

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

Das Reaktionsverhalten der durch Deprotonierung der phosphido- und sulfidoverbrückten Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{H})(\mu - \text{E})(\text{CO})_{10}$ ($\text{E} = \text{PPh}_2, \text{SPh}$) erhaltenen Anionen wurde untersucht.

Die Anionen wurden mit den Münzmetallverbindungen ClMPPH_3 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) zu den neuen vierkernigen Metallclusterkomplexen $\text{Os}_3(\mu - \text{MR})(\mu - \text{E})(\text{CO})_{10}$ ($\text{E} = \text{PPh}_2, \text{R} = \text{PPh}_3, \text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{E} = \text{SNph}, \text{R} = \text{PPh}_3, \text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{R} = \text{P}(p - \text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3, \text{M} = \text{Ag}$) in guten Ausbeuten umgesetzt und die Kristallstrukturen dieser Verbindungen mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert.

Die Erweiterung dieses Reaktionsmusters mit den quecksilberhaltigen Verbindung $\text{Cl-HgMoCp}(\text{CO})_3$ und HgCl_2 führte zu den röntgenstrukturanalytisch untersuchten schwefelverbrückten Verbindungen $\text{Os}_3(\mu - \text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu - \text{SNph})(\text{CO})_{10}$ und dem spirocyclischen $[\text{Os}_3(\mu - \text{SR})(\text{CO})_{10}]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ ($\text{R} = \text{Nph}, \text{Ph}$).

Die Erweiterung auf das phosphidoverbrückte Edukt $[\text{NPP}][\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}]$ lieferte die neuen Cluster $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\text{CO})_{10}](\mu_4 - \text{Hg})[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]$, $[\text{Os}_3(\mu - \text{PPh}_2)(\mu - \text{CO})(\text{CO})_9]_2(\mu_4 - \text{Hg})$ und $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$ **1**. Die Molekülstrukturen unterscheiden sich von der beschriebenen spirocyclischen sulfidoverbrückten Verbindung. Die Verbindung **1** veranschaulicht eine relativ seltene und hier erstmalige wagenradähnliche Verknüpfung von 6 Osmiumatomen und einem zentralen Quecksilberatom (Abbildung 1). Die Bildung von **1** konnte mittels ^{31}P -NMR- und UV-Vis-spektroskopischen Messungen verfolgt und die thermodynamischen Parameter bestimmt werden.

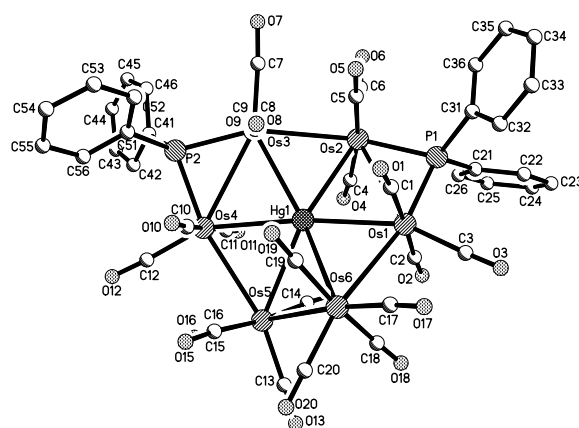


Abbildung 1: Molekülstruktur von $\text{Os}_6(\mu_6 - \text{Hg})(\mu - \text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{20}$