid-Brücken verknüpft sind. Zu dieser Kategorie gehören auch Verbindungen wie $\text{Cs}_2\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$ ^[7], die kondensierte Einheiten, in diesem Fall die $\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$ -Gruppe enthalten. Die Verbindung baut sich aus drei flächenkondensierten Mo_6 -Oktaedern mit verbrückenden Se-Liganden auf. Wichtig für die in diesem Beitrag präsentierten Überlegungen ist, daß die $[\text{Re}_3\text{Cl}_3]^-$ -Einheit in einer Vielzahl löslicher Verbindungen, z. B. in $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3\ominus}$ ^[8], erhalten wurde; die $[\text{Mo}_6\text{S}_8]^-$ -Einheit konnte als $\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6$ ^[9] stabilisiert werden. In diesen Fällen bleibt die in den Festkörperverbindungen auftretende Clusterstruktur in der molekularen Einheit mit nur

geringfügigen Änderungen ihrer Strukturparameter erhalten.

Unser Interesse an Festkörperverbindungen der Kategorie III wurde geweckt, als wir die Reaktionen der Käfigverbindung $[\text{Co}_4(\text{SPh})_{10}]^{2\ominus}$ mit NaSH untersuchten. Wir erhielten auf diese Weise $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{4\ominus/5\ominus}$ -Cluster^[10], deren nahezu kubischer $[\text{Co}_8\text{S}_6]$ -Clusterkern den exakt kubischen Clustern von Cobalt-Pentlandit (Co_9S_8) gleicht^[11]. Dieser Cluster ermöglichte es erstmals, die strukturellen und elektronischen Merkmale sowie die Reaktivität der molekularen Co_8S_6 -Spezies, die allerdings nicht die gleiche Oxidationsstufe wie die Clustereinheit im Pentlandit aufweist, zu untersuchen. Etwa zur gleichen Zeit beschrieben *Pohl* und *Saak*^[12] $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{3\ominus}$, einen Cluster, der topologisch äquivalent zu den Cobaltclustern und zu Clusterstrukturen in bestimmten Eisen-Schwefel-Mineralien sowie einigen synthetischen Phasen ist^[13,14].

Diese Ergebnisse warfen die Frage auf, ob molekulare Analoga zu den erstaunlich vielfältigen Clusteranordnungen der Kategorie III, die sich in synthetischen Hochtemperaturphasen oder in natürlichen Mineralien finden, präparativ zugänglich sind. Zwei Synthesewege sind denkbar: Der erste geht von der Herstellung löslicher „molekularer“ Festkörperverbindungen aus, die im Normalfall keine hohen Temperaturen erfordert. Dies ist die typische Vorgehensweise des Clusterchemikers; es bleibt ein weitgehend empirischer Ansatz. Die zweite Möglichkeit ist das Herauslösen, die „Exzision“, eines intakten Clusters aus einem größeren Verband mit Hilfe von Reaktionen, die Brückenbindungen aufbrechen und die freigesetzten Cluster mit geeigneten Liganden stabilisieren.

Das Erkennen von Clustereinheiten in Festkörpern ist für Festkörperchemiker selbstverständlich^[2,15–19], der Molekülchemiker, der im Bereich der Clusterchemie arbeitet, betritt hier jedoch ungewohntes Terrain, insbesondere dann, wenn man das breite Spektrum von Clusterstrukturen in Festkörperverbindungen der Kategorie III berücksichtigt. Wir sind überzeugt, daß das Erkennen von Clustern in Festkörperstrukturen zur Entwicklung der Clustersynthese auf molekularer Ebene beitragen wird, so daß Fragmente aus Festkörperverbindungen – im günstigsten Fall ihre strukturellen Motive – zur Untersuchung verfügbar gemacht wer-

[*] Prof. R. H. Holm, S. C. Lee
Department of Chemistry, Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)

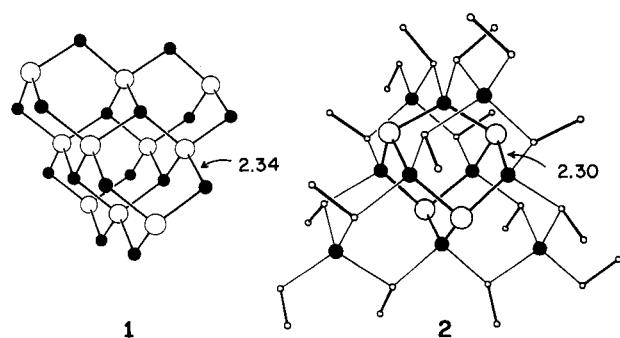
den können. Ein bemerkenswerter Schritt in diese Richtung ist die Herstellung von $\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6$ durch „Fragment-Kupplung“^[19], das $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ -Zentrum dieser Verbindung ist der charakteristische Baustein der Chevrel-Phasen^[16].

Von zentralem Interesse für uns sind Festkörperverbindungen, die diskrete Cluster mit Chalcogeno- und/oder Halogeno-Liganden enthalten. Dieser Beitrag beschäftigt sich ausführlich, aber sicherlich nicht erschöpfend, mit vielen repräsentativen Clusterstrukturen, der Beschreibung der zugehörigen Festkörperverbindungen und mit Reaktionen zur Freisetzung dieser Cluster. Metalloxide liegen außerhalb des von uns gesteckten Rahmens, eine entsprechende Klassifizierung ist jedoch auch hier anwendbar.

2. Festkörperverbindungen ohne Cluster und molekulare Fragmente

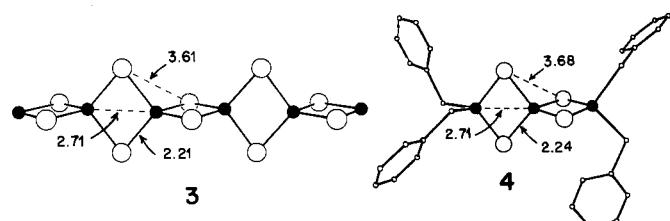
Während Verbindungen der Kategorie I an dieser Stelle nur von marginalem Interesse sind, ist es bemerkenswert, daß Fragmente ihrer Strukturen durchaus in molekularer Form gefunden werden. Der Begriff „Fragment“, den wir hier und in den folgenden Abschnitten verwenden, beinhaltet nicht notwendigerweise eine strenge elektronische oder strukturelle Äquivalenz von Molekül und Festkörper, sondern bezieht sich auf die Zusammensetzung und die topologische Ähnlichkeit der Clusterzentren. Wir wollen drei Beispiele betrachten. Die angegebenen Abstände und Winkel beziehen sich – soweit es angebracht ist – auf Mittelwerte.

Das Mineral Sphalerit (α -ZnS) **1**^[20] kristallisiert in einem der kubischen Basisgitter der Festkörperchemie. Der Molekülkomplex $[\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4\ominus}$ **2**^[21] kann als molekularer Ausschnitt des Sphaleritgitters betrachtet werden (das entscheidende Zn_6S_4 -Fragment ist in der gezeichneten Formel hervorgehoben, und es wurden nur die ersten Ligand-Kohlenstoffatome eingeschlossen). Das adamantanoide Zn_6S_4 -



Gerüst weicht nur geringfügig von der exakten T_d -Symmetrie der Struktur des Minerals ab, und die Zn-S-Abstände sind ähnlich.

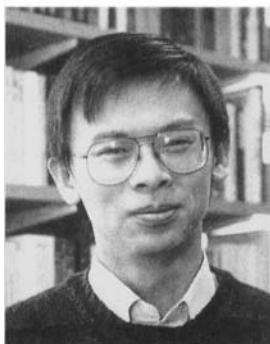
Eine ähnliche Übereinstimmung findet man bei RbFeS_2 **3**^[22] und dem trinuclearen Fe^{III} -Komplex $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{3\ominus}$ **4**^[23] – beide Verbindungen enthalten kantenverknüpfte FeS_4 -Tetraedereinheiten. Ihre Fe-S-, Fe-Fe- und S-S-Abstände unterscheiden sich nur geringfügig, sowohl das Fragment **4** als auch das Polymer **3** zeigen antiferromagnetische



Kopplung. Das Mineral Patronit (VS_2) enthält in der Struktur **5**^[24] Ketten aus V^{IV} -Ionen, die über η^2, η^2, μ_2 -Disulfido-Liganden verknüpft sind; die V-V-Abstände in VS_2 sind abwechselnd kurz und lang. Vergleicht man die Bindungsängen der zentralen $[\text{V}_2\text{S}_4]$ -Einheit in $\text{V}_2(\text{S}_2)_2(\text{S}_2\text{CNiBu}_2)_4$

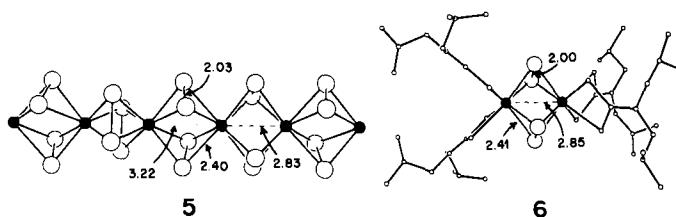


Richard H. Holm wurde in Boston, Massachusetts (USA), geboren. 1955 erhielt er von der University of Massachusetts seinen B.S., 1959 seinen Ph. D. vom Massachusetts Institute of Technology (MIT). Nach Professuren an der University of Wisconsin, dem MIT und der Stanford University folgte er 1980 einem Ruf an die Harvard University, wo er heute Department Chairman und Higgins Professor of Chemistry ist. Seine Forschungsinteressen sind im Bereich Anorganische Chemie/Bioanorganische Chemie angesiedelt, wobei der Schwerpunkt auf der Synthese, Reaktivität und Strukturchemie auch biologisch relevanter Clustersysteme liegt.



Sonny C. Lee wurde 1966 in Ping-Tung, Taiwan, geboren. Er absolvierte seine „undergraduate“ Studien am California Institute of Technology (B.S. 1987) bei Professor Terence J. Collins. Gegenwärtig ist er Predoctoral Fellow der National Science Foundation an der Harvard University. In seiner Dissertation beschäftigt er sich unter der Anleitung von Professor Holm mit Metallchalcogenid-Chemie.

6^[25] mit der Struktur **5**, so ist **6** eine lösliche Variante des „kürzeren“ $V_2(S_2)_2$ -Fragments der polymeren Kette. Man beachte, daß die Cluster **2**, **4** und **6** nicht durch Fragmentierung der entsprechenden Festkörperverbindungen gebildet werden.



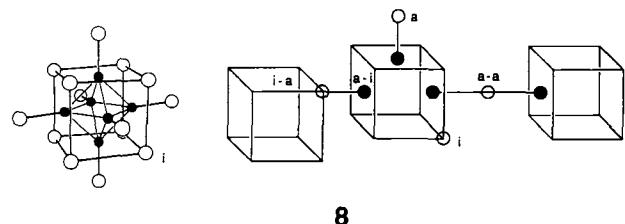
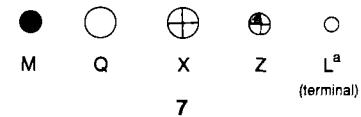
Wir erwähnen das Patronit an dieser Stelle, um einen Grenzfall für Verbindungen der Kategorien I und III vorzustellen. Es handelt sich hier um ein Polymer, dessen Repetitionseinheit die $V(S_2)_2$ -Gruppe ist. Diese Gruppen sind aufgrund der Alternanz der V-V-Abstände (Unterschied der V-V-Bindungslängen: 0.39 Å) nicht identisch. Wir betrachten daher die $V_2(S_2)_2$ -Fragmente mit den kürzeren V-V-Abständen als diskrete Clustereinheit, die über Disulfidbrücken zu einem kettenartigen Polymer verknüpft sind. Der Abstand von 2.83 Å innerhalb einer Clustereinheit ist kurz genug, um direkte Orbitalwechselwirkungen zwischen den Metallatomen zuzulassen. Aus diesem Grunde klassifizieren wir Patronit und andere Phasen, in denen wir Metall-Metall-Paarbildung und alternierende Metall-Metall-Abstände vorfinden, als Verbindungen der Kategorie III. Ganz allgemein wird die Bezeichnung „Cluster“ für Atomanordnungen verwendet, in denen die Metall-Metall-Abstände kurz genug sind, um direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen zuzulassen, die zu Spinpaarung und damit letztlich zu starken Metall-Metall-Bindungen führen.

3. Nichtmolekulare Festkörper mit diskreten Metalclustern

3.1. Nomenklatur^[*]

In den folgenden Tabellen verwenden wir die Bezeichnung X für Halogenid, Q für Chalcogenid und Z für interstitielle Atome. Sofern für eine gegebene Verbindung X = Cl, Br oder I und Q = S, Se, Te stehen, werden die Bezeichnungen X und Q nicht näher spezifiziert. In den Strukturbildern werden Metallatome (M) sowie X, Q und Z und die Atome terminaler Liganden wie in **7** dargestellt. Bei der Beschreibung der Festkörperverbindungen benutzen wir die i/a-Notation von Schäfer und von Schnerring^[15], die im Bild **8**, das von Perrin et al.^[18] übernommen wurde, gezeigt ist. Die Würfel repräsentieren ein M_6L_8 -Zentrum, wie es beispielsweise in Mo_6Cl_{12} auftritt. Die inneren Liganden L^i über-

[*] Abkürzungen: acac = 2,4-Pentandionat, $Cp = \eta^5$ -Cyclopentadienyl, Cys = Cysteinat (Dianion), DMF = *N,N*-Dimethylformamid, dmpe = Bis(dimethylphosphino)ethan, edta = Ethylenamin-*N,N,N',N'*-tetraacetat, HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid, L = Ligand (allgemeine Bezeichnung), PPN = Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium, py = Pyridin, thf = Tetrahydrofuran, tht = Tetrahydrothiophen, Z = interstitielles Atom.



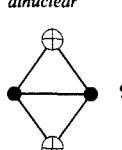
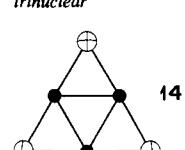
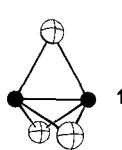
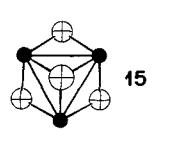
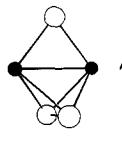
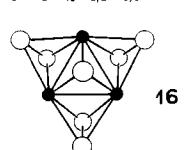
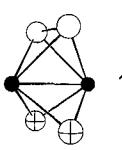
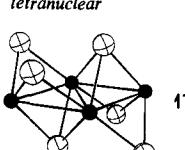
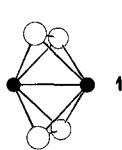
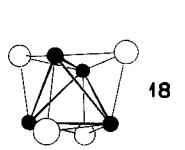
brücken die Metallatome eines Clusterzentrums, während die äußeren Liganden L^a (apical) terminal oder verbrückend sein können, sich aber in allen Fällen außerhalb des M_6L_8 -Zentrums befinden. Diese L -Atome wirken als Brückenliganden L^{i-a} , L^{a-i} und L^{a-a} zwischen den Clustern und bestimmen auf diese Weise die Verknüpfung im Festkörper. Wir betrachten verschiedene Beispiele. Die Verknüpfung der Cluster in $Li_4Re_6S_{11}$ ^[26] ist $[Re_6S_8]S_{6/2}^{a-a}$, d. h. der Cluster enthält ein $[Re_6S_8]$ -Zentrum (ein Re_6 -Oktaeder, dessen Schwerpunkt mit dem eines S_8 -Würfels zusammenfällt) und einen terminalen Thio-Liganden an jedem Re-Atom, der Re-S-Re-Brücken zu benachbarten Clustern bildet. In Ta_6I_{14} ^[27] begegnen wir dem etwas komplizierteren Verknüpfungsmuster $[Ta_6I_{10}I^{i-a}_{2/2}I^{a-i}_{2/2}I^{a-a}_{4/2}]$. Zehn der zwölf Iodatome eines $[Ta_6I_{12}]$ -Zentrums (ein kantenverbrücktes Ta_6 -Oktaeder) gehören nur einem Cluster an, zwei weitere dienen als apicale Liganden in anderen Clustern. Zwei der apicalen Iodatome sind Bestandteil benachbarter Clusterzentren, die verbleibenden vier Liganden bilden Ta-I-Ta-Brücken zu anderen benachbarten Clustern aus. Die unterschiedlichen Verknüpfungsmuster werden in den folgenden Abschnitten veranschaulicht. Liganden in L^{i-i} -Position finden sich ausschließlich in Festkörperphasen der Kategorie II. Wir werden auf diese Verbindungen nicht weiter eingehen.

3.2. Cluster

Siebzehn Cluster mit unterschiedlichen Strukturen wurden bisher in Verbindungen der Kategorie III identifiziert, alle wurden nach Hochtemperaturverfahren synthetisiert. Die Beispiele sind in den Tabellen 1–5 nach steigender Nuclearität der Cluster geordnet. Der Großteil dieser Verbindungen enthält „frühe“ Übergangsmetalle der zweiten und dritten Periode in niedrigen Oxidationszuständen, d. h. vertraute Beispiele für die Bildung von Metall-Metall-Bindungen. Unser Hauptinteresse in diesem sowie in den folgenden Abschnitten gilt den Strukturmustern, der Synthese und der Reaktivität der Cluster. Auf die elektronischen Aspekte der Clusterstrukturen, von denen viele in der einschlägigen Literatur beschrieben sind, werden wir nicht eingehen. Hier seien lediglich die Strukturtypen kurz vorgestellt.

Tabelle 1 enthält die di-, tri- und tetranuclearen Clustertypen **9–18**. In den dinuclearen Clustern **9** (außer $MoCl_3$) und **11–13** liegen aufgrund der d^1-d^1 -Konfigurationen Metall-Metall-Einfachbindungen vor. Während die Verknüpfung der Koordinationspolyeder sehr unterschiedlich ist, sind

Tabelle 1. Nichtmolekulare Festkörper mit diskreten di-, tri- und tetrานuclearen Clustereinheiten.

Verbindung	Clustereinheit und Verknüpfungsart	Lit.	Verbindung	Clustereinheit und Verknüpfungsart	Lit.
	<i>dinuclear</i>			<i>trinuclear</i>	
NbCl_4 , $\alpha\text{-NbI}_4$ MoCl_3	 $\text{M}_2(\mu_2\text{-X})_2$ $[\text{Nb}_2\text{X}_2]\text{X}_4^{\text{a}}\text{X}_{4/2}^{\text{a}}$ $[\text{Mo}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_4^{\text{a}}\text{Cl}_{8/2}^{\text{a}}$	[28, 29] [30]	Re_3Cl_9 Re_3I_9	 $\text{M}_3(\mu_2\text{-X})_3$ $[\text{Re}_3\text{Cl}_3]\text{Cl}_4^{\text{a}}\text{Cl}_{6/2}^{\text{a}}$ $[\text{Re}_3\text{I}_3]\text{I}_4^{\text{a}}\text{I}_{6/2}^{\text{a}}$	[4] [38]
$\beta\text{-ReCl}_4$	 $\text{M}_2(\mu_2\text{-X})_3$ $[\text{Re}_2\text{Cl}_3]\text{Cl}_4^{\text{a}}\text{Cl}_{2/2}^{\text{a}}$	[31]	Nb_3X_8	 $\text{M}_3(\mu_2\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})$ $[\text{Nb}_3\text{X}_4]\text{X}_{6/2}^{\text{a}}\text{X}_{3/3}^{\text{a}}$	[39, 40]
NbS_3	 $\text{M}_2(\eta^4\text{-}\mu_2\text{-Q}_2)(\mu_2\text{-X})_2$ $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)\text{S}_{1/3}^{\text{a}}](\text{S}_2)_{2/2}^{\text{a}}\text{S}_{2/3}^{\text{a}}\text{S}_{3/3}^{\text{a}}$	[32]	$\text{Mo}_{3,7}\text{X}_4$ (X = Cl, Br) $\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4$	 $\text{M}_3(\eta^4\text{-}\mu_2\text{-S}_2)_3(\mu_3\text{-S})$ $[\text{Mo}_3(\text{S}_2)_3\text{S}]\text{Cl}_5^{\text{a}}\text{Cl}_{4/2}^{\text{a}}$ $[\text{W}_3(\text{S}_2)_3\text{S}]\text{Br}_2^{\text{a}}\text{Br}_{4/2}^{\text{a}}$	[37] [41]
$\text{Nb}_2\text{Q}_2\text{X}_6$ (Q = Se, Te; X = Br, I)	 $\text{M}_2(\eta^4\text{-}\mu_2\text{-Q}_2)(\mu_2\text{-X})_2$ $[\text{Nb}_2(\text{Q}_2)\text{X}_2^{\text{a}}]\text{X}_2^{\text{a}}\text{X}_{4/2}^{\text{a}}$	[33]	$\text{M}^{\text{IV}}\text{Nb}_4\text{X}_{11}$ (X = Cl, Br)	 $\text{M}_4(\mu_2\text{-X})_4(\mu_3\text{-X})_2$ $[\text{Nb}_4\text{X}_6^{\text{a}}]\text{X}_{4/2}^{\text{a}}\text{X}_{6/2}^{\text{a}}$	[42]
VS_2 $\text{Nb}_2\text{Q}_2\text{X}_4$ (Q = S, Se) $\text{Nb}_3\text{Se}_3\text{X}_7$ (X = Cl, Br) $\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_6$	 $\text{M}_2(\eta^4\text{-}\mu_2\text{-Q}_2)_2$ $[\text{Nb}^{\text{V}}(\text{Se}_2)_2](\text{S}_2)_{2/2}^{\text{a}}$ $[\text{Nb}_2(\text{Q}_2)_2]\text{X}_{8/4}^{\text{a}}$ $[\text{Nb}_3(\text{Se}_2)_2]\text{X}_{6/2}^{\text{a}}$ $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_2]\text{Cl}_4^{\text{a}}\text{Cl}_{4/2}^{\text{a}}$	[24] [34, 35] [36] [37]	NbQX (Q = S, Se; X = Br, I) MoSX $\text{M}^{\text{III}}\text{Mo}_4\text{Q}_8$ (Q = S, Se) $\text{MMo}_2\text{Re}_2\text{S}_8$	 $\text{M}_4(\mu_3\text{-Q})_4$ $[\text{Nb}_4\text{Q}_4^{\text{a}}]\text{X}_{12/3}^{\text{a}}$ $[\text{Mo}_4\text{S}_4^{\text{a}}]\text{X}_{12/3}^{\text{a}}$ $[\text{Mo}_4\text{Q}_4^{\text{a}}]\text{S}_{12/3}^{\text{a}}$ $[\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{S}_4^{\text{a}}]\text{S}_{12/3}^{\text{a}}$	[5] [43] [44, 45] [46]

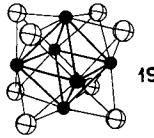
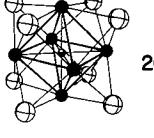
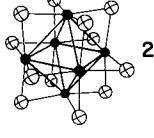
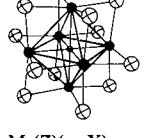
doch NbCl_4 und $\alpha\text{-NbI}_4$ (9), NbS_3 (11) und VS_2 (13) lineare Polymere, in denen alternierend lange und kurze Metall-Metall-Bindungen auftreten. In den anderen Fällen sind die dinuclearen Cluster durch Halogenid-Brücken getrennt. In $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{X}_7$ (13) tritt das zusätzliche Niobatom im $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{SeX}_4]^{2-}$ -Ion auf, das mit $\text{Nb}_2^{\text{IV}}\text{Cl}_3$ -Brücken zwischen den Clustern in Wechselwirkung tritt; das Ion ist in der symbolischen Formel des Clusters nicht berücksichtigt. MoCl_3 (9) und $\beta\text{-ReCl}_4$ (10) bilden aufgrund der $d^3\text{-}d^3$ -Konfigurationen Cluster, in denen flächen- bzw. kantenverknüpfte Oktaeder auftreten. Diese Cluster enthalten Metall-Metall-Dreifachbindungen, die in MoCl_3 2.76 Å und in ReCl_4 2.73 Å lang sind. Die trinuclearen Cluster treten in drei Formen auf. Die planaren Cluster 14 werden nur in den Re^{III} -Halogeniden beobachtet. In den Clustern 15 und 16 finden

sich – ähnlich wie in 14 – gebundene M_3 -Dreiecksanordnungen. Das zentrale, dreifach verbrückende Atom liegt außerhalb der durch die drei Metallatome definierten Ebene. Der Clustertyp 15 leitet sich von der Cubanstruktur ab, wobei eine der vier Metallpositionen nicht besetzt ist. Das zentrale μ_3 -Brückenatom in 16 liegt auf der gegenüberliegenden Seite der Ebene, die durch die äußeren Schwefelatome der Disulfido-Liganden aufgespannt wird. Die tetrานuclearen Cluster 17 leiten sich von 15 durch Verknüpfung zweier M_3 -Einheiten über gemeinsame Kanten ab. Das Ergebnis dieser Kondensation ist ein zentrosymmetrischer, planarer M_4 -Rhombus. Der zweite tetrานucleare Cluster ist die Cuban-Anordnung 18, in der die Chalcogeno-Liganden in das Clusterzentrum eingebaut sind. Jedes Metallatom weist zusätzlich drei Halogeno- oder eine entsprechende Anzahl ter-

minaler Chalcogeno-Liganden auf, die ihrerseits Brückenbindungen zu benachbarten Clustern bilden.

Hexanucleare Cluster enthalten oktaedrische Metallanordnungen, in denen acht Liganden die Dreiecksflächen (**19**, **20**) oder zwölf Liganden die Kanten des Oktaeders über-

Tabelle 2. Nichtmolekulare Festkörper mit diskreten hexanuclearen Halogenid-Clustereinheiten.

Verbindung	Clustereinheit und Verknüpfungsart	Lit.
<i>flächenverbrückt</i>		
		19
	$M_6(\mu_3-X)_8$	
Nb_6I_{11} , $CsNb_6I_{11}$	$[Nb_6I_8]I_{6/2}^{8-4}$	[48–51]
M_6X_{12} ($M = Mo$, W)	$[M_6X_8]X_2^{1-4}X_{4/2}^{4-4}$	[30, 52]
$M^1Mo_6Cl_{13}$	$[Mo_6Cl_8]Cl_2^{1-2}Cl_{2/2}^{4-4}$	[53]
W_6Br_{16}	$[W_6Br_8]Br_2^{1-2}(Br_4)_{2/2}^{4-4}$	[54]
W_6Br_{18}	$[W_6Br_8]Br_2^{1-2}(Br_4)_{2/2}^{4-4}$	[52]
<i>flächenverbrückt mit interstitiellem H-Atom</i>		
		20
	$M_6(\mu_3-X)_8Z$	
Nb_6HI_{11} , $CsNb_6HI_{11}$	$[Nb_6(H)I_8]I_{6/2}^{8-4}$	[48, 49, 55]
<i>kantenverbrückt</i>		
		21
	$M_6(\mu_2-X)_{12}$	
Nb_6F_{15}	$[Nb_6F_{12}]F_{6/2}^{8-4}$	[47]
Nb_6Cl_{14}	$[Nb_6Cl_{10}Cl_{2/2}^{1-4}]Cl_{2/2}^{4-4}Cl_{4/2}^{4-4}$	[56]
Ta_6I_{14}	$[Ta_6I_8I_{2/2}^{1-4}]I_{2/2}^{4-4}I_{4/2}^{4-4}$	[27]
Ta_6X_{15} ($X = Cl$, Br)	$[Ta_6X_{12}^{1-2}]X_{6/2}^{4-4}$	[57]
<i>kantenverbrückt mit interstitiellem Atom [a]</i>		
		22
	$M_6(Z)(\mu_2-X)_{12}$	
Sc_6ZX_{12} ($Z = B$, C , N)		[58, 59]
M_6ZI_{12} ($M = Sc$, Y , Pr , Gd)		[60]
($Z = Mn$, Fe , Co , Ni)	$[M_6(Z)X_6^{1-2}X_{6/2}^{4-4}]X_{6/2}^{4-4}$	
Zr_6ZCl_{12} ($Z = H$, Be , B , Cr , Mn)		[60, 61]
Zr_6Cl_{12}		[62]
Zr_6ZCl_{14} ($Z = B$, C , P , Si , Ge)		[62, 63]
Zr_6ZI_{14} ($Z = Fe$, Co)		[60]
$M^1Zr_6CX_{14}$ ($X = Cl$, Br)	$\left\{ [M_6(Z)X_{10}^{1-2}X_{2/2}^{4-4}]X_{2/2}^{4-4}X_{4/2}^{4-4} \right\}$	[62]
$CsZr_6MnCl_{14}$		[60]
Zr_6NCl_{15}		[64]
$M^1Zr_6ZCl_{15}$ ($Z = C$, N)	$\left\{ [M_6(Z)X_{12}^{1-2}]X_{6/2}^{4-4} \right\}$	[64, 65]
$M_2^1Zr_6BCl_{15}$		[64, 65]
$M_3^1Zr_6BeCl_{15}$		[66]
$Cs_3Zr_6ZCl_{16}$ ($Z = B$, C)	$\left\{ [M_6(Z)X_{12}^{1-2}]X_{6/2}^{4-4} \right\}$	[66]
$Na_4Zr_6BeCl_{16}$		[66]

[a] $Z =$ interstitielles Atom.

brücken (**21**, **22**). Die resultierenden Strukturen sind in Tabelle 2 dargestellt. Den Strukturtyp **19** findet man am häufigsten bei den Mo^{II} - und W^{II} -Halogeniden, er tritt aber auch in zwei Nb^I -Verbindungen auf. Der Grund ist hier vermutlich die Größe des Iodid-Ions. Andere Nb -Halogenide, die auch in höher oxidiertener Form auftreten, sind bei Strukturtyp **21** einzuordnen. Bei Temperaturen oberhalb von $300^\circ C$ nimmt Nb_6I_{11} bei Normaldruck H_2 auf und bildet Nb_6HI_{11} (**20**). Das interstitielle Wasserstoffatom konnte durch Neutronenbeugung an Nb_6DI_{11} nachgewiesen werden^[55]. $CsNb_6I_{11}$ reagiert mit H_2 bei $400^\circ C$ zu einem analogen Cluster, in dem das interstitielle Wasserstoffatom geringfügige Änderungen der Zellparameter verursacht^[49]. Ta_6Cl_{15} (**21**) und Mo_6Cl_{12} (**19**) reagieren unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit H_2 ^[49]. Eine bemerkenswerte Reihe von Zirconium-Übergangsmetall-Clustern **22** mit mindestens vier Verknüpfungen zu benachbarten Clustern wurden in jüngster Zeit von *Corbett* et al. hergestellt^[19]. Alle schon länger bekannten Zr_6X_{12} -Verbindungen enthalten, diesen neuesten Resultaten zufolge, interstitielle Atome. Einschränkungen hinsichtlich der Größe der eingeschlossenen Atome, die von Wasserstoff bis zu Elementen der ersten Übergangsmetallreihe reichen, sind noch nicht erkennbar. Weitere Beispiele für Cluster mit interstitiellen Atomen sind an anderer Stelle zusammengefaßt^[2].

Hexanucleare Chalcogenid- und gemischte Chalcogenid/Halogenid-Cluster sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Gemeinsames Merkmal aller Verbindungen ist ein M_6 -Oktaeder, dessen Flächen von Liganden verbrückt sind (**23**). Die

Tabelle 3. Nichtmolekulare Festkörper mit diskreten hexanuclearen Chalcogenid- und Chalcogenid/Halogenid-Clustereinheiten.

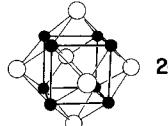
Verbindung	Clustereinheit und Verknüpfungsart	Lit.
$M_6Mo_6Q_8$	$[Mo_6Q_2^{1-2}Q_{6/2}^{4-4}Q_{6/2}^{4-4}]Q_{6/2}^{4-4}$	[6, 67–70]
$[Q = S, Se; ca. 40 M, Leerstellen (x = 0)]$		
$Mo_6S_6X_2$	$[Mo_6X_2^{1-2}S_{6/2}^{4-4}S_{6/2}^{4-4}]$	[71]
$Mo_6Re_2Te_2$	$[Mo_6Re_2^{1-2}Te_{6/2}^{4-4}Te_{6/2}^{4-4}]$	[68]
Mo_6QX_{10} ($X = Cl$, Br); $X = I$, $Q = S$, Se)	$[Mo_6Q^{1-2}X_7^{1-2}Cl_{2/2}^{4-4}Cl_{2/2}^{4-4}]$	[72, 73]
$Li_4Re_6S_{11}$, $M_2^1Re_6S_{11}$	$[Re_6S_8^{1-2}]S_{6/2}^{4-4}$	[26, 74, 75]
$M_4^1Re_6Q_{12}$ ($Q = S$, Se)	$[Re_6Q_8^{1-2}Q_{2/2}^{4-4}(Q_2)_{2/2}^{4-4}]$	[76–78]
$Cs_4Re_6S_{13}$	$[Re_6S_8^{1-2}]S_{5/2}^{4-4}(S_2)_{5/2}^{4-4}$	[79]
$M_4^1Re_6Q_{13}$ ($Q = S$, Se)	$[Re_6Q_8^{1-2}Q_{2/2}^{4-4}(Q_2)_{4/2}^{4-4}]$	[77]
$Re_6Se_6Cl_2$	$[Re_6Se_6^{1-2}Se_{6/2}^{4-4}Se_{6/2}^{4-4}Cl_2]$	[80, 81]
$Tl_4Re_6Se_{12}$	$[Re_6Se_8^{1-2}]Se_{4/2}^{4-4}(Se_2)_{2/2}^{4-4}$	[80]
$Mo_2Re_4Se_8$	$[Mo_2Re_4Se_2^{1-2}Se_{6/2}^{4-4}Se_{6/2}^{4-4}]$	[80]
$Re_6Se_5Cl_8$	$[Re_6Se_5Cl_4^{1-2}]Cl_4^{1-2}Cl_{2/2}^{4-4}$	[80]
$Re_6Se_6Cl_6$	$[Re_6Se_6Cl_4^{1-2}]Cl_4^{1-2}Cl_{2/2}^{4-4}$	[80]
$Re_6Q_7Br_4$ ($Q = S$, Se)	$[Re_6Q_7^{1-2}Br_{6/2}^{4-4}]$	[80]
Re_6Te_{15}	$[Re_6Te_8^{1-2}](Te_7)_{6/6}^{4-4}$	[82, 83]

ersten zwei Beispiele in der Tabelle sind Chevrel-Phasen, eine große Gruppe von Molybdänverbindungen, die aber auch Cluster mit einer Nuclearität höher als 6 einschließen. Mehr als 40 Metalle (M) können in der $M_xMo_6Q_8$ -Reihe auftreten.

Die Metallatome sind nicht Bestandteile des Clusters, sondern befinden sich in Kanälen der Wirtsstruktur, in die sie sich in manchen Fällen auf chemischem oder elektrochemischem Wege einlagern lassen. Chevrel-Phasen sind ausführlich beschrieben worden^[6, 67, 68]. Die verbleibenden Verbindungen enthalten in erster Linie die kubischen $\text{Re}_6\text{Q}_{8-n}\text{X}_n$ -Einheiten ($n = 0 - 3$). In Systemen mit gemischten Liganden werden die Chalcogenid-Ionen bevorzugt in den Cluster eingebaut. Über die Strukturen dieser Verbindungsklasse sowie von Mo-Chalcogenid/Halogenid-Systemen wurde zusammenfassend berichtet^[16, 18, 80, 84, 85].

Einige Verbindungen mit diskreten octanuclearen Clustern **24** sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Cluster enthalten einen M_8 -Kubus, dessen Flächen durch μ_4 -S-Ligan-

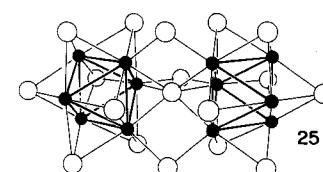
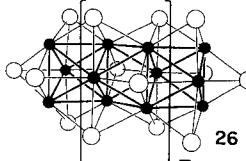
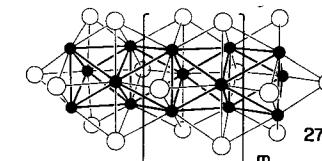
Tabelle 4. Nichtmolekulare Festkörper mit diskreten octanuclearen Cluster-Einheiten.

Verbindung	Clustereinheit und Verknüpfungsart	Lit.
		24
$\text{K}_6\text{LiFe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$	$\text{M}_8(\mu_4\text{-S})_6$ $[\text{Fe}_8\text{S}_6^1]\text{S}_{8/3}^{2-}$	[14]
$\text{K}_6\text{Fe}_{21}\text{S}_{26}(\text{S}, \text{Cl})$ (Bartonit)	$[\text{Fe}_8\text{S}_6^1]\text{S}_{8/3}^{2-}$	[13]
$(\text{Fe}, \text{Ni})_8\text{S}_8$ (Pentlandit)	$[\text{M}_8\text{S}_6^1]\text{S}_{8/4}^{2-}$	[86, 87]
Co_9S_8	$[\text{Co}_9\text{S}_6^1]\text{S}_{8/4}^{2-}$	[11]

den überbrückt sind. Entsprechende Atomanordnungen finden sich auch in Bartonit, Djerfischerit und Pentlandit, drei natürlich vorkommenden Mineralien. Die erste Verbindung in der Tabelle wurde zwar synthetisch hergestellt, ist aber mit dem Mineral Djerfischerit eng verwandt. Pentlandite enthalten gemischte Fe/Ni-Cluster und in Spuren auch Cobalt, allerdings wurden auch schon Pentlandite beschrieben, in denen Cobalt die Hauptmetallkomponente ist^[87]. Co_9S_8 ist zwar synthetischen Ursprungs, weist aber Pentlandit-Struktur auf. Das nicht zum Cluster gehörende Co-Atom und die entsprechenden Fe-, Co- oder Ni-Atome in anderen Verbindungen besetzen eine S_6^2 -Oktaederlücke und werden in der Formel im allgemeinen nicht ihrer Verknüpfung gemäß gekennzeichnet.

Schließlich treten Cluster höherer Nuclearität in verschiedenen Chevrel-Phasen auf (Tabelle 5). Der Cluster **25** besteht aus zwei Mo_6S_7 -Einheiten, die durch vier Schwefelatome – eines davon vom seltenen μ_6 -Typ – verknüpft sind. Die Cluster **26** und **27** bestehen aus Ketten flächenkondensierter Mo_6 -Oktaeder (durch Klammern gekennzeichnet), die Repetitionseinheit ist Mo_6S_6^1 . Derartig verknüpfte Cluster mit bis zu 30 Metallatomen konnten synthetisiert werden. Verbindungen dieses Typs sind Festkörper mit quasi-eindimensionaler Struktur. Sie enthalten kettenförmige $[\text{Mo}_3\text{Q}_3]$ -Einheiten, und ihre Grenzformel ist als $\text{M}_2\text{Mo}_6\text{Q}_6$ zu formulieren.

Tabelle 5. Nichtmolekulare Festkörper mit diskreten Clustereinheiten der Nuclearität > 8 .

Verbindung	Clustereinheit und Verknüpfungsart	Lit.
		25
$\text{Ba}_2\text{Mo}_6\text{S}_9$	$\text{Mo}_{12}(\mu_2\text{-S})_3(\mu_3\text{-S})_{14}(\mu_6\text{-S})$ $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}^1\text{S}_{6/2}^{2-}]\text{S}_{6/2}^{2-}$	[86]
		26
		27
	$m = 0-4$	$m = 0, 1$
$\text{M}_{n-2}^1\text{Mo}_{3n}\text{Q}_{3n+2}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; n = 4-6, 8, 10$)	$[\text{Mo}_{3n}\text{Q}_{3n-4}^1\text{Q}_{6/2}^{2-}]\text{Q}_{6/2}^{2-}$	[7, 70, 88-91]
$\text{M}_x\text{Mo}_{15}\text{Q}_{19}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)	$[\text{Mo}_{3n}\text{Q}_{3n-4}^1\text{Q}_{6/2}^{2-}]\text{Q}_{6/2}^{2-}$ ($n = 2, 3$)	[92-96]
$\text{Mo}_9\text{Se}_{11}, \text{Ag}_{3,6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$	$[\text{Mo}_{3n}\text{Q}_{3n-4}^1\text{Q}_{6/2}^{2-}]\text{Q}_{6/2}^{2-}$ ($n = 3$)	[97, 98]
$\text{M}_1^1\text{Mo}_9\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)	$[\text{Mo}_{3n}\text{Q}_{3n-4}^1\text{Q}_{6/2}^{2-}]\text{Q}_{6/2}^{2-}$ ($n = 2, 4$)	[99]

4. Synthetische Cluster, die strukturelle Bezüge zu Fragmenten in nichtmolekularen Festkörperverbindungen aufweisen

Viele Clustereinheiten, die in Verbindungen der Kategorie III auftreten, wurden entweder in molekularer Form auf herkömmlichem Wege (naßchemisch) synthetisiert oder aus Festkörperverbindungen durch chemische Reaktionen herausgelöst. In Tabelle 6 sind die Strukturen der kristallographisch charakterisierten Verbindungen zusammengestellt, deren Zentren zwar topologische Bezüge zu denen der entsprechenden Festkörperstrukturen aufweisen, die aber nicht notwendigerweise isoelektronisch sind. Wir benutzen weiterhin die Bezeichnung L^i für Liganden des Cluster-Zentrums. Die Synthese und die Strukturen ausgewählter Verbindungen werden kurz vorgestellt.

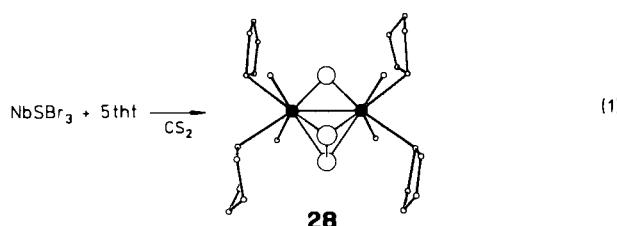
4.1. Dinucleare Cluster

Von den fünf Typen dinuclearer Cluster **9-13** in Festkörperverbindungen (vgl. Tabelle 1) konnten mit Ausnahme von **12** molekulare Analoga in Lösung erhalten werden. Cluster-**11** wurde als $\text{Nb}_2\text{S}_3\text{X}_4(\text{tht})_4$ **28** durch eine (komplizierte) Redoxreaktion [Gl. (1)] erhalten. Im Verlauf dieser Reaktion wird der Schwefel des Tetrahydrothiophens oder des Lösungsmittels reduktiv abstrahiert, parallel dazu wird Nb^5 reduziert^[144]. Das Zentrum von **28** und das des im Festkörper auftretenden Clusters **11** repräsentieren den gar nicht ungewöhnlichen Fall von isoelektronischen und topologisch verwandten Strukturen, deren Bindungsparameter aber sehr

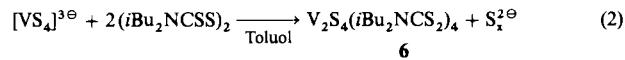
Tabelle 6. Cluster, die mit den in Festkörperverbindungen auftretenden diskreten Clustereinheiten verwandt sind.

Cluster	Festkörperverbindung	Lit.
<i>dinuclear</i>		
$V_2(S_2)_2(S_2CNiBu_2)_4$ 6	VS ₂ (13)	[25]
$Nb_2(S_2)_2^{\ominus}X_4^{\ominus}$ (htf) ₄ (X = Cl, Br) 28	NbS ₃ (11)	[144]
$Mo_2Cl_4Cl_4(EtSCH_2CH_2SEt)_2$	MoCl ₃ (9)	[100]
$[Mo_2(S_2)_2X_8]^{2\ominus}$ (X = Cl, Br) (29)	Mo ₂ S ₄ Cl ₆ (13)	[101]
$[Mo_2(S_2)_2(S_2)_2]^{2\ominus}$		[102]
$[Re_2Cl_6]^{2\ominus}$	β -ReCl ₄ (10)	[103]
<i>trinuclear</i>		
$Nb_3Cl_4Cl_3(PMe_2Ph)_6$ 30	Nb ₃ Cl ₈ (15)	[104]
$[Nb_3Cl_4Cl_6(PEt_3)_3]^{2\ominus}$		[104]
$[Mo_3(S_2)_2S^{\ominus}(S_2)_3]^{2\ominus}$ (31)		[105]
$[Mo_3(S_2)_2S^{\ominus}Cl_3]^{2\ominus}$	Mo ₃ S ₂ Cl ₄ (16)	[143]
$[Mo_3(S_2)_2S^{\ominus}(S_2PEt_2)_3]^{2\ominus}$		[106]
$Re_3Cl_6^{\ominus}(CH_2Se)_6$		[107]
$Re_3Cl_6^{\ominus}Cl_6^{\ominus}(PEt_2Ph)_3$	Re ₃ Cl ₉ (14)	[108]
$[Re_3X_3X_6]^{2\ominus}$ (X = Cl, Br)		[109, 110]
$[Re_3X_3X_6]^{2\ominus}$ (X = Cl, Br)		[8, 111]
<i>tetranuclear</i>		
$[Mo_4S_4(NH_3)_12]^{4\oplus}$		[112]
$[Mo_4S_4^{\ominus}(edta)_2]^{4\ominus/3\ominus/2\ominus}$ 32		[113, 145]
$[Mo_4S_4(NCS)_12]^{6\ominus}$	MoSX, M ^{III} Mo ₄ S ₈ (18)	[114]
$[Mo_4S_4(CN)_12]^{8\ominus}$		[115]
$Mo_4S_4L_6$ (L = Et ₂ NCS ₂ ²⁻ , Et ₂ PS ₂ ²⁻)		[116, 117]
$[Mo_4S_4(iPrCp)_4]^{0\oplus/2\oplus}$		[118]
<i>hexanuclear mit Halogenid</i>		
$Zr_6Cl_{12}^{\ominus}(PMc_2Ph)_6$	Zr ₆ ZCl ₁₂ (22)	[119]
$[Zr_6BCl_4^{\ominus}Cl_6]^{2\ominus}$	Cs ₃ Zr ₆ ZCl ₁₆ (22)	[120]
$Nb_6I_6(MeNH_2)_6$ 42	Nb ₆ I ₁₁ , CsNb ₆ I ₁₁ (19)	[121]
$[Nb_6Cl_{12}Cl_6]^{2\ominus/3\ominus/4\ominus}$	Nb ₆ Cl ₁₄ (21)	[122–125]
$[Ta_6Cl_{12}^{\ominus}(OH_2)_6]^{3\oplus}$		[126]
$Ta_6Cl_{12}^{\ominus}Cl_2(OH_2)_4$	Ta ₆ Cl ₁₅ (21)	[127]
$[Ta_6Cl_{12}^{\ominus}Cl_6]^{2\ominus}$		[128]
$[Mo_6Cl_8Cl_4Br_2]^{2\ominus}$ (<i>trans</i> -Form)		[129]
$[M_6Cl_8X_6]^{2\ominus}$ (M = Mo, W)	Mo ₆ Cl ₁₂ , M ^{IV} Mo ₆ Cl ₁₃ (19)	[130, 131]
$[Mo_6Cl_8^{\ominus}(OMe)_6]^{2\ominus}$		[132]
$Mo_6Br_6Br_4(OH_2)_2$	Mo ₆ Br ₁₂ (19)	[133]
$M_6Cl_8^{\ominus}Cl_4^{\ominus}(PR_3)_2$ (M = Mo, W)	M ₆ Cl ₁₂ (19)	[134, 135]
$[W_6X_6]^{2\ominus}$	W ₆ X ₁₂ (19)	[136]
$W_6Cl_{12}^{\ominus}Cl_6$	–	[137]
$[W_6Br_8^{\ominus}Br_6]^{2\ominus}$	W ₆ Br ₁₂ (19)	[138]
<i>hexanuclear mit Halogenid/Chalcogenid</i>		
$[Mo_6S^{\ominus}Cl_6^{\ominus}Cl_6]^{3\ominus}$	Mo ₆ Cl ₁₂ , M ^{IV} Mo ₆ Cl ₁₃ (19)	[139]
$Mo_6S_6^{\ominus}(PEt_3)_6$ 34	Chevreuil-Phasen (23)	[9]
$Re_6Q_4^{\ominus}X_6^{\ominus}$ (Q = S, Se; X = Cl, Br)		[140, 141]
$[Re_6Se_3^{\ominus}Cl_3^{\ominus}Cl_6]^{2\ominus}$	Re ₆ Se ₃ Cl ₆ (23)	[80, 142]
$[Re_6Se_3^{\ominus}Cl_3^{\ominus}(OH)_2Cl_6]^{2\ominus}$		[18]
$[Re_6Se_3^{\ominus}Cl_2^{\ominus}Cl_6]^{2\ominus}$	Re ₆ Se ₃ Cl ₆ (23)	[80]
<i>octanuclear</i>		
$[Fe_8S_6I_8]^{3\ominus}$ 38	K ₆ LiFe ₂₄ S ₂₆ Cl ₆ , Bartonit (24)	[12]
$[Co_9S_6^{\ominus}(SPh)_6]^{4\ominus/5\ominus}$ 37	Co ₉ S ₉ (24)	[10]

unterschiedlich sind. Dies äußert sich am deutlichsten in den Nb-Nb-Abständen, die mit 2.83–2.84 Å in **28** (X = Cl, Br) beträchtlich kürzer sind als der entsprechende Nb-Nb-Abstand von 3.04 Å im linearen Polymer NbS₃. Man erkennt, daß strukturspezifische Beschränkungen des Gitters beim Übergang von der Festkörper- zur molekularen Verbindung aufgehoben werden.

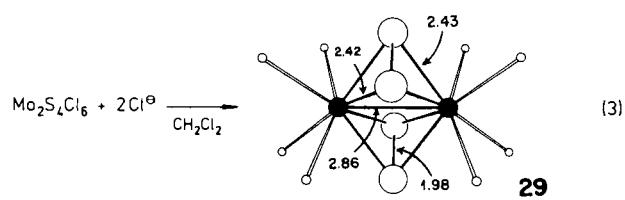


Eine molekulare Variante von **13** ist die Komplexverbindung **6**, die ausgehend von einer mononuklearen Vorstufe in der Redoxreaktion (2) gebildet wird^[25]. In diesem Fall



fungiert der Thio-Ligand als Reduktionsmittel für V^V und das Thiuramdisulfid, und im Produkt erscheint eine Disulfid-Gruppe. $[MoO_4]^{2\ominus}$ reagiert in wäßrigen Polysulfid-Lösungen zu $[Mo_3S_{12}]^{2\ominus}$, das ebenfalls den Cluster **13** enthält, sowie zu $[Mo_3S_{13}]^{2\ominus}$; unter den Bedingungen der Synthese stehen die beiden Anionen offenbar miteinander im Gleichgewicht^[146].

Im Gegensatz zu der eben genannten Reaktion, in der kleine Cluster aus löslichen mononuklearen Vorstufen gebildet werden, ergibt die heterogene Reaktion (3) in Dichlormethan in hoher Ausbeute den Komplex $[Mo_2S_4Cl_8]^{2\ominus}$ **29**^[101],

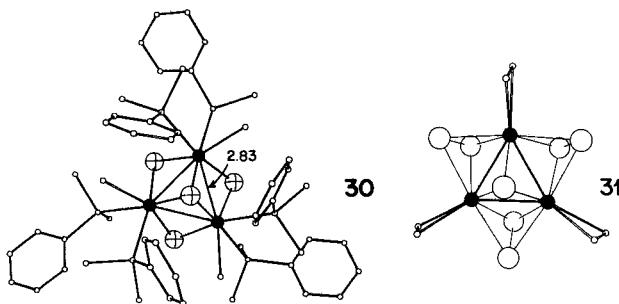


der ebenfalls die Clustereinheit **13** enthält. Die Bindungslängen stimmen bis auf 0.03 Å mit den in Mo₂S₄Cl₆ gefundenen Werten überein. In diesem Fall sind also der molekulare Cluster und das entsprechende Fragment der Festkörperverbindung nahezu gleich. Im Verlauf der Reaktion wird offensichtlich durch Spaltung von vier Halogenid-Brücken, die die Clustereinheiten (vgl. Tabelle 1) verknüpfen, ein Mo₂(S₂)₂-Cluster aus der Festkörperstruktur herausgelöst und Chlorid in die resultierende Molekülstruktur eingebaut. Im folgenden werden wir für dieses „Herauslösen“ den Begriff *Cluster-Exzision* verwenden, obwohl bisher in keinem Fall gezeigt werden konnte, daß der Übergang vom Festkörper zur löslichen Verbindung ohne strukturelle Änderung vollzogen wird. Angesichts der strukturellen Stabilität von Clustern mit verbrückenden Liganden und Metall-Metall-Bindungen ist es jedoch wahrscheinlich, daß die meisten oder sogar alle Exzisionsreaktionen zu unversehrten Clustereinheiten in Lösung führen. Die scheinbar sehr einfache Reaktion (3) steht stellvertretend für eine Reihe von Reaktionen, die Cluster aus Festkörperverbindungen freisetzen, wenn die passenden Liganden vorliegen. Reaktionen dieser Art, die nicht immer als Cluster-Exzisionen erkannt wurden, sind ausführlicher in Abschnitt 5 beschrieben. Das zweite Beispiel für die Exzision dinukleärer Cluster ist die Synthese von $[Re_2Cl_6]^{2\ominus}$, das die Stuktureinheit **10** enthält; es kann durch Behandlung von β -ReCl₄ mit 12 N HCl und anschließender Fällung als Ph₄As⁺-Salz erhalten werden^[147]. Diese Verbindung läßt sich zum Re^{IV}-Komplex $[Re_2Cl_9]^{2\ominus}$ oxidieren, der aus zwei flächenverknüpften ReCl₆-Oktaedern aufgebaut ist.

4.2. Trinukleare Cluster

Die Clustertypen **14–16** (vgl. Tabelle 1) sind in molekulärer Form bekannt. Verbindungen dieser Art enthalten die

Dreiecksanordnung **14** und lassen sich generell aus den Re^{III} -Halogeniden durch Exzisionsreaktionen erhalten. Die von einer Cubanstruktur abgeleitete Einheit **15** wurde bisher in zwei Nb-Clustern gefunden, die jeweils durch Reduktion von $\text{NbCl}_4(\text{thf})_2$ mit Natriumamalgam in Toluol in Gegenwart von tertiären Phosphanen erhalten werden konnten^[104]. Diese Cluster enthalten jeweils ein Elektron mehr oder eines weniger als Nb_3Cl_8 , dessen Nb-Nb-Abstand in **15** 2.81 Å beträgt. Die höher reduzierte Spezies $\text{Nb}_3\text{Cl}_7(\text{PMe}_2\text{Ph})_6$ **30**, die einen Metall-Metall-Abstand von 2.83 Å aufweist, zeigt eine stärkere Ähnlichkeit mit Nb_3Cl_8 ; die entsprechende Bindungslänge im höher oxidierten Cluster beträgt 2.98 Å. $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2\ominus}$ **31**, das, wie im vorigen Abschnitt erwähnt, aus Molybdat und Polysulfid gebildet wird,



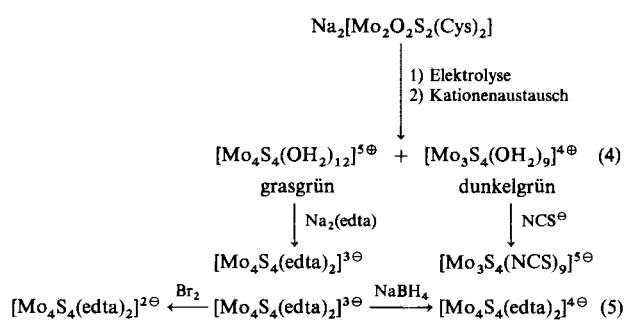
ist in vieler Hinsicht ein Prototyp für lösliche Formen von **16** und praktisch isostruktuell mit der Clustereinheit in $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$. Andere Cluster enthalten Ligandkombinationen aus zweizähnigen Chelatliganden, tertiären Phosphanen oder Solvensmolekülen an Stelle terminaler Disulfid-Gruppen. Das Pyridiniumsalz von $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_7]^{3\ominus}$ enthält sechs terminale Chloro-Liganden sowie einen siebten, der sich auf der dreizähligen Achse in einem Abstand von 2.97 Å zu den terminalen Schwefelatomen der Disulfid-Gruppen befindet.

4.3. Tetranucleare Cluster

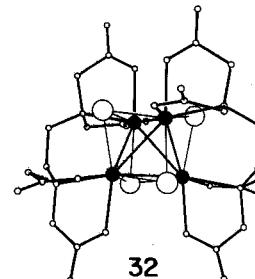
Der Cluster **17** (vgl. Tabelle 1) ist in molekularer Form nicht bekannt. Jedoch ist die Cubanheit **18**, die sich aus der Überlagerung eines Q_4 - und eines M_4 -Tetraeders mit gemeinsamem Schwerpunkt ableitet, bei den molekularen Clustern wohlbekannt. Entsprechende Cluster mit Nb_4Q_4 -, Mo_4Se_4 - oder $\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{S}_4$ -Zentrum konnten bisher nicht synthetisiert werden. In den vergangenen acht Jahren konnten jedoch Mo_4S_4 -Cluster in unterschiedlichen Oxidationsstufen erhalten werden. $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{8\ominus}$ wurde nach Umsetzung von MoS_3 mit wässriger Cyanid-Lösung als Kaliumsalz isoliert^[115]. In der Folgezeit wurden auch andere Synthesen entwickelt, z. B. die Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Na_2S in Acetanhydrid, Hydrolyse und Aufarbeitung durch Ionen-austausch^[114]. Ein alternativer Syntheseweg ist die chemische^[113] oder elektrochemische^[148, 149] Reduktion von Mo^{V} -Verbindungen [Gl. (4)].

Die elektrochemische Reduktion des μ -Oxo- Mo^{V} -cysteinato-Komplexes an einer Quecksilbertropf elektrode mit nachfolgender Trennung durch Ionenaustausch ergibt tri- und tetranucleare kationische Aquakomplexe [Gl. (4)]. Die tetranucleare Verbindung lässt sich leicht in das edta-Derivat

überführen, dessen Oxidation und Reduktion zum gemischt-valenten ($\text{Mo}^{\text{IV},\text{III}}$)-Di- bzw. Tetraanion führt [Gl. (5)].



Diese Sequenz und andere Mo_4S_4 -Clusterreihen können auch elektrochemisch durchlaufen werden. Das Cubanenzentrum lässt sich in der Struktur von $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{3\ominus}$ **32** erkennen. Die Vergrößerung der Volumina der Mo_4 -Tetraeder



und der Mo_4S_4 -Zentren bei schrittweiser Oxidation ist ein sicheres Indiz dafür, daß bei der Oxidation der elektronisch gesättigten Verbindung $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{4\ominus}$ die Elektronen aus den sechs bindenden MOs ($a_1 + e + t_2$, bei idealer T_d -Symmetrie) des Mo_4 -Clusters entfernt werden. Entsprechend vergrößern sich beim Durchlaufen der Reihe die mittleren Mo-Mo-Abstände um ca. 0.05 Å, während die Mo-S-Abstände der einzelnen Verbindungen kaum unterscheidbar sind. Die Tri- und Tetraanionen sind isoelektronisch mit den Clustern **18** in $\text{M}^{\text{III}}\text{Mo}_4\text{S}_8$ und MoS_X . Darüber hinaus sind die Clusterstrukturen in Molekülen und Festkörpern nahezu deckungsgleich, wobei insbesondere die Mo-Mo- und die Mo-S-Abstände bis auf 0.02 Å übereinstimmen. Das zweite Reaktionsprodukt aus (4), $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH}_2)_9]^{4\ominus}$ ^[148, 150], lässt sich in einfacher Weise als Thiocyanat-Derivat isolieren. In dieser und allen anderen Formen^[151] besitzt der $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4\ominus}$ -Cluster die cuboidale Topologie von **15**. Ein M_3Q_4 -Zentrum wurde jedoch bisher in keiner Festkörperverbindung der Kategorie III gefunden.

4.4. Hexanucleare Cluster

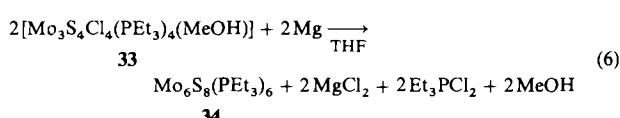
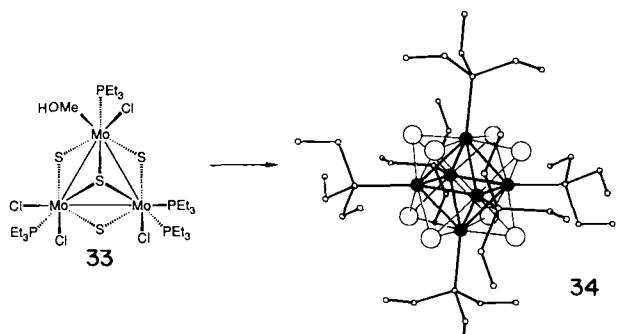
Mit Ausnahme von **20** wurden alle aus Festkörperverbindungen bekannten Halogenidcluster **19–22** (vgl. Tabelle 2) in molekularer Form isoliert. Einige von ihnen, darunter die bekannten Ionen $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2\ominus}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) und $[\text{M}_6\text{X}_{18}]^{2\ominus}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$), deren Strukturen sich sehr anschaulich durch Hinzufügen eines terminalen Halogeno-Liganden an jedes Metallatom in **19** und **21** darstellen lassen, werden üblicherweise durch Exzision aus Festkörpern gewonnen. Diese Bei-

spiele werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Bestimmte molekulare Cluster lassen sich auch bei hohen Temperaturen durch Festkörperreaktionen erhalten. Als Beispiele seien $\text{LuNb}_6\text{Cl}_{18}$ und $\text{M}'\text{LuNb}_6\text{Cl}_{18}$ genannt, deren Strukturen isolierte $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3\ominus/4\ominus}$ -Cluster enthalten^[152,153]. Über die Löslichkeit dieser Verbindungen ist bisher nichts bekannt. Ein besonderer Fall unter den Halogenidclustern ist W_6Cl_{18} , das durch Umsetzung von W_6Cl_{12} mit flüssigem Cl_2 gewonnen wird^[137]. Diese Verbindung enthält die Clustereinheit **21**; damit ist W_6Cl_{18} der einzige hexanucleare Mo/W-Cluster, dessen Struktur nicht auf **19** basiert und von dem kein Festkörper-Pendant bekannt ist. Die terminalen Halogeno-Liganden an Clustern des Typs **19** und **21** lassen sich austauschen, so daß man auf diese Weise Zugang zu einer großen Gruppe substituierter Verbindungen erhält. Beispielsweise führt die Reaktion von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2\ominus}$ mit NaOMe in Methanol zu $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OMe})_6]^{2\ominus}$ ^[154], und alkylsubstituierte Cluster $\text{M}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_2\text{R}_2(\text{PR}_3)_2$ bilden sich aus $\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_2$ und $\text{R}'_3\text{Al}$ in Toluol^[134].

Beim Erhitzen einer Lösung von $\text{Zr}_2\text{Cl}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ unter nicht näher definierten Bedingungen bildet sich $\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}(\text{PMe}_2\text{Ph})_6$; Ausbeuten wurden nicht genannt^[119]. Die Struktur dieses Clusters basiert ebenfalls auf dem Strukturtyp **21**; offen blieb, ob das eigentliche Clusterzentrum wie in **22** nicht möglicherweise ein interstitielles Wasserstoffatom enthält. Ein „leerer“ Cluster wäre eine große Überraschung, wenn man mit den entsprechenden Festkörperverbindungen vergleicht, die von *Corbett* et al.^[119] beschrieben wurden. In diesen Fällen scheint ein interstitielles Atom Z notwendig zu sein, um eine Gerüstelektronenzahl von ca. 14, die MO-Betrachtungen zufolge für stabile Cluster erforderlich ist, zu erreichen. Ein Beispiel eines isolierten Clusters mit interstitiellem Atom (Typ **22**) ist die Phase $\text{Rb}_3\text{Zr}_6\text{BCl}_{18}$, die bei 850 °C aus Zr, B, RbCl und ZrCl_4 in einem verschweißten Ta-Bömbchen hergestellt wurde^[120]. Der Kristall ist aus diskreten $[\text{Zr}_6\text{BCl}_{18}]^{5\ominus}$ -Clustern aufgebaut, die in eine Matrix aus Rubidium-Kationen eingebettet sind. Ob sich diese Verbindung als Edukt für die Herstellung molekularer Cluster eignet, bleibt abzuwarten.

Es gibt noch eine weit kleinere Gruppe molekularer Chalcogenid-/Halogenidcluster des Typs **23** (vgl. Tabelle 3). Ein wesentlicher Fortschritt auf diesem Gebiet wurde von *Saito* et al.^[110] auf der Basis der Reaktion (6) erzielt. Mit diesem vielversprechenden Konzept läßt sich durch Kondensation von zwei cuboidalen Mo_3S_4 -Fragmenten **33** der hexanucleare Cluster **34** mit 30% Ausbeute in Form dunkelvioletter Kristalle herstellen. Die entsprechende Wolfram-Verbindung **36** konnte auf ähnliche Weise [Gl. (7)] erhalten und mit 10% Ausbeute in Form hellbrauner Kristalle isoliert werden^[155]. In diesem Fall entsprechen die Fragmente den Clustereinheiten **35**, die in $\text{W}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ auftreten. **34** und **36** sind gemischtvalerente Verbindungen mit 20 Gerüstelektronen und nahezu identischen Strukturen. **36** ist das erste strukturell gesicherte Beispiel eines W_6Q_8 -Clusters, sei es in molekularer Form oder im Festkörper. Die elektronische Struktur der Cluster läßt sich auf der Basis delokalizierter Modelle problemlos beschreiben. Aus bislang nicht geklärten Gründen stimmt der Mo-Mo-Abstand von 2.66 Å in **34** eher mit dem entsprechenden Abstand der 24e- als der 20e-Chevrel-Phase überein^[10]. Beide Cluster lassen sich elektrochemisch in die entsprechenden Monokationen und -anionen überführen, wobei die Potentiale für **36** erwartungsgemäß niedriger sind.

Die von uns vorgeschlagenen Reaktionsgleichungen sind mit den 8e-Reduktionen, die für den Übergang vom Fragment zum Cluster notwendig sind, in Einklang, jedoch experimen-



34

$\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6$

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

34

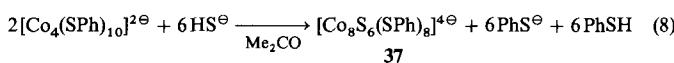
34

34

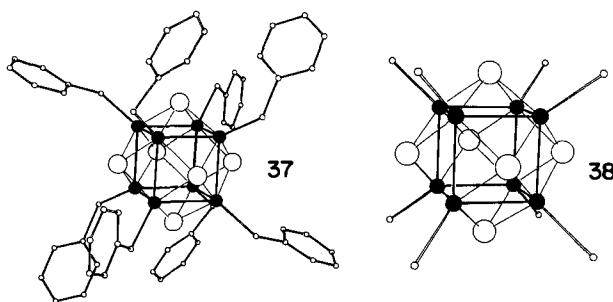
Eine Reihe von Verbindungen (vgl. Tabelle 6) mit $[Re_6Q_nX_{8-n}]$ -Zentrum (23) sind über Hochtemperaturreaktionen hergestellt worden. Einige dieser Festkörperphasen, die diskrete Cluster enthalten, sind Edukte für die entsprechenden Cluster in Lösung. Die Verbindungen $Re_6Q_4X_{10}$ ($Q = Se, Te; X = Cl, Br$) sind unlöslich in organischen Lösungsmitteln, lösen sich aber beim Erhitzen in Me_2SO in Gegenwart von N-Donorliganden, z.B. Et_3N^{1158} . Falls wirklich alle Edukte die Struktureinheit 23 wie $Re_6Se_4Cl_{10}$ (vgl. Tabelle 6) enthalten, ließen sich die Produkte als $Re_6Q_4X_{10} \cdot 2L \cdot 2Me_2SO$ formulieren. Diese Verbindungen wurden jedoch nicht strukturell charakterisiert. $KRe_6Se_5Cl_9$ wird als schlecht löslich in Ethanol beschrieben. Kristallisation aus wässrigen ethanolischen Lösungen ergibt $K[Re_6Se_5Cl(OH)_2Cl_6]$, in dem zum Zentrum gehörende Chlorid-Ionen durch Hydroxid-Ionen ersetzt worden sind^[119]. Mit Bu_4NCl reagiert diese Verbindung in wasserfreiem Ethanol zu $(Bu_4N)[Re_6Se_5Cl_9]^{1421}$, das in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die Synthese und die Eigenschaften oktaedrischer Re_6 -Cluster sind an anderer Stelle beschrieben worden^[119, 85].

4.5. Octanucleare Cluster

Zwei Synthesen für den kubisch flächenverbrückten Clustertyp 24 (vgl. Tabelle 4) sind bekannt. Die Reaktion (8) ergibt als festes schwarzes Produkt den Cluster 37, der in 50% Ausbeute als Pr_4N^{10-} -Salz isoliert werden kann^[111]. 37 lässt sich bis zum Pentaanion, das ein Elektron weniger als die Clustereinheit 24 im Co-Pentlandit enthält, reduzieren.



Der entsprechende Cluster in Co_9S_8 ist seinem Pendant 37 topologisch ähnlich, aufgrund der um 0.15 Å bzw. 0.23 Å kürzeren Co-Co- und Co-S-Abstände aber beträchtlich kleiner. Der Cluster $[Fe_8S_6I_8]^{3-}$ 38 wurde in Form seines schwarzen Et_4N^{10-} -Salzes in 40% Ausbeute manuell aus einer



Reaktionsmischung isoliert, die Eisen, Iod, Iodid und den Prismen-Cluster $[Fe_6S_6I_6]^{2-}$ enthielt^[113]. Von dieser Verbindung konnte bisher lediglich die Kristallstruktur bestimmt werden. Der Cluster enthält einen nahezu regulären Fe_8 -Würfel mit Fe-Fe-Bindungslängen von 2.70–2.73 Å. Die entsprechenden Bindungslängen in den Mineralien Bartonit und (synthetischem) Djerfischerit betragen 2.73 Å bzw. 2.72 Å. In diesem Fall ist also der molekulare Cluster mit

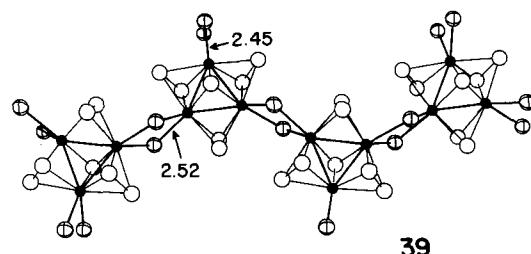
seinem Festkörper-Analogon topologisch und auch hinsichtlich der Strukturparameter nahezu identisch. Die Untersuchung der Chemie dieser einzigartigen Fe-S-Clusterverbindung setzt allerdings eine effizientere Synthese voraus.

5. Cluster aus Festkörpern: Exzisionsreaktionen

Das Herauslösen diskreter Cluster aus Festkörpern der Kategorie III wurde anhand der Reaktion (3) eingeführt, in der der dinucleare Cluster in Form seines Chlorid-Derivates aus der Festkörperverbindung „extrahiert“ wurde. Die Cluster-Exzision ist bei der großen Gruppe von Festkörperverbindungen, in denen Cluster durch Halogenid-Brücken verknüpft sind, möglich. Da es sehr wenige klar definierte Fälle von Exzisionen dinuclearer Cluster gibt und diese Cluster häufig auch auf konventionellem Wege zugänglich sind, werden wir uns in diesem Beitrag auf die Exzision von Clustern höherer Nuclearität beschränken. Die bekannten Beispiele betreffen trinucleare und hexanucleare Cluster, die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt. Bei der Analyse dieser Reaktionen gehen wir von der Annahme aus, daß der Cluster $[M_nL_m^i]$ bei seiner Freisetzung aus der Festkörperphase als $[M_nL_m^i]L_x^a$ intakt bleibt oder sich in einen strukturell ähnlichen Cluster gleicher Nuclearität umlagert. In nahezu allen Fällen entspricht x der Gesamtzahl der L^a -, L^{a-a} - und L^{a-i} -Liganden in den jeweiligen Festkörperphasen. Bei der Beschreibung der Verknüpfungsweisen, die in den Tabellen 1 und 2 angegeben sind, beziehen wir uns auf gemittelte Metall-Ligand-Abstände.

5.1. Trinucleare Cluster

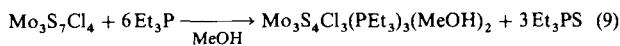
Zwei Clustertypen konnten anhand der in Tabelle 7 genannten Reaktionen aus den Festkörperphasen freigesetzt werden: $[Mo_3(S_2)_3S]$ (16) aus $Mo_3S_7X_4$ und der triangulare Re_3X_3 -Cluster (14) aus Re_3X_9 . Betrachtet man die Verknüpfung der Mo-Cluster 39 im Gitter, so zeigt sich, daß die Cluster in Zick-Zack-Ketten angeordnet sind und jeder von ihnen mit seinen nächsten Nachbarn über vier Chloro-Liganden verknüpft ist^[137].



Der Mo-Cl-Abstand beträgt 2.45 Å zu den terminalen Liganden und im Mittel 2.52 Å bei den Brückengliganden (zwischen 2.47 Å und 2.56 Å). Müller et al.^[183] beschrieben 1980 die Überführung von $Mo_3S_7Cl_4$ in wässrigen Polysulfid-Lösungen in $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ (31) (ohne jedoch weitere Details anzugeben). Später wurde diese Umsetzung (zum gleichen Produkt) in wässrigen Polysulfid-Lösungen

unter Rückfluß durchgeführt. Die Umsetzung mit Ph_3P in siedendem Acetonitril führt zu $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{PPh}_3)_2$. Beide Verbindungen, die in 40–48 % Ausbeute erhalten werden konnten, sind lediglich anhand ihres Massenspektrums und einer C,H-Analyse identifiziert. Die Strukturen wurden auch nicht durch Kristallstrukturanalysen abgesichert. In Ermangelung einer einwandfreien Charakterisierung und angesichts der drastischen Reaktionsbedingungen sind diese Ergebnisse als Beispiele für Exzisionen intakter Clustereinheiten möglicherweise nicht geeignet.

Läßt man $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ mit überschüssigem tertiärem Phosphan mehrere Stunden oder Tage reagieren, wird dem Cluster **16** der Schwefel teilweise entzogen. Es bildet sich das cuboidale Mo_3S_4 -Zentrum, welches in löslicher Form als Chloro-Phosphan-Cluster vorliegt. Gleichung (9) steht für die Bildung von einem der beiden Cluster, die bei der Reak-



tion mit Et_3P entstehen. Diese und verwandte Umsetzungen in Tabelle 7 sind weitere Beispiele für die Reduktion von

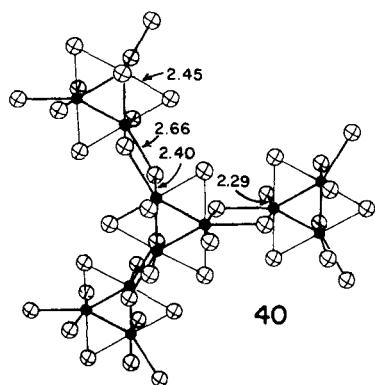
Tabelle 7. Exzision von Clustern aus nichtmolekularen Festkörpern mit diskreten trinuclearen Clustereinheiten.

Verbindung	Bedingungen	Produkt	Lit.
$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ 39	Et_3P ; THF, MeOH	$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_4(\text{MeOH})_3$ 33 [156] $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_3(\text{MeOH})_2$	
	Ph_3P ; THF	$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{OH}_2)_2$ [41]	
	dmpe; THF	$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4(\text{dmpe})_3]^{2\ominus}$ [41]	
	Ph_3P	$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2$ [16]	
$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$	Na_2S_2 ; H_2O (Δ)	$[\text{Mo}_3(\text{S}_2)_3\text{S}]^{2\ominus}$ 31 [157]	
$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	Ph_3P ; MeCN (Δ)	$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{PPh}_3)_2$ [16, 158]	
Re_3Cl_9 40	Solvans = Me_2CO , R_2SO , RCN , DMF, HMPA	$\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{Cl}_6(\text{solv})_3$ [4, 159– 161]	
	$\text{L} = \text{py}$, RNH_2 ; Me_2CO , THF	$\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{Cl}_6\text{L}_3$ [159, 162]	
	$\text{L} = \text{Ph}_3\text{E}$, Ph_3EO ($\text{E} = \text{P, As}$); Me_2CO	$\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{Cl}_6\text{L}_3$ [4, 162– 164]	
	$\text{L} = \text{N}_3^\ominus$, NCS^\ominus , CN^\ominus ; Me_2CO , Me_2SO	$[\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{Cl}_6\text{L}_{9-n}]^{3\ominus}$, $n = 0, 3, 6$ [160]	
	Hacac ; EtOH (Δ)	$\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{Cl}_6(\text{acac})_3$ [164]	
	$\text{Na}(\text{S}_2\text{CNR}_2)$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$); Me_2CO	$\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{Cl}_6(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$ [162, 164]	
Re_3X_9 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$)	HX , X^\ominus ; H_2O , EtOH	$[\text{Re}_3\text{X}_9\text{X}_9]^{3\ominus}$, $[\text{Re}_3\text{X}_9\text{X}_8]^{2\ominus}$, [4, 8, 164]	
Re_3Cl_9 („gealtert“)	RMgX ; THF, Et_2O	$\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{R}_6$ ($\text{R} = \text{Me, CH}_2\text{Ph}$, [165, 166, CH_2CMe_3 , CH_2SiMe_3) 182]	

koordiniertem Disulfid zu Sulfid bei der Reaktion mit Nucleophilen^[184]. Ein verwandtes Beispiel ist die Umwandlung von $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2\ominus}$ zu $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_6]^{5\ominus}$ mit Cyanid^[185]. Die Reaktion von $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ mit fünf Äquivalenten Ph_3P in heißem Acetonitril ergibt drei Äquivalente Ph_3PS und $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2$. Die Angabe der terminalen Liganden dieses Clusters muß anhand der Zusammensetzung der vier kristallographisch charakterisierten Mo_3S_4 -Cluster^[41, 156] (Tabelle 7) überprüft werden. Die obigen Beispiele sind die einzigen Reaktionen, in denen Cluster aus Festkörperverbindungen unter Änderung der Brückenliganden, aber bei konstanter Nuclearität herausgelöst wurden.

Die Re^{III} -Halogenide lassen sich auf unterschiedliche Weise in Lösung bringen, ein Verhalten, das sich einfach

aufgrund der Verknüpfung der Re_3Cl_9 -Einheit in **40** erklären läßt^[51]. Die triangularen Cluster **14** sind untereinander durch eines der beiden Chloratome, die nicht in der durch die Re_3 -Anordnung beschriebenen Ebene liegen, verbunden. Es resultiert eine Schichtenstruktur, in der vier unterschiedliche $\text{Re}-\text{Cl}$ -Abstände auftreten: $\text{Re}-\text{Cl}^a$, $\text{Re}-\text{Cl}^i$ sowie zwei unterschiedliche $\text{Re}-\text{Cl}^{a\text{-}a}$ -Abstände, für Chloratome innerhalb und außerhalb dieser Ebene. Die drei verbrückenden $\text{Re}-\text{Cl}$ -Bindungen in der Ebene sind ca. 0.2 Å länger als alle anderen in der Struktur auftretenden Abstände, eine Situation, die

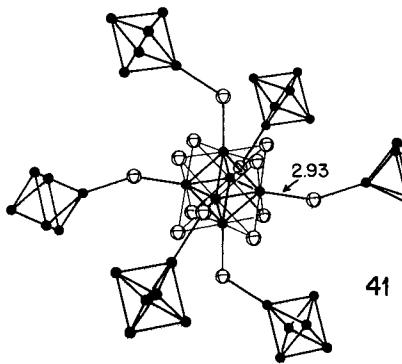


typisch für den Grenzbereich zwischen molekularen und Festkörperstrukturen ist. Die Struktur von Re_3Br_9 wurde nicht bestimmt, die Re_3I_9 -Struktur besitzt eine andere Art der Verknüpfung (vgl. Tabelle 1). Hier sind zwei Re-Atome eines Clusters durch Iodid-Brücken mit benachbarten Clustern in einer Weise verknüpft, daß kettenartige Clusteranordnungen anstelle eines lamellaren Netzwerks entstehen. Auch hier weisen die Brückenbindungen in der Re_3 -Ebene die längsten $\text{Re}-\text{I}$ -Abstände auf (ca. 0.2 Å länger als die übrigen $\text{Re}-\text{I}$ -Abstände). Offensichtlich gestattet die leichte Spaltbarkeit dieser Bindungen sogar durch schwache Nucleophile das Herauslösen von Re_3X_9 -Einheiten aus dem Festkörper. Viele dieser Reaktionen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

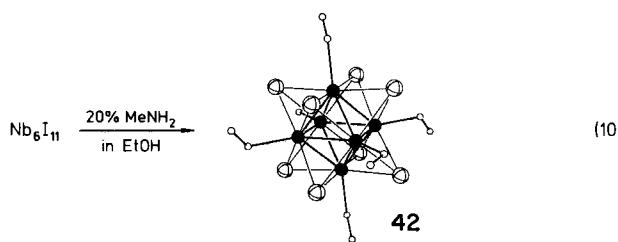
Rhenium(III)-chlorid ist löslich in organischen Lösungsmitteln, z. B. Aceton, Acetonitril und DMF; die resultierenden Verbindungen $\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{solv})_3$ gehen leicht Substitutionsreaktionen ein. Verschiedene Beobachtungen zeigen, daß die Bindungsstärke der $\text{Re}-\text{Cl}$ -Bindungen in der Reihenfolge $\text{Re}-\text{Cl}^a$ (in-plane) $\leq \text{Re}-\text{Cl}^a$ (out-of-plane) $\leq \text{Re}-\text{Cl}^i$ abnimmt^[147]. Da nicht genau bekannt ist, ob Re_3X_9 in Gegenwart der zugesetzten Liganden nur solvatisiert, fassen wir auch Reaktionen dieser Art unter der Rubrik Exzisionsreaktionen in Tabelle 7 zusammen. Viele Derivate von Re_3X_9 , darunter auch das klassische $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3\ominus}$, konnten aus diesen Systemen erhalten werden. Sie gehören zu den einfachen löslichen Formen von **14** und weisen eine vielfältige Substitutionschemie auf. Die substituierten Derivate lassen sich direkt unter den Bedingungen der Exzisionsreaktion erhalten und anschließend weiter modifizieren. So konnte z. B. Re_3Cl_9 durch Umsetzung mit Azid in Aceton bei -10°C als $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{N}_3)_3]^{3\ominus}$ in Lösung gebracht und in weiteren Reaktionen in $[\text{Re}_3\text{Cl}_6(\text{N}_3)_6]^{3\ominus}$ und $[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{N}_3)_9]^{3\ominus}$ überführt werden^[160]. Substitutionsreaktionen von Clustern, die das Zentrum **14** enthalten, wurden ausführlich von Cotton und Walton beschrieben^[147].

5.2. Hexanucleare Cluster

Cluster des Typs **19**, **21** und **22** sind mit den in Tabelle 8 zusammengefaßten Reaktionen aus Festkörperverbindungen hergestellt worden. Eine besonders interessante Freisetzung von flächenüberbrückten Clustern des Typs **19** findet man bei Nb_6I_{11} , in dem das Verknüpfungsmuster **41** auftritt. Jedes Nb-Atom einer Clustereinheit wird durch ein einzelnes Iodid-Ion mit einem Nb-Atom einer benachbarten Clustereinheit verknüpft (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind bei **41** und in den folgenden Strukturbildern zur Ver-



deutlichung der gegenseitigen Verknüpfung nur die Metallatome gezeichnet). Bei Umsetzung von Nb_6I_{11} mit Methylamin [Gl. (10)] oder *n*-Propylamin unter ähnlichen Bedingungen geht die Festkörperphase langsam unter Bildung von $\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{RNH}_2)_6$ in Lösung. Die Struktur des diamagnetischen Clusters **42** zeigt, daß die $\text{I}^{\text{a-a}}$ -Atome der Festkörperverbindung durch Methylamin ersetzt worden sind. Diese Verbindungen sind spektroskopisch untersucht worden^[121, 186], über ihre Reaktivität ist jedoch noch nichts bekannt.



Der Ersatz von zwei $\text{X}^{\text{a-a}}$ -Atomen in einer Struktur wie **41** durch X^{a} -Atome ergibt die Zusammensetzung M_6X_{12} (Mo^{II} - und W^{II} -Halogenide). Diese Verbindungen zeigen das Verknüpfungsmuster **43**. Die X^{a} -Atome sind in *trans*-Position,

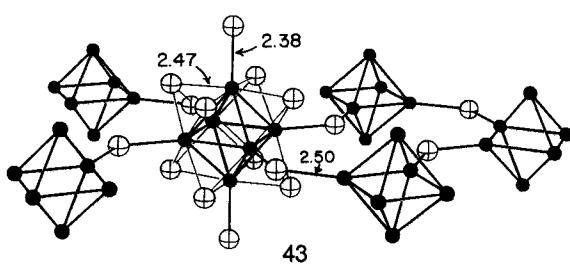


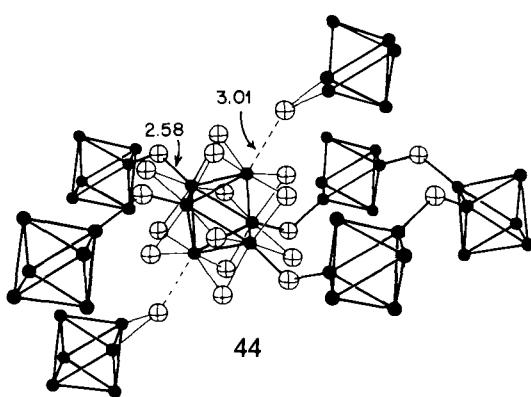
Tabelle 8. Exzision von Clustern aus nichtmolekularen Festkörpern mit diskreten hexanuclearen Clustereinheiten.

Verbindung	Bedingungen	Produkt	Lit.
Nb_6I_{11} (41)	RNH_2 ; EtOH	$\text{Nb}_6\text{I}_8^{\text{a}}(\text{RNH}_2)_6$ (R = Me 42 , Pr)	[121]
$\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$	LiCl (800 °C, 2 d)	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}\text{Cl}_6]^{2\ominus}$	[177]
$\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ (43)	Solvans = Me_2CO , EtOH, DMF, Me_2SO , THF, RCN	$\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}\text{Cl}_4(\text{solv})_2$	[167–169]
	L = py, pyO, Et_3N , Ph_3P ; EtOH, THF, CH_2Cl_2	$\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}\text{Cl}_4\text{L}_2$	[134, 170, 171]
	R_3P ; THF (Δ)	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_3]^{2\ominus}$	[169, 172]
	AgClO_4 ; Solvens = DMF, Me_2SO	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}(\text{solv})_6]^{4\oplus}$	[167]
	AgO_3SMe ; Solvens = DMF, Me_2SO	$\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}(\text{solv})_2(\text{O}_3\text{SMe})_4$	[167]
	HX; EtOH	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}\text{X}_6]^{2\ominus}$	[171, 173, 174]
	$\text{M}^{\text{I}}\text{F}$; MeOH	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}\text{F}_6]^{2\ominus}$	[175]
	NaOR; ROH	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}(\text{OR})_6]^{2\ominus}$ (R = Me, Et, Ph, C_6F_5)	[152, 175]
	NaSC_6F_5 , HMPA; CH_2Cl_2	$\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{HMPA})_2$	[175]
W_6Cl_{12} (43)	MeCN	$\text{W}_6\text{Cl}_8^{\text{a}}\text{Cl}_4(\text{MeCN})_2$	[176]
W_6I_{12} (43)	EtOH	$\text{W}_6\text{I}_8^{\text{a}}\text{I}_4(\text{EtOH})_2$	[176]
W_6X_{12} (43)	wäbrige HL; EtOH (L = Cl, Br, I)	$[\text{W}_6\text{X}_8^{\text{a}}\text{L}_6]^{2\ominus}$	[173, 176]
M_6X_{14} (44) (M = Nb, Ta; X = Cl, Br)	H_2O ; wäbrige HCl; MeOH; EtOH	$[\text{M}_6\text{X}_{12}^{\text{a}}]^{2\oplus}\text{..}$	[177–180]
Ta_6X_{14} (44) (X = Cl, Br)	HX, X_2 ; MeOH (Δ)	$[\text{Ta}_6\text{X}_{12}^{\text{a}}\text{X}_6]^{2\ominus}$	[177]
$\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$	H_2O	$[\text{Ta}_6\text{X}_{12}^{\text{a}}]^{2\oplus}\text{..}$	[180]
$\text{KZr}_6\text{CCl}_{15}$	[18]Krone-6, Et_4NBr ; MeCN	$[\text{Zr}_6\text{CCl}_{12}^{\text{a}}\text{Cl}_6]^{4\ominus}$	[181]
$\text{KZr}_6\text{FeCl}_{15}$	[2.2.2]Cryptand, Et_4NBr ; MeCN	$[\text{Zr}_6\text{FeCl}_{12}^{\text{a}}\text{Cl}_3\text{Br}_3]^{4\ominus}$	[181]
$\text{Na}_4\text{Zr}_6\text{BeCl}_{16}$	[2.2.2]Cryptand, (PPN)Cl, MeCN	$[\text{Zr}_6\text{BeCl}_{12}^{\text{a}}\text{Cl}_6]^{4\ominus}$	[181]

so daß eine Schichtstruktur resultiert. Die angegebenen Bindungslängen beziehen sich auf die terminalen und verbrückenden Mo-Cl-Bindungen in $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ ^[30]. Die Brückenbindungen lassen sich in Gegenwart polarer Lösungsmittel unter Bildung von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}(\text{solv})_2$ spalten. Die Zugabe anderer Nucleophile ermöglicht einen einfachen Zugang zu Clustern mit einer Vielzahl unterschiedlicher terminaler Liganden. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen lassen sich bis zu vier Halogeno-Liganden austauschen. Die Situation ist ähnlich wie bei Re_3Cl_9 , wo durch Zugabe eines Solvens oder entsprechender Nucleophile ein zweidimensionales Netzwerk von Brückenbindungen aufgebrochen wird.

Bei den eckenverknüpften Clustern des Typs **21** führen vier coplanare verbrückende Kontakte zur Summenformel M_6X_{14} und zum Verknüpfungsmuster **44**. Ein typisches Beispiel ist $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$. Hier sind die Cluster in einer Schichtstruktur angeordnet, die Verknüpfung erfolgt über Nb-Cl^{a-a}-Bindungen, die eine Länge von 2.58 Å aufweisen. Die Schichten zeigen untereinander schwache Wechselwirkungen über 3.01 Å lange Nb-Cl^{a-a-i}-Brückenbindungen. Sind alle verbrückenden Wechselwirkungen vom M-X^{a-a}-Typ, ergibt sich eine Zusammensetzung M_6X_{15} wie in $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$, und die Verbindung tritt in einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur ähnlich **41** auf. Im wasserfreien Zustand ist die Löslichkeit dieser Verbindungen in bestimmten polaren Lösungsmitteln gering, sie steigt jedoch in Gegenwart von Halogenid (vgl. Tabelle 8). Die Zusammensetzungen der neu entstan-

denen Verbindungen liegen, je nach Wahl der Reaktionsbedingungen, zwischen $[M_6X_{12}(\text{solv})_6]^{2\oplus}$ und $[M_6X_{18}]^{2\ominus}$ (oder ihren Redoxprodukten). Spezies, die als „ $[M_6X_{12}]^{2\oplus}$ “ formuliert werden, sind möglicherweise Mischungen Solvens-substituierter und gemischter Solvens/Halogenid-substituierter Verbindungen. Das Auflösen von Hydraten des Typs $M_6X_{14} \cdot nH_2O$ ($M = \text{Nb, Ta}$; $X = \text{Cl, Br}$)^[178, 179, 187] ist wahrscheinlich keine Cluster-Exzision, da beispielsweise



$\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ den isolierten Cluster $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}(\text{OH}_2)_4$ enthält (vgl. Tabelle 6). Neueste Ergebnisse schließlich zeigen, daß mindestens drei Arten kantenverknüpfter Cluster mit interstitiellen Atomen (Typ 22) in Lösung freigesetzt werden konnten^[181]. Alle Cluster sind über Halogenid-Brücken verknüpft. Molekulare Cluster erhält man durch den Zusatz von Halogenid und Kronenethern oder Cryptanden, die Na^\oplus oder K^\oplus in der Reaktionsmischung (Acetonitril) gelöst hielten. Es bleibt abzuwarten, ob andere halogenidverbrückte Cluster mit interstitiellen Atomen^[188] in Lösung stabilisiert werden können; beispielsweise $\text{Y}_6\text{RuI}_{10}$ und Verbindungen des Typs $M^{\text{III}}(\text{M}_6\text{ZI}_{12})$, die ein sechsfach koordiniertes Metall-Ion M enthalten, das nicht Bestandteil des Clusters ist. Diese Moleküle weisen sowohl $\text{Y}-\text{I}^{\text{i-i}}$ - und $\text{Y}-\text{I}^{\text{i-a}}$ -Wechselwirkungen als auch $\text{M}-\text{I}^{\text{i-i}}$ - und $\text{I}-\text{M}^{\text{III}}-\text{I}$ -Brücken auf.

6. Neue molekulare Cluster aus altbekannten Festkörerverbindungen: Aussichten

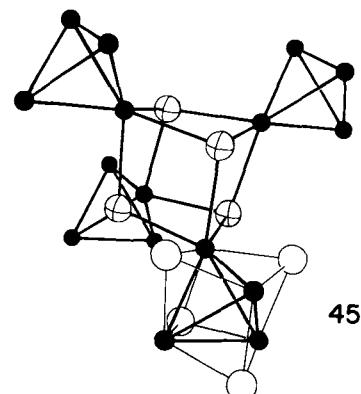
Von den Clustertypen (14–27) mit einer Nuclearität ≥ 3 konnten 14–16, 18, 19 sowie möglicherweise 21 oder 22, 23 und 24 mit naßchemischen Methoden erhalten werden. Der Zugang zu 21 und 22 hängt momentan davon ab, ob für $\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}(\text{PMe}_2\text{Ph})_6$ die Frage nach dem interstitiellen Atom beantwortet und eine gezielte Synthese entwickelt wird. Für den Typ 23 existiert mit $\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6$, 34 nur ein einziges Beispiel. Einige spezielle Vertreter dieser Strukturtypen konnten hergestellt werden, jedoch ausschließlich über Hochtemperaturreaktionen. Wie diese Cluster, so scheinen auch 17, 20 und 25–27, die bisher ebenfalls nur über Hochtemperaturreaktionen erhalten wurden, durchaus unter Normalbedingungen in Lösung zugänglich zu sein, möglicherweise durch Exzision aus der Festkörerverbindung. Ein Paradebeispiel ist die Nb_6I_8 -Einheit 19, die als Aminkomplex 42 freigesetzt werden konnte [Gl. (10)]. Die Ausgangsverbindung Nb_6I_{11} läßt sich durch thermischen Abbau oder

durch Reduktion von Nb_3I_8 mit Nb bei 800 °C (oder höher) erhalten^[51]. Keine Nb_6I_8 -Verbindung konnte bisher bei niedrigen Temperaturen synthetisiert werden. Wir wollen hier auf verschiedene Möglichkeiten zur Freisetzung von Clustern in Lösung aufmerksam machen.

6.1. Halogenidverbrückte Cluster

Angesichts der Tatsache, daß Cluster-Exzisionen nur mit halogenidverbrückten Verbindungen der Kategorie III (Tabelle 7 und 8) durchgeführt werden konnten, sollten sich auf dieser Grundlage noch weitere Verbindungen aus Festkörpern heraustrennen und in Lösung stabilisieren lassen. So ist zum Beispiel das W_3S_7 -Zentrum 16 – in molekularer Form unbekannt – möglicherweise aus $\text{W}_3\text{S}_7\text{X}_4$ ($X = \text{Cl, Br}$; vgl. Tabelle 1) zugänglich. Weiterhin könnte eine geeignete molekulare Form von 16 durch Reduktion von Disulfid mittels Cyanid oder tertiären Phosphanen analog Gleichung (9) einen Zugang zum bisher unbekannten cuboidalen W_3S_4 -Zentrum eröffnen.

Ein besonders interessantes Problem stellt sich bei den Verbindungen, die den Cuban-analogen Cluster 18 enthalten (Tabelle 1). Die Verbindungen NbQX lassen sich aus den Elementen bei ca. 700–900 °C herstellen^[6]. Ihre Kristallstruktur ist kubisch und mit der von MoSX isomorph. Beide Strukturen weisen das Verknüpfungsmuster 45 auf: jedes



Metallatom bildet – als Teil seiner oktaedrischen MQ_3X_3 -Umgebung – drei $\text{M}-\text{X}^{\text{a-a}}$ -Bindungen zu benachbarten Clustern, d.h. Brücken des Typs $\text{M}(\mu_2-\text{Cl})_3\text{M}$. In NbSeI ist der $\text{Nb}-\text{I}$ -Abstand von 3.02 Å länger als die Brückenbindungen in Nb_6I_{11} (2.93 Å), die beim Herauslösen des Clusters gebrochen wurden. Die Phasen MoSX könnten daher möglicherweise die Synthese des $[\text{Mo}_4\text{S}_4]^{4\oplus}$ -Zentrums ermöglichen, das allerdings auf „konventionellem“ Wege über die Reaktionen (4) und (5) einfacher zugänglich ist. Ein Nb_4Q_4 -Zentrum konnte jedoch in molekularer Form noch niemals erhalten werden; NbQX ist auch die einzige bekannte Festkörerverbindung, die einen derartigen Cluster enthält. Seine elektronischen Eigenschaften und seine Reaktivität sind daher völlig unbekannt. Exzisionsreaktionen mit Halogenid zur Synthese eines hypothetischen $[\text{Nb}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{8\ominus}$ oder besser Reaktionen mit einer Mischung aus Halogenid und tertiärem Phosphan zur Synthese einer Verbindung vom Typ $[\text{Nb}_4\text{Q}_4\text{X}_{12-n}(\text{PR}_3)_n]^{(8-n)\ominus}$ scheinen lohnende Unternehmungen zu sein. Bei einer Durchsicht der Tabellen 1–3 findet

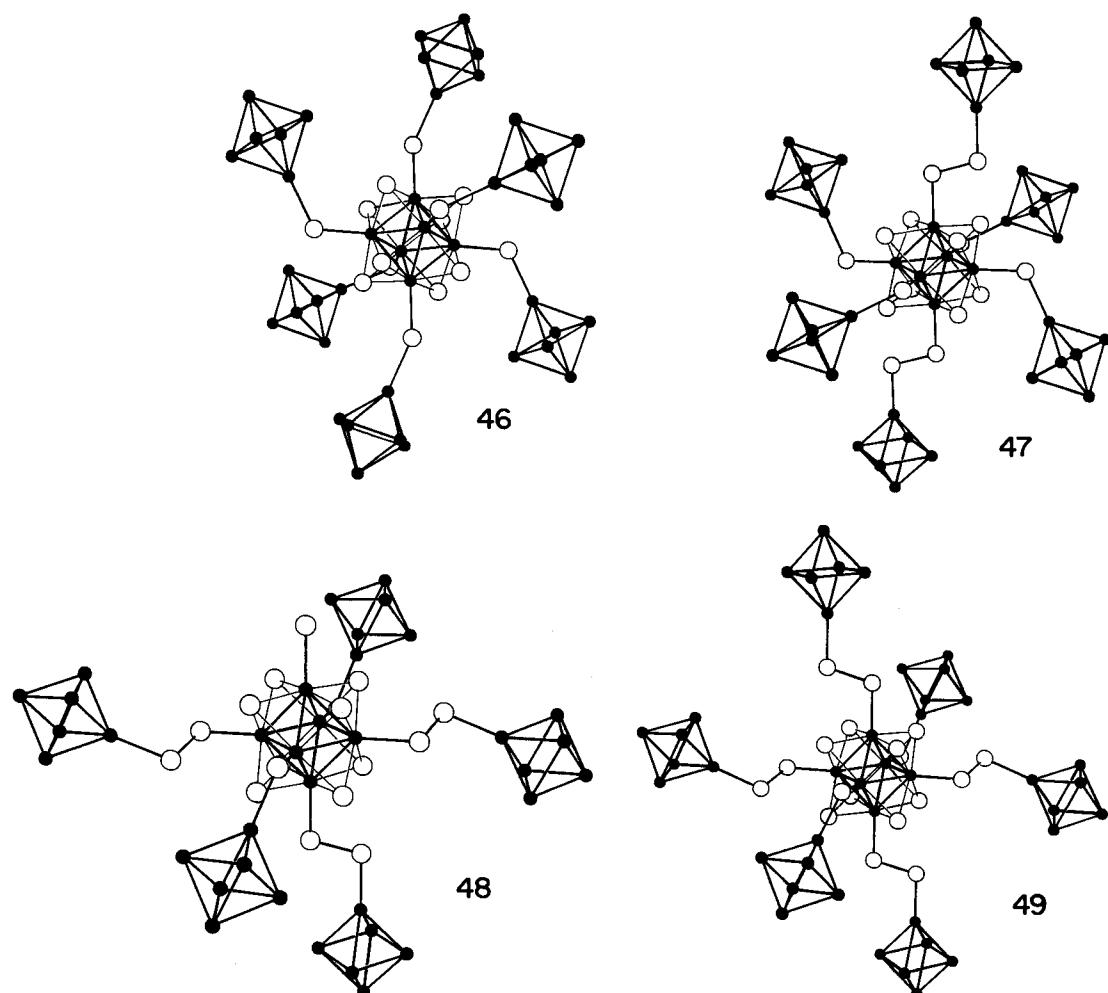
man noch andere halogenidverbrückte Cluster, die sich möglicherweise in Lösung freisetzen lassen. Reaktionen mit Halogenid und/oder Phosphan scheinen geeignet, das $[Nb_4X_6]^{4+}$ -Zentrum **17** von $M^4Nb_4X_{11}$ in Lösung zu stabilisieren. In ähnlicher Weise sollten auch bestimmte $[Re_6Q_nX_{8-n}]$ -Cluster **23** ($n = 5-7$) über Exzisionsreaktionen zugänglich sein. Wie bereits erwähnt, wurde die Spezies mit $n = 4-6$ jedoch in molekularer Form über Hochtemperaturreaktionen hergestellt (Tabelle 6). Die Synthese von Clustern des Typs **22**, in denen andere interstitielle Atome als Wasserstoff eingebaut sind, ist jedoch kaum anders als über Hochtemperaturreaktionen vorstellbar. So manche dieser Cluster konnten in molekularer Form über Hochtemperaturprozesse hergestellt werden. In den meisten Verbindungen sind die halogenidverbrückten Zentren **22** jedoch unterschiedlich verknüpft. Exzisionsreaktionen sind ein vielversprechender Weg zur Synthese dieser faszinierenden Moleküle, die wir den Arbeiten von *Corbett et al.* verdanken (Tabelle 8).

6.2. Chalcogenidverbrückte Cluster

Das charakteristische Strukturmotiv der binären und ternären Mo- und Re-Chalcogenide ist das flächenverbrückte Oktaeder **23**, das bisher in anderen Chalcogenid-Systemen nicht gefunden werden konnte. In molekularer Form ist das Mo_6Q_8 -Zentrum lediglich in Form des sulfidischen Clusters **34** bekannt. Molekulare Cluster, die das Re_6Q_8 -Zentrum in

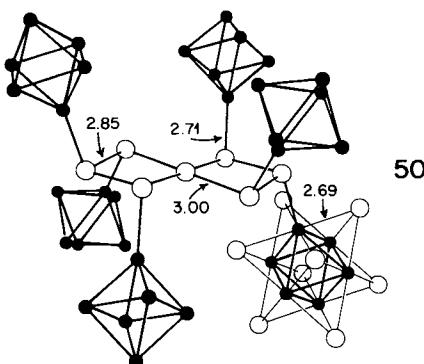
irgendeiner Form enthalten, konnten bisher nicht synthetisiert werden. Aus diesem Grunde sind die Festkörperverbindungen mit Mo_6Q_8 - oder Re_6Q_8 -Einheiten von besonderem Interesse (Tabelle 3). In der Zusammenstellung sind Mo_6Q_8 -Cluster mit Q^{i-i} -Kontakten, d. h. Festkörper der Kategorie II, nicht enthalten, da deren Konstituenten vermutlich nur unter weitgehendem Clusterabbau isoliert werden könnten. Die vielversprechendsten Edukte für Exzisionsreaktionen sind Verbindungen, in denen nur Chalcogenid-Brücken vom Q^{a-a} -Typ auftreten; dieser Bindungstyp liegt bei allen Metallhalogenid-Clustern, die in Lösung stabilisiert werden konnten, vor.

Die Verknüpfungsarten von vier Re-S-Phasen, $Li_4Re_6S_{11}$, $K_2Re_3S_6$, $Cs_4Re_6S_{13}$ und $Rb_4Re_6S_{13}$ sind in **46-49** dargestellt. Diese Verbindungen wurden aus Rhenium, dem entsprechenden Alkalimetallcarbonat und H_2S im Temperaturbereich vom 800–1350 °C hergestellt^[26, 74–79]. In **46** befinden sich an jedem Re-Atom Sulfid-Brücken, während in **47–49** Sulfid- und Disulfid-Brücken vorliegen. **48** ist eines der seltenen Beispiele, in denen ein terminaler Thio-Ligand auftritt. Auch ohne direktes, quantitatives Maß erwartet man für Re-S-Re- und Re-S-S-Re-Einheiten eine höhere Stabilität als für Metall-Halogenid-Brücken. Trotzdem könnten die Brückeneinheiten mit ihren elektrophilen und nucleophilen Zentren unter Erhalt der Clusterstruktur gespalten werden. Alle bisher bekannten Beispiele von Cluster-Exzisionen ließen unter Spaltung von M-X-M-Brücken ab, entsprechende Reaktionen für die Metall-Chalcogenid-Phasen müs-



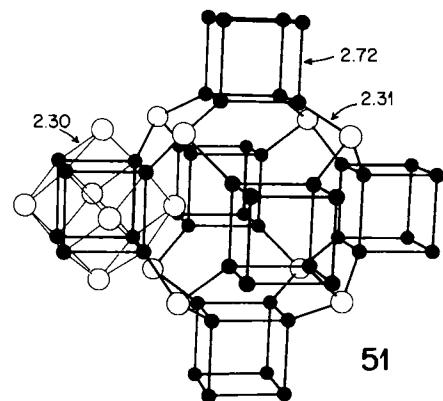
sen erst entwickelt werden. Ein denkbarer Weg ist die Reaktion von Re-S-Re-Brücken mit R_3PH^\oplus/R_3P unter Bildung von terminalen Re-PR₃-Einheiten und freiem HS[⊖]. Die Reaktion einer Re-S-S-Re-Brücke mit R_3P/R_3PX_2 könnte zu terminalen Re-X-Einheiten und R₃PS führen. Alternativ könnte die Re-S-S-Re-Brücke möglicherweise zu einem Zwischenprodukt mit terminaler Re-S-Gruppe reduziert werden, durch anschließender Alkylierung mit RX entstünden dann terminale Re-SR-Gruppierungen und X[⊖]. Diese einfachen Reaktionen könnten zu Produkten wie $[Re_6S_8(PR_3)_6]^{2\oplus/3\oplus}$, $[Re_6S_8L_6]^{4\oplus/3\oplus}$ und/oder Clustern mit gemischten Liganden führen. Die Cluster-Exzision läßt sich unter Umständen ganz erheblich durch den Einsatz von Kronenethern oder Cryptanden erleichtern, die Alkalimetall-Kationen an Phasengrenzflächen absfangen und komplexieren. Die Auswahl dieser Verbindungen muß sich an ihren kinetischen und thermodynamischen Komplexierungseigenschaften für das entsprechende Kation in Lösung orientieren^[189]. Andere Punkte, wie die Wahl des Lösungsmittels, der Temperatur oder der Partikelgröße müssen in diesen heterogenen Systemen im Einzelfall experimentell geklärt werden.

Bestimmte Re-Se-Phasen, die Re₆Se₈-Cluster enthalten, sind in ihren Festkörperstrukturen wie die entsprechenden Sulfide verknüpft (vgl. Tabelle 3), so daß analoge Umsetzungen mit entsprechenden Reagentien denkbar wären. Eine einzigartige Struktur findet sich im Re₂Te₅ 50; die einzige

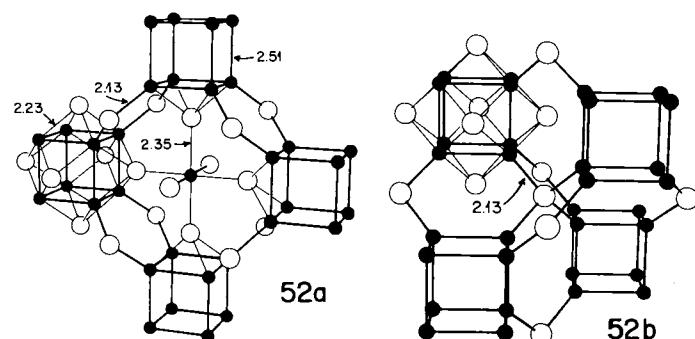


strukturell charakterisierte, binäre Re-Te-Phase läßt sich durch Festkörperreaktion aus den Elementen oder durch Transportreaktion mit I₂ herstellen^[82,83]. Die Struktur von 50 enthält eine planare Te₇-Einheit, in der jedes Atom mit Ausnahme des Zentralatoms als Te^a-Ligand für jeweils ein Re-Atom eines benachbarten Re₆Te₈-Cluster fungiert. Nur ein Re-Atom jeder Clustereinheit ist an denselben Ring gebunden.

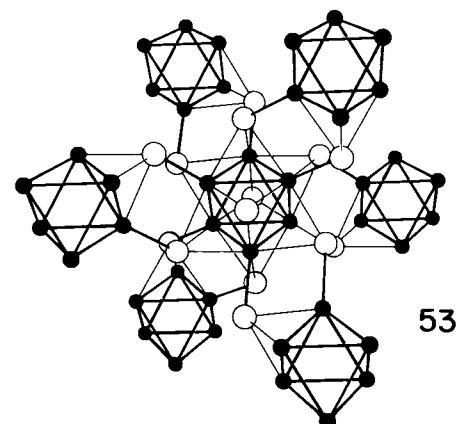
Andere Verbindungen mit Chalcogenid-Brücken, die sich ausschließlich aus Atomen des Q^{a-a}-Typs aufbauen, enthalten die M₈S₆-Clustereinheit 24 (vgl. Tabelle 4). Die Multiplizität der verbrückenden Q^a-Atome überschreitet jedoch die der vorigen Fälle. Synthetischer Djerfischerit konnte elektrochemisch hergestellt werden. Eine alternative Synthese geht von Eisenmetall und Li₂FeS₂ in einer eutektischen LiCl-KCl-Mischung bei 400–450 °C aus^[15]. Aus der Art der Verknüpfung der Cluster in 51 (K[⊕], Li[⊕] und Cl[⊖] sind in der Darstellung nicht enthalten), folgt, daß jedes Fe-Atom eines Clusters an einen apicalen Thio-Liganden gebunden ist. Der



Thio-Ligand bildet Brücken zu zwei anderen Clustern, d.h. er ist μ_3 -verbrückend. Falls diese Formulierung zutrifft, beträgt der mittlere Oxidationszustand des Metalls Fe^{1.92⊕}, die Cluster sind also durchschnittlich höher reduziert (bzw. enthalten Fe in einer niedrigeren Oxidationsstufe) als 38, welches das bisher einzige Beispiel eines molekularen Fe₈S₆-Clusters ist. In natürlichen und synthetischen Pentlanditen sind die Cluster über oktaedrische MS₆ⁱ-Koordinationseinheiten (52a) sowie über μ_4 -S-Brücken zwischen den Clustern (52b) verknüpft. Sowohl die Djerfischerit- als auch die Pentlandit-Struktur sind also hochkondensiert. Das Herauslösen von Clustern aus diesen Strukturen – insbesondere aus den Pentlanditen, in denen die μ_4 -Atome nicht nucleophil sind, ist vermutlich außerordentlich schwierig.



Zum Abschluß unserer Übersicht betrachten wir die Clustereinheiten 23, die in den Chevrel-Phasen M_xMo₆Q₈ auftreten. Über ein Netzwerk von zwölf Q^{i-a/a-i}-Brücken entsteht das Verknüpfungsmuster 53. Auch hier sind große



Schwierigkeiten bei der Spaltung der Brücken unter Erhalt der Clusterstruktur zu erwarten. Erfolglose Versuche, diese Cluster in Lösung freizusetzen, sind beschrieben^[190].

Glücklicherweise können nach der Synthese von **34** die Eigenschaften wenigstens einer isolierten Mo_6S_8 -Einheit untersucht werden. Die Chance, die flächenkondensierten Cluster **26** und **27** in Lösung zu bringen, steigt mit der Anzahl der M_3Q_3^1 -Einheiten. Ungeachtet des Wertes von n sind immer nur sechs Brückenbindungen zu spalten (drei an jedem Ende des Clusters). Der Grenzfall ohne Brückenbindungen sind die Verbindungen Mo_6Q_6 und $\text{M}_2^1\text{Mo}_6\text{Q}_6$ ^[191,192] mit quasi-eindimensionalen $^1\text{M}_3\text{Q}_3$ -Ketten, die durch die Kationen (sofern vorhanden) getrennt werden. Die Abstände zwischen den Ketten betragen in diesen Verbindungen ca. 6.4 Å (zum Vergleich: die Mo-Mo-Abstände in $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ und verwandten Verbindungen liegen zwischen 3.1 und 3.6 Å). Folglich lassen sich die Verbindungen $\text{M}_2^1\text{Mo}_6\text{Q}_6$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}$) in stark polaren Lösungsmitteln wie Me_2SO oder *N*-Methylformamid lösen. Es konnte gezeigt werden, daß die Kettenstruktur in Lösung erhalten bleibt, hier also die ersten löslichen polymeren Metallchalcogenide vorliegen. Im Sinne dieses Beitrags ist der Vorgang des Lösens allerdings von der Cluster-Exzision zu unterscheiden, da diese Verbindung keine Brückenbindungen aufweist. Es bleibt abzuwarten, ob höherkondensierte Cluster des Typs **26** und **27** ($n = 9-30$) in gelöster Form stabilisiert werden können.

7. Abschließende Betrachtungen

Die Existenz einer Vielzahl verwandter Clusterstrukturen mag für den Molekülchemiker auf den ersten Blick überraschend erscheinen. Da bei typischen Hochtemperaturreaktionen die thermodynamische Stabilität eine dominierende Rolle spielt, könnte man davon ausgehen, daß die Bildung komplexer, sehr oft hochsymmetrischer und lokal geordneter Bereiche in einem Gitter ausgeschlossen sei. Wenn sich unter diesen Bedingungen also dennoch Cluster bilden, so ist dies nur ein sicherer Beweis für die außerordentliche Stabilität der unterschiedlichen Strukturtypen. Diese Stabilität wiederum zeigt uns, daß all die Strukturen, die wir in diesem Beitrag vorgestellt haben, mit geeigneten Liganden auch in molekularer Form stabil sein sollten und daher auch eine Synthese in Lösung durchaus möglich ist. Die Behauptung, man bewege sich bei der Clustersynthese von einer wie auch immer gearteten Kombination an Edukten thermodynamisch gesehen bergab, ist für Clusterchemiker Axiom und Anekdot zugleich; logisch folgt, daß sich die in Tabelle 1-5 vorgestellten Verbindungen (thermodynamisch gesehen) am Fuß des Berges befinden!

Zieht man die Launen der Natur beim Auffinden eines erfolgverheißenden Ausgangspunktes für die Clustersynthese in Betracht, ist festzustellen, daß die spontane Bildung eines Clusters in Lösung wie maßgeschneiderte Festkörpersynthese ist: sie funktioniert oder sie funktioniert nicht. Die Möglichkeiten einer gezielten Syntheseplanung sind sehr begrenzt. Unsere Arbeiten an Fe-S-Clustern haben gezeigt^[193], daß die Ergebnisse gewöhnlich im nachhinein verständlich sind; das Ergebnis einer Reaktion ist jedoch unvorhersehbar. Ein bemerkenswerter Fortschritt in Rich-

tung auf eine planmäßige Clustersynthese in Lösung ist die kürzlich vorgeschlagene Kondensation aus Fragmenten. Obwohl auch die spontane Bildung von Clustern aus ihren Komponenten als Kondensation sehr kleiner Fragmente angesehen werden kann, sind doch die wirklichen Syntheserfolge der Verwendung größerer Bausteine zuzuschreiben, bei der Cluster in einem klar definierten Kondensations schritt zu größeren Einheiten vereinigt werden. Dieses Konzept wird besonders an der in Gleichung (6) beschriebenen Vereinigung zweier Mo_3S_4 -Fragmente zum Mo_6S_8 -Cluster deutlich. Auch diese Methode hat ihre Grenzen, ganz besonders, wenn man an die Verfügbarkeit geeigneter Edukte denkt.

Uns bleibt zum Schluß also noch eine andere Überlegung, die dem Molekülchemiker fremd sein mag: Cluster-Exzision als vernünftiger Zugang zu Festkörperstrukturen in molekularer Form. Die Cluster sind in den Festkörperverbindungen eindeutig vorhanden; die Frage ist, wie man sie aus dem Festkörper herauslösen und stabilisieren kann. Eine Antwort auf diese Frage muß – sofern es möglich ist – das Experiment geben. Man sollte hervorheben, daß die molekularen Analoga von Clustern höherer Nuclearität, wie **21** und **23**, auf dem Wege der Cluster-Exzision und nicht über die spontane Bildung in Lösung entstanden sind. Angesichts der Größe und der hohen Symmetrie der gewünschten Produkte wäre es sehr schwierig gewesen, effiziente Synthesewege auszuarbeiten.

Ungeachtet der Vorgehensweise ist die Synthese molekularer Analoga der verschiedenen Strukturtypen, die man in Festkörperverbindungen findet, für den Komplexchemiker und jeden anderen, der Interesse an der Synthese molekularer Einheiten hat, eine lohnende Herausforderung.

Die Arbeiten an Clustern im Laboratorium der Autoren wurden vom U.S. National Institute of Health und von der National Science Foundation gefördert. S.C.L. ist Empfänger einer National Science Foundation Predoctoral Fellowship. Wir danken Prof. Dr. J. D. Corbett für ein unveröffentlichtes Manuskript^[181] und für hilfreiche Diskussionen sowie C. K. Ryder für die Anfertigung der Zeichnungen.

Ein eingegangen am 19. Februar 1990 [A 773]
Übersetzt von Dr. Wolfgang und Heike Tremel, Münster

- [1] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford 1984, Kap. 17.
- [2] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1; *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 2; *Angew. Chem.* 100 (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 153.
- [3] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1545.
- [4] F. A. Cotton, J. T. Mague, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1402.
- [5] V. E. Federov, V. K. Evstaf'ev, S. D. Kirik, A. V. Mishchenko, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 26 (1981) 1447.
- [6] R. Chevrel in S. Foner, B. B. Schwartz (Hrsg.): *Superconductor Materials Science: Metallurgy, Fabrication, and Applications*, Plenum, New York 1981, Kap. 10.
- [7] P. Gougeon, M. Potel, J. Padiou, M. Sergent, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 1087; *ibid.* 23 (1988) 453.
- [8] J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1166.
- [9] T. Saito, N. Yamamoto, T. Yamagata, H. Imoto, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1646.
- [10] G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1010.
- [11] V. Rajamani, C. T. Prewitt, *Can. Mineral.* 13 (1975) 75.
- [12] S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 96 (1984) 886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 907.
- [13] H. T. Evans, Jr., J. R. Clark, *Am. Mineral.* 66 (1981) 376.
- [14] B. S. Tani, *Am. Mineral.* 62 (1977) 819.

- [15] H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 76 (1964) 833.
- [16] V. E. Fedorov, A. V. Mishchenko, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 54 (1985) 408.
- [17] W. Bronger, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1363.
- [18] A. Perrin, C. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* 137 (1988) 241.
- [19] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 256.
- [20] I. Kostov, J. Mincéva-Stefanova: *Sulphide Minerals: Crystal Chemistry, Parageneses, and Systematics*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1982, S. 29–30.
- [21] I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6285.
- [22] W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 359 (1968) 225.
- [23] K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3905.
- [24] R. Allman, I. Baumann, A. Kutoglu, H. Rosch, E. Hellner, *Naturwissenschaften* 51 (1964) 263.
- [25] T. R. Halbert, L. L. Hutchings, R. Rhodes, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6437.
- [26] W. Bronger, H.-J. Miessen, P. Müller, R. Neugröschen, *J. Less-Common Met.* 105 (1985) 303.
- [27] D. Bauer, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* 8 (1965) 388.
- [28] L. F. Dahl, D. L. Wampler, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 903.
- [29] D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 721.
- [30] H. Schäfer, H. G. von Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 353 (1967) 281.
- [31] M. J. Bennett, F. A. Cotton, B. M. Foxman, P. F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2759.
- [32] J. Rijnsdorp, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 325.
- [33] H. F. Franzen, W. Höhne, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 13.
- [34] H. G. von Schnering, W. Beckman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 347 (1966) 231.
- [35] J. Rijnsdorp, G. J. de Lange, G. A. Wiegers, *J. Solid State Chem.* 30 (1979) 365.
- [36] J. Rijnsdorp, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* 28 (1979) 149.
- [37] J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, H. Wunderlich, *Rev. Chim. Miner.* 11 (1974) 607.
- [38] M. J. Bennett, F. A. Cotton, B. M. Foxman, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1563.
- [39] H. G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Naturwissenschaften* 48 (1961) 159.
- [40] A. Simon, H. G. von Schnering, *J. Less-Common Met.* 11 (1966) 31.
- [41] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2623.
- [42] A. Broll, A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 367 (1969) 1.
- [43] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* 280 (1975) 23.
- [44] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* 280 (1975) 949.
- [45] H. Ben Yaich, J. G. Jegaden, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, A. Berton, J. Chaussy, A. K. Rastogi, R. Tournier, *J. Solid State Chem.* 51 (1984) 212.
- [46] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 19 (1976) 305.
- [47] H. Schäfer, H. G. von Schnering, K. J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* 9 (1965) 95.
- [48] H. Imoto, A. Simon, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 308.
- [49] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1241.
- [50] L. R. Bateman, J. F. Blount, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1082.
- [51] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355 (1967) 295.
- [52] H. Schäfer, R. Siepmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357 (1968) 273.
- [53] M. Potel, C. Perrin, A. Perrin, M. Sergent, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 1239.
- [54] R. Siepmann, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357 (1968) 289.
- [55] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355 (1965) 311.
- [56] A. Simon, H. G. Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 339 (1965) 155.
- [57] D. Bauer, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 361 (1968) 259.
- [58] D. S. Dudas, J. D. Corbett, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3434.
- [59] S.-J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 64 (1986) 331.
- [60] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1511.
- [61] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 80 (1989) 56.
- [62] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5704; *ibid.* 108 (1986) 1927.
- [63] G. Rosenthal, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 53.
- [64] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Less-Common Met.* 137 (1988) 21.
- [65] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4844; *ibid.* 110 (1988) 1132.
- [66] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 626.
- [67] R. Chevrel, M. Hirrien, M. Sergent, *Polyhedron* 5 (1986) 87.
- [68] O. Fischer, *Appl. Phys.* 16 (1978) 1.
- [69] M. Potel, P. Gougeon, R. Chevrel, M. Sergent, *Rev. Chim. Mineral.* 21 (1984) 509.
- [70] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 25.
- [71] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, O. Fischer, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 1505.
- [72] C. Perrin, M. Sergent, F. Le Traon, A. Le Traon, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 197.
- [73] C. Perrin, M. Sergent, J. Prigent, *C.R. Acad. Seances Acad. Sci. Ser. C* 277 (1973) 46.
- [74] W. Bronger, H.-J. Miessen, D. Schmitz, *J. Less-Common Met.* 95 (1983) 275.
- [75] W. Bronger, H.-J. Miessen, *J. Less-Common Met.* 83 (1982) 29.
- [76] W. Bronger, M. Spangenberg, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 73.
- [77] W. Bronger, H.-J. Miessen, R. Neugröschen, D. Schmitz, M. Spangenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 525 (1985) 41.
- [78] S. Chen, W. R. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 879.
- [79] M. Spangenberg, W. Bronger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 368.
- [80] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* 296 (1983) 961.
- [81] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 1503.
- [82] V. E. Federov, N. V. Podberezskaya, A. V. Mishchenko, G. F. Khudorozko, I. P. Asanov, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 1335.
- [83] F. Klaiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* 46 (1983) 112.
- [84] A. Perrin, M. Sergent, *New. J. Chem.* 12 (1988) 337.
- [85] C. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* 123 (1986) 117.
- [86] S. R. Hall, J. M. Stewart, *Can. Mineral.* 12 (1973) 169.
- [87] V. Rajamani, C. T. Prewitt, *Can. Mineral.* 12 (1973) 178; *Amer. Mineral.* 60 (1975) 39.
- [88] P. Gougeon, J. Padiou, M. Potel, M. Sergent, M. Couach, *Ann. Chim. (Paris)* 9 (1984) 1083.
- [89] P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, P. Monceau, *Physica B + C (Amsterdam)* 135 (1985) 386.
- [90] P. Gougeon, O. Peña, M. Potel, M. Sergent, R. Brusetti, *Ann. Chim. (Paris)* 9 (1984) 1079.
- [91] P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* 45 (1989) 182.
- [92] R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, M. Decroux, O. Fischer, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 867.
- [93] A. Grüttner, K. Yvon, R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, B. Seeber, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 285.
- [94] P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* 45 (1989) 1285.
- [95] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 1007.
- [96] J. M. Tarascon, G. W. Hull, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 859.
- [97] P. Gougeon, J. Padiou, J. Y. Le Marouille, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 218.
- [98] P. Gougeon, M. Potel, J. Padiou, M. Sergent, C. Boulanger, J. M. Lecuire, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 543.
- [99] R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, M. Decroux, O. Fischer, *J. Solid State Chem.* 34 (1980) 247.
- [100] F. A. Cotton, P. E. Fanwick, J. W. Fitch, III, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3254.
- [101] D. Fenske, B. Czeska, C. Schumaker, R. E. Schmidt, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 520 (1985) 7.
- [102] A. Müller, W. O. Nolte, B. Krebs, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2835.
- [103] F. A. Cotton, D. A. Ucko, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1971) 161.
- [104] F. A. Cotton, M. P. Diebold, X. Feng, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3413.
- [105] A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, J. P. Cohen, J. M. Bennett, R. M. Kirschner, *Z. Naturforsch.* B34 (1979) 434.
- [106] H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, B. Meyer, D. Mootz, H. Wunderlich, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 975.
- [107] M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1334.
- [108] F. A. Cotton, J. T. Mague, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1094.
- [109] M. Elder, B. R. Penfold, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1763.
- [110] J. E. Fergusson, B. R. Penfold, W. T. Robinson, *Nature (London)* 201 (1964) 181.
- [111] M. Elder, G. J. Gainsford, M. D. Papps, B. R. Penfold, *Chem. Commun.* 1969, 731.
- [112] T. Shibahara, E. Kawano, M. Okano, M. Nishi, H. Kuroya, *Chem. Lett.* 1986, 827.
- [113] T. Shibahara, H. Kuroya, K. Matsumoto, S. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 789.
- [114] F. A. Cotton, M. P. Diebold, Z. Dori, R. Llusras, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6735.
- [115] A. Müller, W. Eltzner, H. Böggel, R. Jostes, *Angew. Chem.* 94 (1982) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 795.
- [116] T. C. W. Mak, K. S. Jasim, C. Chieh, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1587.
- [117] H. Keck, A. Kruse, W. Kuchen, J. Mathow, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch.* B42 (1987) 1373.
- [118] J. A. Bandy, C. E. Davies, J. C. Green, M. L. H. Green, K. Prout, D. P. S. Rogers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1395.
- [119] F. A. Cotton, P. A. Kibala, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 298.
- [120] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3272.
- [121] F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 168.
- [122] R. A. Field, D. L. Kepert, B. W. Robinson, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1858.

- [123] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 295.
- [124] C. Perrin, S. Ihmaine, M. Sergent, *New J. Chem.* 12 (1988) 321.
- [125] A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 361 (1968) 235.
- [126] N. Bričević, Ž. Ružić-Toroš, B. Kojić-Prodić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 455.
- [127] R. D. Burbank, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1491.
- [128] C. B. Thaxton, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 10 (1971).
- [129] H. Schäfer, C. Brendel, G. Henkel, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 275.
- [130] P. C. Healy, D. L. Kepert, D. Taylor, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 646.
- [131] L. Ouahab, P. Batail, C. Perrin, C. Garrigou-Lagrange, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 1223.
- [132] M. H. Chisholm, J. A. Heppert, J. C. Huffman, *Polyhedron* 3 (1984) 475.
- [133] L. J. Guggenberger, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2041.
- [134] T. Saito, M. Nishida, T. Yamagata, Y. Yamagata, Y. Yamaguchi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1111.
- [135] T. Saito, H. Manabe, T. Yamagata, H. Imoto, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1362.
- [136] T. C. Zietlow, W. P. Schaefer, B. Sadeghi, N. Hua, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2195.
- [137] R. Siepmann, H. G. von Schnerring, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 79 (1967) 650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 637.
- [138] T. C. Zietlow, W. P. Schaefer, B. Sadeghi, D. C. Nocera, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2198.
- [139] J. B. Michel, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1864.
- [140] V. E. Federov, A. V. Mishchenko, B. A. Kolesov, S. P. Gubin, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* 11 (1985) 980.
- [141] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, F. Le Traon, J. C. Pilet, A. Le Traon, *Mater. Lett.* 3 (1985) 209.
- [142] P. Batail, L. Ouahab, A. Penicaud, C. Lenoir, A. Perrin, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* 304 (1987) 1111.
- [143] S. Lu, M. Shang, J. Huang, *Jiegou Huaxue* 3 (1984) 9.
- [144] M. G. B. Drew, D. A. Rice, D. M. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2251.
- [145] T. Shibahara, H. Kuroya, K. Matsumoto, S. Ooi, *Inorg. Chim. Acta* 116 (1986) L25.
- [146] A. Müller, R. G. Bhattacharyya, B. Pfefferkorn, *Chem. Ber.* 112 (1979) 778.
- [147] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, New York 1982, Kap. 5 und 6.
- [148] M. Martinez, B.-L. Ooi, A. G. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4615.
- [149] P. Kathirgamanathan, M. Martinez, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 953, 1437.
- [150] F. A. Cotton, Z. Dori, R. Llusar, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6734.
- [151] T. Shibahara, H. Akashi, S. Nagahata, H. Hattori, H. Kuroya, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 362.
- [152] S. Ihmaine, C. Perrin, O. Peña, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* 137 (1988) 323.
- [153] S. Ihmaine, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* 45 (1989) 705.
- [154] P. Nannelli, B. P. Block, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2423.
- [155] T. Saito, A. Yoshikawa, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3588.
- [156] T. Saito, N. Yamamoto, T. Yamagata, H. Imoto, *Chem. Lett.* 1987, 2025.
- [157] V. P. Fedin, B. A. Kolesov, Yu. V. Mironov, V. Ye. Federov *Polyhedron* 8 (1989) 2419.
- [158] V. P. Fedin, S. P. Gubin, A. V. Mischenko, V. E. Federov, *Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* 10 (1984) 501.
- [159] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1802.
- [160] V. Gutmann, G. Paulsen, *Monatsh. Chem.* 100 (1969) 358.
- [161] D. G. Tisley, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 373.
- [162] R. Colton, R. Levitus, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1960, 4121, 5275.
- [163] N. P. Johnson, C. J. L. Lock, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 1054.
- [164] B. H. Robinson, J. E. Fergusson, *J. Chem. Soc.* 1964, 5683.
- [165] A. F. Masters, K. Mertis, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 389.
- [166] K. Mertis, A. F. Masters, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 858.
- [167] F. A. Cotton, N. F. Curtis, *Inorg. Chem.* 2 (1965) 241.
- [168] W. M. Carmichael, D. A. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 1535.
- [169] J. E. Fergusson, B. H. Robinson, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* 1967, 486.
- [170] R. A. Field, D. L. Kepert, D. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* 4 (1970) 113.
- [171] J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.* 1960, 1007; *ibid.* 1961, 750, 1460.
- [172] A. D. Hamer, T. J. Smith, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1014.
- [173] F. A. Cotton, R. M. Wing, R. A. Zimmerman, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 11.
- [174] W. L. Jolly: *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA 1970, S. 456–459.
- [175] H. Schäfer, H. Plautz, H.-J. Abel, D. Lademann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 526 (1985) 168.
- [176] R. D. Hogue, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1354.
- [177] B. G. Hughes, J. L. Meyer, P. B. Fleming, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1343.
- [178] P. B. Fleming, L. A. Mueller, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1.
- [179] H. S. Harned, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4815.
- [180] P. J. Kuhn, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1482.
- [181] F. Rogel, J. Zhang, M. W. Payne, J. D. Corbett, *Adv. Chem. Ser.* 226 (1990) 369.
- [182] P. Edwards, K. Mertis, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 334.
- [183] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 92 (1980) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 875.
- [184] A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245.
- [185] A. Müller, U. Reinsch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 72.
- [186] J. Geyer-Lippmann, A. Simon, F. Stollmaier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 516 (1984) 55.
- [187] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 455.
- [188] T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2022; *ibid.* 28 (1989) 631.
- [189] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielson, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.* 85 (1985) 271.
- [190] J. M. Tarascon, F. J. DiSalvo, C. H. Chen, P. J. Carroll, M. Walsh, L. Rupp, *J. Solid State Chem.* 58 (1985) 290.
- [191] J. M. Tarascon, G. W. Hull, F. J. DiSalvo, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 915.
- [192] M. Potel, P. Gougeon, R. Chevrel, M. Sergent, *Rev. Chim. Miner.* 21 (1984) 509.
- [193] J.-F. You, B. S. Snyder, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1067.