

Wolframcarbidcluster

Massenspektrometrische Untersuchungen zur Dissoziation von $[\text{C@W}_6\text{Cl}_{17}]^-$ -Ionen in der Gasphase**

Ralf Burgert, Katharina Koch, Hansgeorg Schnöckel,*
Martina Weisser, Hans-Jürgen Meyer* und
Hans Georg von Schnerring

Professor Martin Jansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die gezielte Synthese und Strukturbestimmung von $[\text{HNb}_6\text{I}_{11}]$
durch Simon^[1] sowie der Nachweis von $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]^{[2-4]}$
waren die ersten Schritte in das Gebiet der Metallclusterver-

[*] R. Burgert, K. Koch, Prof. Dr. H. Schnöckel

Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße 15
76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

M. Weisser, Prof. Dr. H.-J. Meyer
Institut für Anorganische Chemie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-5702
E-mail: Juergen.Meyer@uni-tuebingen.de

Prof. Dr. H. G. von Schnerring
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1
70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft
und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die hier
präsentierten Ergebnisse wurden in Auszügen auf der EFTMS 2004
(Seventh European Workshop on Fourier Transform Ion Cyclotron
Resonance Mass Spectrometry) in Konstanz am 29. März 2004
vorgestellt.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor
angefordert werden.

bindungen mit endohedralem Heteroatomen. Inzwischen sind besonders die $[M_6X_{12}]$ -Cluster der Übergangselemente und deren substituierte Varianten ausführlich diskutiert worden.^[5–7] Bei jüngst publizierten Experimenten zur Synthese oktaedrischer Wolframhalogenidcluster wurden als Nebenprodukte erstmals die kohlenstoffzentrierten Verbindungen $[C@W_6Cl_{16}]$ (**1**) und $[C@W_6Cl_{18}]$ (**2**) beobachtet. Als Quelle für Kohlenstoffatome diente 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, das neben WCl_5 und $WOCl_4$ als Verunreinigung in WCl_4 enthalten war.^[8] Mit dieser Kenntnis wurde die Synthese von **1** und **2** optimiert und die Bindungsverhältnisse auf der Grundlage einer Kristallstrukturuntersuchung ausführlich beschrieben.^[8,9]

Wir haben eine verbesserte Synthese entwickelt, die zum Lithium- oder Calciumsalz des Dianions $[C@W_6Cl_{18}]^{2-}$ (**2²⁻**) führt.^[10,11] Unabhängig von diesen Untersuchungen wurde kürzlich beschrieben, dass bei der Synthese aus WCl_6 und CCl_4 mit elementarem Bismut als Reduktionsmittel neben $[C@W_6Cl_{16}]$ (**1**) ebenfalls das Dianion $[C@W_6Cl_{18}]^{2-}$ (**2²⁻**) entsteht.^[12] Hierbei wurden neben strukturellen auch cyclovoltammetrische Untersuchungen zur Stabilität der Anionen $[C@W_6Cl_{18}]^{n-}$ (**2ⁿ⁻**; $n=1, 2, 3$) durchgeführt und auf deren Grundlage die Bindungsverhältnisse dieser Clusterspezies diskutiert.^[12]

Hier berichten wir über die ersten Untersuchungen an einer im Festkörper strukturell charakterisierten, molekularen endohedralem Clusterspezies mithilfe der FT-ICR-Massenspektrometrie, bei denen **2²⁻** oder das durch Cl^- -Verlust entstandene Clusteranion $[C@W_6Cl_{17}]^-$ (**3⁻**) zunächst unzersetzt in die Gasphase überführt wurde. Durch verschiedene Isolier- und Stoßexperimente war es möglich, den Abbau von **3⁻** Schritt für Schritt zu beobachten.^[13]

Zunächst untersuchten wir eine polykristalline Probe aus $[Li_2(2^{2-})]$ durch Laserdesorptionsionisierung (LDI). Im FT-Massenspektrum konnte eine Vielzahl von Wolframchloridclustern (darunter viele C-haltige Teilchen) identifiziert werden, jedoch keine Spezies mit der Zusammensetzung von **2²⁻** oder **3⁻**.^[14]

Als hilfreicher erwies sich die Elektrosprayionisierung (ESI).^[15–17] In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen^[12] ließen sich auf diese Weise selbst empfindliche Verbindungen wie schwere Clusterionen^[18] unzersetzt in die Gasphase bringen und untersuchen. Abbildung 1 a zeigt das Anionenspektrum einer frisch bereiteten grünen Lösung von $Li_2\cdot 2^{2-}$ in Methanol. Man sieht hier neben Spuren von $[C@W_6Cl_{18}]^-$ (**2⁻**) nahezu ausschließlich das von **3⁻** stammende Isotopenmuster. Lässt man diese Lösung etwa 30 Minuten ruhen, so beobachtet man das Auftreten neuer Signale (Abbildung 1 b), die dem Dianion **2²⁻**, sowie den Zerfallsprodukten **4⁻** und **5⁻** zugeordnet werden.^[19]

Wir haben den schrittweisen Abbau dieser Clusterspezies in der Gasphase mit verschiedenen Isolier- und Stoßexperimenten untersucht. Zunächst konnte aus den vielen Isotopenmerken von **3⁻** selektiv das intensivste Signal bei m/z 1718 isoliert werden (Abbildung 2). Durch Zufuhr kinetischer Energie mithilfe von RF-Anregung und stoßinduzierter Dissoziation (SORI-CAD)^[20] nach Einlass von Argon erfolgt die Fragmentierung von **3⁻**. Man beobachtet drei neue Signalgruppen, die den Verbindungen $[C@W_5Cl_{13}]^-$ (**4⁻**), $[C@W_4Cl_9]^-$ (**5⁻**) und $[C@W_3Cl_6]^-$ (**6⁻**) zugeordnet werden.

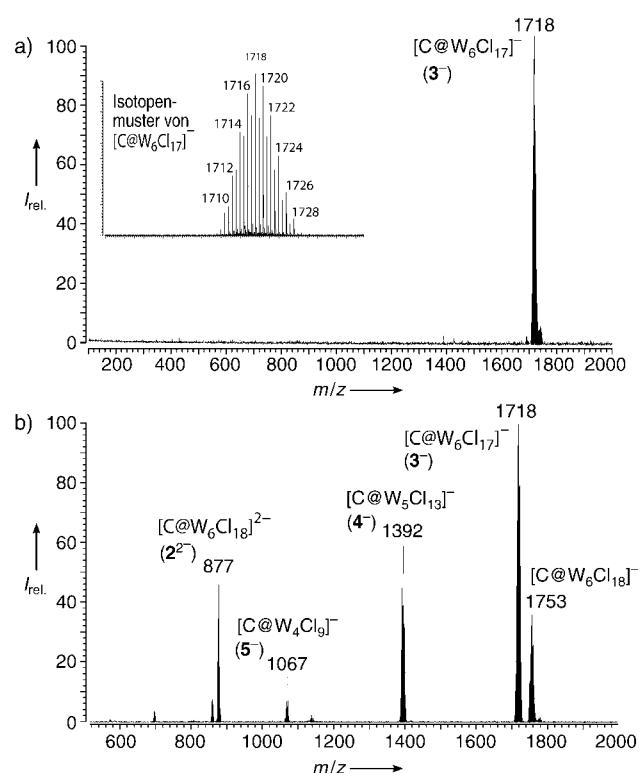


Abbildung 1. a) Massenspektrum einer frisch bereiteten Lösung von $[Li_2(2^{2-})]$ in Methanol durch Elektrosprayionisierung (ESI). b) Massenspektrum einer gealterten Lösung von $[Li_2(2^{2-})]$ in Methanol (unter identischen Aufnahmebedingungen wie in a; insbesondere wurde die Skimmerspannung (-20 V) nicht verändert).

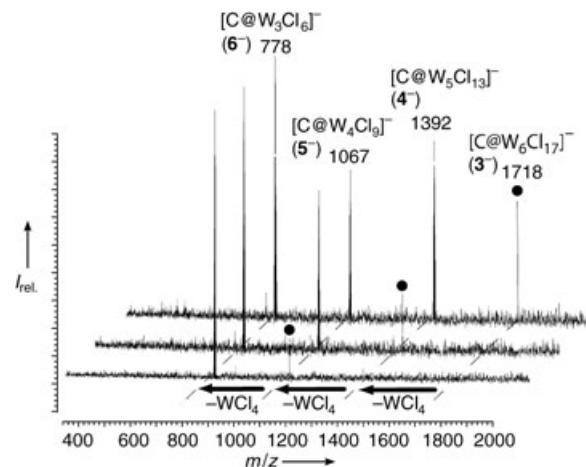
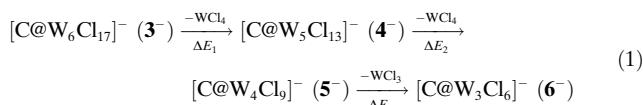


Abbildung 2. SORI-CAD-Experimente: Die Abbildung zeigt die Produkte nach der stoßinduzierten Dissoziation von **3⁻**, **4⁻** und **5⁻**. Die markierten Signale (●) wurden zuvor jeweils isotopenselektiv isoliert.

Um experimentell nachzuweisen, dass der Zerfall von **3⁻** nach einem konsekutiven Mechanismus erfolgt, bei dem nacheinander zweimal WCl_4 und einmal WCl_3 abgespalten werden, wurde wie folgt vorgegangen: Jede der Spezies **4⁻**, **5⁻** und **6⁻** wurde erneut isoliert und stoßinduziert dissoziiert, wobei als

Fragmente wiederum **5⁻** und **6⁻** bzw. nur **6⁻** resultierten (Abbildung 2). Bei der Fragmentierung von **6⁻** beobachtet man nur noch das Auftreten von Cl⁻. Aus dieser Vielfalt an experimentellen Befunden ergibt sich der Reaktionskanal in Gleichung (1).



Diese Abbauexperimente sind besonders deshalb interessant, da gerade WCl₄ und WCl₃ als Reaktanten bei der Synthese von **2ⁿ⁻** Verwendung finden.^[21]

Die Klärung des Abbauweges von **6⁻** mit massenspektrometrischen Methoden blieb uns verschlossen, da wir keinen weiteren Zerfall von **6⁻** zu kleineren anionischen Einheiten [C@W_xCl_y]⁻ beobachteten. Auch zur stabilisierenden Funktion des Kohlenstoffs sowie zu den Strukturen aller am Abbauprozess beteiligter Fragmente bleiben Fragen offen. Ebensowenig lassen sich die für die Dissoziation aufzubringenden Energiebeträge ΔE_1 , ΔE_2 und ΔE_3 durch CAD in unserer Gerätekonfiguration experimentell ermitteln.

Um diese Fragen zur Struktur der Intermediate sowie zur Energiebilanz bei den Dissoziationsprozessen dennoch mit vertretbarem Aufwand zuverlässig beantworten zu können, haben wir Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt.^[22,23] Die Zuverlässigkeit unserer Rechenverfahren in energetischer Hinsicht überprüften wir, indem wir eine isodesmische Disproportionierung untersuchten [Gleichung (2)].



Mithilfe von hoch korrelierten CCSD(T)/TZVPP-Methoden^[24] wurde mit 337 kJ mol⁻¹ nahezu die gleiche Reaktionsenergie erhalten wie mit der genannten DFT-Methode (334 kJ mol⁻¹).^[25,26] Für die Diskussion der vorgestellten experimentellen Ergebnisse sollten demnach die mit DFT-Methoden ermittelten Dissoziationsenergien in Gleichung (1) eine angemessene Grundlage darstellen: $\Delta E_1 = 196 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E_2 = 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta E_3 = 256 \text{ kJ mol}^{-1}$.

In Abbildung 3 a-d sind die berechneten Strukturen von **3⁻**, **4⁻**, **5⁻** und **6⁻** gezeigt. Ausführliche Informationen und interatomare Abstände in allen berechneten Molekülionen finden sich in den Hintergrundinformationen.

Mit den hier verwendeten massenspektrometrischen Methoden kann die Frage nach dem Zerfall von [C@W₃Cl₆]⁻ (**6⁻**) nicht geklärt werden, da kein weiterer Abbau zu kleineren [C@W_xCl_y]⁻-Einheiten beobachtet wird. Ein plausibler Reaktionskanal könnte eine Einelektronenoxidation von **6⁻** sein, da für [C@W₃Cl₆] eine Elektronenaffinität von 332 kJ mol⁻¹ berechnet wurden.

Die ausschließliche Detektion von Cl⁻ bei Dissoziationsexperimenten von **6⁻** deutet jedoch auf einen anderen Reaktionskanal. Unter präparativen Bedingungen wie bei der beschriebenen Synthese von **2²⁻** wäre ein Abbau denkbar, bei dem außer Cl⁻ nur die neutralen Ausgangsverbindungen entstehen [Gleichung (3)]. Für diesen hypothetischen Zerfallsweg haben wir einen Energiebetrag von +306 kJ mol⁻¹ berechnet.^[27]

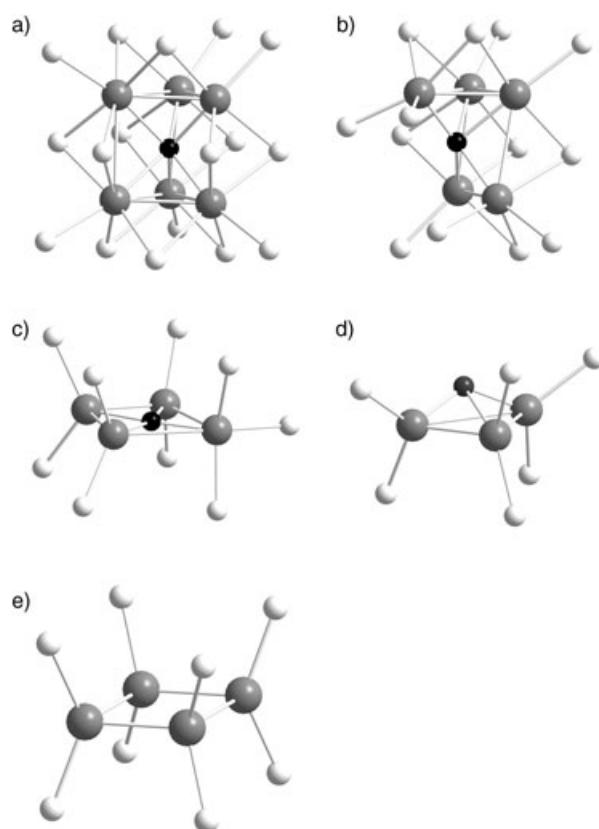


Abbildung 3. Darstellung der mit DFT-Methoden berechneten Strukturen der Fragmentanionen **3⁻** (a), **4⁻** (b), **5⁻** (c), **6⁻** (d) und des hypothetischen [W₄Cl₈]-Moleküls **8** (e).



Diese Hypothese wird durch Überschlagsrechnungen gestützt, die für alternative Zerfallswege mit Produkten wie [C@W₂], [C@W₂Cl₂] und [W₃Cl] eine weitaus größere Energiezufuhr voraussagen. Gleichung (3) stellt deshalb aus konzeptioneller Hinsicht, besonders unter dem Aspekt der Retrosynthese, einen plausiblen Vorschlag dar. Die aus experimentellen und quantenchemischen Methoden erhaltenen Ergebnisse für den Abbau von **3⁻** über **6⁻** zeigen, dass der kleinste experimentell beobachtete C-haltige Wolframcluster [C@W₃Cl₆]⁻ auch einer der ersten Cluster sein könnte, die bei der Synthese aus Wolfram, WCl₄ und CCl₄ entstehen.

Die hier erzielten Ergebnisse werfen die prinzipiellen Fragen auf, in welchem Ausmaß der Einbau eines Kohlenstoffatoms sich in den untersuchten Clustern in der Energiebilanz niederschlägt und wie fest das C-Atom gebunden ist. Da unsere Experimente mit dem neutralen Cluster [C@W₄Cl₈] (**7**), der sich vom Anion [C@W₄Cl₉]⁻ (**5⁻**) ableitet, eine gute Modellverbindung für solche Untersuchungen liefern, haben wir folgende DFT-gestützte Überlegung ange stellt: Die Entfernung eines Kohlenstoffatoms aus **7**, bei der das hypothetische [W₄Cl₈]-Molekül entsteht (**8**, Abbildung 3e), erfordert 699 kJ mol⁻¹.^[28] Dieser Energiegewinn beim Einbau eines Kohlenstoffatoms in ein molekulares Gerüst aus Wolframatomen entspricht auch dem experimen-

tell bestimmten Betrag, der bei der Bildung von festem Wolframcarbid WC aus Wolframmetall und Kohlenstoffatomen frei wird (752 kJ mol^{-1})^[29]. Kohlenstoffzentrierte Metallcluster wie **1** sind daher geeignete molekulare Modelle für die topologische und energetische Situation in den entsprechenden Festkörperverbindungen.^[30]

Neben den Ergebnissen zur Bindungsenergie des Kohlenstoffs in den vorgestellten endohedralem Wolframclustern konnte durch die Abbauexperimente von **3⁻**, **4⁻** und **5⁻** in der Gasphase sowie durch begleitende quantenchemische Rechnungen plausibel gemacht werden, dass auch die vor kurzem vorgestellte Synthese von **2** und **2²⁻** über die beobachteten Zwischenstufen verläuft, insbesondere da mit WCl_4 und WCl_3 die Ausgangsverbindungen der Synthese freigesetzt wurden. Diese Schlussfolgerung wird auch dadurch gestützt, dass die Zwischenprodukte **4⁻** und **5⁻** in einer methanolhaltigen Lösung von $[\text{Li}_2(\mathbf{2}^{2-})]$ detektiert werden können, sofern man die Lösung altern lässt.

Da bisher nur **2** und Salze von **2ⁿ⁻** ($n=1, 2, 3$) in kristalliner Form erhalten wurden, gilt es, die hier vorgestellten Clusterfragmente in zukünftigen präparativen Untersuchungen zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Durch den Vergleich dieser experimentellen Daten mit quantenchemischen Rechnungen ließe sich die Tragfähigkeit einfacher Bindungsbeschreibungen^[31,32] für die meist offenschaligen Strukturen (siehe Hintergrundinformationen) überprüfen.

Experimentelles

Die Experimente wurden mit einem ULTIMA FT-ICR-Massenspektrometer der Firma IonSpec durchgeführt (7.0 T; MALDI- und Elektrospray-Quelle (Analytica)).

Für die Elektrosprayionisierung wurde eine Lösung von $[\text{Li}_2(\mathbf{2}^{2-})]$ in Methanol (ca. 10 mg mL^{-1}) langsam ($2 \mu\text{L min}^{-1}$) durch die Öffnung einer Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von $100 \mu\text{m}$ in eine Stickstoffatmosphäre versprüht. Dabei verdampfte das Solvens, und die Ionen gelangten über mehrere Zwischenstufen in einen Bereich mit Ultrahochvakuum, das durch ein differentielles Pumpensystem (bestehend aus einer Drehschieberölpumpe, einer Turbomolekularpumpe und zwei Kryopumpen) erzeugt wurde. Die Ionen wurden durch eine Glaskapillare, an deren mit Nickel beschichteten Enden Potentiale von 3900 V und -140 V anlagen, und durch einen Skimmer (-20 V) in einen Hexapol transferiert, wo sie 1500 ms gespeichert wurden. In diesem Bereich betrug der Druck ca. 10^{-6} mtorr . Über einen Quadrupol gelangten die Ionen schließlich in die ICR-Zelle (bei 10^{-10} mtorr).

Für die SORI-CAD-Experimente wurden ausgewählte Ionen nach der SWIFT-Methode (stored wave inverse Fourier transformation) isoliert und dann in Gegenwart des Stoßgases Argon bei 10^{-8} mtorr mit einem RF-Signal beschleunigt.^[33] Dabei lag die Anregungsfrequenz um 200 Hz oberhalb der Cyclotronfrequenz, bei einer Amplitude von $5\text{--}15 \text{ V}$ und einer Dauer von 1000 ms .

Eingegangen am 15. Juni 2004

Stichwörter: Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Kohlenstoff · Massenspektrometrie · Wolfram

- [1] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 295.
- [2] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, *Chem. Commun.* **1967**, 1057.
- [3] A. Sirigu, M. Bianchi, E. Benedetti, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 596.
- [4] „Clusters with Interstitial Atoms from the p-Block: How do Wade’s Rules Handle Them?“: C. E. Housecroft in *Structural and Electronic Paradigms in Cluster Chemistry* (Hrsg.: D. M. P. Mingos), Springer, Heidelberg, **1997**, S. 138.
- [5] H. Schäfer, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
- [6] B. F. G. Johnson, C. M. Martin in *Metal Clusters in Chemistry, Vol. II* (Hrsg.: P. Braunstein), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 877.
- [7] J. Robert, J. Goudsmit, D. H. Farrar in *Metal Clusters* (Hrsg.: M. Moskovits), Wiley, New York, **1986**, S. 29.
- [8] Y.-Q. Zheng, H. G. von Schnerring, J.-H. Chang, Y. Grin, G. Engelhardt, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1256.
- [9] Dort wurden insbesondere die Strukturen der Clustereinheiten mit und ohne endohedralem C-Atom sowie die drastischen Änderungen in der Symmetrie (von quasioctaedrisch nach trigonal-prismatisch) ausführlich diskutiert. Eigene DFT-Rechnungen zeigen in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]$ mit oktaedrischem W_6 -Gerüst gegenüber der trigonal-prismatischen Anordnung um ca. 70 kJ mol^{-1} begünstigt ist. Demgegenüber haben wir festgestellt, dass – wie erwartet – im Fall des C-zentrierten $[\text{C@W}_6\text{Cl}_{18}]$ die trigonal-prismatische Anordnung um ca. 260 kJ mol^{-1} günstiger ist als die oktaedrische.
- [10] M. Weisser, H.-J. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] M. Weisser, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **2003**.
- [12] E. J. Welch, N. R. M. Crawford, R. G. Bergman, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11464.
- [13] Die stabilisierende Funktion von Kohlenstoffatomen als Zentren in Metallclustern konnte kürzlich auch bei Reaktionen von nackten Metallclustern mit CH_4 durch FT-ICR-MS nachgewiesen werden: C. P. G. Butcher, A. Dinca, P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, P. R. R. Langridge-Smith, J. S. McIndoe, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5752.
- [14] Der Nachteil dieser Ionisierungsmethode ist, dass der UV-Laser ($\lambda = 337 \text{ nm}$) zahlreiche Fragmentierungs- und Sekundärreaktionen auslöst, sodass keine Signale für die Mutterionen mehr zu sehen sind.
- [15] J. B. Fenn, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3871.
- [16] Die Lösung der zu untersuchenden Verbindung in einem polaren Lösungsmittel wird in einem starken elektrischen Feld versprüht, wobei sich je nach Vorzeichen der Ladung Ionen an der Oberfläche der Lösungsmitteltröpfchen sammeln. Ein beheizter Stickstoffgegenstrom lässt die Lösungsmitteltröpfchen solange schrumpfen, bis sie infolge der elektrostatischen Abstößung der Ionen zerplatzen. Auf diese Weise werden keine „neuen“ Ionen erzeugt, vielmehr werden solvatisierte Ionen von ihrem Lösungsmittel befreit.
- [17] D. Schröder, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1329.
- [18] K. Weiss, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1175.
- [19] Die Skimmerspannung wurde bei allen Experimenten konstant bei -20 V gehalten. Der Vergleich von Abbildung 1a und 1b zeigt, dass etwaige Fragmentierungen durch die Potentialdifferenz zwischen dem Ende der Kapillare und dem Skimmer daher ausgeschlossen werden können. Die Befunde lassen sich so deuten, dass beim Lösungsprozess von festem **2²⁻** zunächst Cl^- und **3⁻** entstehen (Abbildung 1a). Dass man in einer gealterten Lösung auch das Dianion **2²⁻** beobachtet, erklären wir durch folgende Gleichgewichtsreaktion: Zu Beginn liegt das Gleichgewicht ausschließlich auf der Seite von **3⁻** und Cl^- . Durch eine

- (auch experimentell beobachtete) starke Erhöhung der Cl^- -Konzentration wird das Gleichgewicht zugunsten von $\mathbf{2}^{2-}$ verschoben. Die benötigten Cl^- -Ionen werden bei den Alterungsprozessen ferigesetzt, die zu den Fragmenten $\mathbf{4}^-$ und $\mathbf{5}^-$ führen. Diese Schlussfolgerung wird dadurch gestützt, dass $\mathbf{3}^-$ nach Zusatz von $[\text{NBu}_4]^+\text{Cl}^-$ nicht mehr detektiert werden konnte, während $\mathbf{2}^{2-}$ weiterhin beobachtet wurde.
- [20] Bei SORI-CAD (Sustained Off-Resonance Irradiation Collision Activated Dissociation) sorgt eine kleine Verschiebung der Anregungsfrequenz gegenüber der Cyclotronfrequenz dafür, dass nur mit der Flanke des RF-Pulses angeregt wird. Somit führt man dem System über einen Zeitraum von 1000 ms moderat kinetische Energie zu und erreicht im Teilchenensemble eine Energieverteilung entsprechend der Boltzmann-Statistik. Durch stoßinduzierte Umwandlung in innere Energie brechen schließlich die schwächsten Bindungen im Clustermolekül. J. W. Gauthier, T. R. Trautman, D. B. Jacobson, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 246, 211.
- [21] Die Tatsache, dass die Spezies $\mathbf{4}^-$ und $\mathbf{5}^-$ (nicht aber $\mathbf{6}^-$) in einer gealterten methanolhaltigen Lösung auftauchen, zeigt eindeutig, dass sie Zwischenstufen beim Abbau und damit wahrscheinlich auch beim Aufbau von $\mathbf{3}^-$ darstellen. Das Fehlen von $\mathbf{6}^-$ in diesem Zusammenhang belegt, dass Abbildung 1b tatsächlich die Zusammensetzung der gealterten Lösung wiedergibt, und die Zersetzungsprodukte $\mathbf{4}^-$ und $\mathbf{5}^-$ keine Folge von Fragmentierungen im Mitteldruckbereich durch die Potentialdifferenz zwischen Glaskapillare und Skimmer sind.
- [22] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; c) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385; d) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200; e) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; f) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; g) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; h) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 346; h) Wolfram: E. D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123; i) Chlor: A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- [23] Obwohl sich Verbindungen der schweren Übergangsmetalle auf diese Weise nur in beschränktem Umfang richtig beschreiben lassen, berichteten Schimmelpfennig et al. kürzlich über DFT-Rechnungen für verschiedenen Wolframchloride, die im Einklang zu experimentellen Daten sind.^[26] Wir haben uns an diesen Methoden orientiert (B3LYP-Funktional mit quasi-relativistischen Kernpotential (ecp) in Kombination mit TZVPP-Basisatz) und damit Bindungsabstände aus den Kristallstrukturdaten von $[\text{C@W}_6\text{Cl}_{18}]$ bestätigt.
- [24] Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2001**.
- [25] Für die Reaktionsenergie unserer Testreaktion gibt es nur sehr ungenaue experimentelle Daten: ΔH_R wird in Lit. [29] mit 166 kJ mol^{-1} bei einer Fehlergrenze von $\pm 190 \text{ kJ mol}^{-1}$ (!) angegeben und ist damit für die Beurteilung der Qualität der Rechenverfahren unbrauchbar. Alle hier berechneten Energiewerte beziehen sich auf die jeweiligen Molekülstrukturen bei 0 K. Auf eine Korrektur unter Einbeziehung der Nullpunktsschwingung haben wir verzichtet, da diese Beiträge für die Reaktanten und Produkte der hier betrachteten Reaktionen weitgehend identisch sind, sodass sich der Fehler der Energiedifferenzen nach unseren Überschlagsrechnungen auf $(5 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ beläuft.
- [26] B. Schimmelpfennig, U. Wahlgren, O. Gropen, A. Haaland, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1616.
- [27] Für $W_{(f)}$ in Gleichung (3) haben wir die Verdampfungswärme (850 kJ mol^{-1}) aus Lit. [29] verwendet und damit die durch Rechnungen zugängliche Reaktionsenergie für Gleichung (3) mit $W_{(g)}$ entsprechend korrigiert.
- [28] In Zusammenarbeit mit H.-J. Himmel befindet sich eine Studie zu den Clustermolekülen $[\text{W}_2\text{Cl}_4]$, $[\text{W}_4\text{Cl}_9]$ und $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]$ in Vorbereitung, in der die Möglichkeit von Mehrfachbindungen in einer vergleichenden Betrachtung mit organischen Verbindungen mit aromatischen Systemen diskutiert wird.
- [29] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonal, A. N. Syverend, *JANNAF-Thermodynamical Tables*, 3. Aufl., American Chemical Society, American Institute of Physics, US National Bureau of Standards, Midland, MI, **1985**.
- [30] Wie unsere Experimente und Rechnungen zeigen, wird der große Energiegewinn beim Einbau von Kohlenstoffatomen bereits bei der Bildung kleinster Cluster erzielt (z.B. C@W_3 -Einheiten in $\mathbf{6}^-$).
- [31] D. M. P. Mingos, *Structural and Electronic Paradigms in Cluster Chemistry*, Springer, Heidelberg, **1997**.
- [32] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 311.
- [33] A. G. Marshall, T. C. L. Wang, T. L. Ricca, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7893.