

# Quecksilber, struktureller Baustein und Quelle lokalisierter Reaktivität in Metallclustern

Von Lutz H. Gade\*

Übergangsmetall-Quecksilber-Komplexe gehörten zu den ersten Verbindungen, anhand derer das Konzept der direkten Metall-Metall-Bindung vor mehr als drei Jahrzehnten entwickelt wurde. Seither sind viele dieser Verbindungen synthetisiert und untersucht worden. Die Tatsache, daß sich Quecksilber leicht an eine Vielzahl von Haupt- und Nebengruppenmetallen binden läßt, war der Ausgangspunkt für seinen systematischen Einsatz als Baustein in der Synthese von Heterometallclustern. Während des vergangenen Jahrzehnts hat sich die Chemie quecksilberhaltiger Dimetallcluster sehr schnell entwickelt und eine Fülle neuartiger Reaktionen und Strukturtypen zutage gefördert. Vor allem die Fähigkeit von Quecksilber, mit vielkernigen Clusterfragmenten Mehrzentrenbindungen zu bilden, hat zu neuen Varianten in seiner ansonsten von einfachen linearen Strukturen bestimmten Koordinationschemie geführt. Obwohl sich bestimmte Grundmotive in vielen Übergangsmetall-Quecksilber-Clusterstrukturen wiederholen und damit die Entwicklung systematischer Synthesestrategien begünstigen, hat eine Vielzahl überraschender Entdeckungen das Interesse an der Chemie dieses Elements wachgehalten. Die jüngst beobachtete Redox- und Photoaktivität einiger dieser Verbindungen hat vielversprechendes Neuland in der Clusterforschung eröffnet. Ihre Bedeutung für die Synthesechemie liegt in der bei sehr großen Clustern gefundenen hohen Redoxaktivität begründet, die den herkömmlichen präparativen Methoden Grenzen setzt. Der mögliche Einsatz von Clustern als Photochrome oder Redoxmediatoren in gekoppelten Elektronentransferreaktionen bietet einen zusätzlichen Anreiz für zukünftige Untersuchungen auf diesem Gebiet.

## 1. Einleitung

Die Untersuchung der Eigenschaften von Clustern ist heutzutage ein sehr großes und komplex strukturiertes Forschungsgebiet, das in seinen experimentellen und theoretischen Methoden und Techniken auf das gesamte Spektrum naturwissenschaftlicher Disziplinen zurückgreift<sup>[1]</sup>. Eine besondere Klasse solcher Systeme sind die molekularen Clusterkomplexe, vor allem vielkernige Metallcarbonyle und ihre Derivate, deren Reaktivität und Strukturchemie seit langem erforscht werden<sup>[2]</sup>. Hierbei sind die ständig wachsende Zahl höhernuclearer Cluster mit Metallgerüsten aus Dutzenden von Metallatomen und deren teilweise ungewöhnlichen physikochemischen Eigenschaften von besonderem Interesse<sup>[3,4]</sup>. Während die faszinierenden Strukturen vieler dieser großen Moleküle durch Röntgenstrukturanalysen gesichert sind, ist kaum etwas über ihre chemische Reaktivität bekannt. Das mag an der feinen energetischen Balance zwischen den Metall-Metall- und Metall-Ligand-Bindungsverhältnissen der bei der Clusteraggregation gebildeten Verbindungen liegen, ein Umstand, der die selektive und vor allem lokalisierte Manipulation ihrer Metallgerüste oder Ligandensphären verhindert. So führen die meisten Standardsynthesemethoden (z.B. thermisch oder chemisch induzierte Ligandensubstitutionen oder -additionen), die sich in der Chemie niederkerniger Verbindungen bewährt haben, bei großen Clustern zu einem mehr oder weniger vollständigen Abbau des Metallgerüsts. Außerdem führen komplexe Kaskaden von Clusterab- und -aufbaureaktionen zu Produkten,

die strukturell in keiner Beziehung zur Ausgangssubstanz stehen. Diese Standardtechniken sind daher nur von begrenztem Wert für die Entwicklung allgemeingültiger Synthesemethoden und sicherlich mitverantwortlich für den alchimistischen Ruf der Clustersynthesen.

Es ist jedoch bei Gemischtmetallclustern, die einzelne Metallatome oder mehratomige Untereinheiten mit signifikant unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften enthalten, prinzipiell möglich, chemische Umwandlungen auf die Schnittstellen zwischen diesen Baueinheiten zu begrenzen. Dieses erwartete reaktive Verhalten ist durch die in solchen Verbindungen vorliegende Polarität der Metall-Metall-Bindungen bedingt. Der Gedanke an sich erinnert an die in der Organischen Chemie entwickelten Synthesestrategien zum Aufbau komplizierter funktionalisierter Kohlenwasserstoffe, in denen man sich spezifisch eingeführte Bindungspolaritäten (z.B. die Erzeugung nucleophiler oder elektrophiler Reaktionszentren) zur regio- oder sogar stereoselektiven Knüpfung oder Spaltung von C-C-Bindungen zunutze macht.

Bereits lange bevor das Konzept der direkten Metall-Metall-Bindung zwischen Übergangsmetallen allgemein akzeptiert war, hatte man die Möglichkeit, Heterodimetallkomplexe aus Quecksilber- und Übergangsmetallkomplexfragmenten zu erzeugen, erkannt. Verbindungen, in denen ein Quecksilberatom direkt an ein Komplexfragment gebunden ist, haben seither Einzug in die Lehrbücher der Anorganischen Chemie gehalten<sup>[5]</sup>. Da sich das Metall problemlos an eine große Zahl von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen binden läßt, erscheint es als vielversprechender „Alleskleber“ für den systematischen Aufbau vielkerniger Cluster, in denen es entweder als Hg-Ligandfragment an das Gerüst addiert oder als nackte ein- oder mehratomige Einheit in dieses eingebaut ist.

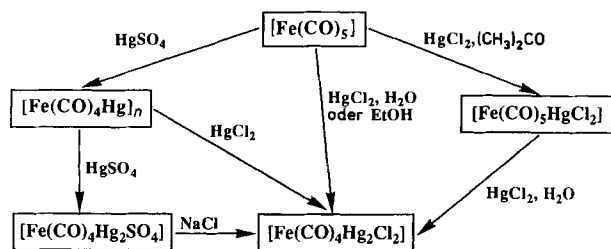
[\*] Dr. L. H. Gade<sup>[1,2]</sup>  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

[\*] Neue Adresse:  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Im vergangenen Jahrzehnt entwickelte sich die Chemie quecksilberhaltiger Dimetallcluster sehr schnell, so daß sie mittlerweile der Gold-Chemie, ein wertvoller Nachbar im Periodensystem, die Vormachtstellung streitig macht. Die Fähigkeit von Quecksilber, Metall-Metall-Mehrzentrenbindungen zu bilden und damit kantenverbrückende oder flächenüberdachende Positionen in Clustern einzunehmen, hat die Koordinationschemie des Elements, von dem bis dahin fast nur molekulare Verbindungen mit linearen Strukturen bekannt waren, wesentlich bereichert. Die Fülle an neuen Ergebnissen macht daher eine Neubewertung der Strukturchemie von Quecksilber notwendig. Dies ist eines der Ziele dieses Aufsatzes sowie einen kritischen Überblick über die jüngsten Fortschritte bei der Entwicklung allgemeingültiger Synthesekonzepte in der Chemie höhernuclearer Heterometallcluster zu liefern.

## 2. Historische Meilensteine in der Chemie molekularer Übergangsmetall-Quecksilber-Verbindungen

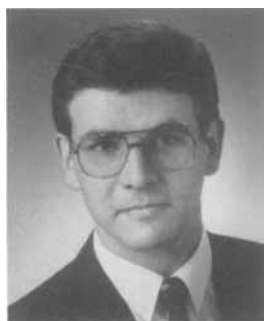
Als Geburtsstunde der Übergangsmetall-Quecksilber-Komplexchemie muß die Veröffentlichung von Hock und Stuhlmann „Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Eisenpentacarbonyl“ aus dem Jahre 1928 angesehen werden<sup>[6]</sup>. In dieser und einer Reihe darauffolgender Veröffentlichungen<sup>[7]</sup> berichteten sie über die Ergebnisse ihrer Untersuchungen zur Reaktivität von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  gegenüber Quecksilbersalzen sowie über die Charakterisierung der dabei erhaltenen Reaktionsprodukte (Schema 1). Sie lieferten damit die archetypischen Beispiele für einen Großteil der in späteren Jahren auf diesem Gebiet gewonnenen Ergebnisse. So



Schema 1. Die von Hock und Stuhlmann veröffentlichten Reaktionen von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  mit Hg-Salzen.

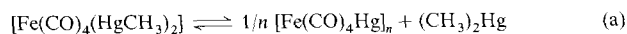
ergab die Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  mit  $\text{HgCl}_2$  unter Kühlung des Reaktionsgemischs das Anlagerungsprodukt  $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{HgCl}_2)]$ , ein Lewis-Säure-Base-Addukt von Quecksilberchlorid und dem Carbonylkomplex. Heutzutage sind einige strukturell charakterisierte Beispiele dieses Verbindungstyps bekannt, die die Formulierung der Autoren, die damals aus den elementaranalytischen Daten abgeleitet wurde, bestätigen. In Gegenwart eines Überschusses an  $\text{HgCl}_2$  verlief die Reaktion weiter zu dem dimercurierten Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$ . Obwohl diese Summenformel korrekt war, blieb die Struktur dieser Verbindung unverstanden. Die Tatsache, daß sich dieser Komplex ebenfalls durch Reaktion von oligomerem  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}]_n$  mit  $\text{HgCl}_2$  erzeugen ließ, führte zur ursprünglichen Formulierung als  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}(\text{HgCl}_2)]$ , d. h. als  $\text{HgCl}_2$ -Addukt des Carbonyleisenkomplexderivats  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}]$ . Letzteres wurde erstmals durch Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  mit einer wäßrigen Lösung von  $\text{HgSO}_4$  gebildet. Die Struktur dieser vollkommen unlöslichen, vermutlich polymeren Verbindung blieb lange Zeit spekulativ<sup>[8]</sup>. In jüngerer Zeit wurde die Röntgenstrukturanalyse der analogen Cd-Verbindung veröffentlicht<sup>[9]</sup>, die als cyclisches Tetramer vorliegt, eine geometrische Anordnung, die daher auch für  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}]_n$  postuliert werden kann.

Während die Arbeiten über die Carbonyleisenkomplexe mit der expliziten Absicht durchgeführt wurden, die chemische Reaktivität von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  gegenüber Quecksilber(II)salzen zu erforschen, so war der nächste dokumentierte Carbonylquecksilbermetallkomplex ein Nebenprodukt eines Forschungsprojekts mit gänzlich anderer Zielsetzung. In einem frühen Beispiel bioanorganisch-chemischer Forschung untersuchte Schubert die Reaktion eines Cysteinocobalt(II)-Komplexes mit Kohlenmonoxid<sup>[10]</sup>. Anstatt der Bildung des erhofften gemischten Carbonylcysteinokomplexes beobachtete er die Disproportionierung des Komplexes zu  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cys})_3]^{3-}$  ( $\text{cys} = [\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}_2]^{2-}$ ) und  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ . Die letztere Komponente konnte zwar nicht isoliert werden, ließ sich aber mit  $\text{HgCl}_2$  in eine neuartige Verbindung überführen, die korrekt als  $[\{(\text{CO})_4\text{Co}\}_2\text{Hg}]$  formuliert wurde. Hieber et al. griffen dieses Ergebnis auf und entwickelten eine Reihe ergiebiger Synthesen für diesen Komplex sowie seiner Zn- und Cd-Analoga<sup>[11]</sup>. Etwa zur gleichen Zeit berichteten Hein et al. über die Synthese des ersten Carbonyl(organoquecksilber)metallats  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCH}_3)_2]$  sowie über eine detaillierte Studie der thermischen Symmetrisierung (Dismutation) zu



Lutz H. Gade wurde 1963 in Bonn geboren und wuchs in Johannesburg (Südafrika) auf. Von 1983–1988 studierte er Chemie an der Universität Bonn und der Technischen Universität München, wo er auch seine Diplomarbeit bei F. H. Köhler anfertigte. Anschließend nahm er eine Zeitstelle in der pharmazeutischen Industrie an. 1989–1991 promovierte er bei Jack Lewis an der Cambridge University und ist seit 1991 Liebig-Stipendiat an der Universität Würzburg. Zu seinen Forschungsinteressen zählen polare Metall-Metall-Bindungen in mehrkernigen Koordinationsverbindungen, die Koordinationschemie der frühen Übergangsmetalle und die Photochemie von Organometallverbindungen.

$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}]_n$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  [Gl. (a)]<sup>[12]</sup>. Wie sich später herausstellte, dominieren Gleichgewichte dieser Art die Che-



mie dieser Verbindungsklasse und spielen eine ebenso wichtige Rolle bei Reaktionen quecksilberhaltiger Übergangsmetallcluster.

Bis Mitte der vierziger Jahre waren die wichtigsten Synthesewege zu den hier erwähnten Heterometallverbindungen ausgearbeitet, wenngleich die Strukturen der meisten Produkte weiterhin ungeklärt blieben. Sowohl die Fe-Hg- als auch die Co-Hg-Verbindungen wurden als Salze der Carbonylmetallate aufgefaßt, eine Vorstellung, die mit dem Fehlen jeglichen salzartigen Verhaltens bei diesen Substanzen unvereinbar war. Dieser Widerspruch und die sich daraus ergebende Unklarheit über ihre molekularen Strukturen scheint bis ca. 1960 die weitere Entwicklung der Übergangsmetall-Quecksilber-Chemie erheblich beeinträchtigt zu haben. In diesen Zeitraum fällt die Entwicklung wichtiger bindungstheoretischer Konzepte, vor allem in Hinblick auf mehrkernige Übergangsmetallverbindungen, die dem auf diesem Gebiet tätigen Anorganiker neue theoretische Ansätze zum Verständnis solcher Systeme anboten. Der entscheidende Schritt in dieser „Revolution“ war die Veröffentlichung der Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  durch Powell und Ewens (1939), in der die Autoren eine direkte Fe-Fe-Bindung diskutierten<sup>[13]</sup>. Diese Vorstellung wurde zwar sofort von Pauling<sup>[14]</sup> unterstützt, war allerdings auch scharfer Kritik von seiten anderer Forscher ausgesetzt<sup>[15]</sup>. Dennoch, die Fülle der experimentellen Ergebnisse, die das Vorliegen kovalenter Metall-Metall-Bindungen unterstützen oder durch diese erst verständlich wurden, vor allem aber die Anwendung moderner physikochemischer Analytiktechniken bei der Charakterisierung mehrkerniger Verbindungen verhalfen den neuartigen Vorstellungen rasch zu einer breiten Akzeptanz<sup>[16]</sup>. Neben den mehrkernigen Metallcarbonylen und den niedervalenten Halogeniden der frühen Übergangsmetalle untersuchte man die oben erwähnten Hg-haltigen Verbindungen und das Diquecksilber-Dikation  $\text{Hg}_2^{2+}$  erneut in Hinblick auf die Bindungsverhältnisse.

Beginnend mit dem Bericht über die  $\nu(\text{Co-Hg})$ -Bande im Raman-Spektrum von  $[\{(\text{CO})_4\text{Co}\}_2\text{Hg}]$ <sup>[17]</sup> wurde ab 1960 rasch eine Serie von Veröffentlichungen über die Synthese und Eigenschaften neuer Übergangsmetall-Quecksilber-Verbindungen publiziert. Nyholm und Vrieze synthetisierten die Komplexe  $[(\text{Ph}_3\text{As})_3\text{RhCl}_2(\text{HgCl})]$ <sup>[18]</sup> und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{HgCl})]$ <sup>[19]</sup> sowie Stiddard et al. den siebenfachkoordinierten Komplex  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})_2]$ <sup>[20]</sup>. Etwa zur gleichen Zeit wurde die *cis*-Anordnung der beiden Fe-Hg-Bindungen in  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$  IR-spektroskopisch bestimmt<sup>[21]</sup> und einige Jahre später durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt<sup>[22]</sup>.

Bis Ende der siebziger Jahre wurden zahlreiche Untersuchungen über verschiedenste Aspekte dieser Verbindungsklasse veröffentlicht. Die Arbeiten sind in Übersichtsartikeln von Hsieh und Mays<sup>[23]</sup> und später von Burlitch<sup>[24]</sup> ausführlich beschrieben worden. Die jüngste Entwicklung ist die Anwendung von Hg-Reagentien in der Synthese von Carbonylheterometallcluster, die 1980 durch Rosenberg et al. eingeleitet wurde und Gegenstand dieses Aufsatzes ist.

### 3. Strukturprinzipien des Aufbaus molekularer Cluster mit einzelnen Hg-Atomen oder mit Hg<sub>n</sub>-Teilclustern

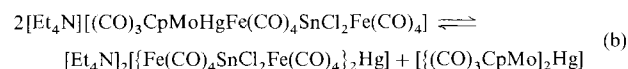
#### 3.1. Aufbau von Ketten-, Ring- und Käfigstrukturen mit einkernigen Übergangsmetallkomplexfragmenten

Die bevorzugte lineare Koordinationsgeometrie der durch Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen an Übergangsmetalle gebundenen Quecksilberatome setzt der Variationsbreite an Strukturtypen Hg-haltiger Cluster relativ enge Grenzen. Dafür sind solche Strukturen, zumindest oberflächlich betrachtet, leicht verständlich und bis zu einem gewissen Grad vorhersagbar. Sie werden in erster Linie durch die Funktionalität des Übergangsmetallkomplexfragments bestimmt, d. h. durch Anzahl und relative Anordnung der M-Hg-Bindungen (M, M' = Übergangsmetallkomplexfragment), die von einem solchen Fragment gebildet werden. Drei Strukturtypen sind dabei bisher beobachtet worden<sup>[25, 26]</sup>:

- Einfache Trimetallkomplexe des Typs M-Hg-M' für monofunktionelle Fragmente M und M';
- Ketten- und Ringstrukturen  $(-\text{Hg-M}-)_n$ , für die die Difunktionalität von M erforderlich ist;
- dreidimensionale Clusterstrukturen, die trifunktionelle Komplexfragmente enthalten.

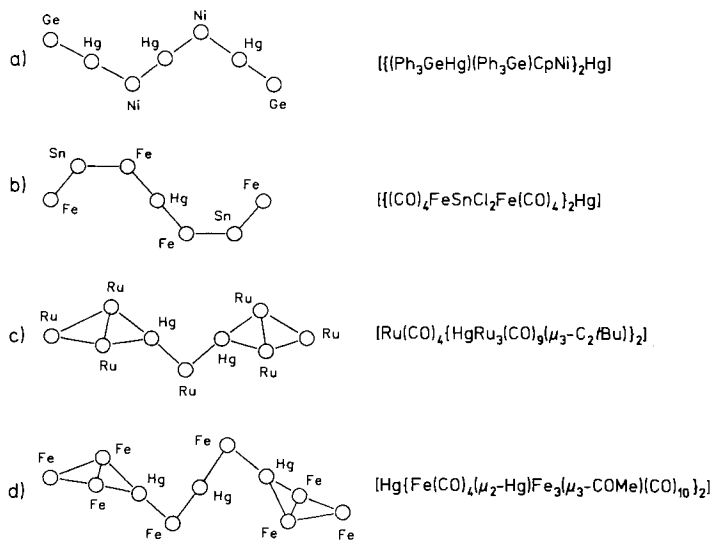
Die Chemie des ersten Verbindungstyps M-Hg-M' ist bereits an anderer Stelle besprochen worden<sup>[23, 24]</sup> und liegt außerhalb des Rahmens dieses Aufsatzes. Eine Verbindung dieses Typs ist beispielsweise  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{Hg}]$ , deren Reaktivität und physikochemische Eigenschaften umfassend untersucht wurden<sup>[27]</sup>.

Strukturell charakterisierte Beispiele für offene Metallkettenstrukturen, die mehr als eine Übergangsmetallzentren-verknüpfende Quecksilbereinheit enthalten, sind noch nicht veröffentlicht worden. Die einzigen bekannten Verbindungen weisen unter anderem dreieckige Clusterbaueinheiten auf<sup>[28]</sup> und fallen daher nicht im engeren Sinne in diese Kategorie. Im allgemeinen haben sich Quecksilberatome aber als ideale Verknüpfungseinheit in Metallketten erwiesen, wie es zuerst für  $[\{(\text{Ph}_3\text{GeHg})(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{CpNi}\}_2\text{Hg}]$ , das durch Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$  mit  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$  entsteht, gefunden wurde (Schema 2a)<sup>[29]</sup>. Eine siebengliedrige Kette aus Fe-, Hg- und Sn-Atomen wurde durch Symmetrisierung von  $[(\text{CO})_3\text{CpMoHgFe}(\text{CO})_4\text{SnCl}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$  erhalten und strukturell charakterisiert [Schema 2b, Gl. (b)]<sup>[30]</sup>. In dieser



Verbindung sind die Hg- und Sn-Atome *cis*-ständig an die zentralen  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten koordiniert, wodurch eine gefaltete Kettenstruktur entsteht. Die *cis*-Koordination von zwei Hg-Atomen an Übergangsmetallkomplexfragmenten kann auf der anderen Seite zu geschlossenen Ringstrukturen führen, wie sie im vorigen Abschnitt für  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}]_n$  ( $n = 4$ ) postuliert wurde.

Die Struktur einer solchen cyclischen Quecksilberverbindung konnte durch formale Substitution des  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Komplexfragments durch das isolobale Fragment  $[(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2]$  gesichert werden. Gäde und Weiss erhielten den tetrameren Komplex  $[\{(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}\}_4]$  (Abb. 1)



Schema 2. Beispiele für Metallkettenstrukturen, die Quecksilberatome als Bindeglied enthalten.

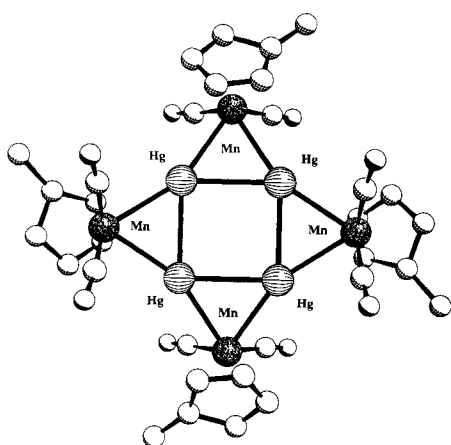


Abb. 1. Die Molekülstruktur von  $\{[(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4\}$ .

durch Reaktion von  $\text{K}[(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{GeH}_3)]$  mit  $\text{HgCl}_2$ <sup>[31]</sup>. Diese faszinierende Verbindung und ihr Rhenium-Analogon<sup>[32]</sup> blieben bisher die einzigen strukturell charakterisierten Beispiele dieses Strukturtyps. Im Gegensatz zu dem bereits erwähnten  $(\text{FeCd})_4$ -Ring, der durch Koordination von Aceton an zwei der Cd-Atome verzerrt ist, hat der  $(\text{MnHg})_4$ -Cluster eine hochsymmetrische Struktur, in der sehr kurze Abstände (2.89 Å) zwischen den Hg-Atomen vorliegen. Diese strukturelle Besonderheit sowie die Nichtlinearität der Mn-Hg-Mn-Einheiten deutet auf das Vorliegen signifikanter sekundärer bindender Wechselwirkungen zwischen den Hg-Zentren hin. In dieser Verbindung kann den Quecksilberatomen die formale Oxidationszahl II zugeordnet werden und damit eine geschlossene 5d-Valenzschale. Bei den ermittelten Hg-Hg-Abständen sollte es eigentlich zu einer Abstoßung zwischen den Hg-Atomen kommen. Hoffmann und andere Theoretiker haben gezeigt, daß in solchen Verbindungen mit geschlossener Valenzschale die Einmischung der unbesetzten 6s- und 6p-artigen Molekülorbitale in die in erster Linie von d-Funktionen abgeleiteten Valenzorbitale bindende und antibindende Wechselwirkungen in stärker bindende bzw. nicht-bindende überführen<sup>[33]</sup>. Diese Störung der geschlossenen d-Valenzschalen in Schweratomen ist ebenfalls zur Erklärung der allgegenwärtigen  $d^{10}$ -

$d^{10}$ -Attraktion in  $\text{Au}^I$ -Komplexen herangezogen worden<sup>[34]</sup>. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß in vielkernigen Verbindungen, die zwei oder mehr nahe beieinanderliegende Quecksilberatome enthalten, neben den primären  $\sigma$ -artigen Bindungen zu den Übergangsmetallzentren auch sekundäre attraktive Wechselwirkungen zwischen den Hg-Atomen strukturbestimmend sein können.

Eine bemerkenswerte Clusterstruktur hat das Salzmetatheseprodukt von  $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $\text{Hg}^{II}$ -Salzen. Im Gegensatz zum analogen Ru-Cluster-Anion, das unter den gleichen Reaktionsbedingungen abgebaut wird (siehe Abschnitt 3.5), findet hier eine Clusterkondensation unter Deprotonierung statt, die zu dem zwölfkernigen, extrem photolabilen, planaren Cluster  $[\{\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{Hg}\}_3]$  führt (Abb. 2)<sup>[35]</sup>. Die  $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Ecke jedes  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}$ -Dreiecks

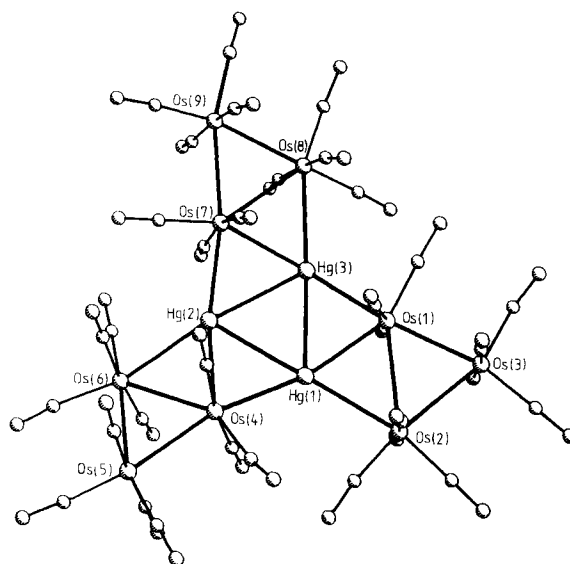


Abb. 2. Die Struktur des zweidimensionalen Osmium-Quecksilber-Clusters  $[\{\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{Hg}\}_3]$ .

ist dabei das difunktionelle Metallkomplexfragment. Zusätzlich zu den Os-Hg-Bindungen ( $d(\text{Os-Hg}) = 2.71 - 2.76$  Å) im zentralen  $\text{Os}_3$ -Makrodreieck sind Donor/Akzeptorwechselwirkungen zwischen jeweils einer  $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Ecke und jedem der Quecksilberatome ( $d(\text{Os-Hg}) = 2.98 - 3.05$  Å) zu berücksichtigen. Daß die Hg-Hg-Abstände im zentralen  $\text{Hg}_3$ -Dreieck gegenüber denen im  $\text{Hg}_4$ -Quadrat der Verbindung  $\{[(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4\}$  signifikant aufgeweitet sind, wird von King auf den *trans*-Einfluß dieser dativen Os-Hg-Bindungen zurückgeführt<sup>[26]</sup>.

Übergangsmetall-Quecksilber-Verbindungen mit trifunktionellen Komplexfragmenten können dreidimensionale Käfigstrukturen bilden wie in den Komplexen  $[\text{Hg}_6\text{Rh}_4(\text{PMe}_3)_{12}]$ <sup>[36]</sup> (Abb. 3 oben) und  $[\text{Hg}_9\text{Co}_6(\text{CO})_{18}]$ <sup>[37]</sup> (Abb. 3 unten). King hat darauf hingewiesen<sup>[26]</sup>, daß man sich diese Cluster als Quecksilberpolyeder, die in Übergangsmetallmakropolyeder eingeschrieben sind, vorstellen kann, wobei die Zahl der Hg-Atome gleich der der Kanten im Makropolyeder ist. Für Makropolyeder, deren Ecken die Konnektivität drei haben, führt dieses Bauprinzip zu einer Reihe von Clustern der allgemeinen Formel  $[\{\text{Hg}_3(\text{ML}_3)_2\}_n]^{n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ).  $[\text{Hg}_6\text{Rh}_4(\text{PMe}_3)_{12}]$  ist somit das erste Glied in dieser Reihe und enthält einen Quecksilberoktaeder innerhalb eines Rhodium-Makrotetra-

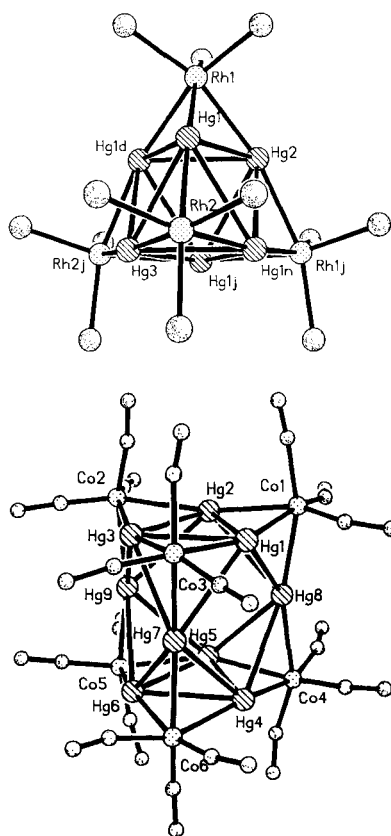


Abb. 3. Die Molekülstrukturen der Cluster  $[\text{Hg}_6\text{Rh}_4(\text{PMe}_3)_{12}]$  (oben) und  $[\text{Hg}_9\text{Co}_6(\text{CO})_{18}]$  (unten).

eders, während man sich  $[\text{Hg}_9\text{Co}_6(\text{CO})_{18}]$  als dreifach-überdachtes trigonales Prisma aus neun Hg-Atomen in einem trigonalen Makroprisma aus sechs Co-Atomen vorstellen kann. Die Cobaltverbindung zeigt ein interessantes Reaktionsverhalten in Lösung. In Gegenwart von  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}, \text{O}_2\text{CCF}_3$ ) fragmentiert der Cluster zu  $[(\text{XHg})_3\text{Co}(\text{CO})_3]$ , ein Prozeß, der für die Verbindung mit  $\text{X} = \text{Cl}$  durch Zugabe von  $\text{PPh}_3$  umgekehrt werden kann. Der Co-Hg-Cluster kann daher als (dreidimensionales!) Symmetrisierungsprodukt des trimercurierten Cobalt-Komplexes aufgefaßt werden.

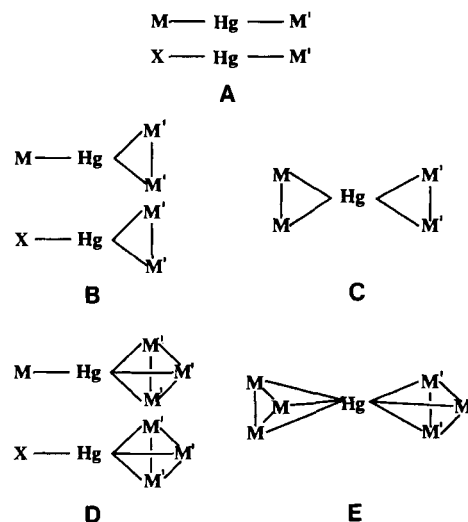
In jüngster Zeit haben Strähle und Wurst die Synthese und Struktur des Pt-Hg-Clusters  $[\text{Hg}_6\text{Pt}_4(\text{dippb})_4]$  ( $\text{dippb} = 1,4$ -Bis(diisopropylphosphinobutan)), der eine ähnliche Gerüststruktur wie  $[\text{Hg}_6\text{Rh}_4(\text{PMe}_3)_{12}]$  aufweist, veröffentlicht<sup>[38]</sup>. Im Gegensatz zur Rh-Verbindung, die eine Gerüstelektronenzahl von 132 hat und damit der verallgemeinerten 18-Elektronenregel (Effective Atomic Number Rule) gehorcht, fehlen dem Pt-Hg-Cluster vier Gerüstelektronen, so daß neben den direkten Metall-Metall-Bindungen auch zwei Dreizentren-Zweielektronen(Pt-Hg-Pt)-Bindungen vorhanden sein müssen. Die lokalen Verzerrungen innerhalb des  $\text{Hg}_6\text{Pt}_4$ -Makrotetraeders, die die Röntgenstrukturanalyse nachwies, werden von den Autoren als strukturelle Konsequenz dieser Dreizentren-Zweielektronen(3c2e)-Wechselwirkungen interpretiert.

Ein bisher einzigartiges  $\text{Mo}_4\text{Hg}_4$ -Metallacuban bildet die zentrale Baueinheit von  $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{HgMo}\}_4]$ , das von Ziegler et al. als Nebenprodukt der Reaktion von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$  (in situ durch Reduktion von  $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_3\}_2]$  mit  $\text{NaHg}$  erzeugt) mit 2-Butenylchlorid isoliert wurde<sup>[39]</sup>. Sowohl die nackten Molybdän- als auch die Quecksilberatome

des Kubus haben eine für die Elemente ungewöhnliche Koordinationssphäre. Trotz zahlreicher Versuche, durch Variation der Metalle weitere Verbindungen dieser Art zu synthetisieren, bleibt diese Verbindung bis heute das einzige Beispiel für diesen Strukturtyp.

### 3.2. Die strukturelle Umgebung des verknüpfenden Hg-Atoms in Heterometallclustern

Das strukturelle Grundmotiv in Übergangsmetall-Quecksilber-Verbindungen ist die lineare M-Hg-M'-Einheit, wie sie bereits in Abschnitt 3.1 für einkernige Übergangsmetallkomplexfragmente diskutiert wurde und deren Metall-Quecksilber-Bindung durch 2c2e-Bindungen des sp-hybridisierten Hg-Atoms beschrieben wird. Ist M jedoch ein Clusterfragment, so besteht die zusätzliche Möglichkeit der primären Metall-Metall-Bindung durch Mehrzentrenwechselwirkungen. Die am häufigsten in Clustern gefundenen Strukturtypen A–E sind in Schema 3 zusammengefaßt.



Schema 3. Die wichtigsten strukturellen Umgebungen von verknüpfenden Hg-Atomen in Metallclustern. M, M' = Übergangsmetallkomplexfragment.

In den Teilstrukturen A–E kann man sich die Metall-Quecksilber-Bindung vereinfacht als bindende Wechselwirkung eines Hg-sp-Hybridorbitals mit einem Grenzorbital geeigneter ( $\sigma$ -!) Symmetrie des Clusterfragments vorstellen. Eine solche Bindungssituation ermöglicht die ungehinderte innere Rotation der Moleküle um eine Achse, die durch das Quecksilberatom und den Mittelpunkt des überbrückten M-M-Vektors oder überdachten  $\text{M}_3$ -Dreiecks verläuft. Die Beobachtung unterschiedlicher Torsionswinkel zwischen den  $\text{M}_2\text{Hg}$ - und  $\text{M}'_2\text{Hg}$ -Ebenen in Verbindungen des Typs C sind deshalb höchstwahrscheinlich auf sterische Wechselwirkungen zwischen den an beiden Clusterfragmenten koordinierten Liganden zurückzuführen. Beispiele für die Strukturtypen A–E sind im vergangenen Jahrzehnt synthetisiert und strukturell charakterisiert worden, wobei verschiedene Aspekte der M-Hg-Bindungen dieser Verbindungen im Detail untersucht worden sind. Da Strukturen des Typs A bereits in Abschnitt 3.1 besprochen wurden, werden sich die nächsten beiden Abschnitte mit den Typen B und C sowie D und E beschäftigen.

### 3.3. Cluster mit Hg-Atomen in kantenverbrückenden Positionen (Typ B, C)

Die Pionierarbeit, die in der Chemie quecksilbergebundener Einkernkomplexe entwickelten Synthesemethoden auf die Clusterchemie zu übertragen, wurde in der Gruppe um Rosenberg<sup>[40]</sup> geleistet, die den ersten Cluster mit einem HgX-Fragment in kantenverbrückender Stellung (Typ **B**) synthetisierten. Der in Abbildung 4 oben gezeigte Ru-Hg-Cluster  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9(\text{HgX})]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) konnte entweder durch Umsetzung der Hydridoverbindung  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9\text{H}]$  mit Phenylquecksilberhalogenid oder durch metathetische Kondensation des deprotonierten Anions mit  $\text{HgX}_2$  erhalten werden. Eine im wesentlichen identische Ko-

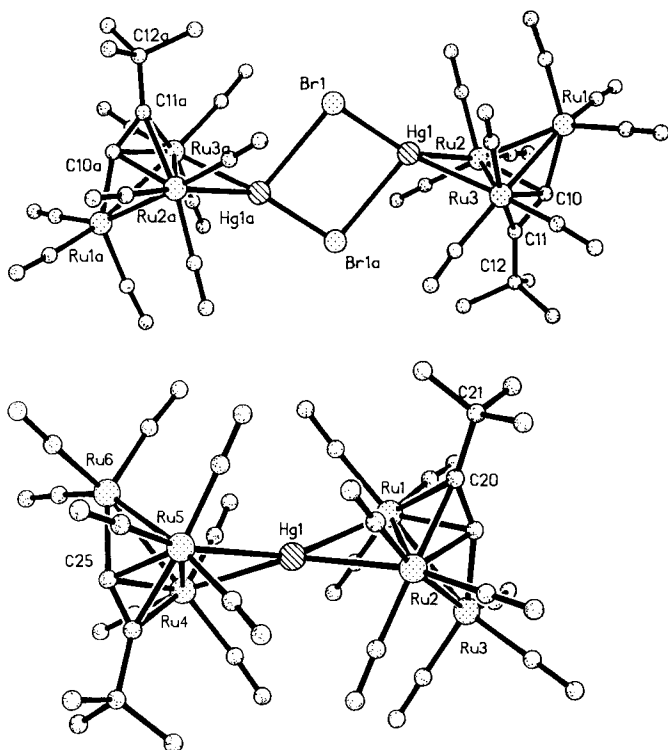


Abb. 4. Die Strukturen der Cluster  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9(\text{HgBr})]$  (oben) und  $[\{\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9\}_2\text{Hg}]$  (unten) im Festkörper.

ordinationen geometrie erhält man, wenn das Halogenid durch ein einkerniges Komplexfragment ersetzt wird, so wie in  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9(\text{Hg-M})]$  ( $\text{M} = \text{CpRu}(\text{CO})_2$ ,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$  für  $\text{M} = \text{Ru}$ ;  $\text{M} = \text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{CpMo}(\text{CO})_3$  für  $\text{M} = \text{Os}$ ). Im Kristall liegen diese Verbindungen jedoch monomer vor<sup>[41, 42]</sup>.

Daß sich XHg-verbrückte Cluster selbst als Hg-Einheiten in Kondensationsreaktionen einsetzen lassen, wurde ebenfalls von Rosenberg erkannt und bei der Synthese von  $[\{\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9\}_2\text{Hg}]$  (Abb. 4 unten) genutzt<sup>[43]</sup>. Wie bei den einfach verbrückten Verbindungen lassen sich die Bindungsverhältnisse in diesem Cluster durch die Wechselwirkung der Hg-6sp-Orbitale mit geeigneten Clusterfragment-Orbitalen beschreiben. Der große Wertebereich, in dem die Torsionswinkel ( $\angle_{\text{dih}}$ ) zwischen den  $\text{M}_2\text{Hg}$ - und  $\text{M}'_2\text{Hg}$ -Ebenen in Verbindungen dieses Typs liegen, ist wohl eine Folge sterischer Faktoren und völlig vereinbar mit dem hier dargelegten einfachen Bindungsmodell (Tabelle 1). Die

Tabelle 1. Übergangsmetallcluster, die  $\mu_4$ -verknüpfende Hg-Atome enthalten.

Verbindung	$\angle_{\text{dih}}$ [a]	Lit.
$[\{(\mu\text{-C}_2\text{tBu})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\}_2\text{Hg}]$	44.6	43
$[\{(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_9\}_2\text{Hg}]$	65.0	41
$[\{\text{Cp}(\mu_3\text{-COCH}_3)\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7\}_2\text{Hg}]$	46.2	44
$[\{\text{Cp}(\mu_3\text{-COCH}_3)\text{Fe}_2\text{Rh}(\text{CO})_7\}_2\text{Hg}]$	71.9	44
$[\{(\mu_3\text{-COCH}_3)\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\}_2\text{Hg}]$	45.5	28
$[\{\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}\}_2\text{Hg}]^{2-}$	73.7	46
$[\{(\mu_3\text{-ampy})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\}_2\text{Hg}]$ [b]	35.8	47
$[\{(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Ni}_2(\text{dppm})\}_2\text{Hg}]$ [c]	9.7	48
$[\{\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}\}_2\text{Hg}]^{2-}$	38.4	49

[a]  $\angle_{\text{dih}}$  = Torsionswinkel. [b] ampy = 2-Aminopyridin. [c] dppm = Bis-(diphenylphosphino)methan.

Verknüpfung dreieckiger Cluster durch Übergangsmetall-Quecksilber-Ketten, wie sie auch in Abschnitt 3.1 angesprochen wurden, kann als Erweiterung des hier vorgestellten Aufbauprinzips angesehen werden. In dem einfachsten bekannten Beispiel,  $[\text{cis-Ru}(\text{CO})_4\{\text{HgRu}_3(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9\}_2]$ <sup>[61]</sup>, sind zwei  $\text{Ru}_3$ -Dreiecke durch eine  $\text{RuHg}_2$ -Brücke miteinander verbunden (siehe Schema 2 c), während in  $[\text{Hg}\{\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu\text{-Hg})\text{Fe}_3(\mu_3\text{-COCH}_3)(\text{CO})_{10}\}]$  eine  $\text{Hg}_3\text{Fe}_2$ -Zickzackkette die  $\text{Fe}_3$ -Clustereinheiten verknüpft (siehe Schema 2 d)<sup>[28]</sup>.

Charakteristisch für das Verhalten dieser Verbindungen in Lösung ist die Dynamik der durch die Hg-Brücke verbundenen Clusterfragmente. Dieses dynamische Verhalten kann auf der NMR-Zeitskala beobachtet werden und schließt sowohl die innere Rotation der Moleküle um eine Achse durch das Hg-Atom und die Mittelpunkte der überbrückten M-M-Vektoren ein als auch die Wanderung des Hg-Fragments um die  $\text{M}_3$ -Dreiecksseiten. Aufgrund der Bedeutung, die die intramolekulare Dynamik für die Lösungseigenschaften fast aller quecksilberhaltigen Cluster hat, wird diese Thematik in einem eigenen Abschnitt 4 behandelt.

Die Methode der metathetischen (oder, wie in der Clusterchemie normalerweise genannt, Redox-) Kondensation anionischer Cluster mit  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Salzen ist erfolgreich beim selektiven Aufbau höhernuclearer Verbindungen des Typs **B** oder **C**

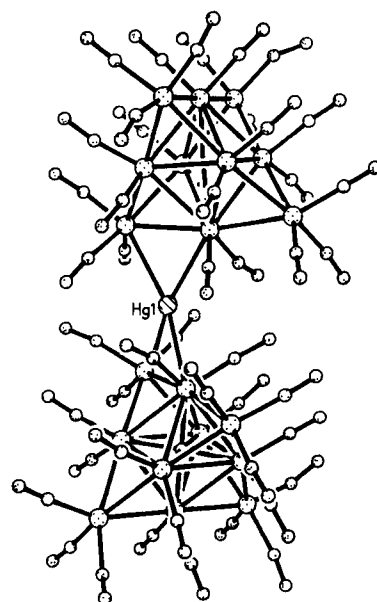


Abb. 5. Die Molekülstruktur des Dianions  $[\{\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}\}_2\text{Hg}]^{2-}$ .

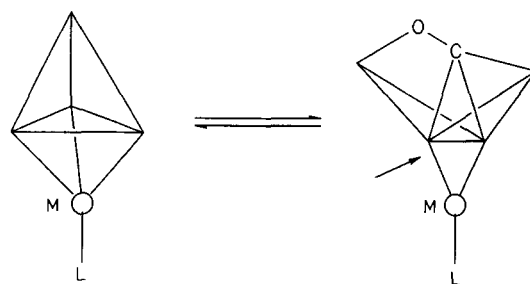
eingesetzt worden, so z.B. bei der Synthese von  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}(\text{HgX})]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3$ )<sup>[50]</sup>,  $[\{\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}\}\text{Hg}]^{2-}$ <sup>[46]</sup> und vor allem von  $[\{\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}\}_2\text{Hg}]^{2-}$ <sup>[49]</sup>, dem größten bekannten Cluster dieser Art (Abb. 5). Geht man zu Cluster-Anionen höherer Nuclearität über, gewinnt die Wahl des geeigneten Hg-Reagens an Bedeutung. Dieses gilt nicht nur wegen der geringeren Nucleophilie des vielkernigen Carbonylmethylats, sondern auch wegen der stärker ins Gewicht fallenden konkurrierenden Reaktionskanäle, die mit Abbau oder Umlagerung der Metallgerüststrukturen verbunden sein können. Als entscheidend hat sich der Einsatz von beispielsweise  $\text{Hg}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$  anstelle der konventionellen Halogenide bei der selektiven Synthese dieser Verbindungen erwiesen<sup>[51]</sup>.

### 3.4. Cluster mit Hg-Atomen in überdachenden Positionen (Typ D, E)

Das erste Beispiel für ein  $d^{10}$ -Metallkomplexfragment, das eine  $\text{M}_3$ -Dreiecksfläche eines Clusters überdacht, ist der 1981 von Lauher und Wald synthetisierte Cluster  $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)]$ , der die isolobale Beziehung von  $[\text{R}_3\text{PAu}]$  und  $[\text{H}]$  demonstriert<sup>[52]</sup>. Da die Komplexfragmente  $[\text{R-Hg}]$  und  $[\text{L-Au}]$  isoelektronisch und isolobal sind, sollte ihre Strukturchemie ähnlich sein. Diesen Zusammenhang erkannten Braunstein et al., die anhand der Verbindungen  $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}(\text{Hg-M})]$  vom Typ **D** ( $\text{M} = \text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ )<sup>[53]</sup> und des  $\mu_6$ -Hg-verbrückenden Clusters  $[\{\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}\}_2\text{Hg}]$  (Typ **E**)<sup>[54]</sup> die allgemeine Gültigkeit des Konzepts aufzeigten.

Vergleichende Studien über die strukturellen Veränderungen in der  $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ -Einheit bei der Überdachung der  $\text{Co}_3$ -Dreiecksfläche mit einer Reihe von  $d^{10}$ -Komplexfragmenten wie z.B.  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cu}$ ,  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}$  und  $\text{R-Hg}$  haben gezeigt, daß bei ähnlicher Gesamtstruktur aller untersuchten Verbindungen das überdachende Metallkomplexfragment dennoch spezifische strukturelle Veränderungen innerhalb des  $\text{RuCo}_3$ -Tetraeders bewirkt<sup>[55, 56]</sup>. Damit wurde deutlich, daß obwohl die isolobalen Fragmente formal denselben Strukturtyp erzeugen, sich ihr Einfluß auf die elektronische (und damit auch geometrische) Struktur des Clustergerüsts wesentlich unterscheidet. Über den elektronischen Effekt verschiedener überdachender Metallkomplexfragmente, aber auch über sterische Effekte auf die Gerüststruktur eines Clusters haben Shriver et al. berichtet. Sie untersuchten, inwieweit  $[\text{H}]$ - und  $[\text{L-M}]$ -Gruppen ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}, \text{Hg}$ ) das Gleichgewicht zwischen der Tetraeder- und Butterflystruktur von  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$  beeinflussen (Schema 4)<sup>[57, 58]</sup>. Während für  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}(\text{AuPEt}_3)]^-$  und  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}(\text{HgCH}_3)]^-$  ein niedrigeres Butterfly/Tetraeder-Verhältnis in Lösung gefunden wurde als für die protonierte Verbindung  $[\text{HFe}_4(\text{CO})_{13}]^-$ , begünstigt die Einführung eines sterisch anspruchsvollen Komplexfragments wie  $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}$  am Quecksilberatom die Butterflystruktur, in der das Hg-Atom die „Scharnierstelle“ nach Art der Typ-**B**-Cluster überbrückt.

Die Addition von überdachenden Hg-Einheiten wurde in jüngster Zeit auch an sechs- und siebenkernigen Clustern durchgeführt, beispielsweise bei  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}(\text{HgY})]$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CF}_3$ )<sup>[50]</sup>,  $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}(\text{HgCl})]^-$ <sup>[59a]</sup> (Abb. 6) und  $[\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}(\text{HgY})]^{2-}$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{Ph}, \text{CH}_3$ )<sup>[59b]</sup>. Die



Schema 4. Das Gleichgewicht zwischen Tetraeder- und Butterflystruktur in metallierten Derivaten von  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ;  $\text{M} = \text{Hg}, \text{Au}, \text{Cu}$ ;  $\text{L} = \text{Ligand}$ . Der Pfeil kennzeichnet die Scharnierstelle (hinge position) in der Butterflystruktur.

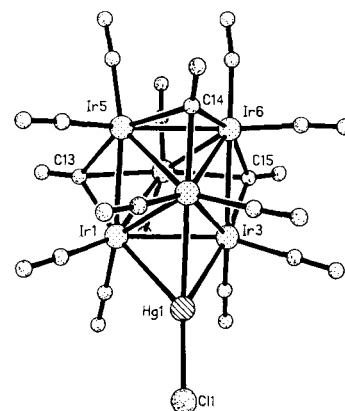


Abb. 6. Quecksilber in einer  $\mu_3$ -überdachenden Position: Die Struktur von  $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}(\text{HgCl})]^-$ .

Strukturen der  $\text{Re}_7$ -Cluster konnten jedoch nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden. Die größten strukturell charakterisierten Cluster, in denen Quecksilberatome eine  $\mu_3$ -Position einnehmen, leiten sich wiederum von  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  ab:  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}(\text{HgBr})]^-$  und  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}(\text{HgCF}_3)]^-$  (Abb. 7)<sup>[49, 60]</sup>. Während der  $(\text{HgBr})$ -Clu-

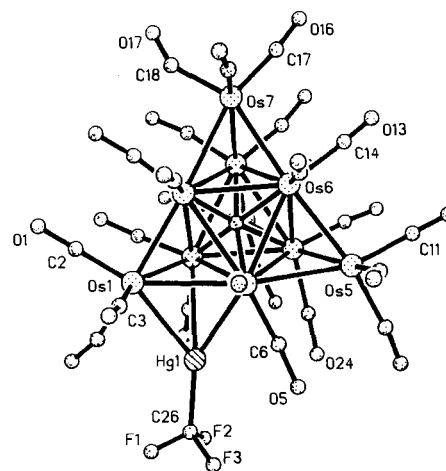


Abb. 7. Die Struktur von  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}(\text{HgCF}_3)]^-$  im Kristall.

ster thermisch relativ labil ist, leicht symmetrisiert oder Clusterabbaureaktionen unterliegt, stabilisiert der elektronenziehende Einfluß der  $\text{CF}_3$ -Gruppe den  $(\text{HgCF}_3)$ -Cluster gegenüber solchen Prozessen.

### 3.5. Oxidative Addition von $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Salzen an Cluster: Fragmentierung, Gerüstumlagerung oder anschließende Demercurierung

Während oxidative Additionen bei der Synthese zwei- oder dreikerniger Übergangsmetall-Quecksilber-Verbindungen eine wichtige Rolle spielen, haben sie in der Clusterchemie keine allgemeine Anwendung gefunden. Der Hauptgrund dafür liegt in dem unspezifischen Abbau des Metallgerüsts, der mit solchen Reaktionen normalerweise verbunden ist. Setzt man beispielsweise  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  mit  $\text{HgI}_2$  um, so wird der  $\text{Ru}_3$ -Cluster zu  $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{Hg}]_n$ , dem Ruthenium-Analogon der seit langem bekannten Eisenverbindung, abgebaut<sup>[61]</sup>. Ein  $\mu_3$ -überbrückender Ligand kann jedoch das  $\text{Ru}_3$ -Gerüst auch so weitgehend stabilisieren, daß eine einfache metathetische Kondensation möglich wird wie bei der Synthese von  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9(\text{HgI})]$ .

Oxidative Addition an ein Clustergerüst führt unweigerlich zum Bruch von Metall-Metall-Bindungen. Stabile Produkte werden nur dann erhalten, wenn das Metallgerüst des Clusters strukturell verstärkt ist, daß es die notwendige Umlagerung übersteht. Diese Überlegungen bildeten die Basis für Saharans Untersuchung der Reaktivität des Neutralclusters  $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$  gegenüber  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Salzen<sup>[50]</sup>. Von dem quadratisch-pyramidalen Carbidocluster war bekannt, daß er sich bei oxidativer Addition verschiedener Reagentien in die offenere flügelüberbrückte Butterflystruktur umlagert (Abb. 8 oben)<sup>[62]</sup>. Die Addition von  $\text{HgCl}_2$  an den Cluster

führte dann auch zur Bildung der überbrückten Butterflystruktur, wobei das  $\text{HgCl}$ -Fragment die Scharnierposition  $\mu_2$ -überbrückt (Abb. 8 unten). Im Festkörper liegt die Verbindung als Dimer vor, in dem eine  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Einheit die beiden  $\text{Ru}_5$ -Clusterfragmente verknüpft. Eine ähnliche, jedoch monomere Struktur hat das Produkt der Umsetzung mit  $\text{F}_3\text{CHg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ <sup>[63]</sup>.

Eine oxidative Addition ist vermutlich der erste Reaktionsschritt bei der Bildung einer ganzen Reihe von Osmiumclustern, die durch Reaktion von  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$  mit  $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  erhalten wurden<sup>[64]</sup>. Das einzige quecksilberhaltige Reaktionsprodukt, das aus dem Reaktionsgemisch isoliert und charakterisiert werden konnte, ist der dimercurierte  $\text{Os}_5$ -Cluster  $[\text{HOs}_5\text{Hg}_2(\text{CO})_{15}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]$ , der aus einem überbrückt-tetraedrischen  $\text{Os}_5$ -Kern besteht, an den zwei  $\mu_2$ - $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ -Einheiten gebunden sind (Abb. 9).

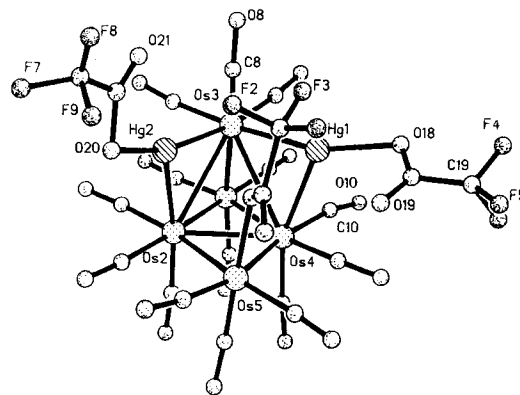


Abb. 9. Die Molekülstruktur von  $[\text{HOs}_5\text{Hg}_2(\text{CO})_{15}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]$ , ein Modell für die oxidative Addition von  $\text{Hg}$ -Salzen an Cluster, die tetraedrisch überdachte Gerüststrukturen haben.

Der dritte Trifluoracetatoligand ist an das den  $\text{Os}_4$ -Tetraeder überbrückende  $\text{Os}$ -Atom koordiniert, in unmittelbarer Nähe der beiden  $\text{Hg}$ -Einheiten. Das Osmiumgerüst leitet sich formal von der überdacht-trigonalbipyramidalen Struktur der Ausgangssubstanz  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$  durch Entfernen des überdachenden Atoms und Öffnung der trigonalen Bipyramide ab. Von besonderem Interesse ist diese Verbindung als Modell für ein Intermediat im partiellen Abbau von  $[\text{M}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  mit  $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ , der schließlich zu  $[\text{M}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) führt. Diese Reaktion wird ausführlicher in Abschnitt 5 diskutiert.

### 3.6. Baukastenspiele mit Platinclustern

Dreikernige Carbonylplatincluster und ihre Derivate sind ideale Bausteine zum Aufbau großer Metallgerüste. Deshalb wurde diese Methode, Vielkerncluster zu erzeugen, von der Gruppe um Hoffmann auch als tinkertoy approach (Baukastenstrategie) bezeichnet<sup>[65]</sup>. Die experimentellen Grundlagen wurden durch Chinis Arbeiten in den siebziger Jahren gelegt, der eine Serie von  $\text{Pt}$ -Clustern wie  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3]_n$  ( $n = 2-6, 10$ ), herstellte, die nach dem Stapelungsprinzip aus  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]$ -Einheiten aufgebaut sind<sup>[3a]</sup>.

Setzt man Derivate dieser 42 CVE (Cluster-Valenz-Elektronen) enthaltenden  $\text{Pt}_3$ -Cluster mit metallischem Quecksilber um, so ist es möglich,  $\text{Hg}_n$ -Einheiten zwischen die  $\text{Pt}_3$ -

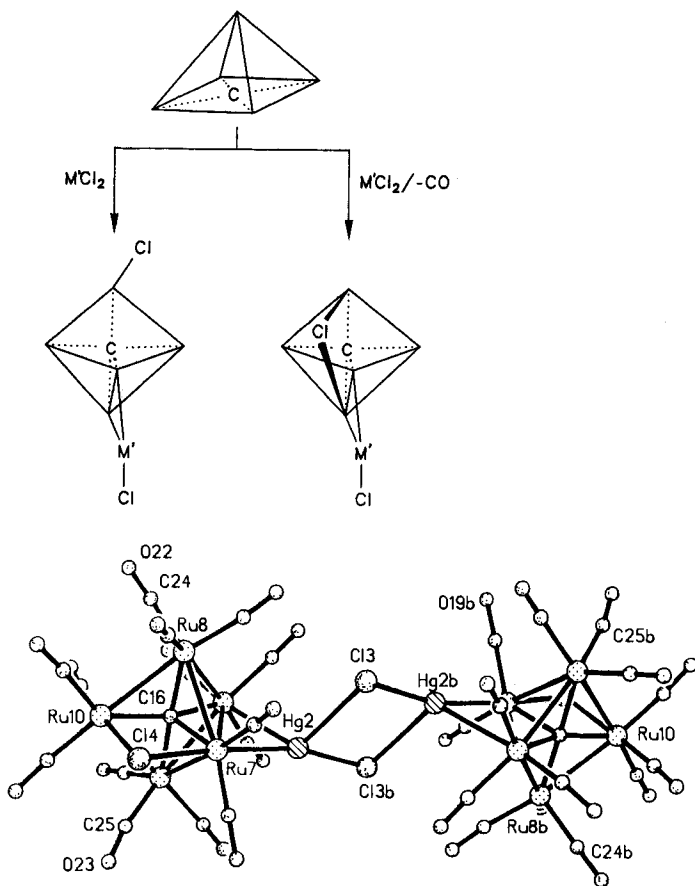


Abb. 8. Oben: Oxidative Addition von  $\text{M}'\text{Cl}_2$  ( $\text{M}' = \text{Übergangsmetall}$ ) an das Gerüst von  $[\text{M}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) und die darauffolgende Umlagerung von einer quadratisch-pyramidalen in eine flügelüberbrückte Butterflystruktur. Unten: Die durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur von  $[\{\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}\text{Cl}(\text{HgCl})\}_2]$ .



Dreiecke einzuschieben unter Bildung sandwichartiger Strukturen.

Drei Strukturtypen, die nach diesem Muster aufgebaut sind, sind bisher bekannt:  $[\text{Hg}\{\text{Pt}_3(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_6\}_2]$ , in dem ein Quecksilberatom zwischen zwei  $\text{Pt}_3$ -Dreiecken intercaliert ist (Abb. 10a)<sup>[66]</sup>,  $[\text{Hg}_2\{\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPhPr}_2)_3\}_2]$ , das eine die beiden Pt-Clustereinheiten fast linear verknüpfende Diquecksilbereinheit enthält (Abb. 10b)<sup>[67]</sup>, und  $[\text{HgPt}_3(\text{CO})(\text{dppm})_3]$  (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan), in dem ein ligandenfreies Hg-Atom ein einzelnes  $\text{Pt}_3$ -Fragment überdacht (Abb. 10c)<sup>[68]</sup>.

Die erste dieser Verbindungen wurde von Yamamoto et al. durch Reduktion von Dichloro-bis(2,6-xylylisocyanid)-platin(II) mit Natriumamalgam erhalten, eine Reaktion, die mit elektrochemischen Methoden genauer untersucht worden ist<sup>[69]</sup>. Danach wird in einer Zweielektronenreduktion – über eine Reihe postulierter Intermediate – das ungesättigte

Clusterfragment  $[\text{Pt}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_2]$  erzeugt, das aber sofort trimerisiert und anschließend mit dem in der Reaktionslösung vorhandenen Quecksilber (aus dem Amalgam oder von der bei den elektrochemischen Experimenten benutzten Hg-Elektrode stammend) zu dem  $\text{Pt}_6\text{Hg}$ -Cluster weiterreagiert. Aufgrund von ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)-Messungen lassen sich die Bindungsverhältnisse in der Verbindung am besten durch die Wechselwirkung eines neutralen Hg-Atoms mit zwei 42-CVE-Platinclustern beschreiben<sup>[70]</sup>. Dies war auch die Grundannahme in einer EHMO (Extended Hückel Molecular Orbital)-Fragmentorbitalanalyse des Systems (Abb. 11)<sup>[65, 71]</sup>. Danach

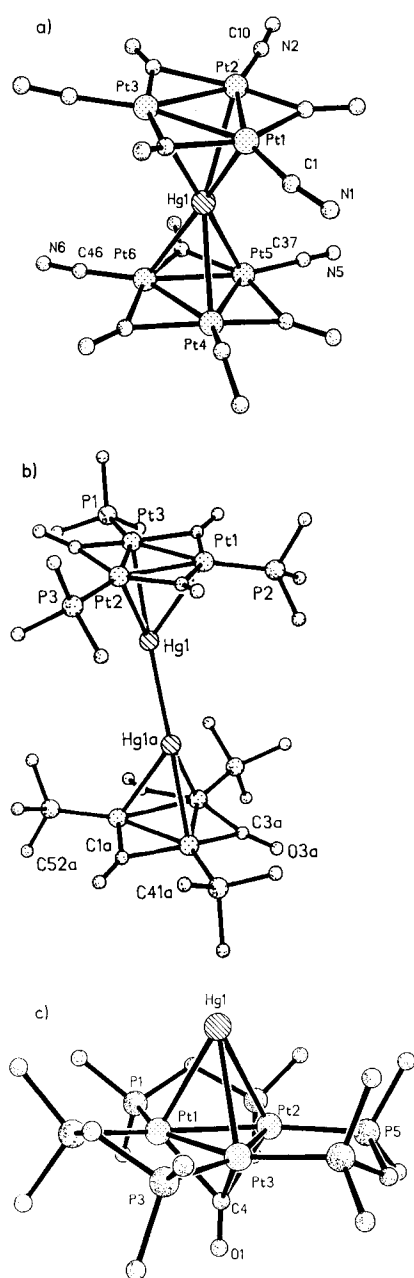


Abb. 10. Die Molekülstrukturen von  $[\text{Hg}\{\text{Pt}_3(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_6\}_2]$  (a),  $[\text{Hg}_2\{\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPhPr}_2)_3\}_2]$  (b) und  $[\text{Hg}\{\text{Pt}(\mu_3\text{-CO})(\text{dppm})_3\}]$  (c).

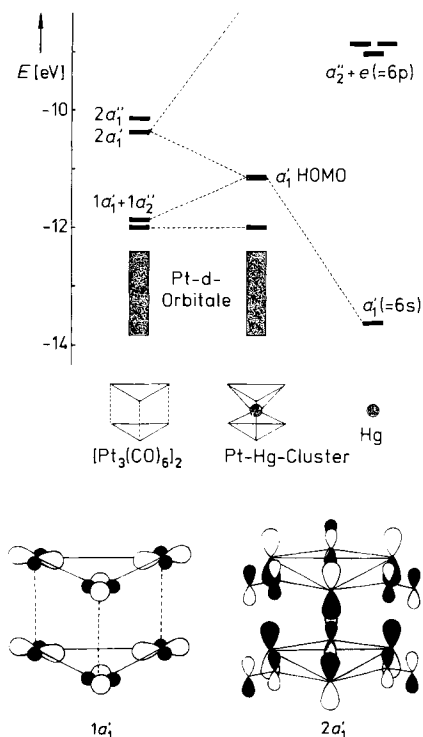


Abb. 11. Oben: Vereinfachtes Korrelationsdiagramm für die Wechselwirkung zwischen  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_2$  und dem 6s-Orbital des Hg-Atoms (nach [65]). Die im Text diskutierten  $1a_1'$ - und  $2a_1'$ -Grenzorbitale des Pt-Clusterfragments sind zur Verdeutlichung der Situation noch einmal getrennt abgebildet (unten).

wird die Pt-Hg-Bindung durch die Wechselwirkung des besetzten 6s-Orbitals des Hg-Atoms mit zwei  $a_1'$ -Orbitalen der  $(\text{Pt}_3)_2$ -Einheit bestimmt. Der Grad der Stabilisierung des gebundenen Quecksilberatoms hängt dabei in erster Linie von der Energie des  $2a_1'$ -LUMO der  $(\text{Pt}_3)_2$ -Einheit ab, das in das  $1a_1'$ -HOMO des Clusters einmisch und dieses energetisch stabilisiert. Das  $2a_1'$ -Orbital hat starken Ligand- $\pi^*$ -Charakter, weshalb  $\pi$ -Acceptorliganden wie Isocyanide, die an die Platinkomplexfragmente gebunden sind, die bindende Wechselwirkung verstärken sollten. In bezug auf seine Reaktivität hat sich der Cluster als nützliches Synthon für das  $(\text{L}_2\text{Pt})$ -Fragment erwiesen, wie die Synthese eines  $(\text{L}_2\text{Pt})$ -überbrückten A-Frame-Komplexes zeigt<sup>[72]</sup>.

Der Diquecksilbercluster  $[\text{Hg}_2\{\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPhPr}_2)_3\}_2]$  entstand durch Umsetzung einer Lösung der dreikernigen Platinclustereinheit mit metallischem Quecksilber<sup>[67]</sup>. Die beiden  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPhPr}_2)_3]$ -Einheiten sind jeweils durch ein Quecksilberatom überdacht und liegen durch eine – von den Autoren als solche bezeichnete – Hg-Hg-Wechselwirkung im

Festkörper dimer vor (siehe Abb. 10b). Der ermittelte Hg-Hg-Abstand von 3.225 Å deutet darauf hin, daß eine solche Wechselwirkung bestenfalls schwach ist, und anscheinend gibt es auch keinen Hinweis auf das Vorliegen einer dimeren Struktur in Lösung.

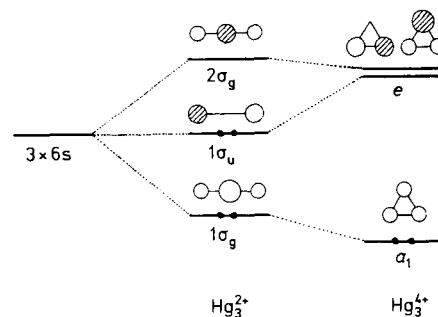
Daß monomere Einheiten mit einem überdachenden Hg-Atom möglich sind, ist vor kurzem von Puddephatt et al. mit der Synthese von  $[\text{HgPt}_3(\text{CO})(\text{dppm})_3]^{2+}$  und  $[\text{Hg}_2\text{Pt}_3(\text{CO})(\text{dppm})_3]^{2+}$  gezeigt worden<sup>[68]</sup>, wobei die Struktur des Monoquecksilberkomplexes durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist (siehe Abb. 10c). Eine EHMO-Analyse der Verbindung deutet darauf hin, daß das Quecksilberatom schwach gebunden ist, was experimentell durch seine leichte Verdrängung durch schwache Nucleophile wie CO unterstützt wird.

Beide Verbindungen sind Beispiele für Cluster, die ligandenfreie Hg-Atome an der Oberfläche ihrer Metallgerüste haben. Andere Beispiele für die formale Addition eines nackten Hg-Atoms an einen Cluster sind die Gemischtmetallverbindungen  $[\text{Pt}\{\text{AuPPh}_3\}_8\text{Hg}_2]^{2+}$ <sup>[73]</sup> und  $[\text{Ni}_8\text{Hg}(\text{PPh})_6(\text{PPh}_3)_4]$ <sup>[74]</sup>, in denen die Quecksilberatome durch die benachbarten Liganden wirksam abgeschirmt sind.

### 3.7. Quecksilberteilcluster als Untereinheiten von größeren Metallgerüsten

Ein Charakteristikum der Quecksilberchemie ist die Bildung von Verbindungen mit Hg-Hg-Bindungen in Festkörpern, Koordinationsverbindungen, Amalgamen sowie in Untereinheiten von Heterometallvielkernclustern. Die Aggregation mehrerer Quecksilberatome innerhalb großer Clusterstrukturen ist erst in jüngster Zeit entdeckt worden, so daß man bei der Erforschung der chemischen Konsequenzen solcher Domänenstrukturen noch am Anfang steht. Wir werden daher zunächst die Strukturchemie von  $\text{Hg}_n$ -Einheiten, die nicht an andere Komplexfragmente gebunden sind, kurz rekapitulieren und die  $\text{Hg}_n$ -Teilstrukturen in Clustern dann vor diesem Hintergrund diskutieren.

Die Existenz des  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ions ist ein ebenso faszinierendes wie (immer noch) rätselhaftes Faktum der Schwermetallchemie und in den letzten beiden Jahrhunderten Gegenstand zahlloser experimenteller und theoretischer Studien gewesen<sup>[75, 76]</sup>. Die Stabilität des Dimers machte Quecksilber zu einem vielversprechenden Element für die Bildung weiterer subvalenter Metall-Ionen. Die Synthesen dieser Polyquecksilber-Kationen wurden vor allem in Gillespies Arbeitskreis ausgearbeitet und fanden ihren Höhepunkt in der Charakterisierung von  $\text{Hg}_{3-\delta}(\text{AsF}_6)$  ( $0 < \delta < 0.15$ ), einer Verbindung mit einer einzigartigen Festkörperstruktur. Diese ist aus  $\text{AsF}_6^-$ -Anionen und unendlich langen kationischen  $\text{Hg}_n$ -Ketten aufgebaut, deren jeweilige Gitterparameter inkomensurabel sind<sup>[77]</sup>. Die Metall-Metall-Wechselwirkungen des einfachsten dieser subvalenten Kationen, des  $\text{Hg}_3^{4+}$ -Ions, haben in erster Linie  $\sigma_{6s}$ -Charakter. Den Grund für die gegenüber einer denkbaren triangularen Anordnung bevorzugte lineare Symmetrie kann man sich leicht an einem einfachen, nur die 6s-Valenzorbitale berücksichtigenden MO-Schema verdeutlichen (Schema 5)<sup>[78]</sup>. Für ein Dikation ist sicherlich eine lineare Struktur günstiger, da auf diese Weise die Besetzung antibindender Orbitale vermieden wird. Auf der anderen Seite würde ein Tetrakation als  $\text{M}_3$ -Dreieck vorliegen,



Schema 5. Qualitatives MO-Schema für lineare und dreieckige  $[\text{M}(\text{ns})]_3^{+}$ -Systeme ( $v = 2, 4$ ).

da im Dreieck das besetzte bindende  $\sigma$ -Orbital eine niedrigere Energie hat. Dies findet man in der Tat für die formal als  $\text{Hg}_3^{4+}$  zu formulierenden Cluster, die in dem Mineral Terlinguaite,  $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ <sup>[79]</sup> und dem dreikernigen Komplex  $[\text{Hg}_3(\text{dppm})_3(\text{SO}_4)_2]$  (Abb. 12)<sup>[80]</sup> vorliegen.

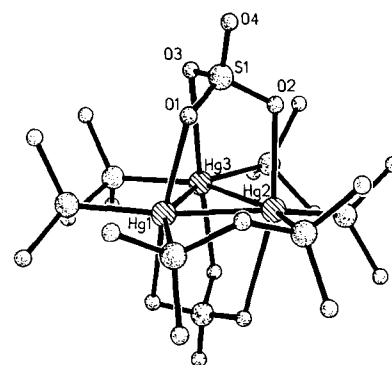


Abb. 12. Struktur des Triquecksilberclusters  $[\text{Hg}_3(\text{dppm})_3(\text{SO}_4)_2]$ .

Neben diesen mehrkernigen Kationen erregen die Strukturen anionischer  $\text{Hg}_n$ -Cluster in den Amalgamen der Alkalimetalle in jüngster Zeit durch die vielbeachteten Arbeiten der Gruppe von Deiseroth großes Interesse<sup>[81]</sup>. Die Entwicklung neuer präparativer festkörperchemischer Techniken machte die Synthese und Isolierung bisher nicht untersuchter kristalliner Amalgamphasen erst möglich. Das spektakulärste Ergebnis aus dieser Arbeit ist die Struktur von  $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ , in der  $\text{Hg}_8$ -Würfel neben annähernd quadratisch-planaren  $\text{Hg}_4$ -Clustern vorliegen<sup>[82]</sup>. Die Hg-Hg-Hg-Winkel von ca.  $90^\circ$  deuten auf die Dominanz von  $\sigma_{6p}$ -Wechselwirkungen zwischen den Hg-Atomen hin. Die Bindungselektronen werden dabei von den Alkalimetallen, die als Monokationen formuliert werden, zur Verfügung gestellt.

Aufgrund der Tendenz von Quecksilber, in den Oxidationsstufen zwischen  $-1$  und  $+1$  Aggregate mit Metall-Metall-Bindung zu bilden, sollte man annehmen, daß sich  $\text{Hg}_n$ -Teilcluster relativ leicht innerhalb größerer Metallgerüste erzeugen lassen, wie dies beispielsweise für Gold, den Nachbarn von Quecksilber im Periodensystem, gilt<sup>[83, 84]</sup>. Dennoch gibt es bis heute nur wenige Übergangsmetall-Quecksilber-Cluster, die im strengen Sinne in diese Kategorie fallen. Die in Abschnitt 3.1 erwähnten Käfigstrukturen des Typs  $[\text{Hg}_3(\text{ML}_3)_2]_{n+1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) scheinen mit ihren zentralen  $\text{Hg}_n$ -Untereinheiten dem geforderten Bauprinzip zu entsprechen. Die in ihren Festkörperstrukturen ermittelten

großen Hg-Hg-Abstände ( $d(\text{Hg-Hg}) > 3.0 \text{ \AA}$ ) und die daher wohl nur schwachen bindenden Wechselwirkungen zwischen den Quecksilberatomen machen eine solche Interpretation allerdings fragwürdig.

Einige vielkernige Ru-Hg- und Os-Hg-Cluster, die sich von  $[\text{M}_{10}\text{C}(\text{CO})_2]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) ableiten, entsprechen den Anforderungen des Konzepts der Subdomänen, das in diesem Abschnitt behandelt wird. Eine solche Interpretation läßt sich sowohl aufgrund der strukturellen Daten als auch aufgrund der Reaktivität ihres Metallgerüsts rechtfertigen.

Die Bildung einer dreikernigen Hg-Untereinheit innerhalb des Gerüsts eines großen Carbonylclusters war das unerwartete Ergebnis der Reaktion von  $[\text{Ru}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  mit  $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ , bei der das Cluster-Dianion  $[\text{Ru}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$  gebildet wurde<sup>[85]</sup>. Dieses Produkt inspirierte die erneute Untersuchung der entsprechenden Reaktion des analogen Osmiumclusters, was schließlich zur Isolierung und Charakterisierung des Anions  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$  (Abb. 13 oben) führte<sup>[49]</sup>. Beide Verbindungen enthalten ein  $\text{Hg}_3$ -Clusterfragment, das sandwichartig zwischen zwei dreifachüberdacht-oktaedrischen  $[\text{M}_9\text{C}(\text{CO})_{21}]$ -Einheiten angeordnet ist, die sich vom vierfachüberdacht-oktaedrischen Metallgerüst der Ausgangsverbindung  $[\text{M}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  durch Entfernen einer  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Ecke ableiten. Obwohl das

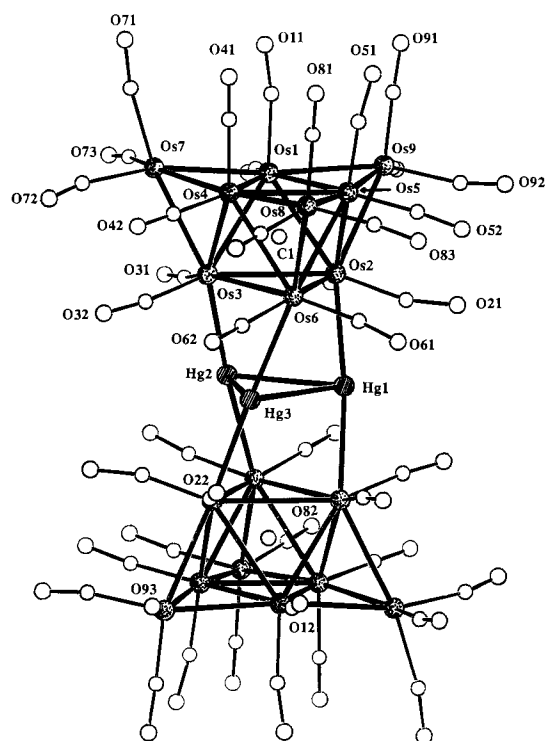


Abb. 13. Oben: Struktur von  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$  im Kristall. Links: Kalottenmodell (CHEM-RAY) des Clusters, das die exponierte Stellung der zentralen  $\text{Hg}_3$ -Einheit verdeutlicht. Orangefarbene Kugeln = O, rosa = C, grüne = Hg, blaue = Os.

ligandenfreie  $\text{Hg}_3$ -Clusterzentrum, wie aus dem Kalottenmodell in Abbildung 13 unten deutlich wird, durch die benachbarten Carbonylgruppen kaum abgeschirmt wird, ist die Verbindung überraschend stabil gegenüber Nucleophilen. Aufgrund der leichten Zugänglichkeit ist vor allem der Osmiumcluster Gegenstand umfangreicher Untersuchungen über die Reaktivität an den Schnittstellen zwischen den verschiedenen Metalldomänen innerhalb der bisher einzigartigen Gerüststruktur gewesen<sup>[86–89]</sup>. Durch reversible, photo- und redoxchemisch induzierte Extrusion und Reinsertion von Quecksilberatomen ist inzwischen die komplette Serie  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_x\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{y-}$  ( $x = 1–3, y = 1–4$ ) zugänglich geworden. Während man davon ausgehen kann, daß die Hg-Hg-Bindungen in dem  $\text{Hg}_3$ -Cluster eher schwach sind ( $d(\text{Hg-Hg}) = 2.927 \text{ \AA}$ ), deutet die Verkürzung des Hg-Hg-Abstands in seinem Photolyseprodukt  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$  ( $2.745 \text{ \AA}$ ; Abb. 14) auf das Vorliegen einer signifikant bindenden Wechselwirkung zwischen den beiden Hg-Atomen hin. Bisher kann man eine solche Metall-Metall-Wechselwirkung theoretisch nur schwer erklären, da die gängigen Elektronenzählregeln und das Konzept formaler Oxidationsstufen individueller Atome, die bei der Analyse der Strukturen anderer Moleküle mit Metall-Metall-Bindungen so erfolgreich waren, sich nicht auf Heterometallcluster dieser Größe anwenden lassen.

Die hier angesprochene Problematik läßt sich am besten anhand des Clusters  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$  (Abb. 14) verdeutlichen. Angenommen, die verallgemeinerten Wade-Min-

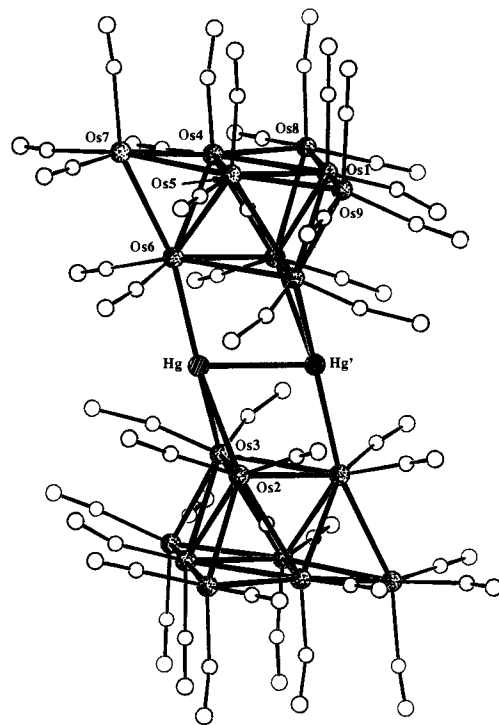


Abb. 14. Molekülstruktur des Photolyseprodukts  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$ .

gos-Regeln (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory) ließen sich auf die  $[\text{Os}_9\text{C}(\text{CO})_{21}]$ -Einheiten anwenden, so müssen wir diese aufgrund der erforderlichen Gerüstelektronenzahl von 122 formal als Tetranionen formulieren<sup>[90]</sup>. Damit müßte man den beiden Quecksilberatomen aber die *unsinnige* formale Oxidationsstufe III zuordnen, um der

Gesamtladung des Clusters gerecht zu werden. Wenn man mit dieser, wenn auch extremen, so aber in anderen Fällen nützlichen Strategie nicht weiterkommt, wie sollte man die in das Osmiumgerüst eingebettete  $\text{Hg}_2$ -Einheit dann analysieren? Die Antwort auf diese Frage hängt vermutlich mit der Tatsache zusammen, daß große molekulare Metallcluster in einer ganzen Serie von Oxidationszuständen (und damit auch mit einem Defizit an Gerüstelektronen) ohne die ansonsten damit verbundenen signifikanten Veränderungen in der Gerüststruktur stabil sein können. Mit anderen Worten ausgedrückt bedeutet das, daß sich die Bindungsverhältnisse innerhalb der Metallgerüste solcher Verbindungen nicht auf das Zusammenwirken einer Reihe lokaler Wechselwirkungen reduzieren lassen.

#### 4. Quecksilber als Ligand? Die dynamischen Eigenschaften quecksilberhaltiger Carbonylcluster

Quecksilber als Ligand<sup>[191]</sup>? Das mag paradox erscheinen angesichts des bisher vertretenen Standpunkts, der Hg-enhaltende Einheiten in Clustern als integrale Bestandteile der jeweiligen Metallgerüste definierte. Dennoch ist dies eine relative häufig anzutreffende Sichtweise, wenn das Übergangsmetallatom, an dem das Quecksilberatom gebunden ist, im Mittelpunkt des Interesses steht und nicht die Metall-Quecksilber-Bindung. Bis zu einem gewissen Grade war dies in einigen frühen Arbeiten der Fall. So leiteten z.B. Nyholm und Vrieze eine spektrochemische Reihe für eine Anzahl an  $[(\text{Ph}_2\text{MeAs})\text{X}_2\text{Rh}]$ -Komplexfragmente gebundene  $\text{HgY}$ -Gruppen ab<sup>[118b, 196]</sup>, und Lewis und Wild setzten die Frequenzen der  $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgY})_2]$  mit der Gruppenelektro negativität der Quecksilbereinheiten in Beziehung<sup>[121b]</sup>.

Wenn es eine besondere Eigenschaft von Hg-Einheiten in Clustern gibt, die deren Vergleich mit anderen an das Metallgerüst koordinierten Liganden rechtfertigt, so ist dies das in Lösung beobachtete dynamische Verhalten. Beim Betrachten der in diesem Aufsatz gezeigten Strukturbilder mag der Eindruck entstehen, daß die Verbindungen rigide Metallgerüste hätten, die in ebenso starren Ligandensphären eingebettet sind. Diese Vorstellung trifft für die im Einkristall gepackten Moleküle in den meisten Fällen auch zu, in Lösung zeigen jedoch spektroskopische Untersuchungen das Vorliegen dynamischer Prozesse, die die rasche Permutation der Atompositionen in diesen Verbindungen bewirken. Bei Übergangsmetallclustern, die Metallkomplexfragmente mit Elementen der ersten oder zweiten Nebengruppe in ihrem Metallgerüst enthalten, wird ein fluktuierendes Verhalten<sup>[192]</sup> dieser Untereinheiten häufig beobachtet<sup>[18, 31]</sup>. Dieses Verhalten soll anhand zweier Clustertypen erläutert werden. Typ I sind dreieckige  $\text{M}_3$ -Cluster, die durch eine  $\mu_4$ -Hg-Brücke verknüpft sind und Typ II mercurierte Derivate von  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ .

Systematische NMR-Studien zum dynamischen Verhalten der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Cluster des Typs  $[\{\text{M}_3\}_2\text{Hg}]$  (I) sind in den Arbeitskreisen von Rosenberg<sup>[41, 93]</sup> und Farrugia<sup>[28, 44]</sup> durchgeführt worden. Das beobachtete dynamische Verhalten läßt sich im wesentlichen auf zwei Elementarprozesse reduzieren (Abb. 15), und zwar auf die innere Rotation um eine Achse, die durch das Hg-Atom und die Mittelpunkte der überbrückten M-M-Vektoren

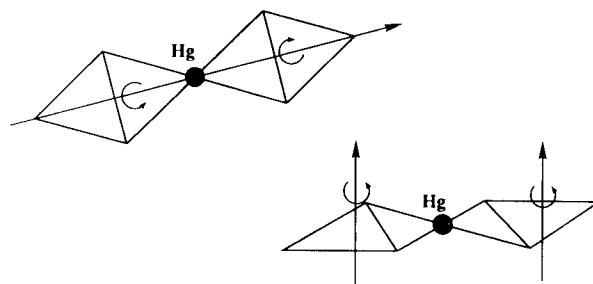


Abb. 15. Die zwei zur Erklärung des dynamischen Verhaltens einer Reihe von  $[(\text{Me}_3)_2\text{Hg}]$ -Clustern vorgeschlagenen Elementarprozesse.

ren geht sowie auf die zumindest teilweise stattfindende Wanderung des Hg-Komplexfragments um die  $\text{M}_3$ -Gerüste. Die bemerkenswerte Folgerung aus diesen Untersuchungen ist, daß die  $\mu_2$ -Hg-Einheit ungefähr gleich mobil wie ein  $\mu_2$ -Hydridoligand in diesen Clustern ist<sup>[41]</sup>.

Komplizierter gestaltete sich die Interpretation der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, die für  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}(\text{HgY})]^-$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CF}_3, \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ) (IIa) und  $[\{\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}\}_2\text{Hg}]^{2-}$  (IIb) erhalten wurden<sup>[94]</sup>. Im Hochtemperaturgrenzfall bei IIa findet ein rascher Austausch zwischen allen Positionen im tetraedrischen  $\text{Os}_{10}$ -Gerüst statt, was zu einer effektiven  $T_d$ -Symmetrie der Verbindungen führt. Bei niedrigeren Temperaturen wird ein dynamisches Regime erreicht, in dem der Austausch der HgY-Einheit sich auf die Rotation um eine einzelne Ecke des Tetraeders beschränkt (Abb. 16). Nur

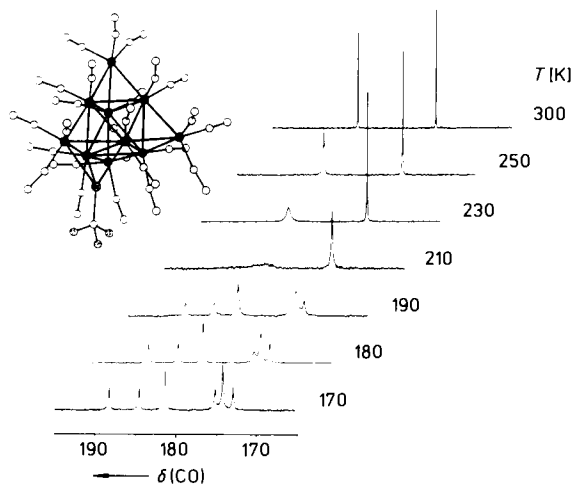


Abb. 16. Temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und Struktur des Clusters  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}(\text{HgCF}_3)]^-$ .

beim Cluster  $[\{\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}\}_2\text{Hg}]^{2-}$  mit  $\mu_4$ -Hg-Brücke war es möglich, die Gerüstdynamik gänzlich einzufrieren. Bei hohen Temperaturen beobachtet man hier eine rasche Wanderung der Hg-Brücke um jeweils eine Ecke in beiden  $\text{Os}_{10}$ -Teilclustern, ein Prozeß, der wie in Abbildung 17 dargestellt ist als rasche Rotation der beiden Hälften relativ zueinander aufgefaßt werden kann.

Ein Vergleich der bei variabler Temperatur aufgenommenen NMR-Spektren der HgY-überdachten  $\text{Os}_{10}$ -Cluster mit der Hydridoverbindung  $[\text{HOs}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^-$  zeigt, daß in den Hg-Verbindungen die Mobilität der HgY-Einheit die des dazu isolobalen Hydridoliganden sogar übersteigt<sup>[95]</sup>. Hier

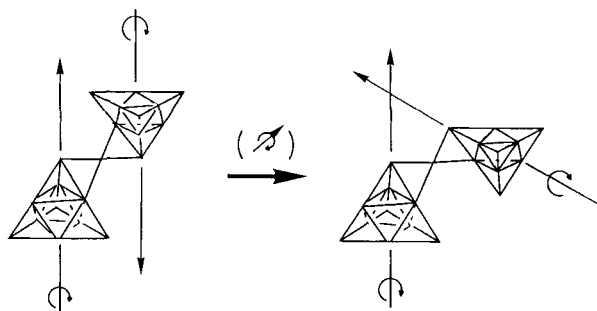
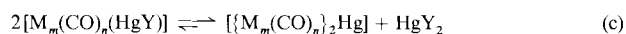


Abb. 17. Das Modell für die intramolekulare Dynamik der  $\text{Os}_{10}$ -Clusterfragmente in  $[\{\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}\}_2\text{Hg}]^{2-}$  relativ zur Hg-Brücke, das zur Erklärung des dynamischen Verhaltens in den bei hohen Temperaturen aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren vorgeschlagen wurde (nach [94]).

zeigt die Hg-Gruppe also ein Verhalten, das typisch für Liganden in Clustern ist.

## 5. Charakteristische Aspekte der chemischen Reaktivität der Hg-Komplexfragmente in Clustern

Redistributionen<sup>[\*]</sup>, d. h. Symmetrisierungen oder Asymmetrisierungen, wie sie in Abschnitt 2 bereits angesprochen wurden, dominieren das chemische Reaktionsverhalten von Hg-Einheiten sowohl in nieder- als auch vielkernigen Clustern [Gl. (c)]. Die relative Stabilität der asymmetrischen



gegenüber der symmetrischen Komponente in diesen Gleichgewichten hängt sowohl von den Eigenschaften des Clusterfragments  $[\text{M}_m(\text{CO})_n]$  (z. B. seiner Ladung) als auch von denen des an das Quecksilberatom gebundenen Liganden ab. In bezug auf die Liganden am Hg-Atom scheinen Gruppen hoher Elektronegativität das asymmetrische Produkt  $\text{M}_m\text{-Hg-Y}$  zu stabilisieren. Ein weiteres Kriterium ist natürlich die Stärke der Hg-Y-Bindung. Während die Faktoren, die die Redistribution von Hg-gebundenen einkernigen Komplexen betreffen, seit langem bekannt sind, liegen mittlerweile auch Untersuchungen zu Verbindungen mit  $\mu_2$ -Hg-überbrückten  $\text{M}_m(\text{CO})_n$ -Clustereinheiten vor (Schema 6).

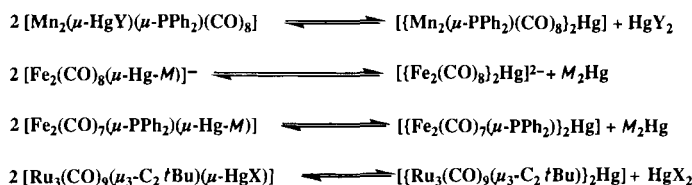
Während  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-HgY})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8]$  bei  $\text{Y} = \text{Ph}$  unter den Bedingungen seiner Erzeugung sofort symmetrisiert, liegt das Gleichgewicht des elektronegativen Chlorids

( $\text{Y} = \text{Cl}$ ) fast gänzlich auf der Seite der asymmetrischen Verbindung<sup>[96]</sup>. Dagegen scheint die negative Ladung in  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu_2\text{-Hg-M})]^-$  den asymmetrischen Cluster zu stabilisieren, während der neutrale  $\mu_2$ -PPh<sub>2</sub>-überbrückte  $\text{Fe}_2$ -Komplex sofort symmetrisiert<sup>[97]</sup>. Schließlich könnte die größere Hg-Br-Bindungsenergie in  $\text{HgBr}_2$  der Grund für die gegenüber seinem Iodanalogon bevorzugte Symmetrisierung des Bromquecksilber-Ruthenium-Clusters  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9(\text{HgBr})]$  sein<sup>[61]</sup>. Zusammenfassend bedeutet dies, daß der am Quecksilber gebundene Ligand Y eine möglichst hohe Elektronegativität und niedrige Substituierbarkeit haben muß, will man die Symmetrisierung eines asymmetrischen Übergangsmetall-Quecksilber-Clusters unterdrücken.

Der ideale Ligand am Hg-Atom ist damit wohl die  $\text{CF}_3$ -Gruppe, die Hg-überbrückte oder -überdachte Cluster sogar dann stabilisiert, wenn eine große Zahl anderer Gruppen dies nicht bewirken kann. Dies wird besonders durch die Synthese von  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}(\text{HgCF}_3)]^-$  und  $[\text{Os}_{10}\text{H}_4(\text{CO})_{24}(\text{HgCF}_3)]^-$ , den einzigen thermisch stabilen Derivaten des jeweiligen zehnkernigen Dianions, verdeutlicht<sup>[49, 60]</sup>. Die wirksame Blockierung einer Koordinationsstelle am Quecksilberatom hat damit die Charakterisierung von Modells-substanzen für postulierte Intermediate in komplizierten Reaktionskaskaden ermöglicht, die bei der Umsetzung der Dianionen  $[\text{Os}_{10}\text{Z}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  ( $\text{Z} = \text{H}_4, \text{C}$ ) mit  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Salzen beobachtet werden.

In der Redistributionschemie von übergangsmetallgebundenem Quecksilber steht die Hg-Y-Bindung im Mittelpunkt des Interesses; es besteht jedoch die Möglichkeit, daß die Addition des Hg-Reagens zusätzliche Reaktionswege eröffnet. Der Einfluß, den ein elektrophiler Angriff einer kationischen Hg-Einheit auf die weiteren chemischen Umwandlungen des Clusters haben kann, wurde bereits in Abschnitt 3.5 bei der Besprechung der oxidativen Addition von Hg-Salzen erwähnt. Die gebundene Hg-Einheit aktiviert (d. h. polarisiert) das Metallgerüst gegenüber Angriffen von Nucleophilen, beispielsweise dem verdrängten Anion des Quecksilbersalzes, oder für die oxidative Addition eines zweiten  $\text{HgY}_2$ -Moleküls. Eine weitere denkbare Sekundärreaktion ist die Wanderung des Liganden Y in der gebundenen Hg-Y-Gruppe zu einem benachbarten Metallzentrum im Cluster. Ein solcher Schritt sollte besonders leicht mit substitutionslabilen, potentiell zweizähnigen Anionen, z. B. Carboxylaten, verlaufen, was ihre Effizienz bei Clusterabbaureaktionen, wie der von  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$  mit  $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ , erklären würde (siehe Abschnitt 3.5)<sup>[64]</sup>.

Eine der am gründlichsten untersuchten Reaktionen, in der diese Überlegungen eine Rolle spielen, ist die Umwandlung von  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  durch  $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  in  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$ . Durch das IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Verfolgen des Reaktionsverlaufs und durch die in Abschnitt 3.5 angesprochenen Erkenntnisse konnte ein mechanistisches Modell für diese vielstufige Reaktion entwickelt werden (Schema 7)<sup>[51]</sup>. Dieses umfaßt drei der besprochenen Reaktionstypen: Die elektrophile Addition des  $\text{Hg-Y}^+$ -Fragments an den Cluster (Schritt 1), den nucleophilen Angriff des verdrängten Anions des Hg-Salzes auf das polarisierte Clustergerüst (Schritte 2 und 3) sowie die interne Umlagerung der Hg-gebundenen Liganden (Schritt 4), wobei das postulierte Intermediat **H** und das zweite Reaktionsprodukt  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]^-$  entstehen. Die Kondensation von **F** und **H** führt dann zum isolierten Endprodukt.

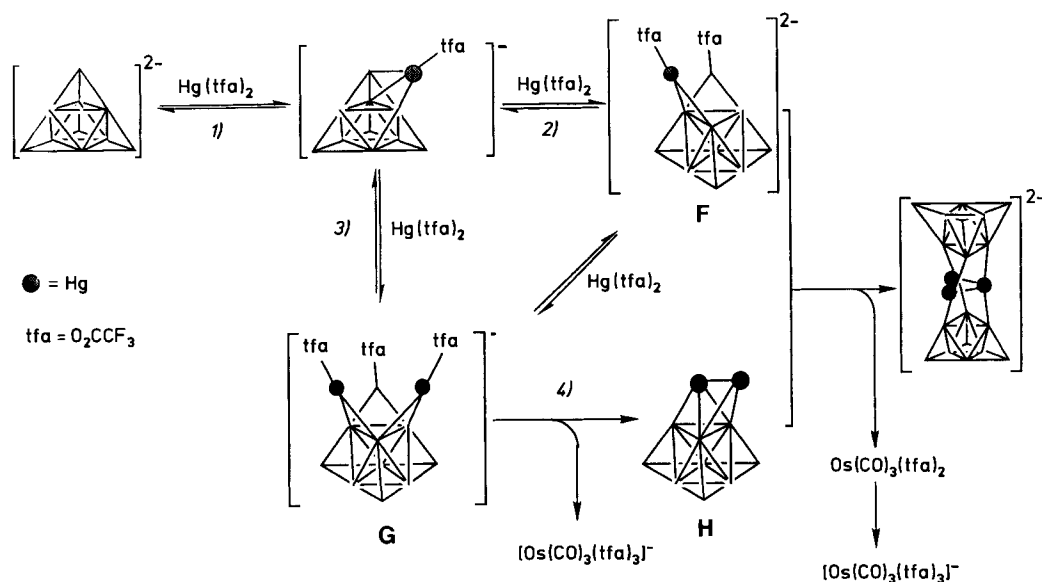


$\text{Y} = \text{Ph}, \text{Cl}, \text{CN} \quad \text{X} = \text{Br}, \text{I}$

$\text{M} = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}, \text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}, \text{Mn}(\text{CO})_5, \text{Co}(\text{CO})_4, \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$

Schema 6. Redistributionsgleichgewichte von Übergangsmetall-Quecksilber-Verbindungen, die  $\mu_2$ -Hg-Einheiten enthalten.

[\*] Als Redistributionen werden solche Gerüstumlagerungen bezeichnet, die die Hg-Einheit der Cluster betreffen.



Schema 7. Mechanistisches Modell der Entstehung von [Os<sub>18</sub>Hg<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(CO)<sub>42</sub>]<sup>2-</sup>, basierend auf IR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Reaktionsverlaufs.

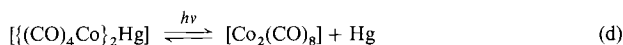
Für das in Schema 7 angenommene Intermediat **G** dient [HOs<sub>5</sub>Hg<sub>2</sub>(CO)<sub>15</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], das einzige strukturell charakterisierte quecksilberhaltige Abbauprodukt von [Os<sub>6</sub>(CO)<sub>18</sub>] mit Hg(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (siehe Abschnitt 3.5) als Modellschubstanz.

Eine häufig beobachtete Sekundärreaktion bei elektrophilen Mercurierungen, die darüber hinaus die Grenzen der bisher vorgestellten Synthesestrategie definiert, ist die thermische Demercurierung von Clustern. Vielkernige anionische Metallcarbonyle mit niedrigen Oxidationspotentialen werden durch das Hg-Reagens häufig einfach oxidiert, wobei gleichzeitig metallisches Quecksilber gebildet wird. An der zunehmenden Redoxaktivität von Vielkernclustern mit steigender Metallatomzahl ist bisher die Synthese von Übergangsmetall-Quecksilber-Verbindungen mit einem Gerüst aus wesentlich mehr als zwanzig Metallatomen gescheitert. Dieses Verhalten wird durch die im Vergleich zu seinem Carbidoanalogon gänzlich andere Reaktivität des Tetrahydridoclusters [Os<sub>10</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>24</sub>]<sup>2-</sup> gegenüber Hg<sup>II</sup>-Salzen veranschaulicht<sup>[60]</sup>. Während der Carbidocluster das ideale Substrat für Redoxkondensationen mit Hg-Elektrophilen zu sein scheint, wird [Os<sub>10</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>24</sub>]<sup>2-</sup> durch die meisten Quecksilbersalze zum Radikal-Monoanion oxidiert. Gleiches trifft für noch größere Osmiumcluster wie [Os<sub>17</sub>(CO)<sub>36</sub>]<sup>2-</sup><sup>[98]</sup> und [Os<sub>20</sub>(CO)<sub>40</sub>]<sup>2-</sup><sup>[99]</sup> zu. Die bei diesen Verbindungen vorhandene hohe Dichte an reversibel gekoppelten Redoxzuständen hat ihren Einsatz in Clusterkondensationsreaktionen bislang verhindert<sup>[100]</sup>. Somit ist der Wettstreit zwischen Redoxreaktionen und Redoxkondensationsreaktionen ein wichtiger zu berücksichtigender Faktor in der Clustersynthese!

## 6. Redox- und Photochemie der Übergangsmetall-Quecksilber-Bindung: lokalspezifische Gerüstumwandlungen in Vielkernclustern

Vor der Lichtempfindlichkeit von Carbonylkomplexen mit ein oder zwei am Übergangsmetallatom gebundenen Hg-Einheiten wurde bereits in der Anfangszeit der Chemie dieser Verbindungen gewarnt. Seitdem Schubert erstmals darauf

hinwies, daß [(CO)<sub>4</sub>Co]<sub>2</sub>Hg unter Lichtausschluß gehandhabt und gelagert werden müsse, um die Abscheidung von metallischem Quecksilber zu vermeiden<sup>[10]</sup>, war dieses charakteristische Verhalten vieler ähnlicher Verbindungen nur in bezug auf die bei der Synthese zu treffenden Vorsichtsmaßnahmen von Interesse. Erst 1988 wurde eine systematische photochemische Untersuchung der Reaktion (d) von

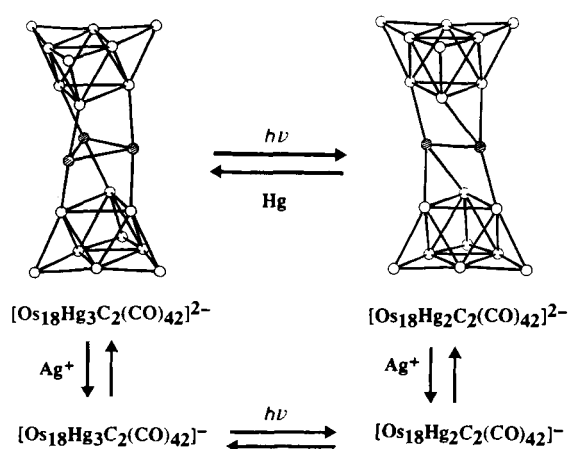


Vogler und Kunkley veröffentlicht<sup>[101]</sup>. Die Fragmentierung des Co-Hg-Komplexes wird durch einen Metall-Metall-Charge-Transfer(MMCT)-Übergang aus dem primär cobaltzentrierten HOMO in ein energetisch tief liegendes unbesetztes Hg-zentriertes Molekülorbital ausgelöst. Dieser Übergang entspricht effektiv einer photochemisch getriebenen intramolekularen Redoxreaktion, eine Vorstellung, die von großem heuristischen Wert für die Untersuchungen an heteronuclearen Vielkernclustern werden sollte.

Der hauptsächliche Grund für die geringe Zahl systematischer photochemischer Arbeiten dieser Art liegt vermutlich im bisher geringen chemischen Interesse an den mit der Hg-Extrusion einhergehenden Umsetzungen. Zusätzlich ist die häufig zu beobachtende Instabilität der photochemischen Primärprodukte ein weiteres Hindernis bei der Entwicklung dieses Gebiets. In der Chemie heteronuclearer Cluster sieht die Situation allerdings ganz anders aus. Hier könnten gerade photochemische Reaktionen der oben genannten Art neue Synthesewege zu Verbindungen eröffnen, die mit den konventionellen präparativen Methoden unerreichbar sind.

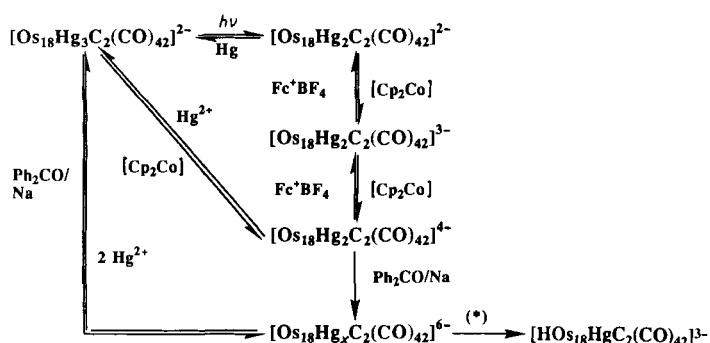
Das Beispiel par excellence für diese konzeptionellen Überlegungen ist der Triquecksilbercluster [Os<sub>18</sub>Hg<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(CO)<sub>42</sub>]<sup>2-</sup>, dessen Photochemie „Vorboten“ für eine ganze Reihe vergleichbarer Gerüstumwandlungen an anderen Gemischtmetallclustern sein könnte. Die Struktur (siehe Abb. 13) mit ihren klar definierten Schnittstellen zwischen den Osmium- und Quecksilbereinheiten erschien geradezu prädestiniert für photochemisch induzierte Gerüstveränderungen. In der Tat wird bei Bestrahlung der tiefvioletten Lösung seines [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>-Salzes ein Hg-Atom extrudiert, wobei die Diquecksilberverbindung [Os<sub>18</sub>Hg<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO)<sub>42</sub>]<sup>2-</sup>

entsteht. Rührt man die so entstandene Lösung des Photo- lyseprodukts unter Lichtausschluß in Gegenwart des abge- schiedenen Quecksilbers, so wird dieses unter Rückgewin- nung der Ausgangsverbindung wieder vollständig in das Clustergerüst eingebaut. Da die reversible Hg-Extrusion/ Hg-Reinsertion mit einer Farbänderung verbunden ist, kann man das  $\text{Os}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}$ -Cluster-Dianion als photochromes Sys- tem bezeichnen. Das gleiche photochemische Verhalten wurde an den Cluster-Monoanionen, die durch Einelektro- nenoxidation aus den Dianionen erhältlich sind, beobachtet. Die Tri- und Diquecksilbercluster  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{n-}$  und  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{n-}$  ( $n = 1, 2$ ) sind daher Glieder eines reversiblen photo- und redoxchemischen Cyclus, wie er in Schema 8 dargestellt ist. Die niedrigen Quantenausbeuten (ca. 0.5%) der zwei photochemischen Reaktionsschritte hängen vermutlich mit der in solchen Verbindungen vorhan- denen großen Zahl an nichtreaktiven Desaktivierungskanä- len zusammen<sup>[86, 87, 102]</sup>.



Schema 8. Der reversible redox- und photochemische Cyclus der Os-Hg-Cluster  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{n-}$  und  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{n-}$ ;  $n = 1, 2$ . Hg wird als Metall frei oder zugegeben.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß der MMCT-Übergang, der die Abgabe eines Quecksilberatoms induziert, als intramolekulare Redoxreaktion aufgefaßt werden kann, bei der die Population eines Os-Hg/Hg-Hg-antibindenden Orbitals zur Destabilisierung der zentralen  $\text{Hg}_3$ -Einheit führt. Angenommen diese vereinfachende Anschauung sei eine adäquate Beschreibung der Wirklichkeit, dann sollte die Besetzung desselben antibindenden Orbitals durch eine externe Elektronenquelle, d. h. die Reduktion des Clusters, zu einer im wesentlichen gleichen strukturellen Umwandlung führen. Diese Überlegung war der Ausgangspunkt für die Entdeckung der in Schema 9 dargestellten reichhaltigen Redox- und Elektrochemie der Osmium-Quecksilber-Cluster. Besonders bemerkenswert ist der strukturelle Vergleich des elektronenarmen Clusters  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$ , der weniger Gerüstelektronen hat, als die Wade-Mingos-Regeln fordern, hat und des elektronisch abgesättigten Tetraanions  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{4-}$  (Abb. 18, siehe Abschnitt 3.7)<sup>[88]</sup>. Während im Dianion das Metallgerüst stark verzerrt ist und ein Hg-Hg-Abstand von 2.745 Å gefunden wurde, liegt beim Tetraanion ein relativ dazu entzerrtes Metallgerüst mit einem aufgeweiteten Hg-Hg-Abstand von 2.827 Å vor. Das Entfernen eines weiteren Hg-Atoms ist mit starken Reduk-



Schema 9. Das Netzwerk reversibler photo- und redoxchemischer Umwandlungen von  $[\text{Os}_{18}\text{HgaC}_2(\text{CO})_{42}]^{n-}$  ( $n = 1-3$ ,  $m = 2-6$ ).  $\text{Fc} = [\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ ; (\*) = Aufarbeitung.

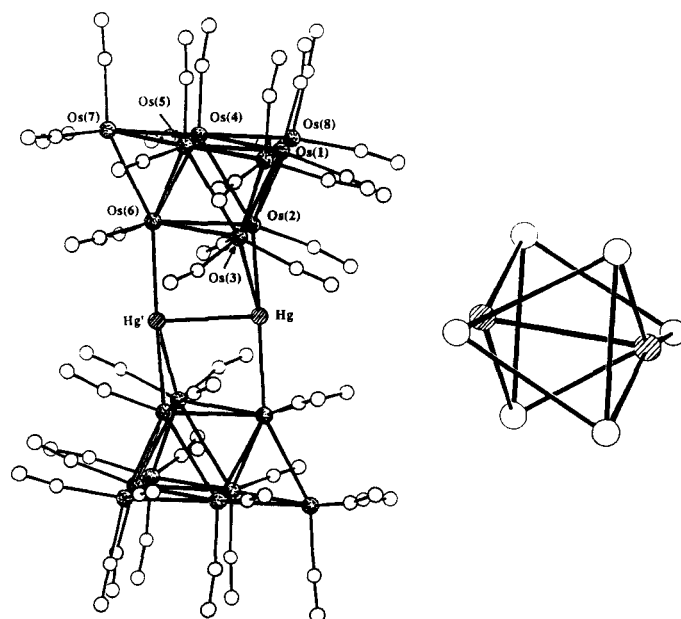
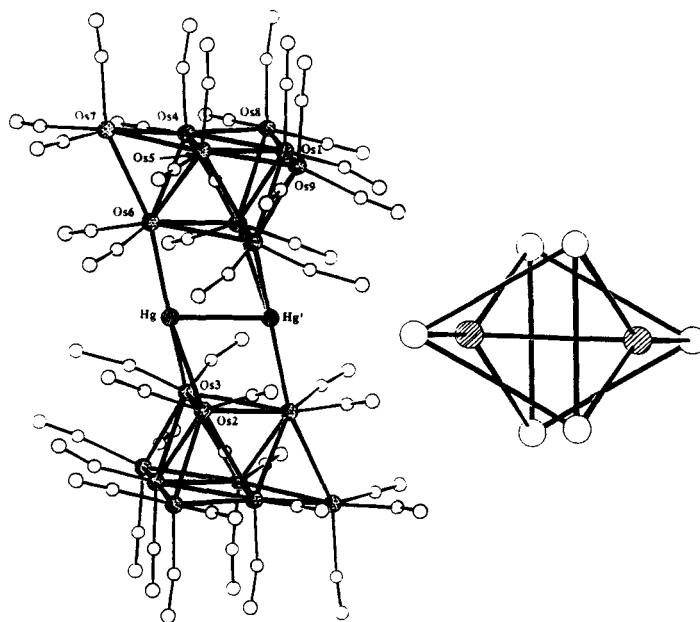


Abb. 18. Links: Vergleich der Molekülstrukturen von  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$  (oben) und  $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{4-}$  (unten). Rechts: Die mit der Zweielektronenreduktion einhergehenden strukturellen Veränderungen, entlang einer Achse betrachtet, die senkrecht zu den zur  $\text{Hg}_2$ -Einheit benachbarten  $\text{Os}_3$ -Dreiecksebenen verläuft.

tionsmitteln wie Na/Ph<sub>2</sub>CO oder Na/C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> möglich, wobei  $\mu_6$ -Hg-verknüpfte Cluster mit Metallatomen in verschiedenen Oxidationsstufen erhalten werden, von denen die Struktur der protonierten Verbindung [HOs<sub>18</sub>HgC<sub>2</sub>(CO)<sub>42</sub>]<sup>3-</sup> durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist<sup>[89]</sup>.

Das reduktive Entfernen von Quecksilberatomen aus Verbindungen mit Metall-Quecksilber-Bindungen ist ein wohl bekannter präparativer Weg zu Carbonylmetallaten, wobei die Hg-haltigen Verbindungen als stabile Vorläufermaterialien eingesetzt werden. Ein vielzitiertes Beispiel ist die Herstellung von [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> durch die reduktive Spaltung von [{(CO)<sub>4</sub>Co}Hg] mit Na/Hg<sup>[103]</sup>. Jedoch ist über die oxidative Spaltung von Übergangsmetall-Hg-Bindungen bisher wenig bekannt. Daß solche Reaktionen über komplexe Reaktionssequenzen verlaufen können, wurde vor kurzem in einer redoxchemischen Untersuchung von [{Cp(CO)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Mo}<sub>2</sub>Hg] gezeigt<sup>[104]</sup>. Die Oxidation von Vielkernclustern in Gegenwart von metallischem Quecksilber kann sogar noch komplizierter sein. So wurde zwar gezeigt, daß die chemische und elektrochemische Oxidation von [Os<sub>10</sub>C(CO)<sub>24</sub>]<sup>2-</sup> in Gegenwart von Hg zur Clusteraggregation führt, doch sind weder die dabei stattfindenden Einzelreaktionen noch die dabei entstehenden Reaktionsprodukte restlos aufgeklärt<sup>[105]</sup>.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Fülle der im vergangenen Jahrzehnt gewonnenen Ergebnisse hat in eindrucksvoller Weise das Potential von Quecksilberverbindungen beim Aufbau von Clustergerüsten aufgezeigt. Die in den Verbindungen immer wiederkehrenden strukturellen Grundmotive ermöglichen mittlerweile einen relativ systematischen Zugang zu Übergangsmetall-Quecksilber-Clustern. Dennoch hat die Vielzahl überraschender Ergebnisse das Interesse an der Chemie des Elements wachgehalten.

Der Schritt, die Chemie der Hg-Verbindungen auf das Gebiet vielkerniger Cluster zu übertragen, ist erst vor kurzem gelungen und hat mittlerweile eine Reihe präzedenzloser Strukturen und Reaktionen zutagegefordert. Eine der hierbei gewonnenen Erkenntnisse hängt mit der Vielzahl der möglichen Reaktionswege, die solchen Verbindungen offenstehen, zusammen. Um komplizierte Produktgemische, die durch Redistributionen, Demercurierungen, partiellen Clusterabbau usw. entstehen, zu vermeiden, ist es erforderlich, sich mindestens ebenso intensiv den Eigenschaften der Hg-Reagentien in Lösung zu widmen, wie der Reaktivität der Clusterkomponente. Die in diesem Zusammenhang wichtigsten Eigenschaften der Quecksilberverbindungen sind ihre Löslichkeit in polaren aprotischen Lösungsmitteln, ihr Dissoziationsgrad in diesen Medien sowie die Stärke der Hg-Ligand-Bindung im Vergleich zu den zu bildenden Hg-Metall-Bindungen. Indem man diese Faktoren durch Wahl des für die jeweilige Transformation geeigneten Reagens berücksichtigt, sollte es möglich sein, bestimmte Clustertypen mit hoher Selektivität zu erzeugen. Es ist vor allem auf diesem Gebiet in den nächsten Jahren ein erheblicher Fortschritt möglich. Wie man daran sieht, haben die vielkernigen Übergangsmetall-Quecksilber-Verbindungen in gleichem Maße ihre Wurzeln in der traditionellen Quecksilberchemie, wie sie Teil des großen Gebiets der Clusterforschung sind.

Die systematische Anwendung photo- und elektrochemischer Methoden auf große heteronucleare Cluster mit ihren vorgebildeten Bruchstellen oder „sticky ends“ ist ein aufregendes und vielversprechendes Gebiet der Clusterchemie<sup>[106]</sup>. Das gilt nicht zuletzt, da die zunehmende Redoxaktivität dieser Systeme beim Gang zu immer größeren Strukturen den traditionellen Synthesemethoden Grenzen zu setzen scheint. Da bisher erst wenige Beispiele dieser Art untersucht worden sind, ist es noch zu früh, verallgemeinerte Schlüsse in bezug auf ihr Reaktionsverhalten zu ziehen. Dennoch ist zu erwarten, daß das Quecksilber, das eine herausragende Rolle bei der Entwicklung der Organometallchemie und des Konzepts der direkten Metall-Metall-Bindung gespielt hat, neue Wege beim Aufbau größerer Strukturen mit Metall-Metall-Bindungen erschließen wird.

*Der Verfasser dankt vor allem Prof. Lord Lewis (Cambridge) und Prof. Brian Johnson (Edinburgh) dafür, daß sie ihn in die Geheimnisse des faszinierenden Gebiets der Chemie vielkerniger Cluster eingeweiht und damit zu diesem Aufsatz inspiriert haben. Dank geht in gleicher Weise an Dr. Phil Bailey (München) für seine stimulierenden Vorschläge oder auch die entschiedene Ablehnung einiger der hier ausgedrückten Gedanken. Prof. Mary McPartlin (London), Prof. Alistair Lees (Binghamton), Prof. Joe Lauher (Stony Brook) sowie Dr. Paul Raithby, Dr. Martin Mays und Dr. Catherine Housecroft (Cambridge) haben mich auf zahlreiche wichtige Aspekte der Übergangsmetall-Clusterchemie hingewiesen. Ihnen sowie Prof. J. Strähle (Tübingen) danke ich dafür, daß sie mir noch nicht publizierte Ergebnisse zur Verfügung gestellt haben. Darüber hinaus bin ich Dr. Paul Raithby für die Hilfe bei der Zeichnung der Abbildungen und Prof. Helmut Werner für die in Würzburg gewährten Mittel zur Abfassung dieses Aufsatzes zu Dank verpflichtet. Die eigenen wissenschaftlichen Beiträge zu der hier vorgestellten Thematik wurden vom British Council, dem Kurt-Hahn-Trust, von der Studienstiftung des Deutschen Volkes und von ICI finanziell gefördert.*

Eingegangen am 24. Juli 1992 [A 888]

- [1] Einige ausgewählte Monographien und Übersichtsartikel, die sich mit den allgemeinen Aspekten dieses Forschungsgebiets befassen: a) *Transition Metal Clusters* (Hrsg.: B. F. G. Johnson), Wiley, New York, 1980; b) D. M. P. Mingos, D. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Oxford, 1990; c) D. M. P. Mingos, T. Slee, L. Zhenyang, *Chem. Rev.* 1990, 90, 383; d) *Metal Clusters* (Hrsg.: M. Moskovits), Wiley, New York, 1986; e) *Metal Clusters in Catalysis* (Hrsg.: B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger), Elsevier, Amsterdam, 1986; f) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, 1990.
- [2] Frühe Übersichtsartikel über Clusterchemie sind z.B.: a) P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* 1976, 14, 285; b) E. Band, E. L. Muetterties, *Chem. Rev.* 1978, 78, 639; c) E. L. Muetterties, *Angew. Chem.* 1978, 90, 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 545; d) E. L. Muetterties, T. N. Rodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 1979, 79, 91; e) B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1981, 24, 225. Die Chemie der Clusterkomplexe wird traditionell in die Bereiche höher- und niederkerniger Verbindungen unterteilt, wobei die Grenze recht willkürlich bei der Gerüstatomzahl sechs gezogen wird. Seit 1985 veröffentlichte Übersichtsartikel, die sich mit verschiedenen Aspekten der Chemie niederkerniger Cluster befassen: f) W. L. Gladfelter, *Adv. Organomet. Chem.* 1985, 24, 41; g) P. R. Raithby, M. J. Rosales, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1985, 29, 170; h) R. D. Adams, I. T. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* 1985, 33, 127; i) A. J. Deeming, *Adv. Organomet. Chem.* 1986, 26, 1; j) E. Sappa, A. Tiripicchio, A. J. Carty, T. E. Toogood, *Prog. Inorg. Chem.* 1987, 35, 437; k) D. F. Shriver, M. J. Sailor, *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 374; l) R. D. Adams, *Chem. Rev.* 1989, 89, 1703. Die Reaktivität und Strukturchemie höherkerniger Cluster wird z.B. in m) M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1986, 30, 123; n) G. Schmid, *Struct. Bonding (Berlin)* 1985, 62, 51 besprochen.



- [3] Repräsentative Beispiele findet man in: a) P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 37; b) S. Martinengo, A. Sironi, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7076; c) G. Ciani, A. Magni, A. Sironi, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1280; d) S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7564; e) A. Ceriotti, D. Dermartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchioni, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 697; f) A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 891; g) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 993; h) E. G. Mednikov, N. K. Eremenkova, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 218; i) B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 897; j) B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, X. Shi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 204; k) D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 796; l) D. Fenske, H. Krautscheid, S. Balter, *ibid.* **1990**, 102, 1513 bzw. **1990**, 29, 1452; m) A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Ciani, N. Masciocchi, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 336.
- [4] Beispiele für Systeme, die in den Bereich zwischen molekularen Clustern und Kolloidpartikeln fallen, sind unter anderem publiziert worden von: a) G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3634; G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 922; c) G. Schmid, *Polyhedron* **1988**, 7, 2321; d) J. P. Fackler, C. J. McNeal, R. E. P. Winpenny, L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6434; e) J. O. Malm, J. O. Bovin, A. Petford-Long, D. J. Smith, G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 555; f) G. Schmid, B. Morun, J. O. Malm, *ibid.* **1989**, 101, 772 bzw. **1989**, 28, 778; g) M. N. Vorgaftik, V. P. Zarogodnikov, I. P. Stolzharov, I. I. Moiseev, V. I. Likholobov, D. I. Kochubey, A. L. Chuvinlin, V. I. Zaikowski, K. I. Zamaraev, G. I. Timofeeva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 937.
- [5] Siehe z.B.: F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 614.
- [6] H. Hock, H. Stuhlmann, *Ber.* **1928**, 61, 2097. Diese Arbeit ist eine der ersten systematischen Untersuchungen der Reaktivität von Metallcarbonylen. Die Verfasser wollten offenbar eine Überschneidung mit den Forschungsaktivitäten W. Hiebers vermeiden und bemerkten am Schluß: „... wir bitten, uns das Gebiet noch für einige Zeit zu überlassen.“ Im Gegenzug waren sie bereit, sich von anderen die Heidelberger Gruppe ebenfalls beschäftigenden Projekten zurückzuziehen. Über deren Aktivitäten zur damaligen Zeit berichtet: W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 1.
- [7] H. Hock, H. Stuhlmann, *Ber.* **1929**, 62, 413; *ibid.* **1929**, 62, 2691.
- [8] Siehe beispielsweise in: A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1962**, S. 734.
- [9] R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2090.
- [10] M. P. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 4563.
- [11] a) W. Hieber, H. Schulen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 232, 17; b) *ibid.* **1939**, 243, 151; c) W. Hieber, U. Teller, *ibid.* **1942**, 249, 43.
- [12] a) F. Hein, H. Pöblöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 248, 84; b) F. Hein, E. Heuser, *ibid.* **1942**, 249, 293.
- [13] H. M. Powell, R. V. G. Ewens, *J. Chem. Soc.* **1939**, 286.
- [14] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., Oxford University Press, London, **1940**, S. 254.
- [15] K. A. Jensen und R. W. Asmussen schlugen z.B. eine Struktur ohne Metall-Metall-Bindung, die durch zwei formal zwitterionische Grenzformeln repräsentiert wurde, vor: *Z. Anorg. Chem.* **1944**, 252, 234. In einer Entgegnung dazu wies Ewens daraufhin, daß dies nichts anderes als die Annahme einer kovalenten Bindung zwischen den Metallen sei, ohne dieses explizit zu sagen, *Nature* **1948**, 161, 530.
- [16] Eine korrekte Struktur von  $\{[(\text{CO})_4\text{Co}]_2\text{Hg}\}$  einschließlich der zwei Co-Hg-Bindungen wurde in J. W. Cable, R. K. Sheline, *Chem. Rev.* **1956**, 56, 1, diskutiert.
- [17] H. Stammreich, K. Kawai, O. Sala, P. Krumholz, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 2175.
- [18] a) R. S. Nyholm, K. Vrieze, *Proc. Chem. Soc. London* **1963**, 138; b) *J. Chem. Soc.* **1956**, 5331.
- [19] a) R. S. Nyholm, K. Vrieze, *Chem. Ind. (London)* **1964**, 318; b) *J. Chem. Soc.* **1965**, 5335.
- [20] M. C. Ganorkar, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 22. Die Präparation dieser Verbindung wurde einige Jahre später von Lewis et al. wiederholt und das Produkt als  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{bipy})\text{Cl}(\text{HgCl})]$  charakterisiert (K. Edgar, B. F. G. Johnson, J. Lewis, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2851). Da von beiden Arbeitskreisen analytische Daten, die die jeweiligen Formulierungen stützen, publiziert wurden, bleibt dieses eines der rätselhaften Ergebnisse der Quecksilberchemie. Vor dem Hintergrund der Reaktivität einer ganzen Reihe ähnlicher Verbindungen scheint jedoch die Version, die Lewis präsentiert hat, die zutreffende zu sein.
- [21] a) D. M. Adams, D. J. Cook, R. D. W. Kemmit, *Nature* **1965**, 205, 590; b) J. Lewis, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 69.
- [22] H. W. Baird, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 503.
- [23] A. T. T. Hsieh, M. J. Mays in *MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. One*, **1972**, 6, 43.
- [24] J. M. Burlitch in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 983.
- [25] In diesem Abschnitt wird auf einige Aspekte des von King vorgestellten Konzepts für die Analyse von Hg-Clusterstrukturen zurückgegriffen [26].
- [26] R. B. King, *Polyhedron* **1988**, 7, 1813.
- [27] M. J. Albright, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 161, 221, zit. Lit.
- [28] A. Bianchini, L. J. Farrugia, *Organometallics* **1992**, 11, 540.
- [29] L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, S. N. Titova, V. T. Bychkov, G. A. Domrachev, G. A. Razumaev, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, 9, 549. Die dazu analoge Cadmiumverbindung konnte durch eine ähnliche Reaktion erhalten und ebenfalls strukturell charakterisiert werden: S. N. Titova, V. T. Bychkov, G. A. Domrachev, Y. T. Razumaev, Y. T. Struchkov, L. N. Zakharov, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 187, 167.
- [30] M. Ferrer, A. Perales, O. Rossel, M. Seco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1447.
- [31] W. Gäde, W. Weiss, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 803.
- [32] N. E. Kolobova, Z. Valueva, E. I. Kazimirchuk, V. G. Adrianov, Y. T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1984**, 920.
- [33] Siehe beispielsweise: A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2074, zit. Lit.
- [34] a) Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 729. Auf die Bedeutung der relativistischen Kontraktion der s- und p-Orbitale in der Chemie der Schwermetalle haben Rösch, Schmidbaur et al. hingewiesen: N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1357.
- [35] M. Fajardo, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 24.
- [36] a) J. M. Ragosta, J. M. Burlitch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1187; b) *Organometallics* **1986**, 5, 1517; c) *ibid.* **1988**, 7, 1469.
- [37] R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 126.
- [38] J. Strähle, K. Wurst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 239.
- [39] a) J. Deutscher, S. Fadel, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 704; b) *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2413.
- [40] R. Fahmy, K. King, E. Rosenberg, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3626.
- [41] E. Rosenberg, K. I. Hardcastle, M. W. Day, R. Gobeto, S. Hajela, R. Muftikian, *Organometallics* **1991**, 10, 203.
- [42] Im Gegensatz zu diesen Verbindungen, die relativ spezifisch durch metathetische Kondensationen erhalten wurden, war der erste veröffentlichte Vertreter dieses Typs,  $[\text{Ge}\{\text{Co}_2(\text{CO})_7\}\{\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HgCO}(\text{CO})_4)\}]^-$ , als Nebenprodukt (Ausbeute ca. 5%) bei der unspezifischen Synthese einer Reihe von Co-Ge-Clustern isoliert worden: D. N. Duffy, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 381.
- [43] S. Ermer, K. King, K. I. Hardcastle, E. Rosenberg, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1339.
- [44] L. J. Farrugia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 147.
- [45] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, S. N. A. B. Syed-Mustaffa, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, C21.
- [46] B. F. G. Johnson, W. L. Kwik, J. Lewis, P. R. Raithby, V. P. Saharan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1037.
- [47] P. L. Andren, J. A. Cabeza, A. Llamazares, V. Riera, C. Bois, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, 431.
- [48] J. Gong, J. Huang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 396.
- [49] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 110.
- [50] V. P. Saharan, Dissertation, Cambridge University, **1991**.
- [51] L. H. Gade, Dissertation, Cambridge University, **1991**.
- [52] J. W. Lauher, K. Wald, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7648.
- [53] a) P. Braunstein, J. Rosé, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 391; b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 911.
- [54] P. Braunstein, J. Rosé, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 767.
- [55] P. Braunstein, J. Rosé, A. Dedieu, Y. Dusansoy, J. P. Mangeot, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 225.
- [56] R. Bender, P. Braunstein, C. de Meric de Bellefon, *Polyhedron* **1988**, 7, 2271.
- [57] a) C. P. Horwitz, E. M. Holt, C. P. Brook, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8136; b) C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *ibid.* **1985**, 107, 8147.
- [58] J. Wang, M. Sabat, C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 552.
- [59] a) R. Della Pergola, F. Demartin, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martinengo, N. Masciocchi, M. Sansoni, *Organometallics* **1991**, 10, 2239; b) T. J. Henly, J. R. Shapley, *ibid.* **1989**, 8, 2729.
- [60] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 921.

[61] E. Rosenberg, D. Ryckmann, I. N. Hsu, G. W. Lellert, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 194.  
[62] B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, J. Puga, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 783.  
[63] V. P. Saharan, Cambridge University, persönliche Mitteilung.  
[64] a) M. P. Diebold, S. R. Drake, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1358; b) M. P. Diebold, B. F. G. Johnson, J. Lewis, V. P. Saharan, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, C25.  
[65] D. J. Underwood, R. Hoffmann, K. Tatsumi, A. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5968.  
[66] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2329.  
[67] A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7672.  
[68] a) G. Schoettl, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6400. In jüngster Zeit sind Pt<sub>3</sub>-Cluster, die auf beiden Seiten durch HgX-Einheiten überdacht sind, veröffentlicht worden: b) A. Albinati, K.-H. Dahmen, F. Demartin, J. M. Forward, C. J. Longley, D. M. P. Mingos, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2223.  
[69] Y. Yamamoto, K. Takahashi, K. Matsuda, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1833.  
[70] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2161.  
[71] Theoretische Untersuchungen an ähnlichen M<sub>3</sub>-Verbindungen sind veröffentlicht in: a) C. Mealli, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2245; b) D. I. Gilmour, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, 127.  
[72] Y. Yamamoto, K. Takahashi, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2458.  
[73] a) R. P. F. Kanthers, J. J. Bour, P. P. J. Schlebos, J. J. Steggerda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1634; b) J. J. Bour, W. van den Berg, P. P. J. Schlebos, R. P. F. Kanthers, M. F. J. Schoondergang, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, P. van der Sluis, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2971.  
[74] D. Fenske, J. Magull, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 121.  
[75] An dem Disput über die korrekt chemische Formulierung von Quecksilber(II)-chlorid beteiligten sich einige der berühmtesten Chemiker des 19. Jahrhunderts: a) E. Mitscherlich, *Annalen* **1834**, 12, 137 (Die das Quecksilber(II)-chlorid betreffenden Messungen sind auf S. 166 beschrieben.); b) H. S. Deville, L. Troost, *ibid.* **1858**, 105, 213; c) R. Rieth, *Ber.* **1870**, 3, 666; d) E. Erlenmeyer, *Annalen*, **1864**, 131, 124; e) A. W. Williamson, *J. Chem. Soc.* **1864**, 42, 211; f) W. Harris, V. Meyer, *Ber.* **1894**, 27, 1482. Die Angelegenheit konnte erst nach der Veröffentlichung von Oggs umfangreichen thermodynamischen und elektrochemischen Messungen im Jahre 1898 als erledigt betrachtet werden: g) A. Ogg, *Z. Phys. Chem. Stöchiom. Verwandtschaftsl.* **1898**, 27, 285. Die Existenz einer kovalenten Metall-Metall-Bindung wurde eindeutig 1934 von Woodward durch den Nachweis einer (Hg-Hg)-Bande ( $169\text{ cm}^{-1}$ ) im Raman-Spektrum einer wäßrigen Lösung von Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bewiesen: h) L. A. Woodward, *Philos. Mag.* **1934**, 18, 823.  
[76] Ein zumindest qualitatives theoretisches Verständnis der Eigenschaften von Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> ist erst möglich geworden, seitdem moderne Computer relativistische quantenmechanische Berechnungen an Verbindungen, die schwere Atome enthalten, ermöglichen: a) T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 1271; b) R. P. Neisler, K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 1084.  
[77] a) G. Torsi, G. Mamantov, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, 6, 843; b) C. G. Davies, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, P. K. Ummat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 782; c) R. J. Gillespie, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 413; d) B. D. Cutforth, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 723; e) I. D. Brown, B. D. Cutforth, C. G. Davies, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 791; f) A. J. Schultz, J. M. Williams, N. D. Miro, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 646. Übersichtsartikel: I. D. Brown, W. R. Datars, R. J. Gillespie in *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, **1983**, S. 1.  
[78] Siehe beispielsweise: T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.  
[79] a) K. Brodersen, G. Göbel, G. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 575, 145. Die Struktur von Terlinguit wurde erstmals veröffentlicht von: b) S. Scavnicar, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 956.  
[80] B. Hammerle, E. P. Müller, D. L. Wilkinson, G. Müller, P. Peringer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1527.  
[81] a) H. J. Deiseroth, A. Strunk, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 558, 128; b) H. J. Deiseroth, A. Strunk, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 687.  
[82] H. J. Deiseroth, A. Strunk, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1251.  
[83] Die Ergebnisse von NMR-Studien, welche an Clustern, die Metalle der ersten Nebengruppe enthalten, durchgeführt wurden, sind in dem Übersichtsartikel von Salter zusammengefaßt: I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 249.  
[84] Ein besonders interessantes Beispiel aus der Chemie der Übergangsmetall-Gold-Cluster ist die Reihe [Pt(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>m+</sup>: a) R. P. F. Kanthers, P. P. J. Schlebos, J. J. Bour, W. P. Bosman, H. J. Behm, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4034; b) J. J. Bour, R. P. F. Kanthers, P. P. Schlebos, W. P. Bosman, H. J. Behm, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, 106, 157.  
[85] a) P. J. Bailey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1513; b) P. J. Bailey, M. J. Duer, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. Conole, M. McPartlin, H. R. Powell, C. E. Anson, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 441.  
[86] E. Charalambous, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, T. Kotch, A. J. Lees, J. Lewis, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1137.  
[87] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, T. Kotch, A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8698.  
[88] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3249.  
[89] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, unveröffentlichte Ergebnisse, **1990/1991**.  
[90] a) K. Wade in *Transition Metal Clusters* (Hrsg.: B. F. G. Johnson), Wiley, New York, **1980**; b) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311; M. McPartlin, *Polyhedron* **1984**, 3, 1279.  
[91] Ein eigenes Kapitel von P. A. W. Dean über Quecksilber als Ligand in Komplexverbindungen ist erschienen in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 1.  
[92] Die ursprüngliche Definition des Begriffs „Fluktuationalität“, wie sie von Doering und Roth vorgeschlagen wurde, beschränkte sich ausdrücklich auf die reversible Umwandlung äquivalenter molekularer Konfigurationen, wie z.B. denen des Bullvalens, bezog sich aber nicht auf Isomerisierungen: W. von E. Doering, W. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 15. In der Clusterchemie wird der Begriff allerdings nicht mit dieser Einschränkung verwendet und schließt reversible Isomerisierungen mit ein. Siehe z.B.: E. L. Muettert, E. Band, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 639.  
[93] S. Hajela, B. M. Novak, E. Rosenberg, *Organometallics* **1989**, 8, 468.  
[94] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 933.  
[95] P. J. Bailey, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2019.  
[96] J. A. Iggo, M. J. Mays, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 643.  
[97] R. Reina, O. Rossell, M