

Untersuchung einer Vielzahl von supramolekularen Assoziaten, seien sie durch Wasserstoffbrücken oder durch andere intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten, auszudehnen. Arbeiten dazu sind zur Zeit in unserem Labor im Gange.

Experimentelles

Positiv-Ionen-ES-Massenspektren wurden an einem VG-BioQ-Drei-Quadrupol-Gerät in einem Masse-Ladungs(m/z)-Bereich bis 4000 erhalten (VG Bio Tech, Altrincham, Großbritannien). Das Electrospray-Element wurde auf 50 °C aufgeheizt. Die Spannung am Probenkegel (V_p) [6] lag bei 10 V, um Fragmentierungen zu vermeiden. Die Probenlösungen wurden in die Massenspektrometer-Quelle mit einer Spritzenpumpe eingebracht (Harvard-Typ 55 1111; Harvard Apparatus, South Natick, MA, USA; Fließgeschwindigkeit 6 $\mu\text{L min}^{-1}$). Zur Kalibrierung wurde protiniertes Pferde-Myoglobin verwendet. Die Auflösung betrug meist etwa 500 bei m/z 1000 (10 % Höhe). Es wurde von m/z 200 bis 2200 in 15 Sekunden gescannt. Das Datensystem wurde als Mehrkanal-Analysator betrieben, und mehrere Scans wurden aufsummiert, um das endgültige Spektrum zu erhalten. Für die ESMS-Proben wurden äquimolare Mengen der assoziierenden Moleküle im jeweiligen Lösungsmittel (Dichlormethan, Benzol, Pentan) so gelöst, daß die in Tabelle 1 genannten Konzentrationen resultierten. Die salzigen Lösungen wurden durch Zugabe von 0,5 mg Salz (KPF₆, NaClO₄ oder CsCl) in 0,5 mL Lösungsmittel und kurzes Be schallen erhalten. Anschließend wurde die Lösung vom überschüssigen Salz mit einer Pipette entfernt und direkt analysiert. Für die Markierungsexperimente wurden im gewünschten Verhältnis äquimolare Lösungen des inaktiven Markers (A ohne KPF₆) und des interessierenden Assoziats gemischt und danach KPF₆ wie zuvor beschrieben zugegeben.

Eingegangen 9. Juli,
veränderte Fassung am 21. September 1994 [Z 7116]

Stichworte: Kronenether · Massenspektrometrie · Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [2] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [3] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A. M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254.
- [4] T. Gulik-Krzywicki, C. Fouquey, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 163.
- [5] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
- [6] a) A. P. Bruins, T. R. Covey, J. D. Henion, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2642; b) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 37; c) A. P. Bruins, *ibid.* **1991**, *10*, 53.
- [7] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64.
- [8] J. T. Stults, J. C. Marsters, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, *5*, 359.
- [9] a) V. Katta, S. K. Chowdhury, B. T. Chait, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5348; b) F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A. K. Khemiss, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaer, *ibid.* **1991**, *113*, 4023; c) F. Bitsch, G. Hegy, C. O. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaer, *New J. Chem.* **1994**, im Druck.
- [10] a) B. Ganem, Y. T. Li, J. D. Henion, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6294; b) *ibid.* **1991**, *113*, 7818; c) V. Katta, B. T. Chait, *ibid.* **1991**, *113*, 8534; d) M. Baca, S. B. H. Kent, *ibid.* **1992**, *114*, 3992; e) A. K. Ganguly, B. N. Pramanik, A. Tsarbopoulos, T. R. Covey, E. Huang, S. A. Fuhrman, *ibid.* **1992**, *114*, 6559; f) B. Ganem, Y. T. Li, J. D. Henion, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1445; g) M. Jaquinod, E. Leize, N. Potier, A. M. Albrecht, A. Shanzler, A. Van Dorsselaer, *ibid.* **1993**, *34*, 2771; h) M. Przybylski, M. O. Glocker, *Angew. Chem.* **1995**, im Druck.
- [11] E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 990.
- [12] S. R. Wilson, Q. Lu, M. L. Tulchinsky, Y. Wu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 664.
- [13] S. R. Wilson, M. L. Tulchinsky, Y. Wu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 1805.
- [14] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479.
- [15] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025.
- [16] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5473.
- [17] O. Diels, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 691.
- [18] E. Fischer, A. Dilthey, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *335*, 334.
- [19] B lieferte zudem befriedigende mikroanalytische Daten. Die Triazine A und C waren nicht kristallin, und es war nicht möglich, befriedigende Mikroanalysen zu erhalten.
- [20] R. D. Smith, J. A. Loo, C. J. Barinaga, C. G. Edmonds, H. R. Udseth, *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.* **1990**, *1*, 53; V. Katta, S. K. Chowdhury, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 174.

- [21] Bei Untersuchungen mit so relativ hohen Konzentrationen wie in dieser Arbeit (10^{-2} M) könnten Ion-Molekül-Reaktionen in der Gasphase der ES-Quelle ablaufen. Um sicher zu sein, daß die Peaks, die für die Verbindungen A_3B_3 , A_2B_3 und A_3B_2 beobachtet wurden, kein Artefakt der ESMS sind, entschieden wir uns, auch eine Lösung zu untersuchen, in der A durch Benzo[18]kronen-6, eine Verbindung, die keine Wasserstoffbrücken bilden kann, ersetzt wurde. Die einzigen Peaks, die im ES-Massenspektrum dieser Lösung aufraten, entsprachen den Ionen $18\text{C}_6/\text{K}^+$, $(18\text{C}_6)_2/\text{K}^+$ und $(18\text{C}_6)_3/\text{K}^+$. Es wurden keine Peaks möglicher Assoziate aus B und dem Makrocyclus beobachtet.
- [22] Die Ionisierung der gebildeten Komplexe in S_1 wurde auch mit NaClO_4 und CsCl anstelle von KPF_6 untersucht. Mit NaClO_4 wurden ähnliche Ergebnisse wie mit KPF_6 erhalten: Addukte mit KPF_6/K^+ waren durch Addukte mit $\text{NaClO}_4/\text{Na}^+$ ersetzt. Mit CsCl dagegen wurde A_3B_3 als einziger Komplex nachgewiesen, und zwar in zwei Ladungszuständen: $[\text{A}_3\text{B}_3 + 3\text{Cs}^+]$ und $[\text{A}_3\text{B}_3 + 2\text{Cs}^+]$. Die Unterschiede in der Ionisierung können durch die spezifische Komplexierung der Alkalimetall-Ionen durch den Kronenether erklärt werden: Cs^+ bildet bekanntlich den Sandwichkomplex $(18\text{C}_6)_2/\text{Cs}^+$, während Na^+ und K^+ die Komplexe $18\text{C}_6/\text{Na}^+$ bzw. $18\text{C}_6/\text{K}^+$ ergeben.
- [23] A_2B_3 trat nur in Gegenwart einer großen Menge und A_3B_2 nur in Gegenwart einer kleineren Menge Salz auf.

Verringerung der Dimensionalität von $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: Schichten, Ketten und isolierte Cluster von $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}$, Se) mit terminalen Cl -Atomen**

Jeffrey R. Long, Andrew S. Williamson und Richard H. Holm*

Da nicht alle Übergangsmetallhalogenid- und -chalkogenidhalogenid-Cluster durch Selbstorganisation synthetisiert werden können, hat das Interesse an der Methode der „Clusterexzision“ zugenommen. Bei diesem Verfahren wird der gewünschte Cluster bei relativ geringer Temperatur unversehrt in molekularer Form aus dem Raumgitter eines Feststoffs „herausgeschnitten“, in dem er kovalent gebunden ist^[1]. Wie für die n -dimensionalen Phasen $\text{Re}_6\text{Se}_{4+n}\text{Cl}_{10-2n}$ ($n = 1-3$) gezeigt wurde^[2], ist es für eine effiziente Clusterexzision notwendig, daß die Cluster in einer oder zwei Dimensionen locker gebunden sind^[3]. Dies ist aber nicht immer der Fall; viele Cluster liegen in einem dreidimensionalen und/oder stark gebundenen Raumgitter vor. Wir haben darum in letzter Zeit versucht, eine allgemein einsetzbare Hochtemperaturtechnik zu entwickeln, um die Dimensionalität von Festkörpergerüsten zu verringern; wir erhofften uns, damit einen Zugang zu vielen bisher nicht herstellbaren Clusterverbindungen zu gewinnen. Hier beschreiben wir ein solches Verfahren bei Verwendung von $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ als Ausgangsverbindung.

Die Grundidee unseres Ansatzes, das schrittweise Auseinandernehmen eines dreidimensionalen Cluster-Raumgitters, ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Ausgangsstruktur besteht aus $[\text{M}_m\text{Q}_n]$ -Clustern, die in drei Dimensionen durch Anionen X verknüpft sind. Der schrittweise Einbau von zusätzlichen Äquivalenten X verringert die Dimensionalität des Festkörpergerüsts, indem Brücken zwischen Clustern aufgebrochen werden;

[*] Prof. R. H. Holm, J. R. Long, A. S. Williamson
Department of Chemistry, Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)
Telefax: Int. +617/496-9289

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 92-08387) gefördert. Die Geräte zur Röntgenstrukturanalyse wurden mit Mitteln der National Institutes of Health beschafft (Grant 1 S10 RR 02247). Wir danken dem Office of Naval Research für das Doktorandenstipendium von J. R. L. (1991-1994) sowie M. J. Scott, D. Lange und B. Souza für Hilfe bei den Experimenten.

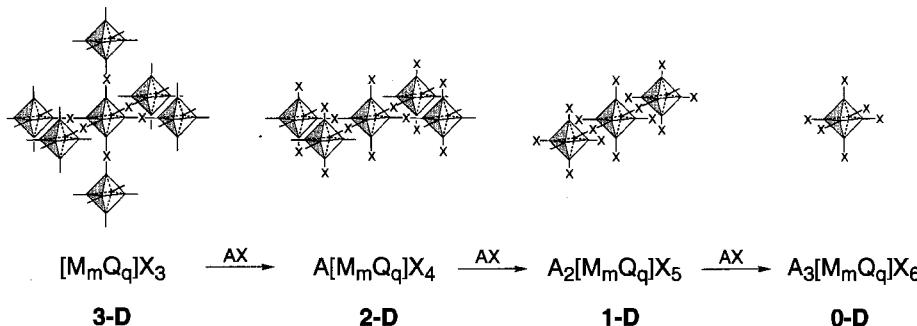
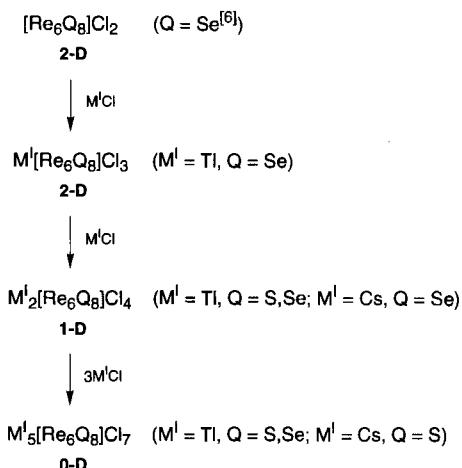


Abb. 1. Verringerung der Dimensionalität des einfachen dreidimensionalen Cluster-Raumgitters in $[M_mQ_q]X_3$. Die Anionen X, die die Cluster $[M_mQ_q]$ (schraffierte Oktaeder) verbrücken, werden durch den Einbau zusätzlicher Äquivalente X zu terminalen Liganden, so wird die Dimensionalität der Gesamtstruktur verringert. Ladungskompensierende Kationen A (nicht eingezeichnet) werden dabei gleichzeitig eingebaut.

so entstehen Schichten, Ketten und schließlich isolierte (diskrete) Cluster. Um die ursprüngliche Elektronenzahl der Cluster beizubehalten, wird jedes zugesetzte X von einem ladungskompensierenden Kation A begleitet, das außerhalb des Cluster-Raumgitters, zwischen den Schichten, Ketten bzw. isolierten Clustern, eingebaut wird. Abbildung 1 soll nicht unbedingt einen bestimmten Reaktionsmechanismus implizieren (obwohl dieser in einigen Fällen zutreffen kann), sondern einen Formalismus einführen, der die Ableitung von neuen, niedrigdimensionalen Strukturen aus bestehenden erleichtert. Diese Dimensionalitätsverringerung dient also, wenn sie auf eine bekannte Ausgangsphase angewendet wird, dazu, niedrigdimensionale Festkörper zu gewinnen, aus denen dann die gewünschten Cluster durch Exzision oder direkt durch Auflösen in molekularer Form erhalten werden können. Werden die $[M_mQ_q]$ -Cluster in Abbildung 1 durch einzelne Metallatome M ersetzt, führt dies zu einem analogen Formalismus für Gitter aus Metall-Kationen und Anionen, der hilft, kovalente Strukturen im festen Zustand miteinander zu korrelieren^[4].

Bei vielen Festkörper-Clusterverbindungen, die nicht mit den bisher bekannten Methoden zerlegt werden konnten, sind die verbrückenden Anionen teilweise oder ganz durch direkte Cluster-Cluster-Bindungen ersetzt^[1]. Das zweidimensionale Gerüst in $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ ($\cong [\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Se}_{4/2}^{i-1}]\text{Se}_{3/2}^{a-1}\text{Cl}_2^a$)^[5] liefert ein Beispiel da-

für. Seine Struktur^[6] (Abb. 2) besteht aus elektronenpräzisen, flächenüberdachten, oktaedrischen $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ -Clustern, die zwei terminale Cl-Atome an *trans*-ständigen Re-Atomen aufweisen und mit vier Nachbarclustern verknüpft sind, wobei Re_2Se_2 -Rhomben entstehen. Die Starrheit dieser Rhomben überträgt sich auf das ganze Raumnetz und führt dazu, daß die Cl-terminierten Schichten einer Exzision nicht zugänglich sind. In Anbetracht der Vielzahl von Feststoffen mit $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ -Clustern (Q = S, Se)^[11] und des Fehlens entsprechender Spezies in Lösung wurde $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ als Testfall für das Verfahren der Dimensionalitätsverringerung gewählt. Sieben neue Phasen, die diesen Cluster enthalten, wurden synthetisiert und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert^[7]. In Schema 1 ist dargestellt, wie diese Verbindungen aus der $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ -Ausgangsphase^[8] durch den Einbau von $M^l\text{Cl}$ ($M^l = \text{Cs}, \text{TI}$)^[9] hervorgehen.



Schema 1. Verringerung der Dimensionalität der Ausgangsverbindung $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$. Siehe auch Text.

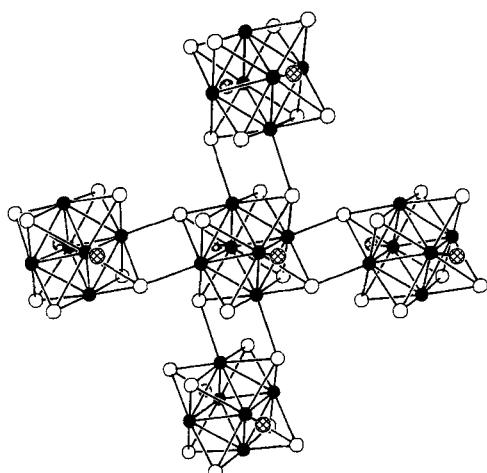


Abb. 2. Lokale Umgebung der Cluster in der Ausgangsverbindung $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$; die Clusterschichten liegen in der Papierebene. Schwarze, weiße und schraffierte Kreise stellen Re, Se bzw. Cl dar. Ausgewählte mittlere Abstände [Å] und Winkel [°]: Re-Re 2.64(2), nicht-rhomatische Re-Seⁱ 2.52(1), Re-Se^a 2.62(2), Re-Cl 2.38(1); Re-Re-Re 60.0(5); innerhalb der Re_2Se_2 -Rhomben: Re-Se 2.62(1), Re-Re 3.43(2) [6].

Der erste Schritt in Schema 1 besteht im Einbau eines Äquivalents TICl und ergibt die Verbindung $\text{TIRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ ($\cong \text{TI}[\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Se}_{3/2}^{i-1}]\text{Se}_{3/2}^{a-1}\text{Cl}_3^a$). Zwar ist die Gesamtdimensionalität der Struktur noch die gleiche, die Schichten sind aber bedeutend weniger starr. Abbildung 3 zeigt die Struktur und die lokale Umgebung der $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ -Cluster in der neuen zweidimensionalen Phase. Jeder Cluster weist nun drei terminale Cl-Atome in *fac*-Anordnung auf und ist mit drei Nachbarclustern über Re_2Se_2 -Rhomben verknüpft. Wie in $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ haben die Cluster eine ideale Konfiguration von 24 metallzentrierten Elektronen, was 12 Re-Re-Bindungen entspricht; deshalb sind auch die Re_6 -Oktaeder nicht signifikant verzerrt (diese Beobachtung gilt für alle Verbindungen, die in Schema 1 aufgeführt sind). Die einzige Unregelmäßigkeit in der Struktur der Cluster, ein um etwa 0.1 Å größerer Re-Se-Abstand in den Re_2Se_2 -Rhomben, ist, wie alle anderen interatomaren Abstände und Winkel, auch in $\text{TIRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ zu finden. Obwohl diese Phase eine Bindung weniger zwischen benachbarten Clustern aufweist, ist ihre Schichtstruktur etwas komplizierter als die der

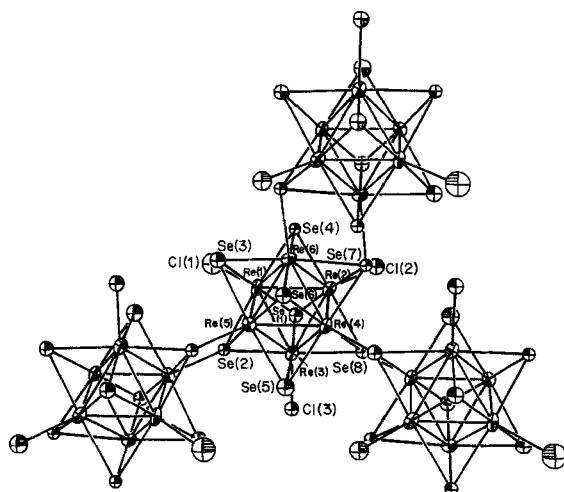


Abb. 3. Lokale Umgebung der Cluster in der zweidimensionalen Verbindung $TlRe_6Se_8Cl_3$ (Ellipsoide für 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). In der Mitte jedes Re_2Se_2 -Rhombus befindet sich ein Inversionszentrum; die beiden unteren Rhomben stehen senkrecht zur Papierebene. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Re-Re (Mittelwert) 2.64(2), Re(4)-Se(8) 2.63(2), Re(5)-Se(2) 2.62(2), Re(6)-Se(7) 2.67(2), übrige Re-Seⁱ (Mittelwert) 2.51(2), Re-Se^a (Mittelwert) 2.62(2), Re-Cl (Mittelwert) 2.39(5), Re-Re-Re (Mittelwerte) 60.0(5) und 90.0(4), Re-Re-Cl (Mittelwert) 135(2), Re-Seⁱ-Re (Mittelwert) 63(1), Se-Re-Cl (Mittelwert) 91(2), innerhalb der Re_2Se_2 -Rhomben betragen die Mittelwerte: Re-Se 2.63(2), Re-Re 3.41(3), Re-Se-Re 81.0(3), Se-Re-Se 99.0(3).

Ausgangsverbindung $Re_6Se_8Cl_2$. Die beiden unteren Re_2Se_2 -Rhombe in Abbildung 3 stehen senkrecht zur Papierebene, der obere Rhombus hingegen liegt in dieser Ebene. Die Tatsache, daß die Bindung zwischen den Clustern Se(7) und nicht Se(4) einbezieht, zerstört eine mögliche dreizähliges Drehachse, die durch Se(1) und Se(6) ginge, und führt zu einer dichter gepackten, aber gewellten Schichtstruktur anstelle der einfacheren Alternativstruktur. Die zwischen diesen $[Re_6Se_8Cl_3]^-$ -Schichten eingelagerten Tl-Kationen wechselwirken mit den Cl- und Se-Atomen auf den Clusteroberflächen^[10].

Der Einbau eines weiteren Äquivalents TlCl ergibt $Tl_2Re_6Se_8Cl_4$ ($\equiv Tl_2[Re_6Se_6Se_{2/2}^i]Se_{2/2}^{a-i}Cl_4^a$), in dem die Dimensionalität des Cluster-Raumnetzes nun von zwei auf eins verringert worden ist. In dieser Verbindung sind die benachbarten $[Re_6Se_8]^{2+}$ -Cluster über *trans*-ständige Re_2Se_2 -Rhomben verknüpft, so daß sie eine Kette bilden (Abb. 4). Die anderen vier Re-Atome jedes Clusters sind an terminale Cl-Atome gebunden,

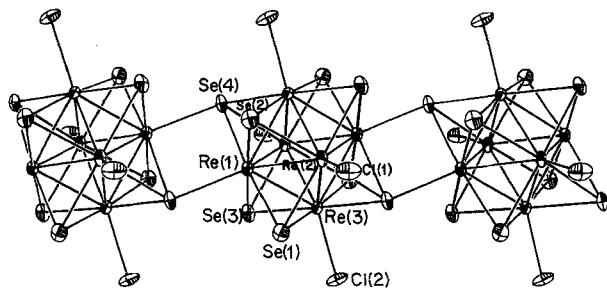


Abb. 4. Lokale Umgebung der Cluster in der eindimensionalen Verbindung $Tl_2Re_6Se_8Cl_4$ (Ellipsoide für 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). In der Mitte jedes Clusters und jedes Re_2Se_2 -Rhombus befindet sich ein Inversionszentrum. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Re-Re (Mittelwert) 2.63(2), Re(1)-Se(4) 2.633(5), übrige Re-Seⁱ (Mittelwert) 2.510(5), Re-Se^a (Mittelwert) 2.600(7), Re-Cl (Mittelwert) 2.413(2), Re-Re-Re (Mittelwerte) 60.0(5) und 90.0(5), Re-Re-Cl (Mittelwert) 135.2(7), Re-Seⁱ-Re (Mittelwert) 63.0(8), Se-Re-Cl (Mittelwert) 92.2(6); innerhalb der Re_2Se_2 -Rhomben betragen die Mittelwerte: Re-Se 2.62(2), Re-Re 3.407, Re-Se-Re 81.3(2), Se-Re-Se 98.7(2).

welche die Clusterkette umgeben. $Cs_2Re_6Se_8Cl_4$ enthält fast die gleichen Clusterketten; lediglich die Abstände zwischen den Ketten sind etwas größer, da die eingelagerten Cs-Kationen größer sind. In beiden Verbindungen weichen die Bindungslängen und -winkel der Cluster und Rhomben nicht wesentlich von den entsprechenden Werten in $Re_6Se_8Cl_2$ ab. $Tl_2Re_6Se_8Cl_4$, eine andere eng verwandte Phase, enthält $[Re_6Se_8]^{2+}$ -Cluster, die zu analogen Ketten verknüpft sind. Hier führen die kürzeren Re-S-Bindungen zu einer Verkleinerung der Re_2S_2 -Rhomben (mittlere Abstände [Å] und Winkel [°]: Re-S 2.52(3), Re-Re 3.24(2), Re-S-Re 80.2(2), S-Re-S 99.8(2)) und damit der Cluster-Cluster-Abstände innerhalb der Ketten. In anderer Hinsicht unterscheiden sich die Cluster auch nicht wesentlich von denen in $Cs_5Re_6Se_8Cl_7$ (siehe unten). Interessanterweise nimmt im Gegensatz zu $Re_6Se_8Cl_6$ ($\equiv [Re_6Se_6Se_{2/2}^i]Cl_2^aCl_{4/2}^{a-i}$)^[11] keine dieser Phasen das isomere zweidimensionale Clusternetz aus Abbildung 1 (X = Cl) an. Vermutlich ist dies ein Resultat der elektrostatischen Wechselwirkung, die auftritt, wenn zwei große Kationen pro Cluster eingebaut werden.

Der Endpunkt der Verringerung der Dimensionalität von $Re_6Se_8Cl_2$ ist mit dem Einbau von fünf Äquivalenten TlCl erreicht. Dabei wird die nulldimensionale Verbindung $Tl_5Re_6Se_8Cl_7$ (genauer: $Tl_4[Re_6Se_8Cl_6] \cdot TlCl$) gebildet. Die isolierten $[Re_6Se_8Cl_6]^{4-}$ -Cluster in dieser Phase erfüllen unser unmittelbares Ziel, das zweidimensionale Netz von $Re_6Se_8Cl_2$ aufzubrechen. Auch hier bleibt die Struktur der Cluster der Ausgangsphase erhalten; lediglich die Effekte, die auf die Re_2Se_2 -Rhomben zwischen den Clustern zurückgehen, entfallen. Der Ersatz^[12] von Thallium durch ein Alkalimetall in dieser Struktur sollte den Cluster in löslicher Form ergeben, jedoch ist für entsprechende Experimente eine effizientere Synthese von $Tl_5Re_6Se_8Cl_7$ nötig. Alle Versuche, eine Cs-haltige analoge Verbindung herzustellen, führten zur Bildung von Cs_2ReCl_6 und anderer Phasen. Hingegen konnten die einander entsprechenden Phasen $Tl_5Re_6Se_8Cl_7$ und $Cs_5Re_6Se_8Cl_7$, die beide den bisher unbekannten Cluster $[Re_6Se_8Cl_6]^{4-}$ (Abb. 5) enthalten, in fast quantitativer Ausbeute hergestellt werden^[13]. Ein Vergleich der $[Re_6Se_8]^{2+}$ - und der $[Re_6Se_8]^{4-}$ -Cluster zeigt, daß die erwarteten Unterschiede, die auf die kürzeren Re-S-Abstände zurückzuführen sind, von einer leichten isotropen Verkleinerung der Re₆-Oktäeder begleitet werden. $Cs_5Re_6Se_8Cl_7$ löst sich leicht in sauren Medien; die chemischen Eigenschaften der dabei entstehenden hellgelben Lösung werden zur Zeit untersucht. Vorläufige röntgenographische Studien an dem Feststoff, der aus solchen Lösungen zurückgewonnen wurde, zeigen, daß die hexanuclearen Re-Cluster erhalten bleiben.

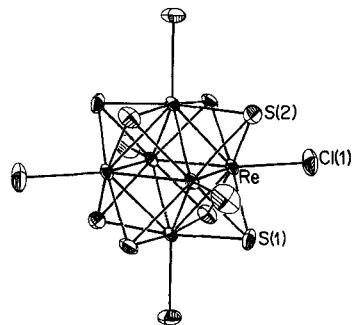


Abb. 5. Struktur der isolierten $[Re_6Se_8Cl_6]^{4-}$ -Cluster in $Cs_5Re_6Se_8Cl_7$ (Ellipsoide für 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Cluster befindet sich auf einem 3-Symmetriezentrum, S(2) liegt auf einer dreizähliges Drehachse. Ausgewählte mittlere Abstände [Å] und Winkel [°]: Re-Re 2.597(3), Re-S 2.399(3), Re-Cl 2.42(1), Re-Re 60.0(1) und 90.0(1), Re-Re-Cl 135(1), Re-S-Re 65.5(1), S-Re-Cl 93.4(9).

Experimentelles

Stöchiometrische Gemische (0.500 g) von Re (bis 325 mesh, Cerac), Q (S: bis 100 mesh; Aldrich; Se: bis 325 mesh, Strem), ReCl_5 (bis 40 mesh, Cerac) und MCl (TiCl_3 ; Strem, CsCl ; Baker, zwei Tage bei 200°C getrocknet) wurden unter reinem N_2 gründlich vermörsert und in Quarzampullen (Innendurchmesser \times Außen- durchmesser \times Höhe: $7 \times 10 \times 120$ mm) unter Vakuum eingeschmolzen. Die Reaktionen wurden bei 900°C 7000 min durchgeführt, das Gemisch dann mit 0.2°C pro min auf 500°C abgekühlt und dann an die Luft gebracht. Identität und Reinheit der Produkte wurden durch den Vergleich der gemessenen Pulver-Röntgendiffraktogramme (Scintag XDS-2000, CuK_α -Strahlung) mit den aus Einkristall-Röntgendiffraktogrammen berechneten überprüft. Proben mit großen Kristallflächen wurden mit einer Elektronen-Mikrosonde (Electron Microprobe Analysis, EMPA) analysiert (Cameca MBX mit einem wellenlängendifpersiven Spektrometer Tracor Northern TN-1310). $\text{TiRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ (EMPA: $\text{Ti}_{0.95(1)}\text{Re}_{6.00(4)}\text{Se}_{8.31(7)}\text{Cl}_{2.90(8)}$) bildet schwarze hexagonale Prismen, die keine Einkristalle sind, sondern aus vielen leicht fehlgepaßt gestapelten Plättchen bestehen. Unter beträchtlichen Schwierigkeiten wurde eines dieser Plättchen mit einer Rasierklinge von einem Stapel entfernt und röntgenographisch untersucht. Die Synthesen von $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ (kleine schwarze Parallelepipeden) und $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$ (EMPA: $\text{Ti}_{4.70(4)}\text{Re}_{6.00(5)}\text{Se}_{8.21(1)}\text{Cl}_{6.80(6)}$; große, unregelmäßige rote Blöcke) ergaben sehr kleine Ausbeuten (typischerweise 5 bzw. 10 mg mechanisch aussortierte Kristalle), die Hauptprodukte waren $\text{TiRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ und TiCl_3 . Versuche, die Ausbeuten zu verbessern, indem die Reaktionsbedingungen variiert oder Transportreagentien zugesetzt wurden, waren erfolglos. Rotes $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ und schwarzes $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ kristallisierten beide in dichten Bündeln von dünnen Nadeln. $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$ (EMPA: $\text{Ti}_{4.72(2)}\text{Re}_{6.00(7)}\text{Se}_{7.93(8)}\text{Cl}_{6.81(1)}$) und $\text{Cs}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$ (EMPA: $\text{Cs}_{5.10(6)}\text{Re}_{6.01(1)}\text{Se}_{7.88(6)}\text{Cl}_{6.75(6)}$) liegen als dicke hexagonale orangefarbene bzw. gelb-orange Platten vor. $\text{Cs}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$ ergibt in verdünnter HCl (aq) und EtOH/HCl (aq) eine hellgelbe Lösung.

Eingegangen am 12. September 1994 [Z 7309]

Stichworte: Cluster · Festkörperchemie · Rheniumverbindungen

- [1] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840.
- [2] O. M. Yaghi, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4778. Für eine genaue Analyse der Struktur dieser und verwandter Phasen siehe: A. Perrin, M. Sergent, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 337.
- [3] Es gibt nur drei Berichte über Clusterexzisionen aus dreidimensional verknüpften Feststoffen: F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 168; F. Rogel, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8198; C. E. Runyan, T. Hughbanks, *ibid.* **1994**, *116*, 7909.
- [4] Der Zusammenhang zwischen dem Einbau von Ionen und der Dimensionalität ist insbesondere bei den Strukturen gewisser Metallchalkogenide erkannt worden: M. G. Kanatzidis, Y. Park, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 99; E. A. Axtell, J.-H. Liao, Z. Pikramenou, Y. Park, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12191; Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 229.
- [5] Die hier verwendete Notation folgt der Definition von H. Schäfer und H. G. Schnerring: *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833.
- [6] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 1503.
- [7] Kristallographische Daten: $\text{TiRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$: $\bar{P}\bar{I}$, $a = 8.885(4)$, $b = 8.978(4)$, $c = 11.039(5)$ Å, $\alpha = 109.66(3)$, $\beta = 90.21(4)$, $\gamma = 94.74(4)$ °, $V = 826.0(6)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 71.58$ mm⁻¹, $R = 0.1021$, $R_w = 0.0999$; $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$: $\bar{P}\bar{I}$, $a = 6.569(3)$, $b = 8.764(4)$, $c = 8.8873(3)$ Å, $\alpha = 85.09(3)$, $\beta = 82.31(3)$, $\gamma = 69.18(3)$ °, $V = 427.8(3)$ Å³, $Z = 1$, $\mu = 71.15$ mm⁻¹, $R = 0.0810$, $R_w = 0.0803$; $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$: $\bar{P}\bar{I}$, $a = 6.360(3)$, $b = 8.777(3)$, $c = 16.363(3)$ Å, $\alpha = 94.85(2)$, $\beta = 92.70(3)$ °, $\gamma = 96.39(3)$ °, $V = 90.31(5)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 59.30$ mm⁻¹, $R = 0.0799$, $R_w = 0.0778$; $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$: $\bar{P}\bar{I}$, $a = 6.531(2)$, $b = 9.128(4)$, $c = 10.005(5)$ Å, $\alpha = 107.80(4)$, $\beta = 105.38(3)$ °, $\gamma = 102.78(3)$ °, $V = 517.0(4)$ Å³, $Z = 1$, $\mu = 53.03$ mm⁻¹, $R = 0.1397$; $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$: $\bar{R}\bar{3}c$, $a = 9.397(3)$, $c = 51.895(23)$ Å, $Z = 6$, $\mu = 69.34$ mm⁻¹, $R = 0.0668$, $R_w = 0.0637$; $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$: $\bar{R}\bar{3}c$, $a = 9.312(2)$, $c = 50.823(15)$ Å, $Z = 6$, $\mu = 61.34$ mm⁻¹, $R = 0.0670$, $R_w = 0.0635$; $\text{Cs}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$: $\bar{R}\bar{3}c$, $a = 9.742(2)$, $c = 53.479(17)$ Å, $Z = 6$, $\mu = 32.01$ mm⁻¹, $R = 0.0585$, $R_w = 0.0523$. – Die Daten wurden bei 223 K (295 K für $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$) auf einem Nicolet P3F-Diffraktometer gemessen; MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden mit Hilfe von Fourier-Differenzkarten gelöst und durch eine Folge von Durchgängen, in denen die Matrix durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt wurde (SHELXTL PLUS), verfeinert ($F_0 > 6\sigma F_0$). Alle Verbindungen absorbieren Röntgenstrahlen stark; eine empirische Korrektur (XEMP), die auf azimutalen Abtastungen von ψ beruht, wurde auf jeden Datensatz angewendet. Bei den rhomboedrischen Kristallen erwies sich diese Korrektur als ausreichend, wenn sie mit dem Sammeln von überzähligen Reflexen zur Mittelung der Intensität der äquivalenten Reflexe verbunden wurde. Das Fehlen von (nicht-Friedelschen) äquivalenten Daten für trikline Kristalle führte jedoch zu remanenten Absorptionseffekten; als Folge davon können die Se- und Cl-Positionen in $\text{TiRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ und zwei S-Positionen

in $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ nicht anisotrop verfeinert werden. Die Struktur von $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ wurde gelöst, konnte aber nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Eine analytische Absorptionskorrektur (sechs Kristallflächen wurden als $\{100\}$, $\{010\}$ und $\{001\}$ indiziert) wurde erfolgreich auf $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ angewendet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerforschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58636 angefordert werden.

- [8] Alternativ dazu kann die dreidimensionale Struktur von Re_6S_9 ($\equiv [\text{Re}_6\text{S}_6^2\text{S}_{2/3}^{+1}\text{S}_{2/3}^{-1}\text{Cl}_{4/2}^{+2}]$) als Ausgangssubstanz für die $[\text{Re}_6\text{S}_9]^{2+}$ -haltigen Phasen dienen: C. Fischer, S. Fiechter, H. Tributsch, G. Reck, B. Schultz, *Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1652.
- [9] Kleinere monovalente Kationen M^1 sind bedeutend weniger effizient.
- [10] Die M^1 -Kationen weisen in allen sieben neuen Phasen komplexe Koordinationsumgebungen auf, die sowohl Q als auch Cl enthalten.
- [11] A. Perrin, L. Leduc, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 919.
- [12] Ähnliche Austauschreaktionen sind mit $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_{12}$ durchgeführt worden: G. Huan, M. Greaney, M. Greenblatt, G. Liang, M. Croft, *Solid State Ionics* **1989**, *32*, 134.
- [13] Auch Feststoffe, die isolierte $[\text{Re}_6\text{S}_4]^{10-}$ -Cluster enthalten, sind kürzlich beschrieben worden: W. Bronger, M. Kanert, M. Loevenich, D. Schmitz, Z. *Angew. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 2015.

2,4-Di-*tert*-butyl-1 λ^3 ,3 λ^3 -diphosphinin: gezielte Synthese an Eisen(0) und oxidative Freisetzung**

Dieter Böhm, Falk Knoch, Susanne Kummer, Uwe Schmidt und Ulrich Zenneck*

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Dreibindige Phosphoratome und CR-Fragmente sind isovalenzelektronische Bausteine, die in vielen phosphororganischen Verbindungen gleichwertige Plätze einnehmen können. Das gilt auch für Heteroarene, deren einfachster Vertreter, das λ^3 -Phosphinin (Phosphabenzol), als unsubstituierter Grundkörper^[1] ebenso bekannt ist wie in Form zahlreicher Substitutionsprodukte^[2]. Komplexchemisch können Phosphinines als σ -Liganden mit dem freien Elektronenpaar des Phosphors binden und als cyclische η^6 -Liganden fungieren^[2]. Von den drei möglichen Diphosphinin-Isomeren wurde bislang nur das 2,3,5,6-Tetrakis(trifluormethyl)-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphosphinin in Lösung hergestellt und spektroskopisch charakterisiert^[3]. Auch für phosphorreicher Benzolanaloga sind die Daten spärlich. Ein Cyclo-trimerisierungsprodukt des *tert*-Butylphosphphaetins **1**^[4] konnte als π -komplexiertes Triphosphadewarbenzol charakterisiert werden^[5], ein zweites wurde als ebenfalls komplexiertes 1,3,5-Triphosphinin aufgefaßt^[6], der Nachweis dafür steht aber noch aus^[7]. Wir berichten hier über eine ergiebige Synthese von 1 λ^3 ,3 λ^3 -Diphosphininen in der Koordinationssphäre von Eisen(0) durch [2+2+2]-Cycloaddition zweier Phosphalkine und eines terminalen Alkins sowie über die Freisetzung der 1 λ^3 ,3 λ^3 -Diphosphinine unter oxidativen Bedingungen.

[*] Prof. Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. D. Böhm, Dr. F. Knoch, Dipl.-Chem. S. Kummer, Dipl.-Chem. U. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-7367

[**] Reaktive π -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. D. Sellmann für die Meßzeit am Röntgendiffraktometer. – 13. Mitteilung: C. Brodt, S. Niu, H. Pritzkow, M. Stephan, U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 283.