

Darstellung und Kristallstrukturen von $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+[\text{CoCl}_3(\text{THF})]^-$, $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ und $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^-$

Synthesis and Crystal Structures of $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+[\text{CoCl}_3(\text{THF})]^-$, $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ and $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^-$

Dieter Fenske*, Johannes Ohmer und Kurt Merzweiler

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Prof. Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **42b**, 803–809 (1987); eingegangen am 6. März 1987

X-Ray, Crystal Structure of $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^n$ ($n = 0, 1+$)

$(\text{NBu}_4)[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$ reacts with $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ to form the new clusters $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6][\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$ (**6**) and $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6][\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ (**7**). The structures of **6** and **7** have been determined by X-ray diffraction. **6** and **7** crystallize in the space group $\text{P}\bar{1}$ with two formula units per unit cell and with the following lattice constants at 180 K: **6**: $a = 1413.8(10)$, $b = 2224.2(23)$, $c = 2348.4(17)$ pm, $\alpha = 86.06(5)$, $\beta = 86.58(5)$, $\gamma = 76.11(5)^\circ$; **7**: $a = 1465.9(4)$, $b = 1627.6(6)$, $c = 2505.7(6)$ pm, $\alpha = 98.69(2)$, $\beta = 96.23(2)$, $\gamma = 113.06(2)^\circ$.

The cluster structures of the $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^n$ ($n = 0, 1+$) depend on the total number of electrons in the cluster units.

Einleitung

Bei Reaktionen von $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) erhält man Übergangsmetallcluster mit ungewöhnlichen Strukturen und Valenzelektronenkonzentrationen.

Beispielsweise konnten wir folgende Verbindungen charakterisieren [1]:

$\text{M} = \text{Co}$: $[\text{Co}_4\text{E}_4(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Co}_6\text{E}_8(\text{PPh}_3)_6]$,
 $[\text{Co}_7\text{S}_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_5]$, $[\text{Co}_9\text{Se}_{11}(\text{PPh}_3)_6]$.

$\text{M} = \text{Ni}$: $[\text{Ni}_6\text{Se}_5(\text{PPh}_3)_6]$, $[\text{Ni}_8\text{S}_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6]$,
 $[\text{Ni}_8\text{S}_5(\text{PPh}_3)_7]$, $[\text{Ni}_{12}\text{Se}_{12}(\text{PEt}_3)_6]$,
 $[\text{Ni}_{15}\text{Se}_{15}(\text{PPh}_3)_6]$, $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$.

Diese Komplexe entstehen zum Teil in überraschend hohen Ausbeuten. Allerdings sind die Bildungsbedingungen noch unklar. Offensichtlich ist die Struktur der isolierten Cluster abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und vom Verhältnis $\text{MCl}_2:\text{PPh}_3:\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$. Um die Bedingungen für eine gezielte Synthese metallreicher Komplexe einzugrenzen, haben wir nun verschiedene Komplexe des CoCl_2 mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ umgesetzt.

Ergebnisse

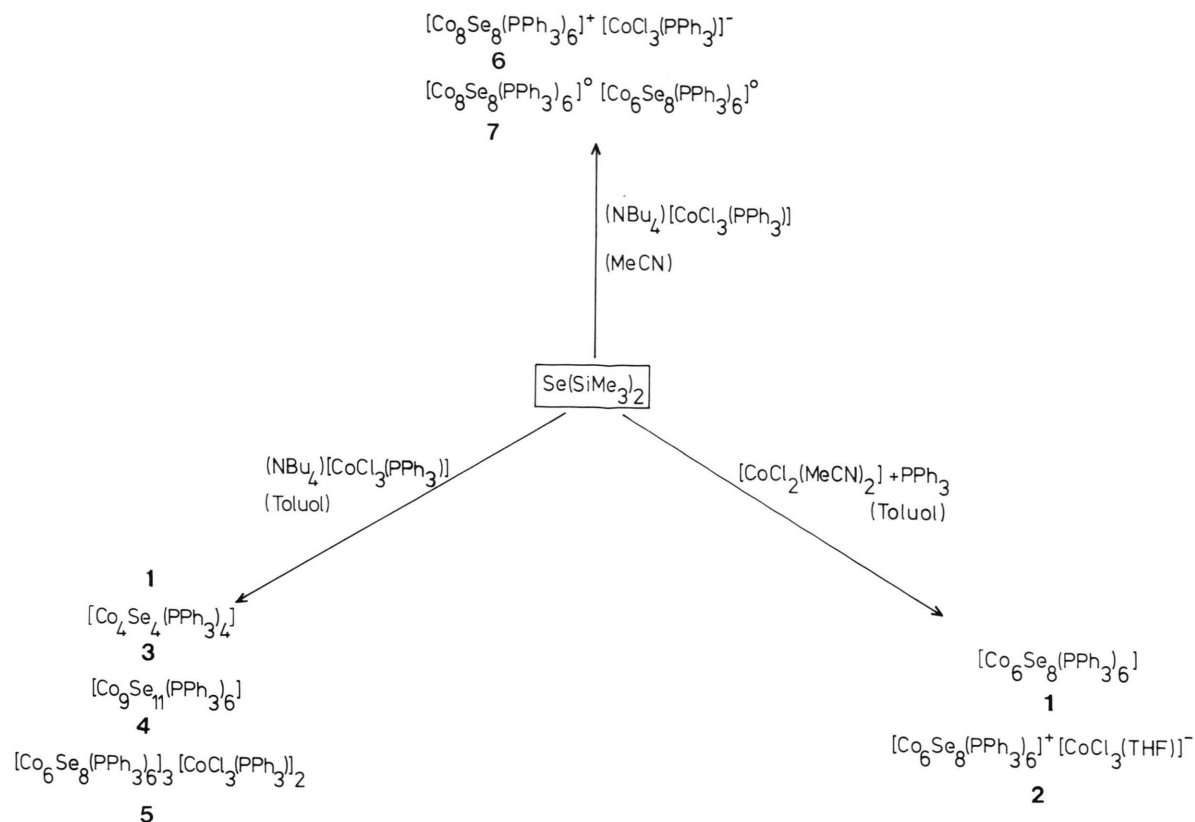
Bei Zugabe von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ [2] zu einer Lösung von $(\text{NBu}_4)[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$ [3] bzw. $[\text{CoCl}_2(\text{MeCN})_2]$ [3] und PPh_3 (in Toluol bzw. MeCN) beobachtet man eine rasche Verfärbung von blau nach dunkelbraun. Innerhalb weniger Minuten wird ein feinkristalliner Niederschlag gebildet, aus dem durch fraktionierte Kristallisation die im Schema 1 angegebenen Substanzen isolierbar sind.

Offensichtlich ist das gebildete Produktspektrum abhängig vom Lösungsmittel bzw. von der eingesetzten Co-Verbindung. Beispielsweise erhält man aus $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(\text{NBu}_4)[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$ (in Toluol) ein Gemisch von **1**, **3**, **4** und **5**. Dagegen entstehen aus $[\text{CoCl}_2(\text{MeCN})_2]$ und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ (in Toluol) nur **1** und **2**. Über die Darstellung und Charakterisierung von **1**, **3** und **4** (aus $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$) haben wir bereits früher berichtet [1]. Aus der Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ (in MeCN) lassen sich dagegen nur **6** und **7** darstellen. **2**, **5**, **6** sind paramagnetisch, **7** ist diamagnetisch. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2**, **5** und **6** findet man nur breite Signale im Bereich von $\delta = 7-8$. Auch die IR-Spektren von **2**, **5**, **6** und **7** sind bis auf kleine Bandenverschiebungen identisch.

Kristallstrukturen von **2**, **6** und **7** [4]

Zur Klärung der Molekülstrukturen von **2**, **6** und **7** fertigten wir Kristallstrukturanalysen an. Die kristal-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Fenske.



Schema 1.

lographischen Daten und die Atomkoordinaten der Co–P- und Se-Atome geben Tab. I und Tab. II wieder. Nach der Strukturbestimmung enthält **2** isolierte $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$ -Kationen (Abb. 1) und $[\text{CoCl}_3(\text{THF})]^-$ -Anionen. Das Kation ($\bar{1}$ -Symmetrie) besteht aus einem Co_6 -Oktaeder, dessen Polyederflächen mit μ_3 -Se-Liganden besetzt sind. Zusätzlich ist jedes Co-Atom an das P-Atom eines PPh_3 -Liganden gebunden. Dadurch ist Co verzerrt quadratisch pyramidal von vier Se und einem P koordiniert. Komplexe mit gleicher Struktur wurden bereits auf

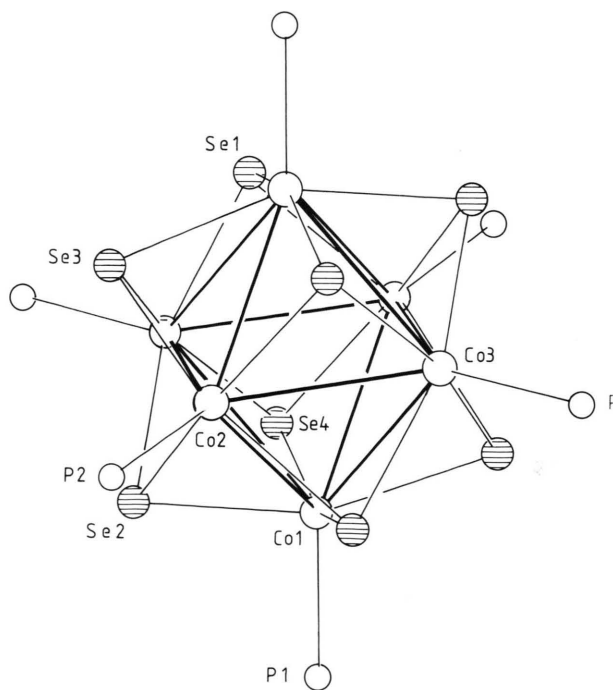


Abb. 1. Molekülstruktur des $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^{1+}$ -Kations in **2** (ohne Phenylgruppen). Die mit P1–P3 bezeichneten Atome entsprechen den P-Atomen der PPh_3 -Liganden. Wichtigste Bindungslängen ($\pm 0,5$ pm) und Bindungswinkel ($\pm 0,2^\circ$).

- Im $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$: Co–Co: 286–293, Co–(μ_3 -Se): 232–240, Co–P: 217–218, P–C: 182–186, C–C: 135–143, Co–(μ_3 -Se)–Co: 75,5–78,5, Co–Co–Co: 59,1–60,7 bzw. 89,0–91,3, Co–Co–P: 126–142,4, Se–Co–P: 92,7–109,1.
- Im $[\text{CoCl}_3 \cdot \text{THF}]^-$: Co–Cl: 222–224, Co–O(THF): 204,1, Cl–Co–Cl: 113,1–118,5, O–Co–Cl: 100,2–104,8.

Tab. I. Kristallographische Daten von **2**, **6** und **7**.

Formel	2 $\text{C}_{112}\text{H}_{98}\text{OCl}_3\text{Co}_7\text{P}_6\text{Se}_8 \cdot 4 \text{ THF}$	6 $\text{C}_{126}\text{H}_{105}\text{Cl}_3\text{Co}_9\text{P}_7\text{Se}_8 \cdot 5 \text{ C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	7 $\text{C}_{216}\text{H}_{180}\text{Co}_{14}\text{P}_{12}\text{Se}_{16} \cdot 2 \text{ THF}$
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$
Zahl der Formeleinheiten	2	2	1
Meßtemperatur [K]	180	180	180
Gitterkonstanten [pm] [°]	$a = 1496,1(6)$ $b = 1610,3(5)$ $c = 2637,5(8)$ $\alpha = 88,71(3)$ $\beta = 84,26(3)$ $\gamma = 75,63(3)$	$a = 1413,8(10)$ $b = 2224,2(23)$ $c = 2348,4(17)$ $\alpha = 86,06(5)$ $\beta = 86,58(5)$ $\gamma = 76,12(5)$	$a = 1465,9(4)$ $b = 1627,6(6)$ $c = 2505,7(6)$ $\alpha = 98,69(2)$ $\beta = 96,23(2)$ $\gamma = 113,06(3)$
Zellvolumen (\AA^3)	6124,4	7140,0	5344,5
4-Kreisdiffraktometer Syntex R3, Mo(K_α)-Strahlung, Graphitmonochromator, θ -scan			
Meßbereich	$2\theta: 3,5-50^\circ$	$3,5-52^\circ$	$3,5-46^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe für die Verfeinerung benutzt ($J > 2\sigma(J)$)	20773	27904	14470
Absorptionskorrektur	ψ -scan	ψ -scan	ψ -scan
Atomformfaktoren	neutrale Atome	neutrale Atome	neutrale Atome
Verfeinerung	Co, Se, P anisotrop	Co, Se, P, Cl anisotrop, C isotrop Ph als starre Gruppen ((C-C) 139,5 pm) verfeinert	Co, Se, P anisotrop, C isotrop
R-Wert $R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o}$	0,081	0,084	0,072
$R_w = [\text{F}^2_{(F)} + 0,0008 \cdot \text{F}^2]^{-1}$	0,078	0,079	0,068
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [cm^{-1}]	34,8	51,1	68,2
Zahl der verfeinerten Parameter	749	574	662
$D_{\text{ber.}}$ [g/cm^3]	1,55	1,67	1,67

anderem Weg synthetisiert. Beispielsweise kennt man Verbindungen wie $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]^n$ ($n = 0, 1+$) bzw. $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]^{2+}$ [5]. Erst kürzlich haben wir über die Darstellung des neutralen $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ (**1**) bzw. von $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$ berichtet [1].

Im $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PR}_3)_6]$ (R = Et, Ph) liegen die Co-Co-Bindungslängen im Bereich von 279–282 pm [5]. Dagegen sind die entsprechenden Werte im $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ mit 299–301 pm deutlich länger. Möglicherweise läßt sich die unerwartete Vergrößerung der Co-Co-Abstände (um 20 pm) im $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ (**1**) gegenüber $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_6]$ mit einer zunehmenden Besetzung antibindender Zustände des Co_6 -Clusters verstehen.

Bemerkenswerterweise sind die Se-Se-Kontakte in **1** (324–326 pm) deutlich kürzer als im Mo_3Se_4 (350–374 pm) [6] und erheblich unterhalb der van-der-Waals-Kontakte, die in Selen oder Se_8^{2+} gefunden wurden [7].

Die Valenzelektronenkonzentration hat offensichtlich einen starken Einfluß auf die Bindungsverhältnisse innerhalb des Clusters. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Co-Co-Abstände in **1** und **2**. Obwohl sich **1** (98 Valenzelektronen) und **2** (97 Valenzelektronen) nur um 1 Elektron voneinander unterscheiden, sind die Co-Co-Bindungslängen in **2** (286–293 pm) etwa 15 pm kürzer als in **1**. Diese Änderung ist erstaunlich, wenn man berücksichtigt, daß im $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]^n$ ($n = 0, 1+$) die Co-Co-Abstände nahezu unabhängig von der Ladung des Clusters sind [5] ($n = 0$, Co-Co: 281,6(2); $n = 1+$, Co-Co: 279,4(2)). Andererseits ist der Co-Co-Abstand aber auch abhängig von den an Co gebundenen Phosphanen. Beispielsweise sind die Co-Atome im $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_6]^n$ ($n = 0, 1+$) 285–290 pm ($n = 0$) bzw. 280–283 pm ($n = 1+$) voneinander entfernt. Die Co-(μ_3 -Se)-Bindungslängen liegen in **2** im Bereich der Werte, die auch in **1** gefunden wurden

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($U_{\text{eq}} \times 10^3$) der Co-, Se- und P-Atome von **2**, **6** und **7**.

Atom	x	y	z	U
2: $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$-Kation 1				
Se(1)	-1154(1)	- 611(1)	740(1)	26(1)
Se(2)	-1013(1)	694(1)	- 806(1)	26(1)
Se(3)	- 693(1)	-1316(1)	- 434(1)	51(1)
Se(4)	-1467(1)	1374(1)	359(1)	25(1)
Co(1)	- 203(1)	1271(2)	- 248(1)	27(1)
Co(2)	292(1)	- 420(1)	- 743(1)	25(1)
Co(3)	1372(1)	- 60(2)	41(1)	26(1)
P(1)	- 597(3)	2607(3)	- 489(1)	32(2)
P(2)	482(3)	- 659(3)	-1563(1)	23(1)
P(3)	2820(3)	- 32(3)	16(1)	25(1)
$[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$ -Kation 2				
Se(10)	5018(1)	- 960(1)	4135(1)	22(1)
Se(11)	4318(1)	- 813(1)	5854(1)	22(1)
Se(12)	3213(2)	- 119(2)	4873(1)	74(1)
Se(13)	6165(1)	-1651(1)	5108(1)	22(1)
Co(10)	3858(1)	523(1)	5473(1)	19(1)
Co(11)	5699(1)	- 434(1)	5619(1)	21(1)
Co(12)	4596(1)	-1118(1)	4988(1)	20(1)
P(10)	2706(3)	910(3)	6067(1)	24(1)
P(11)	3487(3)	884(3)	3741(2)	28(1)
P(12)	4170(3)	-2295(3)	4869(1)	31(2)
$[\text{CoCl}_3(\text{THF})]^-$ -Anion				
Co a	5700(2)	5559(2)	2074(1)	41(1)
Cl(1)	5211(4)	6960(3)	1938(2)	63(2)
Cl(2)	4735(4)	4891(4)	2505(2)	70(3)
Cl(3)	7157(4)	5123(4)	2286(3)	84(3)
O(1)	5808(10)	5009(11)	1374(6)	80(5)
6: $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$				
Se(1)	2595(1)	-1800(1)	-3388(1)	21(1)
Se(2)	1401(1)	- 650(1)	-2572(1)	23(1)
Se(3)	4674(1)	-1696(1)	-2811(1)	21(1)
Se(4)	2790(1)	-2032(1)	-1673(1)	23(1)
Se(5)	1859(1)	-3314(1)	-3420(1)	25(1)
Se(6)	677(1)	-2279(1)	-2379(1)	22(1)
Se(7)	3862(1)	-3304(1)	-2626(1)	25(1)
Se(8)	3513(1)	- 500(1)	-1999(1)	25(1)
Co(1)	1296(1)	-2277(1)	-3300(1)	21(1)
Co(2)	1804(1)	-1705(1)	-2453(1)	21(1)
Co(3)	3158(1)	-2874(1)	-3454(1)	22(1)
Co(4)	3531(1)	-2266(1)	-2588(1)	22(1)
Co(5)	3108(1)	-1000(1)	-2802(1)	19(1)
Co(6)	4060(1)	-1549(1)	-1910(1)	21(1)
Co(7)	2170(1)	-2991(1)	-2516(1)	21(1)
Co(8)	2272(1)	- 956(1)	-1797(1)	20(1)
P(1)	- 12(3)	-1768(2)	-3737(1)	22(1)
P(3)	4256(3)	-3168(2)	-4167(1)	27(1)
P(5)	3378(3)	- 285(2)	-3474(1)	23(1)
P(6)	5237(3)	-2045(2)	-1372(1)	25(1)
P(7)	1941(3)	-3741(2)	-1891(2)	27(1)
P(8)	1391(3)	- 557(2)	-1060(1)	24(1)
$[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^-$ -Anion				
Co(9)	-1915(2)	3025(1)	-2246(1)	36(1)
Cl(1)	-2290(4)	2569(2)	-1411(2)	59(2)
Cl(3)	-1195(4)	2356(3)	-2903(2)	58(1)
Cl(4)	-3125(3)	3801(2)	-2565(2)	46(1)
P(9)	- 692(3)	3536(2)	-2061(2)	38(2)

Tab. II (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	U
7: $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^0$-Cluster				
Se(1)	-2059(1)	-2622(1)	3(1)	44(1)
Se(2)	- 335(1)	- 781(1)	1042(1)	41(1)
Se(3)	-2199(1)	- 825(1)	- 580(1)	41(1)
Se(4)	354(1)	-1017(1)	- 406(1)	40(1)
Co(1)	- 366(1)	-1763(1)	278(1)	40(1)
Co(2)	492(1)	17(1)	431(1)	40(1)
Co(3)	-1420(1)	-1805(1)	- 638(1)	39(1)
Co(4)	-1582(1)	- 982(1)	291(1)	40(1)
P(1)	617(2)	-2348(2)	612(1)	40(1)
P(3)	-1893(2)	-2575(2)	-1490(1)	42(1)
P(4)	-2786(2)	- 892(2)	740(1)	42(1)
$[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^0$ -Cluster				
Co(5)	4004(1)	- 951(1)	5381(1)	38(1)
Co(6)	5947(1)	696(1)	5751(1)	38(1)
Co(7)	4171(1)	818(1)	5112(1)	37(1)
Se(5)	5851(1)	1888(1)	5378(1)	42(1)
Se(6)	4402(1)	826(1)	4197(1)	38(1)
Se(7)	7144(1)	638(1)	5205(1)	38(1)
Se(8)	5664(1)	- 435(1)	4027(1)	46(1)
P(5)	3165(2)	-2010(2)	5791(1)	39(1)
P(6)	6986(2)	1606(2)	6482(1)	40(1)
P(7)	3349(2)	1661(2)	5262(1)	42(1)

(231–240 pm). Im $[\text{CoCl}_3(\text{THF})]^-$ -Anion (von **2**) ist Co verzerrt tetraedrisch von drei Cl^- und dem O-Atom des Tetrahydrofurans koordiniert. Die Bindungsabstände weisen keine Besonderheiten auf.

Setzt man $[\text{NBu}_4][\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$ (in MeCN) mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ um, so entsteht ein Gemisch von **6** und **7**. Abb. 2 und Abb. 3 geben die Molekülstrukturen der $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ -Cluster von **6** und **7** wieder. Danach besteht **6** aus isolierten $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$ -Kationen und $[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^-$ -Anionen. In **7** liegen dagegen ungeladene $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ - und $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ -Cluster vor. Dementsprechend reagiert **7** nicht mit $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$.

In Übereinstimmung damit sind die im $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ -Cluster von **7** auftretenden Bindungslängen identisch mit den Werten, die im neutralen **1** gefunden wurden.

Die gleichzeitige Kristallisation von zwei verschiedenen, neutralen Clustern läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß **1** (aus THF) in der gleichen Raumgruppe kristallisiert und eine vergleichbare Gittermetrik besitzt [8].

Eine zu **7** vergleichbare Situation beobachtet man auch im $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]_3[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]_2$ (**5**). Neben zwei $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$ -Kationen kristallisiert zusätz-

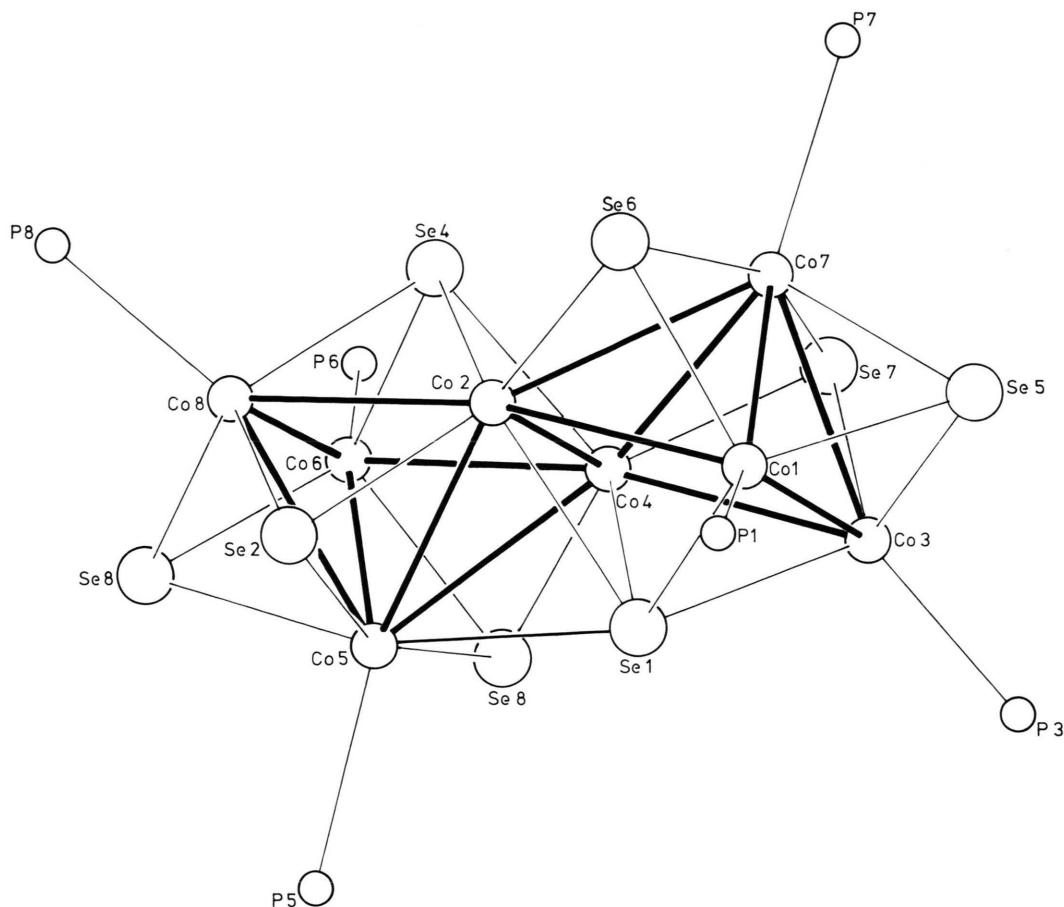


Abb. 2. Molekülstruktur des $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^{1+}$ -Kations in **6** (ohne Phenylgruppen). Die mit P1–P8 bezeichneten Atome entsprechen den P-Atomen der PPh_3 -Liganden. Wichtigste Bindungslängen ($\pm 0,12$ pm) und Bindungswinkel ($\pm 0,2^\circ$).

1) Im $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^{1+}$: Co1–Co2: 265,4, Co2–Co4: 247,3, Co3–Co4: 266,2, Co1–Co3: 266,3, Co1–Co7: 252,3, Co2–Co7: 279,4, Co3–Co7: 256,8, Co4–Co7: 278,1, Co2–Co8: 256,8, Co6–Co8: 256,2, Co4–Co6: 262,3, Co5–Co8: 257,3.

Se1–Co1: 232,3, Se1–Co3: 234,4, Se1–Co2: 240,4, Se1–Co4: 239,2, Se1–Co5: 258,0.

Se4–Co: 232,6–236,8, (μ_3 -Se)–Co: 223,9–241,8, Co–P: 219–224.

Co2–Co1–Co3: 88,9, Co1–Co2–Co4: 91,2, Co8–Co2–Co1: 167,6, Co2–Co4–Co3: 90,8, Co3–Co4–Co6: 168,1, Co4–Co3–Co1: 87,0, Co–Co5–Co: 53,4–59,1 bzw. 84,2–85,1, Co–Co7–Co: 52,7–63,1 bzw. 87,3–87,9, Co–(μ_3 -Se)–Co: 65,3–72,1, Co–Se4–Co: 63,4–66,9 bzw. 100,0–101,2, P–Co5–Se: 96,3–102,9.

2) Im $[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^-$: Co–Cl: 224, Co–P: 236, Cl–Co–Cl: 113,6–114,9, P–Co–Cl: 103,1–106,2.

lich noch ein neutraler Cluster $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^0$ pro Elementarzelle aus [9]. **6** und **7** enthalten jeweils Co_8 -Cluster, die aus zwei kantenverknüpften quadratischen Pyramiden bestehen. In **7** werden die Polyederflächen von μ_3 -Se- (Se1, Se2, Se3) bzw. μ_4 -Se-Liganden (Se4) bedeckt. Mit Ausnahme von Co2 und Co2A sind alle Co-Atome an das P-Atom eines PPh_3 -Liganden gebunden. Dadurch sind die Co-Atome entweder verzerrt tetraedrisch von jeweils drei Se- und einem PPh_3 -Liganden umgeben

(Co1, Co3, Co4) oder an vier Se-Liganden gebunden (Co2).

Ähnliche Verhältnisse liegen im $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^{1+}$ (von **6**) vor. Allerdings ist hier ein Co-Atom (Co5) von vier Se- und einem PPh_3 -Liganden koordiniert.

Betrachtet man Se^{2-} bzw. PPh_3 als 6 Elektronen- bzw. 2 Elektronendonatoren, so enthalten **6** und **7** 115 bzw. 116 Elektronen. Dies bedeutet, daß **6** und **7** über ein bzw. zwei Elektronen mehr verfügen, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten sollte.

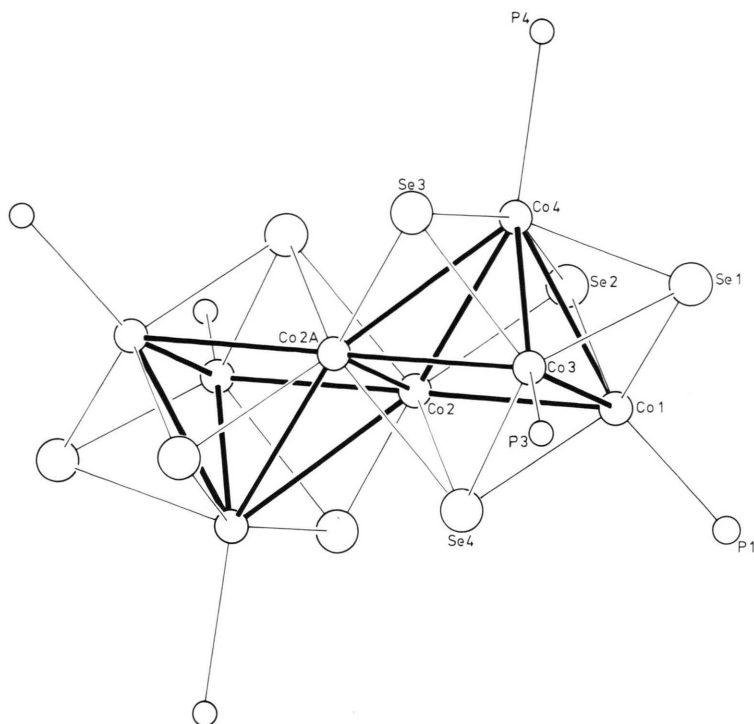


Abb. 3. Molekülstruktur des neutralen $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ in **7** (ohne Phenylgruppen). Die mit P1–P4 bezeichneten Atome entsprechen den P-Atomen der PPh_3 -Liganden. Wichtigste Bindungslängen ($\pm 0,2$ pm) und Bindungswinkel ($\pm 0,2^\circ$).

- 1) Im $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$: Co1–Co2: 261,3, Co2–Co2A: 244,2, Co2A–Co3: 262,1, Co1–Co3: 260,0, Co4–Co2(Co2A): 279, Co3–Co4: 258,9, Co1–Co4: 256,3, Se1–Co: 228,2–244,6, Se2–Co: 228,5–236,5, Se3–Co: 228,1–236,0, Se4–Co2(Co2A): 241, Se4–Co4A: 298,8, Se4–Co1: 235,3, Se4–Co3: 236,1, Co–P: 218–220, Co2–Co1–Co3: 88,7, Co1–Co2–Co2A: 91,5, Co1–Co2–Co3A: 176,5, Co2A–Co3–Co1: 97,8, Co–Co4–Co: 51,9–60,6 bzw. 84,9–85,4, Co–(μ_3 -Se)–Co: 228–245, Co–Se4–Co: 60,9–66,9 bzw. 99,1–99,4.
- 2) Im $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^{10}$: Co–Co: 296–300, (μ_3 -Se)–Co: 232–237.

Der Unterschied in der Elektronenkonzentration führt zu einer erheblichen strukturellen Veränderung.

Während im neutralen $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ von **7** die Ebenen der zwei quadratischen Pyramiden coplanar sind, ist im $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$ -Kation die Ebene der Atome Co1, Co2, Co3, Co4 um $12,5^\circ$ gegenüber der aus den Atomen Co2, Co4, Co6 und Co8 gebildeten Ebene verdreht. Als Folge davon geht das Inversionszentrum des neutralen Co_8 -Clusters beim Übergang zum einfach positiv geladenen Co_8 -Cluster verloren. Somit wird die Symmetrie des Clusters durch eine Einelektronenoxidation erniedrigt. Diese Symmetriereduktion hat folgende Konsequenzen:

a) Durch die Verkipfung der Clusterebenen nähern sich im $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^{1+}$ die Atome Co5 und Se1 bis auf einen Abstand von 258,0(2) pm.

Obwohl dieser Abstand deutlich länger ist als die übrigen Co–Se-Bindungen (Se1–Co1: 232,3, Se1–Co2: 240,4, Se1–Co3: 234,4, Se1–Co4: 239,2 pm), muß man Se1 als μ_5 -Se-Liganden ansehen, der in einer bisher noch nicht beobachteten Bindungssituation vorliegt [1, 10].

b) Die Co–Co-Bindungen in **7** variieren von 244,2–279,5(2) pm, wobei der Abstand zwischen

Co2 und Co2A (244,2 pm) sehr kurz und die Bindung von Co2 bzw. Co2A nach Co4 mit 279,5 pm relativ lang ist. Der Verlust des Symmetriezentrums sorgt nun dafür, daß im $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^+$ (von **6**) die Co–Co-Bindungen in den beiden kantenverknüpften Co_5 -Pyramiden unterschiedlich lang werden. Innerhalb der aus den Atomen Co1, Co2, Co3, Co4 und Co7 gebildeten Pyramide, betragen die Co–Co-Abstände 247,3–279,4 pm. Demgegenüber sind die entsprechenden Werte der zweiten Pyramide (Co2, Co4, Co5, Co6, Co8) um etwa 5–10 pm kleiner.

Insgesamt sind die Co–Co-Bindungen im $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^n$ ($n = 0, 1+$) erheblich kürzer als diejenigen, die in den oktaedrischen Clustern **1** und **2** gefunden werden [1, 5, 11]. Dagegen sind die Se–Se-Abstände mit 336–354 pm in **6** bzw. 353 pm in **7** deutlich länger als die auf schwachen Wechselwirkungen beruhenden Se–Se-Kontakte der oktaedrischen $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^n$ -Cluster ($n = 0, 1+$; 323–329 pm).

Wie bereits oben beschrieben, führt die Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ zur gleichzeitigen Synthese von Komplexen mit vier, sechs, acht und neun Co-Atomen. Die Bildungsbedingungen für die Synthese großer Metallcluster sind

bisher weitgehend unklar. Möglicherweise kann man **6** und **7** als reaktive Zwischenstufen diskutieren, die beim Aufbau des in **4** beobachteten Co_9 -Clusters auftreten.

Experimenteller Teil

Darstellung von **2**

4,90 g (0,023 mol) $[\text{CoCl}_2(\text{MeCN})_2]$ werden mit 6,03 g (0,023 mol) PPh_3 in 100 ml Toluol gelöst und mit 5 ml (0,023 mol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die Lösung färbt sich sofort schwarz und ein feinkristalliner, schwarzer Niederschlag fällt aus. Nach 3 d Reaktionszeit filtriert man 8,6 g Rückstand ab. Dieser wird mit 100 ml THF behandelt. Dabei gehen 2,8 g in Lösung. Nach Filtration des ungelösten Rückstandes überschichtet man das Filtrat mit Heptan. An der Phasengrenze kristallisiert ein Gemisch von **1** und **2** (Ausbeute: 1,5 g).

2: $\text{C}_{112}\text{H}_{98}\text{Cl}_3\text{Co}_7\text{OP}_6\text{Se}_8$ (2796,4)

Ber. C 48,10 H 3,53 Co 14,75,
Gef. C 47,60 H 3,45 Co 14,60.

Darstellung von **6** und **7**

7,70 g (0,0115 mol) $(\text{NBu}_4)[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$ werden unter sorgfältigem Ausschluß von O_2 in 100 ml abso-

lutem Acetonitril gelöst. Danach tropft man 3,78 ml (0,0167 mol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ zur Lösung. Innerhalb weniger Minuten verändert sich die Farbe von blau nach grün, und ein brauner Niederschlag fällt aus. Nach 3 d Reaktionszeit filtriert man 3,45 g Rückstand ab. Dieser wird im Vakuum getrocknet und dann mit 100 ml THF behandelt. Nach Filtration des Rückstandes (2,0 g) wird das Filtrat mit Heptan überschichtet. Dabei bilden sich an der Phasengrenze braune Kristalle von **7** (Ausbeute: 1 g). Zur Isolierung von **6** behandelt man den Rückstand mit 100 ml $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Dabei gehen 1,5 g in Lösung. **6** erhält man nach Filtration und Überschichtung mit Heptan (Ausbeute: 1,2 g).

6: $\text{C}_{126}\text{H}_{105}\text{Cl}_3\text{Co}_9\text{P}_7\text{Se}_8$ (3104,5)

Ber. C 48,75 H 3,41 Co 17,09,
Gef. C 48,40 H 3,30 Co 17,00.

7: $\text{C}_{216}\text{H}_{180}\text{Co}_{14}\text{P}_{12}\text{Se}_{16}$ (5235,9)

Ber. C 49,54 H 3,47 Co 15,76,
Gef. C 49,20 H 3,40 Co 15,62.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für die Messung der Kristalldaten.

- [1] D. Fenske, J. Hachgenei und J. Ohmer, *Angew. Chem.* **97**, 684 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 706 (1985); D. Fenske, J. Ohmer und J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **97**, 993 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 993 (1985); D. Fenske und J. Ohmer, *Angew. Chem.* **99**, 155 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 148 (1987).
- [2] M. Schmidt und H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321**, 270 (1963).
- [3] M. F. Rettig und R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2966 (1966); A. Hantzsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **159**, 298 (1926).
- [4] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52435, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] F. Cecconi, C. A. Ghilardi und S. Midollini, *Inorg. Chim. Acta* **64**, L47 (1981); *ibid.* **76**, L183 (1983); *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 640; A. Agresti, M. Bacci, F. Cecconi, A. Ghilardi und S. Midollini, *Inorg. Chem.* **24**, 689 (1985); F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini und P. Zanella, *Polyhedron* **5**, 2021 (1986).
- [6] O. Bars, J. Guillevic und D. Grandjean, *J. Solid State Chem.* **6**, 6 (1973); R. Chevrel, M. Sergent und J. Prigent, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1487 (1974); W. Hönle, H. G. von Schnering, A. Lipka und K. Yvon, *J. Less-Common-Met.* **71**, 135 (1980).
- [7] E. H. Henninger, R. C. Buschert und L. Heaton, *J. Chem. Phys.* **46**, 586 (1967); R. K. McMullan, D. J. Prince und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **10**, 1749 (1971).
- [8] **1** (aus THF) kristallisiert mit 2 mol THF/Formeleinheit aus. Die Gitterkonstanten (180 K) betragen: $a = 1435,7(5)$, $b = 1533,4(6)$, $c = 2767,5(8)$ pm, $\alpha = 75,50(3)$, $\beta = 76,20(2)$, $\gamma = 64,24(2)^\circ$, Zellvolumen: $5253,5 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$.
- [9] **5** (aus THF) kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit folgenden Gitterkonstanten (160 K) aus: $a = 1581,1(4)$, $b = 2492,8(9)$, $c = 2706,6(10)$ pm, $\alpha = 75,54(2)$, $\beta = 84,80(3)$, $\gamma = 88,31(2)^\circ$, Zellvolumen: $10287,0 \text{ \AA}^3$.
- [10] M. A. Bobrik, E. J. Laskowski, R. W. Johnson, W. O. Gillum, J. M. Berg, K. O. Hodgson und R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **17**, 1402 (1978); W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98**, 57 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 56 (1986); J. G. Reynolds und R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **20**, 1873 (1981); H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **87**, 363 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 322 (1975).
- [11] V. G. Albano, P. L. Bellon, P. Chini und V. Scatturin, *J. Organomet. Chem.* **16**, 461 (1969); B. F. G. Johnson, *Transition Metal Clusters*, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto (1980).