

Zur Synthese, Reaktivität, Kinetik und Stereochemie von Osmiumclusterkomplexen mit den Münzmetallen und Quecksilber als Heterometallatomen

im Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität Paderborn genehmigte
Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

von Diplom-Chemiker
Markus Schraa

Paderborn 2001

für meine Familie

Die vorliegende Arbeit wurde im *Fach für Anorganische und Analytische Chemie* der Universität Paderborn im Zeitraum von Juli 1998 bis September 2001 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.- J. Haupt angefertigt.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

- H. Egold, M. Schraa, U. Flörke, J. Partyka *Organometallics* **21** (2002), 1925-1932
- H. Egold, D. Schwarze, M. Schraa, U. Flörke *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000), 4385-4389
- U. Flörke, H. Egold, M. Schraa *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **C56(7)** (2000), 760-762
- „Unusual Coordination of Mercury in $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_{2-}(\text{CO})_{20}$ “
M. Schraa, H. Egold, U. Flörke, IRIS XI Conference, Saarbrücken, Juli 2000

1. Referent:

Prof. Dr. Hans-Jürgen Haupt

2. Referent:

Prof. Dr. Phalghuni Chaudhuri

Eingereicht am:

24.09.2001

Tag der mündlichen Prüfung: 09.11.2001

Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt danke ich für die gewährte Freizügigkeit bei der Bearbeitung der Thematik, seine stete Diskussionsbereitschaft und die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. P. Chaudhuri danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann danke ich für die fachliche Beratung in Fragestellungen bezüglich der NMR-Spektroskopie.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Egold für die interessante Themenstellung, seiner unermüdlichen Diskussionsbereitschaft und die daraus resultierenden Denkanstöße.

Bei Herrn Dr. U. Flörke möchte ich mich für die Durchführung der zahlreichen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und seine fachkundigen Auskünfte bei kristallographischen Problemen bedanken.

Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. Haupt und Herrn Prof. Dr. Marsmann, die durch ihre große Hilfsbereitschaft sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Nicht zuletzt gilt mein herzlicher Dank meiner Familie und all denen, die mich in irgendeiner Weise bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----------|
| 1 Einleitung und Zielsetzung | 1 |
| 2 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse | 5 |
| 2.1 Versuche zur Synthese phosphidoverbrückter Triosmiumcluster | 5 |
| 2.1.1 Darstellung der Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ (R=Et 9 , <i>i</i> -Bu 10) | 10 |
| 2.1.2 Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ 2 | 12 |
| 2.1.3 Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}(\text{C}_6\text{H}_{10}))(\text{CO})_9$ 4 | 15 |
| 2.2 Deprotonierung der hydridosulfido- und hydridophosphidoverbrückten Triosmiumderivate $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ (R=Ph 7 , Et 9 , <i>i</i> -Bu 10) und $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}$ (R=Nph 18 , Ph 19) | 18 |
| 2.3 Metallerweiterungen der Triosmiumclusteranionen $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ (R=Nph 20 , Ph 21) und $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ (R=Ph 11 , Et 17 , <i>i</i> -Bu 16 mit einwertigen Münzmetallfragmenten | 20 |
| 2.3.1 Molekülstrukturen von $\text{Os}_3(\mu - \text{M}^{\text{I}}\text{R})(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$ (R= PPh_3 - $\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}$ 22 , Au 25 , R= $\text{P}(p - \text{C}_6\text{H}_4\text{F})$ - $\text{M}^{\text{I}}=\text{Ag}$ 23) und $\text{Os}_3(\mu - \text{M}^{\text{I}}\text{PPh}_3)(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}$ 13 , Ag 14 , Au 15) | 22 |
| 2.4 Reaktionen der Triosmiumanionen 11 , 17 , 16 , 20 und 21 mit Quecksilberverbindungen unterschiedlicher Funktionalität | 26 |

| | | |
|--------|---|----|
| 2.4.1 | Reaktion von $[NPP][Os_3(\mu - SNph)(CO)_{10}]$ 20 mit $ClHgMoCp(CO)_3$ | 28 |
| 2.4.2 | Molekülstruktur von $Os_3(\mu - HgMoCp(CO)_3)(\mu - SNph)(CO)_{10}$ 26 | 29 |
| 2.4.3 | Darstellung der spirocyclischen Verbindungen $[Os_3(\mu - SR)(CO)_{10}]_2(\mu_4 - Hg)$ (R= Nph 29 , Ph 30) | 31 |
| 2.4.4 | Molekülstruktur von $[Os_3(\mu - SPh)(CO)_{10}]_2(\mu_4 - Hg)$ 30 | 33 |
| 2.4.5 | Umsetzung von $[NPP][Os_3(\mu - SNph)(CO)_{10}]$ 20 mit Hg_2Cl_2 | 36 |
| 2.4.6 | Darstellung spirocyclischer $\mu_4 - Hg$ - Verbindungen mit asymmetrischer Umgebung | 37 |
| 2.4.7 | Reaktion von $[NPP][Os_3(\mu - PR_2)(CO)_{10}]$ (R=Ph 11 , Et 17 , <i>i</i> -Bu 16 mit $HgCl_2$ | 38 |
| 2.4.8 | Molekülstrukturen von $[Os_3(\mu - PR_2)(\mu - CO)(CO)_9]_2(\mu_4 - Hg)$ (R=Ph 33 , <i>i</i> -Bu 39 , Et 42) | 42 |
| 2.4.9 | Molekülstruktur von $Os_6(\mu_6 - Hg)(\mu - PPh_2)_2(CO)_{20}$ 34 | 47 |
| 2.4.10 | Molekülstruktur von $[Os_3(\mu - P(i - Bu)_2)(CO)_{10}]_2(\mu_4 - Hg)[Os_3(\mu - P(i - Bu)_2)(\mu - CO)(CO)_9]$ 38 | 52 |
| 2.4.11 | Untersuchungen zum Verlauf der Reaktion zwi- schen $[NPP][Os_3(\mu - PPh_2)(CO)_{10}]$ 11 und $HgCl_2$ | 54 |
| 2.4.12 | Qualitative Kinetik der photochemi- schen Stoffumwandlung von $[Os_3(\mu - PPh_2)(\mu - CO)(CO)_9]_2(\mu_4 - Hg)$ 33 zu $Os_6 -$ $(\mu_6 - Hg)(\mu - PPh_2)_2(CO)_{20}$ 34 | 57 |
| 2.4.13 | Bestimmung der Reaktionskinetik der thermischen Umwandlung von $[Os_3(\mu - PPh_2)(\mu - CO)(CO)_9]_2(\mu_4 - Hg)$ 33 zu $[Os_3(\mu - PPh_2)(CO)_{10}]_2(\mu_4 - Hg)[Os_3(\mu - PPh_2)(\mu - CO)(CO)_9]$ 32 | 60 |
| 2.4.14 | Untersuchungen mit Hilfe der ^{13}CO - angereicherten Verbindung $Os_3(\mu - H)(\mu - PPh_2)(^{13}CO)_{10}$ 8 | 72 |

| | |
|---|-----|
| 2.4.15 Reaktion von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ 11 mit Quecksilberverbindungen unterschiedlicher Funktionalität | 75 |
| 2.5 Darstellung unsymmetrisch doppeltverbrückter Triosmiumcluster | 76 |
| 2.5.1 Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_8$ 44 | 78 |
| 2.5.2 Deprotonierung und Aurierung der doppelt phosphidoverbrückten Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ 1 | 82 |
| 2.5.3 Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ 31 | 83 |
| 3 Experimenteller Teil | 87 |
| 3.1 Analysen- und Meßmethoden | 87 |
| 3.2 Reaktionsapparaturen | 88 |
| 3.3 Chemikalien | 89 |
| 3.4 Darstellung der hydrido-phosphidoverbrückten Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\text{CO})_{10}$ 10 und $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PEt}_2)(\text{CO})_{10}$ 9 | 90 |
| 3.5 Thermolyse von $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{HPCy}_2$ 3 | 92 |
| 3.6 Glaseinschlußrohrreaktionen von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit HPCy_2 | 94 |
| 3.7 Darstellung von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ (R=Ph 11 , Et 17 , <i>i</i> -Bu 16 und $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}]$ (R=Nph 20 , Ph 21) | 96 |
| 3.7.1 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ (R=Ph 11 , <i>i</i> -Bu 16 , Et 17) | 96 |
| 3.7.2 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}]$ (R=Nph 20 , Ph 21) | 98 |
| 3.8 Metathesereaktionen | 98 |
| 3.8.1 Kondensation der Verbindung 11 mit Münzmetallfragmenten | 98 |
| 3.8.2 Clusterkondensationen der Verbindung 20 mit einwertigen Münzmetallfragmenten | 101 |
| 3.8.3 Umsetzung von 20 mit $\text{M}_2(\mu - \text{HgCl})(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ (M=Mn, Re) | 104 |
| 3.8.4 Umsetzung von 20 und 21 mit HgCl_2 | 104 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.8.5 | Umsetzung von 11 , 17 und 16 mit HgCl_2 | 106 |
| 3.8.6 | Reaktion zwischen 11 und HgCl_2 unter Lichtaus- schluß | 108 |
| 3.8.7 | NMR-Lösungsmessungen zum Reaktionsverlauf zwischen 11 und HgCl_2 bei Lichtausschluß | 111 |
| 3.8.8 | Lichtinduzierte Umwandlung von $[\text{Os}_3(\mu -$ $\text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ 33 zu $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ 34 | 112 |
| 3.8.9 | Umsetzung von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu -$ $\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO}_9)$ mit ^{13}CO zu $\text{Os}_3(\mu -$ $\text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(^{13}\text{CO})_{10}$ 8 | 112 |
| 3.8.10 | Folgereaktion von 8 zu $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - ^{13}$ $\text{CO})(^{13}\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ 36 | 113 |
| 3.8.11 | Umsetzung von 11 mit $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ | 115 |
| 3.8.12 | Umsetzung von 11 und 20 mit Hg_2Cl_2 | 115 |
| 3.8.13 | Umsetzung von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu -$ $\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO}_9)$ mit $\text{HE}^{\text{VI}}\text{Ph}$ ($\text{HE}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}$) . | 117 |
| 3.8.14 | Deprotonierung und Aurierung von $\text{Os}_3(\mu -$ $\text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ 1 | 119 |
| 3.9 | Durchführung der UV-Vis-spektroskopischen Unter- suchungen | 120 |
| 3.9.1 | Thermische Umwandlung von 33 zu 32 | 120 |
| 3.9.2 | Lichtinduzierte Umwandlung von 33 zu 34 | 123 |
| 4 | Zusammenfassung | 127 |
| A | Spektren und Diagramme | 139 |
| B | Abkürzungen und Symbole | 165 |

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Die durch eine enorme Vielseitigkeit in der Anwendung ausgezeichnete Verbindungsklasse der Metallcarbonyle verdankt ihre Entdeckung einem Zufall. Historisch ist beschrieben, daß bei dem Versuch, technischen Wasserstoff durch Überleiten über metallisches Nickel vom Kohlenmonoxid zu befreien, Nickeltetracarbonyl entstand [1]. Die von C. Langer im Laboratorium von L. Mond im Jahr 1888 beschriebene gasförmige Verbindung bildete sich zusätzlich zum angestrebten Methan und schied sich als sichtbarer Nickelspiegel ab. Obwohl die farblose, wasserklare und außerordentlich toxische Flüssigkeit des Nickeltetracarbonyl nicht die erste carbonylhaltige Metallverbindung war – bereits 1868 hatte Schützenberger Dicarbonylchloroplatin $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ synthetisiert [3] – fand sie wegen ihrer bemerkenswerter Eigenschaften sofort Beachtung. Es entwickelten sich sowohl die Reinigung von Nickelmetall als auch die Abtrennung dieses Metalls aus Cobalterzen innerhalb weniger Jahre zu technischen Verfahren [2]. Die Entdeckung war darüber hinaus der Anfangspunkt der koordinationschemischen Forschungsrichtung der Metallcarbonyle [4].

Bereits 1891 berichteten Bertholet in Paris sowie Mond und Quincke in London praktisch gleichzeitig über eine Methode zur Darstellung des Eisenpentacarbonyls. Die Synthese erfolgte durch das Überleiten von Kohlenmonoxid über fein verteiltes Eisen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. Damit war das erste Metallcarbonyl der Eisentriade entdeckt. Eisenpentacarbonyl lieferte durch eine Lichtreaktion das gelbe Dieisennonacarbonyl, welches thermisch zum dunkegrünen

Triisendodecacarbonyl zerfällt. Für die Weiterentwicklung der Metallcarbonylchemie erwies sich die Entwicklung der Grignardmethode, beispielsweise zur Gewinnung von Chromhexacarbonyl durch Job et. al. 1926 bzw. eine analoge reduktive Carbonylierung hauptsächlich durch Manchot und Hieber, als besonders vorteilhaft. Derartige Präparationsmethoden bewiesen ihre Eignung zu Herstellung nahezu sämtlicher Nebengruppenmetallcarbonyle bis 1942 [1, 5, 6, 7, 8, 9]. Im Hinblick auf die Eigenschaften dieser Metallcarbonyle ist bekannt, daß von den einkernigen Pentacarbonylverbindungen nur die des Eisens bei Raumtemperatur stabil sind, während die höheren Homologen sich bei dieser Temperatur in die Festkörper Trirutheniumdodecacarbonyl und Triosmiumdodecacarbonyl umwandeln [18]. Als Precursorverbindungen gelten die zweikernigen, dem Dieisennonacarbonyl homologen Diriuthenium- und Dirosmiumnonacarbonyle [10, 11, 16].

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht das Triosmiumdodecacarbonyl als homologe Verbindung zu dem bereits genannten Triisendodecacarbonyl. Beide gehören zu den mehrkernigen Metallcarbonylen der Eisentriade. Der Carbonylligand liegt strukturrechemisch als terminaler und verbrückender Ligand in den mehrkernigen Komplexen vor. So hat Triisendodecacarbonyl im Festkörper zwei verbrückende Carbonylgruppen, während die höheren Homologen überwiegend endständige Positionen bevorzugen [17]. Kürzlich wurden zu solchen strukturrechemischen Eigenschaften von Carbonylliganden neue theoretische Einblicke veröffentlicht [19].

Unterschiedliche chemische Eigenschaften von den dreikernigen Clusterverbindungen der Eisentriade beruhen im wesentlichen auf der singulären fluktuierenden Struktur des Eisenhomologen. Die terminalen Carbonylgruppen der Verbindungen Triruthenium- und Triosmiumdodecacarbonyl lassen sich selektiv durch Oxidation mit Trimethylamin-N-oxid gegen andere einzähnige Liganden austauschen. Dies ist beim Eisen so nicht möglich. Dort entsteht unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ein Radikal anion, welches gezielte Ligandenaustauschreaktionen unterbindet [20, 21]. Triosmiumdodecacarbonyl zeigt für die oxidative Ligandenaustauschreaktion die höchste Selektivität [38, 39], gleichbedeutend mit einer Verringerung der Fluktuation der Carbonylgruppen in der homologen Metallreihe [23, 24]. Auch Derivate offenbaren

solche Reaktivitätsunterschiede. Beispielsweise entstanden aus $M_3(C-O)_{12}$ ($M= Ru, Os$) jeweils im Fall von $M=Os$ sowohl die hydridophosphido- als auch die hydridosulfidoverbrückten Carbonylcluster der allgemeine Formel $M_3(\mu - H)(\mu - E)(CO)_{10}$ ($M= Ru, Os; E= PR_2, SR$) am selektivsten [25]. Höhere Homologe ($E= AsR_2, SbR_2, SeR, TeR$) sind z. T. nicht so einfach darzustellen wie die zuvor genannten Metallatomcluster [26, 27, 28, 29].

Die erwähnten hydridoverbrückten Clusterkomplexe besitzen in Form ihres meist aciden Brückenwasserstoffatoms ein nutzbares Synthesepotential, formal durch den Austausch dieser Wasserstoffliganden gegen isolobale Fragmente, z. B. einwertige Münzmetallverbindungen und Komplexfragmente des Quecksilbers. Letztere erlauben den Aufbau größerer Metallaggregate für molekulare Clusterkomplexe. Das Konzept isolobaler Fragmente beinhaltet ganz allgemein: „Zwei Fragmente sind isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale, sowie die Anzahl der Elektronen in diesen, ähnlich sind – nicht identisch aber ähnlich“. Hierdurch steht ein Pool von möglichen Fragmenten zur Verfügung, zunächst ungeachtet der Tatsache, ob die Fragmente bzw. die daraus zu synthetisierenden Verbindungen existent sind [30]. In neuerer Zeit wurden die aus dem Isolobalkonzept abgeleiteten Fragmente der zum Wasserstoff isolobalen Fragmente (Münzmetall- und Quecksilberverbindungen) eingehender experimentell und theoretisch überprüft [34, 31, 32]. Theoretisch gesehen sollte in der Reihe der einwertigen Kupfer-, Silber- und Goldfragmentkomplexe nur das zuletzt genannte Fragment dem einwertigen Wasserstoff ähnliche Grenzorbitale haben. Der Grund dafür ist in den hohen energetischen Lagen der p_x - und p_y -Orbitale im Gold zu sehen, welche eine Einbeziehung in kovalente Verknüpfungen erschwert. Bei den entsprechenden Kupfer- und Silberfragmenten liegen analoge p_x - und p_y -Orbitale energetisch günstiger. Ähnliches trifft für solche Orbitale in Quecksilberkomplexfragmenten zu [35, 36].

Die vorliegende Arbeit sollte klären, inwieweit und ob überhaupt hydridophosphido- und hydridosulfidoverbrückte Derivate des Triosmiumdodecacarbonyls befähigt sind, durch isolobalen Austausch eines Brückenwasserstoffatoms gegen geeignete Komplexfragmente eine Erweiterung des Triosmiummetallcores zu gewährleisten. Zur Un-

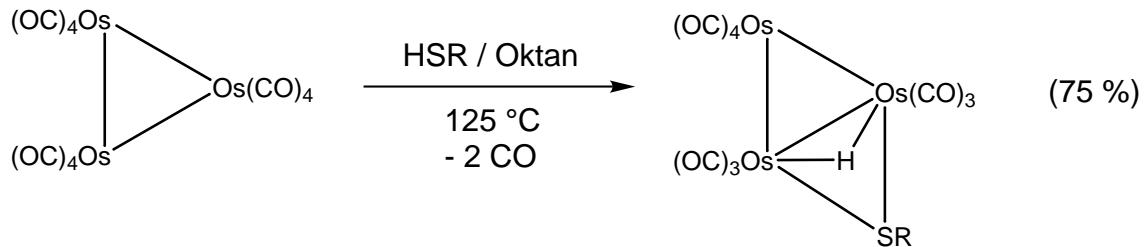
tersuchung dieser Problemstellung wurden die bekannten Triosmiumclusterderivate $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ und $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = \text{Ph}$) ausgewählt. Derartige experimentelle Studien sind reizvoll, um neue Synthesemethoden für bestimmte heterometallhaltige Aggregate zu molekularen Clustern zu entwickeln, neue kovalente Verknüpfungsmuster für Metallaggregate aufzufinden und schließlich mechanistische Reaktionswege zu analysieren.

Kapitel 2

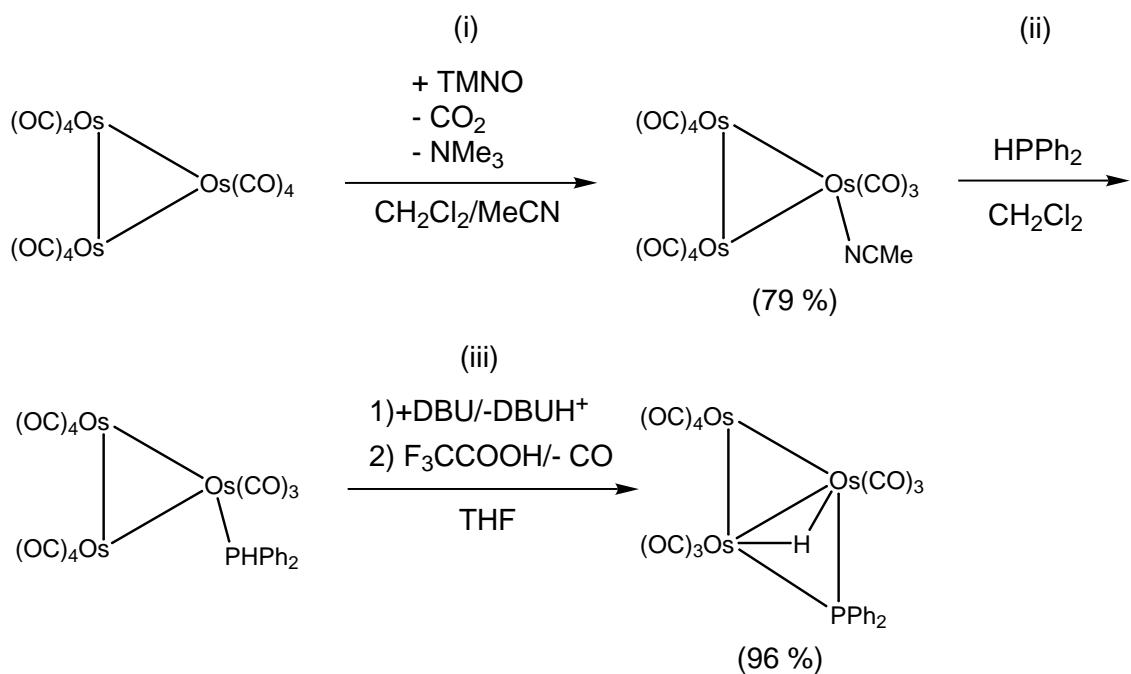
Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

2.1 Versuche zur Synthese phosphidoverbrückter Triosmiumcluster

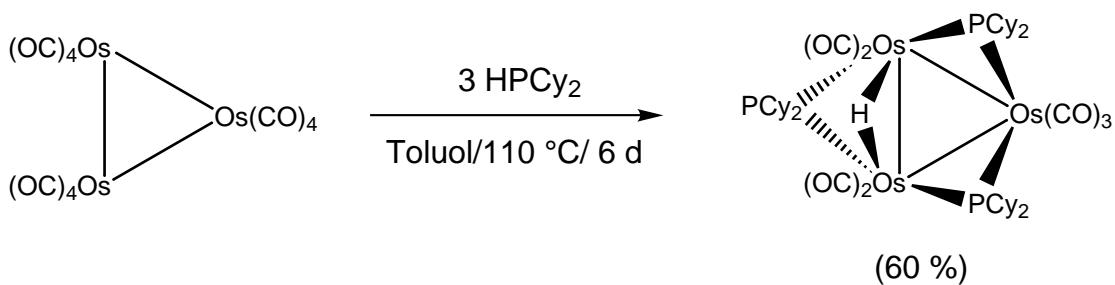
Die Darstellung der für diese Arbeit erforderlichen Ausgangsverbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, **19**; Nph , **18**) und $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ **7** lehnte sich an Literaturmethoden an (vgl. Schema 2.1 [37] und 2.2 [40]). Danach besitzt die von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ausgehende vierstufige Gewinnung von **7** durch die höhere Anzahl von Teilschritten deutliche Nachteile gegenüber den einstufigen Synthesen von **18** und **19**. In solchen Syntheseverfahren erwies sich für dieses trimetallische Osmiumcarbonyl Dichlormethan als geeignetes Lösungsmittel, obwohl seine Löslichkeit bei Raumtemperatur mit 0.67 g/L gering ist. In einer solchen gelben Lösung wird die Darstellung von **7** im Primärschritt mit dem Monoacetonitrilderivat $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)$ gestartet, welches durch eine Ligandenaustauschreaktion zwischen $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und Trimethylamin-N-oxid (TMNO) zu generieren ist [38]. Letzteres erlaubt den Austausch des labilen Acetonitrilliganden gegen HPPH_2 zum endständig substituierten Komplex $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{HPPH}_2)$. Eine nachfolgende Deprotonierungs-/Protonierungsreaktion dieses Phosphanderivats ergibt schließlich die Titelverbindung **7** in guten Ausbeuten. In der Literatur sind außer dem Diorganylphosphan HPPH_2 nur Mono-



Schema 2.1: Darstellung von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}$ (R=Ph **19**, R=Nph **18**) [37]: Oxidative Addition unter Eliminierung von 2 Carbonylliganden



Schema 2.2: Darstellung von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ 7 [38, 40]: Ligandenaustauschreaktionen (i-ii) und Deprotonierungs-/Protonierungsreaktion (iii)

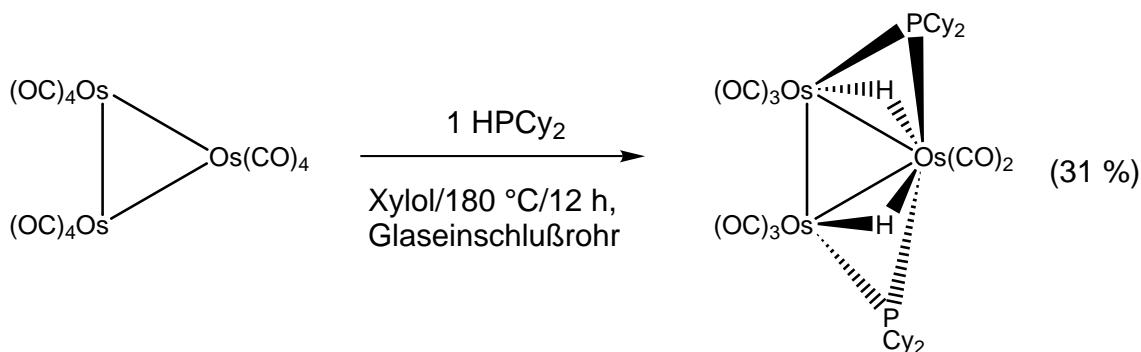


Schema 2.3: Darstellung von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_7$ [50]

organylphosphane und Tris(trimethylsilyl)-phosphan [42, 43, 44] bzw. Phosphoniumiodid $[\text{PH}_4]\text{I}$ [45] für derartige Reaktionen herangezogen worden.

Zur Vermeidung des bisher angewandten mehrstufigen Syntheseprozesses wurde zunächst Ausschau nach einer einfacheren Darstellungsmethode gehalten. Dazu wurde auf die Glaseinschlußrohrtechnik zurückgegriffen, welche bei ähnlichen Reaktionssystemen oft zu sehr guten Ergebnissen führte. So lieferten $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M}=\text{Mn, Re}$) mit HPCy_2 im Glaseinschlußrohr in Gegenwart von Xylol $\text{M}_2(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ ($\text{M}=\text{Mn, Re}$) in guten Ausbeuten [46, 47]. Für die Nutzung solcher geschlossener Reaktionssysteme sprach weiterhin das bekannte Umsetzungsergebnis von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit drei Äquivalenten HPCy_2 zu $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_7$ **50** innerhalb von 6 Tagen (Schema 2.3) [50]. Die homologe Ru-Verbindung $\text{Ru}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_7$ ist ebenfalls literaturbekannt [53].

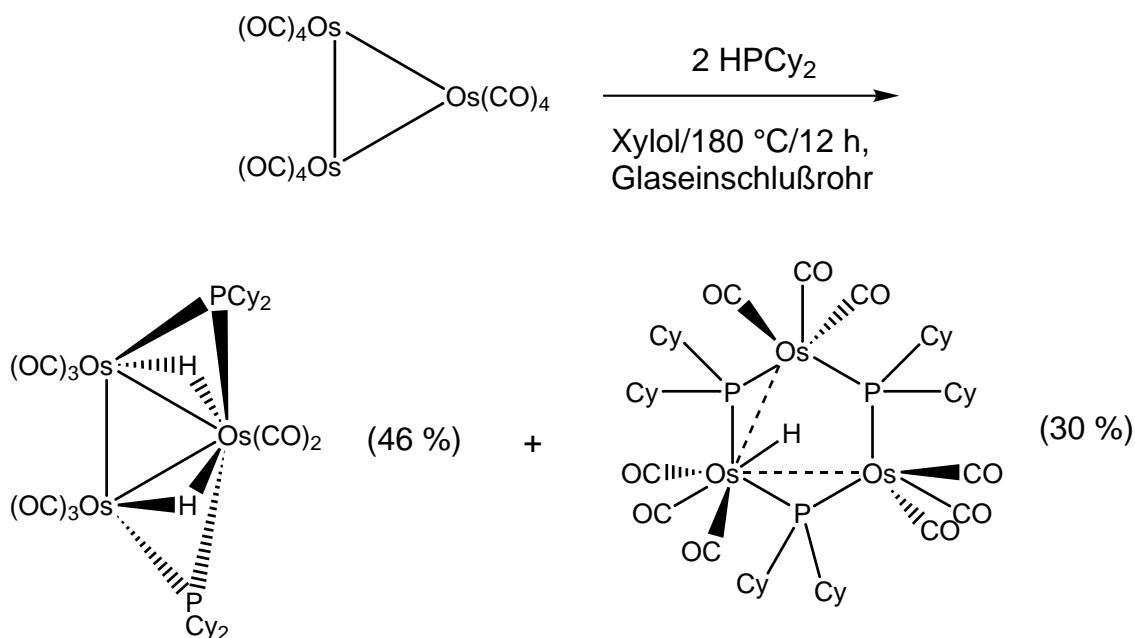
Im Rahmen eigener systematischer Untersuchungen zur thermischen Reaktion von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit HPCy_2 wurden die Reaktanden in äquimolaren Stoffmengen in einem ersten Versuch bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ im Glaseinschlußrohr in Gegenwart von Xylol für 12 h zur Reaktion gebracht. Die anschließende Produktabtrennung des erhaltenen Reaktionsgemisches lieferte zunächst gelbe Eduktkristalle von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ in 42 % Ausbeute, welche durch Filtration isoliert wurden. Die verbliebene Xylollösung führte zur chromatographischen Abtrennung der gelben Komponente $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **1** in 31 % Ausbeute. Ihre Identifizierung gelang durch die beobachtete Übereinstimmung beim Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit der analogen bekannten Verbindung



Schema 2.4: Darstellung von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **1**

$\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_8$ [40, 52] und anhand des korrekten Resultats einer Elementaranalyse des gelben Produktes. Die übrigen Fraktionen enthielten mengenmäßig nur Spurenanteile weiterer Produkte, die nicht zugeordnet werden konnten. Die Reaktionsgleichung zur Entstehung von **1** ist in Schema 2.4 aufgeführt.

Das beobachtete Umsetzungsergebnis legte die Wahl von 2 Äquivalenten HPCy_2 zur Anhebung der Produktausbeute von **1**, unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen, für die nächste Umsetzung nahe. Erwartungsgemäß blieb dabei kein Edukt zurück. Jedoch zeigten sich bei der chromatographischen Produktabtrennung statt einer zwei Fraktionen. Die erste gelbe Fraktion enthielt Substanz **1** in 46 % Ausbeute. Die zweite rote Fraktion ergab die neue Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ **2** in 47.5 mg (30 %) Ausbeute. Sie kristallisierte mittels der Dampfdruckausgleichsmethode unter Entstehung von Einkristallen, deren Röntgenstrukturanalyseergebnis in Abbildung 2.1 wiedergegeben ist. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 2.5 aufgezeigt. Im IR-Lösungsspektrum von **2** fällt die bei niedriger Wellenzahl von $\nu_{\text{CO}} = 1873 \text{ cm}^{-1}$ gemessene Bande auf, die auf semiverbrückende Carbonylgruppen hindeutet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den üblichen Signalen für Cyclohexylprotonen ein Triplet bei $\delta = -10.28 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstante von $J = 19 \text{ Hz}$. Der Wert dieser Signallage kennzeichnet den Übergang von einem terminalen zu einem halbverbrückenden H-Atom. Echte Hydridobrücke in Os_3 -Systemen haben Werte von $\delta = -18.09$ in **7** oder $\delta = -18.29$ in **1** [40, 52]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** weist außerdem ein Dublett bei $\delta = -9.2$ und



Schema 2.5: Darstellung von $\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **1** und $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ **2** im Glaseinschlußrohr

ein Triplet bei $\delta = -51.1$ auf. Die mittlere $^2J_{\text{PP}}$ Kopplungskonstante beträgt 45 Hz. Die chemischen Verschiebungen dieser $\mu-\text{P}$ -Liganden liegen im Vergleich zu $\mu-\text{P}$ -Liganden, die eine echte Os-Os-Bindung überbrücken wie z. B. in **1** mit $\delta = 102.3$ ppm, deutlich hochfeldverschoben.

In **2** gehören die ^{31}P -NMR-Signale zu einem AX_2 -Spinsystem. Das Dublett spaltet im gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zusätzlich zu einem Doppeldublett mit den Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PP}} = 44$ Hz und $^2J_{\text{PH}} = 15$ Hz auf, was auf eine Symmetrierniedrigung im Molekül, verursacht durch ein semiverbrückendes $\mu-\text{H}$ -Atom, hinweist. Solche Beobachtungen entsprechen denjenigen in der bereits bekannten homologen Verbindung $\text{Ru}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ [53].

In einer dritten Experimentreihe wurde die Reaktion von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit drei Äquivalenten HPCy_2 bei analogen Reaktionsbedingungen, aber mit einer auf 6 h verkürzten Reaktionsdauer, durchgeführt. Dabei verringerte sich die Ausbeute von **1** auf 32 %, während sich die von **2** auf 47 % steigerte. Die erhaltenen Produkte geben damit nur Kenntnis, daß die angestrebte Zielverbindung vom Typ $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-$

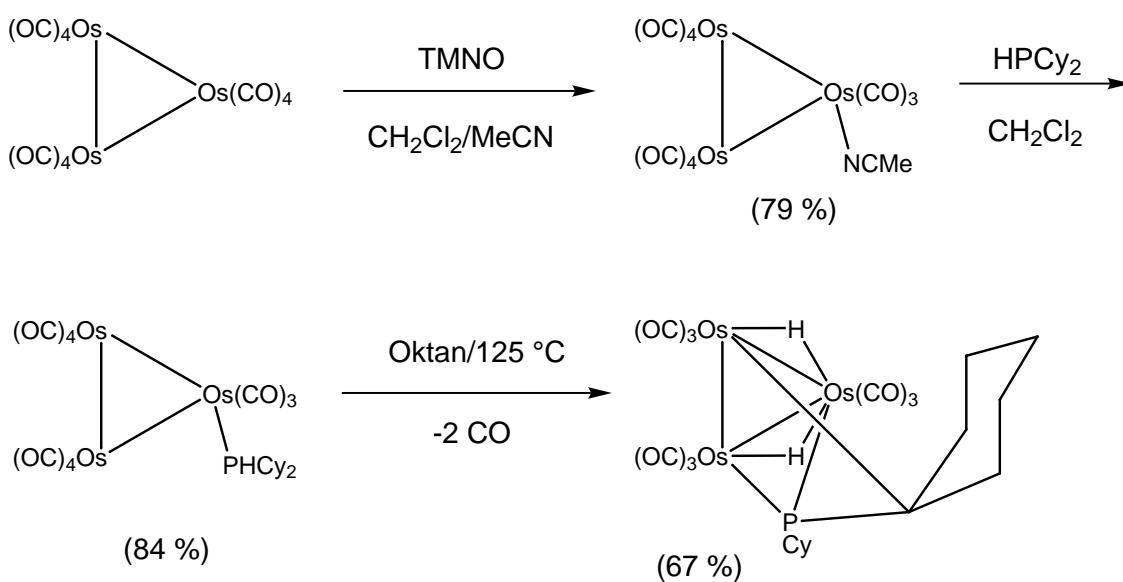
$\text{PCy}_2)(\text{CO})_{10}$ durch den eingeschlagenen Verfahrensweg leider nicht zugänglich ist.

Um zu monoverbrückten Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ mit anderen organischen Resten als $\text{R} = \text{Ph}$ **7** zu gelangen, wurde deshalb wieder auf die bekannte mehrstufige Verfahrensweise zurückgegriffen. Dazu erfolgte nach der Gewinnung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)$ der Austausch des labilen Acetonitrilliganden gegen HPCy_2 zu $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{HPCy}_2)$ **3** in 84 % Ausbeute (Schema 2.6). Da die angestrebte Brückenbildung nicht über den Deprotonierungs-/Reprotoonierungsmechanismus (siehe Schema 2.2, iii) zu bewerkstelligen war, sollte nun erstmals in **3** eine thermisch initiierte oxidative Additionsreaktion unter P-H-Bindungsspaltung ausgelöst werden. Dazu wurde **3** in siedendem Oktan ca. 2 h behandelt. Die IR-Kontrolle sicherte die Vollständigkeit der Umsetzung gemäß Schema 2.6 anhand der Aufhebung der ν_{CO} -Absorptionsbande von **3** bei 2108 cm^{-1} . Nach der chromatographischen Produktabtrennung konnten aus der erhaltenen gelben Fraktion durch Kristallisation Einkristalle erhalten werden. Deren röntgenstrukturanalytische Untersuchung ergab überraschenderweise das Vorliegen der orthometallierten Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}(\text{C}_6\text{H}_{10}))(\text{CO})_9$, **4** (Abbildung 2.2) in 67 % Ausbeute anstelle der erwarteten Zielverbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_{10}$. Zur Umgehung dieser Produktbildung wurden die Experimente im nachfolgenden Kapitel 2.1.1 durchgeführt.

2.1.1 Darstellung der Verbindungen

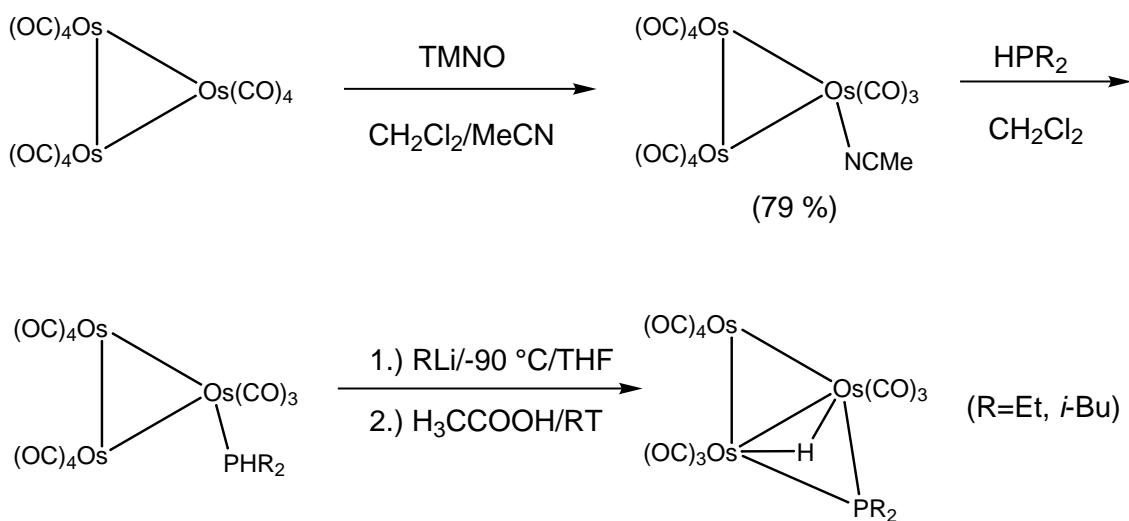
$\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = i\text{-Bu}$ **10**, Et **9**)

Um gezielt zu den verbrückten Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} \neq \text{Ph}$) zu gelangen wurde als nächstes der Versuch unternommen, die sterisch weniger anspruchsvollen Phosphane HPEt_2 und $\text{HP}(i\text{-Bu})_2$ umzusetzen. Dazu wurden zunächst mit der bereits bekannten Reaktion die endständig phosphansubstituierten Verbindungen $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{HPR}_2)$ ($\text{R} = \text{Et}$ **5**, $i\text{-Bu}$ **6**) generiert (Schema 2.2, i-ii). Die Ausbeuten betrugen für diesen Teilschritt (ii) ca. 90 %. Die nachfolgende Übernahme des bekannten Teilschrittes (iii) (Schema 2.2) schei-



Schema 2.6: Darstellung von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}(\text{C}_6\text{H}_{10}))(\text{CO})_9$ **4**

terte auch hier an der geringeren Acidität des endständigen Protons infolge der aliphatischen Reste R. Somit blieb die Deprotonierung in **5** und **6** mittels DBU erfolglos. Dies änderte sich erst beim Einsatz starker Basen wie der Nukleophile MeLi und PhLi. Letztere deprotonierten selektiv das terminale H-Atom des koordinierten Phosphans schon bei einer Temperatur von -90 °C, ohne eine der transständigen Carbonylgruppen im Molekül nukleophil anzugreifen. Der Reaktionsverlauf ist in Schema 2.7 abgebildet. Zur anschließenden Verbrückung durch den nunmehr anionischen Liganden PR₂⁻ unter Eliminierung eines CO-Liganden wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Protonierung des anionischen Metallcores erfolgte mit Essigsäure anstelle der früher verwendeten Trifluoressigsäure [40]. Die acidere Trifluoressigsäure verringerte die Ausbeute der Zielverbindung auf 60 %, während die Protonierung mit Essigsäure Ausbeuten von 85 % ermöglichte. Erhaltene Produkte wurden durch Vergleich der IR- und NMR-Daten mit Literaturdaten [40, 42, 43] identifiziert. Es sind die ersten Verbindungen des Typs Os₃(μ-H)(μ-PR₂)(CO)₁₀ mit anderen Resten als R=Ph bzw. R=H.



Schema 2.7: Darstellung von $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ (R=Et **9**, *i*-Bu **10**)

2.1.2 Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ **2**

Die Titelverbindung kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe Pbcn mit Z (Formeleinheiten) = 4 je Elementarzelle. Die Gitterparameter sind $a = 11.950(1)$ Å, $b = 23.727(2)$ Å, $c = 17.509(3)$ Å. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.1 veranschaulicht. Sie zeigt als zentrales Molekülfragment einen Sechsring, der alternierend aus Os- und P-Atomen aufgebaut ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Die vorliegenden Daten für die Kristallstruktur wurden bei Raumtemperatur gemessen. Bei ca. -30°C zeigte der Kristall eine reversible Phasenumwandlung. Derartige Tieftemperaturmessungen ergaben daher keine Bestätigung für die zwar formelmäßig, aber röntgenographisch nicht nachgewiesene Hydridobrücke in **2**. In einer CDCl_3 -Lösung von **2** liegt allerdings ein ^1H -NMR-Signal bei $\delta = -10.28$ als Pseudotriplett vor. Es deutet aufgrund seiner Signallage auf einen terminalen Hydridoliganden hin.

Der Clusterkomplex **2** hat eine Valenzelektronenzahl von 52 VE, welche nach der Edelgasregel das Vorhandensein zumindest einer Metall-Metallbindung ermöglicht. Die Metallatomabstände liegen in der Titel-

| Bindungslänge/Å | Bindungswinkel/° | |
|------------------|------------------|-----------------------------|
| Os(1) ··· Os(1A) | 3.228(1) | P(1)-Os(2)-P(1A) 155.50(11) |
| Os(1) ··· Os(2) | 3.206(1) | Os(1)-P(1)-Os(2) 85.01(8) |
| Os(1)-P(1) | 2.374(2) | P(1)-Os(1)-P(2) 154.36(8) |
| Os(2)-P(1) | 2.371(2) | Os(1)-P(2)-Os(1A) 85.76(9) |
| Os(1)-P(2) | 2.372(2) | C(5)-Os(2)-C(5A) 177.9(6) |
| Os(1)-C(1) | 1.946(11) | C(1)-Os(1)-C(2) 177.8(5) |
| Os(1)-C(2) | 1.949(11) | C(4)-Os(2)-C(5) 91.0(3) |
| Os(1)-C(3) | 1.849(10) | C(1)-Os(1)-C(3) 91.5(4) |
| Os(2)-C(4) | 1.849(12) | C(2)-Os(1)-C(3) 90.6(4) |
| Os(2)-C(5) | 1.961(12) | |

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ **2**

verbindung bei $\text{Os}(1) \cdots \text{Os}(1\text{A}) = 3.228(1)$ Å und $\text{Os}(1) \cdots \text{Os}(2) = \text{Os}(1\text{A}) \cdots \text{Os}(2) = 3.206(1)$ Å. Sie sind damit deutlich länger als die im 48 VE-Clusterkomplex der Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_7$ mit drei σ -Metall-Metall-Bindungen in Abbildung 2.3 [50], wo die $\mu - \text{H}-\mu - \text{P}$ -verbrückte Kante eine Länge von 2.817(1) Å und die nur $\mu - \text{P}$ -verbrückten Kanten Bindungslängen von 3.022(1) Å und 3.059(1) Å erreichen. Die Signallage für das $\mu - \text{H}$ -Atom ist hier im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -17.18$ als Quartett vorhanden.

Im Fall des Festkörpers **2** sollte das Hydridobrückennatom auf der zweizähligen kristallographischen Achse P(2), Os(2), C(4) und O(4) liegen, um den Symmetrieanforderungen zu genügen [51]. Damit würde eine Lage im Inneren des Ringes mit einem kürzeren bindenden Abstand zum Os(2)-Atom und somit nicht zentriert zwischen den drei Os-Atomen naheliegen. Die geforderte Metall-Metallbindung wäre damit delokalisiert zwischen den drei Osmiumatomen Os(1)-Os(2)-Os(1A), wobei die Bindungsordnung von 0.5 auf jede der beiden kürzeren Bindungen entfallen würde. Die bereits in Kapitel 2.1 diskutierten ^{31}P -NMR-Signale der Verbindung **2** und die zuletzt diskutierten Abstände der drei Osmiumatome stützen die Annahme einer symmetrischen Hydridobrücke und Metall-Metall-Wechselwirkungen mit der Bindungs-

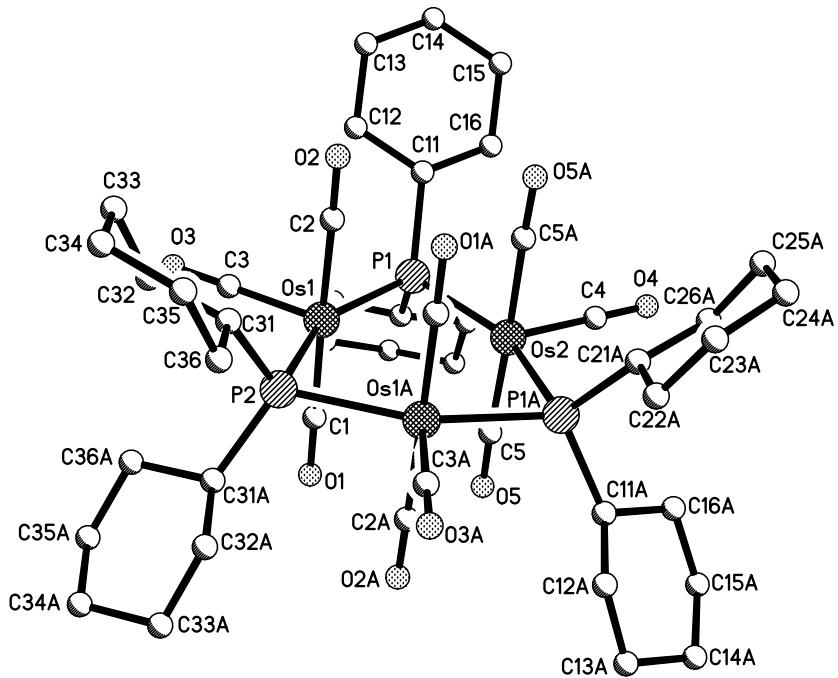


Abbildung 2.1: Molekülstruktur der Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ **2**

ordnung von 0.5 im Festkörper und einer unsymmetrischen Lage des μ – H-Atoms in Lösung. Das bereits bekannte Molekül der homologen Rutheniumverbindung weist eine strukturelle Analogie auf [53].

Über Metall-Metallbindungen in ähnlichen Sechsringen verfügen die Clusterkomplexe $\text{Re}_3(\text{CO})_6(\mu_3 - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)_3$ [56] und $\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu - \text{PPh}_2)_3$ [57], welche ebenfalls einen planaren M_3P_3 -Sechsring besitzen. Die erstgenannte Verbindung besitzt je ein $\mu_3 - \text{H}$ -Proton oberhalb und unterhalb der Metallebene. Es handelt sich um einen 44 VE-Cluster mit delokalisierten $\sigma - \pi$ -Metall-Metallbindungen. Die zweite Verbindung ohne verbrückende Protonen hat 48 VE mit drei σ -Metall-Metallbindungen. Solche zutreffenden Korrelationen belegen die Gültigkeit der EAN-Regel und untermauern die Forderung für die diskutierten Osmium-Osmium-Wechselwirkungen in 2.

| Bindungslänge/Å | Bindungswinkel/° |
|------------------------|----------------------------|
| Os(1)-Os(2) 2.9284(10) | Os(1)-Os(2)-Os(3) 57.68(2) |
| Os(1)-Os(3) 2.8605(9) | Os(2)-Os(3)-Os(1) 59.90(2) |
| Os(2)-Os(3) 3.0005(9) | Os(2)-Os(1)-Os(3) 62.42(2) |
| Os(1)-P(1) 2.350(4) | Os(1)-P(1)-Os(2) 76.40(11) |
| Os(2)-P(1) 2.385(4) | P(1)-Os(1)-Os(2) 52.33(9) |
| Os(3)-C(11) 2.268(14) | P(1)-Os(1)-Os(3) 66.00(9) |
| P(1)-C(11) 1.793(15) | P(1)-Os(2)-Os(1) 51.27(9) |
| P(1)-C(21) 1.854(13) | P(1)-Os(2)-Os(3) 63.20(9) |
| | C(7)-Os(3)-Os(2) 113.3(4) |
| | C(5)-Os(2)-Os(3) 106.4(4) |
| | C(9)-Os(3)-Os(1) 90.2(5) |
| | C(1)-Os(1)-Os(3) 99.0(5) |
| | C(4)-Os(2)-Os(1) 94.5(5) |
| | C(2)-Os(1)-Os(2) 101.1(5) |
| | C(3)-Os(1)-Os(2) 110.4(4) |
| | C(6)-Os(2)-Os(1) 111.2(4) |

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}(\text{C}_6\text{H}_{10}))(\text{CO})_9$ **4**

2.1.3 Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}(\text{C}_6\text{H}_{10}))(\text{CO})_9$ **4**

Die untersuchten hellgelben Einkristalle der Verbindung **4** kristallisierten beim langsamem Einengen einer Lösung in *n*-Pentan. Sie lagen in einer monoklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit Z (Formeleinheiten) = 4 pro Elementarzelle vor. Die Gitterparameter sind $a = 10.977(1)$ Å, $b = 18.328(3)$ Å und $c = 12.921(3)$ Å und $\beta = 92.36(1)$ °. In Abbildung 2.2 ist die Molekülstruktur illustriert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Die Titelverbindung leitet sich von der hydridophosphidoverbrückten Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ ab [40, 54]. Letztere unterliegt der Orthometallierung eines Phenylringes in *ortho*-Position zu $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO})_{10}$ [40] (vgl. Abbildung

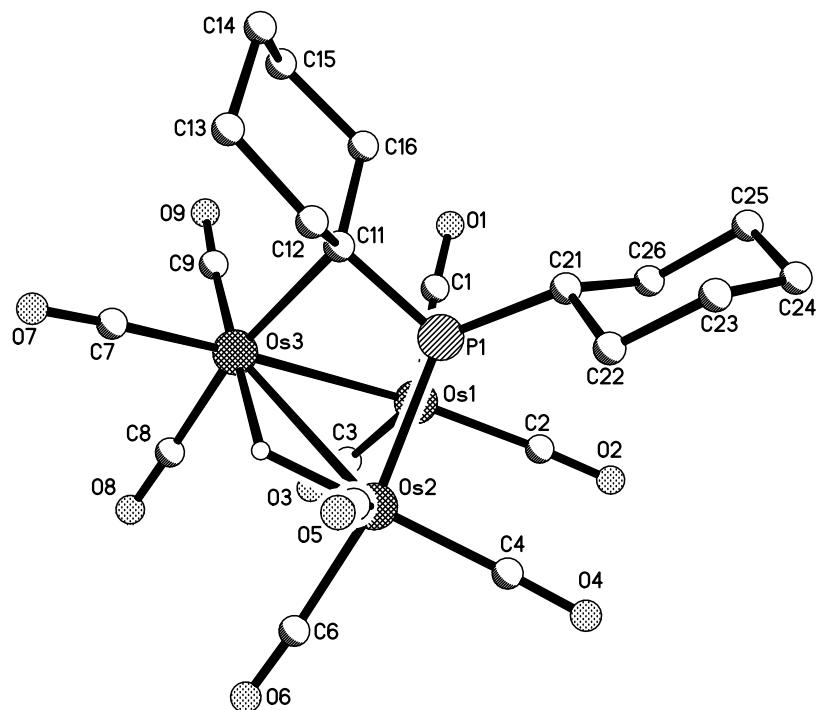


Abbildung 2.2: Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}(\text{C}_6\text{H}_{10}))(\text{CO})_9$ 4

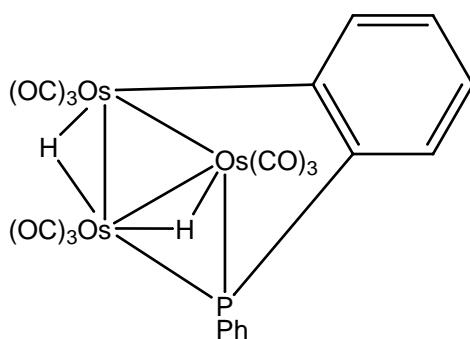


Abbildung 2.3: Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO})_9$ [40]

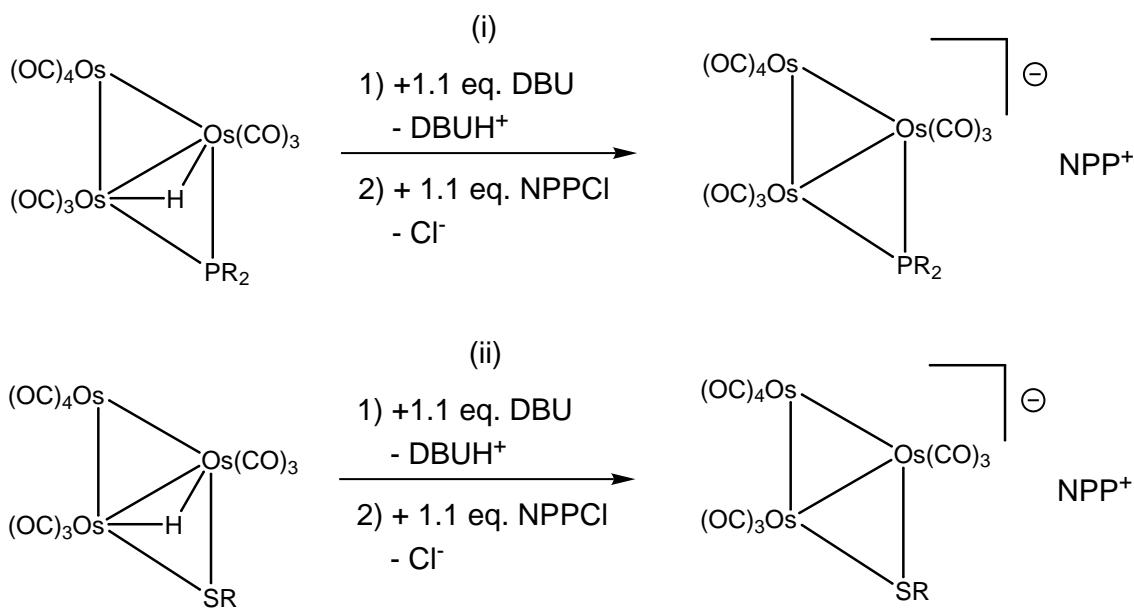
2.3). Durch den Wechsel der Phenyl- gegen Cyclohexylreste tritt eine *ipso*-Metallierung auf. Dadurch entsteht ein Vierring vom Typ Os-P-C-Os anstatt eines Fünfrings vom Typ Os-P-C-C-Os. Folglich sinken die Winkel zwischen dem P-Atom über die Os-Atome (1) und (2) zum Os(3)-Atom von 72.7° (P(1)-Os(1)-Os(3)) bzw. 76° (P(1)-Os(2)-Os(3)) in der Vergleichsverbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO})_9$ auf $66.00(9)^\circ$ (P(1)-Os(1)-Os(3)) bzw. $63.20(9)^\circ$ (P(1)-Os(2)-Os(3)) in der Titelverbindung 4. Allerdings besitzen die Os-Os-Bindungslängen weiterhin analoge Werte.

Von den beiden Hydridobrücken wurde nur die Position des Wasserstoffatoms im Bereich des Os(2)-Os(3)-Bindungsvektors lokalisiert. Das röntgenographisch nicht gefundene zweite Brückenwasserstoffatom dürfte in Analogie zu demjenigen im Phenyl derivat entlang der Os(1)-Os(2)-Bindung liegen. Darauf geben die Aufweitungen der Winkel C(3)-Os(1)-Os(2) und Os(1)-Os(2)-C(6) einen Hinweis. Im Molekül besitzen die Winkel C(1)-Os(1)-Os(3) und C(9)-Os(3)-Os(1) bzw. C(2)-Os(1)-Os(2) und C(4)-Os(2)-Os(1) Zahlenwerte von $99.0(5)^\circ$ und 90.2° bzw. $101.1(5)^\circ$ und $94.5(5)^\circ$. Sie sind somit kleiner als die Winkel, zwischen denen das verbrückende Wasserstoffatom gebunden ist. Solche zugehörigen Bindungswinkel besitzen die höheren Werte von $110.4(4)^\circ$ (C(3)-Os(1)-Os(2)) und $111.2(4)^\circ$ (Os(1)-Os(2)-C(6)) bzw. (C(5)-Os(2)-Os(3)) $113.3(4)^\circ$ und 113.3° (C(7)-Os(3)-Os(2)), eine Winkelauflösung, die durch die Form der σ -Elektronendichte von Brückenwasserstoffatomen ausgelöst wird. Das tatsächliche Vorliegen unterschiedlicher che-

mischer Umgebungen für die beiden Brückenwasserstoffatome wurde durch die gemessenen δ -Signalwerte bei -21.43 und -17.9 bis 19.2 (breit) ^1H -NMR-spektroskopisch belegt. Das breite Signal deutet außerdem auf eine Fluktuation der Hydridoliganden von **4** in CDCl_3 -Lösung hin [55].

2.2 Deprotonierung der hydridosulfido- und hydrido- phosphidoverbrückten Triosmiumderivate $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ ($\text{R}=\text{Ph}$ **7**, *i*-Bu **10**, Et **9**) und $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}$ ($\text{R}=\text{Nph}$ **18**, Ph **19**) mit DBU und Isolierung der Anionen

Zur Aktivierung der hydridophosphido- und hydridosulfidoverbrückten Triosmiumclusterverbindungen $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ ($\text{R}=\text{Ph}$ **7**, Et **9**, *i*-Bu **10**) und $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}$ ($\text{R}=\text{Nph}$ **18**, Ph **19**) für nachfolgende Clustererweiterungsreaktionen wurden diese in THF gelöst und mit einem geringen Überschuß der nicht nukleophilen Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) bei Raumtemperatur in THF deprotoniert. Der gewünschte Reaktionsverlauf war in allen Fällen sofort durch die sich vertiefende Farbe der Reaktionslösung und zusätzlich durch begleitende ν_{CO} -IR-Reaktionskontrollspektren zu erkennen. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde das jeweils gebildete Anion mit dem komplexen Salz Bis(triphenylphosphoranylid)-ammoniumchlorid (NPPCl) versetzt. Zur Vervollständigung der Salzbildung wurde das Lösungsmittel entfernt, der feste Rückstand in Methanol aufgenommen und daraus durch Zugabe von Wasser ausgefällt (Schema 2.8). Die erhaltenen Salze lagen als gelbe bis orange-farbene Substanzen vor. Die Produktausbeuten von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Ph}$ **11**, Et **17**, *i*-Bu **16**) und $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Nph}$ **20**, Ph **21**) betrugen zwischen 78 % und 91 %. Davon zeigte die SNph-verbrückte Verbindung **20** mit 78 % die geringste und die SPh-verbrückten Verbindung **21** mit 91 % die höchste Produktausbeute. Die



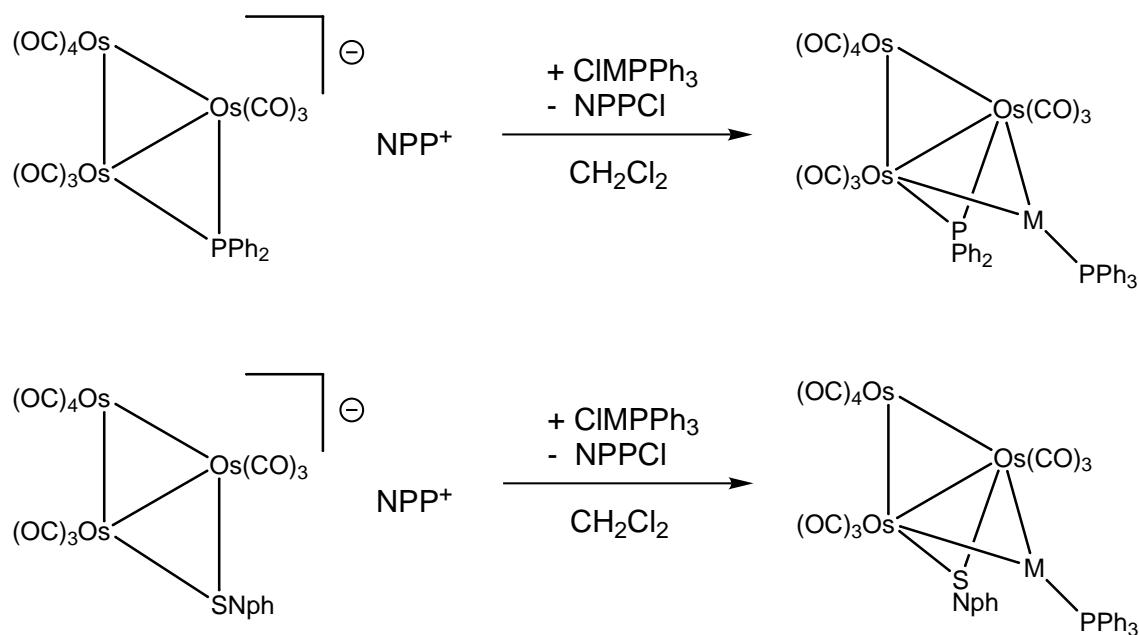
Schema 2.8: Darstellung der Anionen $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Ph}$ **11**, Et **17**, $i\text{-Bu}$ **16**) (i) und $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Nph}$ **20**, Ph **21**) (ii) in THF

phosphidoverbrückte Verbindung **11** wurde mit der nur geringfügig kleineren Ausbeute von 87 % erhalten. Durch Variation des Restes am verbrückenden Phosphidoatom fiel die Ausbeute über 83 % ($\text{R}=i\text{-Bu}$ **16**) auf 78 % ($\text{R}=\text{Et}$, **17**). Die Ionenladung der Anionen ist am Metallcore lokalisiert. Dadurch verschieben sich die ν_{CO} -IR-Banden in den Komplexen zu niedrigeren Wellenzahlen, gleichbedeutend mit einem Anwachsen der Verschiebung der π -Elektronendichte in die antibindenden Orbitale der Carbonylliganden. Im Fall der phosphidoverbrückten Verbindungen dokumentiert im ^{31}P -NMR-Spektrum die zunehmende Tieffeldverschiebung der ($\mu-\text{P}$)-Resonanz von 16.1 ppm in **11** zu 76.2 ppm in **11** die wachsende Elektronendichte am Metallcore.

Die phosphidoverbrückte Verbindung **11** ist an Licht und Luft für etwa drei Wochen stabil, während sich die sulfidoverbrückte Verbindung **20** bereits nach zwölfstündiger Lagerung fast vollständig zersetzt.

2.3 Metallerweiterungen der Triosmiumclusteranionen $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R} = \text{Nph}$ 18, Ph 19) und $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ 11, $i-\text{Bu}$ 16, Et 17) mit einwertigen Münzmetallfragmenten

Zur gezielten Clustererweiterung der im vorigen Kapitel beschriebenen Anionen wurden zuerst die Münzmetallkomplexe ClMPPh_3 ($\text{M}=\text{Cu}$, Ag , Au) verwendet. Formal entspricht diese Reaktion einem isobalen Austausch des Brückenwasserstoffatoms der phosphido- bzw. sulfidoverbrückten Stammverbindungen gegen kationische einwertige Metallkomplexfragmente. Zu diesem Zweck wurden die erzeugten Salze $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Ph}$ 11, Et 17, $i\text{-Bu}$ 16) und $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Nph}$ 20, Ph 21) in CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen der einwertigen Münzmetallkomplexverbindungen versetzt. Anhand der Änderung der Lösungsfarbe konnte auf eine erfolgte Reaktion geschlossen werden. Die Reaktion wurde zusätzlich durch Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Nach einer für derartige Ionenreaktionen typischen Reaktionszeit von einer Stunde [31, 47] wurde das Lösungsmittel entfernt und die verbliebenen Rückstände chromatographisch in die Komponenten aufgetrennt. Es resultierten die vierkernigen Metallcluster $\text{Os}_3(\mu-\text{MPPh}_3)(\mu-\text{PPH}_2)(\text{CO})_{10}$ ($\text{M}=\text{Cu}$ 13, Ag 14, Au 15) und $\text{Os}_3(\mu-\text{MPPh}_3)(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}$ ($\text{M}=\text{Cu}$ 22, Ag 23, Au 25) in Ausbeuten zwischen 77 % und 95 %. Während bei den phosphidoverbrückten Verbindung die Ausbeute vom Cu- zum Au-Derivat steigt, erreicht die Cu-Verbindung 22 in der Reihe der sulfidoverbrückten Clustersysteme mit 84 % gegenüber den Verbindungen 14 ($\text{M}=\text{Ag}$, 77 %) und 15 ($\text{M}=\text{Au}$, 80 %) die höchste Ausbeute. Schema 2.9 veranschaulicht den Reaktionsverlauf. Als Folge der Aggregation der Os-Dreiringe mit den einwertigen Münzmetallfragmenten zum vierkernigen Metallclusterkomplex verringerte sich die negative Ladung der Os_3 -Einheit. Da-



Schema 2.9: Darstellung der Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{MPPh}_3)(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ **13**, Ag **14**, Au **15**) und $\text{Os}_3(\mu - \text{MPPh}_3)(\mu - \text{PNph})(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ **22**, Ag **23**, Au **25**)

durch verschoben sich die ν_{CO} -Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen. Die ν_{CO} -IR-Spektren in einer homologen Reihe der Verbindungen **22**, **23**, **24** und **25** bzw. **13**, **14** und **15** sind fast deckungsgleich. Hieraus folgt, daß unterschiedliche kondensierte Münzmetallatome nur einen geringen Einfluß auf solche spektroskopischen Daten für einen Osmiumdreiring haben. Selbst ein Ligand wie $\text{P}(p - \text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ mit starkem -I-Effekt in **24** übt praktisch keinen erkennbaren Einfluß auf die Lage der ν_{CO} -Schwingungsbanden aus. Diese Beobachtung trifft auch auf die Werte der ^{31}P -NMR-Signale der $\mu - \text{P}$ -Liganden zu. Diese verlagern sich in der Reihe Cu, Ag, Au nur wenig zu tieferem Feld. Die Verschiebung fällt erwartungsgemäß bei den terminal an das Münzmetall gebundenen PPh_3 -Gruppen stärker aus und ist bei beiden Brückentypen beim Goldkomplexfragment besonders ausgeprägt. Alle Metallerweiterungskomplexe mit Ausnahme von **23** kristallisierten. Durch Verwendung von $\text{ClAgP}(p - \text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ statt ClAgPPh_3 wurden auch hier Einkristalle erhalten. Die homologen Verbindungen mit den beiden unterschiedlichen Brückenantomeren wurden röntgenstrukturanaly-

tisch untersucht.

2.3.1 Molekülstrukturen von

Os₃(μ-M^IR)(μ-SNph)(CO)₁₀ (R=PPh₃ - M^I=Cu 22, Au 25, R=P(p-C₆H₄F) - M^I=Ag 24) und Os₃(μ-M^IPPh₃)(μ-PPh₂)(CO)₁₀ (M^I=Cu 13, Ag 14, Au 15)

Die Moleküle der Verbindungen Os₃(μ-M^IPPh₃)(μ-PPh₂)(CO)₁₀ (M^I=Cu 13, Ag 14, Au 15) und Os₃(μ-M^IR)(μ-SNph)(CO)₁₀ (R=PPh₃ - M^I=Cu 22, Au 25, R=P(p-C₆H₄F) - M^I=Ag 24) kristallisierten im Fall von 13 - 15, 22 und 24 im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe P1} und im Fall 25 im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe C2/c. Die Gitterparameter, ausgesuchte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2.3 und 2.4 angegeben. Die Molekülstrukturen der Kupferderivate mit Butterflystruktur der Metallgerüste sind in den Abbildungen 2.4 und 2.5 illustriert. Die Moleküle besitzen als zentrales Fragment einen Osmium-Dreiring mit einem kantenverbrückenden Münzmetallatom. Die durch die beiden aufgespannten Ebenen Os(1)-Os(2)-Os(3) bzw. Os(1)-Os(2)-M(1) eingeschlossenen Winkel betragen bei den sulfidoverbrückten Verbindungen 22, 24 und 22 durchschnittlich 122.1(1) ° und bei den phosphidoverbrückten Verbindungen 13, 14 und 15 im Mittel 131.4(1) °. Bei den phosphidoverbrückten Metallatomclustern wird dieser Dihedralwinkel vom Kupfer über Silber zum Gold kleiner, während die sulfidoverbrückten Komplexe dieses Verhalten nicht zeigen. Die sulfidoverbrückten Clusterkomplexe haben im Vergleich der Münzmetallpaare beider Brückentypen generell einen größeren Dihedralwinkel, obwohl das Phosphorbrückensatom durch seine beiden Phenylreste sterisch anspruchsvoller ist als das Brückenschwefelatom mit seinem Naphthylrest und deshalb die Butterflywinkel dieser Derivate gegenüber den sulfidoverbrückten Münzmetallverbindungen verkleinert sein sollten. Eine mögliche Erklärung dafür ergibt sich aus den im Kristall vorhandenen Torsionsstellungen der aromatischen Ringsysteme der Brückenatome zu einem Phenylring des Triphenylphosphanliganden der Münzmetallatome. Sie würde für

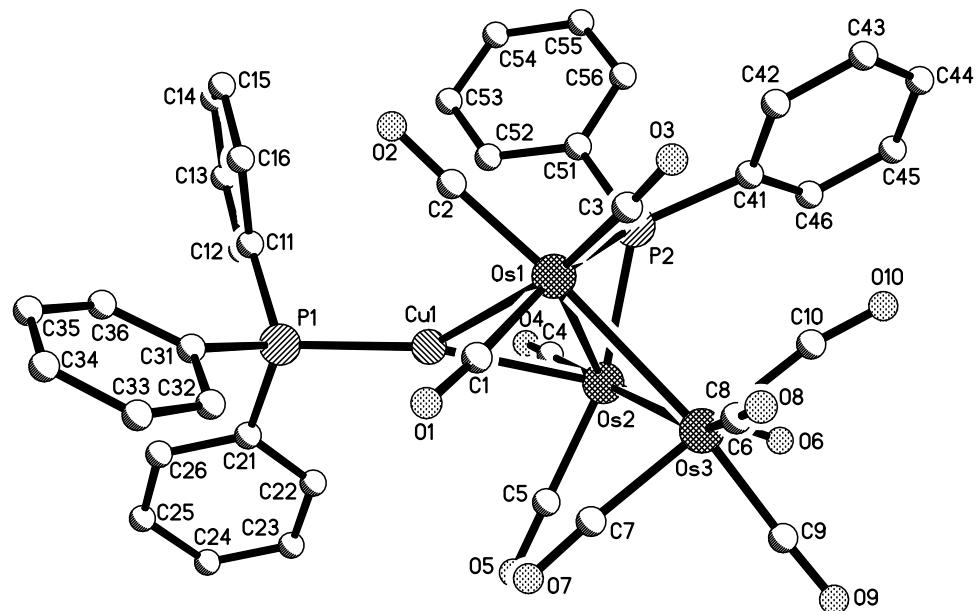


Abbildung 2.4: Molekülstrukturen der Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{M}^{\text{I}}\text{PPh}_3)(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu } 13, \text{Ag } 14, \text{Au } 15$)

| | E=SNPh | | | E=PPh ₂ | | |
|----------------|-------------|-------------|------------|--------------------|-------------|-------------|
| | 22 | 24 | 25 | 13 | 14 | 15 |
| Kristallsystem | triklin | triklin | monoklin | triklin | triklin | triklin |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | P $\bar{1}$ | C2/c | P $\bar{1}$ | P $\bar{1}$ | P $\bar{1}$ |
| a | 12.124(1) | 9.753(1) | 34.378(6) | 9.976(3) | 10.066(2) | 10.024(4) |
| b | 12.225(2) | 12.130(1) | 12.232(2) | 13.799(4) | 14.059(1) | 13.913(4) |
| c | 14.404(2) | 18.816(3) | 20.711(7) | 16.508(6) | 16.520(3) | 16.439(3) |
| α | 68.92(1) | 73.53(1) | | 75.86(2) | 75.12(1) | 75.55(2) |
| β | 79.80(1) | 80.42(1) | 104.91(2) | 76.04(2) | 76.27(2) | 76.48(2) |
| γ | 75.48(1) | 70.52(1) | | 70.12(2) | 69.11(1) | 68.95(2) |
| Z | 2 | 2 | 8 | 2 | 2 | 2 |
| Os(1)-Os(2) | 2.8434(5) | 2.9142(6) | 2.8942(11) | 2.9034(10) | 2.9480(7) | 2.9528(13) |
| Os(1)-Os(3) | 2.8864(6) | 2.8502(7) | 2.8600(11) | 2.9028(10) | 2.9034(7) | 2.8878(7) |
| Os(2)-Os(3) | 2.8589(6) | 2.8712(6) | 2.8608(8) | 2.8900(8) | 2.8920(7) | 2.8994(9) |
| Os(1)-E | 2.4055(17) | 2.404(2) | 2.410(3) | 2.3676(17) | 2.362(2) | 2.371(2) |
| Os(2)-E | 2.4020(18) | 2.410(2) | 2.407(3) | 2.3599(18) | 2.369(2) | 2.367(2) |
| Os(1)-M(1) | 2.6303(9) | 2.8058(9) | 2.7838(7) | 2.6393(10) | 2.8048(8) | 2.7910(10) |
| Os(2)-M(1) | 2.6122(9) | 2.7924(8) | 2.7644(8) | 2.6644(11) | 2.8141(7) | 2.7831(9) |
| M(1)-P(1) | 2.232(2) | 2.420(2) | 2.307(3) | 2.2428(17) | 2.4210(19) | 2.309(2) |

Tabelle 2.3: Ausgewählte Kristalldaten, Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $\text{Os}_3(\mu-\text{M}(1)\text{PR}_3)(\mu-\text{E})(\text{CO})_{10}$ ($\text{E}=\text{SNPh}$ R=Ph M(1)=Cu **22**, Au **25**, R= $p-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ M(1)=Ag **24**, E=PPh₂ R=Ph M(1)=Cu **13**, Ag **14**, Au **15**), Teil 1 (Bindungslängen in Å, -winkel in °)

| | | E=SNph | | | E=PPh ₂ | | |
|-------------------|------------|------------|------------|----------|--------------------|----------|--|
| | 22 | 24 | 25 | 13 | 14 | 15 | |
| Os(1)-Os(2)-Os(3) | 60.818(14) | 59.025(16) | 59.60(2) | 60.14(2) | 59.614(19) | 59.13(2) | |
| Os(2)-Os(3)-Os(1) | 59.326(14) | 61.240(15) | 60.78(2) | 60.16(2) | 61.151(16) | 61.36(3) | |
| Os(3)-Os(1)-Os(2) | 59.856(14) | 59.735(16) | 59.62(3) | 59.70(2) | 59.235(17) | 59.52(2) | |
| Os(1)-M(1)-Os(2) | 65.69(2) | 62.740(19) | 62.88(2) | 66.38(3) | 63.289(18) | 63.97(3) | |
| M(1)-Os(1)-Os(2) | 56.85(2) | 58.406(18) | 58.231(19) | 57.22(3) | 58.509(18) | 57.88(2) | |
| M(1)-Os(2)-Os(1) | 57.46(2) | 58.85(2) | 58.89(2) | 56.40(2) | 58.202(18) | 58.14(3) | |
| Os(1)-E-Os(2) | 72.52(5) | 74.51(6) | 73.86(9) | 75.78(5) | 77.09(6) | 77.09(6) | |
| E-Os(1)-Os(2) | 53.68(4) | 52.83(6) | 53.02(8) | 51.99(4) | 51.55(5) | 51.39(5) | |
| E-Os(2)-Os(1) | 53.80(4) | 52.67(5) | 53.12(8) | 52.23(4) | 51.36(5) | 51.52(5) | |
| E-Os(1)-M(1) | 100.10(5) | 99.46(6) | 95.92(7) | 86.52(5) | 88.79(5) | 88.20(5) | |
| E-Os(2)-Os(1) | 100.70(5) | 99.70(5) | 96.51(8) | 86.10(5) | 88.45(5) | 88.46(5) | |
| Butterflywinkel | 122.9(1) | 118.8(1) | 125.6(1) | 134.3(1) | 129.9(1) | 130.0(1) | |

Tabelle 2.4: Ausgewählte Kristalldaten, Bindungslängen und-winkel der Verbindungen $\text{Os}_3(\mu-\text{M}(1)\text{PR}_3)(\mu-\text{E})(\text{CO})_{10}$ ($\text{E}=\text{SNph}$ R=Ph M(1)=Cu **22**, Au **25**, R=p-C₆H₄F M(1)=Ag **24**, E=PPh₂ R=Ph M(1)=Cu **13**, Ag **14**, Au **15**), Teil 2 (Bindungswinkel in °)

eine angenommene schwach polarisierte CH-Bindung zwischen den genannten Gruppen einen π -Wechselwirkungskontakt erlauben, wodurch sich ein Weg zur Vergrößerung der Butterflywinkel eröffnet. Demgegenüber würde die Form des Naphthylrestes der Schwefeldeivate den betrachteten Winkel verkleinern. Diese Winkelunterschiede liegen im Bereich von 5 bis 10 °.

Die Koordinationsgeometrien in den Os(CO)₄-Einheiten sind durch vier terminale Carbonylliganden und die beiden Metall-Metallbindungen jeweils oktaedrisch. Analoges gilt für die anderen Komplexfragmente des Osmiums, deren Ligandenumgebung sich aus den drei Carbonylliganden, dem verbrückenden Phosphor- bzw. Schwefelatom und zwei Metall-Metallbindung zusammensetzt. Die Osmium-Osmiumbindungsängen sind in den phosphidoverbrückten Münzmetallclustern immer etwas länger als die in den sulfidoverbrückten Derivaten. Ein derartiger Sachverhalt spricht für besser überlappende Grenzorbitale der Bindungssorbitale des Schwefels (π -Effekt). In der Regel hat erwartungsgemäß die Os-Os-Bindungsänge, welche durch das Münzmetall zusätzlich verbrückt ist, die größte Bindungsänge. Ausnahmen bilden die kupferverbrückten Verbindungen 13 und 22.

2.4 Reaktionen der Triosmiumanionen 11, 17, 16, 20 und 21 mit Quecksilberverbindungen unterschiedlicher Funktionalität

Nachdem die gezielte Expansion der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Clusteranionen mit den Münzmetallverbindungen erfolgreich durchgeführt wurde sollten weitere, zum Wasserstoff isolobale, Komplexfragmente eingesetzt werden. Die Wahl fiel auf Hg(I)- und Hg(II)-Verbindungen, die als gute Clustererweiterungsoptionen bekannt sind [58, 59, 60, 61, 62, 43]. Insbesondere wurde mit HgCl₂ der Aufbau von spirocyclischen μ_4 – Hg-Cluster mit symmetrischer Umgebung um das Hg-Spiroatom angestrebt [79].

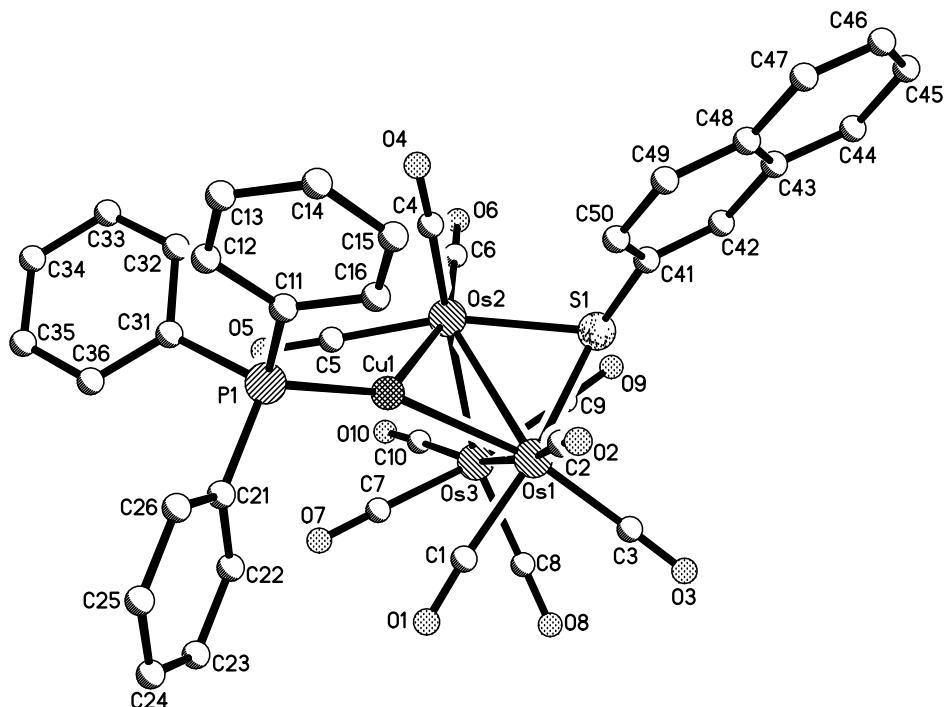
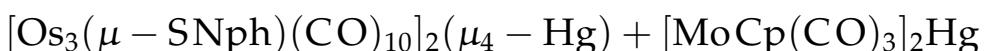
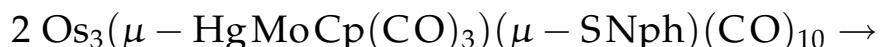


Abbildung 2.5: Molekülstrukturen der Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{M}^{\text{I}}\text{R})(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = \text{PPh}_3$ - $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}$ 22, Au 25, $\text{R} = \text{P}(p - \text{C}_6\text{H}_4\text{F})$ - $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}$ 23)

2.4.1 Reaktion von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ 20 mit dem Komplexfragment $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$

In einem ersten Experiment wurde die Verbindung **20** mit der monofunktionellen Hg(II)-Verbindung $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Rotfärbung der Reaktionslösung während der einstündigen Dauer zeigte eine Reaktion an. Zusätzlich wurde die Reaktion mittels DC und ν_{CO} -IR-Spektroskopie verfolgt. Anschließend wurde das CH_2Cl_2 im Vakuum abdestilliert und der verbliebene rote Rückstand chromatographisch in seine Komponenten zerlegt. So konnte die angestrebte rote Verbindung $\text{Os}_3(\mu-\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}$ **26** in einer Ausbeute von 76 % erhalten werden. Die ν_{CO} -Schwingungsbanden von **26** umfassen den Bereich von 1878 cm^{-1} bis 2103 cm^{-1} . Die tiefliegende Bande von **26** bei 1878 cm^{-1} lässt sich wohl auf das Fragment $\text{HgMoCp}(\text{CO})_3$ zurückführen, wie es ein Vergleich mit solchen Absorptionsbanden in $\text{Re}_2(\mu-\text{H})(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ ($\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}(\text{CHCl}_3)$) mit Wellenzahlen von 2098w, 2070m, 1983vs, 1944s [47] und der daraus synthetisierten, quecksilberhaltigen Verbindung $\text{Re}_2(\mu-\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ ($\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}(\text{CHCl}_3)$) mit Wellenzahlen von 2060s, 2000vs, 1981s, 1957s, 1898m, 1869m [80] erkennen lässt.

Obwohl quecksilberhaltige Verbindungen des dargestellten Typs häufig zur Verknüpfungssymmetrisierung um das Hg-Atom neigen, trifft dieser Umstand auf den dargestellten Komplex nicht zu [33]. Eine Symmetrisierungsreaktion gemäß



wurde zumindest bei Raumtemperatur nicht beobachtet. Für das Fehlen dieser Reaktion sprach auch die relativ hohe Produktausbeute von **26** sowie das Fehlen von Nebenprodukten. Außerdem löste sich die Verbindung bei Raumtemperatur in verschiedenen handelsüblichen Lösungsmitteln ohne Zerfall.

| Bindungslänge/Å | Bindungswinkel/° |
|-------------------|-------------------|
| Os(1)-Os(2) | 2.8648(5) |
| Os(1)-Os(3) | 2.8581(7) |
| Os(2)-Os(3) | 2.9284(6) |
| Os(2)-S(1) | 2.404(2) |
| Os(3)-S(1) | 2.400(2) |
| Os(2)-Hg(1) | 2.8186(7) |
| Os(3)-Hg(1) | 2.8176(7) |
| Hg(1)-Mo(1) | 2.7476(9) |
| Mo(1)-X(Centroid) | 2.02(1) |
| | |
| | Os(1)-Os(2)-Os(3) |
| | Os(2)-Os(3)-Os(1) |
| | Os(2)-Os(1)-Os(3) |
| | Os(2)-S(1)-Os(3) |
| | Os(2)-Hg(1)-Os(3) |
| | S(1)-Os(2)-Hg(1) |
| | S(1)-Os(3)-Hg(1) |
| | S(1)-Os(2)-Os(3) |
| | S(1)-Os(3)-Os(2) |
| | Hg(1)-Os(2)-Os(3) |
| | Hg(1)-Os(3)-Os(2) |
| | Butterflywinkel |
| | 134.4(1) |

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Os}_3(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{SNPh})(\text{CO})_{10}$ **26**

2.4.2 Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{SNPh})(\text{CO})_{10}$, **26**

Die Substanz kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit $Z(\text{Formeleinheiten})=2$ je Elementarzelle. Die Gitterparameter der Zelle sind $a = 9.519(2)$ Å, $b = 10.727(2)$ Å, $c = 17.027(1)$ Å, $\alpha = 72.86(1)$ °, $\beta = 80.15(1)$ ° und $\gamma = 79.51(1)$ °. Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.5 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.5 veranschaulicht. Das zentrale Molekülfragment besteht aus einem Osmiumdreiring. Die sulfido-verbrückte Metallkante ist zusätzlich durch ein Quecksilberatom verbrückt, welches eine weitere Bindung zu einer $\text{MoCp}(\text{CO})_3$ -Einheit besitzt. Der vermessene Kristall war fehlgeordnet. Dadurch erscheint der Cyclopentadienylring als virtueller C_6 -Ring. Die Existenz des Cp-Rings ist aber durch ein ^1H -NMR-Spektrum mit einem Signal bei 5.5 ppm (s) gesichert. Wie im Fall der Münzmetallcluster handelt es sich um einen Cluster mit Butterflystruktur. Die durch die Metallatome Os(1)-Os(2)-Os(3) und Os(2)-Os(3)-Hg(1) aufgespannten Ebenen schließen einen

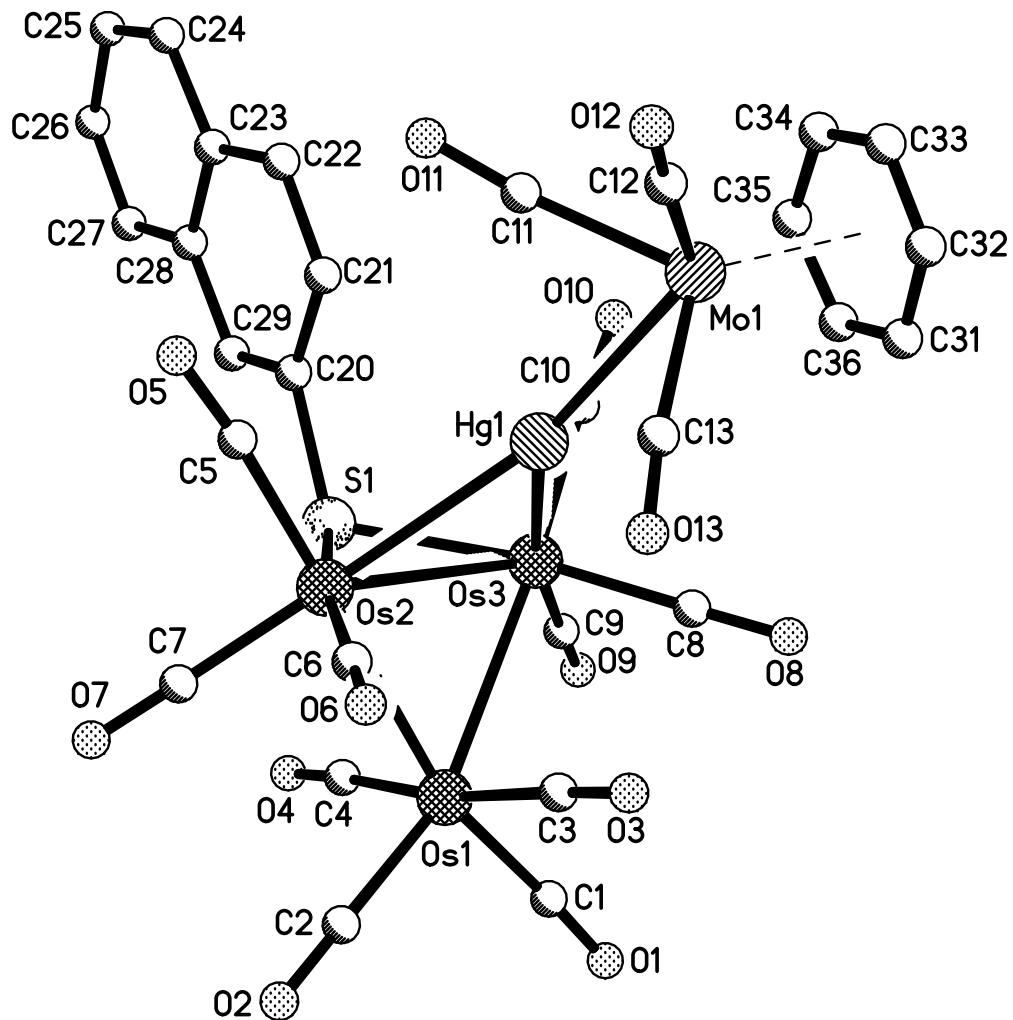


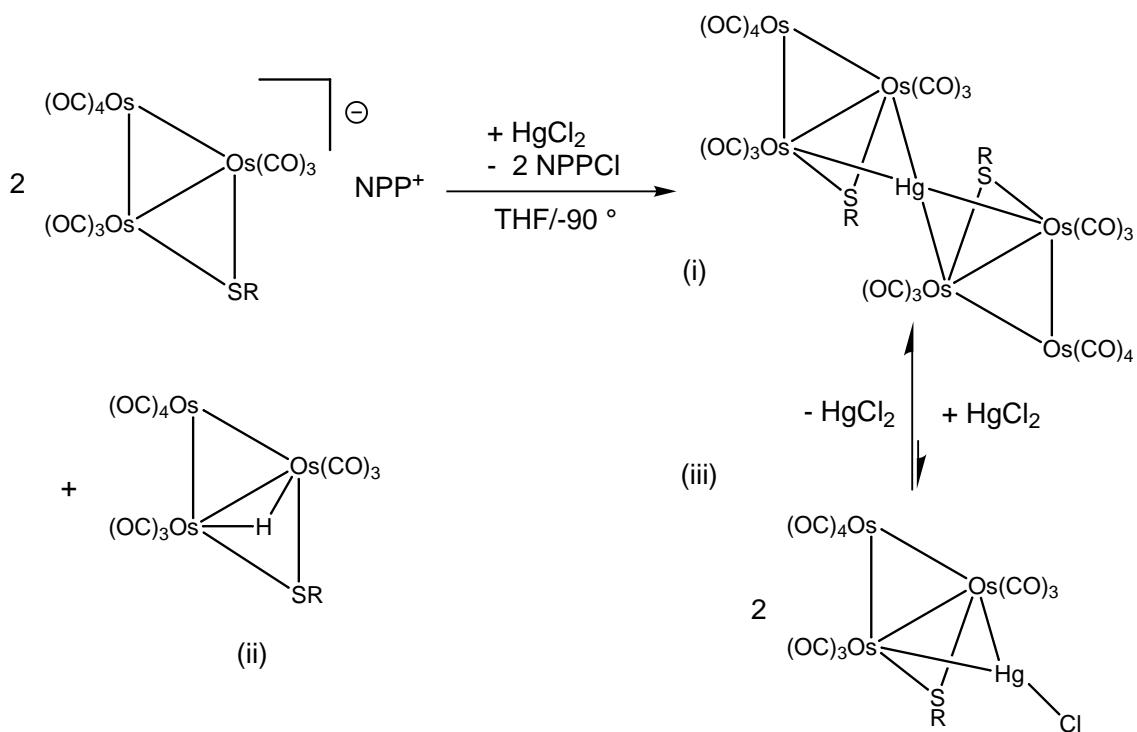
Abbildung 2.6: Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$ 26

Winkel von 134.4(1) ° ein. Er liegt im Bereich der bereits diskutierten Münzmetallcluster mit Phosphidobrücken **13**, **14** und **15**.

Die Abstände der Osmiumatome sind vergleichbar mit denen der sulfidoverbrückten silberhaltigen Münzmetallverbindung **24** (Tabelle 2.3). Die heteronuklearen Os(1)-Hg(1)- und Os(2)-Hg(1)-Bindungslängen von 2.8176(7) Å bzw. 2.8186(7) Å liegen im üblichen Bereich anderer Os- μ_3 - bzw. Os- μ_4 -Hg-Bindungslängen [58, 59, 60, 61]. Die Hg(1)-Mo(1)-Bindung ist mit einer Länge von 2.7476(9) Å vergleichbar mit der des Molekülfragments $\text{Fe}_2(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)$ einer höherkernigen Verbindung mit 2.764(1) Å [66], aber kürzer als die in den Verbindungen $\text{Mn}_3(\mu_3 - \text{H})(\text{CO})_{12}(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)$ mit 2.790(1) Å [67] und in $\text{Re}_2(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit 2.7876(13) Å [80].

2.4.3 Darstellung der spirocyclischen Verbindungen [Os₃(μ -SR)(CO)₁₀]₂(μ_4 - Hg) (R=Nph **29**, Ph **30**)

Nachdem die Synthese von **26** in guten Ausbeuten möglich war, lag es nun nahe, zwei Clusteranionen mit HgCl₂ zum heptanuklearen spirocyclischen Cluster zu verknüpfen. Zunächst wurde dazu HgCl₂ in THF gelöst und auf -90 °C zur Steigerung der Selektivität abgekühlt. Dann wurden jeweils 2 Äquivalente der Anionen [NPP][Os₃(μ - SR)(CO)₁₀] (R=Nph **20**, Ph **21**), gelöst in THF, innerhalb von 15 min zugetropft. Zur Steigerung des Umsatzes wurde das Reaktionsgemisch nach 15 min auf Raumtemperatur erwärmt und danach das Lösungsmittel unter Vakuumbedingungen abdestilliert. Die Produktabtrennung des erhaltenen orangefarbenen Rückstandes erfolgte dickschicht-chromatographisch. Die Ausbeuten von [Os₃(μ - SR)(CO)₁₀]₂(μ_4 - Hg) (R= Nph **29**, Ph **30**) betrugen 54 bzw. 69 % neben geringen Stoffmengen der Substanzen **18** bzw. **19**. Letztere ergaben sich durch Protonierung der eingesetzten Anionen **20** und **21**. Durch Kristallisationsversuche der siebenkernigen spirocyclischen Metallclusterverbindungen konnte die Verbindung **30** in Form von Einkristallen erhalten werden, während die orangefarbenen feinnadeligen Kristalle von **29** für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ungeeignet waren. Die Molekülstruktur von **30** ist in Abbildung 2.7 aufgeführt. Wurden der-



Schema 2.10: Reaktion von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}]$ (R=Nph **20**, Ph **21**) mit HgCl_2 zu $[\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}](\mu_4-\text{Hg})$ (R=Nph **29**, Ph **30**)

artige Kristallisationsversuche über einen längeren Zeitraum durchgeführt, ergaben sich jeweils geringe Stoffmengen eines neuen orangefarbenen Festkörpers. Letztere zeigten im ν_{CO} -Schwingungsbereich, verglichen mit den Hauptprodukten **29** und **30**, jeweils ein übereinstimmendes Erscheinungsbild mit ca. 7 bis 8 cm^{-1} verringerten ν_{CO} -Bandenlagen. Demzufolge könnte es sich um Nebenprodukte des Typs $\text{Os}_3(\mu-\text{HgCl})(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}$ (R=Nph, Ph) handeln (Schema 2.10). In Übereinstimmung damit würde ein am Hg-Atom terminal gebundener Chloridligand einen schwachen π -Delokalisationseffekt ausüben, um die beobachtete Änderung der Schwingungsbanden hervorzurufen. So mit kann der in Schema 2.10 aufgeführte Reaktionsverlauf vorgeschlagen werden.

Vergleicht man die ν_{CO} -IR-Spektren der $\mu_4-\text{Hg}$ -Derivate **29** und **30** mit dem der Verbindung **26** ($\mu_3-\text{Hg}$ -Brückenatom) bzw. mit denen der münzmetallverbrückten Cluster **22**, **23** und **25**, so haben die quecksilberhaltigen Cluster hier eine gemeinsame hochliegende Frontabsorp-

tionsbande bei ca. $\nu_{\text{CO}} = 2110 \text{ cm}^{-1}$. Unter Heranziehung von theoretischen Überlegungen kann dafür auch eine Veränderung der Orbitalgeometrie am Hg-Atom mitverantwortlich sein. Beispielsweise verringert sich für das μ_4 – Hg-Brückenatom die Orbitalgeometrie von einer kugelförmigen sp^3d^5 - zur zylindrischen spd^5 -Geometrie. Dadurch ergeben sich zwei antibindende p -Orbitale, welche durch Elektronendichtheverschiebungen vom Typ $d\sigma \rightarrow p\sigma^*$ - und/oder $d\pi \rightarrow p\pi^*$ teilweise depopuliert werden [34, 35, 36]. Für diese Interpretation liefern bisher nur die ν_{CO} -Bandenlagen einen Hinweis, während die Metall-Metall-Bindungslängen darauf keinen signifikanten Hinweis ergeben.

Ein Blick auf die Molekülstruktur von **30** in Abbildung 2.7 zeigt, daß beide schwefelgebundenen Phenylringe der Os_3 -Einheit durch die Verknüpfung mit dem als sp -Hybridtyp gebundenen Quecksilberatom auf der gleichen Molekülseite arrangiert sind. Die vorhandene Raumausfüllung ist sehr kompakt und würde beim Wechsel zu Naphthylresten in **29** anwachsen. Seine geringere Ausbeute von 54 % verläuft parallel dazu.

2.4.4 Molekülstruktur von [$\text{Os}_3(\mu-\text{SPh})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4-\text{Hg})$ **30**

Das Molekül kristallisierte im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$. Die Gitterparameter sind $a = 18.441(3) \text{ \AA}$, $b = 24.899(5) \text{ \AA}$, $c = 11.366(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 108.23(2)^\circ$. Die Elementarzelle beinhaltet 4 Formeleinheiten. Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.6 angegeben. Der Aufbau des Moleküls ist in Abbildung 2.7 veranschaulicht. Das zentrale Fragment des Moleküls **30** besteht aus zwei Osmiumdreiringen, welche über jeweils eine Metallkante mit einem spirocyclisch umgebenden μ_4 -Quecksilberatom verbunden sind. Die Fragmente $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Os}(3)\text{-Hg}(1)$ bzw. $\text{Os}(1\text{A})\text{-Os}(2\text{A})\text{-Os}(3\text{A})\text{-Hg}(1)$ zeigen jeweils eine Butterflystruktur mit einem Butterflywinkel von $125.9(1)^\circ$. Letzterer liegt somit im Bereich der beschriebenen sulfidoverbrückten Metallclusterkomplexe **22**, **24** und **25**. Er ist etwas kleiner als die der phosphidoverbrückten Münzmetallcluster **13**, **14** und **15** bzw. des quecksilberverbrückten Metallkom-

| Bindungslänge/Å | Bindungswinkel/° |
|-------------------|------------------|
| Os(1)-Os(2) | 2.9079(11) |
| Os(1)-Os(3) | 2.8610(9) |
| Os(2)-Os(3) | 2.8614(9) |
| Os(1)-S(1) | 2.407(3) |
| Os(2)-S(1) | 2.401(4) |
| Os(1)-Hg(1) | 2.8754(7) |
| Os(2)-Hg(1) | 2.8902(8) |
| Os(1)-Os(2)-Os(3) | 59.45(2) |
| Os(2)-Os(3)-Os(1) | 61.08(2) |
| Os(2)-Os(1)-Os(3) | 59.47(2) |
| Os(2)-S(1)-Os(3) | 74.43(10) |
| Os(1)-Hg(1)-Os(1) | 60.58(2) |
| S(1)-Os(1)-Hg(1) | 97.49(8) |
| S(1)-Os(2)-Hg(1) | 97.24(8) |
| S(1)-Os(1)-Os(2) | 52.69(8) |
| S(1)-Os(2)-Os(1) | 52.89(8) |
| Hg(1)-Os(1)-Os(2) | 59.96(2) |
| Hg(1)-Os(2)-Os(1) | 59.46(2) |

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Os}_3(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **30**

plexes **26**. Die einzelnen Schmetterlingsfragmente sind über das gemeinsame Hg-Atom miteinander verbunden. Der Torsionswinkel der beiden durch die Atome Os(1)-Os(2)-Hg(1) bzw. Os(1A)-Os(2A)-Hg(1) aufgespannten Ebenen beträgt $32.0(1)^\circ$. Dieser Winkel besitzt damit einen ähnlichen Wert wie derjenige des sulfidoverbrückten Systems $[\text{Os}_3(\mu - \text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ mit ca. 25° [61]. Die Anordnung der beiden über das Hg-Atom verbundenen Os_3 -Fragmente ist cisoid. Somit liegen beide Sulfidobrückensatome auf einer Seite des Moleküls, welches auch auf das zuvor beschriebene Molekül $[\text{Os}_3(\mu - \text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ zutrifft. Die einzelnen Osmiumatome in der Verbindung **30** besitzen eine wenig verzerrte oktaedrische Anordnung. Diese besteht bei den $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Einheiten aus den vier Carbonylliganden und den Os(3)-Os(2) bzw. Os(3)-Os(1)-Bindungen und bei den Brückenmetallatomen aus den drei Carbonylliganden, der Bindung zur Sulfidobrücke, der Os-Os- und der Os-Hg-Bindung. Die durch das Quecksilberatom verbrückte Metallkante Os(1)-Os(2) besitzt mit $2.0979(11)$ Å einen gegenüber den weiteren Os-Os-Bindungslängen mit $2.8610(9)$ Å bzw. $2.8614(9)$ Å vergrößerten Abstand. Die Bindungsverlängerung ist jedoch nicht so gravie-

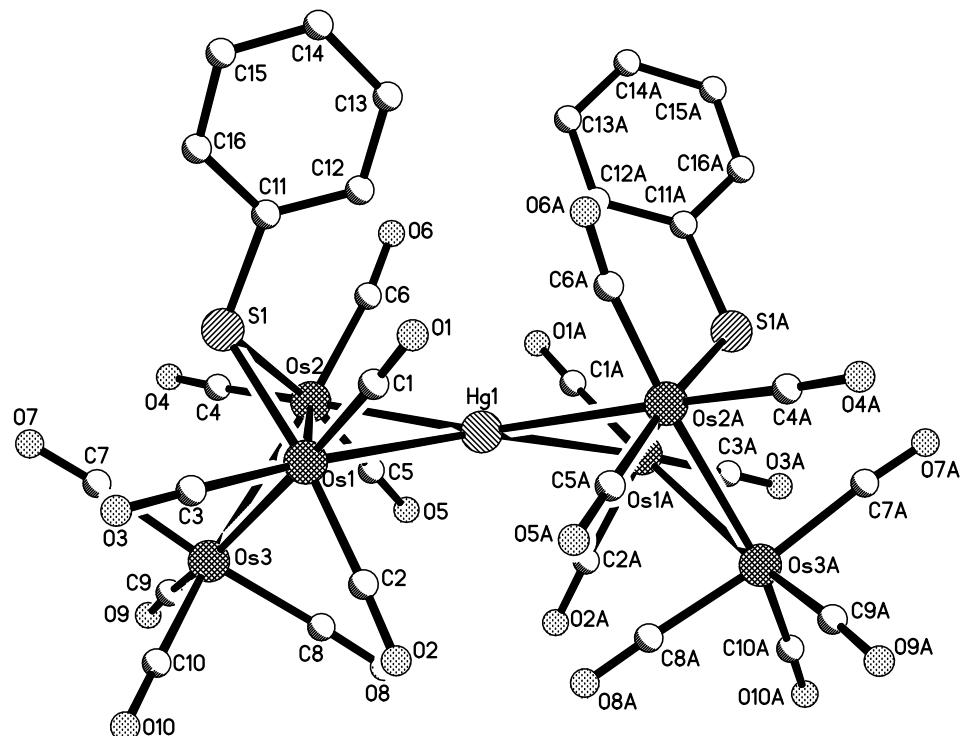


Abbildung 2.7: Molekülstruktur von $[\text{Os}_3(\mu-\text{SPh})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4-\text{Hg})$

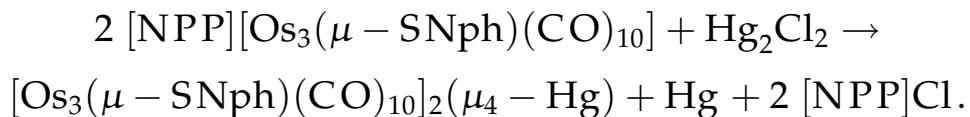
rend wie in der Verbindung **26**, wo sich die Bindung auf 2.9284(6) aufweitet. Die Bindungslängen in **30** sind aber mit der von $[\text{Os}_3(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4-\text{Hg})$ vergleichbar [61]. Ebenso verhält es sich mit den Os-Hg-Bindungslängen. Diese differieren in der Titelverbindung etwas, besitzen jedoch im Durchschnitt eine ähnliche Länge wie die Os-Hg-Bindungen in $[\text{Os}_3(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4-\text{Hg})$. Die anderen Os-Hg-Bindungslängen Os(1)-Os(3) und Os(2)-Os(3) sind gleich.

2.4.5 Umsetzung von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ **20** mit Hg_2Cl_2

Die bisherigen Beobachtungen zeigten, daß es möglich war, sowohl μ_3 - als auch symmetrische μ_4 -Hg-Verbindungen zu synthetisieren. Als nächster Schritt wurde nun versucht, mit Hg_2Cl_2 zwei Anionen **20** mit einer Diquecksilber-Bindungsgruppe zu verknüpfen. Dazu wurde eine zu **20** äquimolare Menge des Hg(I)-Salzes in THF suspendiert und bei -90 °C das Anion innerhalb von 15 min zudosiert. Überraschenderweise trat trotz der vorliegenden Suspension sofort eine Reaktion ein, die sich in einer Schwarzfärbung der Vorlage bemerkbar machte. Nach 15 min Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, die vorhandenen Produkte chromatographisch abgetrennt und identifiziert. Dabei wurde die bereits bekannte spirocyclische Verbindung **29** in der vergleichsweisen geringen Ausbeute von 28 % und Quecksilbermetall gefunden.

Die beschriebene Reaktion zeigt als auffälligstes Merkmal die spontane Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches. Aufgrund der Isolierung von **29** kann geschlossen werden, daß eine Redoxreaktion stattfand. Sie wurde initiiert durch die spontane Disproportionierung vom Edukt Hg_2Cl_2 , wodurch sich das schwarz auftretende Quecksilbermetall Hg(0) und HgCl_2 erklärt. Letztere reagiert in bekannter Weise mit dem Anion **29**. Unter den geschilderten Bedingungen ist der Reaktionsverlauf nicht vollständig. Die Ausbeute von **29** betrug statt 54 % (Kapitel 2.4.3) jetzt nur noch 28 % der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge vom Anion **20**. Somit ergibt sich die Bruttoreaktionsglei-

chung



Das Hg_2Cl_2 liegt an der Phasengrenzfläche als weißes Pulver vor. Seine Dissoziation vollstreckt sich gemäß



Das zudosierte Clusteranion **20** reagiert deshalb sofort in einer Ionenreaktion mit den Hg_2Cl^+ -Ionen und leitet die bekannte Disproportionierungsreaktion



ein.

2.4.6 Darstellung spirocyclischer μ_4 -Hg-Verbindungen mit asymmetrischer Umgebung

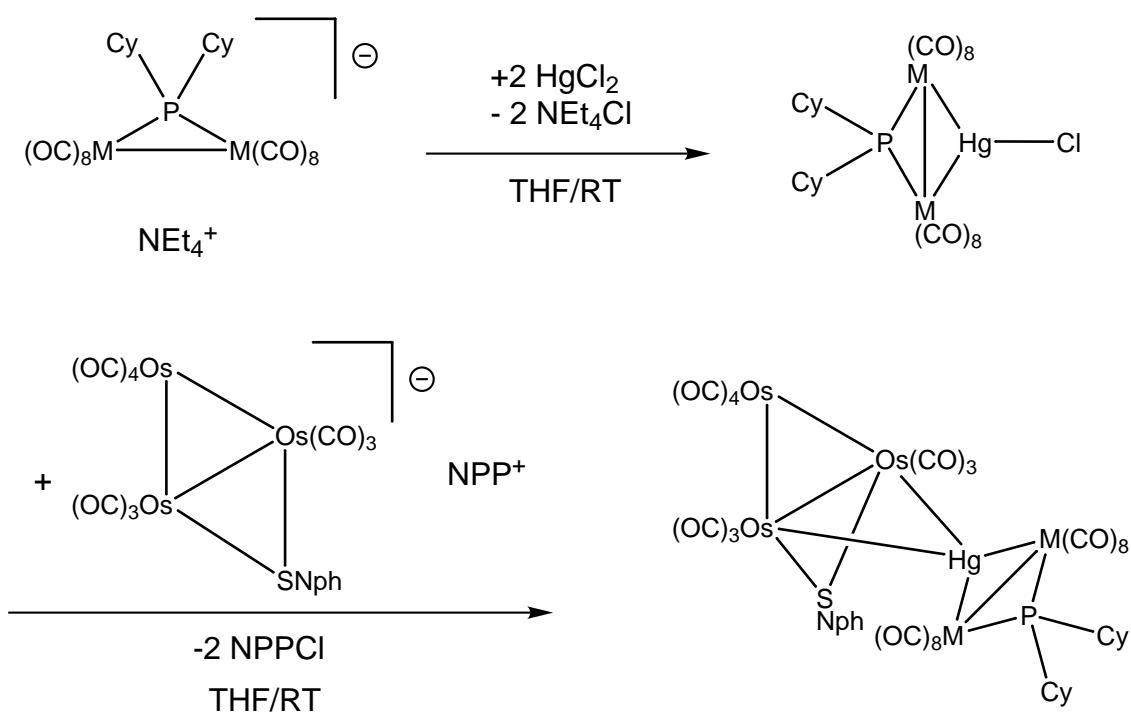
Die bereits synthetisierte μ_3 - Hg-Verbindung **26** verhielt sich bei Raumtemperatur redistributionsstabil. Als nächstes galt es zu untersuchen, ob auch eine asymmetrische Vierfachkoordination um das Hg-Atom möglich und stabil ist. Die Wahl fiel auf die Verbindungen $\text{M}_2(\mu - \text{HgCl})(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ ($\text{M}=\text{Mn, Re}$) [80, 79, 47]. Zu diesen in situ in einer THF-Lösung erzeugten Moleküle wurden äquimolare Mengen des ebenfalls in THF gelösten Anions **20** zugegeben. Zur Ver vollständigung dieser Umsetzung erfolgte ein Wechsel des Lösungsmittels von THF zum koordinationschemisch inaktiveren Chloroform. Nach einer einstündigen Reaktionszeit wurde zur Produktabtrennung zunächst eine Filtration über Kieselgel durchgeführt, um unlösliche Bestandteile und Salze abzutrennen, und danach das Lösungsmittel abdestilliert. Es wurden zwei orangefarbene Verbindungen in den Ausbeuten von 42 % ($\text{M}=\text{Mn}$) und 65 % ($\text{M}=\text{Re}$) erhalten. Spektroskopische Daten weisen auf die angestrebte formelmäßige Zusammensetzung $[\text{M}_2(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M}=\text{Mn}$ **27**, Re **28**) hin. Im Gegensatz zu den bekannten spirocyclischen Verbindungen $[\text{M}_2(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) [48, 74] sind

die dargestellten Substanzen in THF und CDCl_3 überraschenderweise gut löslich. Die Integration im ^1H -NMR-Spektrum der beiden Signalgruppen der Cyclohexyl- bzw. Naphthylreste ergibt das erwartete Verhältnis von 22 (2 Cy) zu 7 (Nph). Die Verbindungen **27** und **28** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale bei 232.6 ppm für **27** bzw. 136.2 ppm für **28**. Demgegenüber haben die Vergleichsverbindungen $\text{M}_2(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale bei 184.6 ppm ($\text{M}=\text{Mn}$) bzw. 63.1 ppm ($\text{M}=\text{Re}$). Durch Deprotonierung werden die Signale der Phosphorbrücken in den Anionen der letztgenannten Verbindungen zu 209 ppm ($\text{M}=\text{Mn}$) und 89 ppm ($\text{M}=\text{Re}$) tieffeldverschoben. Sie werden schließlich durch eine Redoxkondensation mit ClAuPPh_3 in die Verbindungen $\text{M}_2(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ überführt, die zusätzlich tieffeldverschobene Signallagen von 248.7 ppm ($\text{M}=\text{Mn}$) und 134.9 ppm ($\text{M}=\text{Re}$) besitzen. Des Weiteren sind für $\text{M}=\text{Re}$ noch zusätzliche Signallagen zum Vergleich vorhanden. Das ^{31}P -NMR-Signal besitzt für die Verbindung $\text{Re}_2(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ den Wert von 139.1 ppm und für die Verbindung $\text{Re}_2(\mu - \text{HgCl})(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ den Wert von 122 ppm [80, 79, 47]. Aufgrund der Integrationsverhältnisse der ^1H -NMR-Signale und der ^{31}P -NMR-Signallagen dieser Verbindungen erscheint der gegebene Strukturvorschlag nahe liegend. Trotz der vorhandenen Lösungsstabilität der Verbindungen **27** und **28** blieben Versuche zur Kristallisation erfolglos. In Schema 2.11 ist der Reaktionsweg aufgeführt.

2.4.7 Reaktion von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Ph}$ **11**, Et **17**, *i*-Bu **16** mit HgCl_2

Auch bei den Umsetzungen der phosphidoverbrückten Anionen mit den Quecksilerverbindungen unterschiedlicher Funktionalitäten wurde konzeptionell wie bisher vorgegangen. Aus Gründen einer übersichtlicheren Darstellung der Versuchsergebnisse wird zunächst von den Umsetzungen der Verbindung $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ **11** mit HgCl_2 berichtet.

Um analoge spirocyclische Cluster wie **29** und **30** zu erreichen, wurden die Edukte **11**, **17** und **16** unter den gleichen Reaktionsbedingungen



Schema 2.11: Reaktion von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SNPh})(\text{CO})_{10}]$ 20 mit $\text{M}_2(\mu - \text{HgCl})(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) zu $[\text{Os}_3(\mu - \text{SNPh})(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{M}_2(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8]$ ($\text{M} = \text{Mn}$ 27, Re 28)

wie in Kapitel 2.4.3 umgesetzt. Zunächst wurde eine farblose Lösung von HgCl_2 in THF in einem Schlenkrohr vorgelegt und auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Zu dieser Vorlage wurden innerhalb von 15 min 2 Äquivalente der Verbindung $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ **11** zudosiert. Innerhalb dieser Zeit färbte sich die Reaktionslösung karmesinrot. Nach weiteren 15 min Reaktionszeit wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei trübte sich die Lösung etwas ein und sie färbte sich bordeauxrot. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und die Komponenten des roten Rückstandes chromatographisch getrennt. Es resultierten zwei Fraktionen. Die ^{31}P -NMR-Kontrolle beider Fraktionen ergab vier Singuletts mit den Lagen 43.9 ppm, 85.4 ppm, 209.7 ppm und 216.6 ppm in unterschiedlichen Signalintensitäten. Die Fraktionen wurden zur Trennung der Komponenten mehrere Tage bei $8\text{ }^\circ\text{C}$ im Kühlschrank zur Kristallisation belassen. Durch mehrfaches Dekantieren der Lösungen wurden zunächst 2 Produkte als einkristalline Substanzen gewonnen. Sie waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Es waren die neue spirocyclische Verbindung $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ **33** und die neue, an ein Wagenrad erinnernde, Verbindung $\text{Os}_6(\mu_6-\text{Hg})(\mu-\text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ **34** mit einem aus Os-Atomen bestehenden Sechsring, welcher mit einem Hg-Atom zentriert ist. Von den restlichen Kristallen wurden ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Auf diesem Weg konnte die Signallage von 85.4 ppm der Verbindung **34** und die Signallage von 216.6 ppm der Verbindung **33** zugeordnet werden.

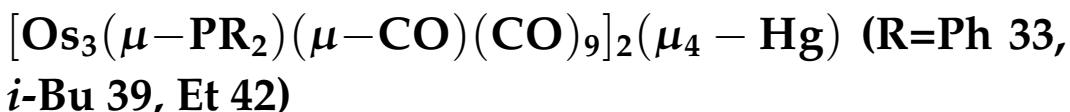
Weitere Reinsubstanzen kristallisierten nicht. Schließlich wurde durch wiederholte Experimente eine Fraktion, welche im ^{31}P -NMR-Spektrum fast ausschließlich die beiden vorher ungeklärten Signale mit gleicher Intensität neben einem wesentlich intensitätsschwächeren Signal von **34** zeigte, erhalten. Aus dieser in *n*-Pantan gelösten violetten Fraktion kristallisierte ein Gemisch von zwei Komponenten. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Einkristalle dieses Kokristalls lieferte nach einer Verfeinerung des gemessenen Datensatzes zumindest die Schweratomlagen der nachfolgenden Verbindungen. Danach bestand es neben **34** aus der neuen spirocyclischen Verbindung $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4-\text{Hg})[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]$ **32**. Sie unterscheidet sich von **33** dadurch, daß die Phosphidobrücke in

den beiden Os_3 -Fragmenten verschieden lokalisiert sind. Somit werden auch sämtliche gemessenen ^{31}P -NMR-Lagen erklärbar (Tabelle 3.12, Seite 110). In **32** hat das Fragment $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ das Signal von 43.9 ppm während das andere Fragment $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)-(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ das Signal von 209.7 ppm ergibt. Als Folge des unsymmetrischen Molekülaufbaus in **32** resultiert für das $\mu_4 - \text{Hg}$ -Atom gegenüber demjenigen in **33** eine Hochfeldverschiebung von 6.9 ppm. Die vorteilhaftesten Kristallisationsergebnisse lieferte für die Verbindung **32** ein Lösungsmittelsystem 1,4-Dioxan/*n*-Pantan. Die erhaltene Reinsubstanz zeigte ausschließlich die schon diskutierten NMR-Signalwerte. Leider zerfiel der Feststoff von **32** unmittelbar nach dem Entfernen der Mutterlauge. Um dennoch luftstabile Kristalle zu erhalten wurden die organischen Reste R am Brückenphosphoratom im Eduktanion **11** variiert. Die Wahl fiel auf R=Et und R=*i*-Bu. Die Anionen $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ (R=Et **17**, *i*-Bu **16**) wurden mit HgCl_2 analog umgesetzt. Dabei färbte sich auch hier die Reaktionslösung hellrot. Im Anschluß an eine Reaktionszeit von 15 min wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und dann das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die Trennung in die Komponenten sollte dickschichtchromatographisch erfolgen. Im Fall R=Et trat das Problem auf, daß das feste rote Komponentengemisch in CH_2Cl_2 wesentlich schlechter löslich war als die Gemische mit R=Ph bzw. R=*i*-Bu. Aufgrund dieser Tatsache entfiel eine chromatographische Produkttrennung für die Derivate mit R=Et. Um trotzdem eine Kristallisation des Produktes zu erreichen, wurde der rote Rückstand in einem größeren Lösungsvolumen CH_2Cl_2 aufgelöst und die Komponenten nach der Methode des Dampfdruckausgleichs in Gegenwart von *n*-Pantan kristallisiert. Tatsächlich konnten dadurch einige wenige Einkristalle erhalten werden, um eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Das Ergebnis für den Cluster $[\text{Os}_3(\mu - \text{PEt}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **42** ist in Abbildung 2.8 wiedergegeben.

Daneben gelang die chromatographische Aufarbeitung des Komponentengemisches für das Reaktionsgemisch mit R=*i*-Bu. Aus den erhaltenen beiden Fraktionen wurden zwei Feststoffe als Produkte isoliert. Nach deren Auflösung in CDCl_3 kristallisierten sie mittels der Dampfdruckausgleichsmethode in Gegenwart von *n*-

Pentan als die Reinsubstanzen $[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ **38** und $[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **39**. Die erhaltenen Einkristalle wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht (Abbildung 2.11).

2.4.8 Molekülstrukturen von



Die Kristalldaten der Verbindungen $[\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ (R=Ph **33**, *i*-Bu **39**, Et **42**) sind in Tabelle 2.7 aufgeführt. Die Verbindungen **33** und **42** kristallisierten im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2₁/c und die Verbindung **39** orthorhomatisch in der Raumgruppe Pca2/1. Die Moleküle besitzen als zentrales Atom ein durch 4 Osmiumatome spirocyclisch umgebenes Quecksilberatom. Die beiden Osmiumeinheiten bestehen aus jeweils drei Osmiumatomen. Im Gegensatz zu der bereits beschriebenen sulfidoverbrückten spirocyclischen Verbindung **30** bilden die jeweils vier Atome Os(1)-Os(2)-Os(3)-Hg(1) bzw. Os(4)-Os(5)-Os(6)-Hg(1) planare Einheiten ohne Butterflystruktur. Die Struktur der Verbindungen **33**, **39** und **42** ist in Abbildung 2.8 veranschaulicht. Zusätzlich unterscheiden sich die Strukturen der Titelverbindungen durch eine Verlagerung der Phosphidobrücke an eine zuvor nicht verbrückte Kante. Dadurch entsteht an der gegenüberliegenden Metallkante eine verbrückende Carbonylgruppe, deren Existenz sich auch in IR-Lösungsspektren durch eine tiefliegende ν_{CO} -Bande bei 1803 cm^{-1} in **33** bzw. 1813 cm^{-1} in **39** und **42** bemerkbar macht. Diese verbrückenden Gruppen liegen wie das zweiwertige Hg(1)-Atom in der durch die drei Os-Atome aufgespannten Ebene. Drei der restlichen Carbonylgruppen eines jeden Os_3 -Fragments liegen ebenfalls in dieser Ebene. Die restlichen sechs Carbonylgruppen stehen mit einem nahezu rechten Winkel auf ihr. Die Torsionswinkel der beiden am Hg-Atom verknüpften Triosmiumeinheiten sind am verbrückenden Phosphidoatom vom organischen Rest R abhängig. Sie liegen zwischen $46.3(1)^\circ$ (R=Ph) bis $83.3(1)^\circ$ (R=Et) bzw. $95.1(1)^\circ$ (R=*i*-Bu). Im Fall R=Ph **33** und R=Et **42** liegen

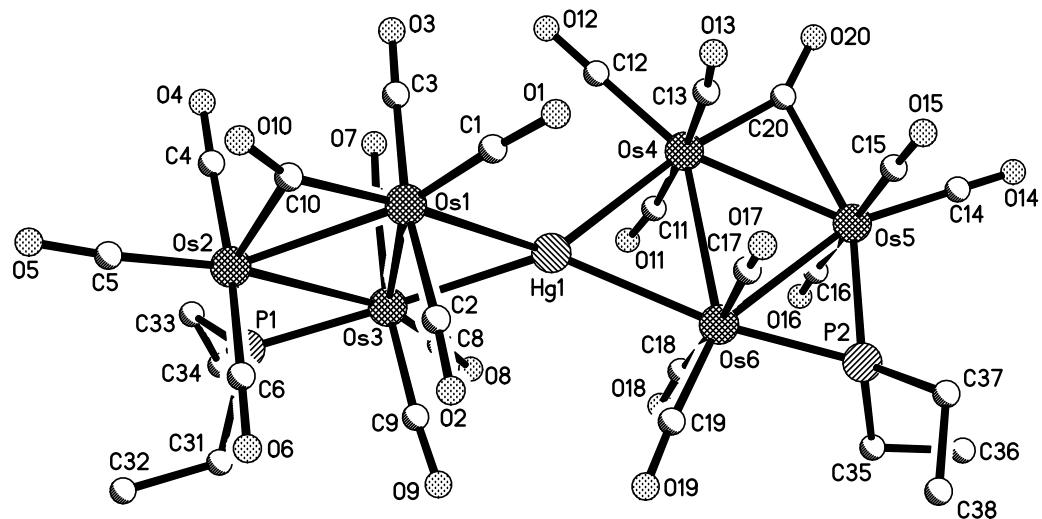


Abbildung 2.8: Molekülstruktur von $[\text{Os}_3(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ **42**

| | 33 | 42 | 39 |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | Pca2/1 | P2 ₁ /c |
| a | 19.482(4) | 17.177(3) | 22.005(4) |
| b | 15.934(3) | 8.5446(15) | 9.169(2) |
| c | 18.154(4) | 28.239(4) | 25.072(3) |
| β | 108.41(2) | | 104.91(2) |
| Z | 4 | 4 | 8 |

Tabelle 2.7: Ausgewählte Kristalldaten, Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[\text{Os}_3(\mu-\text{PR}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ (R=Ph **33**, *i*-Bu **39**, Et **42**) Teil 1 (Längen in Å, Winkel in °)

die Phosphidobrückennatome cisoid, während die isobutylsubstituierte Verbindung **39** bereits eine transoide Struktur im Festkörper aufweist. Die Energiebarriere für eine solche Torsion an einem spirocyclischen Quecksilberatom sollte niedrig sein [35, 63, 64, 65]. Deshalb sind unterschiedliche Torsionswinkel wie in den sulfidoverbrückten Verbindungen $[\text{Os}_3(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4-\text{Hg})$ (ca. 25 °) bzw. $[\text{Os}_3(\mu-\text{Smbt})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4-\text{Hg})$ (Hmbt=2-Mercaptobenzothiazol) (ca. 40 °) [61] und dem beschriebenen Metallcluster **30** mit ca. 54 ° sowie die genannten Winkel in den Verbindungen **33**, **42** und **39** nicht ungewöhnlich.

In den Verbindungen **42** und **39** ergeben sich für die quecksilberverbrückten Osmium-Osmiumkanten die längsten Metall-Metallabstände. Die carbonylverbrückten Os-Os-Metallkanten besitzen die kürzesten Metallbindungen. Die Bindungslängen für die phosphidoverbrückten Osmiumatome liegen dazwischen. Eine Ausnahme ist die Verbindung **33**. Während darin der Ring Os(1)-Os(2)-Os(3) dem beschriebenen Verhalten folgt, ist im anderen Ring Os(4)-Os(5)-Os(6) die phosphidoverbrückte Metallkante die längste. Insgesamt differieren hier die unterschiedlichen Metall-Metallbindungslängen Os(4)-Os(5), Os(4)-Os(6) und Os(5)-Os(6) nicht so stark wie in den anderen beschriebenen Dreiringen.

Die Os-Hg-Bindungslängen zeigen eine einheitliche Tendenz. Hier sind

| | 33 | 42 | 39 |
|-------------|------------|------------|------------|
| Os(1)-Os(2) | 2.9483(15) | 2.8820(18) | 2.9219(12) |
| Os(1)-Os(3) | 2.9738(13) | 2.9752(16) | 2.9820(12) |
| Os(2)-Os(3) | 2.8937(14) | 2.9352(19) | 2.8901(12) |
| Os(4)-Os(5) | 2.9252(16) | 2.8845(18) | 2.8924(11) |
| Os(4)-Os(6) | 2.9510(13) | 2.9804(16) | 2.9621(10) |
| Os(5)-Os(6) | 2.9623(12) | 2.9308(18) | 2.9331(12) |
| Hg(1)-Os(1) | 2.8223(13) | 2.859(2) | 2.7935(11) |
| Hg(1)-Os(3) | 2.8542(15) | 2.788(2) | 2.8491(12) |
| Hg(1)-Os(4) | 2.8871(13) | 2.859(2) | 2.8605(12) |
| Hg(1)-Os(6) | 2.8109(15) | 2.7891(19) | 2.7774(10) |
| Os(1)-P(1) | 2.318(6) | - | 2.337(5) |
| Os(2)-P(1) | 2.331(6) | 2.342(7) | 2.350(5) |
| Os(3)-P(1) | - | 2.335(8) | - |
| Os(5)-P(2) | 2.325(5) | 2.329(7) | 2.361(5) |
| Os(6)-P(2) | 2.311(6) | 2.324(8) | 2.338(5) |
| Os(1)-C(10) | - | 1.93(3) | - |
| Os(2)-C(10) | - | 2.37(3) | 2.36(2) |
| Os(2)-C(7) | 2.30(2) | - | - |
| Os(3)-C(7) | 2.07(2) | - | - |
| Os(3)-C(10) | - | - | 1.982(19) |
| Os(4)-C(14) | 1.99(2) | - | - |
| Os(4)-C(20) | - | 1.96(3) | 1.98(2) |
| Os(5)-C(14) | 2.28(2) | - | - |
| Os(5)-C(20) | - | 2.37(3) | 2.235(17) |

Tabelle 2.8: Ausgewählte Kristalldaten, Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[\text{Os}_3(\mu-\text{PR}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ (R=Ph **33**, *i*-Bu **39**, Et **42**) Teil 2 (Bindungslängen in Å, Winkel in °)
((-) Leerstellen durch unterschiedliche Atomnummerierungen)

| | 33 | 42 | 39 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| Os(1)-Os(2)-Os(3) | 61.19(3) | 61.51(4) | 61.73(3) |
| Os(2)-Os(3)-Os(1) | 60.31(3) | 58.36(4) | 59.66(3) |
| Os(3)-Os(1)-Os(2) | 58.50(3) | 60.12(4) | 58.61(3) |
| Os(4)-Os(5)-Os(6) | 60.16(3) | 61.66(4) | 61.12(3) |
| Os(5)-Os(6)-Os(4) | 59.30(3) | 58.41(4) | 58.76(3) |
| Os(6)-Os(4)-Os(5) | 60.54(3) | 59.94(4) | 60.12(3) |
| Os(1)-Hg(1)-Os(3) | 63.18(3) | 63.58(5) | 63.80(3) |
| Os(4)-Hg(1)-Os(6) | 62.37(3) | 63.69(5) | 63.77(3) |
| Hg(1)-Os(1)-Os(3) | 58.93(3) | 57.04(4) | 59.01(3) |
| Hg(1)-Os(3)-Os(1) | 57.88(3) | 59.38(4) | 57.19(3) |
| Hg(1)-Os(4)-Os(6) | 57.55(3) | 57.02(4) | 56.95(3) |
| Hg(1)-Os(6)-Os(4) | 60.08(3) | 59.30(4) | 59.68(3) |
| Os(1)-P(1)-Os(2) | 78.70(18) | - | 77.14(16) |
| Os(2)-P(1)-Os(3) | - | 77.7(2) | - |
| Os(5)-P(2)-Os(6) | 79.42(19) | 78.1(2) | 77.24(13) |
| Os(1)-C(10)-Os(2) | - | 83.6(10) | - |
| Os(2)-C(7)-Os(3) | 82.9(8) | - | - |
| Os(2)-C(10)-Os(3) | - | - | 83.0(7) |
| Os(4)-C(14)-Os(5) | 86.3(8) | - | - |
| Os(4)-C(20)-Os(5) | - | 83.0(10) | 86.5(7) |
| Torsionswinkel | 46.3(1) | 83.3(1) | 95.1(1) |

Tabelle 2.9: Ausgewählte Kristalldaten, Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[\text{Os}_3(\mu-\text{PR}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ (R=Ph **33**, *i*-Bu **39**, Et **42**) Teil 3 (Bindungswinkel in $^\circ$)
((-) Leerstellen durch unterschiedliche Atomnummerierungen)

immer die zur Phosphidobrücke transständigen Bindungen kürzer als die zur verbrückenden Carbonylguppe transständigen Bindungen. Durch die verbrückende Carbonylgruppe wird scheinbar ein schlechteres π -Akzeptorverhalten als durch die Phosphidobrücke wirksam. Derartige Bindungslängenunterschiede sind in **42** und **39** am ausgeprägtesten. Die gemessenen Werte liegen ganz allgemein im Bereich derjenigen von $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{Hg}]_3$ [68] und $\text{Os}_3(\mu_3 - \text{HgCo}(\text{CO})_4)(\mu_3 - \text{C}_2 - t - \text{Bu})(\text{CO})_9$ [65].

2.4.9 Molekülstruktur von $\text{Os}_6(\mu - \text{PPh}_2)_2(\mu_6 - \text{Hg})(\text{CO})_{20}$ **34**

Die Verbindung $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ **34** kristallisierte im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\bar{P}1$. Die Gitterparameter sind $a = 10.459$ Å, $b = 16.475(3)$ Å, $c = 16.676(4)$ Å, $\alpha = 83.63(1)$ °, $\beta = 87.55(1)$ ° und $\gamma = 82.52(1)$ °. Es handelt sich um eine neue wagenradähnliche Verbindung. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.9 aufgeführt. Das zentrale Molekülfragment besteht aus einem Ring von 6 Osmiumatomen, welche reifenartig ein Quecksilberatom umschließen, das im Zentrum des Rings angeordnet ist. Das Molekül besitzt weiterhin zwei Phosphidobücken, die an die Os-Atome Os(1)-Os(2) bzw. Os(3)-Os(4) gebunden sind. Die genannten Osmiumatome besitzen zusätzlich 3 Carbonylgruppen. Die beiden restlichen Atome Os(5) und Os(6) besitzen 4 Carbonylgruppen. Letztere Atome haben die übliche verzerrte oktaedrische Ligandenumgebung, welche aus den vier Carbonylgruppen und den beiden Os-Os-Bindungen besteht. Die zusätzliche Metall-Metallbindung zum Quecksilberatom führt zu einem Wechsel von der oktaedrischen zu einer verzerrten pentagonal bipyramidalen Ligandenumgebung. Die restlichen Os-Atome erreichen eine andere Ligandenanordnung, die aus den drei Carbonylgruppen, der Phosphidobrücke, den Os-Os-Metallbindungen und der Bindung zum Hg-Atom besteht. Eine Elektronenbuchhaltung für jedes Osmiumatom ergibt, daß die Os(5)- und Os(6)-Atome durch die Carbonylgruppen und die beiden Metallbindungen unter Vernachlässigung der Bindung zum Hg-Atom bereits 18 Valenzelektronen besitzen. Auch die

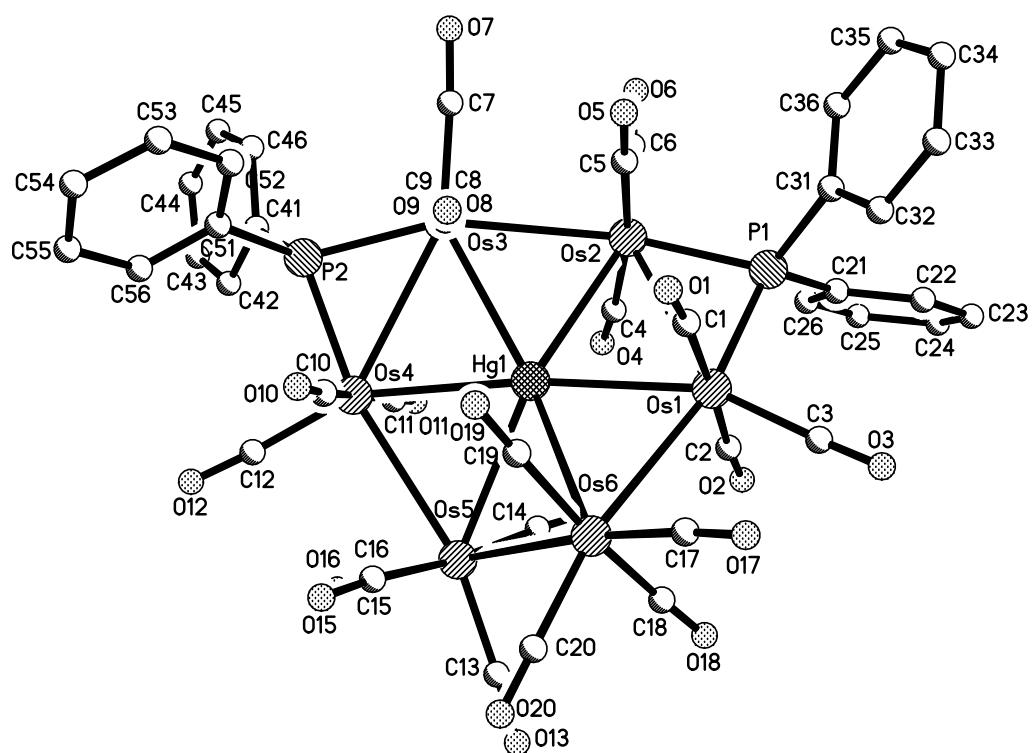


Abbildung 2.9: Molekülstruktur von $\text{Os}_6(\mu_6-\text{Hg})(\mu-\text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$

34

beiden Atome Os(2) und Os(3) besitzen 18 VE, wenn die Bindungselektronenzahl der Phosphidobrücke von drei ungleichmäßig aufgeteilt wird. Danach verbleiben noch zwei Valenzelektronen, die gleichzeitig auf die Atome Os(1) und Os(4) verteilt werden, wodurch beide jeweils auf eine Valenzelektronenzahl von 17 gelangen. Der Elektronenmangel dieser beiden Atome bezüglich der Edelgasregel kann mittels der gefundenen Molekülstruktur interpretiert werden. Aus den gemessenen Bindungswinkeln um das Hg-Atom folgt, daß nur der Winkel Os(1)-Hg(1)-Os(4) von $172.80(4)^\circ$ in der Lage ist, einer *sp*-Hybridisierung des Hg-Atoms zu entsprechen. Hierdurch entfallen über die Anteiligkeit der Bindungselektronen ebenfalls jeweils 18 Valenzelektronen auf Os(1) und Os(4). Die Os(1)-Hg(1)- und Os(4)-Hg(1)-Bindungslängen sind in Übereinstimmung mit den vereinfachten Modellbetrachtung auch die kürzesten. Somit besitzt das zentrale Quecksilberatom eine Formalladung von +2. Die längsten Bindungen haben die übrigen Atome Os(2), Os(3), Os(5) und Os(6), was mit der Modellvorstellung vereinbar ist.

Die Abbildung 2.10 zeigt den Metallcore der Verbindung **34**. Die beiden Os-Atome, welche vier Carbonylliganden besitzen, sind in den beiden oberen Abbildungen in den Vordergrund gestellt. Sie veranschaulichen die Twist-Konformation des Osmiumsechsring im Festkörper. Die endocyclischen Bindungswinkel erreichen an den Atomen Os(1) und Os(4) mit ca. 120° den höchsten Wert, während die analogen Bindungswinkel an Os(5) und Os(6) kleinere Werte haben und solche Winkel an den Atomen Os(2) und Os(3) dazwischen liegen. Im Idealfall würde eine Twistkonformation analog des Cyclohexanrings vorliegen. Die mittlere Illustration in Abbildung 2.10 beinhaltet zusätzlich das zentrale Quecksilberatom. Hierin wird annähernd die *sp*-Hybridisierung in den Verknüpfungen Os(1)-Hg(1)-Os(4) deutlich.

Für die sich jeweils gegenüberliegenden Verknüpfungen Os(2)-Hg(1)-Os(5) und Os(3)-Hg(1)-Os(6) wird durch die Twistkonformation des Sechsring eine weitere lineare Os-Hg-Os-Anordnung ausgeschlossen. Die phosphidoverbrückten Atome Os(1)-Os(2) besitzen mit $3.1023(15)$ Å den längsten Metall-Metallabstand. Bereits in den zuvor diskutierten Komplexen **1**, **33**, **42** und **39** zeigen die phosphidoverbrückten Osmiummetallkanten die längsten Bindungen. Es folgen die annähernd gleichen Bindungslängen von Os(1)-Os(6) ($3.0874(13)$ Å) und Os(4)-Os(5)

| Bindungslänge/Å | | Bindungswinkel/° | |
|-----------------|------------|-------------------|-----------|
| Os(1)-Os(2) | 3.1023(15) | Os(1)-Hg(1)-Os(4) | 172.80(4) |
| Os(2)-Os(3) | 2.9651(12) | Os(2)-Hg(1)-Os(5) | 152.16(4) |
| Os(3)-Os(4) | 3.0865(13) | Os(3)-Hg(1)-Os(6) | 152.68(4) |
| Os(4)-Os(5) | 3.0767(14) | Os(1)-Os(2)-Os(3) | 112.66(3) |
| Os(5)-Os(6) | 3.0576(14) | Os(2)-Os(3)-Os(4) | 112.50(4) |
| Os(6)-Os(1) | 3.0874(13) | Os(3)-Os(4)-Os(5) | 120.02(4) |
| Os(1)-Hg(1) | 2.8583(12) | Os(4)-Os(5)-Os(6) | 104.37(4) |
| Os(2)-Hg(1) | 2.8969(13) | Os(5)-Os(6)-Os(1) | 105.31(4) |
| Os(3)-Hg(1) | 2.9097(13) | Os(6)-Os(1)-Os(2) | 119.21(4) |
| Os(4)-Hg(1) | 2.8598(13) | Os(1)-P(1)-Os(2) | 83.79(18) |
| Os(5)-Hg(1) | 3.0683(13) | Os(3)-P(2)-Os(4) | 83.95(18) |
| Os(6)-Hg(1) | 3.0506(15) | | |
| Os(1)-P(1) | 2.332(5) | | |
| Os(2)-P(1) | 2.313(5) | | |
| Os(3)-P(2) | 2.294(5) | | |
| Os(4)-P(2) | 2.320(6) | | |

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ **34**

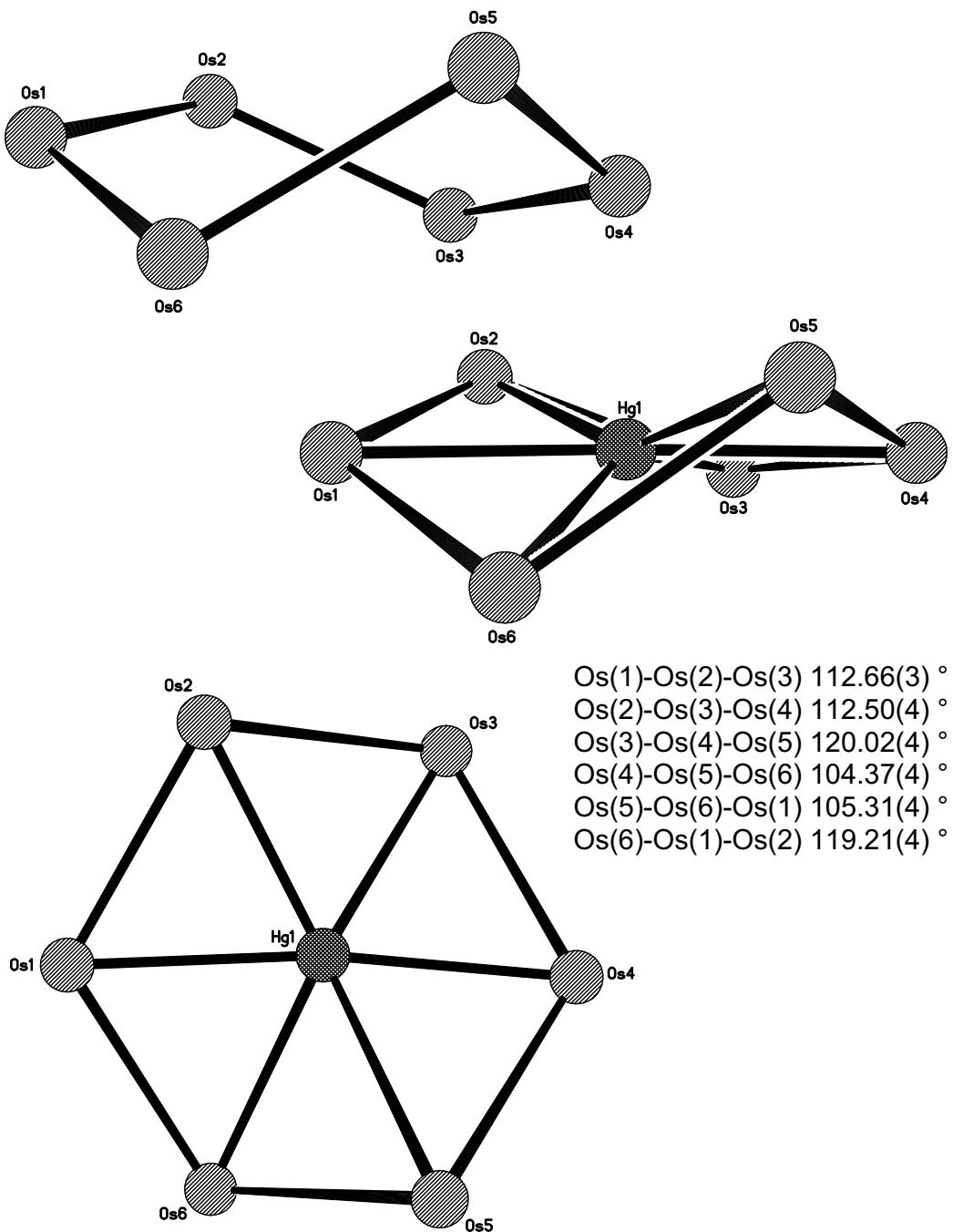
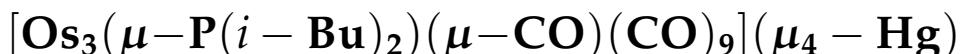


Abbildung 2.10: Metallatomstruktur von $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ 34. Die oberen Bilder zeigen die Seitenansicht mit und ohne Zentralatom. Das untere Bild zeigt die Aufsicht. Die endocyclischen Bindungswinkel sind aufgeführt.

(3.0767(14) Å. Scheinbar wird die Os-Os-Bindungslänge der Os-Atome (1) und (4) durch die Gegenwart eines *sp*-Hybridorbitals des Quecksilberatoms aufgeweitet.

2.4.10 Molekülstruktur von



Die Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Os}_3(\mu-\text{P}(i-\text{Bu})_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4-\text{Hg})[\text{Os}_3(\mu-\text{P}(i-\text{Bu})_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9] \quad 38$ kristallisierte im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\bar{P}1$. Die Gitterparameter sind $a = 8.797(3)$ Å, $b = 11.403(2)$ Å, $c = 28.201(4)$ Å, $\alpha = 84.76(2)$ °, $\beta = 81.25(2)$ ° und $\gamma = 71.98(3)$ ° mit $Z(\text{Formeleinheiten})=2$ pro Elementarzelle. Der aus 7 Metallatomen bestehende Kern des Moleküls besitzt ein unsymmetrisch spirocyclisch umgebendes ($\mu_4-\text{Hg}$)-Atom. Eine der beiden das Quecksilberatom umgebenden Os_3 -Einheiten besitzt eine planare Struktur, die analog den Os_3 -Einheiten in den Verbindungen **33**, **42** und **39** aufgebaut ist. Die drei Osmiumatome, das Quecksilberatom, die Phosphido- und Carbonylgruppe liegen in einer Ebene. Die zweite Os_3 -Einheit spannt eine Ebene auf, aus der sowohl das Quecksilberatom als auch die Phosphidobrücke ausgelenkt sind. Der Butterflywinkel von $\text{Os}(4)-\text{Os}(5)-\text{Os}(6)-\text{Hg}(1)$ beträgt $125.5(1)$ ° und ist damit genau so groß wie in der spirocyclischen $\mu_4-\text{Hg}$ -Verbindung **30**, jedoch kleiner als in den phosphidoverbrückten Münzmetallclusterverbindungen **13**, **14** und **15**. Die Molekülstruktur von **38** ist in Abbildung 2.11 veranschaulicht. Die Osmiummetallatome der Seite mit der schmetterlingsartigen Struktur sind durch eine verzerrt oktaedrische Ligandenumgebung gekennzeichnet. Die an das Quecksilberatom gebundenen Atome $\text{Os}(4)$ und $\text{Os}(5)$ erhalten ihre oktaedrische Ligandenumgebung jeweils aus den drei terminalen Carbonylgruppen, der Bindung zum $\text{Os}(6)$ -Atom, der Bindung zum $\text{Hg}(1)$ -Atom und der Phosphidobrücke. Demgegenüber besitzen die Atome $\text{Os}(1)$, $\text{Os}(2)$ und $\text{Os}(3)$ eine verzerrt pentagonal bipyramidale Ligandengeometrie. Die Atome $\text{Os}(1)$ und $\text{Os}(3)$ besitzen jeweils eine Bindung zum $\text{Hg}(1)$ -Atom und eine zum $\text{Os}(2)$ -Atom.

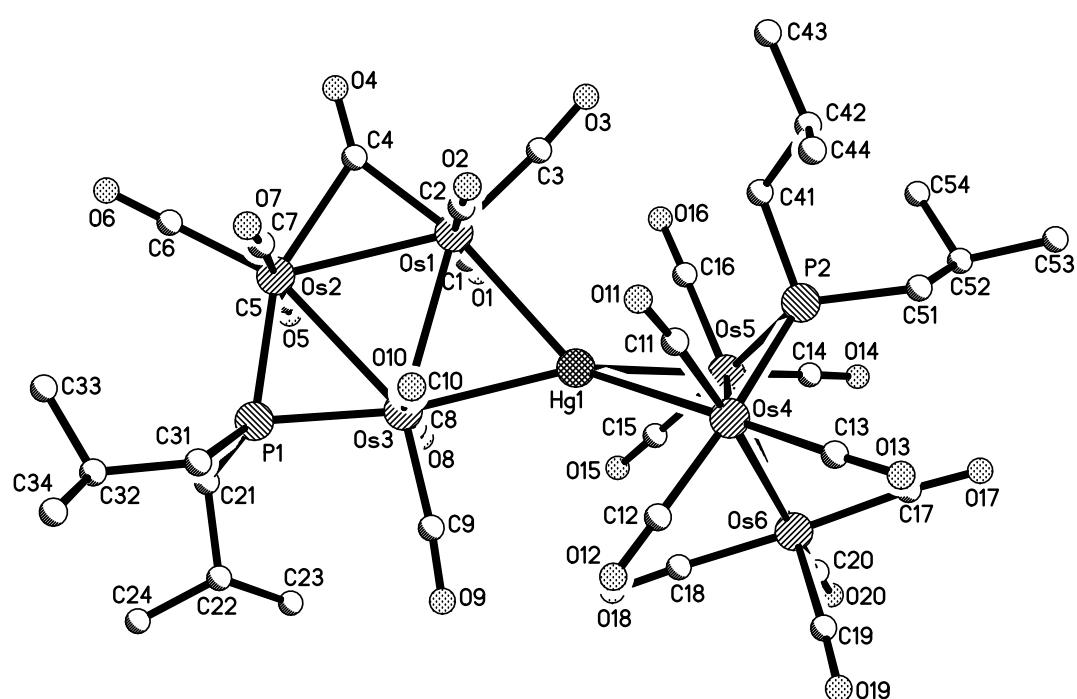


Abbildung 2.11: Molekülstruktur von $[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ 38

Die Atome Os(2) und Os(3) sind an die Phosphidobrücke gebunden, während die Atome Os(1) und Os(2) mit der verbrückenden Carbonylgruppe verbunden sind. Die mittlere Abweichung aus der Ebene der Atome Os(1), Os(2), Os(3), Hg(1), P(1) und C(4) beträgt 0.02(1) Å. Die Os-Os-Bindungslängen sind vergleichbar mit denen der Verbindung **33**, **42** und **39**. Die quecksilberverbrückten Atome Os(1)-Os(3) und Os(4)-Os(5) (auch P-verbrückt) besitzen ebenso wie die phosphidoverbrückten Atome Os(2)-Os(3) mit 2.95-2.96 Å größere Abstände als die restlichen Os-Atome, wo die Abstände um 2.89 Å liegen. Die zur P(1)-Brücke transständige Bindung Os(3)-Hg(1) besitzt die mit 2.7979(9) kürzeste Bindungslänge, während die zur Carbonylgruppe C(4)-O(4) transständige Bindung Os(1)-Hg(1) mit 2.8996(8) Å die längste Bindung aufweist. Sie zeigen somit das gleiche Verhalten wie die entsprechenden Bindungen in den Verbindungen **33**, **42**, **39** und **34**. Die durch die Atome Os(1)-Os(3)-Hg(1) bzw. Os(4)-Os(5)-Hg(1) gebildeten Ebenen bilden einen Torsionswinkel um das Hg(1)-Atom von 111.6(1) °, wobei die Phosphoratome P(1) und P(2) hier eine transoide Stellung einnehmen. Der gefundene Winkelwert entspricht nicht den Torsionswinkeln der Verbindungen **33** (46.3(1) °), **42** (83.3(1) °), **39** (95.1(1) °) und **21** (32.0(1) °) um das μ_4 – Hg-Atom und zeigt somit wieder die niedrige Energiebarriere der Rotation um das spirocyclische Quecksilberatom, ohne die das große Intervall der Torsionswinkel nicht möglich wäre.

2.4.11 Untersuchungen zum Verlauf der Reaktion zwischen $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ **11** und HgCl_2

Aus den durchgeföhrten Reaktionen ergaben sich immer die drei Reaktionsprodukte **32**, **33** und **34** in unterschiedlichen Produktverhältnissen. Um einen Einblick in den komplexen Reaktionsverlauf zu bekommen, wurde 81.5 mg (0.052 mmol) des Anions **11** mit 400 μL CD_2Cl_2 in einem NMR-Röhrchen gelöst und letzteres auf -90 °C abgekühlt. Dann wurde 7.1 mg (0.026 mmol) HgCl_2 , gelöst in 71 μL THF, zugesetzt und durch Schütteln des Röhrchens die Reaktanden vermischt. Die erhaltene Reaktionslösung wurde im trockenengewischt Proberöhrchen

| Bindungslänge/Å | Bindungswinkel/° |
|-------------------|------------------|
| Os(1)-Os(2) | 2.8974(9) |
| Os(1)-Os(3) | 2.9543(8) |
| Os(2)-Os(3) | 2.9561(8) |
| Os(4)-Os(5) | 2.9596(11) |
| Os(4)-Os(6) | 2.8964(12) |
| Os(5)-Os(6) | 2.8873(9) |
| Os(1)-Hg(1) | 2.8996(8) |
| Os(3)-Hg(1) | 2.7979(9) |
| Os(4)-Hg(1) | 2.8448(8) |
| Os(5)-Hg(1) | 2.8518(10) |
| Os(1)-C(4) | 2.005(11) |
| Os(2)-C(4) | 2.278(11) |
| Os(2)-P(1) | 2.339(3) |
| Os(3)-P(1) | 2.326(3) |
| Os(4)-P(2) | 2.379(3) |
| Os(5)-P(2) | 2.375(3) |
| Os(1)-Hg(1)-Os(3) | 62.45(2) |
| Os(4)-Hg(1)-Os(5) | 62.60(2) |
| Hg(1)-Os(1)-Os(3) | 57.08(2) |
| Hg(1)-Os(1)-Os(1) | 60.48(2) |
| Hg(1)-Hg(4)-Os(5) | 58.81(2) |
| Hg(1)-Os(5)-Os(4) | 58.59(2) |
| Os(1)-Os(2)-Os(3) | 60.61(2) |
| Os(2)-Os(3)-Os(1) | 58.71(2) |
| Os(3)-Os(1)-Os(2) | 60.67(2) |
| Os(4)-Os(5)-Os(6) | 59.37(3) |
| Os(5)-Os(6)-Os(4) | 61.55(3) |
| Os(6)-Os(4)-Os(5) | 59.07(3) |
| Os(2)-P(1)-Os(3) | 78.63(9) |
| Os(4)-P(2)-Os(5) | 77.01(9) |
| Os(1)-C(4)-Os(5) | 84.9(4) |

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ 38

³¹P-NMR-spektroskopisch in unterschiedlichen Zeitintervallen untersucht. Neben dem Signal des Kations NPP⁺ bei 21.5 ppm zeigte sich sofort ein Signal großer Intensität bei 216.4 ppm und ein Signal geringer Intensität bei 226.3 ppm. Ersteres entspricht der spirocyclischen Verbindung **33**, letzteres stellt das Signal einer noch unbekannten Substanz dar. Andere Signale wie diejenigen von **32** und **34** wurden nicht beobachtet. Damit stellte **33** das primäre Produkt der Reaktion dar.

Danach wurde das Röhrchen 5 h unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur aufbewahrt und ein zweites Spektrum aufgenommen. Es ergaben sich keine Änderungen im Spektrum. Die nachfolgende dritte Aufnahme erfolgte 3 d später und zeigte das Verschwinden des Signals der unbekannten Substanz bei 226.3 ppm an. Zusätzlich lagen nun zwei neue Signale bei 43.8 ppm und 210.0 ppm vor. Sie wurden der Verbindung **32** zugeordnet. Allerdings blieb das gleichfalls erwartete Signal der Verbindung **34** aus.

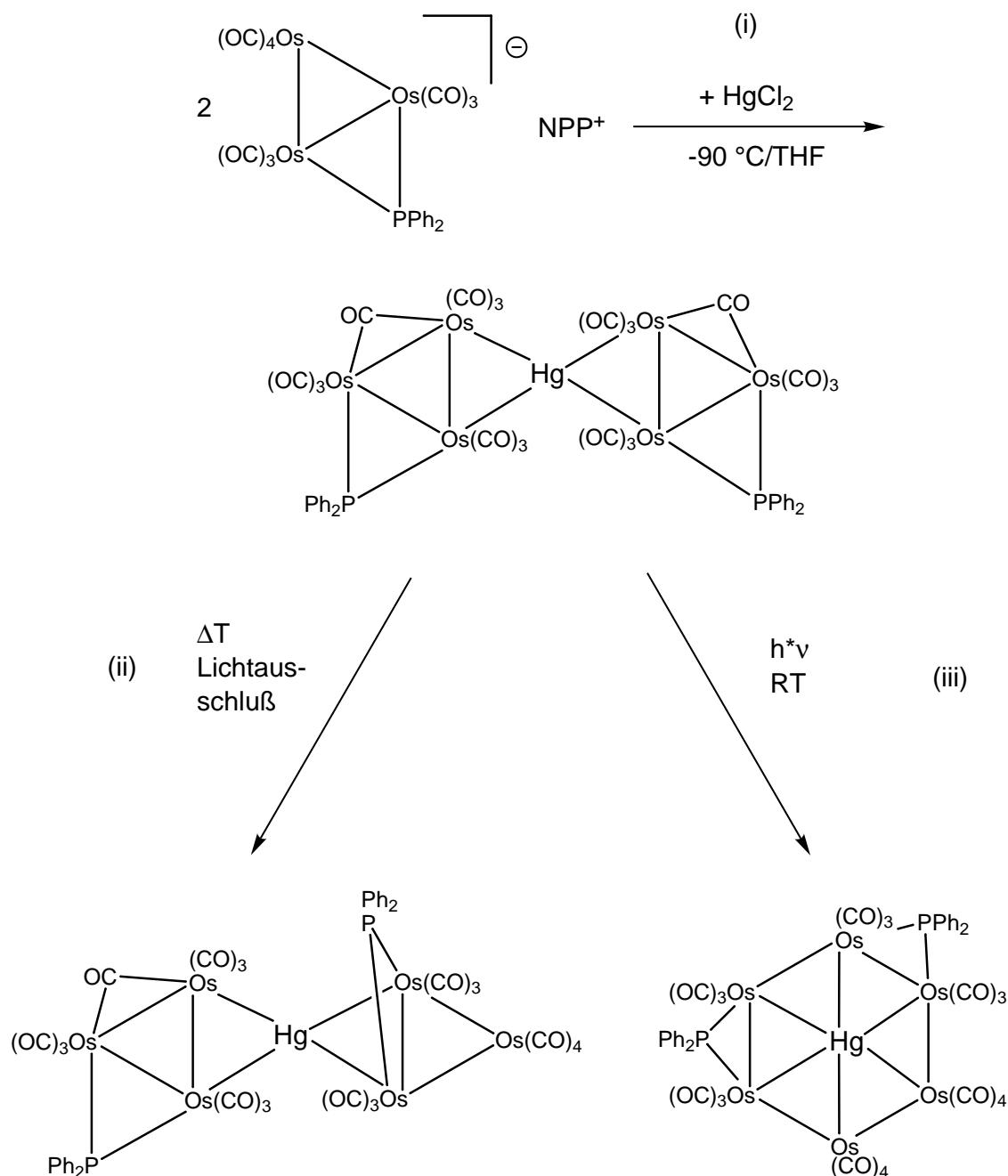
Daraus lässt sich der folgende Reaktionsverlauf vorschlagen. Zunächst bildet sich entweder ein unbekannter kurzlebiger Übergangskomplex (226.3 ppm) und daraus die spirocyclische Verbindung **33** (216.4 ppm) oder die Verbindung **33** ist das Primärprodukt und das Signal bei 226.3 ppm stellt ein unabhängiges Nebenprodukt dar. Da letzteres Signal auch noch nach 5 h in der gleichen Intensität vorhanden war, ist eine unabhängige Entstehung des Nebenproduktes wahrscheinlicher. Es zerfällt innerhalb von 3 d vollständig. Darüber hinaus bildete sich innerhalb dieser Zeit aus **33** eine größere Menge von **32**. Letzteres stellt somit wohl ein thermodynamisch begünstigtes Produkt dar. Die überraschenderweise fehlende Entstehung von **34** wurde aufgrund des Lichtausschlusses naheliegenderweise mit dem Fehlen des Tageslichts in Zusammenhang gebracht. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden 92.0 mg von **33** in einem Schlenkrohr in 40 ml THF gelöst. Anschließend wurde die rote Lösung mit dem polychromatischen Licht einer Wolframlampe bestrahlt. Die Produktentstehung dieser Reaktion wurde mittels DC analysiert. Anhand von Vergleichssubstanzen **32**, **33** und **34** ergab diese Produkttrennung sowohl das Edukt **33** als auch das angestrebte Produkt **34**, während **32** fehlte. Die Zerfallsprodukte kumulierten sich zu einem grauen Startfleck und erklären so die geringe Ausbeute von 53 % **34** neben 8 % des nicht umgesetzten **33**. Der Reaktions-

weg ist in Schema 2.12 aufgezeigt.

2.4.12 Qualitative Kinetik der photochemischen Stoffumwandlung von $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ 33 zu $\text{Os}_6(\mu-\text{PPh}_2)_2(\mu_6-\text{Hg})(\text{CO})_{20}$ 34

Zum kinetischen Studium der lichtinduzierten Umsetzung von $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ 33 zu $\text{Os}_6(\mu_6-\text{Hg})(\mu-\text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ 34 in THF wurde eine Bestrahlungsreaktion im UV-Vis-Spektrometer durchgeführt. Dazu wurden eine Lösung von 33 mit der Konzentration von $c = 0.0426 \text{ mmol/L}$ unter Lichtausschluß hergestellt und in eine temperierte Küvette gefüllt. Diese wurde im Spektrometer in einer Temperiereinheit platziert. Die Meßtemperaturen betrugen 5, 10, 15, 20 und 25 °C. Zunächst wurde ein UV-Spektrum der reinen Substanz aufgenommen. Aus diesem Spektrum ging das Absorptionsmaximum von 33 bei $\lambda = 489 \text{ nm}$ hervor. Dann wurde 60 s mit polychromatischem Licht bestrahlt und wiederum ein Spektrum aufgenommen. Die Intensität der Absorptionsbande hatte sich dadurch verringert. Die Wiederholung dieser Verfahrensweise erfolgte insgesamt fünfmal. Anschließend wurde mit einem intensitätsstärkeren Lichtstrahl über einen Zeitraum von 10 min bestrahlt, um die Reaktion schneller zu vervollständigen. Das im Anschluß daran aufgenommene UV-Vis-Spektrum (Abbildung 2.12. Die Intensitätsschwächste Linie bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ indiziert den Spektrenverlauf) zeigt nur noch die Absorptionsbänder der Verbindung 34 mit einer Reihe von Absorptionsschultern im Bereich kürzerer Wellenlängen als $\lambda = 489 \text{ nm}$ an. Die zugehörige Spektrenfolge ergibt eine Abnahme der Extinktion am Absorptionsmaximum, wodurch die isosbestischen Punkte bei $\lambda = 315 \text{ nm}$ und bei $\lambda = 395 \text{ nm}$ auftreten. Ein weiterer derartiger Punkt bei $\lambda = 354 \text{ nm}$ entfällt nach vollständigem Umsatz von 33. Somit verbleiben 2 isosbestische Punkte. Durch ihr Auftreten gilt es als wahrscheinlich, daß die Reaktion von 33 zu 34 einheitlich verläuft [91, 89].

Weiterführende Versuche, welche einzelne Wellenlänge die Reaktion anregten und somit die Bildung von 34 auslösen sollten, ergaben kei-



Schema 2.12: Reaktionsschema für die Reaktion von $[NPP][Os_3(\mu - PPh_2)(CO)_{10}]$ 11 mit $HgCl_2$ zu $[Os_3(\mu - PPh_2)(\mu - CO)(CO)_9]_2(\mu_4 - Hg)$ 33 (i) und Weiterreaktion zu $[Os_3(\mu - PPh_2)(CO)_{10}](\mu_4 - Hg)[Os_3(\mu - PPh_2)(\mu - CO)(CO)_9]$ 32 (ii) bzw. $Os_6(\mu_6 - Hg)(\mu - PPh_2)_2(CO)_{20}$ 34 (iii)

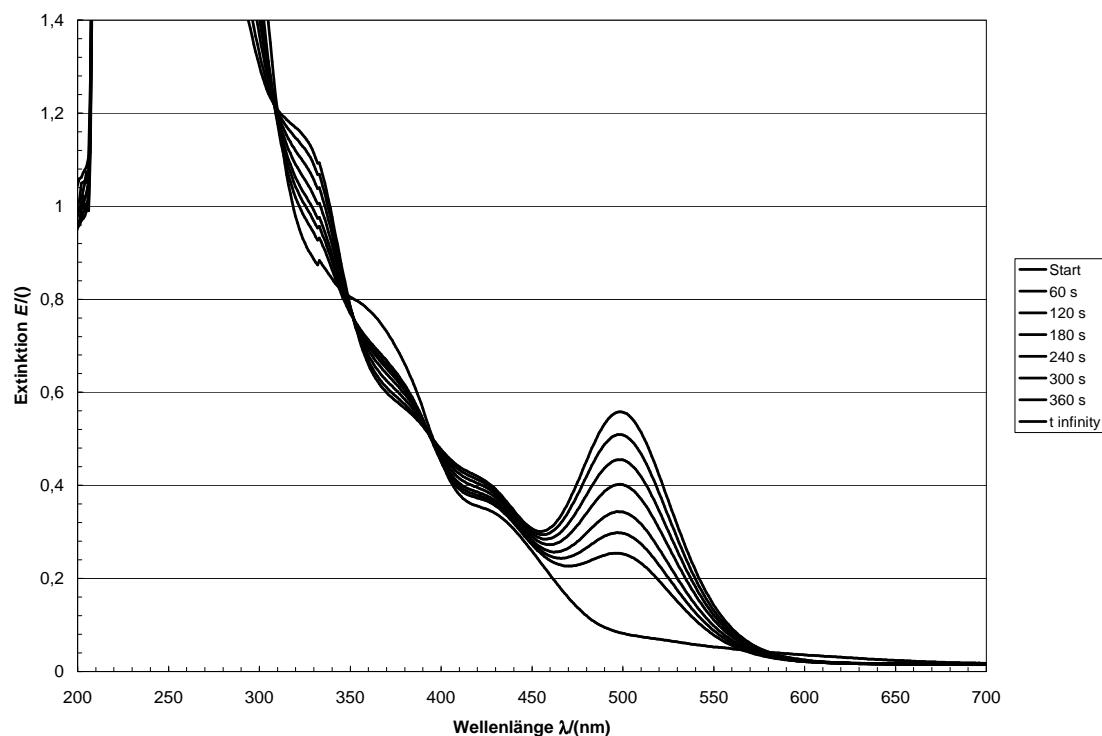


Abbildung 2.12: Spektren der lichtinduzierten Umwandlung von $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ 33 zu 34 bei ca. 5 °C in THF

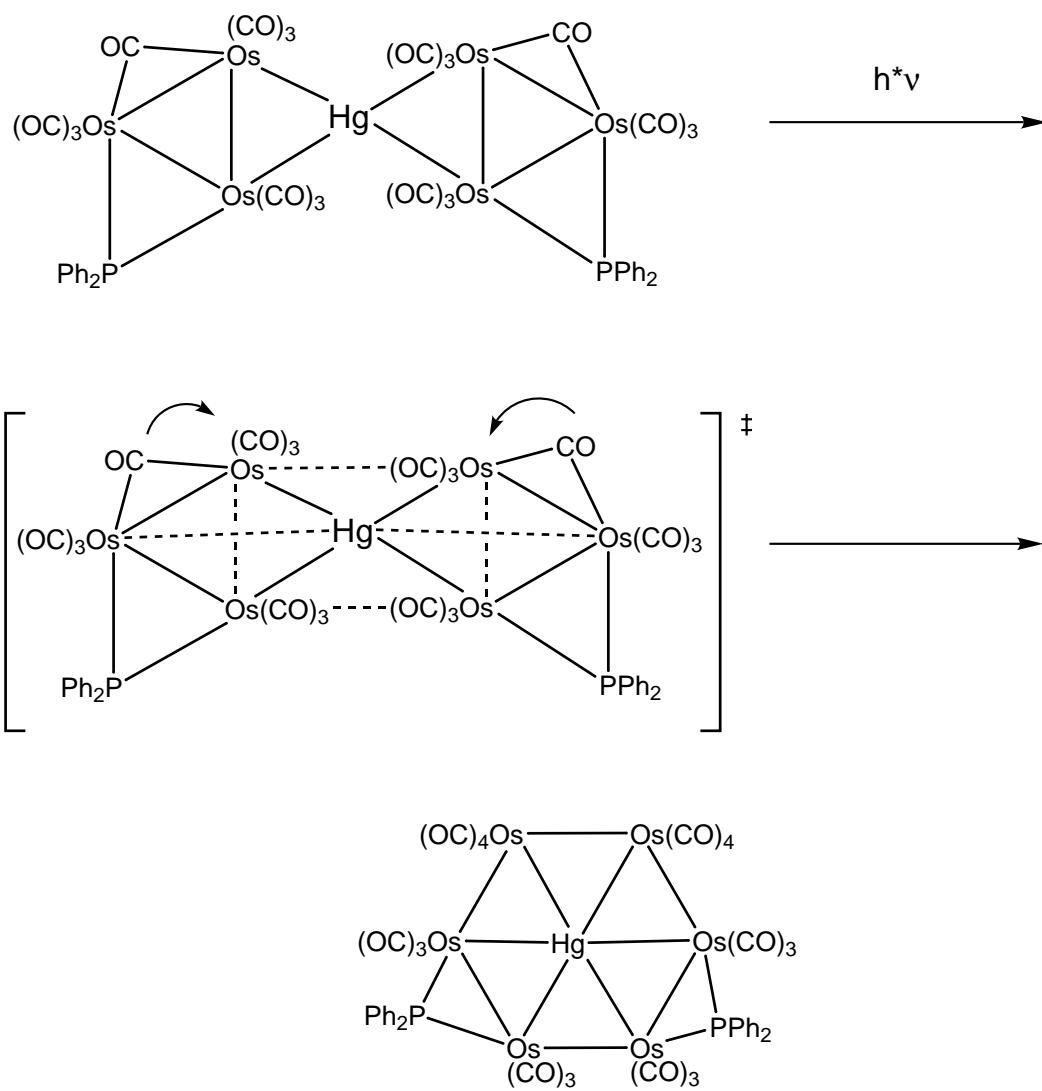
ne Resultate. So ergab sich beispielsweise durch die Einstrahlung mit der Wellenlänge von $\lambda = 489$ nm in einem Zeitintervall von 10 min keine Abnahme der Extinktion am genannten Absorptionsmaximum. Vermutlich ist dafür die geringe Intensität der Wellenlänge von 489 nm verantwortlich.

Bei der Betrachtung der bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Spektren ergibt sich eine geringfügige Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Sie dürfte mit der apparativen Gegebenheit bei der Wärmeabführung am Reaktionsgefäß (Küvette) zusammenhängen. Der mechanistische Ablauf der Entstehung des aktivierte Komplexes und sein Zerfall wird in Schema 2.13 vorgeschlagen.

2.4.13 Bestimmung der Reaktionskinetik der thermischen Umwandlung von $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ 33 zu $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9](\mu_4-\text{Hg})[\text{Os}_3-(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ 32

Nachdem die präparativen Experimente zum qualitativen Verlauf der Reaktionen von 33 zur Os-Sechsringverbindung $\text{Os}_6(\mu_6-\text{Hg})(\mu-\text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ 34 erfolgreich durchgeführt wurden, galt es nun, den Verlauf der thermischen Reaktion von 33 zu 32 näher zu untersuchen. Der Verlauf der Reaktion wurde in einem UV-Vis-Spektrometer bei vier Temperaturen in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht. Als Lösungsmittel wurde zum einen das in der Polaritätsskala nach Hildebrand gering polare Toluol und das polarere 1,4-Dioxan verwendet [69, 70]. Beide Lösungsmittel haben im untersuchten Temperaturbereich von 60 °C bis 90 °C einen genügend kleinen Dampfdruck, so daß nach dem Verschließen der Meßküvette mit einem Teflonstopfen praktisch keine Volumenverluste der Probelösung auftraten. Andere ebenfalls herangezogenen Lösungsmittel wie das unpolare Oktan lösten den Metallkomplex 33 nicht im erforderlichen Konzentrationsbereich.

Zur Kontrolle der ablaufenden Reaktion wurden in regelmäßigen Zeitintervallen Spektren aufgenommen. Dabei wurde die maximal mögliche Registriergeschwindigkeit des UV-Vis-Spektrometers von 240



Schema 2.13: Möglicher Reaktionsmechanismus der lichtinduzierten Reaktion von $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ 33 zu $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ 34 in THF

nm/min verwendet. Um möglichst kleine Zeitintervalle zu erhalten, wurde der aufgenommene Spektralbereich mit den höheren Temperaturen von 69.7(3), 79.4(5) und 89.9(5) °C stark verkleinert. Ausgehend von $T = 58.4(3)$ °C wurden alle 300 s Spektren im Wellenlängenbereich von 200 bis 680 nm registriert, während beispielsweise bei 89.9(5) °C ein Bereich von 440 bis 600 nm alle 60 s erfaßt wurde. Hierdurch war stets gewährleistet, daß die Absorptionsmaxima von **32** und **33** im registrierten Wellenlängenbereich lagen.

Solche erhaltenen Spektren dienten als Grundlage zur Ermittlung der kinetischen Parameter (Abbildung 2.13). Zur qualitativen Betrachtung wurden einige Reaktionsspektren in einem einzigen Diagramm skizziert. Daraus ist zu entnehmen, daß bei $\lambda = 500$ nm die Extinktion des Absorptionsmaximums von **33** langsam abnahm, während bei $\lambda = 554$ nm die Extinktion des Adsorptionsmaximums von **32** gleichzeitig zunahm. Bei $\lambda = 525$ nm zeigte sich ein isosbestischer Punkt. Für die gegebenen Diagramme gilt, daß bei den größeren Reaktionstemperaturen das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 554$ nm **32** einen Maximalwert erreicht und danach eine Intensitätsabnahme erfolgt (Abbildung 2.14). Demzufolge stellt das Produkt **32** also ein Intermediat dar. Seine Folgereaktion realisierte unbekannte Zerfallsprodukte. Ein solcher zugehöriger Zerfallsprozeß bedingte, daß der vorherige isosbestische Punkt bei $\lambda = 525$ nm nicht konstant blieb. Letztere Beobachtung bedeutete, daß ein Teil des im Gleichgewicht vorhandenen Produktes **32** entfernt wurde. Hierdurch erfolgte eine geringfügige aber messbare Verschiebung des vorherigen isosbestischen Punktes zu höheren Wellenlängen (Abbildung 2.14). Für diesen Zerfallsprozeß wurde durch separate Messungen durch ^{31}P -NMR- und ν_{CO} -Schwingungsabsorptionsmessungen von **32** sichergestellt, daß er 8-10 mal langsamer verläuft als die Umwandlung von **33** in **32**. Für die spätere Auswertung der UV-Vis-Spektren ergab sich dadurch die Schwierigkeit, daß ein $E_{\lambda\infty}$ -Wert nicht messbar war. Dieser Sachverhalt erfordert, daß die Analyse des Reaktionsprozesses zunächst durch sog. Extinktions-Differenzen- (ED-) Diagramme erfolgte. Solche ED-Diagramme dokumentieren die erforderliche Einheitlichkeit der betrachteten Reaktion. Sie beinhalten Extinktionsdifferenzbildungen bei gewählten Wellenlängen λ für die Zeitpunkte $t = 0$ und $t = t$. Ei-

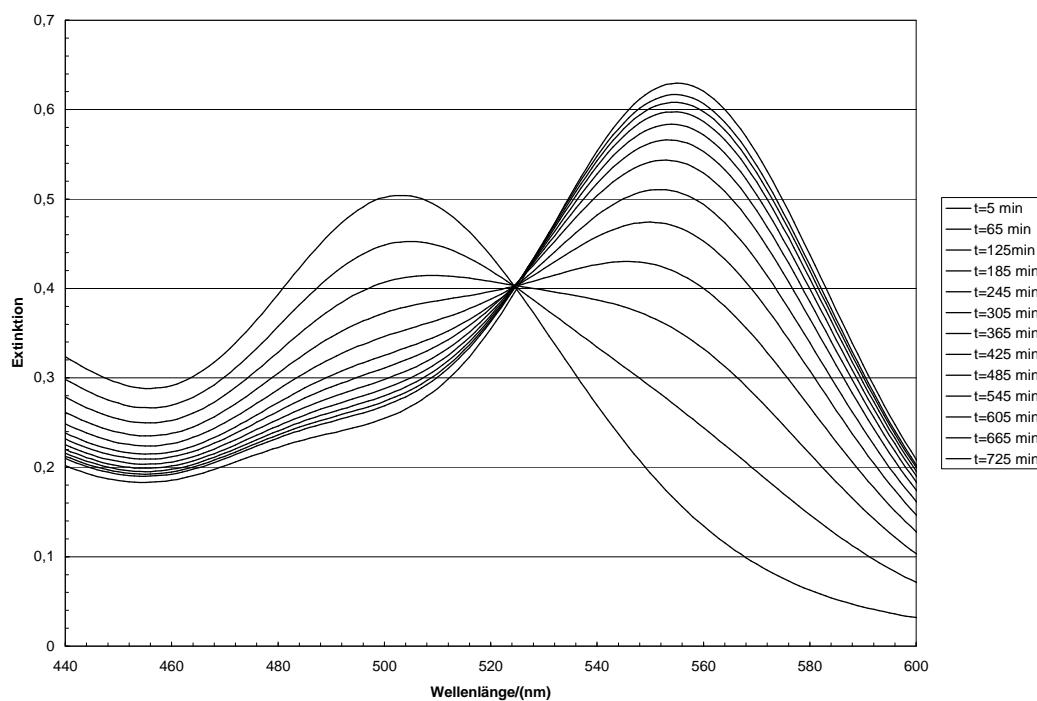


Abbildung 2.13: Reaktionsspektren der thermischen Umwandlung von **33** zu **32** in Toluol bei 58.4 °C. Das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 500$ nm nimmt kontinuierlich ab und das bei $\lambda = 554$ nm nimmt bei dieser Temperatur kontinuierlich zu.

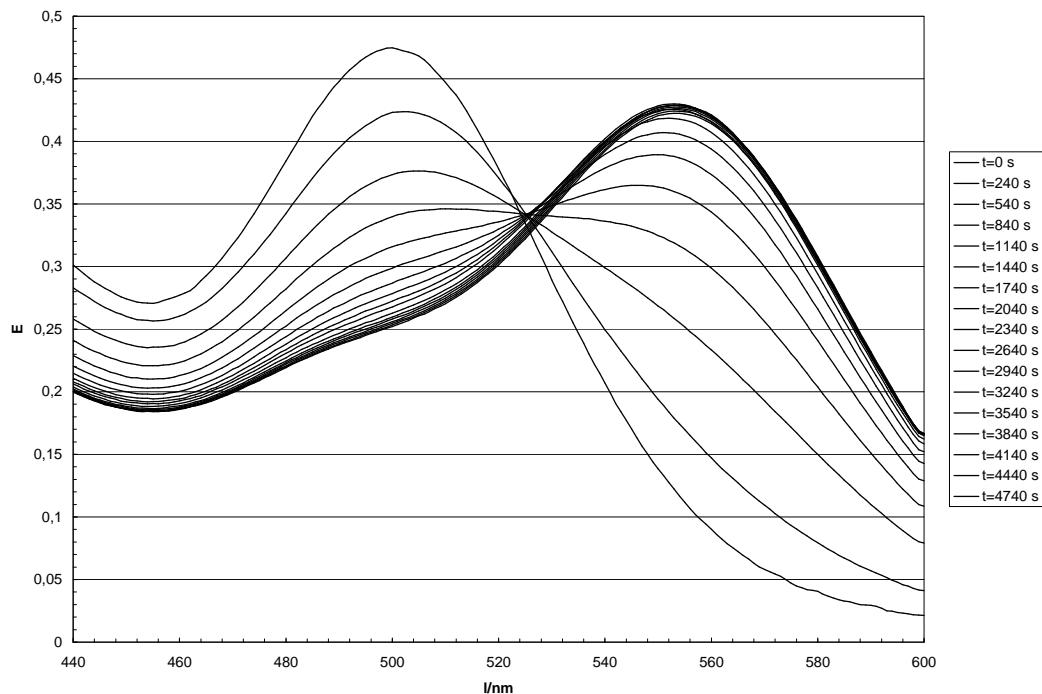


Abbildung 2.14: Reaktionsspektren der thermischen Umwandlung von **33** zu **32** in 1,4-Dioxan bei 89.9 °C. Das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 500$ nm nimmt kontinuierlich ab und das bei $\lambda = 554$ nm nimmt bei dieser Temperatur zunächst zu und dann ab.

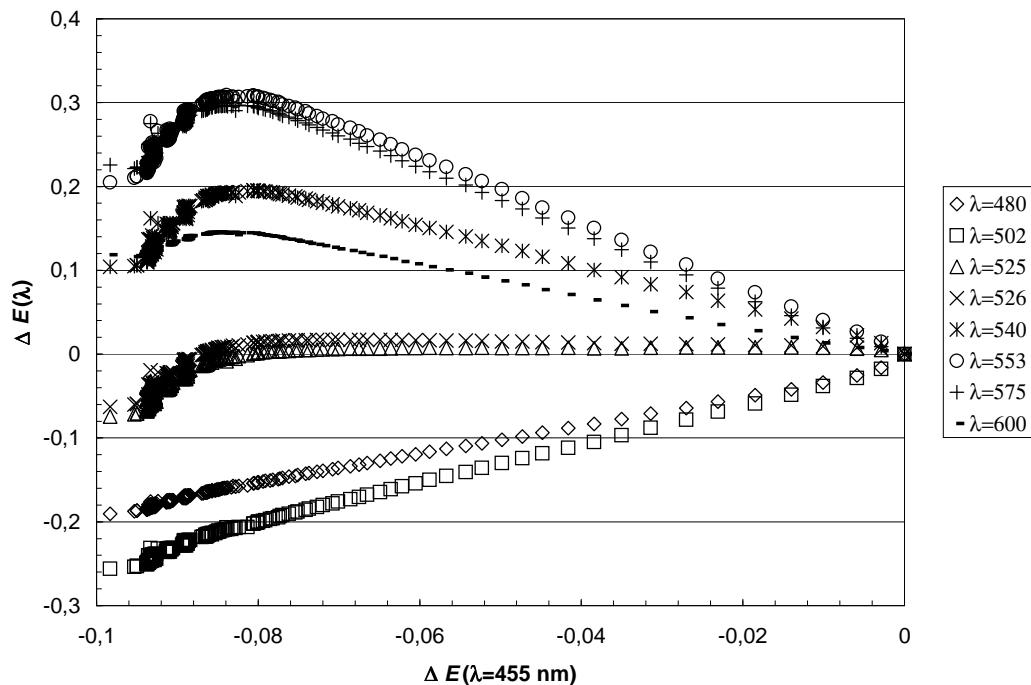


Abbildung 2.15: ED-Diagramm der thermischen Umwandlung von **33** zu **32** in Dioxan bei 89.9 °C, Basiswellenlänge $\lambda = 455$ nm

ne so aufgezeichnete Spektrenfolge bei einer konstanten Wellenlänge führt zu den ED-Punkten. Hiervon wurden die Werte der Differenzen bei $\lambda = 455$ nm, weil sie außerhalb des Elektronenabsorptionsbereichs von **32** und **33** liegen, als Abszisse in Abbildung 2.15 festgelegt. Alle errechneten ED-Punktreihe für die übrigen Wellenlängen stellen die dort bezeichneten Ordinatenwerte. Bei einem einheitlichen Reaktionsverlauf und der naheliegenden Annahme einer Reaktion 1. Ordnung für die intramolekulare Umwandlung von **33** zu **32** sollte der Kurvenverlauf für die Wellenlänge λ linear sein. Aus den dargestellten ED-Kurven in den Abbildungen wird erkennbar, daß bei fortschreitender Reaktion die geforderte Linearität verloren geht. Demzufolge ist das Reaktionssystem in seiner Produktentstehung uneinheitlich. Trotzdem ist für die Anfangsphase der beobachteten Reaktion eine Linearität der ED-Kurven ausgewiesen, so daß dort kennzeichnende kinetische Para-

meter zu bestimmen sind. Es gilt für die ED-Kurven bei $\lambda = 455, 502$ und 540 nm , daß die jeweils erste Wertefolge einem Absorptionsminimum entspricht, während die folgenden die Absorptionsmaxima der Verbindungen **32** und **33** beinhalten. Der isosbestische Punkt liegt bei 525 nm . Damit entfallen Extinktionsänderungen bei $\lambda = 455$ und 502 nm auf die kürzeren Wellenlängen links von diesem Punkt und solche von $\lambda = 540 \text{ nm}$ werden rechts davon erfaßt. Bei der Auswertung wurde bei den untersuchten Reaktionstemperaturen, beispielsweise bei $T = 58.4(3) \text{ }^{\circ}\text{C}$, der Bereich der Abszissenwerte von 0 bis -0.8 als linear betrachtet. Derartige Sachverhalte untermauern die geforderte Einheitlichkeit der thermischen Umwandlung von **33** zu **32** für die zuvor genannte Reaktionsordnung.

Die Auswertung der erhaltenen Meßdaten für die Umsetzung von **33** zu **32** erfolgt deshalb unter der Betrachtung als Reaktion 1. Ordnung. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine intramolekulare Umlagerung von **33** zu **32**. Trotzdem gestaltete sich die Auswertung als schwierig. Die Reaktion zeigte an ihrem Ende keinen konstant bleibenden Extinktionskoeffizienten. Solche Sachverhalte sind in den Diagrammen A.4 und A.5 auf der Seite 142 anhand der Rohdaten bei der Absorptionswellenlänge von $\lambda = 500 \text{ nm}$ veranschaulicht. Da $E_{\lambda\infty}$ nicht zugänglich war, mußte nach dem Verfahren der formalen Integration [91, 92, 93, 94, 95] ausgewertet werden. Letzteres kommt prinzipiell ohne Extinktionsanfangs- und -endwerte einer gemessenen Reaktion aus. Die Meßdaten werden gemäß

$$Y = \frac{E_{\lambda l'} - E_{\lambda l}}{t_{l'} - t_l} = kE_{\lambda\infty} - k \frac{\int_{t_l}^{t_{l'}} E_{\lambda} dt}{t_{l'} - t_l} = kE_{\lambda\infty} - k \cdot X.$$

in einem Diagramm aufgetragen. Dabei bezeichnen $E_{\lambda l}$ und t_l die beliebigen ersten Werte der Extinktion bzw. der Zeit. Die Symbole $E_{\lambda l'}$ und $t_{l'}$ kennzeichnen weitere Wertepaare. Das Integral $\int_{t_l}^{t_{l'}} E_{\lambda} dt$ wird bei kurzen Zeitintervallen zwischen zwei Messungen durch Trapezintegration bestimmt [96]. Die Abbildungen A.16 und A.17 auf den Seiten 154 und 155 zeigen diese Diagramme. Aus den Steigungen der durch Ausgleichsrechnung erhaltenen Geradengleichungen folgen unmittelbar die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k bei den entsprechenden Temperaturen. Wie ein Blick auf die Auswertegleichung zeigt, ist

| Temperatur (K) | Lösungs- mittel | k (1/s) | $E_{\lambda\infty}$ () |
|-------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| 331.6(3) | Toluol | $6.664(15) \cdot 10^{-5}$ | 0.262(16) |
| 342.9(3) | Toluol | $2.5007(7) \cdot 10^{-4}$ | 0.22(2) |
| 352.6(5) | Toluol | $6.63(2) \cdot 10^{-4}$ | 0.26(2) |
| 363.1(5) | Toluol | $1.504(5) \cdot 10^{-3}$ | 0.26(2) |
| 331.6(3) | Dioxan | $3.815(11) \cdot 10^{-5}$ | 0.25(2) |
| 342.9(3) | Dioxan | $1.646(5) \cdot 10^{-4}$ | 0.241(19) |
| 352.6(5) | Dioxan | $4.391(16) \cdot 10^{-4}$ | 0.25(2) |
| 363.1(5) | Dioxan | $1.07(2) \cdot 10^{-3}$ | 0.257(13) |

Tabelle 2.12: Auflistung der ermittelten Werte für k , $E_{\lambda\infty}$, E_0 und ϵ_0

aus den y -Achsenabschnitten zusammen mit den soeben ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die Extinktion nach vollständiger Reaktion zugänglich. Daraus wiederum lässt sich die Anfangsextinktion durch die Auftragung von $\ln(E - E_{\lambda\infty})$ über der Zeit t durch Extrapolation auf $t = 0$ abschätzen. Diese Auftragung wäre auch zur Auswertung der Daten nutzbar gewesen, wenn der Wert $E_{\lambda\infty}$ nach Beendigung der Reaktion direkt ermittelbar gewesen wäre. Die Ermittlung von $E_{\lambda 0}$ ist in den Diagrammen A.18 und A.19 auf der Seite 156 dargestellt. Durch Ausgleichsrechnung und Bestimmung des y -Achsenabschnitts ist $\ln(E_{\lambda 0} - E_{\lambda\infty})$ zugänglich, woraus sich die Extinktion zum Zeitpunkt $t = 0$ einfach errechnen lässt. Die extrapolierten Werte für $E_{\lambda 0}$ sind stets kleiner als die gemessenen, weil die Küvetten beim Einsetzen in das UV-Vis-Spektrometer noch nicht die ReaktionsTemperatur erreicht hatte und die Probelösung somit eine größere spezifische Dichte und deshalb eine höhere Volumenkonzentration des Edukts besaß.

Die Meßwerte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und die extrapolierten Extinktionswerte $E_{\lambda\infty}$ nach vervollständigter Reaktion sind in Tabelle 2.12 zusammengefaßt.

Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k werden als nächstes in einem sogenannten Eyring-Plot gemäß der logarithmierten

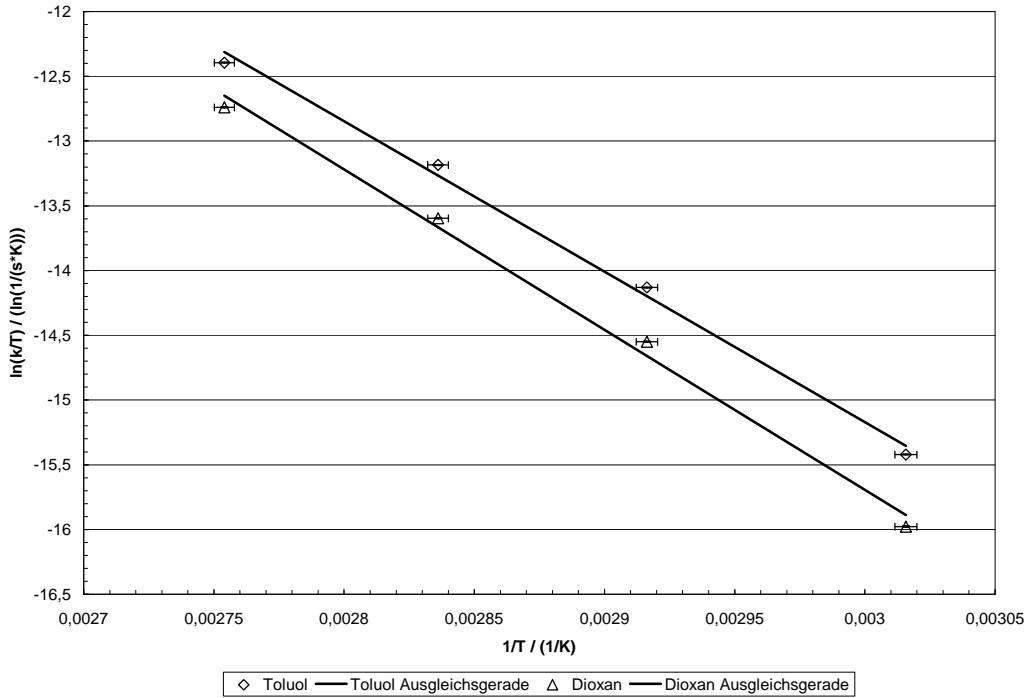


Abbildung 2.16: Eyring-Plot zur Ermittlung der kinetischen Parameter

Eyringschen Formel

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^{0\#}}{R} - \frac{\Delta H^{0\#}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

in der Form $\ln(k/T)$ über $1/T$ aufgetragen, wobei h die Planck-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur kennzeichnen (Abbildung 2.16) [98]. Um die thermodynamischen Reaktionsdaten des Aktivierungsprozesses zu ermitteln wird folgendermaßen vorgegangen: Die Standardaktivierungsentropie wird aus dem y -Achsenabschnitt b gemäß

$$\Delta S^{0\#} = \left(b - \ln \frac{k_B}{h} \right) \cdot R$$

errechnet, während die Standardaktivierungsenthalpie aus der Steigung a gemäß

$$\Delta H^{0\#} = -a \cdot R$$

| Lösungsmittel | $\Delta H^{0\#}$ kJ/(mol) | $\Delta S^{0\#}$ J/(K mol) | r^2 | $\Delta G^{0\#}$ kJ/(mol) |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------------|
| Toluol | 97(5) | -34(13) | 0.9956 | 107(6) |
| Dioxan | 103(6) | -19(16) | 0.9944 | 109(7) |

Tabelle 2.13: Zusammenfassung der thermodynamischen Daten der thermischen Umwandlung von $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **33** zu $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ **32**

folgt. Die freie Standardaktivierungsenthalpie wird bei einer Standardtemperatur von $T = 298.2$ K gemäß der Beziehung

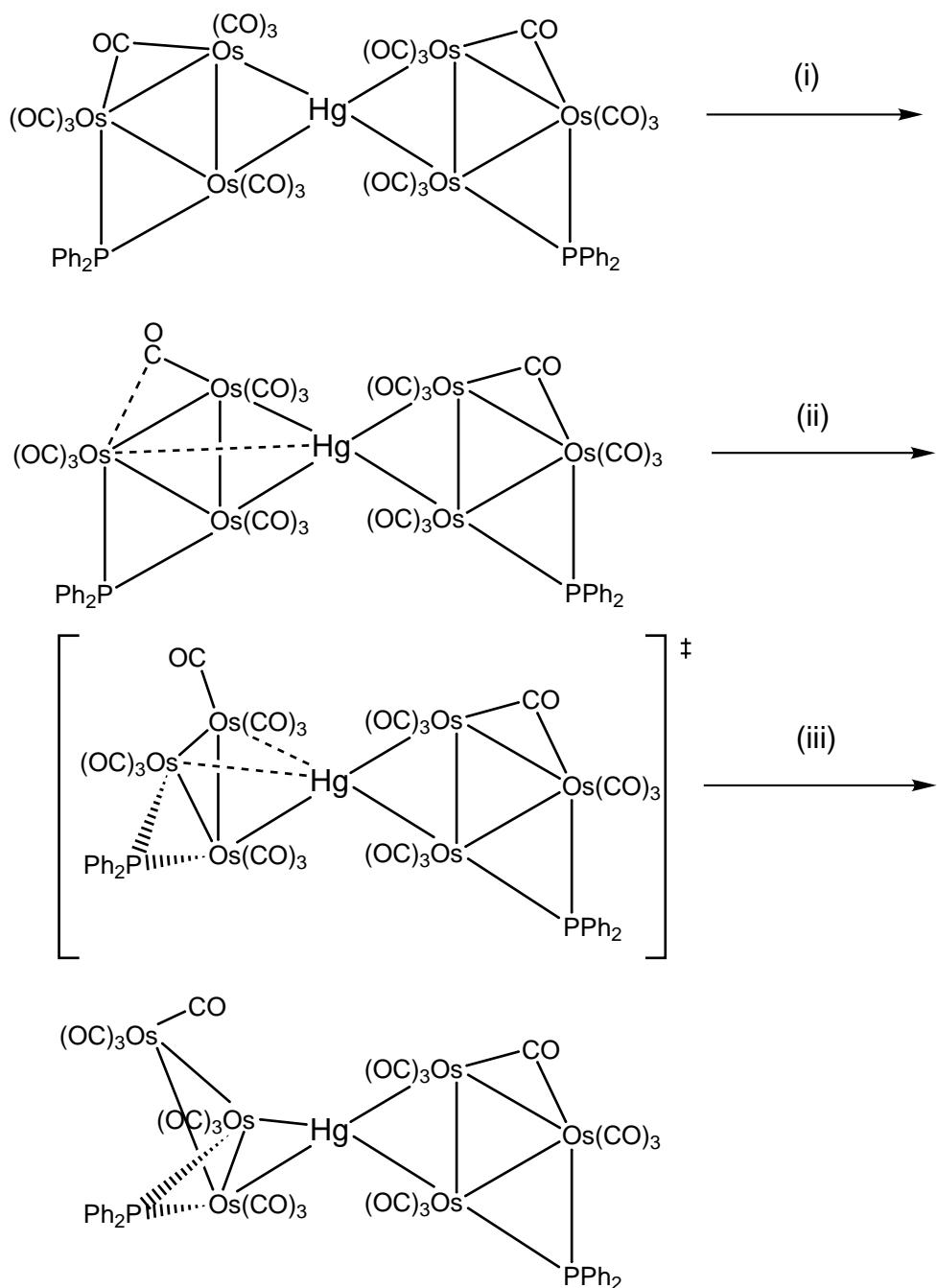
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

bestimmt. Der Fehler von ΔG wird nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für mittlere Fehler nach Gauß berechnet [96]. Die thermodynamischen Werte einschließlich der Regressionskoeffizienten r^2 sind in Tabelle 2.13 zusammengefaßt.

Bereits beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k in den beiden Lösungsmitteln bei einer einzigen Temperatur fällt die geringe Abhängigkeit vom Lösungsmittel auf. Die Polaritäten der Lösungsmittel betragen 0.29 für Toluol und 0.56 für 1,4-Dioxan [69, 70]. Ganz allgemein folgt, daß das polarere 1,4-Dioxan einen dissoziativen Mechanismus bei der Umwandlung des Moleküls **33** besser stabilisieren würde als das unpolare Toluol. Der Quotient der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten beträgt durchschnittlich ca. 1.5, wobei die Reaktion im polareren 1,4-Dioxan langsamer verläuft. Daraus läßt sich zunächst schließen, daß die Reaktion nicht dissoziativ verläuft, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit in Dioxan höher wäre. Die Reaktion verläuft somit intramolekular. Der mit einem erheblichen Fehler behaftete Wert für $\Delta S^{0\#}$ ist in beiden Lösungsmitteln negativ. Er deutet auf eine Anhebung der Ordnung im Übergangszustand bei der Umwandlung des Eduktes hin. Da die Reaktion in Dioxan langsamer abläuft als in Toluol, stabilisieren Solvateffekte den Übergangszustand. Die hohen Werte der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{0\#}$ von ca. 105

kJ/mol und auch der Standardaktivierungsenthalpie $\Delta H^{0\#}$ von ca. 100 kJ/mol sind im Einklang mit einer langsam Reaktion. Die gefundenen Werte für den Aktivierungsprozeß sind mit denen anderer kinetischer Untersuchungen bei derartigen Umlagerungen vergleichbar [71, 72, 73].

In Übereinstimmung mit den erhaltenen Daten wird der Reaktionsmechanismus folgendermaßen vorschlagen. Die Röntgenstrukturergebnisse von **33** und **32** belegen, daß sie sich durch die Verlagerung der Phosphidobrücke zu beiden quecksilbergebundenen Osmiumatomen, der Aufhebung der verbrückenden Carbonylgruppe und die Bildung eines Butterflywinkels zwischen den Ebenen Os(4)-Os(5)-Os(6) und Os(4)-Os(5)-Hg(1) (siehe Abbildungen 2.8 und 2.11, Seiten 43 und 53) unterscheiden. In der Literatur wird schon auf eine ausgeprägte Dynamik von Quecksilberliganden hingewiesen [64]. Beispielsweise wird bei Umlagerungsprozessen an Rutheniumkomplexen des Typs $[\text{Ru}_3]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ ein Sandwichkomplex als Intermediat vorgeschlagen, in welchem das Hg-Atom zwischen zwei Ru_3 -Ringen liegt [64]. Auf dieser Basis wird für **33** die Entstehung eines ähnlichen Halbsandwichkomplexes in Betracht gezogen. Hierauf aufbauend sollte schwungsinduziert primär eine Annäherung des nicht direkt benachbarten $\text{Os}(\text{CO})_3(\mu - \text{CO})$ -Fragments an das zentrale Quecksilberatom erfolgen (Schema 2.14 Teilschritt (i)). Ein solcher Prozeß fördert die Migration des brückenständigen CO-Liganden zum benachbarten quecksilbergebundenen Osmiumatom (ii). Die entstandene $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Gruppe spaltet daraufhin die Hg-Os-Bindung als energetisch schwächste der vorhandenen Bindungen. Hierdurch wird das a priori durch zwei Bindungsliganden ausgewiesene entferntere Os-Atom als starkes Lewis-Baseatom der neue Bindungspartner des Quecksilberatoms (iii). Für die geschilderte mechanistische Umlagerung bieten sich beide Molekülhälften in **33** an. Der vermutete Reaktionsmechanismus ist in Schema 2.14 aufgeführt. Zunächst erfolgt eine Annäherung der weit entfernten $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Einheit an das spirocyclische Hg-Atom (i). Die verbrückende Carbonylgruppe löst die Bindung von der $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Einheit und verstärkt die Bindung zum quecksilbergebundenen Osmiumatom. In diesem Stadium verlängert sich die Os-Hg-Bindung und die Phosphidobrücke verläßt die zuvor gemeinsame Ebene der Os-, Hg-, P- und



Schema 2.14: Möglicher Reaktionsmechanismus der thermischen Umwandlung von $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ **33** zu $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4-\text{Hg})[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]$ **32**. (i) Beginn der Reaktion, (ii) Bildung des halbsandwichartigen Übergangszustandes, (iii) Reaktion zu **32**

C-Atome (ii). Gleichzeitig festigt sich die neue Bindung des Hg-Atoms. In diesem Stadium ist der Übergangskomplex erreicht. In (iii) wird die neue Bindung weiter gefestigt und die alte Bindung wird endgültig zu lang und verschwindet. Damit ist das Molekül 32 gebildet.

2.4.14 Untersuchungen mit Hilfe der ^{13}CO -angereicherten Verbindung $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{PPh}_2)(^{13}\text{CO})_{10} \mathbf{8}$

Ein spirocyclisches Quecksilberatom ermöglicht eine große Auswahl von möglichen Torsionswinkeln anhand der durch die an das Hg-Atom gebundenen Metallatome definierten Ebenen. Detaillierte Untersuchungen wurden vor allem von Rosenberg mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu dieser Problemstellung durchgeführt [64, 65]. Der Nachteil der Methode besteht in der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C -Atomen in den kohlenstoffhaltigen Carbonylligandengruppen. Zur Erhöhung dieser geringen Empfindlichkeit für derartige Messungen sollte ein Austausch der vorhandenen Carbonylliganden gegen ^{13}CO -Liganden erfolgen.

Die Orthometallierungsreaktion von $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10} \mathbf{7}$ zum Molekül $\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO}_9)$ wurde dafür als geeignet angesehen. Letzteres reagiert mit Nukleophilen wie z. B. Trialkylphosphanen unter Öffnung der orthometallischen Bindung und Substitution der dazu vormals transständigen Position [40], aber auch mit Brønstedt-Säuren und Wasserstoff [41]. Die Übertragung dieser Syntheseprinzipien auf das Nukleophil CO wurden nicht beschrieben. Um diese Reaktion durchzuführen, wurden 0.188 mmol der Verbindung $\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO}_9)$ in einen Glasautoklaven mit Toluol gefüllt und der vorher mit Argon gespülte Gasraum zunächst bei Raumtemperatur mit einem geringen Überdruck von ^{13}CO -Gas beaufschlagt. Anschließend erfolgt die Umsetzung bei 80 °C für 5 Stunden, in deren Verlauf sich die Farbe des Reaktionsgemisches von hellgelb nach orangefarben veränderte. Nach dem Abkühlen und anschließendem Aufheben des Überdrucks wurde das Toluol im Vakuum abdestilliert. Das verbliebene orangefarbene Produkt wurde spektroskopisch charakterisiert. Die aufgenommenen ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-

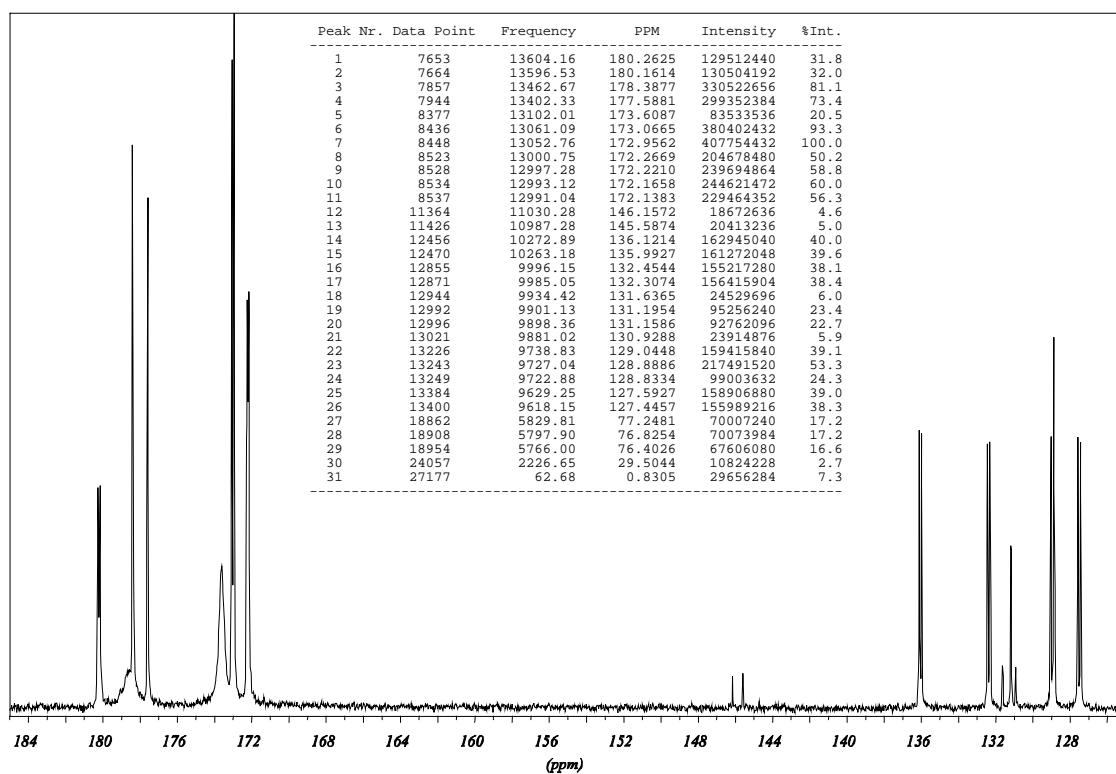


Abbildung 2.17: ^{13}C -NMR-Spektrum von ^{13}CO -markiertem $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ 8

Spektren zeigten keine Veränderungen gegenüber den Spektren der auf herkömmlichem Weg hergestellten Verbindung 7 mit natürlicher ^{13}C -Verteilung. Das IR-Spektrum jedoch zeigt die erwartete leichte Verschiebung der ν_{CO} -Schwingungsbanden durch den Isotopeneffekt. Deutlicher war der Erfolg der Anreicherung im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennbar. In Abbildung 2.17 ist das Spektrum der angereicherten Verbindung aufgeführt. Die links im Spektrum zu erkennenden Peaks gehören zu den ^{13}CO -Gruppen. Als Maß für die Anreicherung können die beiden kleinen Peaks der quartären Kohlenstoffatome der Phenylringe bei 146 ppm dienen, welche mit der natürlichen ^{13}C -Häufigkeit vorliegen. Ohne die Anreicherung wären die Intensitäten der Carbonylkohlenstoffsignale ähnlich.

Die angereicherte Verbindung 8 wurde im nächsten Schritt deproto- niert und nach Zugabe des komplexen Salzes NPPCl gefällt. Anschlie-

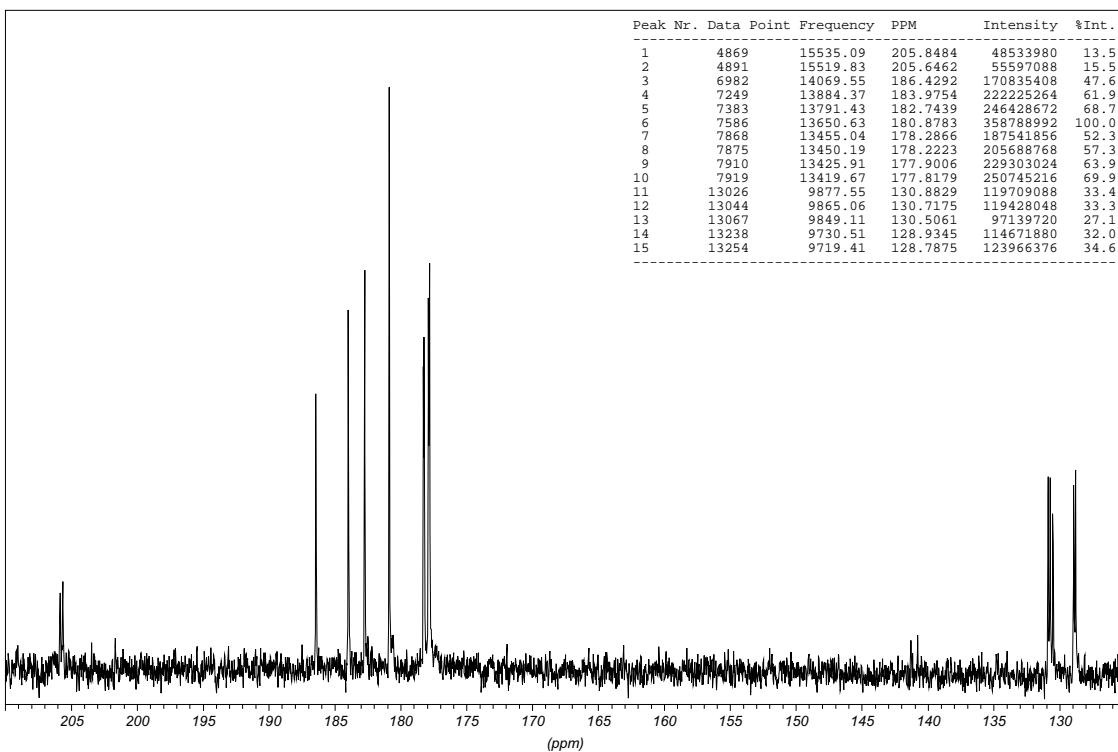


Abbildung 2.18: ^{13}C -NMR-Spektrum von ^{13}CO -markiertem $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-^{13}\text{CO})(^{13}\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ 36

ßend erfolgte die Umsetzung des getrockneten Salzes mit HgCl_2 bei -90 °C in THF. Diese Reaktionsschritte wurden analog zu den bereits beschriebenen Umsetzungen in den Kapiteln 2.8 und 2.4.7 durchgeführt. Die nach der chromatographischen Produkttrennung erhaltenen Fraktionen wurden anschließend durch Umkristallisation gereinigt. Aus einem dieser Kristallivate wurde die ^{13}CO -angereicherte Verbindung $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-^{13}\text{CO})(^{13}\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ 36 zugänglich. Von dieser Verbindung wurden neben den ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren auch ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 2.18 aufgeführt ist. Die im linken Teil des Spektrums zu erkennenden Signale gehören zu den Carbonylkohlenstoffatomen. Die beiden Signale bei 206 ppm gehören zu den verbrückenden Carbonylgruppen. Insgesamt sind dort sechs Signalgruppen zu erkennen. Durch die folgende Fallunterscheidung kann auf die Rotation der beiden Os_3 -Ringe um das

Spiroquecksilberatom geschlossen werden. Unter Voraussetzung eines starren Moleküls, welches einen Torsionswinkel größer Null hat, verläuft durch das Hg-Atom eine zweizählige Achse. Dadurch werden die Ober- und Unterseite des Moleküls unterscheidbar, woraus insgesamt neun NMR-Signale resultieren würden. Bei einer freien Rotation um das Hg-Atom wären die Ober- und Unterseite der Os₃-Einheiten aufgrund der Planarität ununterscheidbar. Naturgemäß sollte daraufhin die Zahl der Signale aufgrund der zusätzlichen Symmetrieebenen auf sechs ¹³C-NMR-Signalgruppen reduziert werden. Diese Vorhersage entspricht dem erhaltenen Spektrum, so daß von einer Rotation der Osmiumflächen um das Hg-Atom auszugehen ist.

2.4.15 Reaktion von [NPP][Os₃(μ-PPh₂)(CO)₁₀] 11 mit Quecksilberverbindungen unterschiedlicher Funktionalität

Analog zu dem sulfidoverbrückten Salz [NPP][Os₃(μ-SNph)(CO)₁₀] **20** wurde das phosphidoverbrückte Salz [NPP][Os₃(μ-PPh₂)(CO)₁₀] **11** mit weiteren Quecksilberverbindungen unterschiedlicher Funktionalität umgesetzt. Es handelte sich um die Verbindungen ClHgMoCp(CO)₃, Hg₂Cl₂ und außerdem um die Mangan- bzw Rheniumkomplexe M₂(μ-HgCl)(μ-PCy₂)(CO)₈ (M=Mn, Re). Letztere wurden in THF-Lösung auf -90 °C im Kältebad abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde jeweils eine äquimolare Stoffmenge der Verbindung **11** innerhalb von 15 min zudosiert. Die Reaktionslösung mit Hg₂Cl₂ färbte sich daraufhin schwarz, die weiteren Reaktionslösungen färbten sich intensiv rot. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurden die Reaktionslösungen auf Raumtemperatur erwärmt und zur Produktabtrennung das THF im Vakuum abdestilliert. Die verbliebenen festen Rückstände wurden dickschichtchromatographisch aufgearbeitet. Dabei ergab sich nur im Fall der Ausgangsverbindungen M₂(μ-HgCl)(μ-PCy₂)(CO)₈ (M=Mn, Re) kein Trennungsergebnis, so daß die weitere Behandlung dieser Experimente entfällt.

Im Fall der Ausgangsverbindung ClHgMoCp(CO)₃ konnten durch

die chromatographische Trennung zwei Fraktionen erhalten werden. Die erste zeigte in dem aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum ein einzelnes Signal bei 85.4 ppm, welches der Verbindung **34** zugeordnet wurde. Darüber hinaus kristallisierte die Verbindung $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ als Nebenprodukt aus. Die zweite Fraktion enthielt im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale bei 85.4 ppm und 216.4 ppm. Sie wurden den Verbindungen **34** und **33** zugeordnet. Die erwartete Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ lag nicht vor.

Die Umsetzung mit Hg_2Cl_2 führte analog den Umsetzungen der sulfidoverbrückten Verbindungen **20** mit Hg_2Cl_2 nicht zu den Komplexen mit Hg_2 -Verknüpfung zweier Triosmiumeinheiten. Es wurden nach der chromatographischen Produkttrennung die drei Verbindungen **32**, **33** und **34** in der niedrigen Gesamtausbeute von nur 38 % erhalten.

Die Reaktion mit Hg_2Cl_2 verläuft im Prinzip analog der Reaktion mit den sulfidoverbrückten Verbindungen **20** und **21**. Allerdings ist die Spaltung der Hg - Mo -Bindung während der Reaktion mit $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ nach der zuvor synthetisierten sulfidoverbrückten Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{SNPh})(\text{CO})_{10}$ **26** unerwartet. Offenbar wird im Verlauf dieser Reaktionen ein Symmetrisierungsprozeß am Quecksilberatom ausgelöst. Als Auslöser für diese Reaktion dürfte ein komplexes Reaktionsverhalten am Phosphorbrückenatom fungieren. Es scheint eine Schwächung von primär gebildeten Metall-Metallbindungen herbeizuführen, wodurch ein breites Spektrum an Symmetrisierungsprodukten auftritt. Eine solche Produktpalette mit unterschiedlichen Trennungseigenschaften der Komponenten entzog sich der Produkttrennung.

2.5 Darstellung unsymmetrisch doppeltverbrückter Triosmiumcluster

Die Reaktivität von anionischen Triosmiumclustern mit Sulfido- und Phosphidobrücken im Hinblick auf verschiedene Metallkationen wurde beschrieben. Um gezielt zu Verbindungen mit sulfido- und phosphidoverbrückten Metallkanten in einem Molekül zu gelangen, wurde das hellgelbe Edukt $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO})_9$ [40] in Oktan sus-

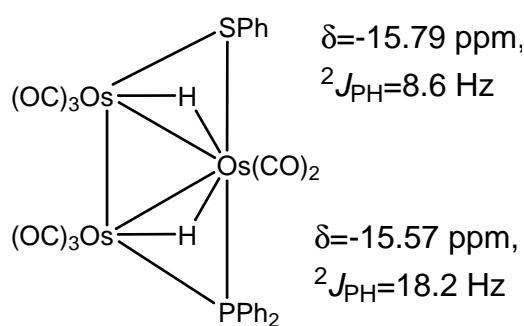


Abbildung 2.19: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale in der Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_8$ **44**

pendiert und mit 2.5 Äquivalenten Thiophenol versetzt. Dann wurde die Suspension auf 80 °C erwärmt, worauf sich eine hellgelbe Lösung bildete. Innerhalb von 3 h reagierten die Reaktanden ab. Die Produktentstehung wurde mittels Dünnschichtchromatographie bis zur vollständigen Umsetzung des Edukts verfolgt. Im Anschluß erfolgte ein Abdestillieren des Oktans im Ölpumpenvakuum und der erhaltene gelbe Rückstand wurde zur Produkttrennung chromatographiert. Es resultierte das gelbe Produkt $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_8$ **44**, welches durch den Vergleich seines IR-Spektrums mit dem der Verbindung **1** [52] sowie durch seine gemessenen NMR-Daten identifiziert wurde, in einer Ausbeute von 85 %. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **44** zeigte ein einzelnes Signal bei 61.7 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum lagen neben den Signalen von Phenylprotonen zwei verschiedene $\mu - \text{H}$ -Signale bei -15.57 ppm und -15.79 ppm vor. Das erste Signal zeigt eine Kopplungskonstante von 18.2 Hz, das zweite eine Kopplungskonstante von 8.6 Hz. Die an einer Metallkante $\mu - \text{H}$ - und $\mu - \text{P}$ -verbrückte Verbindung **7** zeigte im ^1H -NMR-Spektrum eine Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PH}} = 19.8$ Hz. Durch Spektrenvergleich gelang die Zuordnung der gemessenen Signale von **44**, welche in der Abbildung 2.19 gezeigt ist.

Nach diesem Erfolg wurde die Reaktion mit der homologen Verbindung Phenylselenol unter analogen Reaktionsbedingungen gleichfalls angewendet. Dabei verringerte sich die Reaktionszeit aufgrund der höheren Nukleophilie des Phenylselenols von ca. 3 h auf ca. 1 h.

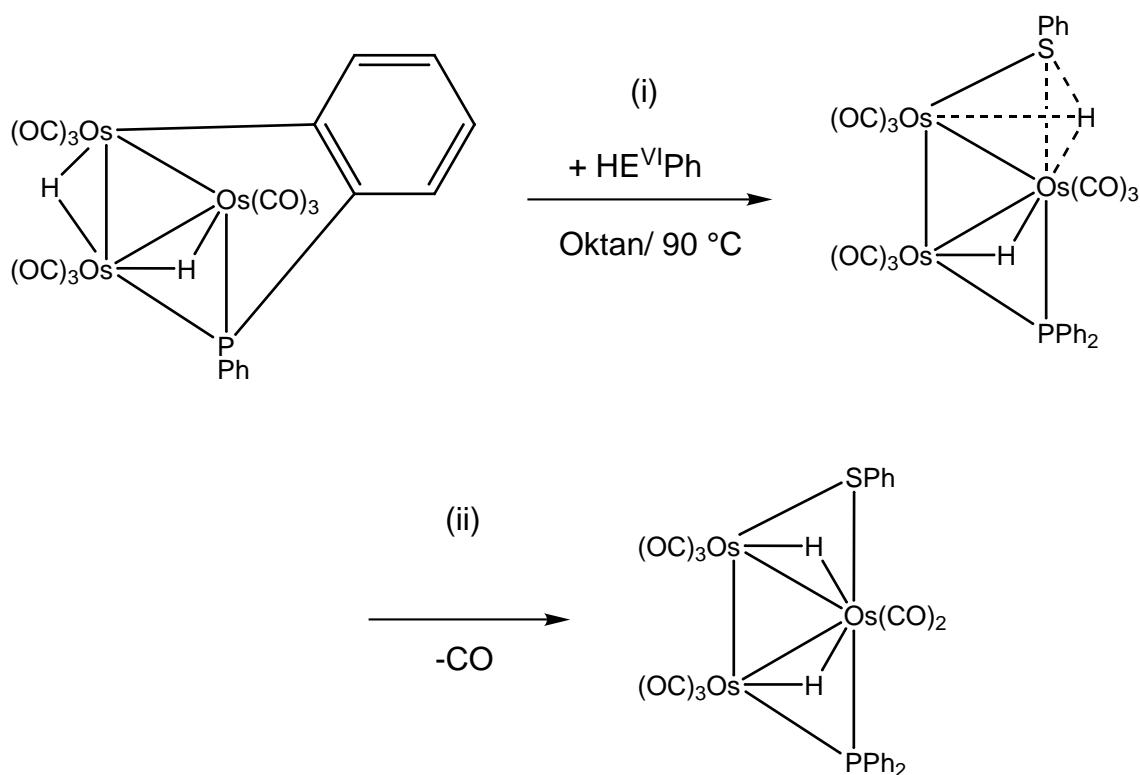
Nach der chromatographischen Aufarbeitung wurde die Verbindung $\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{SePh})(\text{CO})_8$ **45** in einer Ausbeute von 89 % erhalten. Die Verbindung zeigte ähnliche ^1H -NMR-spektroskopische Signale wie **44**, so daß die obige Vorgehensweise der Signalzuordnung auch bei dieser Verbindung sinnvoll war. Von der sulfidoverbrückten Verbindung **44** konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan für eine Röntgenstrukturanalyse die erforderlichen Einkristalle gewonnen werden.

Als Primärschritt dieser Reaktion wird ein nukleophiler Angriff des Thiols bzw. Selenols auf das orthometallierte Osmiumatom erfolgen [76]. Der Schritt ist in Schema 2.15 (i) aufgeführt. Dabei würde ein kurzlebiger Übergangskomplex entstehen, in welchem sich das E^{VI} - und das Wasserstoffatom voneinander lösen und beide im Anschluß als verbrückende Liganden fungieren. Die langsame Geschwindigkeit dieses nukleophilen Teilschrittes würde darauf hinweisen, daß es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Reaktionssystems handelt [75].

2.5.1 Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{SPh})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ **44**

Die Verbindung kristallisierte in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe $\bar{P}1$ mit $Z(\text{Formeleinheiten})=2$. Die Gitterparameter sind $a = 10.518(2)$ Å, $b = 11.360(3)$ Å, $c = 12.909(2)$ Å, $\alpha = 69.10(1)$ °, $\beta = 88.27(1)$ ° und $\gamma = 81.68(1)$ °. Das zentrale Molekülfragment besteht aus einem Osmiumdreiring, welcher an zwei Metallkanten doppelt verbrückt ist. Eine Kante besitzt eine $\mu-\text{H}-\mu-\text{SPh}$ -Verbrückung, die andere Kante wird durch Hydridophosphidoliganden verbrückt. Die Atome S(1) und P(1) sind im Molekül gegenüberliegend angeordnet. Die beiden kantenverbrückenden Wasserstoffatome konnten während der Röntgenstrukturanalyse lokalisiert werden. Abbildung 2.20 veranschaulicht die Molekülstruktur.

Die Atome Os(1) und Os(3) besitzen eine durch die drei Carbonylliganden, die Metall-Metallbindung zum jeweils gegenüberliegenden Osmiumatom Os(1) bzw. Os(3) und die Brückenantome Wasserstoff und



Schema 2.15: Vermuteter Reaktionsmechanismus der Bildung von $\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{E}^{\text{VI}})(\text{CO})_8$ ($\text{E}^{\text{VI}} = \text{S } \mathbf{44}, \text{E}^{\text{VI}} = \text{Se } \mathbf{45}$)

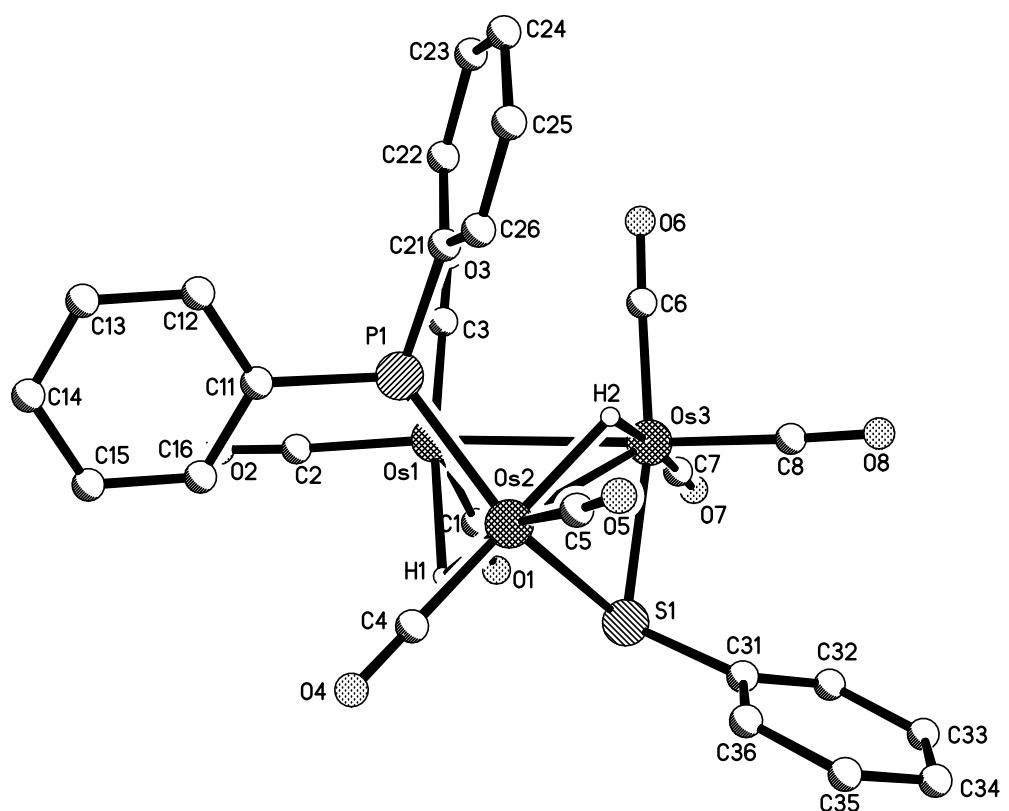


Abbildung 2.20: Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_8$ **44**

| Bindungslänge/Å | Bindungswinkel/° | |
|-----------------|------------------|------------------------------|
| Os(1)-Os(2) | 2.8834(6) | Os(1)-Os(2)-Os(3) 60.936(13) |
| Os(1)-Os(3) | 2.9185(5) | Os(2)-Os(3)-Os(1) 59.719(13) |
| Os(2)-Os(3) | 2.8724(5) | Os(3)-Os(1)-Os(2) 59.345(11) |
| Os(1)-P(1) | 2.4117(14) | Os(1)-P(1)-Os(2) 75.06(4) |
| Os(2)-P(1) | 2.3202(15) | P(1)-Os(1)-Os(2) 51.03(4) |
| Os(2)-S(1) | 2.4017(14) | P(1)-Os(2)-Os(1) 53.91(4) |
| Os(3)-S(1) | 2.4440(14) | Os(2)-S(1)-Os(3) 72.70(4) |
| | | S(1)-Os(2)-Os(3) 91.90(4) |
| | | S(1)-Os(3)-Os(2) 52.97(3) |
| | | P(1)-Os(2)-S(1) 139.20(5) |

Tabelle 2.14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_8$ **44**

Schwefel bzw. Phosphor aufgespannte oktaedrische Ligandenumgebung. Das Osmiumatom Os(2) hat ebenfalls eine verzerrte oktaedrische Ligandenumgebung, welche aus den beiden Carbonylliganden und den vier Brückenatomen besteht. Die Os-Os-Bindungslängen variieren nur in einem engen Wertebereich. Die verbrückten Metallkanten besitzen mit 2.8834(6) Å und 2.8724(5) Å kürzere Bindungslängen als die nichtverbrückte Metallkante mit 2.9185(5) Å. Die sulfidoverbrückte Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_{10}$ **18** hat Bindungslängen von 2.8552(5) Å an der verbrückten Metallkante und mit 2.8598(5) Å bzw. 2.8599(5) Å anloge Bindungslängen an den unverbrückten Metallkanten. Dagegen hat die phosphidoverbrückte Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ **7** mit 2.916(1) Å eine größere Os-Os-Bindungslänge an der verbrückten Metallkante. Die weiteren Bindungslängen in diesem Molekül sind kürzer und betragen 2.884(1) Å und 2.878(1) Å [40]. Ein Muster, daß z. B. die verbrückten Metallkanten in **7**, **18** und **44** kürzer sind als die unverbrückten Metallkanten, ist somit nicht erkennbar. Jedoch zeigen die verbrückenden Phosphor- und Schwefelatome in **44** unterschiedliche Bindungslängen zu den Os-Atomen, welches in **7** und **18** nicht erkennbar ist. Die Abstände S(1)-Os(2) und P(1)-Os(2) sind kürzer als die Abstände S(1)-Os(3) und P(1)-Os(1).

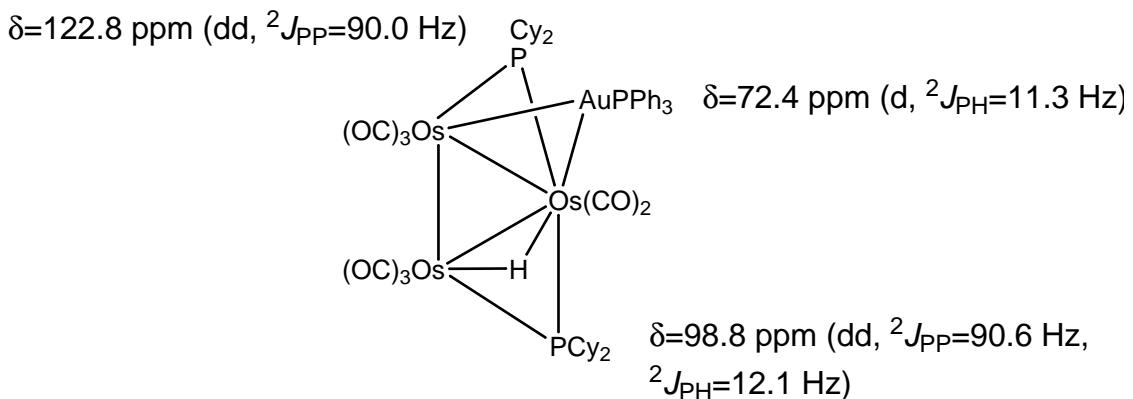


Abbildung 2.21: Zuordnung der ^{31}P -NMR-Signale in der Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **31**

2.5.2 Deprotonierung und Aurierung der doppelt phosphidoverbrückten Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **1**

Die prinzipielle Erweiterung der doppeltverbrückten Verbindungen konnte am Beispiel der Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **1** gezeigt werden. Diese wurde in THF gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuß DBU versetzt. Nach 18 h Reaktionsdauer zeigte ein aufgenommenes IR-Spektrum keine Änderungen. Deshalb wurde eine zu **1** äquimolare Menge ClAuPPh_3 zugegeben und weitere 10 h gerührt. Ein Kontroll-DC zeigte zwei Fraktionen. Daraufhin wurde die Reaktion abgebrochen und das THF im Vakuum aus der Reaktionslösung abdestilliert. Der hinterbliebene gelbe Rückstand wurde chromatographiert. Dabei wurden zunächst 42 % des Eduktes zurückgewonnen. Die zweite Fraktion enthielt die monoaurierte Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **31** in einer Ausbeute von 31 %. Die Verbindung zeigte ein ^{31}P -NMR-Spektrum mit drei Signalgruppen. Die Zuordnung der Signale ist in Abbildung 2.21 angegeben. Die Signale wurden auf der Basis der Verbindungen **7** und **44** bzw. **45** zugeordnet. Die der Hydridobrücke gegenüberliegende Phosphidobrücke zeigt in **7** eine relativ große Kopplungskonstante. Die dem Goldatom gegenüberliegende Phosphidobrücke besitzt vermutlich in

Übereinstimmung mit **15** die größte chemische Verschiebung. Damit ist die Zuordnung der Phosphoratome getroffen. Die Verbindung konnte durch Kristallisation aus *n*-Pantan kristallin erhalten und diese Einkristalle einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden.

Die langsame Deprotonierungsreaktion kann mit dem großen sterischen Anspruch der Cyclohexylgruppen der Phosphidobrücke zusammenhängen, so daß die ebenfalls sterisch anspruchsvolle Base DBU die Wasserstoffatome nur teilweise deprotoniert. Zukünftige Deprotonierungsreaktionen beider Hydridobrücke dürften daher problematisch werden.

2.5.3 Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{AuPPh}_3)(\mu-\text{PCy}_2)_2(\text{CO})_{10}$ **31**

Das Molekül kristallisierte in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe $\bar{P}1$. Die Gitterparameter sind $a = 13.250(2)$ Å, $b = 15.578(3)$ Å, $c = 16.137(4)$ Å, $\alpha = 62.96(1)$ °, $\beta = 79.58(2)$ ° und $\gamma = 81.74(2)$ °. Das Molekül besitzt ein triangulares zentrale Strukturfragment aus Osmiumatomen. Zwei der Metallkanten sind transoid durch Phosphoratome verbrückt. Zusätzlich dazu erfolgt an diesen Kanten eine zweite Verbrückung, zum einen durch ein Wasserstoffatom und zum anderen durch das dazu isolobale Münzmetallstrukturfragment AuPPh_3 . Die Struktur des Moleküls ist in Abbildung 2.22 aufgeführt.

Die unverbrückte Metallkante Os(2)-Os(3) besitzt mit 2.9687(9) Å die längste Metallmetallbindung im Molekül. Diese Bindung ist ähnlich lang wie die unverbrückte Os-Os-Bindung mit 2.9601(5) Å in $\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{PPh}_2)_2(\text{CO})_8$ [52]. Die weiteren Os-Os-Bindungen in diesem Molekül sind mit 2.8864(5) bzw. 2.8928(4) Å kürzer als diese Abstände in der Titelverbindung. Auch die Substanz **44** besitzt ähnliche Bindungslängen. Die goldverbrückte Os-Os-Metallkante besitzt die größte Bindungslänge, was auch bei der Münzmetallclusterverbindung **15** zu beobachten ist. Der Abstand zwischen dem Goldatom und dem Phosphoratom der terminalen Triphenylphosphingruppe entspricht dem der Verbindungen **25** und **15**. Die Bindungslängen vom Goldatom zu

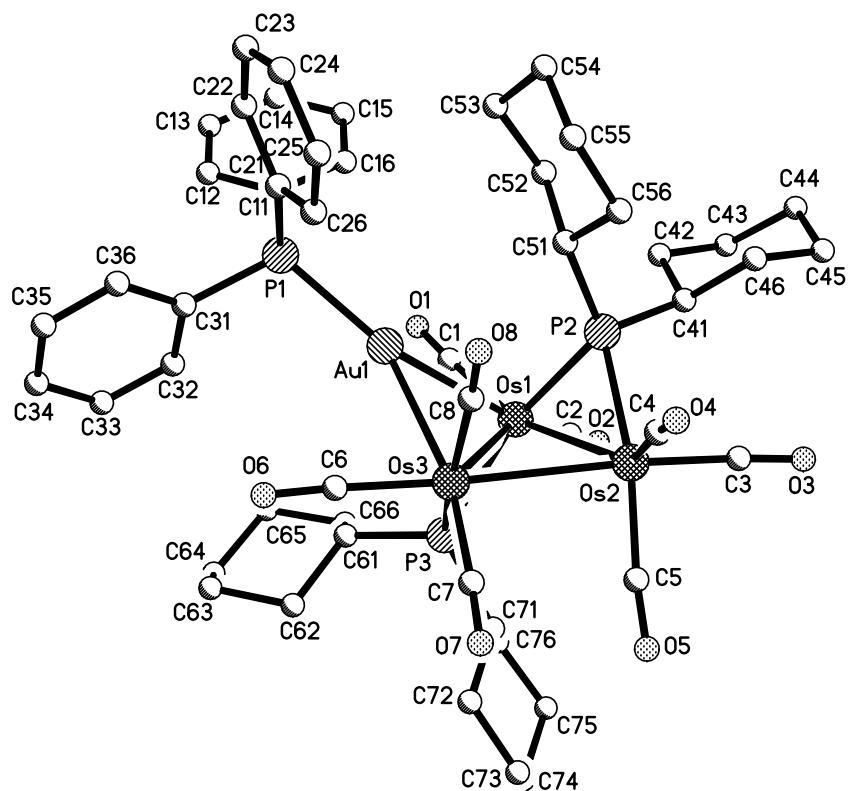


Abbildung 2.22: Molekülstruktur von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{PCy}_2)_2)(\text{CO})_8$ **31**

| Bindungslänge/Å | Bindungswinkel/° | |
|-----------------|------------------|----------------------------|
| Os(1)-Os(2) | 2.9267(10) | Os(1)-Os(2)-Os(3) 59.86(2) |
| Os(1)-Os(3) | 2.9416(10) | Os(2)-Os(3)-Os(1) 59.36(3) |
| Os(2)-Os(3) | 2.9687(9) | Os(3)-Os(1)-Os(2) 60.78(2) |
| Os(1)-Au(1) | 2.8741(9) | Os(1)-Au(1)-Os(3) 63.08(2) |
| Os(3)-Au(1) | 2.7453(9) | Os(1)-P(3)-Os(3) 76.43(10) |
| Os(1)-P(3) | 2.352(3) | Os(1)-P(2)-Os(2) 75.56(10) |
| Os(3)-P(3) | 2.403(3) | Au(1)-Os(1)-Os(3) 60.60(2) |
| Os(1)-P(2) | 2.359(3) | Au(1)-Os(3)-Os(1) 52.56(8) |
| Os(2)-P(2) | 2.418(3) | P(3)-Os(1)-Os(3) 52.56(8) |
| Au(1)-P(1) | 2.303(3) | P(3)-Os(3)-Os(1) 51.00(8) |
| | | P(2)-Os(1)-Os(2) 53.13(8) |
| | | P(2)-Os(2)-Os(1) 51.31(8) |
| | | P(2)-Os(1)-P(3) 139.90(11) |

Tabelle 2.15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **31**

den Os-Atomen besitzen nicht die gleiche Länge. Wie auch in **44** sind die Bindungen der Brückenphosphoratome zum Osmiumatom Os(1) mit vier Brückenliganden kürzer als die zu den mit zwei Brückengruppen verbundenen Osmiumatomen Os(2) und Os(3). Das Goldatom zeigt die entgegengesetzte Eigenschaft. Es hat zum Os(1)-Atom eine um ca. 7 pm längere Bindung als zum Os(3)-Atom. Das Brückenwasserstoffatom konnte in der Röntgenstruktur nicht lokalisiert werden. Seine Existenz ist aber durch ein ^1H -NMR-Signal in CDCl_3 -Lösung bei -17.35 ppm gesichert. Die aufgefundenen Bindungswinkel der Carbonylgruppen an den Os(1)- und Os(2)-Atomen geben über seine wahrscheinliche Lage im Molekül Auskunft. Die Bindungswinkel von C(2)-Os(1)-Os(2) (104.7°), C(3)-Os(2)-Os(1) ($112.9(5)^\circ$) und C(5)-Os(2)-Os(1) ($113.0(4)^\circ$) sind gegenüber den Winkeln C(4)-Os(2)-Os(3) ($93.3(4)^\circ$), C(5)-Os(2)-Os(3) ($85.0(4)^\circ$), C(8)-Os(3)-Os(2) ($81.6(4)^\circ$) und C(7)-Os(3)-Os(2) ($89.0(4)^\circ$) der unverbrückten Metallkante aufgeweitet. Da sich dort ähnliche Bindungswinkel wie in der Verbindung **44** und in $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_8$ ergeben [52], ist wohl von einer Lokali-

sierung der Hydridobrücke zwischen den Atomen C(2), C(3) und C(5) auszugehen.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Analysen- und Meßmethoden

Elementaranalysen: Die quantitative C-, H- und N-Bestimmung erfolgte im Universalverbrennungsautomaten PE 240 der Firma Perkin Elmer.

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren markierte Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard die chemische Verschiebung $\delta = 0$. Den Nullpunkt in der ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde durch 85 %ige Phosphorsäure als externer Standard markiert. Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Protonenbreitbandenkopplung aufgenommen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mittels eines Diffraktometers des Typs AXS P4 der Firma Bruker aufgenommen. Meßbedingungen, Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren sowie sämtliche Bindungsabstände und Bindungswinkel der aufgeführten Strukturen sind im *Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Paderborn* hinterlegt.

FT-IR-Spektroskopie: Die FT-IR-Spektren wurden mit dem Modell 510 P der Firma Nicolet mit CaF_2 -Küvettenfenstern aufgenom-

men und mit deren Bearbeitungssoftware ausgewertet.

UV/VIS-Spektroskopie: Die UV/VIS-Spektren wurde mit dem Spektrometer Lambda 15 der Firma Perkin Elmer unter Verwendung der Software PECSS aufgenommen. Die Meßdaten wurden in das JCAMP-DX-Format umgewandelt. Die für die Auswertung der kinetischen Analyse nötigen Daten wurden daraus mit der Software UV-KONV gesammelt und mit der Software Microsoft EXCEL ausgewertet.

3.2 Reaktionsapparaturen

Zur Eliminierung von Nebenreaktionen durch Luftsauerstoff und -feuchtigkeit wurden ausschließlich bei 120 °C ausgeheizte und unter Argonatmosphäre abgekühlte Apparaturen verwendet. Zum Einsatz kamen Schlenkrohre, Ein- und Mehrhalskolben aus Glas, jeweils mit Gasansatz, der Volumina 50 bis 500 mL. Zur Durchmischung während der Reaktion dienten teflonbeschichtete Magnetrührstäbe unterschiedlicher Größe. Alle Umsetzungen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Argonatmosphäre durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel wurden nach Literaturmethoden getrocknet [77] und unter Argonatmosphäre entnommen.

Die verwendeten Glaseinschlußrohre aus Duranglas hatten eine Länge von 16 cm und einen Innendurchmesser von 10 mm. Die Wandstärke betrug 4 mm. Sie wurden vor dem Befüllen bei 120 °C ausgeheizt und unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Vakuum wurde mit Argon aufgehoben und die Chemikalien eingefüllt. Anschließend erfolgte vor dem Evakuieren und Abschmelzen das Einfrieren in flüssigem Stickstoff. Die Reaktionen erfolgten im Rohrofen bei den angegebenen Temperaturen mit den angegebenen Zeiten.

Für die ^{13}CO -Markierungsexperimente wurden zylindrische Glasautoklaven mit dem Innendurchmesser von $d = 40$ mm, der Wandstärke von $s = 3.2$ mm und einem Innenvolumen von $V = 250$ mL verwendet. Als Verschluß diente ein Edelstahldeckel mit angebrachten Armaturen und einem Manometer.

Zur präparativen Aufarbeitung der Produktgemische wurden selbst angefertigte Dickschichtchromatographieplatten aus Kieselgel 60 F₂₅₄/Gips (Fa. Merck) der Schichtdicke 1.5 mm verwendet. Die Abmessungen waren 20 cm in Höhe und Breite. Die isolierten Fraktionen werden nach fallendem R_f -Wert aufgeführt.

3.3 Chemikalien

Nachstehende Substanzen wurden über den Chemikalienfachhandel bezogen:

Fa. Acros: Os₃(CO)₁₂, Re₂(CO)₁₀.

Fa. Strem: HPCy₂, HPEt₂, HP(*i*-Bu)₂, P(*p*-C₆H₄F)₃,

Fa. Fluka: PPh₂, PPh₃, Trimethylamin-N-oxid Dihydrat, Thiophenol, Thio-2-naphthol, Phenylselenol, DBU, 1.6 M PhLi-Lösung in Cyclohexan/Diethylether, 1.6 M MeLi-Lösung in Diethylether, NPPCl, Trifluoressigsäure, Kieselgel 60, Al₂O₃ 507 T für die Chromatographie, CuCl, AgCl, NEt₄Br, (MoCp(CO)₃)₂.

Fa. Riedel de Haen: Essigsäure, Acetonitril.

Fa. Merck: Hg₂Cl₂, HgCl₂.

Fa. Degussa: HAuCl₄ · 3H₂O.

Fa. Deutero: CD₂Cl₂, CDCl₃, ¹³CO-Gas.

Die folgenden Reagenzien wurden nach den zitierten Verfahren dargestellt:

Trimethyl-N-oxid, wasserfrei, Os₃(CO)₁₁(NCCH₃), Os₃(CO)₁₁(HPR₂) (R=Et, *i*-Bu, Ph, Cy) [38, 39], Os₃(μ -H)(μ -SR)(CO)₁₀ (R=Ph, Nph) [37], Os₃(μ -H)(μ -PPh₂)(C-O)₁₀, Os₃(μ -H)₂(μ -PPh(C₆H₄))(CO)₉ [40], Mn₂(CO)₁₀ [78], Mn₂(μ -H)(μ -PCy₂)(CO)₈, [NEt₄][Mn₂(μ -PCy₂)(CO)₈] [46], Re₂(μ -H)(μ -PCy₂)(CO)₈, [NEt₄][Re₂(μ -PCy₂)(CO)₈] [47], Mn₂(μ -HgCl)(μ -PCy₂)(CO)₈, Re₂(μ -HgCl)(μ -PCy₂)(CO)₈ [79, 80, 47], ClHgMoCp(CO)₃ [82], ClCuPPh₃ [84], ClAgPPh₃, ClAgP(*p*-C₆H₄F)₃ [85], ClAuPPh₃ [86],

3.4 Darstellung der hydrido-phosphidoverbrückten Verbindungen

$\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$
(R = i - Bu 10, Et 9)

Zu einer Lösung von 120.0 mg (0.130 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{NCMe}$ [38, 39] in 25 mL CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemperatur 1.1 Äquivalente des entsprechenden Phosphans HPR_2 (R=Et, i-Bu, Cy) zugegeben und der Ansatz für 3 h gerührt [38]. Die Vollständigkeit des Umsatzes wurde dünnenschichtchromatographisch (Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/- CH_2Cl_2 (5/1)) überprüft. Dabei waren, geordnet nach fallendem R_f -Wert, zunächst gelbes $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{HPR}_2$ (R=Et 5, i-Bu 6, Cy 3) und dann das Edukt $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{NCMe}$ zu beobachten. Zur Produktabtrennung wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der gelbe Rückstand dickschichtchromatographisch mit dem genannten Lösungsmittelgemisch in seine Komponenten aufgetrennt. Es konnte jeweils das Produkt isoliert werden, dessen Ausbeuten und spektroskopische Daten in Tabelle 3.1 angegeben sind.

Die so erhaltenen Precursorverbindungen **5** und **6** wurden in wenig Diethylether aufgenommen und jeweils in ein Schlenkrohr unter Argonatmosphäre überführt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck abdestilliert und Normaldruck mit Argon eingestellt. Danach wurde erneut in ca. 1 mL Diethylether aufgenommen und das Verfahren wiederholt, um möglichst viel Feuchtigkeitsspuren azeotrop zu entfernen. Die Precursorverbindungen **5** und **6** wurden dann für mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Sie wurden in ca. 15 mL THF unter Rühren gelöst und im Ethanol-Stickstoff-Kältebad auf -90 °C abgekühlt. Die anschließende Deprotonierung erfolgte durch tropfenweise Zugabe einer äquimolaren Menge Alkyllithiumverbindung RLi (R=Me, Ph). Dabei trat in der Reaktionslösung ein Farbwechsel von gelb über rot nach orange auf. Nach Entfernen des Kältebades erwärmte sich die Reaktionslösung innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur. Nach weiteren 30 min Rührzeit erfolgte die Zugabe von 1.15 Äquivalenten Essigsäure zur Protonierung des jewei-

| R | <i>i</i> -Bu | Et | Cy |
|--|--|--|---|
| V(Phosphan)/ μ L | 27.9 | 17.2 | 28.4 |
| <i>n</i> /mmol | 0.143 | 0.143 | 0.143 |
| <i>m</i> (Produkt)/mg | 118.5 | 114.5 | 117.5 |
| <i>n</i> /mmol, % d.Th. | 0.116 89 | 0.118 91 | 0.109 84 |
| IR: ν_{CO} /cm ⁻¹ , CH ₂ Cl ₂ | 2108w, 2054m, 2032m, 1999w, 1982w, 1975w,sh | 2108w, 2052m, 2031m, 1996w, 1984w, 1973w, 1954w,sh | 2108vw, 2054m, 2031m, 2019vs, 2002vw, 1990w, 1973w |
| $\delta^1\text{H-NMR}$ /ppm, CDCl ₃ | 1.1-2.2 (m, <i>i</i> -Bu, 18 H), 5.51 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 362$ Hz) | 1.2-2.2 (m, Et, 10 H), 5.39 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 364$ Hz) | 0.2-2.2 (m, Cy, 22 H), 5.22 (d, $^1J_{\text{PH}} = 357$ Hz) |
| $\delta^{31}\text{P-NMR}$ /ppm, CDCl ₃ | -75.2 (s, P) | -48.1 (s, P) | -20.9 (s, P) |
| $\delta^{31}\text{P-NMR}$ (gek.)/ppm, CDCl ₃ | -75.1 (d, $^1J_{\text{PH}} = 364$ Hz) | -48.1 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 363$ Hz) | -20.9 (d, $^1J_{\text{PH}} = 357$ Hz) |

Tabelle 3.1: Stoffmengen der Reaktanden, Ausbeuten und spektroskopische Daten von Os₃(CO)₁₁HPR₂ (R=Et **5**, *i*-Bu **6**, Cy **3**)

ligen Anions. Daran schloß sich eine weitere Nachreaktionszeit von 60 min an, innerhalb der sich die orange Lösung etwas aufhellte. Zur chromatographischen Aufarbeitung wurde zunächst das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der orangefarbene Rückstand mit *n*-Hexan (R= *i*-Bu) bzw. *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (10/1) (R=Et) als Laufmittel gereinigt. Dabei waren jeweils zwei Fraktionen zu beobachten, zunächst das Produkt Os₃(μ-H)(μ-PR₂)(CO)₁₀ (R=Et **9**, R= *i*-Bu **10**) und dann die nichtumgesetzten Precursorverbindungen **5** und **6**. Die Angaben über die Stoffmengen der Reaktanden, Ausbeuten und spektroskopische Daten dieser Umsetzungen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

3.5 Thermolyse von Os₃(CO)₁₁(HPCy₂) **3**

In einem Schlenkrohr wurden 67.5 mg (0.063 mmol) Os₃(CO)₁₁(HPCy₂) **3** in 20 mL Oktan suspendiert und für ca. 2 h unter Röhren zum Sieden erhitzt. Der Fortgang der Reaktion in der gelben Lösung wurde im ν_{CO}-Schwingungsbereich IR-spektroskopisch kontrolliert. Die Reaktion war beendet, als dort im Spektrum keine Änderungen mehr auftraten. Zur Produktabtrennung wurde dann das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der gelbe feste Rückstand mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (10/1) chromatographiert. Es resultierten drei Fraktionen, aus denen die folgenden Produkte gewonnen wurden. Fraktion 1 lieferte 5.5 mg einer gelben Substanz mit den IR-spektroskopischen Daten: ν_{CO}/cm⁻¹ (*n*-Pentan): 2104sh,vw, 2100w, 2073m, 2062w, 2053m, 2046m, 2035s, 2019sh, m, 2013s, 2000vs, 1992sh,m, 1984m, 1971m, 1952m, 1921vw.

Fraktion 2 ergab 43.0 mg (0.042 mmol, 67 % d. Th.) des gelben Produkts Os₃(μ-H)₂(μ-PCy(C₆H₁₀))(CO)₉ **4**. Die spektroskopischen Daten sind: δ¹H-NMR/ppm (CDCl₃): -21.43 (d, ²J_{PH}=9.7 Hz, μ-H, 1 H), 17.5-19.2 (br, μ-H, 1 H), 0.8-2.4 (m, 10 H, Cy). δ³¹P-NMR/ppm (CDCl₃): 55.0 (s, μ-P). IR: ν_{CO}/cm⁻¹ (*n*-Pentan): 2104m, 2073vs, 2050sh,w, 2046vs, 2034m, 2019m, 2006vs, 1988m, 1973m. Es gelang die Züchtung von Einkristallen aus einer Lösung von **4** in *n*-Pentan nach dreiwöchiger Standzeit bei Raumtemperatur. Fraktion 3 lieferte 7.5 mg Ausbeute eines braunen Substanzgemisches. Die IR-spektroskopischen

| R | i-Bu | Et |
|---|--|--|
| $m(\text{Produkt})/\text{mg} (n/\text{mmol})$ | 118.5 (0.116) | 114.5 (0.118) |
| $V(\text{Alkyllithiumverbindung})/\mu\text{L}$ | MeLi, 82.0 | PhLi, 90.5 |
| $V(\text{Essigsäure})/\mu\text{L}, (n/\text{mmol})$ | 8 (0.127) | 9 (0.157) |
| Ausbeute $m/\text{mg} (n/\text{mmol}), \% \text{ d.Th.}$ | 95.0 (0.095), 82 | 94.5 (0.100), 85 |
| IR: $\nu_{\text{CO}}/(\text{cm}^{-1}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 2100m, 2054vs, 2049m, 2015m, 2002m, 1982m, 1967vw,sh | 2100m, 2056s, 2046s, 2015vs, 2004s, 1984s, 1966vw,sh |
| $\delta^{1\text{H}}\text{-NMR}/\text{ppm}, \text{CDCl}_3$ | -18.45 (d, $^2J_{\text{PH}} = 16$ Hz, $\mu - \text{H}, 1$ H), 1.0-2.6 (m, <i>i</i> -Bu) | -18.55 (d, $^2J_{\text{PH}} = 17$ Hz, $\mu - \text{H}, 1$ H), 0.9-2.7 (m, Et) |
| $\delta^{31\text{P}}\text{-NMR}/\text{ppm}, \text{CDCl}_3$ | -12.6 (d, $^2J_{\text{PH}} = 11$ Hz, $\mu - \text{P}$) | 14.6 (d, $^2J_{\text{PH}} = 14$ Hz, $\mu - \text{P}$) |

Tabelle 3.2: Stoffmengen der Reaktanden **5** und **6**, Ausbeuten und spektroskopische Daten von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ (R=Et **9**, *i*-Bu **10**)

Daten waren: $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ (*n*-Pantan): 2104vw, 2090w, 2071sh,w, 2065vs, 2054m, 2043sh,m, 2036s, 2019s, 2008s, 2002vs, 1993m, 1979m, 1963m.

3.6 Thermische Umsetzungen von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit HPCy_2 im Glaseinschlußrohr

In einem Glaseinschlußrohr wurden $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und HPCy_2 in den in Tabelle 3.3 angegebenen Stoffmengenverhältnissen in Xylol suspendiert und unter den dort angegebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Die erhaltenen Produktausbeuten von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **1** und $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ **2** sind ebenfalls dort ersichtlich. Im Fall der sogenannten Reaktion 1 kristallisierten nach dem Öffnen des Glaseinschlußrohres 84.5 mg (0.093 mmol, 42 %) des Eduktes $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ aus. Die nachfolgende chromatographische Produkttrennung ergab ein orangefarbenes Filtrat, aus welchem mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (10/1) insgesamt 4 Fraktionen gewonnen wurden. Die Fraktion 1 war die Hauptfraktion und enthielt $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **1** als einzige Komponente. Aus der Fraktion 2 wurden 11.5 mg eines orangefarbenen Substanzgemisches erhalten mit folgenden $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ -IR-Daten: (*n*-Pantan) 2104w, 2083w, 2073s, 2063sh,w, 2048m, 2035s, 2021m, 2011vs, 2000s, 1990m, 1975m, 1969s, 1952m, 1944sh,w. Fraktion 3 enthielt schließlich ein rotes Produktgemisch in 13.0 mg Ausbeute. Das IR-Spektrum wies folgende Schwingungsbanden auf ($\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ (*n*-Pantan)): 2104w, 2096sh,vw, 2080sh,w, 2073s, 2065sh,m, 2059sh,w, 2048m, 2031s, 2017s, 2011vs, 2008sh,s, 2000sh,m, 1981m, 1971s, 1957w, 1951w, 1943sh,vw, 1896br,vw. Fraktion 4 enthielt gleichfalls ein rotes Produkt in 8.0 mg Ausbeute mit den IR-Daten ($\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ (*n*-Pantan)): 2123vw, 2100vw, 2083w, 2073s, 2067s, 2057m, 2031s, 2017vs, 2011vs, 2007sh,s, 1994m, 1981m, 1971s, 1957w, 1949sh,w, 1942vw, 1925vw, 1896br,vw. Versuche zur Auftrennung der erwähnten Produktgemische blieben erfolglos.

Die mit den Reaktionen 2 und 3 bezeichneten Umsetzungen in der Tabelle 3.3 erbrachten nach der chromatographischen Produkttrennung mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (10/1) jeweils zwei Fraktionen. Die jeweilige erste Fraktion enthielt die Komponente **1** und

| Reaktion | 1 | 2 | 3 |
|---|-------------------|------------------|------------------|
| $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ m/(mg) (n/(mmol)) | 200.0 (0.221) | 100.0 (0.111) | 100.0 (0.111) |
| HPCy_2 m/(mg) (n/(mmol)) | 49 (0.247) | 49 (0.247) | 66 (0.333) |
| Xylool V/(μL) | 2 | 1 | 1 |
| Reaktionsdauer bei 180 °C /h | 12 | 12 | 6 |
| $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ 1 m/(mg) (n/(mmol)), % d. Th. | 81.5 (0.068), 31 | 60.5 (0.051), 46 | 42.0 (0.035), 32 |
| $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ 2 m/(mg) (n/(mmol)), % d. Th. | nicht aufgefunden | 47.5 (0.034), 30 | 74.5 (0.053), 47 |

Tabelle 3.3: Stoffmengen und Ausbeuten der thermischen Umsetzung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit HPCy_2 im Glaseinschlußrohr

die zweiten Fraktionen erwiesen sich als die rote Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ **2**. Daraus konnten durch Kristallisation nach der Methode des Dampfdruckausgleichs mit dem Lösungsmittelsystem $\text{CDCl}_3/n\text{-Pantan}$ Einkristalle von **2** gewonnen und durch eine Röntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur aufgelöst werden. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **1** und **2** sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

3.7 Darstellung von

$[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$
 ($\text{R} = \text{Ph}$ **11**, $i - \text{Bu}$ **16**, Et **17**) und
 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}]$
 ($\text{R} = \text{Nph}$ **20**, Ph **21**)

3.7.1 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ **11**, $i - \text{Bu}$ **16**, Et **17**)

In einem Schlenkrohr wurden 100.0 mg der Verbindung $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = \text{Ph}$ **7**, Et **9**, $i\text{-Bu}$ **10**) in 20 mL THF gelöst. Bei Raumtemperatur wurden zu den orangefarbenen Lösungen 1.1 Äquivalente DBU gegeben und 1 h gerührt, wobei sich die Farbe der Lösungen vertiefte. Danach erfolgte die Zugabe von 1.1 Äquivalenten NPPCl . Nach 5 min Rührdauer wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orangefarbene Festkörper in 5 mL Methanol gelöst, wonach das Produkt bereits teilweise auskristallisierte. Nun wurde langsam tropfenweise salzfreies Wasser zugegeben, bis die Fällung vollständig war. Der Niederschlag wurde über eine Glasfritte abfiltriert und je dreimal mit salzfreiem Wasser und n -Hexan gewaschen. Der orangefarbene Festkörper wurde mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Stoffmengen der Edukte, Ausbeuten und spektroskopische Daten sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Das Phenyllderivat **11** ist für ca. eine Woche an Luft unter Lichtausschluß stabil. Über die Stabilität der Derivate **17** und **16** kann keine Aussage getroffen werden, da

| | 1 | 2 |
|--|---|---|
| IR: $\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$, <i>n</i> -Pentan 1 , CH_2Cl_2 2 | 2073m, 2035s, 2013vs, 2000vs, 1984w, 1971m, 1952m, 1921vw | 2083vw, 2050m, 2009vs, 1984sh,w, 1973sh,m, 1961m, 1932w, 1873br,vw |
| $\delta^1\text{H-NMR}/\text{ppm}$, CDCl_3 | -18.29 (pseudo-t, $^2J_{\text{PH}} =$ 12 Hz, 2 H, $\mu - \text{H}$), 0.8-2.4 (m, 44 H, Cy) | -10.28 (pseudo-t, $^2J_{\text{PH}} =$ 19 Hz, 1 H), 0.8-2.4 (m, 66 H, Cy) |
| $\delta^{31}\text{P-NMR}/\text{ppm}$, CDCl_3 | 102.3 (s, $\mu - \text{P}$) | -51.1 (t, $^2J_{\text{PP}} = 45.5 \text{ Hz}$) -9.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 45.5 \text{ Hz}$) |
| $\delta^{31}\text{P-NMR}$ (gek.)/ppm CDCl_3 | 102.3 (s, $\mu - \text{P}$) | -51.1 (t, $^2J_{\text{PP}} = 45.5 \text{ Hz}$) -9.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 44.3 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 15.3 \text{ Hz}$) |
| Elementaranalyse % C, % H (ber./gef.) | 32.3/32.8, 3.9/3.7 | nicht bestimmt |

Tabelle 3.4: Spektroskopische Daten der Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ **1** und $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$ **2**

diese unmittelbar nach ihrer Trocknung weiterverarbeitet wurden.

3.7.2 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R} = \text{Nph 20, Ph 21}$)

In einer typischen Reaktion wurden 80.0 mg der gelben hydrido-sulfido verbrückten Verbindung $\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}$ ($\text{R}=\text{Ph 19, Nph 18}$) in 20 mL THF gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur mit 1.1 Äquivalenten DBU versetzt. Nach 1 h Reaktionsdauer wurden 1.1 Äquivalente NPPCl zu der Lösung gegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in 5 mL Methanol gelöst und die Lösung tropfenweise mit salzfreiem Wasser versetzt. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde über eine Glasfritte abfiltriert und je dreimal mit salzfreiem Wasser und *n*-Hexan gewaschen. Seine Trocknung erfolgte im Ölpumpenvakuum innerhalb von 2 h. Die Stoffmengen der Reaktanden, Ausbeuten und spektroskopischen Daten sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Die erhaltenen Produkte sind nicht lagerfähig. Deshalb empfiehlt sich eine sofortige Weiterverarbeitung.

3.8 Metathesereaktionen

3.8.1 Kondensation der Verbindung $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ 11 mit einwertigen Metallfragmenten des Typs ClM^IPPh_3 ($\text{M}^I = \text{Cu, Ag, Au}$)

Zu einer orangefarbenen Lösung von 100.0 mg (0.064 mmol) $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ in 20 mL CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemperatur eine äquimolare Menge der entsprechenden Verbindung ClM^IPPh_3 ($\text{M}^I = \text{Cu, Ag, Au}$) gegeben, worauf sich die Lösung sofort rot färbte. Der Fortgang der Reaktion wurde mittels DC mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (5/1) kontrolliert. Die Reaktionszeit betrug 1 h. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der rote Rückstand mit dem oben genannten Laufmittelgemisch chromatographiert. Es resultierte eine orangerote bis rote Frak-

| R | Ph | Et | <i>i</i> -Bu |
|--|--|--|---|
| <i>n</i> (Edukt) / mmol | 0.096 | 0.106 | 0.100 |
| <i>V</i> (DBU) / μ L | 16.0 | 17.8 | 16.7 |
| <i>n</i> (DBU) / mmol | 0.106 | 0.117 | 0.110 |
| <i>m</i> (NPPCl) / mg | 60.5 | 67.0 | 63.0 |
| <i>n</i> (NPPCl) / mmol | 0.105 | 0.117 | 0.110 |
| Ausbeute <i>m</i> / mg | | | |
| <i>n</i> / mmol, % d.Th. | 132.5 | 127.0 | 130.0 |
| | 0.084, 87 | 0.083, 78 | 0.088, 83 |
| IR: ν_{CO} / cm^{-1} , CH_2Cl_2 | 2069vw,sh, 2060w, 2004s, 1990vs, 1971m, 1942m,sh, 1928m | 2056m, 2001vw,sh, 1996vs, 1967w, 1942m,sh, 1921s | 2052w, 2017vw,sh, 1990vs, 1961m, 1936m, 1925m |
| $\delta^1\text{H-NMR}$ / ppm, CDCl_3 | 7.1-8.0 (m Ph, 40 H) | nicht bestimmt | nicht bestimmt |
| $\delta^{31}\text{P-NMR}$ / ppm, CDCl_3 | 21.7 (s, NPP^+) 76.2 (s, $\mu - \text{P}$) | nicht bestimmt | nicht bestimmt |

Tabelle 3.5: Stoffmengen der Reaktanden, Ausbeuten und spektroskopische Daten von $[\text{NPPCl}]\text{[Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ (R=Ph 11, Et 17, *i*-Bu 16)

| R | Ph | Nph |
|--|--|---|
| n (Edukt)/mmol | 0.083 | 0.079 |
| V (DBU)/ μ L (n (DBU)/mmol) | 13.5 (0.091) | 13.0 (0.087) |
| m (NPPCl)/mg (n (NPPCl)/mmol) | 52.5 (0.091) | 50.0 (0.087) |
| Ausbeute m /mg (n /mmol), % d.Th. | 113.5 (0.076), 91 | 101.5 (0.066), 83 |
| IR: ν CO / cm^{-1} , CH_2Cl_2 | 2071m, 2011s, 1996vs, 1981s, 1932m | 2069m, 2011s, 1998vs, 1982m, 1932m, 1925m |
| $\delta^1\text{H-NMR}$ /ppm, CDCl_3 | 7.38-7.79 (m, SPh, NPP $^+$) | 7.41-7.85 (m, SNPh, NPP $^+$) |

Tabelle 3.6: Stoffmengen der Reaktanden, Ausbeuten und spektroskopische Daten von $[\text{NPPCl}][\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}]$ (R=Ph 21, Nph 20)

tion mit jeweils einer Komponente. Eine Zusammenstellung der Experimente (Stoffmengen, Ausbeuten, spektroskopische Daten und Massenanalysenergebnisse) ist in Tabelle 3.7 aufgeführt. Zusätzlich konnten von jeder Verbindung Einkristalle mit Hilfe der Dampfdruckausgleichsmethode aus CDCl_3/n -Pantan bei 8°C im Kühlschrank gewonnen und einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen werden.

3.8.2 Clusterkondensationen der Verbindung $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ 20 mit einwertigen Münzmetallfragmenten des Typs ClM^IR ($\text{M}^I = \text{Cu, Ag, Au}$; $\text{R} = \text{PPh}_3$), ($\text{M}^I = \text{Ag}$; $\text{R} = \text{P}(p-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$), ($\text{M}^I = \text{Hg}$; $\text{R} = \text{MoCp}(\text{CO})_3$)

Zu einer Lösung von 90.0 mg (0.065 mmol) $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ 20 in 20 mL CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemperatur äquimolare Mengen der Verbindungen ClM^IR ($\text{M}^I = \text{Cu, Ag, Au}$, $\text{R} = \text{PPh}_3$, $\text{ClAgP}(p-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ und $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$) gegeben. Die Lösung verfärbte sich spontan von orange nach orangerot. Die Vollständigung der Produktentstehung wurde mittels DC (Elutionsgemisch n -Hexan/ CH_2Cl_2 (10/1)) verfolgt. Nach ca. 1 h Reaktionsdauer wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der rote Rückstand mit dem bereits beschriebenen Laufmittelgemisch chromatographiert. Es wurde jeweils eine orangefarbene Fraktion mit einer Komponente erhalten. Angaben über die eingesetzten Verbindungen, erreichte Ausbeuten, spektroskopische Daten und Elementaranalysen sind in Tabelle 3.8 aufgeführt. Im Falle der Verbindungen $\text{Os}_3(\mu-\text{M}^I\text{PPh}_3)(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}$ ($\text{M}^I = \text{Cu}$, 22; Au , 25), $\text{Os}_3(\mu-\text{AgP}(p-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}$ 24 und $\text{Os}_3(\mu-\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}$ 26 konnten durch die Anwendung der Dampfdruckausgleichsmethode (Lösungsmittelsystem CDCl_3/n -Pantan) bei 8°C im Kühlschrank Einkristalle gewonnen und der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden.

| $M^I R'$ | CuPPh ₃ | AgPPh ₃ | AuPPh ₃ |
|--|--|---|---|
| $m(M^I R')/\text{mg}$ | 23.0 | 26.0 | 31.5 |
| Ausbeute m/mg | 70.0 | 81.5 | 90.5 |
| Ausbeute n/mmol | 0.051 | 0.056 | 0.060 |
| Ausbeute % d.Th. | 81 | 92 | 95 |
| IR: ν_{CO}/cm^{-1} , CH ₂ Cl ₂ | 2089m, 2052w, 2019vs, 2004s, 1977w, 1959m, 1948m | 2089m, 2019vs, 2004m, 1975sh,w, 1957sh,m, 1946m, | 2089m, 2027vs, 2006s, 1979sh,w, 1959m, |
| $\delta^{1\text{H}}$ -NMR/ ppm, CDCl ₃ | 6.9-8.0 (m, μ -PPh ₂ , PPh ₃) | 6.9-8.0 (m, μ -PPh ₂ , PPh ₃) | 6.9-8.0 (m, μ -PPh ₂ , PPh ₃) |
| $\delta^{31\text{P}}$ -NMR/ ppm, CDCl ₃ | 12.5 (s, PPh ₃) 68.8 (s, μ -P) | 26.2 (dd, $^1J_{107,109\text{AgP}} =$ 395Hz, $^3J_{PP} = 2.6\text{Hz}$, PPh ₃) 70.3 (dd, $^1J_{107,109\text{AgP}} = 12.1\text{Hz}$, $^3J_{PP} = 2.2\text{Hz}$, μ -P)[87] | 57.5 (d, $^3J_{PP} =$, 9.0Hz, PPh ₃) 87.2 (d, $^3J_{PP} =$ 9.1Hz, μ -P) |
| Elementaranalysen % C, % H (ber./gef.) | nicht bestimmt | 34.2/34.7 1.8/1.5 | 32.1/32.0 1.7/1.2 |

Tabelle 3.7: Stoffmengen der Edukte, Ausbeuten, spektroskopische Daten und Elementaranalysen der Verbindungen Os₃(μ - M^IR')(μ - PPh₂)(CO)₁₀ (M^I = Cu 13, Ag 14, Au 15, R' = PPh₃)

| $M^I R'$ | $CuPPh_3$ | $AgPPh_3$ | $AgP(p - C_6H_4F)_3$ | $AuPPh_3$ | $HgMoCp(CO)_3$ |
|--|---|--|--|--|---|
| $m(M^I R')/mg$ | 23.5 | 26.5 | 30.0 | 32.5 | 31.5 |
| Ausbeute m/mg | 73.0 | 69.0 | 72.5 | 78.0 | 70.0 |
| Ausbeute $n/mmol$ | 0.055 | 0.050 | 0.051 | 0.052 | 0.049 |
| Ausbeute % d.Th. | 84 | 77 | 79 | 80 | 76 |
| IR: ν_{CO}/cm^{-1} , CH_2Cl_2 | 2090m, 2067w, 2031vs, 2008s, 1969m, 1946m | 2090m, 2069vw, 2031vs, 2004s, 1977sh,w, 1965m, 1948m | 2090m, 2069vw, 2031vs, 2004s, 1978sh,w, 1967m, 1946m | 2090m, 2038vs, 2006s, 1980sh,w, 1971m, 1961m | 2103s, 2050s, 2017vs, 1992s, 1979m, 1907w, 1878m |
| δ^{1H} -NMR/ppm, $CDCl_3$ | 7.2-7.8 (m, SNph, PPh ₃) | 7.3-7.9 (m, SNph, PPh ₃) | 6.8-8.0 (m, SNph, $P(p - C_6H_4F)_3$) | 7.3-8.1 (m, SNph, PPh ₃) | 5.5 (s, Cp) 7.2-8.7 (m, SNph, PPh ₃) |
| $\delta^{31}P$ -NMR/ppm, $CDCl_3$ | 12.2 (s, PPh ₃) | 24.9 (d, $^{1}J_{107,109}AgP =$ 403Hz, PPh ₃) [87] | 21.6 (d, $^{1}J_{107,109}AgP =$ 399Hz, PPh ₃) [87] | 85.1 (s, PPh ₃) | kein ^{31}P vorhanden |
| Elementaranalysen % C, % H(ber./gef.) | 31.5/34.6 1.7/1.3 | 30.5/31.8 1.6/1.2 | nicht bestimmt | 28.1/31.6 1.5/1.2 | 23.6/23.5 0.8/0.5 |

Tabelle 3.8: Stoffmengen der Edukte, Ausbeuten, spektroskopische Daten und Elementaranalysen der Verbindungen $Os_3(\mu - M^I R')(CO)_{10}$ ($M^I = Cu$ **22**, Ag **23**, Au **25**, $R' = PPh_3$), ($M^I R' = AgP(p - C_6H_4F)_3$ **24**, $HgMoCp(CO)_3$ **26**)

3.8.3 Umsetzung von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ 20 mit $\text{M}_2(\mu-\text{HgCl})(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ ($\text{M}=\text{Mn, Re}$)

Zu einer Lösung von 65.5 mg (0.099 mmol) $[\text{NEt}_4][\text{Mn}_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_8]$ [46] bzw. 91.5 mg (0.099 mmol) $[\text{NEt}_4][\text{Re}_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_8]$ [47] in 20 mL THF wurde eine Lösung von 27.0 mg (0.099 mmol) HgCl_2 in 10 mL THF zudosiert und so die Verbindungen $\text{Mn}_2(\mu-\text{HgCl})(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Re}_2(\mu-\text{HgCl})(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ [47, 79, 80] in situ erzeugt. Zu dieser Vorlage wurden anschließend 153.5 mg (0.099 mmol) $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ 20, gelöst in 20 mL THF, innerhalb von 15 min zudosiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der orange Rückstand in 20 mL CHCl_3 aufgenommen und 1 h lang gerührt. Zur Reinigung wurde die Lösung über Kieselgel filtriert und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Es resultierte ein orangefarbener Rückstand in 72.5 mg (Mn, 0.042 mmol, 42 %) bzw. 128.5 mg (Re, 0.064 mmol, 65 %) Ausbeute. Durch Vergleich der ^{31}P -NMR- und IR-Spektren mit Literaturdaten [46, 47, 48, 49, 79, 80] wurde auf die Verbindungen $[\text{M}_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_8](\mu_4-\text{Hg})[\text{Os}_3(\mu-\text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M}=\text{Mn}$ 27, Re 28) geschlossen. Eine Zusammenstellung der spektroskopischen Daten ist in Tabelle 3.9 gegeben.

3.8.4 Umsetzung von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Nph}$ 18, Ph 19) mit HgCl_2

Eine Lösung von 13.0 mg HgCl_2 (0.048 mmol) in 10 mL THF wurde unter Rühren auf -90 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine gelbe Lösung von zwei äquivalenten $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{SR})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Nph}$ 18, Ph 19), gelöst in 15 mL THF, innerhalb von 15 min zuge tropft. Die zuvor farblose Reaktionslösung färbte sich rot. Nach weiteren 15 min Rührdauer wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde eine Reaktionskontrolle mittels DC (Laufmittelgemisch *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (5/1)) durchgeführt, wobei eine gelbe und eine rote Fraktion zu erkennen waren und zusätzlich ein gelber Startfleck. Diese Konstellation änderte sich innerhalb der nächsten 30 min nicht mehr. Deshalb wurde zur Produktaufarbeitung das Lösungsmittel

| Verbindung | M=Mn, 27 | M=Re, 28 |
|--|--|---|
| $\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$ (CH_2Cl_2) | 2110w, 2063s, 2052m, 2027s, 2004vs, 1990s, 1971m | 2106m, 2087w, 2062m, 2046vs, 2027m, 2018sh,m, 2004m, 1984s, 1961s |
| $\delta^1\text{H-NMR}$ /ppm (CDCl_3) | 0.9-2.4 (m, 22 H, Cy) 7.0-7.9 (m, 7 H, Nph) | 1.2-1.9 (m, 22 H, Cy) 7.1-7.9 (m, 7 H, Nph) |
| $\delta^{31}\text{P-NMR}$ /ppm (CDCl_3) | 232.6 (s, $\mu - \text{P}$) | 136.2 (s, $\mu - \text{P}$) |

Tabelle 3.9: Spektroskopische Daten der Verbindungen $[\text{M}_2(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Oss}_3(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ (M=Mn **27**, Re **28**)

tel im Vakuum abdestilliert und der rote Rückstand mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch chromatographiert. In der gelben Fraktion 1 konnte durch IR-spektroskopische Messung als Komponente $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = \text{Nph}$ **18**, Ph **19**) identifiziert werden. Aus der roten Fraktion konnten im Fall $\text{R} = \text{Ph}$ durch die Methode des Dampfdruckausgleichs aus $\text{CDCl}_3/n\text{-Pentan}$ bei $8\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle gewonnen werden, welche sich als $[\text{Os}_3(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ analysieren ließen. Zusätzlich trat bei der fraktionierten Kristallisation eine weitere feinnadelige Substanz von oranger Farbe in geringer Stoffmenge auf, deren ν_{CO} -Schwingungsbanden im IR-Spektrum keine Identifizierung erlaubten und zusammen mit den übrigen Daten in Tabelle 3.10 aufgeführt sind.

3.8.5 Umsetzung von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ **11**, Et **17**, $i - \text{Bu}$ **16**) mit HgCl_2

Eine farblose Lösung von 13.0 mg HgCl_2 (0.048 mmol) in 10 mL THF wurde bei einer Temperatur von $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer orangefarbenen Lösung von 2 Äquivalenten $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PR}_2)(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ **11**, Et **17**, $i - \text{Bu}$ **16**) in 10 mL THF innerhalb von 15 min unter Rühren vereinigt. Die farblose Vorlage färbte sich leuchtend rot. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 15 min wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die zuvor klare Lösung trübte sich. Die Lösungsfarbe änderte sich in bordeauxrot. Im Anschluß wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der rote Rückstand in 3 mL CH_2Cl_2 aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß der Rückstand im Fall $\text{R} = \text{Et}$ relativ schwerlöslich war. Deshalb wurde dieser Rückstand in einem wesentlich größeren Volumen CH_2Cl_2 vollständig gelöst, um mittels einer Glasfritte mit Kieselgel Verunreinigungen abzutrennen. Aus dem Filtrat ging nach Entfernen des Lösungsmittels ein Produktgemisch aus $[\text{Os}_3(\mu - \text{PEt}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PEt}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ **41**, $[\text{Os}_3(\mu - \text{PEt}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **42** und $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PEt}_2)_2(\text{CO})_{20}$ **43** hervor. Durch fraktionierte Kristallisation konnte nur **42** als kristalline Substanz erhalten und einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden.

| R | Nph | Ph |
|--|--|--|
| [NPP][Os ₃ (μ-SR)(CO) ₁₀] m/mg (n/mmol) | 148.5 (0.096) | 144.0 (0.096) |
| Fraktion 1, Substanz Nr. m/mg (n/mmol) | 18 9 (0.009) | 19 12 (0.012) |
| Fraktion 2, Substanz Nr. [Os ₃ (μ-SR)(CO) ₁₀] ₂ (μ ₄ – Hg) m/mg (n/mmol), % d.Th. IR: ν _{CO} / cm ⁻¹ , CH ₂ Cl ₂ | 29 57.5 (0.026), 54 2108w, 2096m, 2058vs, 2019s, 1996m,sh, 1990m, 1981m,sh δ ¹ H-NMR/ppm, CDCl ₃ Elementaranalysen % C, % H (ber./gef.) | 30 71 (0.033), 69 2110w, 2096m, 2058vs, 2050m,sh, 2019s, 2000m,sh, 1988m, 1977m,sh 7.2-8.2 (m, 14 H, Nph) nicht bestimmt 18.1/20.8, 0.5/0.7 |
| Kristallisat (orange) IR: ν _{CO} / cm ⁻¹ , CH ₂ Cl ₂ | 2100m, 2071m, 2052vs, 2017s, 1992m, 1977m,sh | 2098m, 2073m, 2054vs, 2019s, 1992m, 1975m,sh |

Tabelle 3.10: Stoffmengen, Ausbeuten, spektroskopische Daten und Elementaranalysen der Umsetzungen von [NPP][Os₃(μ-SR)(CO)₁₀] (R=Nph **18**, Ph **19**) mit HgCl₂

In den Fällen der Derivate mit R=*i*-Bu und R=Ph gelang die Chromatographie mit dem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (2/1), wobei zwei getrennte Fraktionen erhalten wurden, welche jedoch nach der ³¹P-NMR-Kontrolle zwei bis drei Komponenten aufwiesen. Deshalb wurde die Gesamtausbeute der Komponenten für jedes Experiment angegeben. Erst durch fraktionierte Kristallisation mittels der Dampfdruckausgleichsmethode aus den Lösungsmitteln CDCl₃/*n*-Hexan im Kühlschrank bei 8 °C gelang die Isolierung einzelner Produkte aus den erhaltenen Produktgemischen. Von den Kristallen der Produkte [Os₃(μ – PPh₂)(μ – CO)(CO)₉]₂(μ₄ – Hg) **33**, Os₆(μ₆ – Hg)(μ – PPh₂)₂(CO)₂₀ **34**, [Os₃(μ – P(*i* – Bu)₂)(μ – CO)(CO)₉]₂(μ₄ – Hg) **39** und [Os₃(μ – P(*i* – Bu)₂)(CO)₁₀](μ₄ – Hg)[Os₃(μ – P(*i* – Bu)₂)(μ – CO)(CO)₉] **38** konnten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Durch Kristallisation von in 1,4-Dioxan gelöstem [Os₃(μ – PPh₂)(CO)₁₀](μ₄ – Hg)[Os₃(μ – PPh₂)(μ – CO)(CO)₉] **32** in Gegenwart von *n*-Pentan konnten Kristalle erhalten werden, welche unmittelbar nach dem Entfernen der Mutterlauge zerfielen. Von dieser Verbindung konnte deshalb zur Identifizierung neben spektroskopischen Daten auch eine Elementaranalyse herangezogen werden, während eine Röntgenstrukturanalyse nicht möglich war. Eine Zusammenstellung der Stoffmengen der Reaktanden, Gesamtausbeuten, spektroskopischen Daten und Elementaranalysen sind in den Tabellen 3.11 und 3.12 wiedergegeben.

3.8.6 Reaktion zwischen [NPP][Os₃(μ – PPh₂)(CO)₁₀] **11** und HgCl₂ unter Lichtausschluß

Als Variation zur in Kapitel 3.8.5 beschriebenen Versuchsdurchführung wurde die Reaktion in einem Reaktionsgefäß, welches vor direktem Lichteinfall durch Umwickeln mit Aluminiumfolie geschützt war, vorgenommen. Außerdem wurde der Reaktionsansatz nicht auf Raumtemperatur, sondern nach einer kurzen Reaktionsdauer von 10 min im Eisbad von -90 °C auf 0 °C erwärmt und anschließend das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Die bisherige chromatographische Produktabtrennung blieb bestehen. Die Ge-

| R | Ph | Et | i-Bu |
|---|--|---|--|
| [NPP][Os ₃ (μ-PR ₂)(CO) ₁₀] m/mg (n/mmol) | 151.0 (0.096) | 142.0 (0.096) | 147.5 (0.096) |
| Gesamtausbeute m/mg (n/mmol), % d. Th. | 77.5 (0.034), 71 | 62.0 (0.029), 61 | 80.0 (0.038), 76 |
| Os ₆ Hg(μ-PR ₂) ₂ (CO) ₂₀ IR: ν _{CO} /cm ⁻¹ , CH ₂ Cl ₂ | 34 2114w, 2071vs, 2054m, 2025vs, 2011m, 1998m, 1973m,sh, 1967m 7.1-8.1 (m, Ph) 85.4 (s, μ-P) 23.3/23.1, 0.9/0.9 | 43 2109w, 2069s, 2063vs, 2046s, 2029sh,m, 2019vs, 2006m, 1990s, 1973br,m 0.9-1.9 (m, Et) 78.1 (s, μ-P) nicht bestimmt | 40 2110w, 2069s, 2063vs, 2019s, 2005w, 2046s, 1990m, 1973w, 1967w 1.2-2.8 (m, i-Bu) 54.5 (s, μ-P) nicht bestimmt |
| [Os ₃ (μ-PR ₂)(μ-CO)(CO) ₉] ₂ (μ ₄ -Hg) IR: ν _{CO} /cm ⁻¹ , CH ₂ Cl ₂ | 33 2108vw, 2091m, 2067vw, 2056m, 2031vs, 2009m, 1999w, 1981w, 1973m, 1803vw 7.0-8.0 (m, Ph) 216.6 (s, μ-P) 23.3/22.8, 0.9/0.8 | 42 2108vw, 2092w, 2058m, 2046m, 2025vs, 1981m, 1967sh,w, 1813br,w 1.4-1.7 (m, Et) 213.1 (s, μ-P) nicht bestimmt | 39 2108vw, 2092w, 2058m, 2046m, 2025vs, 1981m, 1967sh,w 1813br,w 1.2-2.5 (m, i-Bu) 189.1 (s, μ-P) 19.7/19.8, 1.7/1.1 |
| δ ¹ H-NMR/ppm, CDCl ₃ δ ³¹ P-NMR/ppm, CDCl ₃ Elementaranalyse % C, % H (ber./gef.) | | | |

Tabelle 3.11: Stoffmengen der Reaktanden, Ausbeuten, spektroskopische Daten und Elementaranalysen der Umsetzungen von [NPP][Os₃(μ-PR₂)(CO)₁₀] (R=Ph **11**, Et **17**, i-Bu **16**) mit HgCl₂, Teil 1

Tabelle 3.12: Stoffmengen der Reaktanden, Ausbeuten, spektroskopische Daten und Elementaranalysen der Umsetzungen von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu-\text{P}^I\text{R}_2)(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R}=\text{Ph}$ 11, Et 17, $i\text{-Bu}$ 16) mit HgCl_2 , Teil 2

| R | Ph | Et | <i>i</i> -Bu |
|---|---|--|--|
| $[\text{Os}_3(\mu-\text{P}^I\text{R}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4-\text{Hg})$ $[\text{Os}_3(\mu-\text{P}^{II}\text{R}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]$ IR: ν_{CO} / cm^{-1} , CH_2Cl_2 | 32 | 41 | 38 |
| $\delta^1\text{H-NMR}$ / ppm, CDCl_3 $\delta^{31}\text{P-NMR}$ / ppm, CDCl_3 | 2112w, 2096vw, 2075m,sh, 2069m, 2054m, 2027vs, 1998m, 1975m, 1963m,sh, 1813vw 6.7-8.0 (m, Ph) 43.9 (s, $\mu-\text{P}^I$) 209.7 (s, $\mu-\text{P}^{II}$) | nicht bestimmt nicht bestimmt nicht bestimmt 47.7 (s, $\mu-\text{P}^I$) 216.6 (s, $\mu-\text{P}^{II}$) | nicht bestimmt nicht bestimmt nicht bestimmt 23.9 (s, $\mu-\text{P}^I$) 195.7 (s, $\mu-\text{P}^{II}$) 19.7/19.8, 1.7/1.1 |
| Elementaranalyse % C, % H (ber./gef.) | 23.3/23.4, 0.9/0.9 | nicht bestimmt | |

samt ausbeute steigerte sich bei dieser Reaktionsführung von 71 % auf 85 %. Anhand der aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrendaten ließ sich erkennen, daß der Stoffmengenanteil von $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ **34** gegenüber dem in der beschriebenen Reaktionsführung in Kapitel 3.8.5 abgenommen hatte.

3.8.7 NMR-Lösungsmessungen zum Reaktionsverlauf zwischen $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ **11** und HgCl_2 bei Lichtausschluß

Ein unter Argonstrom abgekühltes NMR-Röhrchen wurde mit einer Lösung von 81.5 mg (0.052 mmol) $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ **11** in 400 μL CD_2Cl_2 gefüllt und in einem Kältebad auf -90 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde zu der orangen Lösung eine Lösung von 7.1 mg HgCl_2 in 71 μL THF zugesetzt und sofort vermischt, wobei sich die Lösung rot färbte. Das Röhrchen wurde aus dem Kältebad entfernt, abgetrocknet und sofort in das NMR-Gerät überführt. Die bei Raumtemperatur angefertigte ^{31}P -NMR-Aufnahme zeigte drei Signale. Beim ersten Signal bei $\delta = 21.5$ ppm handelte es sich um das komplexe Kation $[\text{NPP}^+]$. Das zweite Signal bei $\delta = 216.4$ ppm deutete auf die Verbindung $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **33** als primäres Reaktionsprodukt hin. Das dritte Signal bei $\delta = 226.3$ ppm war von geringerer Intensität gegenüber dem vorherigen Signal und belegte eine unbekannte Verbindung. Auch 5 h später zeigte ein weiteres ^{31}P -NMR-Spektrum keine Signalveränderungen. Die Probe wurde die folgenden 3 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurde erneut ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Darin war das Signal bei 226.3 ppm verschwunden. Es zeigten sich zwei neue Signale bei $\delta = 43.8$ ppm und $\delta = 210.0$ ppm, welche zur Verbindung $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ **32** gehörten. Darüber hinaus war die gleichfalls mögliche Verbindung $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ **34** aus dem Spektrum der Probe nicht ersichtlich.

3.8.8 Lichtinduzierte Umwandlung von $[\text{Os}_3(\mu-\text{CO})(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ 33 zu $\text{Os}_6(\mu_6-\text{Hg})(\mu-\text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ 34

In einem 150 mL Schlenkrohr wurden aus 92.0 mg (0.040 mmol) $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ 33 eine rote THF-Lösung (40 mL) hergestellt. Sie wurde für 1 h unter Rühren mit polychromatischem Licht der Lampe KL 1500 electronic bei Raumtemperatur bestrahlt. Die beiden flexiblen Lichtleiter der Lampe wurden in einem Abstand von 1 cm auf den beiden gegenüberliegenden Seiten angeordnet. Auf der Geräteskala mit der Beleuchtungsstärke, welche sich in 5 Stufen aufteilte, wurde die Stufe 2 gewählt. Die Reaktion wurde mittels DC-Kontrolle (Laufmittelgemisch *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (2/1)) verfolgt und gestoppt, als sich keine stofflichen Änderungen mehr zeigten. Zu diesem Zeitpunkt lag 33 in sehr geringer Konzentration in der ersten Fraktion vor. Ihr folgte eine 2. rote Fraktion mit der Verbindung Os₆(μ_6 -Hg)(μ -PPh₂)₂(CO)₂₀ 34 in relativ hoher Konzentration. Außerdem verblieb ein dunkler Startfleck auf dem Chromatogramm. Zur Produktaufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der verbliebene dunkelrote Rückstand mit dem oben genannten Laufmittelgemisch dickschichtchromatographisch in seine Einzelkomponenten getrennt. Aus der 1. Fraktion wurde das Edukt 33 in der Stoffmenge von 7.0 mg (0.003 mmol, 8 %) isoliert. In der 2. Fraktion lag 34 in 48.0 mg (0.021 mmol, 53 % Ausbeute) vor.

3.8.9 Umsetzung von Os₃(μ -H)₂(μ -PPh(C₆H₄))(CO₉) mit ¹³CO zu Os₃(μ -H)(μ -PPh₂)(¹³CO)₁₀ 8

In einem Glasautoklaven mit Magnetrührstab wurden 190.0 mg (0.188 mmol) Os₃(μ -H)₂(μ -PPh(C₆H₄))(CO)₉ in 25 mL Toluol gelöst, der Gasraum vor dem Verschrauben des Deckels mit Argon ausgespült und danach das Reaktionsgut mit 0.5 bar ¹³CO-Gas beaufschlagt. Während der fünfstündigen Rührdauer bei 80 °C änderte sich die Farbe von gelb nach orange. Der Autoklav wurde abgekühlt und der Überdruck im Digestorium aufgehoben. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde

zunächst in einen Rundkolben überführt und das Toluol im Vakuum abdestilliert. Der hinterbliebene orangefarbene Feststoff, dessen Ausbeute 182.0 mg (96 % d. Th.) betrug, wurde in Lösung spektroskopisch identifiziert. Die Daten sind nachfolgend genannt.

Resultate

$\delta^{1}\text{H}$ -NMR/ppm (CDCl_3): -18.07 (d, ${}^2J_{\text{PH}} = 19.7$ Hz, 1 H, $\mu - \text{H}$), 6.72 – 7.91 (m, 10 H, Ph).

$\delta^{13}\text{C}$ -NMR/ppm (CDCl_3): 127.4 – 136.1 (m, Ph), 136.1 (s, CO) 146.2 (s, CO), 172.1 – 180.3 (m, CO). Das Spektrum ist in Abbildung 3.1 angegeben.

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR/ppm (CDCl_3): 16.14 (m, $\mu - \text{P}$).

$\delta^{31}\text{P}$ (gek.)-NMR/ppm (CDCl_3): 16.14 (s, $\mu - \text{P}$).

IR: $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ (CH_2Cl_2): 2100m, 2054vs, 2047sh,s, 2017s, 1986m, 1976sh,m, 1950vw.

3.8.10 Folgereaktion von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(^{13}\text{CO})_{10}$ 8 zu $[\text{Os}_3(\mu - {}^{13}\text{CO})(\mu - \text{PPh}_2)(^{13}\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$

36

Gemäß dem bereits in 3.7.1 beschriebenen Verfahren wurden 100.0 mg (0.096 mmol) der Verbindung 8 zu $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(^{13}\text{CO})_{10}]$ 12 umgesetzt, wobei die Ausbeute 95 % betrug. Die Verbindung wurde gemäß der Verfahrensweise in den Kapiteln 3.8.5 und 3.8.6 mit HgCl_2 umgesetzt. Daraus ergab sich ein Substratgemisch von 82.5 mg (0.036 mmol, 79 % d. Th.). Durch mehrtägiges Kristallisieren des in einem Milliliter CDCl_3 gelösten Substanzgemisches kristallisierte in Gegenwart von *n*-Hexan in einem geschlossenen Gefäß bei ca. 8 °C im Kühlschrank das Produkt $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - {}^{13}\text{CO})(^{13}\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ 36 aus. Letzteres wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Die Daten sind wie folgt.

$\delta^{1}\text{H}$ -NMR/ppm (CDCl_3): 7.3-7.7 (m, 10 H, Ph).

$\delta^{13}\text{C}$ -NMR/ppm (CDCl_3): 128.8-130.9 (m, Ph), 177.8-186.4 (m, CO), 205.6 (s, CO), 205.8 (s, CO). Das Spektrum ist in Abbildung 3.2 aufgeführt.

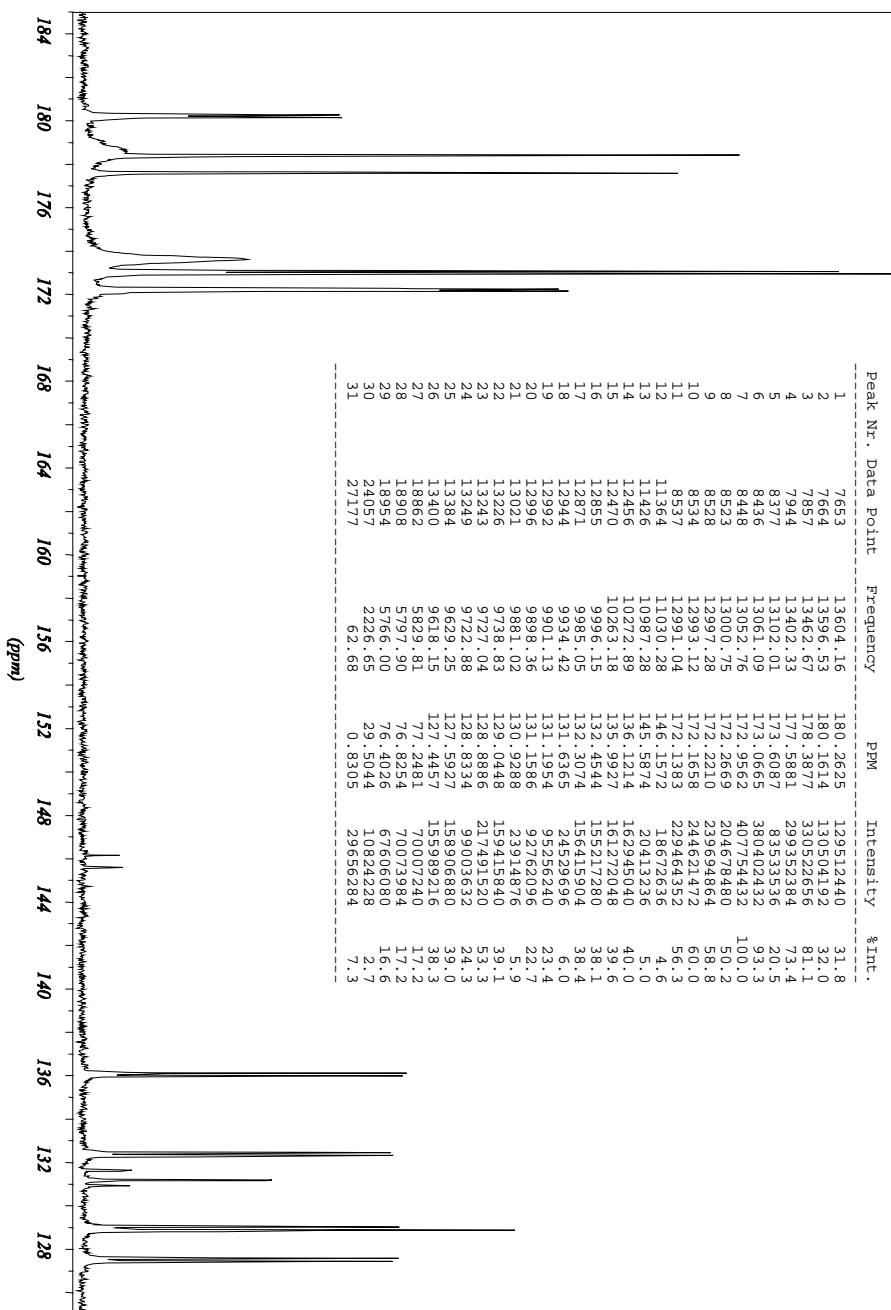


Abbildung 3.1: ^{13}C -NMR-Spektrum von ^{13}CO -angereichertem $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10} \mathbf{8}$

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR/ppm (CDCl_3): 216.6 (s, $\mu - \text{P}$).

3.8.11 Umsetzung von $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ 11 mit $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$

In einem Schlenkrohr wurde eine Lösung von 90.0 mg (0.057 mmol) $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ 11 in 20 mL CH_2Cl_2 bereitet und bei Raumtemperatur mit 30.0 mg $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ (0.062 mmol) versetzt. Die Lösung färbte sich spontan rot. Im Anschluß an eine 18stündige Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene rote Rückstand mit dem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (2/1) chromatographiert. Es resultierten zwei rote Fraktionen in den Ausbeuten 21.5 mg (Fraktion 1) und 27.0 mg (Fraktion 2). Die Fraktion 1 wies im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 5.43$ ppm auf, was auf das Vorhandensein einer Cyclopentadienylgruppe in der Probe hinwies. Zusätzlich existierten noch Phenylprotonen im Bereich $\delta = 7.3 \dots 8.1$ ppm. Das aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte ein einzelnes Signal bei $\delta = 85.4$ ppm. Das IR-Spektrum zeigte Signale bei $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 2114\text{w}, 2071\text{s}, 2054\text{m}, 2025\text{s}, 2009\text{m}, 1996\text{s}, 1970\text{sh,s}, 1963\text{vs}, 1900\text{sh,s}, 1886\text{vs}$. Durch Kristallisation nach der Dampfdruckausgleichsmethode (CDCl_3 in Gegenwart von *n*-Pantan) konnte zunächst neben einem grauen Bodensatz eine gelbe, blättrige Substanz isoliert werden, deren IR- und ^1H -NMR-Spektren die bekannte Verbindung $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ aufdeckte [81, 82, 83]. In einem weiteren Kristallisat wurde eine rote Verbindung isoliert und als $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ 33 identifiziert. Aus Fraktion 2 wurde bei analoger Verfahrensweise ein Kristallgemisch aus den Verbindungen 33 und $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ 34 erhalten.

3.8.12 Umsetzung von $[\text{NPP}][(\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ 11 und $[\text{NPP}][(\text{Os}_3(\mu - \text{SNPh})(\text{CO})_{10}]$ 20 mit Hg_2Cl_2

In einem Schlenkrohr wurde eine Suspension von 17.9 mg Hg_2Cl_2 in 20 mL THF bei -90 °C mit einer Lösung von 120.0 mg $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu -$

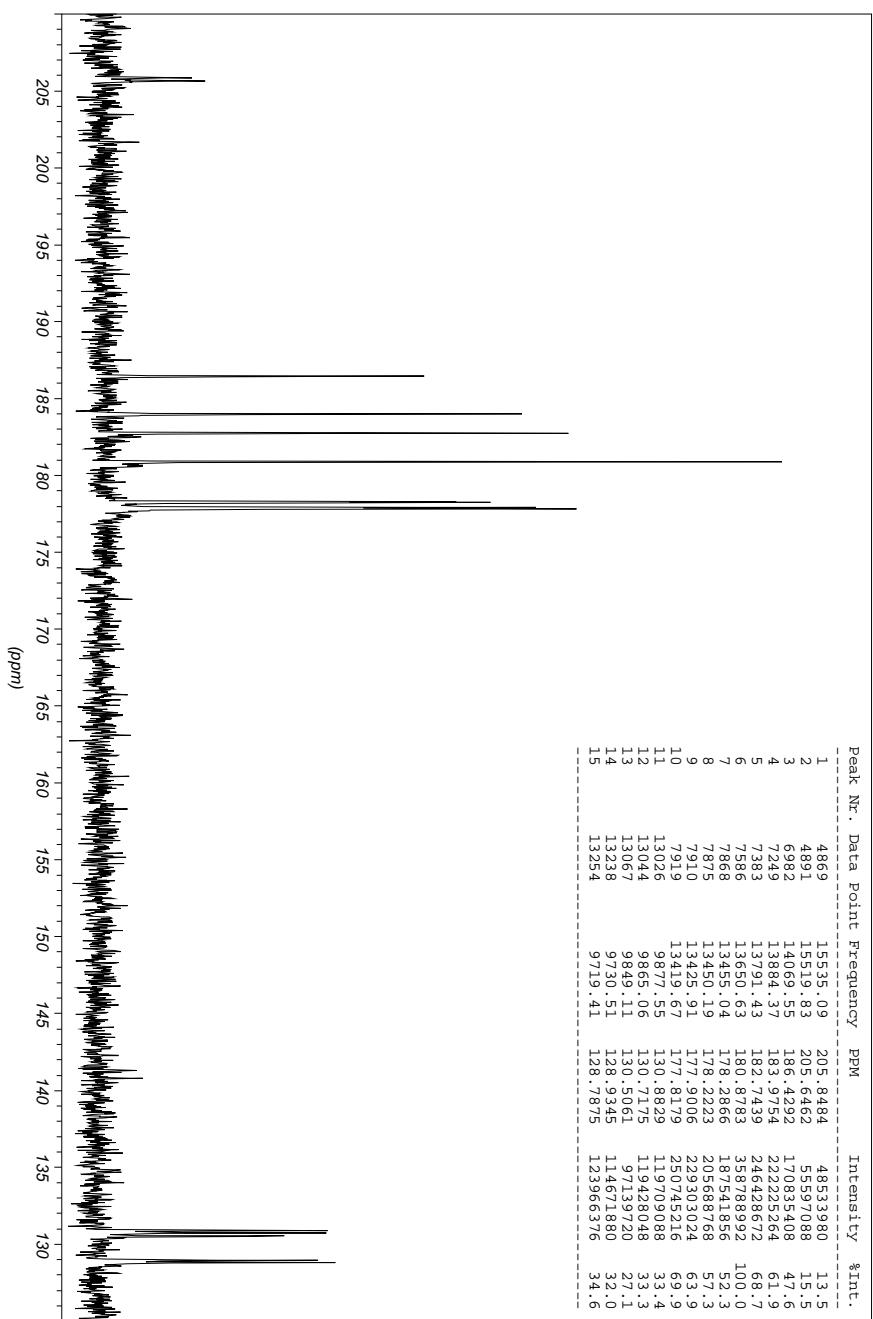


Abbildung 3.2: ^{13}C -NMR-Spektrum von ^{13}CO -markiertem $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(^{13}\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ 36

$\text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ **11** (0.076 mmol) bzw. 118.0 mg $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SNPh})(\text{CO})_{10}]$ **20** (0.076 mmol) in 20 mL THF innerhalb von 15 min versetzt. Die Vorlagen färbten sich schwarz. Im Anschluß an eine nachfolgende Rührzeit von 15 min wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Vorhandene dunkelgraue Rückstände wurden mit CH_2Cl_2 suspendiert und diese jeweils auf eine Chromatographieplatte aufgetragen. Die Trennung in die Komponenten erfolgte mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (2/1). Es verblieb eine schwarze Grundlinie und je eine farbige Fraktion. Im Fall der Ausgangsverbindung **11** konnten daraus die bekannten roten Verbindungen **32**, **33** und **34** in einer Gesamtausbeute von 33.0 mg (0.015 mmol, 38 %) isoliert werden, während im Fall der Ausgangsverbindung **20** die orangefarbene Substanz $[\text{Os}_3(\mu - \text{SNPh})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **29** in 23.5 mg (0.011 mmol, 28 %) Ausbeute erhalten wurde.

3.8.13 Umsetzung von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO}_9)$ mit $\text{HE}^{\text{VI}}\text{Ph}$ ($\text{E}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}$)

Zu einer hellgelben Lösung von 95.0 mg (0.094 mmol) $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO})_9$ [40] in 20 mL Oktan wurden bei Raumtemperatur 2.5 Äquivalente $\text{HE}^{\text{VI}}\text{Ph}$ ($\text{E}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}$) zugesetzt und der Reaktionsansatz auf 90 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC (Laufmittel *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (5/1)) verfolgt, bis kein Edukt mehr zu erkennen war. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit dem obengenannten Laufmittelgemisch chromatographiert. Es resultierte eine gelbe Fraktion. Eine Zusammenstellung der Stoffmengen der Edukte, Ausbeuten und spektroskopischen Daten dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 3.13 wiedergegeben. Einkristalle von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_8$ wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung in *n*-Pantan gewonnen.

| E ^{VI} | S | Se |
|---|---|---|
| V(HE ^{VI} Ph)/ μ L, m/mg (n/mmol) | 24.5 26.5 (0.240) | 25.5 37.9 (0.241) |
| Reaktionsdauer t/h | 3 | 1 |
| Ausbeute Os ₃ (μ -H) ₂ (μ -PPh ₂)(μ -E ^{VI} Ph)(CO) ₈ m/mg (n/mmol), % d.Th. | 44 87.5 (0.080), 85 | 45 95.0 (0.084), 89 |
| IR: ν_{CO} /cm ⁻¹ , CD ₂ Cl ₂ | 2087s, 2052vs, 2025vs, 2013s, 1982m, 1959m | 2087s, 2050vs, 2023vs, 2011s, 1982m, 1959m |
| ¹ H-NMR /ppm, CDCl ₃ | -15.79 (d, ² J _{PH} = 8.6 Hz, μ - H ca. 90 ° zum P-Atom, 1 H) -15.57 (d, ² J _{PH} = 18.2 Hz, μ - H ca. 180 ° zum P-Atom, 1 H) 7.2-7.9 (m, Ph, 15 H) | -16.33 (d, ² J _{PH} = 8.4 Hz, μ - H ca. 90 ° zum P-Atom, 1 H) -16.20 (d, ² J _{PH} = 17.8 Hz, μ - H ca. 180 ° zum P-Atom, 1 H) 7.2-7.9 (m, Ph, 15 H) |
| ³¹ P-NMR /ppm, CDCl ₃ | 61.7 (s, μ - P) | 60.5 (s, μ - P) |
| Elementaranalyse %C, %H(ber./gef.) | 28.6/28.7, 1.6/1.4 | 27.4/27.3, 1.5/1.0 |

Tabelle 3.13: Zusammenstellung der Umsetzungen von Os₃(μ -H)₂(μ -PPh(C₆H₄))(CO)₉ [40] mit HE^{VI}Ph (E^{VI} = S, Se)

3.8.14 Deprotonierung und Aurierung von $\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ 1

In einem Schlenkrohr wurden 81.5 mg (0.068 mmol) $\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\mu-\text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ 1 in 20 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 5 Äquivalenten DBU (51 μL , 0.341 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt und zeigte auch nach 18 h Reaktionsdauer keine Änderung. Daraufhin wurden 33.0 mg ClAuPPh_3 (0.067 mmol) zugegeben und weitere 10 h gerührt. Eine DC-Kontrolle mit dem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (5/1) zeigte zwei Fraktionen. Daraufhin wurde die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die anschließende chromatographische Trennung lieferte zwei Fraktionen. Fraktion 1 wurde in 34.5 mg (0.029 mmol, 42 %) erhalten und als Substanz 1 identifiziert. Die Komponente der Fraktion 2 ergab eine Auswaage von 32.5 mg. Von letzterer konnten durch Lösen in *n*-Pantan und anschließender Kristallisation Einkristalle erhalten und einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden. Sie ergab die monoaurierte Verbindung $\text{Os}_3(\mu-\text{AuPPh}_3)(\mu-\text{H})(\mu-\text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$ 31. Die Ausbeute betrug somit 0.021 mmol. Das entsprach einer theoretischen Ausbeute von 31 %, bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von 1.

Spektroskopische Ergebnisse von 31:

$\delta^{1\text{H}}$ -NMR/ppm (CDCl₃): -17.35 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10.3$ Hz, 1 H, $\mu-\text{H}$), 0.8-2.4 (m, 44 H, Cy). $\delta^{31\text{P}}$ -NMR/ppm (CDCl₃): 72.4 (d, $^2J_{\text{PH}} = 11.3$ Hz, PPh₃), 98.75 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 90.6$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 12.1$ Hz, $\mu-\text{P}^I$), 122.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 90.0$ Hz, $\mu-\text{P}^{II}$). IR: $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ (CH₂Cl₂): 2054m, 2004m, 1979vs, 1942sh,vw, 1932w, 1901vw.

3.9 Durchführung der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen

3.9.1 Thermische Umwandlung von [Os₃(μ-PPh₂)(μ-CO)(CO)₉]₂(μ₄-Hg) 33 zu [Os₃(μ-PPh₂)(μ-CO)(CO)₉](μ₄-Hg)[Os₃- (μ-PPh₂)(CO)₁₀] 32

Die UV-Vis-spektroskopischen Messungen wurden wie folgt durchgeführt [90]: Sowohl die Meß- als auch die Referenzküvette wurden mit einem Kryostaten MGW Lauda M3 (Temperaturbereich -20 bis 100 °C bei ± 0.1 °C) temperiert. Dabei wurde die Temperatur durch ein Digitalthermometer TESTO 935 mit dem Meßkopf TYP J zunächst im Kryostaten und nach erfolgter Messung direkt in der Küvette ermittelt. Vor jeder Messung wurde das reine Lösungsmittel bei der entsprechenden Temperatur vermessen. Auf einen geräteseitigen Nullabgleich wurde deshalb verzichtet.

Für jede Messung wurde in einen trockenen 5 mL Meßkolben die abgewogenen Menge 32 bzw. 33 quantitativ überführt und schnell mit den entsprechenden Lösungsmitteln (Toluol bzw. 1,4-Dioxan) bis zur Marke aufgefüllt. Der Kolben wurde sofort durch Umwickeln mit schwarzem Papier vor einfallendem Licht geschützt, da die Substanz 33 lichtempfindlich war. Durch Schütteln von ca. 10 min Dauer wurde die Substanz bei Raumtemperatur gelöst. Im direkten Anschluß wurde die Meßküvette mit der Lösung befüllt, verschlossen und im UV-Spektrometer platziert. Im unmittelbaren Anschluß wurde die Messung gestartet. Dabei war zu beachten, daß die Meßküvette bei den ersten Messungen noch nicht homogen temperiert war.

Zu unterschiedlichen, der Reaktionsgeschwindigkeit angepassten Zeitdifferenzen wurden während der Reaktion UV-Spektren des Reaktionssystems aufgenommen. Dabei wurde die maximal mögliche Aufnahmegergeschwindigkeit des UV-Spektrometers von 240 nm/min benutzt. Bei den höheren Temperaturen mußte der Meßbereich stark verkleinert werden, um eine genügend große Anzahl von Reaktionsspektren zu erhalten. Im unmittelbaren Anschluß der Aufnahme fuhr das UV-Gerät

wieder auf die Anfangswellenlänge zurück, die oberhalb von $\lambda = 600$ nm und somit außerhalb des Absorptionsbereichs der Probelösung lag. Die Einwaagen, Temperaturen, Lösungsmittel, Wellenlängenbereiche und Zeitdauern sind in Tabelle 3.14 aufgeführt. Die Spektren wurden im Anschluß an die Reaktion in das ASCII-konforme Format JCAMP-DX umgewandelt. Aus diesen Daten wurden die Spektrendiagramme und, mit Hilfe des Programms UV-KONV [88], die Extinktionen bei verschiedenen Wellenlängen ermittelt, woraus die ED-Diagramme (siehe A.7 bis A.15, Seiten 145 bis 153), die Extinktions-Zeit-Diagramme des Absorptionsmaximums bei $\lambda = 500$ nm (A.4 und A.5, Seite 142) bzw. beim thermischen Abbau von 32 bei $\lambda = 554$ nm (A.6, Seite 144) resultierten. Vor der Auswertung wurden die Meßwerte auf Fehler durch die Methode der Differenzenbildung aufeinanderfolgender Meßwerte [97] geprüft und periodisch wiederkehrende Meßfehler eliminiert. Weiterhin wurde die Gesamtmeßdauer auf ein kleineres Intervall eingeschränkt, da die thermische Umwandlung von 33 bereits vor dem Ende der Meßzeit erreicht war. Die Größe des solchermaßen reduzierten Datensatzes ist in Tabelle 3.14 der Anfangsmenge gegenübergestellt. Aus diesem reduzierten Datensatz konnten die Diagramme zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Endextinktionen $E_{\lambda\infty}$ mit Hilfe des Verfahrens der formalen Integration [91] ermittelt werden (siehe Diagramme A.16 und A.17, Seite 154). Die Anfangsextinktionen E_0 wurden mit Hilfe der ermittelten Werte für $E_{\lambda\infty}$ durch Auftragung von $\ln(E - E_{\infty})$ gegen t aus dem y -Achsenabschnitt ermittelt. Diese Methode entspricht der Auswertung der geschlossen integrierten Zeitgesetze für eine Reaktion 1. Ordnung. Die graphische Darstellung erfolgt in den Diagrammen A.18 und A.19, Seite 156. Die Anzahl der ausgewerteten Datenpunkte, die Konzentrationen c sowie die ermittelten Werte für k , $E_{\lambda\infty}$, E_0 und ϵ_0 sind zusammen mit ihren Fehlern in Tabelle 3.15 zusammengefaßt. An dieser Stelle erfolgte eine weitere Einschränkung der ausgewerteten Datenpunkte. Diese war jedoch vom Ziel der Auswertung abhängig. Während die Ermittlung von $E_{\lambda\infty}$ immer mit dem höchsten Datenpunkt aus Tabelle 3.14 endete und hier zum Teil Datenpunkte zum Beginn der Messung aufgrund zu großer Streuung nicht ausgewertet wurden, begann die Ermittlung von E_0 immer mit dem kleinsten Datenpunkt aus 3.14, endete aber oft

| Temperatur (°C) | Einwaage / 5 mL / Substanz (mg) | Lösungs- mittel | Wellenlängen- bereich λ (nm) | Aufnahme- intervall (s) | Anzahl Spektren () | Anfangs- punkt (s) | End- punkt (s) | red. Spektren () |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------|--|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------|
| 58.4 ± 0.3 | 0.47 ± 0.01 / 33 | Toluol | 680 – 200 | 300 | 144 | 300 | 42900 | 134 |
| 69.7 ± 0.3 | 0.45 ± 0.01 / 33 | Toluol | 620 – 380 | 120 | 300 | 120 | 15960 | 125 |
| 79.4 ± 0.5 | 0.48 ± 0.01 / 33 | Toluol | 620 – 380 | 90 | 240 | 90 | 5850 | 62 |
| 89.9 ± 0.5 | 0.46 ± 0.01 / 33 | Toluol | 600 – 440 | 60 | 240 | 60 | 3660 | 58 |
| 89.9 ± 0.5 | 0.40 ± 0.01 / 32 | Toluol | 640 – 400 | 120 | 90 | Nicht ausgewertet | | |
| 58.4 ± 0.3 | 0.42 ± 0.01 / 33 | 1,4-Dioxan | 680 – 200 | 300 | 216 | 300 | 64500 | 211 |
| 69.7 ± 0.3 | 0.40 ± 0.01 / 33 | 1,4-Dioxan | 620 – 380 | 120 | 300 | 120 | 22560 | 182 |
| 79.4 ± 0.5 | 0.42 ± 0.01 / 33 | 1,4-Dioxan | 620 – 380 | 90 | 240 | 90 | 12060 | 123 |
| 89.9 ± 0.5 | 0.42 ± 0.01 / 33 | 1,4-Dioxan | 600 – 440 | 60 | 240 | 60 | 3960 | 64 |

Tabelle 3.14: Einwaagen, Temperaturen, Lösungsmittel, Wellenlängenbereiche und Aufnahmedauern der kinetischen Untersuchungen

weit vor dem höchsten Datenpunkt, da die Daten plötzlich nicht mehr einem linearen Verlauf folgten. Deshalb sind die in Tabelle 3.15 für die Auswertung angegebenen Werte für die Anzahl der Datenpunkte kleiner als die in Tabelle 3.14. Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k wurden nach der logarithmierten Eyring-Gleichung

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^{0\#}}{R} - \frac{\Delta H^{0\#}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

in der Form $\ln(k/T)$ über $1/T$ aufgetragen, wobei h die Planck-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur kennzeichnet (Eyring-Plot). Die Standardaktivierungsentropie wurde aus dem y -Achsenabschnitt b gemäß

$$\Delta S^{0\#} = \left(b - \ln\frac{k_B}{h}\right) \cdot R$$

errechnet, während die Standardaktivierungsenthalpie aus der Steigung a gemäß

$$\Delta H^{0\#} = -a \cdot R$$

erhalten wurde. Die freie Standardaktivierungsenthalpie wurde bei einer Standardtemperatur von $T = 298.2$ K gemäß der Beziehung

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

berechnet. Der Fehler von ΔG wurde nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für mittlere Fehler nach Gauß berechnet. Eine Auflistung der Werte einschließlich der Regressionskoeffizienten r^2 ist in Tabelle 3.16 gegeben.

3.9.2 Lichtinduzierte Umwandlung von [Os₃(μ-PPh₂)(μ-CO)(CO)₉]₂(μ₄-Hg) 33 zu Os₆(μ₆-Hg)(μ-PPh₂)₂(CO)₂₀ 34

Die Meß- und Referenzküvette wurden mit einem Kryostaten Haake FK 2 (0 bis 100 °C ± 0.1 °C) temperiert. Dabei wurde die Temperatur durch ein Digitalthermometer TESTO 935 mit dem Meßkopf TYP J

| Temperatur (K) | Lösungs- mittel | Anzahl Daten für $E_{\lambda\infty} / E_0$ | k (1/s) | $E_{\lambda\infty}$ () | E_0 () | ϵ_0 (1/(mol cm)) |
|-------------------|--------------------|---|-------------------------------|---------------------------|-------------|------------------------------|
| 331.6(3) | Toluol | 130/56 | 6.664(15) · 10 ⁻⁵ | 0.2615(157) | 0.5090(157) | 11933(457) |
| 342.9(3) | Toluol | 126/88 | 2.5007(7) · 10 ⁻⁴ | 0.2223(223) | 0.4138(223) | 10059(609) |
| 352.6(5) | Toluol | 62/35 | 6.627(24) · 10 ⁻⁴ | 0.2648(243) | 0.5168(243) | 11869(629) |
| 363.1(5) | Toluol | 53/30 | 1.5037(46) · 10 ⁻³ | 0.2554(197) | 0.4656(199) | 11120(543) |
| 331.6(3) | Dioxan | 168/119 | 3.815(11) · 10 ⁻⁵ | 0.2481(201) | 0.4774(202) | 12498(627) |
| 342.9(3) | Dioxan | 150/93 | 1.6455(46) · 10 ⁻⁴ | 0.2414(194) | 0.4348(194) | 11913(632) |
| 352.6(5) | Dioxan | 121/81 | 4.391(16) · 10 ⁻⁴ | 0.2546(243) | 0.4591(244) | 12003(723) |
| 363.1(5) | Dioxan | 57/45 | 1.066(22) · 10 ⁻³ | 0.2572(134) | 0.4632(135) | 12114(472) |

Tabelle 3.15: Auflistung der Temperaturen, Lösungsmittel und der ermittelten Werte für k , $E_{\lambda\infty}$, E_0 und ϵ_0

| Lösungsmittel | $\Delta H^{0\#}$ kJ/(mol) | $\Delta S^{0\#}$ J/(K mol) | r^2 | $\Delta G^{0\#}$ kJ/(mol) |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------------|
| Toluol | 97(5) | -34(13) | 0.9956 | 107(6) |
| 1,4-Dioxan | 103(6) | -19(16) | 0.9944 | 109(7) |

Tabelle 3.16: Auflistung der thermodynamischen Daten der untersuchten Kinetik: Thermische Umwandlung von $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **33** zu $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ **32**

im Kryostaten ermittelt. Es wurde eine Lösung von 2.42 mg $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **33** in 25.0 mL THF ($c = 0.0426$ mmol/l) unter Lichtausschluß hergestellt und die Meßküvette mit dieser Lösung befüllt. Für den weiteren Gebrauch wurde diese Lösung unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur aufbewahrt. Zunächst wurde bei $T = 5$ °C das Spektrum der reinen Verbindung aufgenommen (vergl. A.2, Seite 140). Die Vorschubgeschwindigkeit betrug bei allen Spektren 60 nm/min. Sie wurden im Intervall von 190 – 700 nm aufgenommen. Anschließend wurde die Meßküvette bei dieser Temperatur mit der Lampe KL 1500 electronic durch die beiden Lichtleiter in einem Winkel von 45 ° von zwei Seiten mit polychromatischem Licht der Stufe 1 (Regelung in den Stufen 1 bis 5 möglich) für 60 s bestrahlt. Dann wurde ein weiteres UV-Spektrum aufgenommen. Diese Sequenz wurde bei den Temperaturen $T = 5, 10, 15, 20$ °C fünfmal, bei der Temperatur $T = 25$ °C dreimal wiederholt. Um die Reaktion zu vervollständigen wurde die Beleuchtungsstärke auf die Stufe 2 erhöht und weitere 10 min bestrahlt. Daß danach aufgenommene UV-Spektrum entsprach bei allen Meßtemperaturen dem der Verbindung $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ **34** (vergl. A.3, Seite 141). Die bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren sind in den Abbildungen A.20 bis A.24, Seiten 158 bis 162 aufgeführt.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde das Reaktionsverhalten der deprotonierten phosphido- und sulfidoverbrückten Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{E})(\text{CO})_{10}$ ($\text{E}=\text{PPh}_2, \text{SPh}$) mit Münzmetallfragmentkomplexen und Quecksilberverbindungen unterschiedlicher Reaktivität untersucht. Die bisher bekannte Palette der organischen Reste dieser Ausgangsverbindungen ließ sich durch teilweise Variation der literaturbekannten Darstellungsprozesse erweitern.

Die durch Deprotonierungsreaktion erhaltenen Anionen wurden mit den Münzmetallverbindungen ClMPPh_3 ($\text{M}=\text{Cu, Ag, Au}$) in Dichlormethanlösung bei Raumtemperatur zu den neuen vierkernigen Metallclusterkomplexen $\text{Os}_3(\mu - \text{MR})(\mu - \text{E})(\text{CO})_{10}$ ($\text{E}=\text{PPh}_2, \text{R}=\text{PPh}_3, \text{M}=\text{Cu}$ **13**, Ag **14**, Au **15**, $\text{E}=\text{SNPh}, \text{R}=\text{PPh}_3, \text{M}=\text{Cu}$ **22**, Ag **23**, Au **25**, $\text{R}=\text{P}(p - \text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3, \text{M}=\text{Ag}$ **24**) in guten Ausbeuten umgesetzt. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden die Molekülstrukturen von **13**, **14**, **15**, **22**, **24** und **25** identifiziert. Die Einkristalle lagen mit Ausnahme von $\text{Os}_3(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{SNPh})(\text{CO})_{10}$, welches in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}2/\text{c}$ kristallisierte, im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\bar{\text{P}1}$ vor. Die Verbindungen zeigen eine Metall-Metallverknüpfung mit Butterfly-Struktur. Solche Experimente belegen, daß das verbrückende Wasserstoffatom systematisch gegen isolobale Münzmetallfragmentkomplexe zu substituieren ist.

Danach gelang auch die Erweiterung dieses Reaktionsmusters mit der quecksilberhaltigen Verbindung $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$, welche die Bildung des einwertigen kationischen Komplexfragments durch die

Spaltung der Quecksilber-Chlor-Bindung ermöglichte, zu $\text{Os}_3(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$. Auch seine vollständig durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärte Molekülstruktur zeigte eine zu den zuvor genannten Münzmetallkomplexen analoge Butterfly-Struktur. Im Falle der Umsetzungen der sulfidoverbrückten Anionen $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Nph) mit HgCl_2 ergaben sich die Clusterkomplexe $[\text{Os}_3(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ ($\text{R} = \text{Nph}$ **29**, Ph **30**) in einer Metall-Metallverknüpfung mit einem spirocyclischen Quecksilberatom. Die Molekülstruktur von **30** wurde röntgenographisch aufgeklärt. Zusätzlich konnten durch die Reaktionen des Anions $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ mit den trinuklearen Clustern $\text{M}_2(\mu - \text{HgCl})(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re) erstmals die sechskernigen Cluster $[\text{M}_2(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}]$ mit einem unsymmetrisch umgebenen $\mu_4 - \text{Hg}$ -Atom dargestellt werden. Für diese Molekülstrukturen wurde anhand von ^{31}P - und ^1H -NMR- sowie ν_{CO} -IR-Absorptionsbanden ein Strukturvorschlag erarbeitet.

Die Übertragung von derartigen Clustererweiterungsreaktionen auf das phosphidoverbrückte Edukt $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ lieferte die folgenden neuen Verbindungen. So gingen aus den Umsetzungen zwischen diesem Anion und $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ bzw. HgCl_2 bei tiefen Temperaturen in THF die siebenkernigen roten Cluster $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ **32**, $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ **33** und $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ **34** hervor. Die röntgenographisch bestimmten Molekülstrukturen der beiden erstgenannten Cluster **32** und **33** unterscheiden sich von der beschriebenen sulfidoverbrückten Verbindung **30** durch die Verlagerung einer Brückeneinheit und dem Vorhandensein einer zusätzlichen $\mu - \text{CO}$ -Gruppe. Die letztgenannte Verbindung **34** veranschaulicht eine relativ seltene und hier erstmalige wagenradähnliche Verknüpfung von 6 Osmiumatomen und einem zentralen Quecksilberatom. Dieser Sechsring hat im Festkörper eine dem Cyclohexan vergleichbare Twist-Konformation. Typische Os-Hg-Bindungslängen sind im Bereich von $2.8583(13)$ Å bis $3.0683(13)$ Å gemessen worden. Analoge Clusterkomplexe konnten durch Substitution des Phenylrestes in $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$ **7** gegen solche mit Ethyl- und *i*-

Butylresten synthetisiert werden.

Das Studium des Reaktionsweges mittels ^{31}P -NMR- und UV-Vis-spektroskopischen Messungen ergab, daß das primäre Produkt der Umsetzungen der Komplex $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ 33 war. Durch Bestrahlung einer THF-Lösung dieses Komplexes mit polychromatischem Licht bei Raumtemperatur entstand daraus die Verbindung $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ 34. Die thermische Umsetzung des gleichen Eduktes 33 unter Lichtausschluß ergab demgegenüber die Verbindung $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ 32. Für den Aktivierungsprozeß wurden die nachfolgende Daten für eine Temperatur von $T = 298.2\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

| Lösungsmittel | $\Delta H^{0\#}$ kJ/(mol) | $\Delta S^{0\#}$ J/(K mol) | $\Delta G^{0\#}$ kJ/(mol) |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Toluol | 97(5) | -34(13) | 107(6) |
| 1,4-Dioxan | 103(6) | -19(16) | 109(7) |

Sie bildeten die Grundlage für den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für eine Reaktion nach 1. Ordnung.

Zur Sicherstellung einer freien Rotation der Triosmiumeinheiten um das μ_4 -gebundene Quecksilberatom in 33 mittels ^{13}C -NMR-Messungen erfolgte zunächst die Synthese des ^{13}CO -angereicherten Komplexes $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(^{13}\text{CO})_{10}$. Durch seine Deprotonierung und anschließende Umsetzung mit HgCl_2 entstand die Verbindung $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - ^{13}\text{CO})(^{13}\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$. Nun wurde anhand von ^{13}C -NMR-Lösungsmessungen erkannt, daß qualitativ von einer freien Rotation der beiden Os_3 -Fragmente um das $\mu_4 - \text{Hg}$ -Atom ausgegangen werden konnte.

Die Umsetzungen von $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4))(\text{CO})_9$ mit den Nukleophilen $\text{HE}^{\text{VI}}\text{Ph}$ ($\text{E}^{\text{VI}} = \text{S, Se}$) führte zu den verbrückten Substanzen $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{E}^{\text{VI}}\text{Ph})(\text{CO})_8$ ($\text{R}=\text{S}$ 44, Se 45). Die Untersuchung ihrer Reaktivität stellt ein Thema für die Zukunft dar.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Grobe *Chemie in unserer Zeit* **5** (1971), 50-56
- [2] H. Werner *Angew. Chem.* **102** (1990), 1109-1121
- [3] M. P. Schützenberger *Annales (Paris)* **15** (1868), 100
- [4] L. Mond, C. Langer, F. Quincke *J. Chem. Soc* (1890), 749
- [5] H. Behrens *J. Organometal. Chem.* **94** (1975), 139
- [6] E. O. Fischer *Chem. Ber.* **112** (1979), XXL
- [7] W. Hieber *Advan. Organometal. Chem.* **8** (1970), 1-28
- [8] W. Hieber, F. Leutert *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64** (1931), 2832
- [9] W. Hieber, F. Leutert *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **204** (1932), 145
- [10] J. R. Moss, W. A. G. Graham *J. Chem. Soc. D* **13** (1970), 835
- [11] J. R. Moss, W. A. G. Graham *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977), 96-99
- [12] F. A. Cotton, J. M. Troup *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1974), 800
- [13] C. H. Wei, L. F. Dahl *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966), 1821
- [14] C. H. Wei, L. F. Dahl *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969), 1351
- [15] E. R. Corey, L. F. Dahl *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961), 2203
- [16] A. F. Hollemann, E. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter (1985)

- [17] E. W. Abel, F. G. A. Stone *Quart. Rev.* **23** (1969), 325
The Chemistry of Transition-Metal Carbonyls: Structural Considerations
- [18] Ch. Elschenbroich, A. Salzer *Organometallchemie* Teubner Studienbücher Chemie, 3. Auflage (1990)
- [19] E. Hunstock, C. Mealli, M. J. Calhorda, J. Reinhold *Inorg. Chem.* **38** (1999), 5053-5060
- [20] Y. A. Belusov, T. A. Belusova *Polyhedron* **18(20)** (1999), 2605-2608
- [21] B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, D. J. Watson *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **22** (1974), 945-6
- [22] D. Nucciarone, S. A. MacLaughlin, A. J. Carty *Inorg. Synth.* **26** (1989), 264-268
- [23] R. H. Crabtree *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* John Wiley and Sons, New York, Second Edition (1994)
- [24] R. B. Jordan *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen* Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart (1994)
- [25] R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi *Inorg. Chem.* (1986), 4511-4519
- [26] J. Zhang, W. K. Leong *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000), 1249-1253
- [27] C. T. Tay, W. K. Leong *J. Organomet. Chem.* **625** (2001), 231-235
- [28] W. K. Leong, G. Chen *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000), 4442-4445
- [29] W. K. Leong, G. Chen *Organometallics* **20**, 2280-2287
- [30] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982), 725
- [31] S. Luo, C. J. Burns, G. J. Kubas, J. C. Bryan, R. H. Crabtree *J. Cluster Sci.* **11** (2000), 189-215
- [32] B. F. G. Johnson, R. Khattar, J. Lewis, P. R. Raithby *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989), 1421-1426

- [33] R. Reina, O. Rossel, M. Seco *J. Organomet. Chem.* **415** (1991), 101-108
- [34] D. G. Evans, D. M. P. Mingos *J. Organomet. Chem.* **232** (1982), 171-191
- [35] R. B. King *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **34** (1994), 410-417
- [36] R. B. King *Polyhedron* **19/20** (1988), 1813-1817
- [37] R. D. Adams, I. T. Horvath *Inorg. Synth.* **26**, (1989), 303-309
- [38] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard, *J. C. S. Dalton* (1981) 407-412
- [39] S. R. Drake, R. Khattar, *Organometallic Syntheses* **4** (1988), 234-237
- [40] S. B. Colbran, P. T. Irele, B. F. G. Johnson, F. J. Lahoz, J. Lewis P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989), 2023-2031
- [41] S. B. Colbran, P. T. Irele, B. F. G. Johnson, P. T. Kaye, J. Lewis P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989), 2033-2037
- [42] S. B. Colbran, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. M. Sorrel *J. Organomet. Chem.* **296** (1985), C1-C5
- [43] A. J. Deeming, S. Doherty, M. W. Day, K. I. Hardcastle, H. Minasian *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991), 1273-1279
- [44] L. Heuer, E. Nordlander, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby *Phosphorous Sulfur Silicon Relat. Elem.* **103** (1995), 241
- [45] L. Heuer, B. F. G. Johnson, C. N. Kenney, *Polyhedron* **10**, (1991), 1955
- [46] H.- J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, U. Jüptner *Z. Anorg. Allg. Chem.* **608** (1992), 100-114
- [47] H.- J. Haupt, A. Merla, U. Flörke *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994), 999-1005

- [48] H. Schnieder *Dissertation Universität Paderborn* (1990)
- [49] C. Heinekamp *Dissertation Universität Paderborn* (1990)
- [50] A. M. Arif, T. A. Bright, D. E. Heaton, R. A. Jones, C. N. Nunn *Polyhedron* **9** (1990), 1573-1587
- [51] Dr. U. Flörke, persönliche Mitteilung
- [52] V. D. Patel, A. A. Cherkas, D. Nucciarone, N. J. Taylor, A. J. Carty *Organometallics* **4** (1985), 1792-1800
- [53] H.- C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Bruhn *Polyhedron* **17** (1998), 3433-3438
- [54] B. F. G. Johnson, J. Lewis, E. Nordlander, P. R. Raithby, C. E. Housecroft *Inorg. Chim. Acta* **259** (1997), 345-350
- [55] H. Fribolin *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung* VCH-Verlag (1992)
- [56] H.- J. Haupt, U. Flörke, P. Balsaa *Acta Crist.* **C44** (1988), 61-63
- [57] H.- J. Haupt, P. Balsaa, U. Floerke *Inorg. Chem.* **27** (1988), 280-286
- [58] Y.- K. Au, W.- T. Wong *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995), 1389-1390
- [59] Y.- K. Au, W.- T. Wong *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996), 899-911
- [60] Y.- K. Au, W.- T. Wong *Inorg. Chem.* **36** (1997), 2092-2096
- [61] F.-S. Kong, W.- T. Wong *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999), 2497-2510
- [62] P. Braunstein, J. Rosé, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992), 911-920
- [63] L. H. Gade *Angew. Chem.* **105** (1993), 25-42
- [64] S. Hajela, B. M. Novak, E. Rosenberg *Organometallics* **8** (1989), 468

- [65] E. Rosenberg, K. I. Hardcastle, M. W. Day, R. Gobetto, S. Hajela, R. Muftikian *Organometallics* **10** (1991), 203-210
- [66] J. Wang, M. Sabath, C.P. Horwitz, D.F. Shriver, *Inorg. Chem.* **27** (1988), 552
- [67] O. Rossel, M. Seco, G. Segales, S. Alvarez, *Organometallics* **13** (1994), 2205
- [68] M. Fajardo, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984), 24-25
- [69] F. W. Küster, A. Thiel, K. Fishbeck, A. Ruland *Rechentafeln für die Chemische Analytik* 103. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1985)
- [70] L. R. Snyder *Principles of Adsorption Chromatography* Dekker, New York (1968)
- [71] M. Schwefer *Dissertation* Universität Paderborn (1994)
- [72] H.-J. Haupt, M. Schwefer, U. Flörke *Inorg. Chem.* **34** (1995), 5461-5467
- [73] H. Egold *Diplomarbeit* Universität Paderborn (1993)
- [74] Dr. H. Egold, persönliche Mitteilung
- [75] M. Monari, R. Pfeiffer, U. Rudsander, E. Nordlander *Inorg. Chim. Acta* **247** (1996), 131
- [76] H. Egold, D. Schwarze, M. Schraa, U. Flörke *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000), 4385-4389
- [77] Organikum, Autorenkollektiv, Deutscher Verlag der Wissenschaft, 18. Auflage (1990)
- [78] E. Podall, A. Giraitis *J. Organomet. Chem.* **22** (1957), 598
- [79] A. Merla *Dissertation* Universität Paderborn (1992)
- [80] R. Siefert *Dissertation* Universität Paderborn (1998)

- [81] M. Cano, J. A. Campo *J. Chem. Edu.* **70(11)** (1993), 948-950
- [82] M. J. Mays, J. D. Robb *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* (1968), 329-332
- [83] C. C. Lin, S. L. Gipson *Inorg. Chem.* **31** (1992), 167-172
- [84] Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry* C37, 511, 2658, Springer Verlag Berlin
- [85] F. Cariati, L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **95** (1965), 201
- [86] Brauer *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* Vol. 3, F. Enke, Stuttgart 1981, 2091
- [87] J. G. Verkade, L. D. Quinn *Phosphorous-31-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes* Deerfield Beach, Florida (1987)
- [88] H. Becklaß, Programm zur Ermittlung von Extinktionen bei verschiedenen Wellenlängen aus JCAMP-DX-Dateien, Paderborn 2001
- [89] Autorenkollektiv *Photochemie* (1975), VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [90] H.-H Perkampus, R. Kaufmann *Kinetische Analyse mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim (1991)
- [91] H. Mauser *Experimentelle Methoden der Physik und der Chemie (Band 1): Formale Kinetik* Bertelsmann Universitätsverlag, 1. Auflage (1974)
- [92] H.-J. Niemann, H. Mauser, *Z. phys. Chem. N. F.* **82** (1972), 295-308
- [93] H. Mauser, J. Polster, *Z. Phys. Chem. N. F.* **91** (1974), 108-120
- [94] H. Lachmann, H. Mauser, F. Schneider, H. Wenck, *Z. Naturforsch.* **26b** (1971), 629-638

-
- [95] K. Meinelt, H. Tilgner, J. Hoffmann, *Z. phys. Chem. Leipzig* **246** (1971), 257
 - [96] W. Leupold, R. Conrad u.a. *Analysis für Ingenieure* Thun Frankfurt/Main, 18. Auflage (1989)
 - [97] E. S. Swinbourne *Auswertung und Analyse kinetischer Messungen* Verlag Chemie Weinheim (1975)
 - [98] G. Wedler *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* VCH-Verlagsgesellschaft 4. Auflage (1997)

Anhang A

Spektren und Diagramme

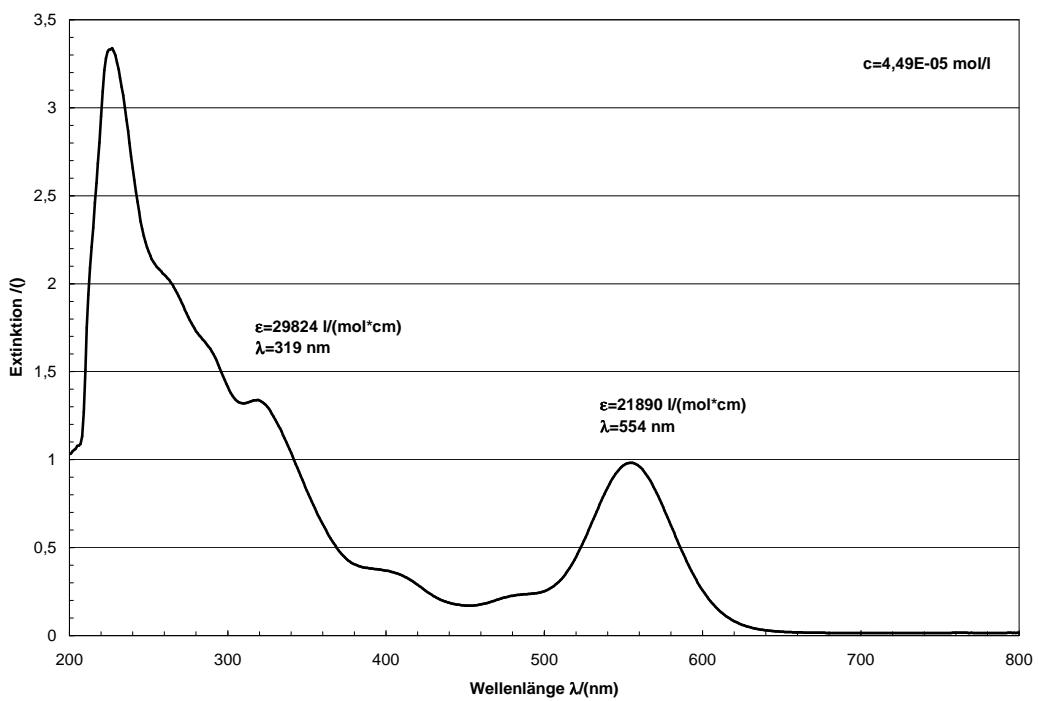


Abbildung A.1: UV/VIS-Spektrum von $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$ 32 in THF

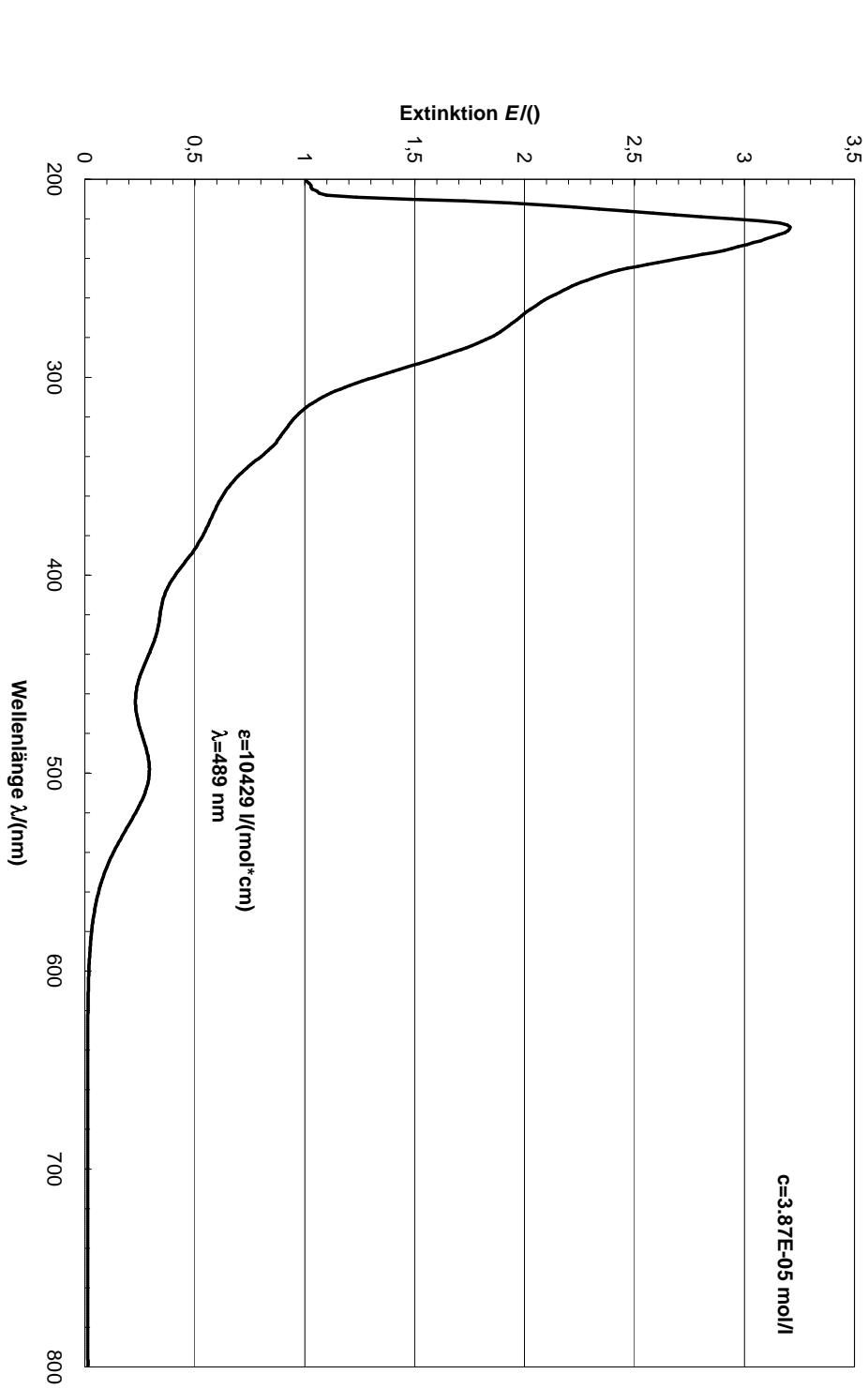


Abbildung A.2: UV/VIS-Spektrum von $[\text{Os}_3(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4-\text{Hg})$ 33 in THF

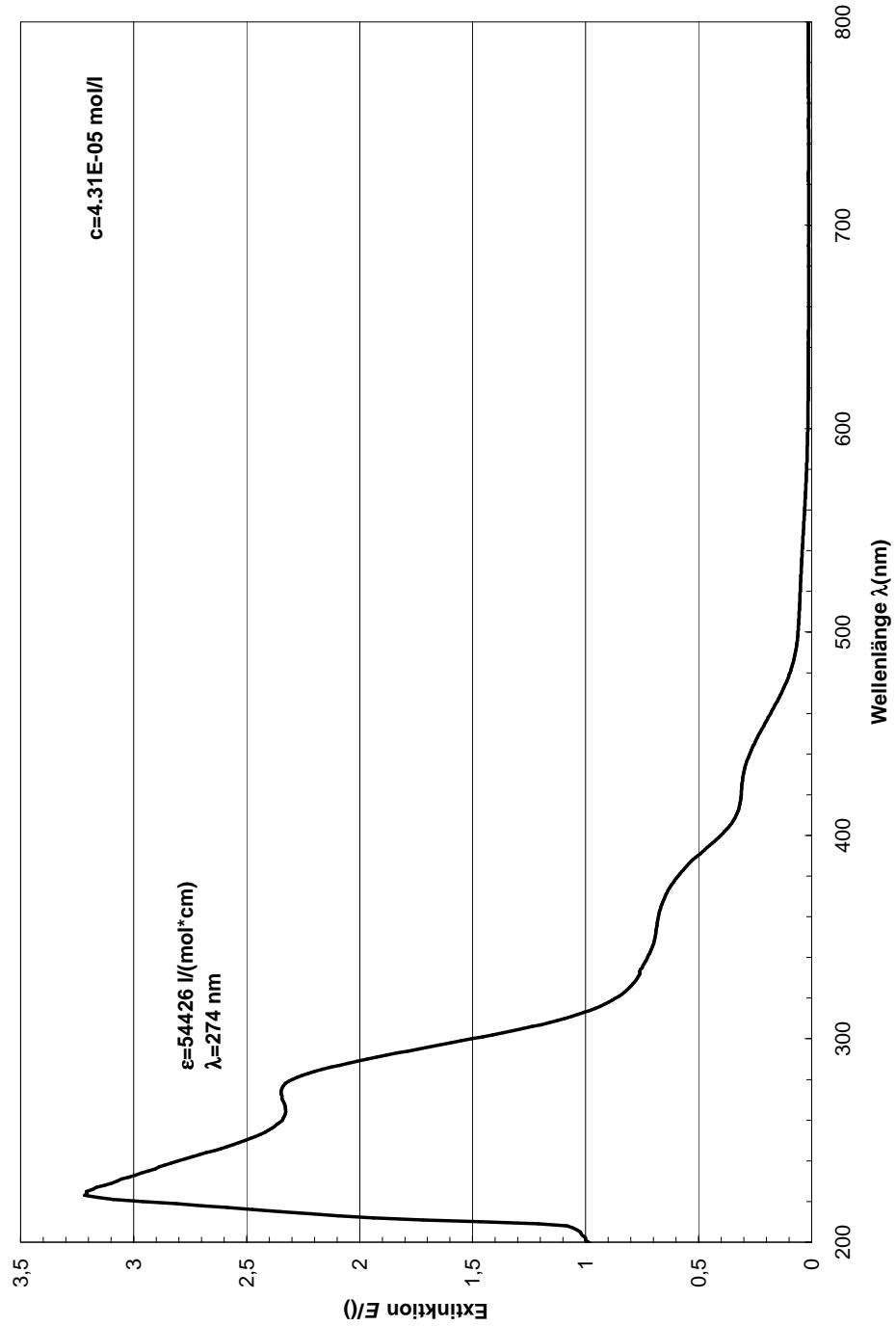


Abbildung A.3: UV / VIS-Spektrum von $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ 34 in THF

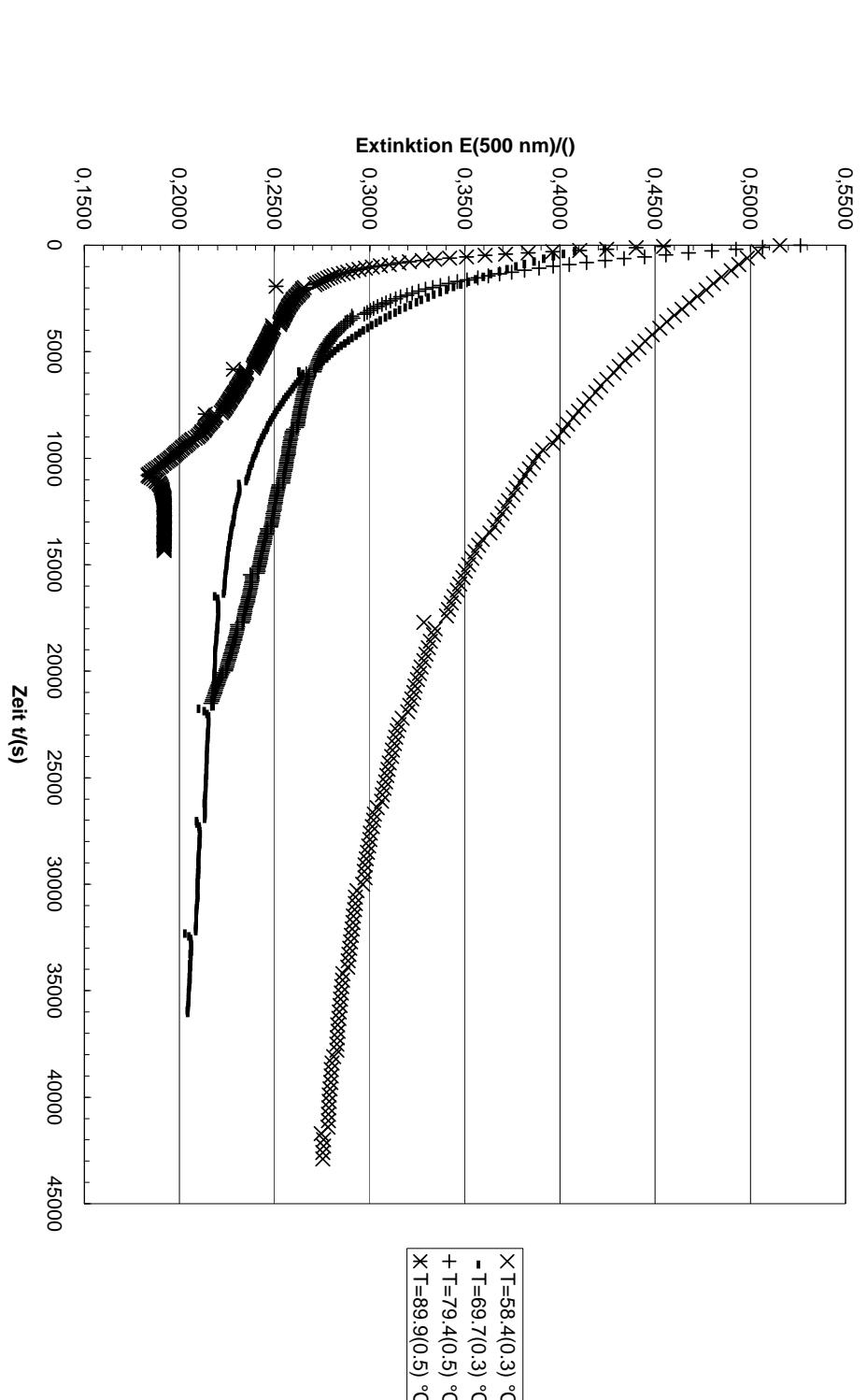


Abbildung A.4: Meßdaten der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Toluol bei $\lambda = 500 \text{ nm}$

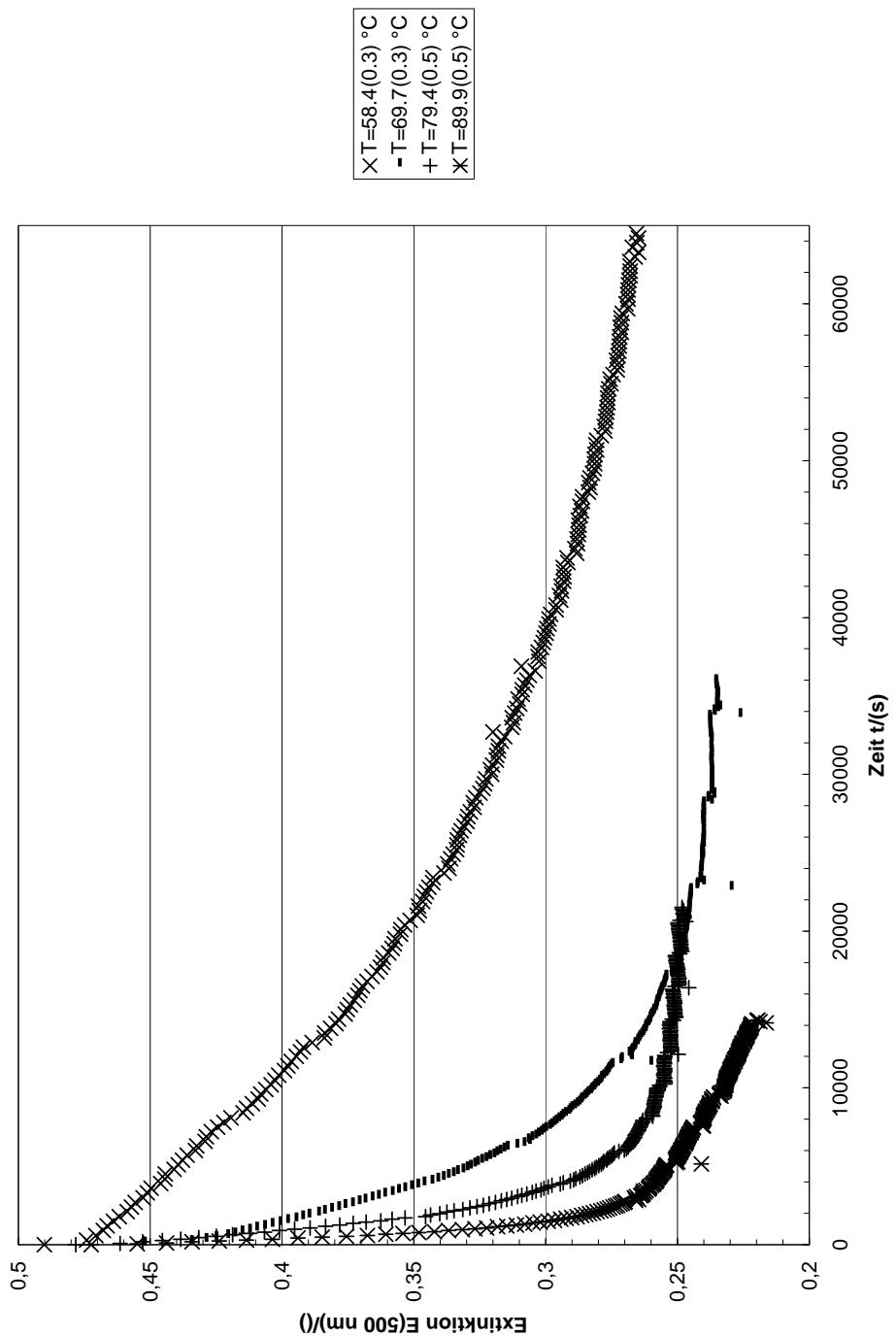


Abbildung A.5: Meßdaten der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Dioxan bei $\lambda = 500$ nm

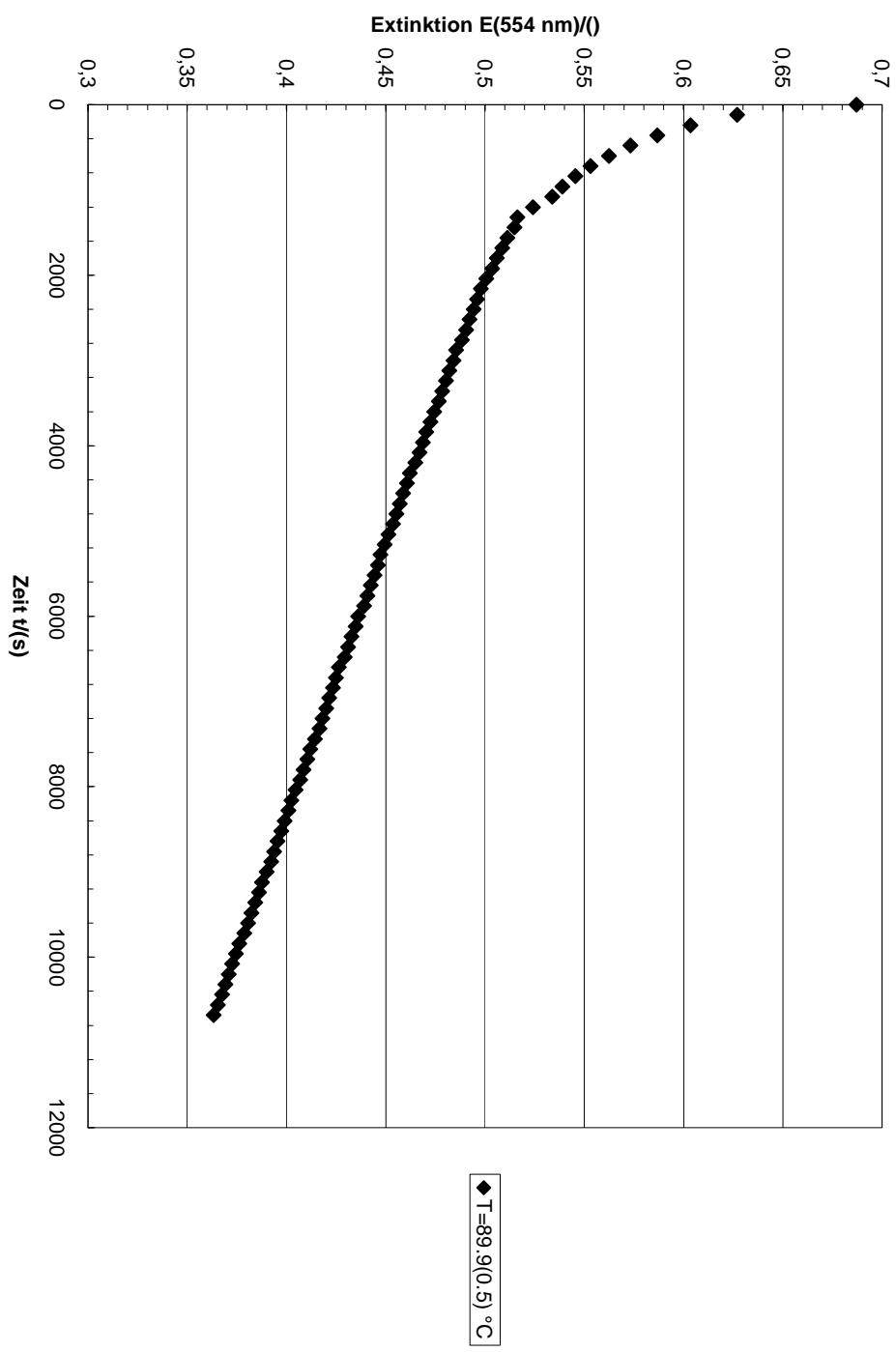


Abbildung A.6: Meßdaten des thermischen Abbaus von 32 in Toluol bei $\lambda = 500 \text{ nm}$

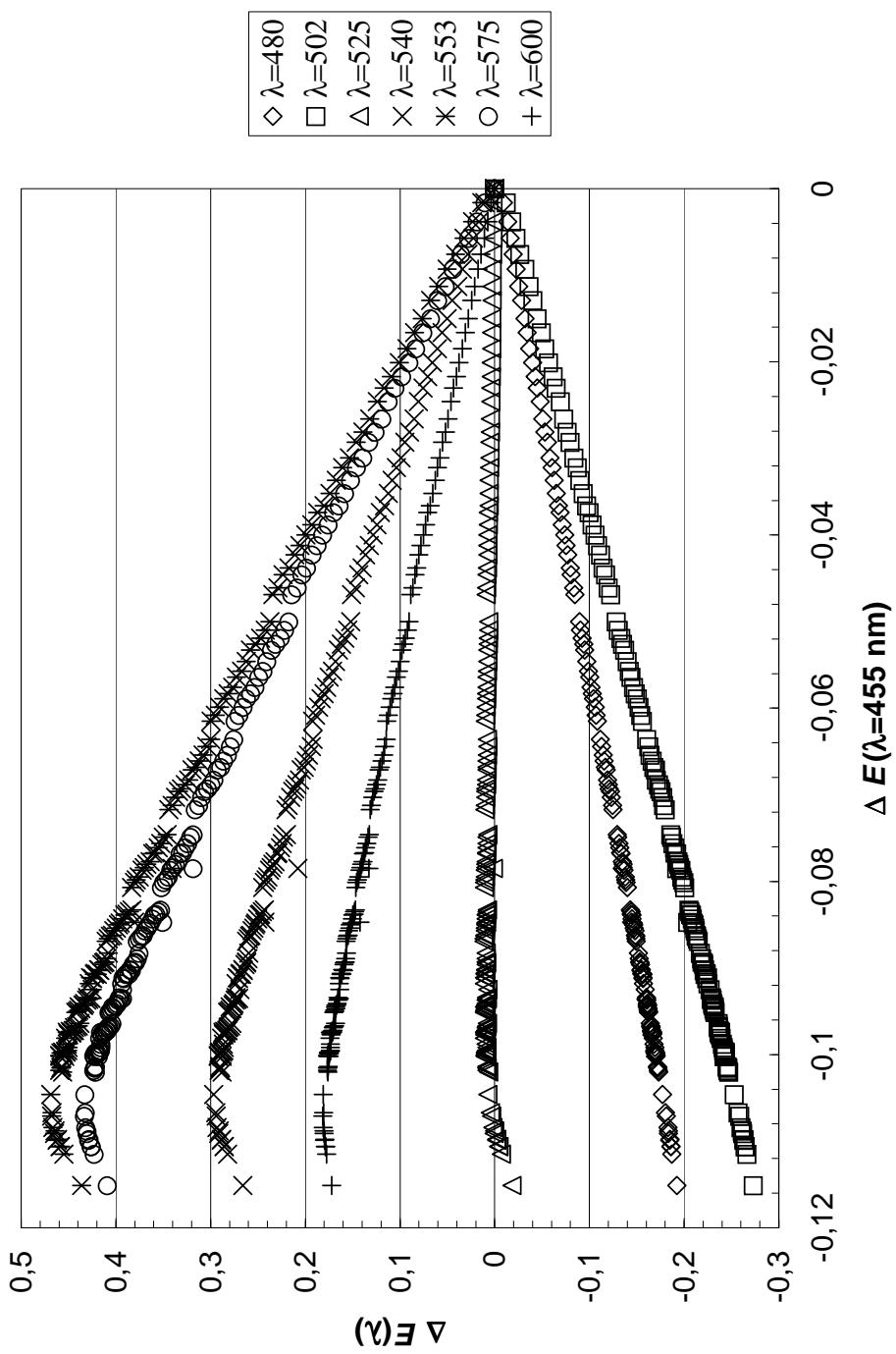
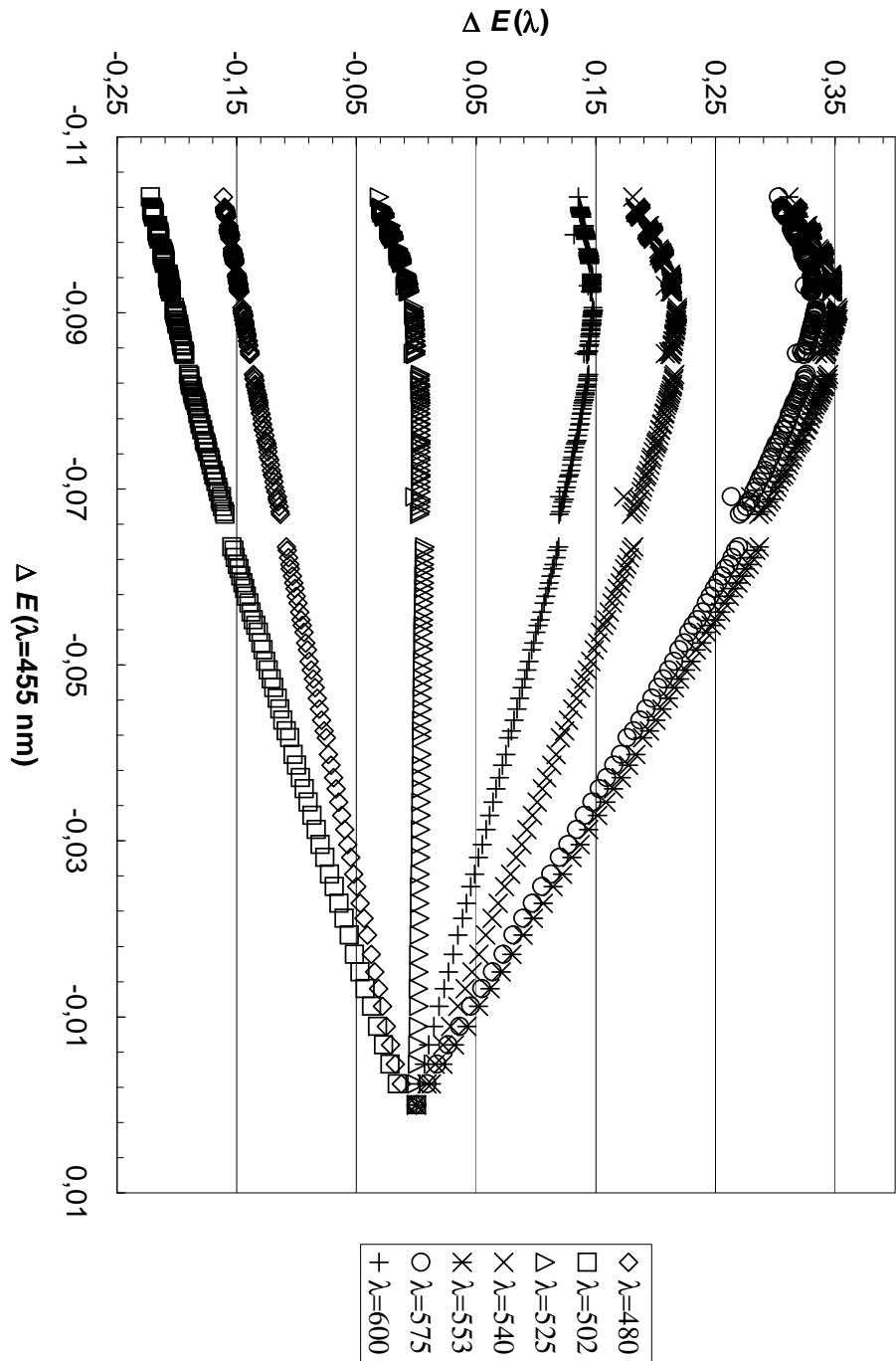


Abbildung A.7: ED-Diagramm der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Toluol bei 58.4 °C,
Abszissenwellenlänge $\lambda = 455 \text{ nm}$

Abbildung A.8: ED-Diagramm der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Toluol bei 69.7°C , Abszissenwellenlänge $\lambda = 455\text{ nm}$



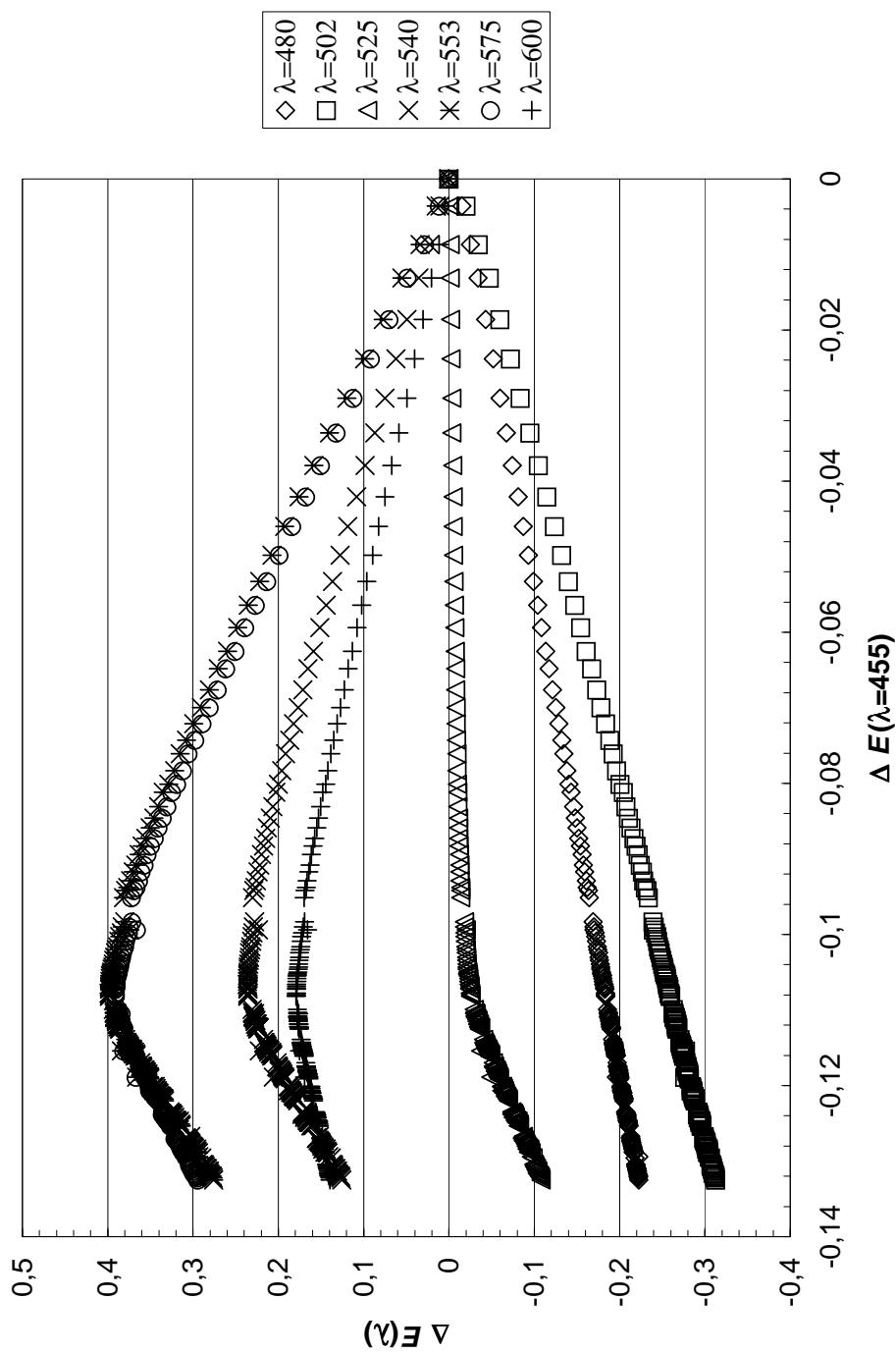


Abbildung A.9: ED-Diagramm der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Toluol bei 79.4 °C,
Abszissenwellenlänge $\lambda = 455$ nm

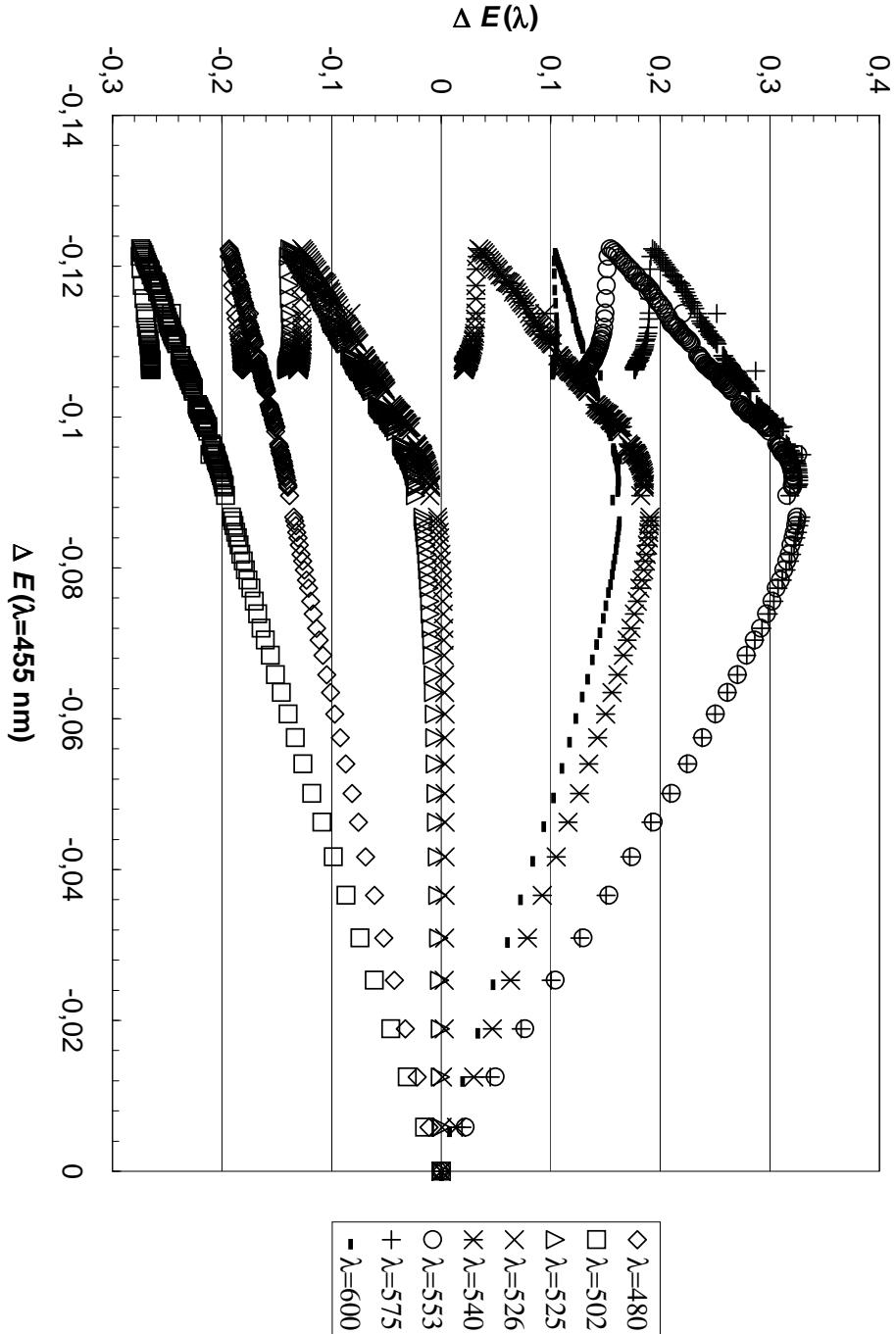


Abbildung A.10: ED-Diagramm der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Toluol bei 89.9 °C, Abszissenwellenlänge $\lambda = 455 \text{ nm}$

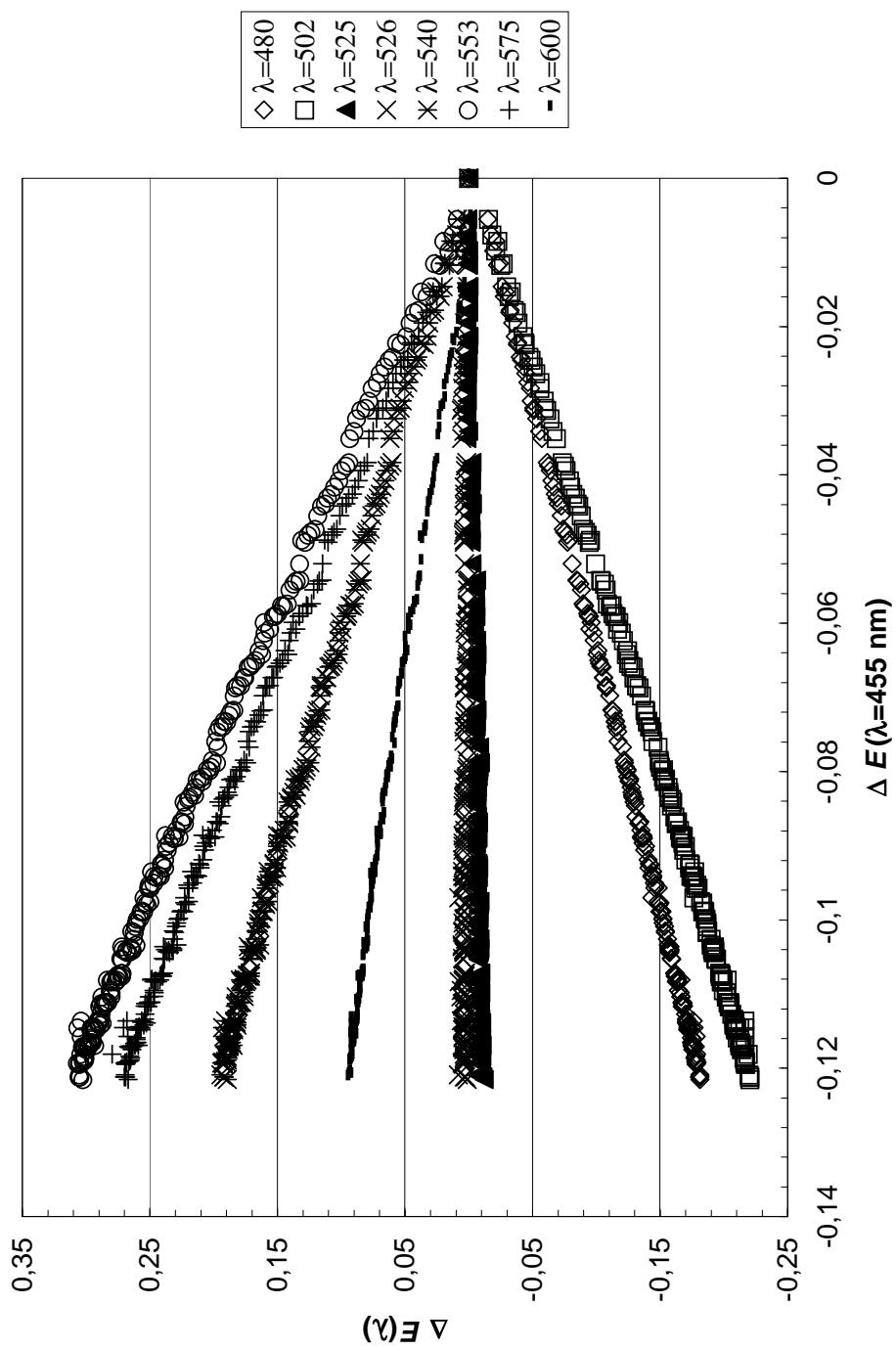


Abbildung A.11: ED-Diagramm der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Dioxan bei 58.4 °C,
Abszissenwellenlänge $\lambda = 455 \text{ nm}$

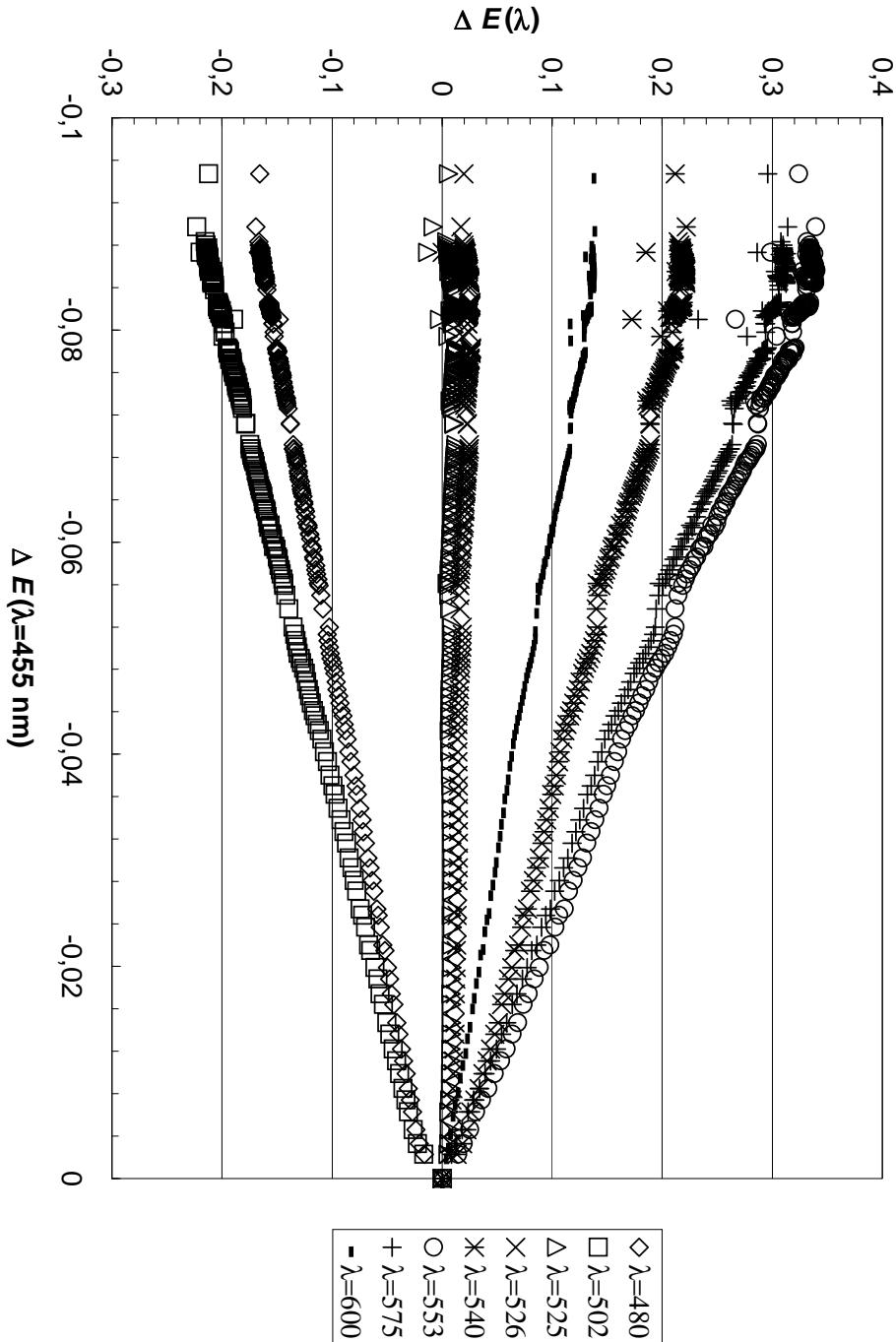


Abbildung A.12: ED-Diagramm der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Dioxan bei 69.7 °C, Abszissenwellenlänge $\lambda = 455 \text{ nm}$

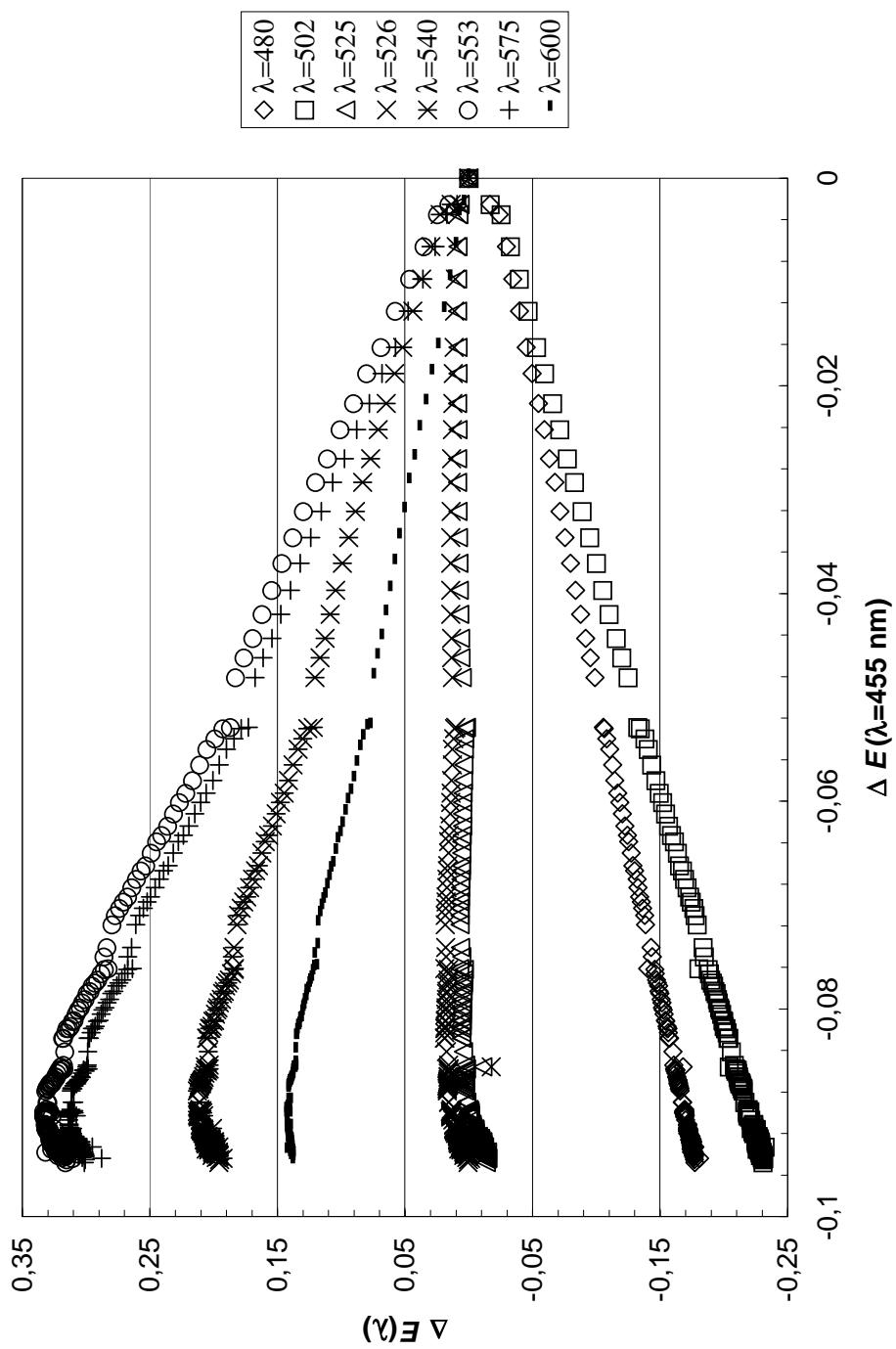


Abbildung A.13: ED-Diagramm der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Dioxan bei 79.4 °C,
Abszissenwellenlänge $\lambda = 455 \text{ nm}$

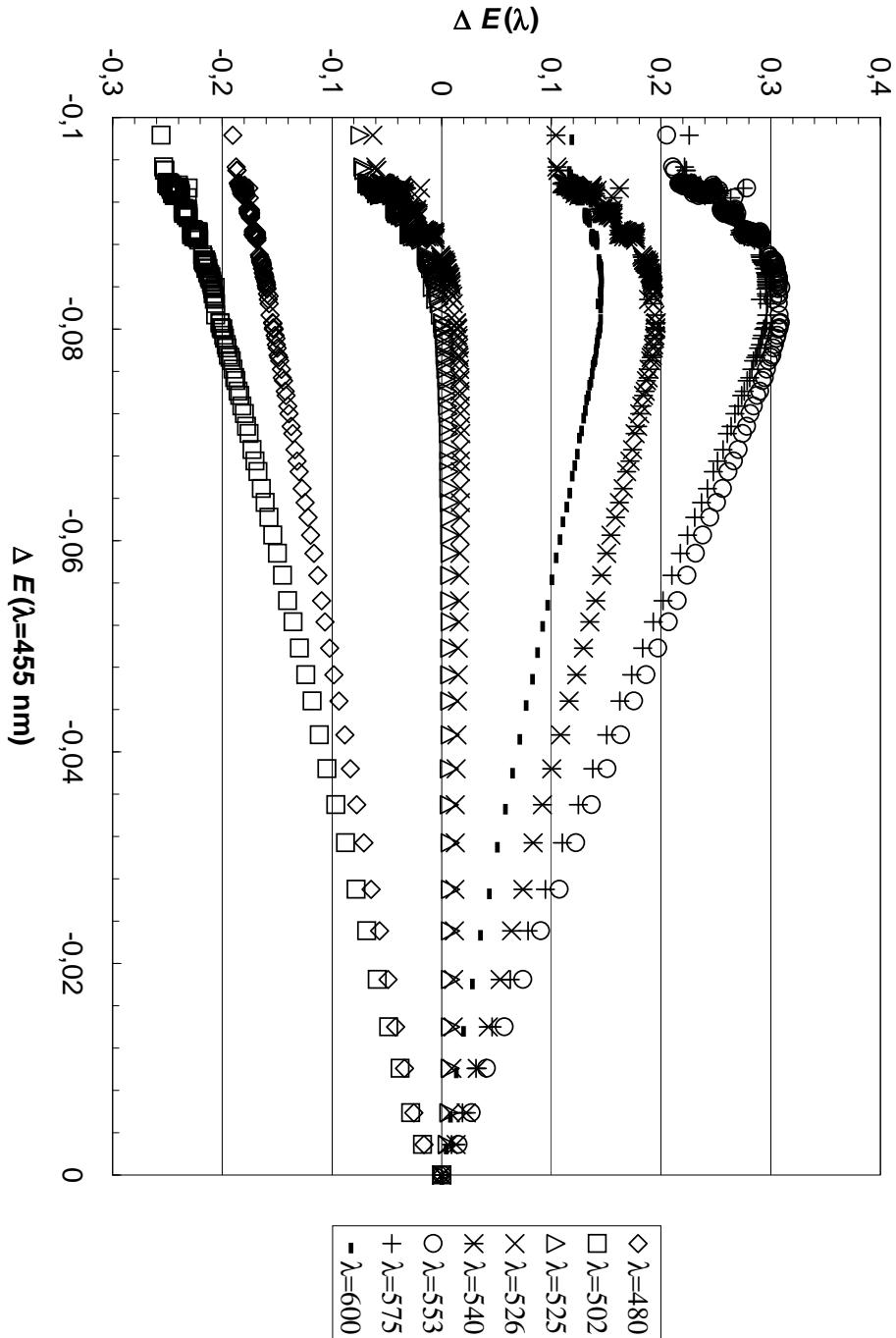


Abbildung A.14: ED-Diagramm der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Dioxan bei $89.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
Abszissenwellenlänge $\lambda = 455 \text{ nm}$

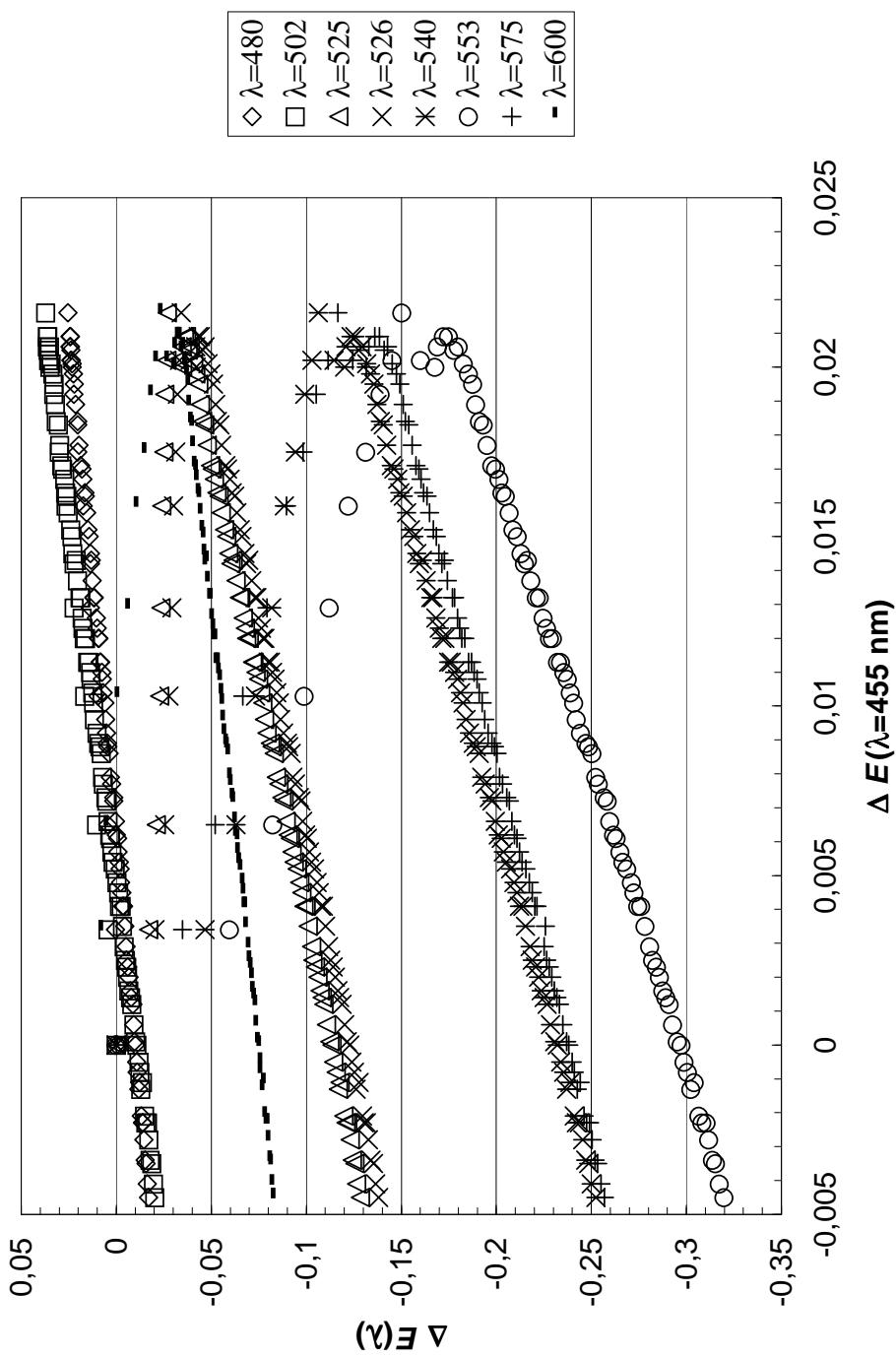


Abbildung A.15: ED-Diagramm des thermischen Abbaus von 32 in Toluol bei 89.9 °C, Abszissenwellenlänge $\lambda = 455$ nm

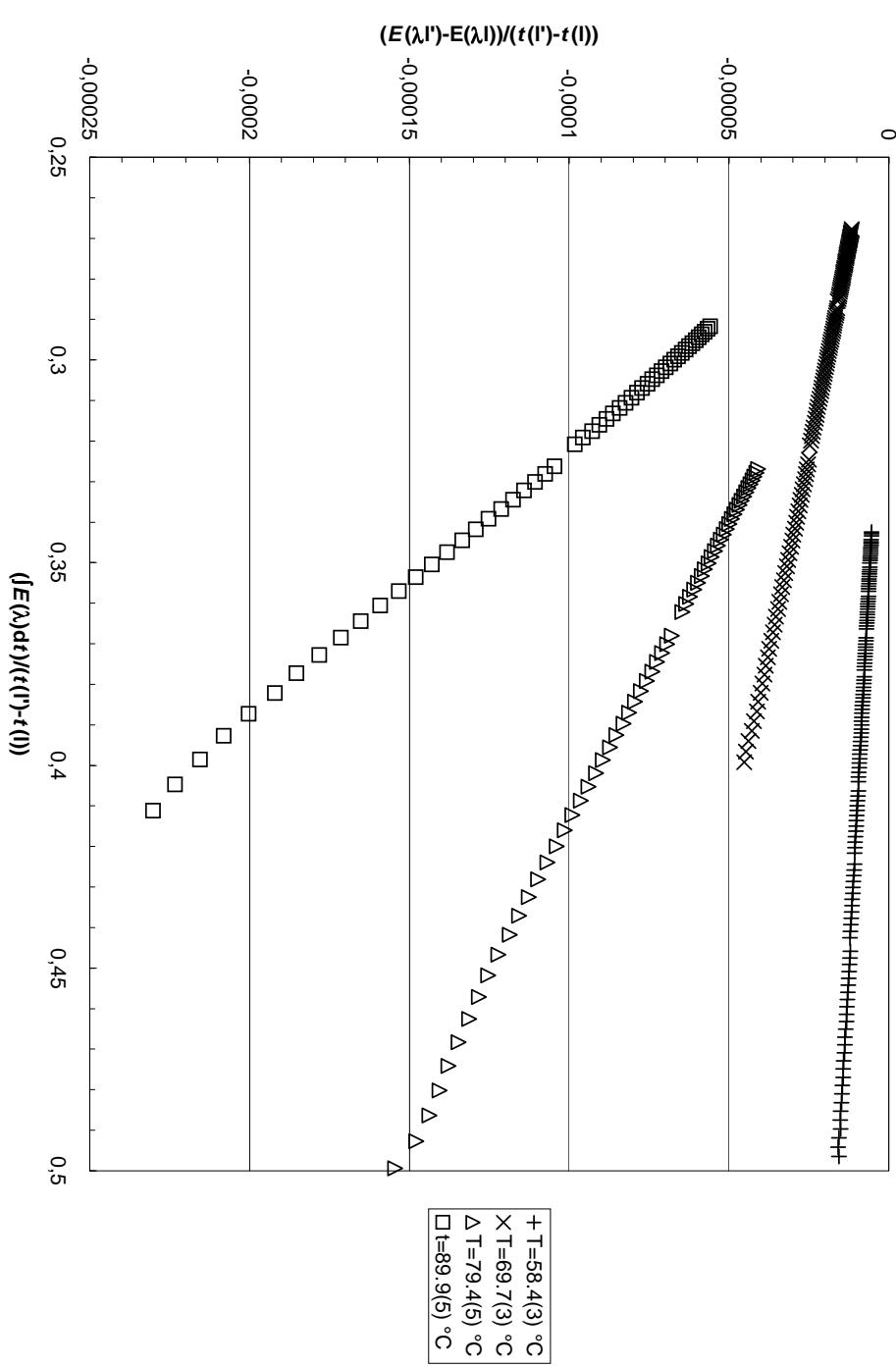


Abbildung A.16: Diagramm zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k und $E_{\lambda\infty}$ der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Toluol nach dem Verfahren der formalen Integration [91]

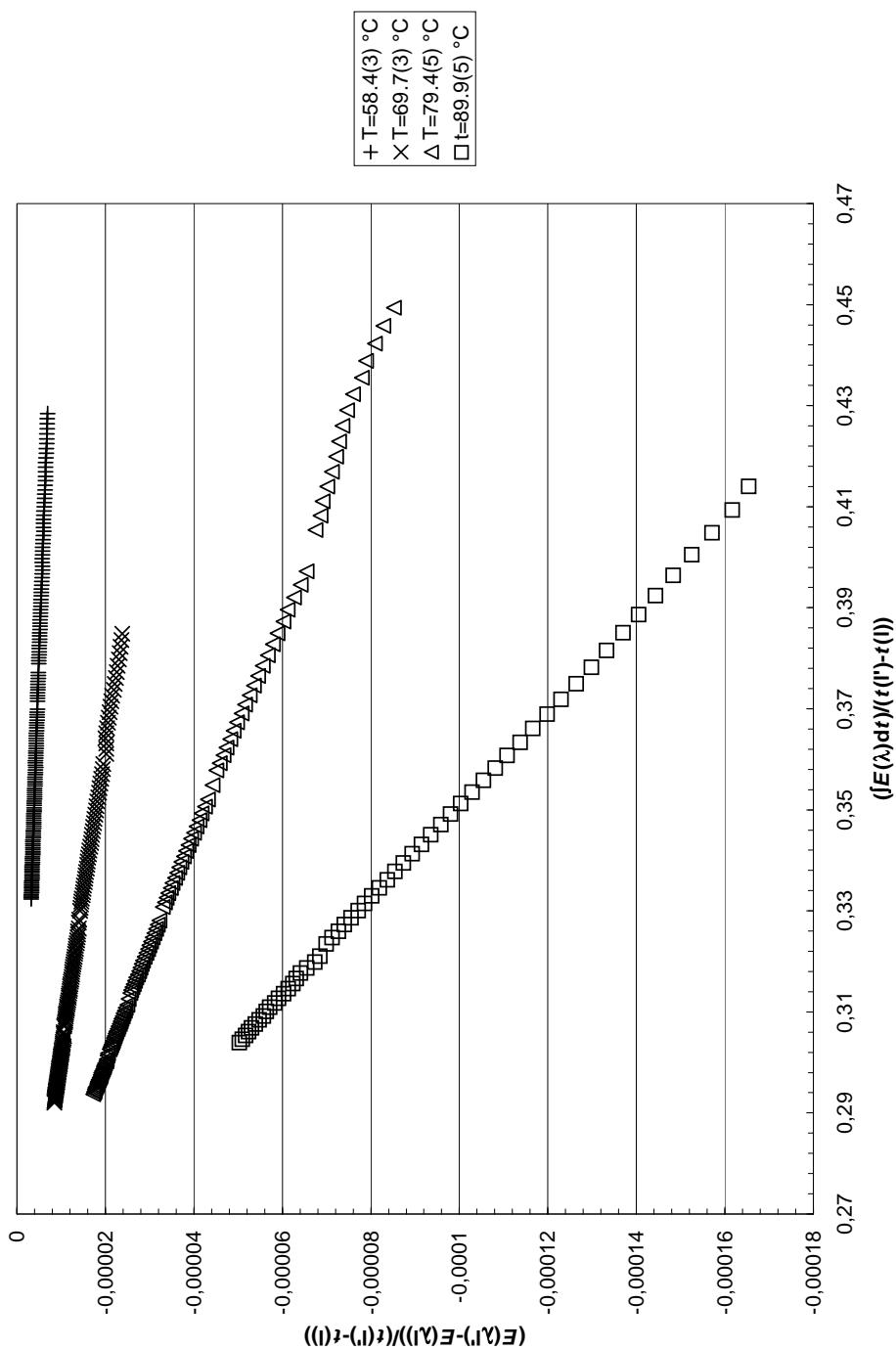


Abbildung A.17: Diagramm zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k und $E_{\lambda\infty}$ der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Dioxan nach dem Verfahren der formalen Integration [91]

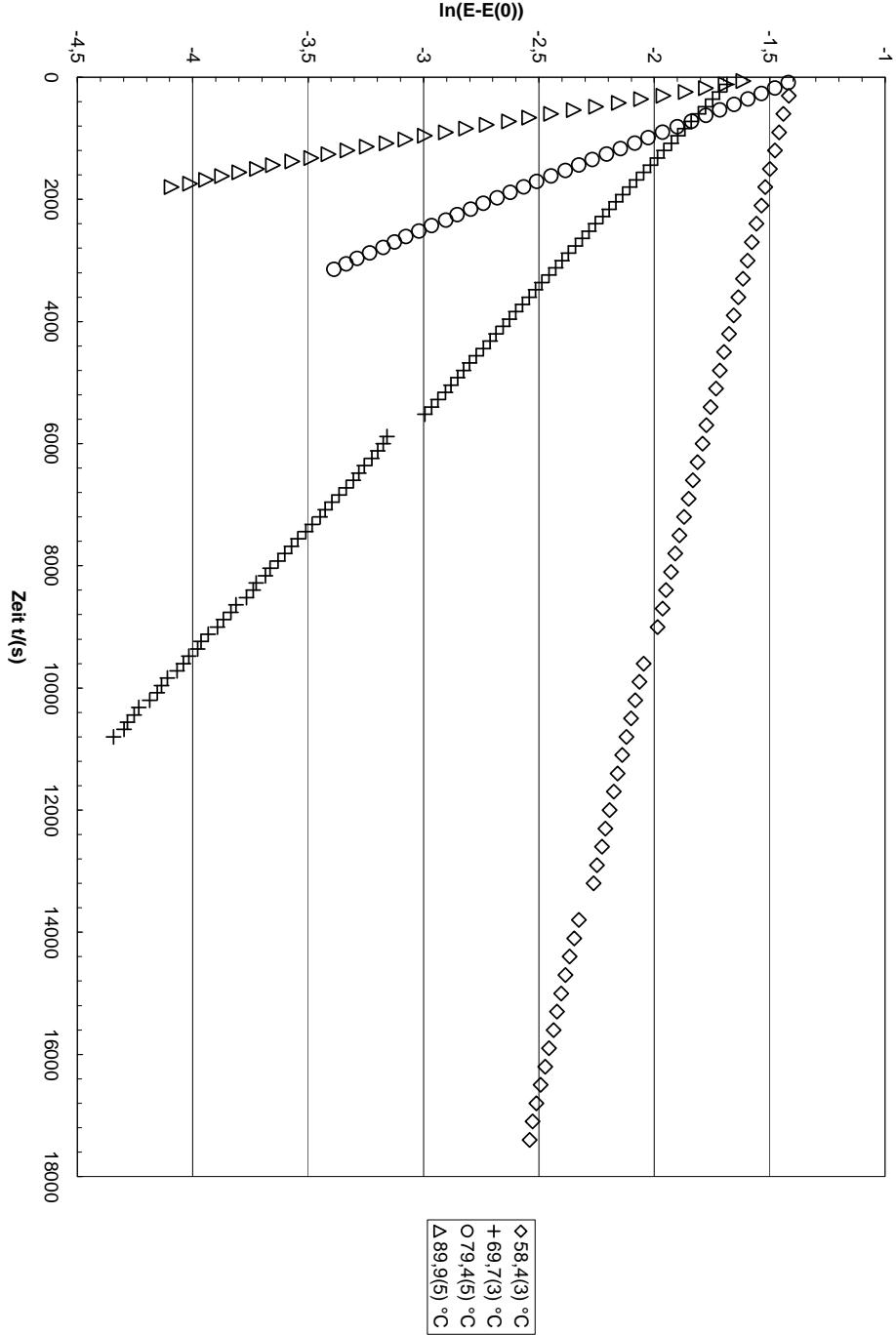


Abbildung A.18: Diagramm zur Ermittlung der Anfangsextinktionen E_0 der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Toluol nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung

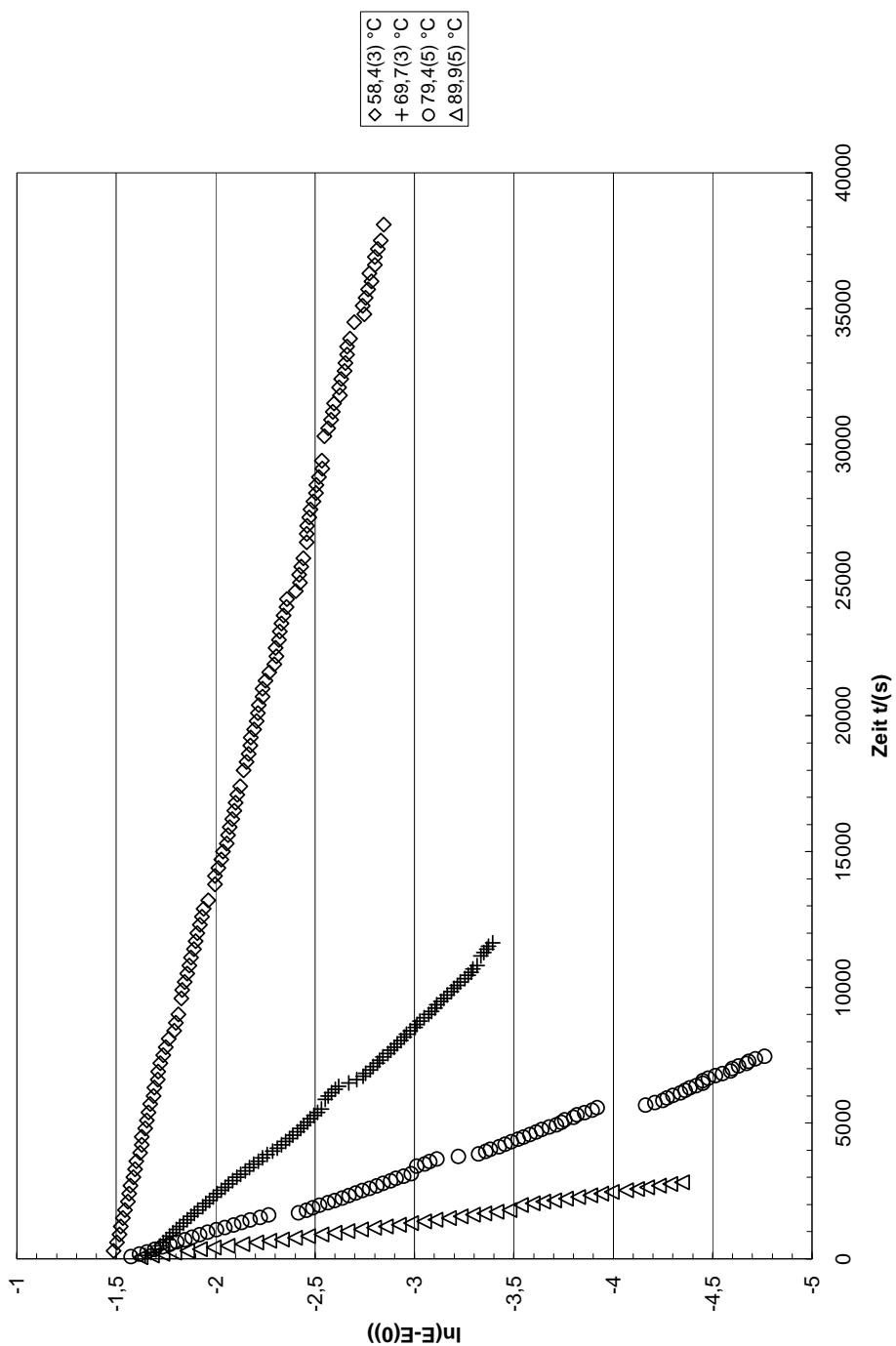


Abbildung A.19: Diagramm zur Ermittlung der Anfangsextinktionen E_0 der thermischen Umwandlung von 33 zu 32 in Dioxan nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung

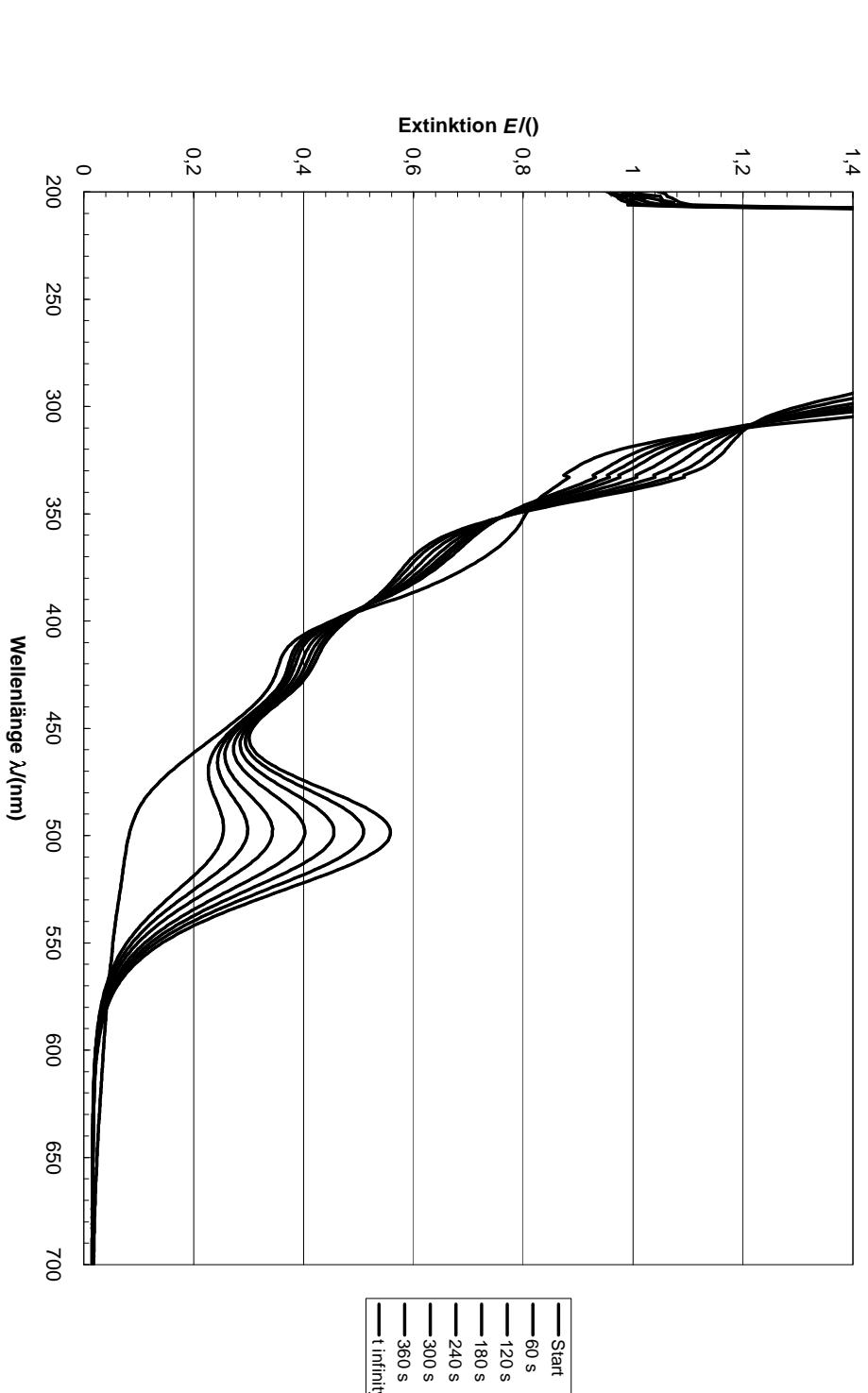


Abbildung A.20: Spektren der lichtinduzierten Umwandlung von 33 zu 34 bei ca. 5 °C in THF

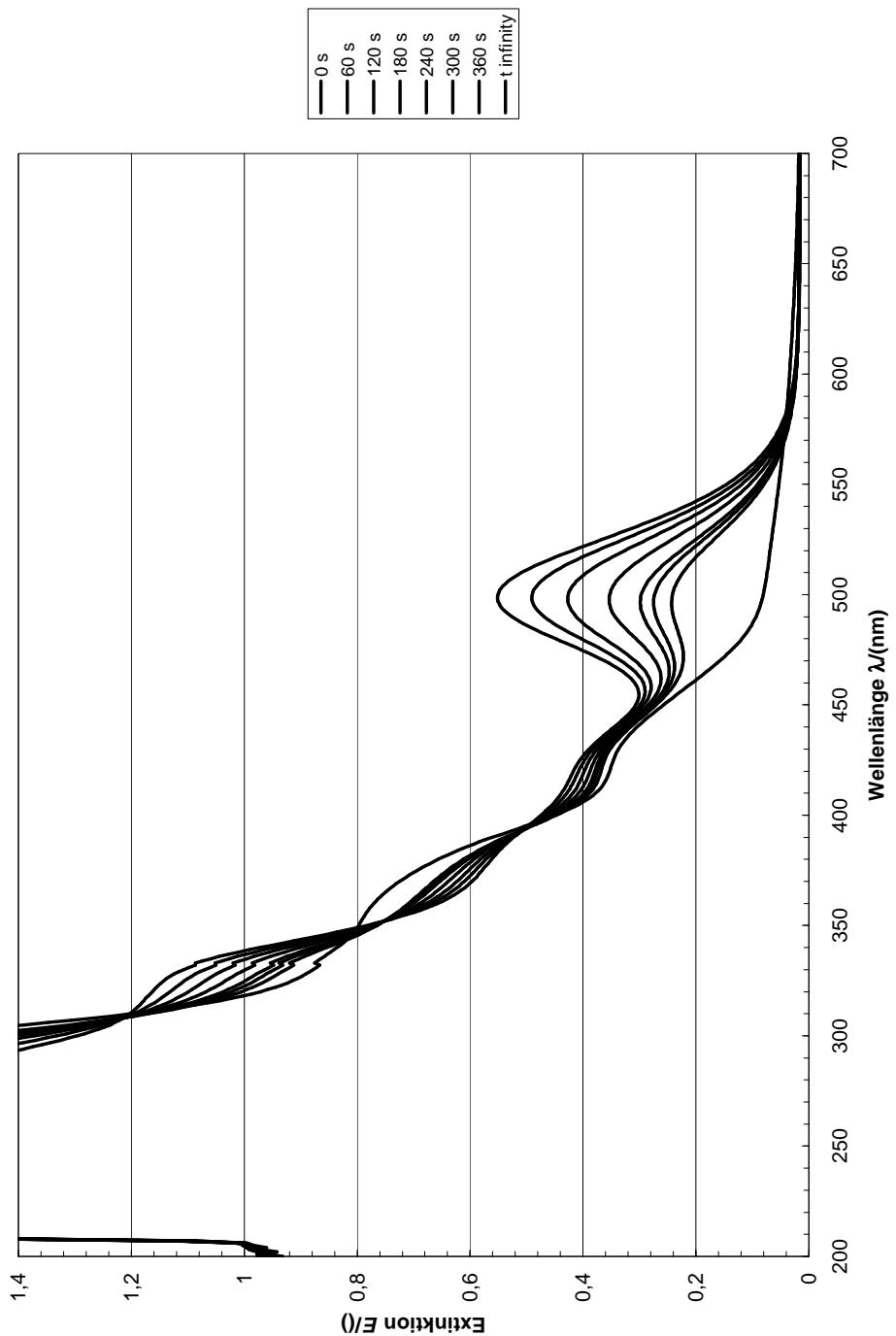


Abbildung A.21: Spektren der lichtinduzierten Umwandlung von 33 zu 34 bei ca. 10 °C in THF

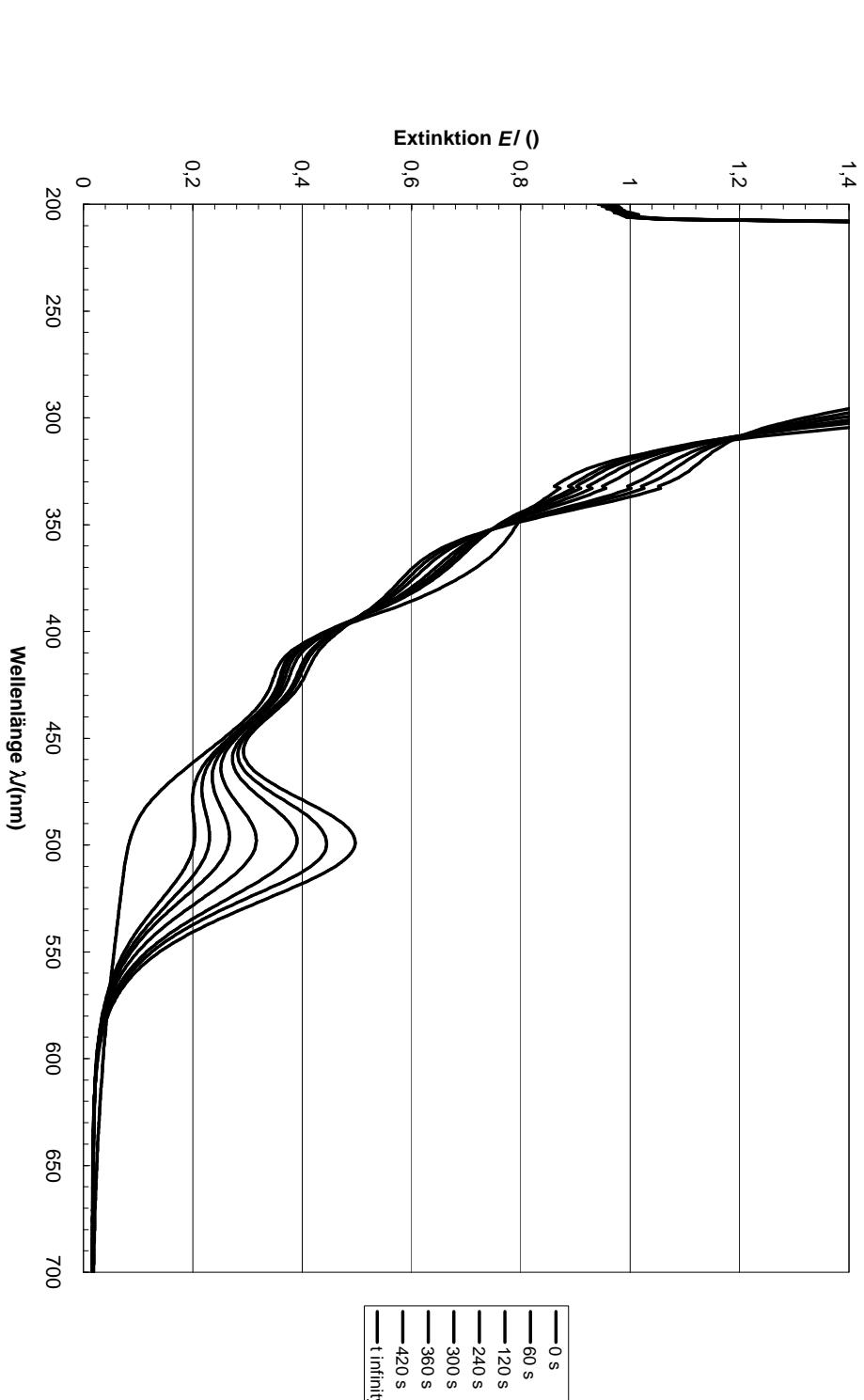


Abbildung A.22: Spektren der lichtinduzierten Umwandlung von 33 zu 34 bei ca. 15 °C in THF

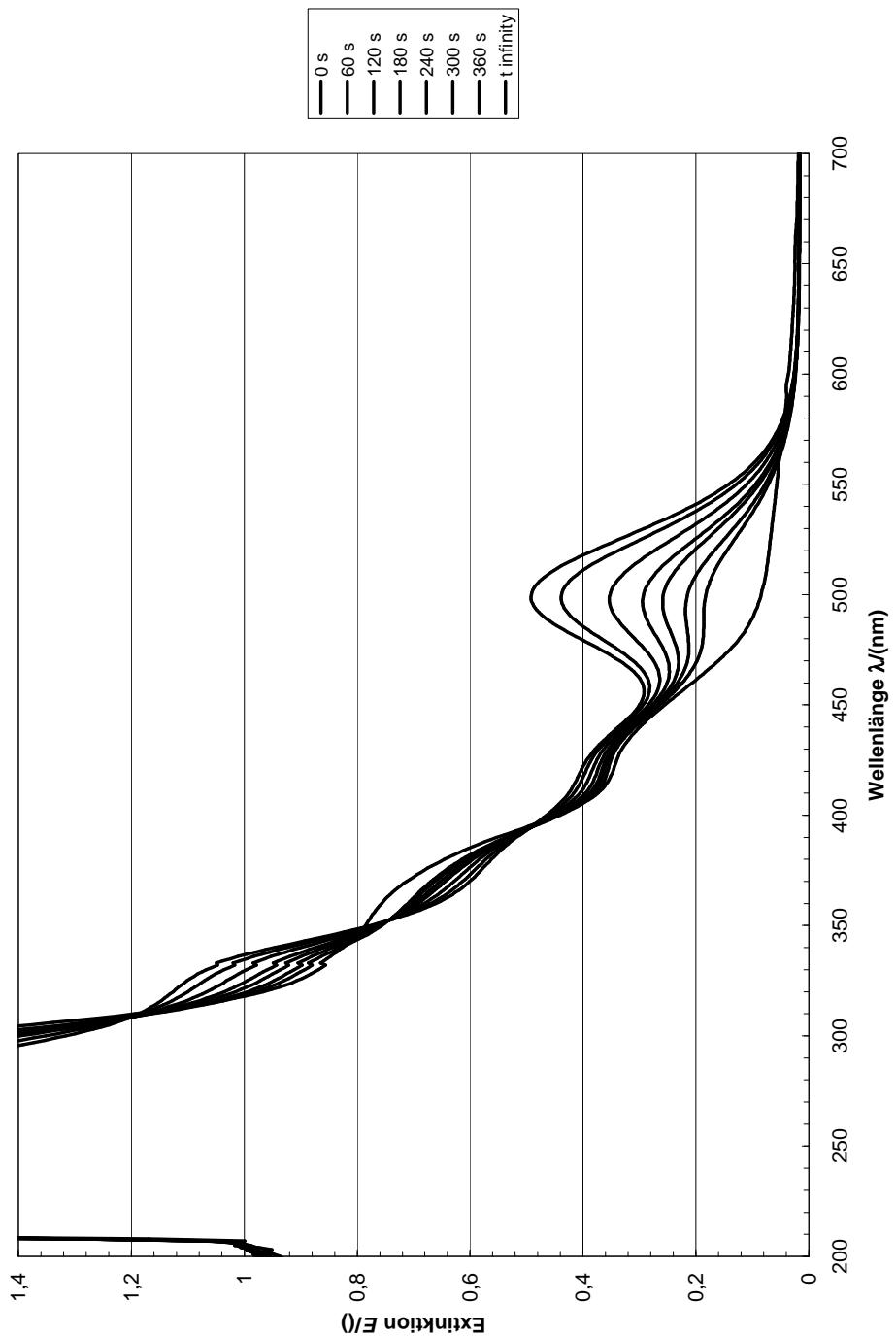


Abbildung A.23: Spektren der lichtinduzierten Umwandlung von 33 zu 34 bei ca. 20 °C in THF

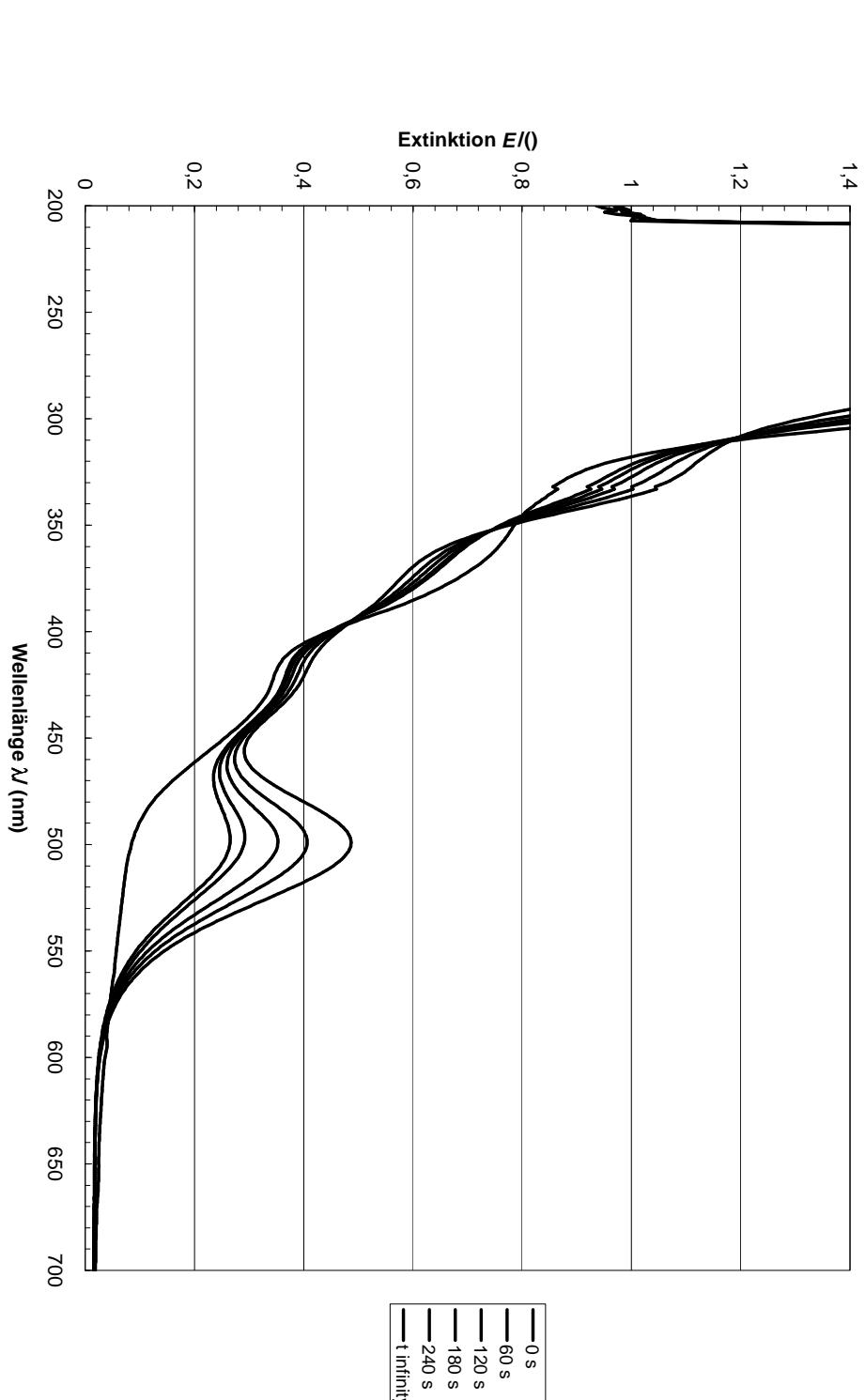


Abbildung A.24: Spektren der lichtinduzierten Umwandlung von 33 zu 34 bei ca. 25 °C in THF

Liste der Verbindungen

- 1 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}_2)_2(\text{CO})_8$
- 2 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PCy}_2)_3(\text{CO})_9$
- 3 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{HPCy}_2$
- 4 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PCy}(\text{C}_6\text{H}_{10}))(\text{CO})_9$
- 5 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{HPEt}_2$
- 6 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{HP}(i - \text{Bu})_2$
- 7 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$
- 8 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PPh}_2)(^{13}\text{CO})_{10}$
- 9 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{PEt}_2)(\text{CO})_{10}$
- 10 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\text{CO})_{10}$
- 11 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$
- 12 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(^{13}\text{CO})_{10}]$
- 13 $\text{Os}_3(\mu - \text{CuPPh}_3)(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$
- 14 $\text{Os}_3(\mu - \text{AgPPh}_3)(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$
- 15 $\text{Os}_3(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}$
- 16 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\text{CO})_{10}]$
- 17 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PEt}_2)(\text{CO})_{10}]$
- 18 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$
- 19 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_{10}$
- 20 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}]$
- 21 $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_{10}]$
- 22 $\text{Os}_3(\mu - \text{CuPPh}_3)(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$
- 23 $\text{Os}_3(\mu - \text{AgPPh}_3)(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$
- 24 $\text{Os}_3(\mu - \text{AgP}(p - \text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$
- 25 $\text{Os}_3(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$
- 26 $\text{Os}_3(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$
- 27 $[\text{Mn}_2(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}]$
- 28 $[\text{Re}_2(\mu - \text{PCy}_2)(\text{CO})_8](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}]$
- 29 $[\text{Os}_3(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4 - \text{Hg})$
- 30 $[\text{Os}_3(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4 - \text{Hg})$
- 31 $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{AuPPh}_3)(\mu - \text{PCy}_2)_2)(\text{CO})_8$
- 32 $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$
- 33 $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$
- 34 $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$

- 35** $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(^{13}\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - ^{13}\text{CO})(^{13}\text{CO})_9]$
- 36** $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - ^{13}\text{CO})(^{13}\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$
- 37** $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(^{13}\text{CO})_{20}$
- 38** $[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$
- 39** $[\text{Os}_3(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$
- 40** $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{P}(i - \text{Bu})_2)_2(\text{CO})_{20}$
- 41** $[\text{Os}_3(\mu - \text{PEt}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PEt}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$
- 42** $[\text{Os}_3(\mu - \text{PEt}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$
- 43** $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PEt}_2)_2(\text{CO})_{20}$
- 44** $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{SPh})(\text{CO})_8$
- 45** $\text{Os}_3(\mu - \text{H})_2(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{SePh})(\text{CO})_8$

Anhang B

Abkürzungen und Symbole

Allgemein

| | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------|
| Me | Methyl | <i>p</i> | para |
| Et | Ethyl | <i>s</i> | Sekunde |
| <i>i</i> -Bu | Isobutyl | min | Minute |
| Ph | Phenyl | h | Stunde |
| Cy | Cyclohexyl | d | Tag |
| Nph | 2-Naphthyl | g | Gramm |
| NPP | Bistriphenylphosphanimminiumchlorid | L | Liter |
| DBU | 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en | <i>T</i> | Temperatur |
| MeCN | Acetonitril | RT | Raumtemperatur |
| THF | Tetrahydrofuran | <i>t</i> | Zeit |
| CH ₂ Cl ₂ | Dichlormethan | m | Meter |
| CHCl ₃ | Chloroform | <i>R_f</i> | Ratio of Fronts |
| DC | Dünnschichtchromatographie | J | Joule |
| $\Delta G^{0\#}$ | freie Standardaktivierungsenthalpie | | |
| $\Delta S^{0\#}$ | Standardaktivierungsentropie | | |
| $\Delta H^{0\#}$ | Standardaktivierungsenthalpie | | |
| <i>k</i> | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante | | |
| <i>k_B</i> | Boltzmann-Konstante | | |
| <i>h</i> | Planck-Konstante | | |
| <i>R</i> | allgemeine Gaskonstante | | |

IR-Spektroskopie

| | | | |
|-------------------|------------------|----|--------------|
| ν_{CO} | Valenzschwingung | vw | sehr schwach |
| br | breit | w | schwach |
| sh | Schulter | m | mittel |
| | | s | stark |
| | | vs | sehr stark |

NMR-Spektroskopie

| | | | |
|--------------------------|------------------------|----|------------------|
| δ | chemische Verschiebung | s | Singulett |
| CD_2Cl_2 | Deuterodichlormethan | d | Dublett |
| CDCl_3 | Deuterochloroform | dd | Doppedoublett |
| J | Kopplungskonstante | t | Triplet |
| pseudo | scheinbar | m | Multiplett |
| | | dm | Doppelmultiplett |

UV-Vis-Spektroskopie

λ Wellenlänge ϵ_0 molarer Absorptionskoeffizient
 E Extinktion