

Darstellung und Reaktivität von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylkomplexen

Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Cornelia Dreher
aus Schorndorf

Regensburg 2009

Promotionsgesuch eingereicht am: 22.12.2009

Tag der mündlichen Prüfung: 29.01.2010

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. M. Scheer.

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. J. Daub

Prof. Dr. A. Vogler (Vorsitzender)

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Cornelia Dreher

Meinen Eltern gewidmet

*Wir selbst sind Zwerge - und wir können nur deshalb so weit blicken,
weil wir auf den Schultern von Giganten stehen. (Thomas von Aquin)*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2005 bis Dezember 2009 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Scheer am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg angefertigt.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
1.1	P–H-funktionelle Liganden in metallorganischen Komplexen.....	1
1.2	Reaktivität von Phosphanligandkomplexen.....	5
1.3	Phosphanligandkomplexe als geeignete Precursor-Verbindungen in MOCVD-Prozessen und zur Darstellung von Metallphosphidnanopartikeln.....	7
2.	AUFGABENSTELLUNG	9
3.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	10
3.1	Darstellung von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen.....	10
3.1.1	Darstellung von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen ausgehend von $P(SiMe_3)_3$	10
3.1.2	Darstellung von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen ausgehend von $P_2(SiMe_3)_4$	18
3.1.2.1	Umsetzung von $[(CO)_5W(thf)]$ mit $P_2(SiMe_3)_4$ - Darstellung von $[(CO)_5W(P_2H_4)_2W(CO)_5]$ (5).....	19
3.1.2.2	Umsetzung von $[(CO)_4W(nbd)]$ mit $P_2(SiMe_3)_4$	23
3.1.3	Darstellung von zweikernigen PH_2 -verbrückten Übergangsmetallcarbonylverbindungen.....	24
3.1.3.1	Darstellung von $[(CO)_3Fe(\mu-PH_2)]_2$ (6)	27
3.1.3.2	Darstellung von $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)]_2$ (7) und $[(CO)_4W(\mu-PH_2)]_2$ (8).....	29
3.1.3.3	Darstellung von $[(CO)_4W(\mu-PH_2)_2W(CO)_3(PH_3)]$ (9) und $[(CO)_4W(\mu-PH_2)_2W(CO)_2(PH_3)_2]$ (10)	37

3.2	Reaktivität von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen	45
3.2.1	Reaktivität der PH ₃ -funktionellen Wolframcarbonylverbindungen - Darstellung von [(CO) ₄ Mn(μ-CO) (μ-PHM(CO) ₅)Mn(CO) ₄] (M = Cr (11), W (12))	45
3.2.2	Reaktivität der zweikernigen PH ₂ -verbrückten Übergangsmetallcarbonylverbindungen - Redoxaktivität	49
3.2.2.1	Reduktion von [(CO) ₄ W(μ-PH ₂) ₂] (8)	50
3.2.2.2	Oxidation von [(CO) ₄ W(μ-PH ₂) ₂] (8)	56
3.3	Darstellung von Übergangsmetallphosphidnanopartikeln ausgehend von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen als single-source-precursoren	58
3.3.1	Voruntersuchungen	59
3.3.1.1	Zersetzung der Precursoren als Feststoff und in Lösung ohne Stabilisatoren	59
3.3.1.2	Zersetzung der Precursoren mit Polymerstabilisation (PPO)	61
3.3.2	[(CO) ₄ W(μ-PH ₂) ₂] als Precursor für Wolframphosphidnanopartikel	63
3.3.3	[(CO) ₅ W(PH ₃)] als Precursor für Wolframphosphidnanopartikel	65
3.3.4	[(CO) ₄ Fe(PH ₃)] als Precursor für Eisenphosphidnanopartikel	70
4.	EXPERIMENTELLES	76
4.1	Allgemeines	76
4.1.1	Arbeitstechnik	76
4.1.2	Spektroskopie	76
4.2	Ausgangssubstanzen	77
4.2.1	Darstellung von [(CO) ₄ W(PH ₃) ₂] (1)	77
4.2.2	Darstellung von [(CO) ₃ W(PH ₃) ₃] (2)	78

4.3	Darstellung von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen ausgehend von $P_2(SiMe_3)_4$	79
4.3.1	Darstellung von $[(CO)_5W(P_2H_4)W(CO)_5]$ (5).....	79
4.3.2	Umsetzung von $[(CO)_4W(nbd)]$ mit $P_2(SiMe_3)_4$	80
4.4	Darstellung von zweikernigen PH_2 -verbrückten Übergangsmetallcarbonylverbindungen.....	80
4.4.1	Darstellung von $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)]_2$ (7)	80
4.4.2	Darstellung von $[(CO)_4W(\mu-PH_2)]_2$ (8)	81
4.4.3	Darstellung von $[(CO)_4W(\mu-PH_2)_2W(CO)_3(PH_3)]$ (9).....	82
4.4.4	Darstellung von $[(CO)_4W(\mu-PH_2)_2W(CO)_2(PH_3)_2]$ (10).....	84
4.5	Reaktivität der PH_3 -funktionellen Wolframcarbonylverbindungen gegenüber Übergangsmetallcarbonylverbindungen	85
4.5.1	Darstellung von $[(CO)_4Mn(\mu-CO)(\mu-PHCr(CO)_5)Mn(CO)_4]$ (11)	85
4.5.2	Darstellung von $[(CO)_4Mn(\mu-CO)(\mu-PHW(CO)_5)Mn(CO)_4]$ (12)	86
4.6	Reaktivität der zweikernigen PH_2 -verbrückten Übergangsmetallcarbonylverbindungen.....	87
4.6.1	Darstellung von $[K(thf)_3]_2[(CO)_4W(\mu-PH_2)]_2$ (13a)	87
4.6.2	Darstellung von $[PPh_4]_2[(CO)_4W(\mu-PH_2)]_2$ (13b)	88
4.7	Darstellung von Übergangsmetallphosphidnanopartikeln ausgehend von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen als single-source-precursors.....	90
4.7.1	Voruntersuchungen	90
4.7.1.1	Zersetzung der Precursors in Lösung ohne Stabilisatoren.....	90
4.7.1.2	Zersetzung der Precursors mit Polymerstabilisation (PPO)	90

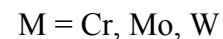
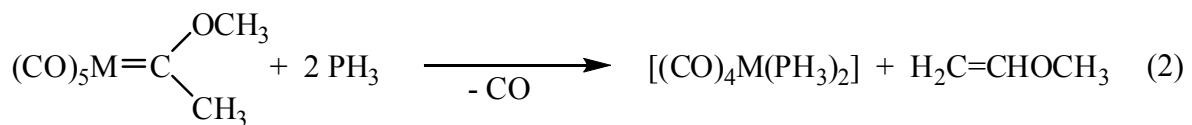
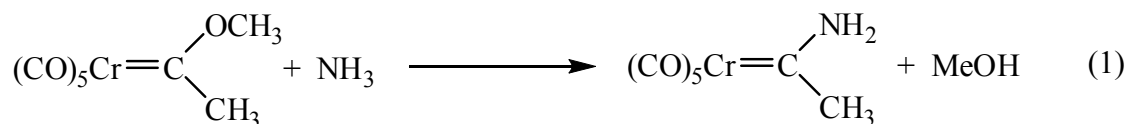
4.7.2	$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ als Precursor für Wolframphosphidnanopartikel	91
4.7.3	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ als Precursor für Wolframphosphidnanopartikel	92
4.7.4	$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ als Precursor für Eisenphosphidnanopartikel	94
5.	KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	97
5.1	Allgemeines	97
5.2	$[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PH}_3)_2]$ (1).....	98
5.3	$[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$ (2).....	100
5.4	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (5)	102
5.5	$[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (7).....	104
5.6	$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (8).....	106
5.7	$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (9).....	108
5.8	$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (10)	110
5.9	$[(\text{CO})_4\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PHCr}(\text{CO})_5)\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (11).....	112
5.10	$[\text{K}(\text{thf})_3]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (13a).....	115
5.11	$[\text{PPh}_4]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (13b).....	118
6.	ZUSAMMENFASSUNG	122
7.	ANHANG	127
7.1	NMR-Spektren	127
7.2	Abbildung von Molekülstrukturen im Kristall.....	130
7.3	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	132
7.4	Indizierung von NMR-Spektren.....	133

7.5	Indizierung von IR-Spektren.....	133
7.6	Verzeichnis von nummerierten Verbindungen	134
7.7	Verzeichnis der Abbildungen.....	135
7.8	Verzeichnis der Schemata.....	137
7.9	Verzeichnis der Tabellen	137
7.10	Literaturverzeichnis	139

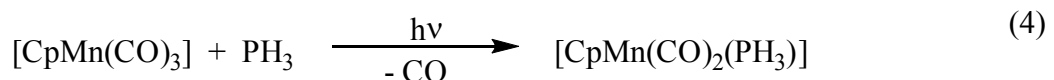
1. Einleitung

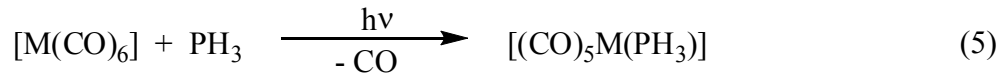
1.1 P-H-funktionelle Liganden in metallorganischen Komplexen

PH₃-funktionelle Übergangsmetallkomplexe sind bereits seit 1968 [1] bekannt, als *Fischer* die ersten PH₃-Komplexe [(CO)₄M(PH₃)₂] (M = Cr, Mo, W) durch Zufall darstellte. Denn bei der Umsetzung von [(CO)₅M(C(OCH₃)CH₃)] mit PH₃ entstand nicht der von ihm erwartete Komplex [(CO)₅M=C(PH₂)CH₃] (M = Cr, Mo, W) gemäß Gleichung (1) für den N-analogen Komplex [(CO)₅M=C(NH₂)CH₃] (M = Cr, Mo, W) [2], sondern der erste PH₃-Komplex (Gleichung (2)) [1]. Dabei wurde ausschließlich die Bildung von *cis*-[(CO)₄M(PH₃)₂] (M = Cr, Mo, W) beobachtet.

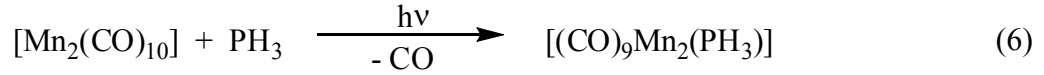


Darauf folgten weitere von *Fischer* gezielt dargestellte PH₃-Komplexe von den unterschiedlichsten Übergangsmetallen (Gleichungen (3) - (7)) [3, 4]. Dabei erfolgte die Synthese stets aus der entsprechenden Carbonylverbindung und PH₃ und meist unter photolytischen Bedingungen.



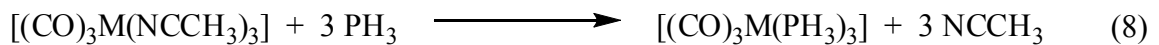


M = Cr, Mo, W



Bei Reaktion (5) wurden durch diese Reaktionsführung allerdings auch die zweifach substituierten Komplexe der Form $[(\text{CO})_4\text{M}(\text{PH}_3)_2]$ (M = Cr, Mo, W) nachgewiesen.

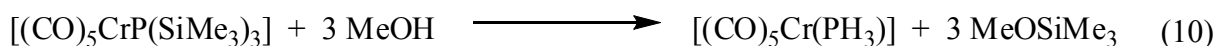
Erweitert wurde diese Gruppe von Verbindungen von *Klabunde*, dem es gelang, Verbindungen des Typs *fac*- $[(\text{CO})_3\text{M}(\text{PH}_3)_3]$ (M = Cr, Mo, W) darzustellen (Gleichung (8)) [5].



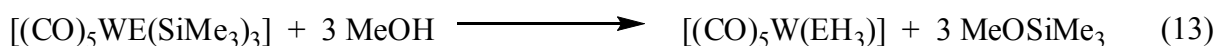
M = Cr, Mo, W

Das bis dahin zur Synthese von PH_3 -Ligandkomplexen eingesetzte PH_3 weist allerdings einige Nachteile auf, wie die schwere Handhabbarkeit als toxisches und entzündliches Gas. Zudem besitzt PH_3 relativ schlechte Donoreigenschaften gegenüber Übergangsmetallkomplexen.

Um den Einsatz von PH_3 zu vermeiden, synthetisierte *Mathey et al.* $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ über die Reaktion von PH_4I mit $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$ (L = THF, CH_3CN) (Gleichung (9)) [6]. *Schäfer et al.* dagegen führten die Methanolyse der Me_3Si -substituierten Komplexe $[\text{L}_n\text{MP}(\text{SiMe}_3)_3]$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{CpMn}(\text{CO})_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4$) ein, um die entsprechenden PH_3 -Komplexe zu erhalten (Gleichung (10)) [7].

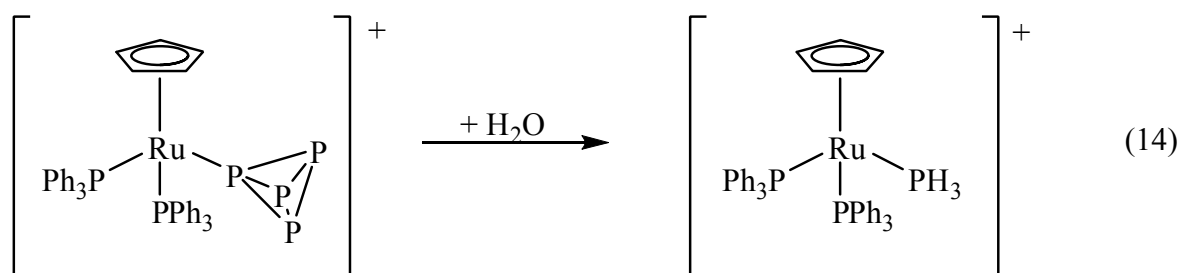


Alternativ wurde im eigenen Arbeitskreis eine Eintopfsynthese von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{EH}_3)]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit guten Ausbeuten entwickelt und somit zum ersten mal die Darstellung eines AsH_3 -Ligandkomplexen ermöglicht [8]. Dazu wurde zunächst $\text{W}(\text{CO})_6$ in THF photolysiert, was eine CO-Abspaltung zur Folge hat. Die dadurch entstandene freie Koordinationsstelle am Übergangsmetall wird vom THF als Lösungsmittel und schwachen Liganden besetzt (Gleichung (11)). Bei Zugabe eines stärkeren Liganden wie $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) erfolgt die Verdrängung des THF-Liganden und man erhält auf diese Weise die Me_3Si -substituierten Komplexe $[(\text{CO})_5\text{WE}(\text{SiMe}_3)_3]$ (Gleichung (12)). Durch anschließende Methanolyse erhält man die gewünschten EH_3 -Ligandkomplexe (Gleichung (13)).

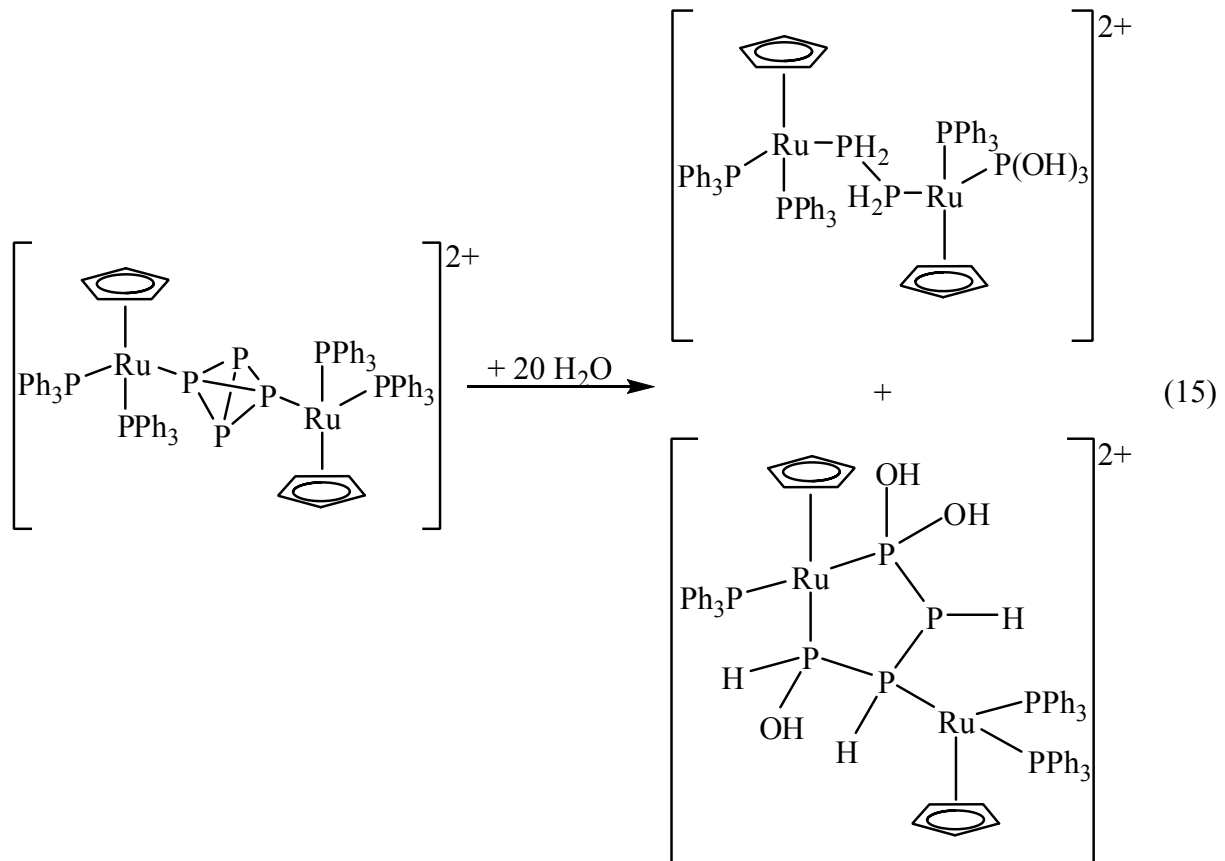


$\text{E} = \text{P}, \text{As}$

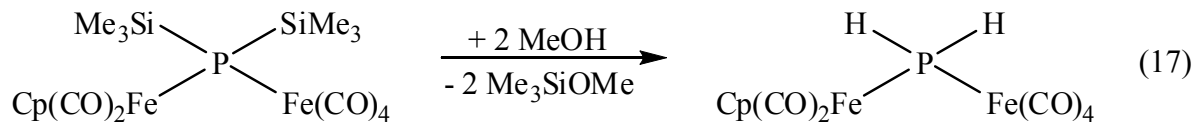
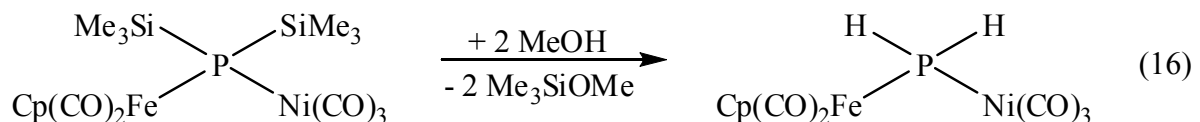
Ein neuer Zugang zu PH_3 -Ligandkomplexen erfolgt durch die Hydrolyse von P_4 -Ligandkomplexen $[(\text{PPh}_3)_2\text{CpRu}(\text{P}_4)]^+$ gemäß Gleichung (14) [9].



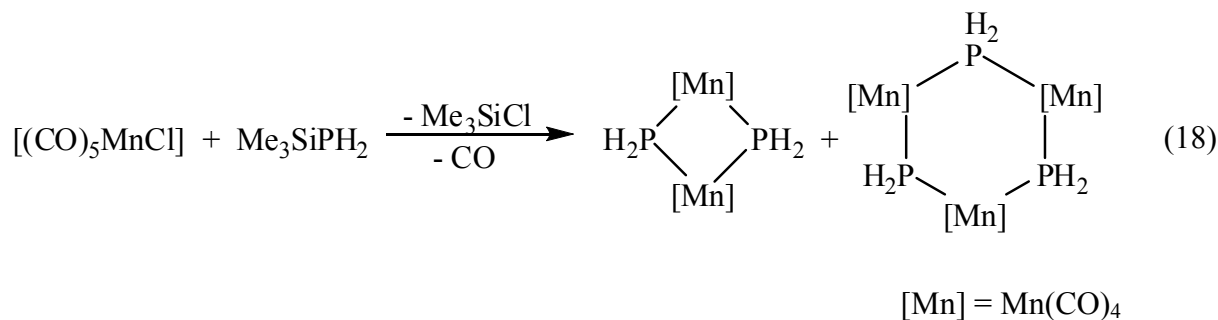
Dazu analog ergibt die Hydrolyse des zweikernigen Komplexes $[(\text{PPh}_3)_2\text{CpRu}(\text{P}_4)\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ je nach Stöchiometrie unterschiedliche P–H- bzw. P–OH-funktionelle Komplexe (z. B. Gleichung (15)) [10-12].



Das in Gleichung (10) gezeigte Prinzip der Alkoholyse von trimethylsilylsubstituierten Phosphorliganden zur Erzeugung der P–H-Funktionalität wurde auch von *Schäfer* angewendet, um PH_2 -verbrückte Metallkomplexe zu erhalten (Gleichung (16) und (17)) [7].

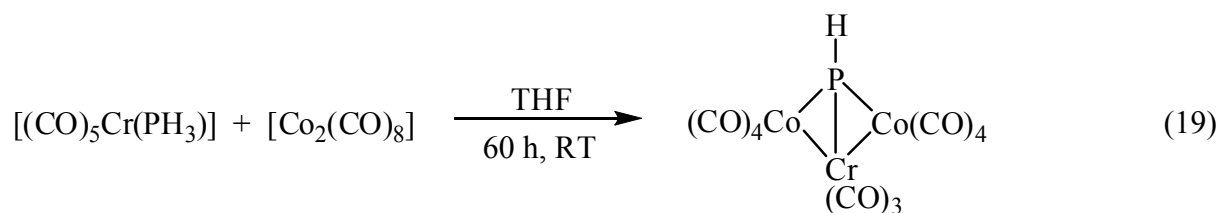


Ein alternativer Zugangsweg zu PH_2 -verbrückten Metallkomplexen gelang *Schäfer et al.* durch die Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{MnCl}]$ mit Me_3SiPH_2 durch eine Chlorsilan-Abspaltung. Dabei entsteht sowohl ein Vier- als auch ein Sechsring mit alternierenden PH_2 - und $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppen der allgemeinen Formel $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\mu\text{-PH}_2)]_x$ ($x = 2, 3$) nach Gleichung (18) [13].

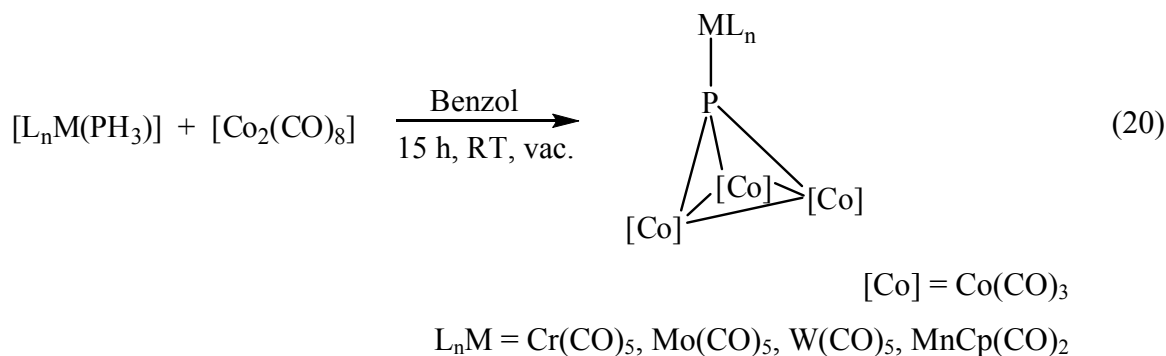


1.2 Reaktivität von Phosphanligandkomplexen

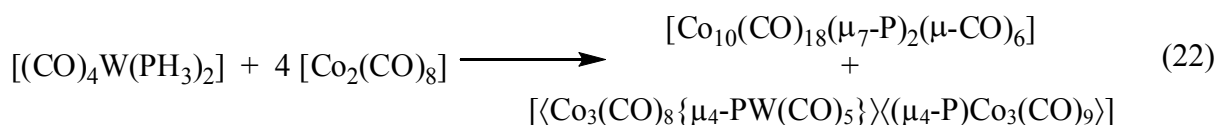
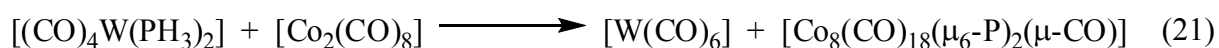
Die Reaktivität von P-H-funktionellen Ligandkomplexen war bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen [6, 14-16]. *Urry* bzw. *Vahrenkamp* konnten zum Beispiel PH_3 -Ligandkomplexe zur Synthese von Übergangsmetallclustern einsetzen. *Urry* postulierte, dass bei der Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PH}_3)]$ mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ein Cluster der Zusammensetzung $[\text{HPCrCo}_2(\text{CO})_{11}]$ entsteht (Gleichung (19)) [15].



Vahrenkamp versuchte diese Art von Reaktion auch auf die Metalle Molybdän und Wolfram auszuweiten. Dabei konnte er das Ergebnis von *Urry* nicht bestätigen. Statt dessen konnte er Verbindungen des Typs $[\text{L}_n\text{MP}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3]$ isolieren und charakterisieren (Gleichung (20)) [14].

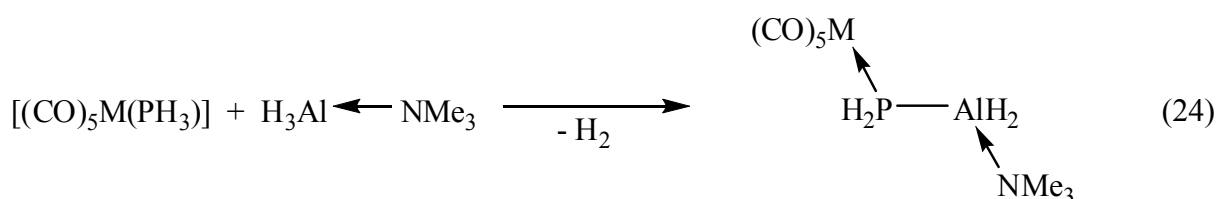
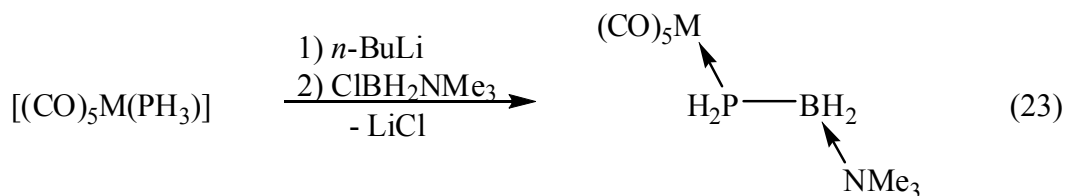


Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnten durch den Einsatz von $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PH}_3)_2]$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ drei weitere phosphorhaltige Cobaltcluster dargestellt werden (Gleichungen (21) und (22)) [17].



(Abbildungen der Kristallstrukturen sind dem Anhang (Kapitel 7.2, Abbildung A 4 bis Abbildung A 6) zu entnehmen)

Außerdem konnte im eigenen Arbeitskreis gezeigt werden, dass PH_3 -funktionelle Übergangsmetallkomplexe als Edukte für die Synthese von Lewis-Säure/-Base stabilisierten Phosphanyltrialanen genutzt werden können. So erfolgt die Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3)]$ durch die Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{PH}_3)]$ mit $n\text{-BuLi}$ und $\text{ClBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (Gleichung (23)) [18]. Dagegen kann das entsprechende Phosphanylalan $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{NMe}_3)]$ direkt durch die Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{PH}_3)]$ und $\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$ dargestellt werden (Gleichung (24)) [18, 19].



1.3 Phosphanligandkomplexe als geeignete Precursor-Verbindungen in MOCVD-Prozessen und zur Darstellung von Metallphosphidnanopartikeln

P-H-funktionelle Metallkomplexe können als Precursor-Verbindungen in MOCVD⁽¹⁾-Prozessen zur Herstellung von dünnen phosphorhaltigen Übergangsmetall-Filmen Verwendung finden. Durch deren große Härte, chemische Beständigkeit und hohe elektrische Leitfähigkeit [20-24], sind diese von großer Bedeutung. *Watson* konnte durch Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PH}_3)]$ im CVD-Verfahren unter Vakuum dünne Filme von Chrom-Phosphiden unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten [25]. Im Gegensatz dazu erhielt *Watson* bei der Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{PH}_3)]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit dem Transportgas Argon nicht die Phosphide der Übergangsmetalle, sondern deren Phosphate [26]. Neben diesen einkernigen Precursoren wurden auch zweikernige bimetallische Verbindungen des Typs $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{M}'(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}; \text{M}' = \text{W}$) [27] als Precursoren im MOCVD-Prozess genutzt. Dabei konnte bei den erhaltenen Filmen zwar das im Precursor vorgegebene Verhältnis der Metalle von $\text{Mo}:\text{W} = 1:1$ erreicht werden, aber das Auftreten von Kohlenstoff in den Filmen konnte nicht verhindert werden.

Das Interesse an nanoskaligen Systemen hat in den letzten zehn Jahren auf Grund deren einzigartiger Eigenschaften exponentiell zugenommen. Hierbei sind vor allem, je nach Art der Nanopartikel, deren hohe katalytische Aktivität, elektronische und magnetische Eigenschaften hervorzuheben. Vor allem sind Übergangsmetallphosphide wegen ihrer vielfältigen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten eine interessante Klasse von Materialien. Dabei zeigt Eisenphosphid durch seine große Bandbreite an Stöchiometrien, wie Fe_3P , Fe_2P , FeP , FeP_2 und FeP_4 , eine Vielfalt an unterschiedlicher magnetischen Eigenschaften [28-30]. So sind Fe_3P und Fe_2P ferromagnetische, FeP metamagnetische und FeP_2 und FeP_4 diamagnetische Halbleiter, die auf der nanoskaligen Ebene mit Größe und Form variieren sollten [31].

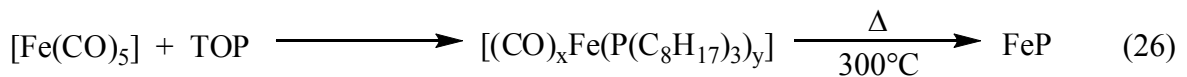
Für die Darstellung von Eisenphosphidnanopartikeln sind bereits unterschiedliche Methoden bekannt. So können diese ausgehend von Eisenphosphatnanopartikeln durch Reduktion mit

⁽¹⁾ **Metal-Organic Chemical Vapour Deposition** (Chemische Gasphasenabscheidung mit metallorganischen Precursoren).

Wasserstoff bei Temperaturen von 700 °C (FeP) bzw. 1100 °C (Fe₂P) dargestellt werden [32]. Eine weitere, sehr verbreitete Methode ist die Darstellung ausgehend von einer Eisenvorstufe und einem Phosphorüberträger. *Brock et al.* beschrieb die Synthese von FeP-Nanopartikeln ausgehend von einem Metallsalz und P(SiMe₃)₃ (Gleichung (25)), wobei als Lösungsmittel TOP (Trioctylphosphan) und TOPO (Trioctylphosphanoxid) verwendet wurde [28].



Dagegen konnte aber auch gezeigt werden, dass TOP (Trioctylphosphan) nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Phosphorlieferant dienen kann (Gleichung (26)) [33, 34].



TOP (Trioctylphosphan) wird auch als P-Überträger bei der Fe₂P-Synthese ausgehend von Fe-Nanopartikeln genutzt [31].

Eine weit weniger untersuchte Synthesemethode ist die Zersetzung von single-source-precursoren. In der Literatur finden sich bis jetzt nur zwei Beispiele, bei denen versucht wurde, das gewünschte Verhältnis von Eisen und Phosphor im Precursor vorzugeben [35, 36]. Dabei zersetzte *Lukehart et al.* [Fe(CO)₄(PPh₂CH₂CH₂Si(OMe)₃)] in einer SiO₂-Xerogel-Matrix und erhielt anstatt das im Precursor vorgegebene Verhältnis Fe:P = 1:1 (FeP) ein Verhältnis von Fe:P = 2:1 (Fe₂P) [35]. *Kelly et al.* erhielt ebenso bei der Zersetzung eines metallorganischen Clusters H₂Fe₃(CO)₉P^tBu (Fe:P = 3:1) nicht die erwartete Fe₃P-Phase sondern die Fe₂P-Phase [36].

2. Aufgabenstellung

Wie aus dem dargelegten Literaturstand ersichtlich wird, gibt es bereits seit 1968 PH_3 -Komplexe, die als Vorstufen für CVD-Prozesse genutzt werden können. Aber auf Grund ihrer erschwerten Darstellbarkeit gibt es kaum Untersuchungen zu dessen Reaktivität bzw. wieweit man für den MOCVD-Prozess auf Precursoren mit großen organischen Resten am Phosphor ausweichen kann. Dies führte allerdings zu einem beträchtlichen Kohlenstoffgehalt in diesen Filmen. Ein Ansatz, um den Kohlenstoffgehalt in solchen Filmen zu minimieren bzw. das Auftreten von Kohlenstoff ganz zu verhindern, ist auf große organische Reste am Phosphor zu verzichten. Demnach ist von Metallcarbonylkomplexen auszugehen, die auf organische Reste am Phosphor verzichten und nur eine P-H-Funktionalität tragen. Auf Grund der im eigenen Arbeitskreis entwickelten einfachen Synthesewege für PH_3 -Komplexe sind diese leicht zugänglich und somit gut als Edukte verwendbar.

Dadurch ergeben sich folgende Zielstellungen für die vorliegende Arbeit:

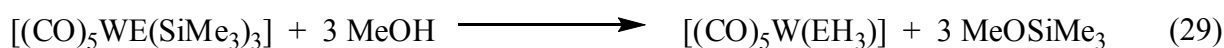
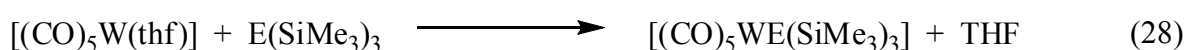
1. Neue Wege zur Darstellung von P-H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylen mit unterschiedlichen M:P-Verhältnis als Precursoren für CVD-Verfahren bzw. für die Synthese von Metallphosphidnanopartikeln unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei es im Einzelnen um die:
 - a) Entwicklung neuer Methoden zur Darstellung von Verbindungen des Typs $[(\text{CO})_{6-x}\text{W}(\text{PH}_3)_x]$ ($x = 2, 3$) unter Vermeidung von gasförmigen PH_3 ,
 - b) Darstellung von Verbindungen des Typs $(\text{CO})_{6-x}\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)_x$ ($x = 1, 2$) bzw. $[(\text{CO})_{6-x}\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)_x\text{W}(\text{CO})_{6-x}]$ ($x = 1, 2$) durch die Umsetzung von Metallcarbonylen mit Diphosphan bzw. $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ und
 - c) Darstellung von zweikernigen PH_2 -verbrückten Metallcarbonylkomplexen des Typs $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{M}(\text{CO})_{4-x}(\text{PH}_3)_x]$ ($\text{M} = \text{Cr, W}; x = 0, 1, 2$), geht.
2. Untersuchung der Reaktivität der synthetisierten Verbindungen, wobei hier die Reaktivität von Verbindungen des Typs $(\text{CO})_{6-x}\text{W}(\text{PH}_3)_x$ ($x = 2, 3$) gegenüber Übergangsmetallcarbonylen bzw. die Redoxaktivität der Verbindungen des Typs $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{M}(\text{CO})_{4-x}(\text{PH}_3)_x]$ ($\text{M} = \text{Cr, W}; x = 0, 1, 2$) im Vordergrund stand.
3. Darstellung von Metallphosphidnanopartikeln ausgehend von single-source-precursoren, um die erwünschte Stöchiometrie bereits im Precursor vorgeben zu können.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung von P–H-funktionellen Übergangsmetall-carbonylverbindungen

Die schwere Handhabbarkeit der gasförmigen und toxischen Wasserstoffverbindungen der 15. Gruppe trug lange dazu bei, dass sich die Synthese von Komplexverbindungen mit EH_3 bzw. E_2H_4 als Liganden schwierig, bis unmöglich gestaltete.

Mathey und *Schäfer* entwickelten unabhängig voneinander neue Synthesewege zur Darstellung von PH_3 -Komplexen, bei denen man auf die Verwendung von gasförmigen PH_3 verzichten konnte [6, 7]. *Mathey* synthetisierte $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ über die Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{WL}]$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{CH}_3\text{CN}$) mit PH_4I [6]. Hingegen synthetisierte *Schäfer* $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PH}_3)]$ über die Alkoholyse von $[(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{SiMe}_3)_3]$ mit Methanol [7]. Im eigenen Arbeitskreis konnte gezeigt werden, dass die Darstellungsvariante nach *Schäfer* auch als Eintopfreaktion durchführbar ist (Gleichungen (27) bis (29)) [8], was die Synthese dieser Verbindungen deutlich erleichtert. Dadurch konnte außerdem das bis dahin unbekannte Arsenanaloge dargestellt werden.



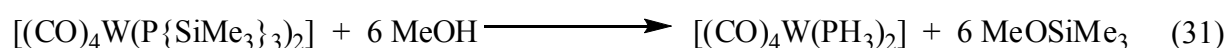
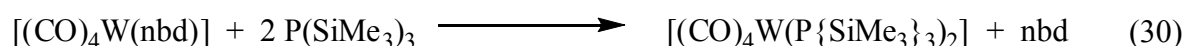
E = P, As

3.1.1 Darstellung von P–H-funktionellen Übergangsmetall-carbonylverbindungen ausgehend von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$

Im Rahmen der Diplomarbeit konnte ein neuer Weg zur Darstellung von den bereits bekannten Phosphankomplexen $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PH}_3)_2]$ (**1**) [5] und $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$ (**2**) [5] erarbeitet werden. Jedoch blieb eine strukturelle Charakterisierung dieser Komplexe aus.

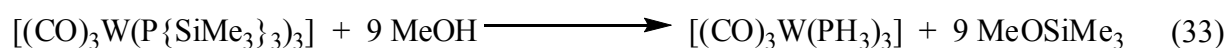
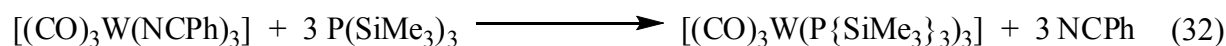
Durch eine an die oben gezeigte Methode (Gleichungen (28) und (29)) angelehnte Synthesevariante konnte das Einleiten von gasförmigen PH_3 vermieden werden und außerdem die Ausbeute von 34 % [5] auf 63 % im Falle von Verbindung **1** und von 10 % [5] auf 21 % im Falle von **2** gesteigert werden.

Die Darstellung von **1** erfolgte ausgehend von $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{nbd})]$ (nbd = Norbornadien) [37], das in Anlehnung an die Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ (Gleichungen (28) und (29)) mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ versetzt und anschließend methanolysiert wurde (Gleichungen (30) und (31)). Verbindung **1** wurde sublimativ gereinigt und konnte spektroskopisch charakterisiert werden.



1 (63 %)

Die Darstellung von **2** erfolgte ausgehend von $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{NCPH})_3]$ [38], das in Analogie zu den Gleichungen (28) und (29) mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ versetzt und anschließend methanolysiert wurde (Gleichungen (32) und (33)). Verbindung **2** wurde durch Ausfällen mit Et_2O aus einer THF-Lösung erhalten und konnte spektroskopisch charakterisiert werden.



2 (21 %)

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle sowohl von **1** als auch von **2** durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bzw. Toluol bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Eigenschaften und Charakterisierung

Verbindung **1** kristallisiert aus CH_2Cl_2 bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Kristallen, die gut in schwach polaren Lösungsmitteln, wie Toluol, löslich sind. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 364$ und charakteristische Fragmente infolge sukzessiver CO-Abspaltung. Im IR-Spektrum zeigt **1** wegen seiner lokalen C_{2v} -Symmetrie vier starke CO-Valenzbanden bei $2034(\text{s})$, $1941(\text{s})$, $1923(\text{s})$ und $1893(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ und eine schwache Bande bei

2325(w) cm^{-1} für die P–H-Streckschwingung. Diese IR-Charakteristika stimmen mit den bereits in der Literatur beschriebenen Daten für *cis*- $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PH}_3)_2]$ überein [1]. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Singulett bei -177 ppm, welches Wolframsatelliten trägt ($^1J_{\text{WP}} = 207.2$ Hz). Im Vergleich zu $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ ist das Signal um 9 ppm nach tiefem Feld verschoben. Auch diese Daten stimmen mit der Literatur überein [39, 40]. Das Singulett wird im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 1) in ein Multipllett höherer Ordnung aufgespalten, da die Phosphor- und Wasserstoff-Atome zwar chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalent sind. Auch das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 2) zeigt ein Multipllett höherer Ordnung bei 2.77 ppm.

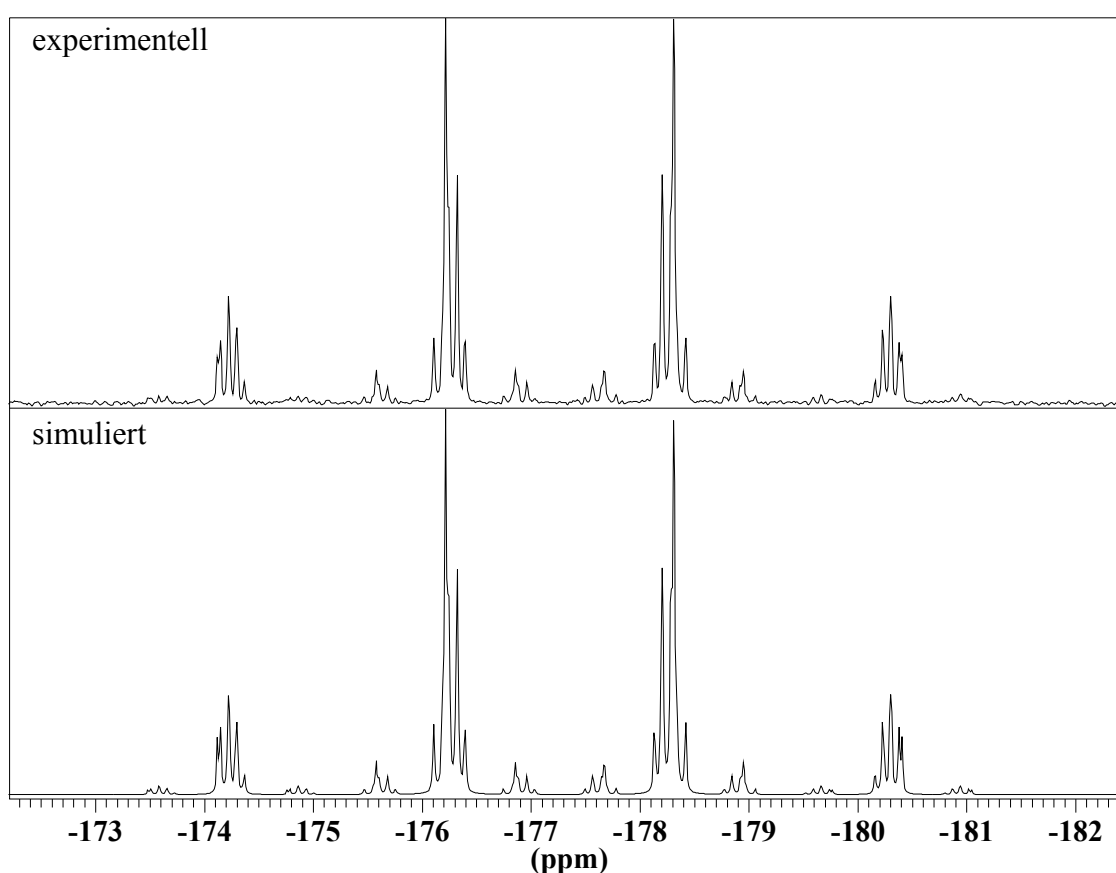


Abbildung 1: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von **1**.

Es handelt sich hier um ein $\text{AA}'\text{X}_3\text{X}'_3\text{Z}$ -Spinsystem, das mit dem Programm WINDAISY sowohl für das ^{31}P - (Abbildung 1) als auch für das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 2), unter der Annahme $^4J_{\text{HH}} = 0$ und $^2J_{\text{WH}} = 0$, simuliert wurde. Die aus den simulierten Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{PP}} = 13.1$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 328.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 207.2$ Hz) stimmen gut mit den in der Literatur berechneten Daten für **1** überein [40].

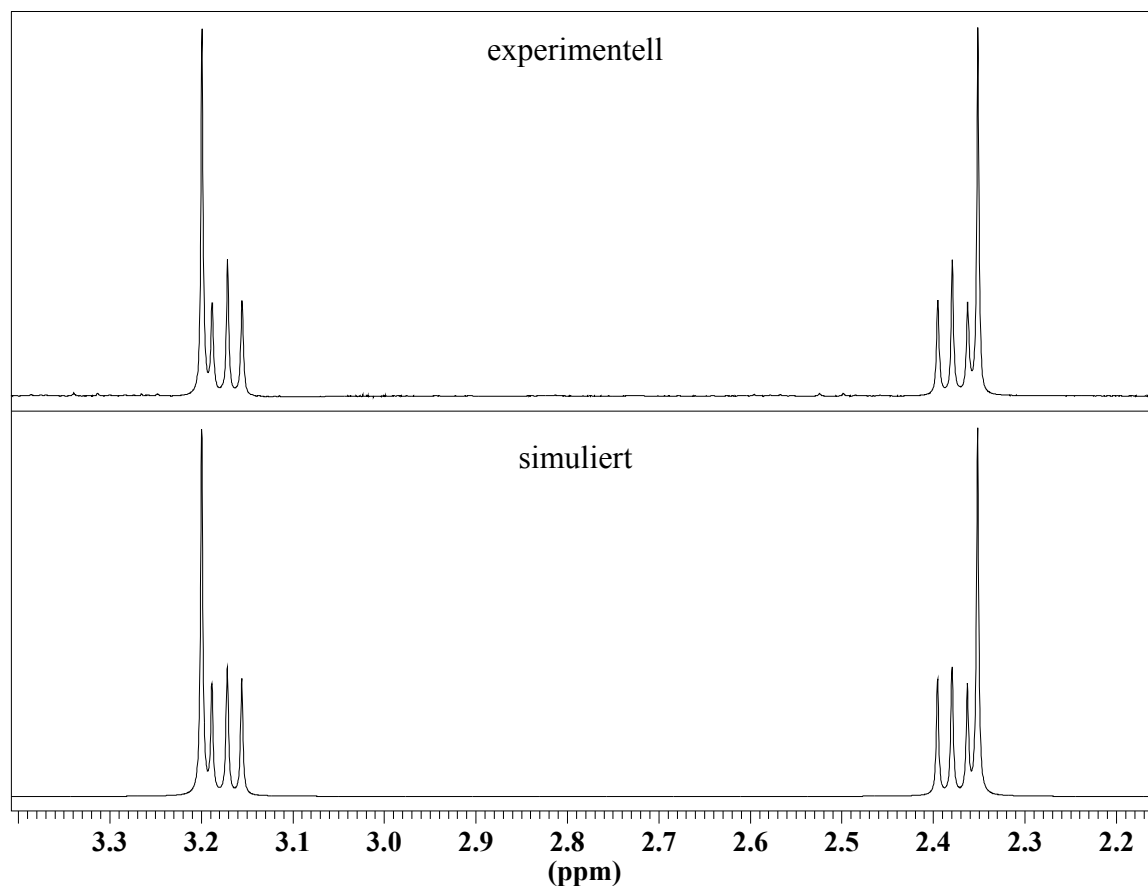


Abbildung 2: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) 1H -NMR-Spektrum von **1**.

Verbindung **2** kristallisiert aus Toluol in Form von farblosen Kristallen, die schlecht in schwach polaren Lösungsmitteln, wie Toluol, und gut in polaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , löslich sind. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 370$ und charakteristische Fragmente infolge sukzessiver CO-Abspaltung. Im IR-Spektrum zeigt **2** wegen seiner lokalen C_{3v} -Symmetrie zwei CO-Valenzbanden bei $1961(s)$, $1871(s) \text{ cm}^{-1}$ und eine Bande bei $2323(w) \text{ cm}^{-1}$ für die P–H-Streckschwingung. Die Zahl der CO-Valenzbanden lässt darauf schließen, dass es sich bei **2** um das faciale Isomer von $[(CO)_3W(PH_3)_3]$ handelt, da für das meridionale Isomer mit einer lokalen C_{2v} -Symmetrie drei Banden zu erwarten wären. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Singulett bei -168 ppm , welches Wolframsatelliten trägt ($^1J_{WP} = 202.0 \text{ Hz}$). Im Vergleich zu **1** ist das Signal wiederum um 9 ppm nach tiefem Feld verschoben. Dies ist mit den in der Literatur beschriebenen Daten für die Reihe $[(CO)_5Cr(PH_3)]$ ($\delta = 130 \text{ ppm}$), $[(CO)_4Cr(PH_3)_2]$ ($\delta = 122 \text{ ppm}$), $[(CO)_3Cr(PH_3)_3]$ ($\delta = 114 \text{ ppm}$) vergleichbar [39]. Das Singulett wird im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 3) in ein Multiplett höherer Ordnung aufgespalten, da die Phosphor- und Wasserstoff-Atome zwar

chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalent sind. Auch das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 4) zeigt ein Multiplett höherer Ordnung bei 3.01 ppm. Es handelt sich hier um ein $\text{AA}'\text{A}''\text{X}_3\text{X}'_3\text{X}''_3\text{Z}$ -Spinsystem, das mit dem Programm WINDAISY sowohl für das ^{31}P - (Abbildung 3) als auch für das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 4), unter der Annahme $^4J_{\text{HH}} = 0$ und $^2J_{\text{WH}} = 0$, simuliert wurde.

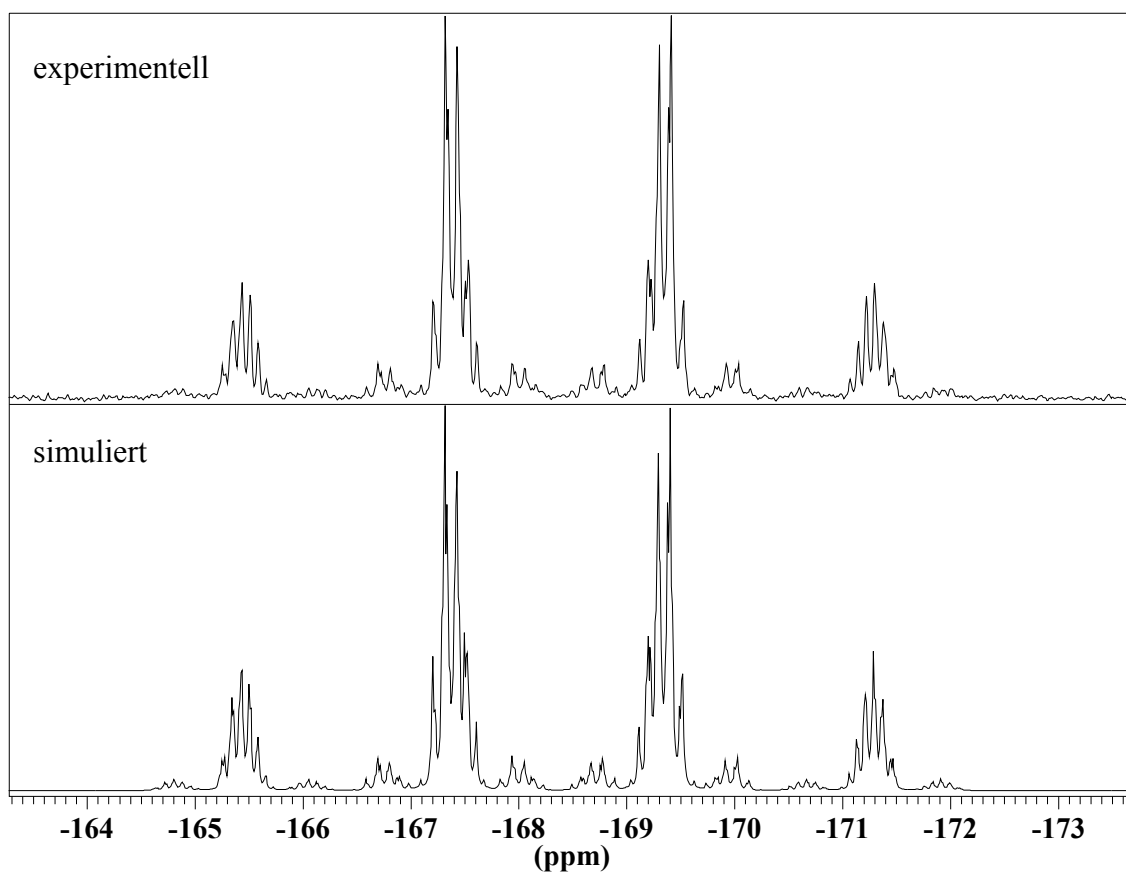


Abbildung 3: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von **2**.

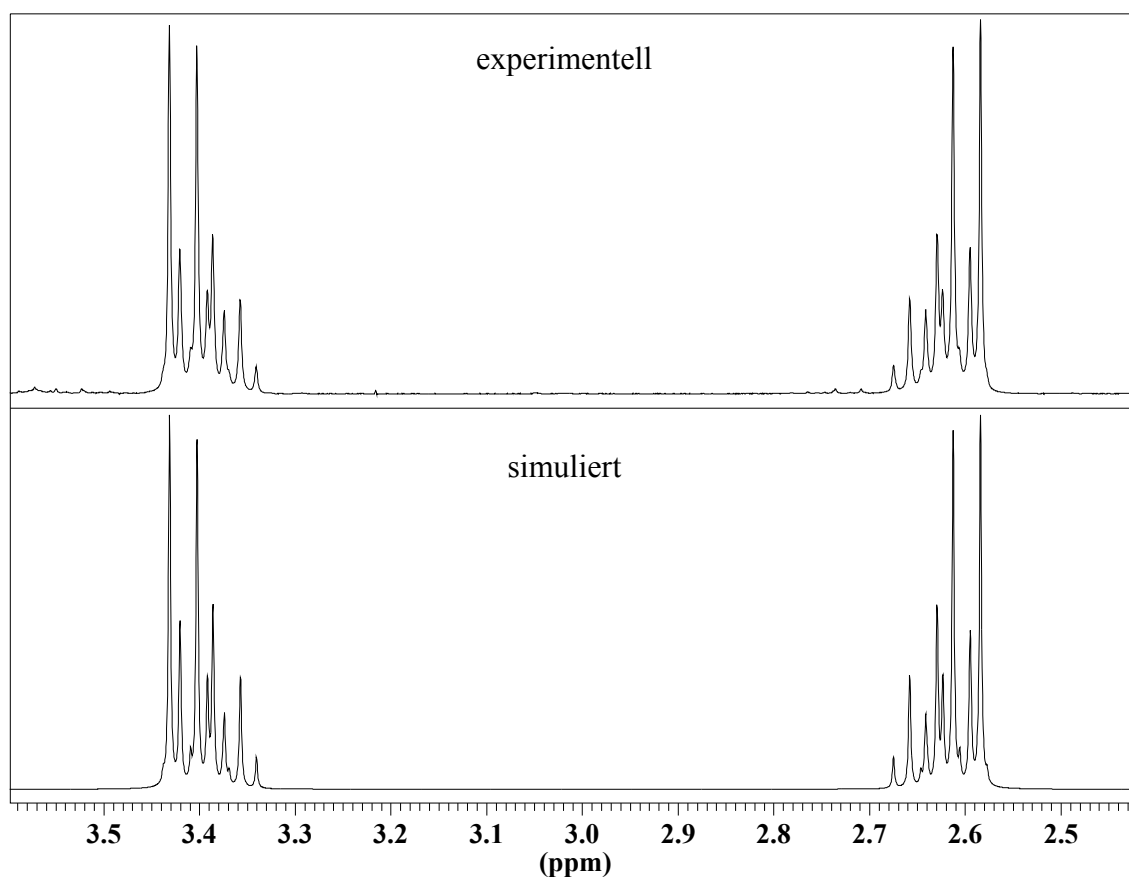


Abbildung 4: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) 1H -NMR-Spektrum von **2**.

Die aus den simulierten Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten betragen $^2J_{PP} = 13.8$ Hz, $^1J_{PH} = 316.5$ Hz, $^3J_{PH} = 11.4$ Hz und $^1J_{PW} = 202.0$ Hz. Diese zeigen nur in der $^1J_{PH}$ - (316.5 Hz) bzw. $^1J_{PW}$ -Kopplung (202.0 Hz) einen nennenswerten Unterschied im Vergleich zu Verbindung **1** ($^1J_{PH} = 328.5$ Hz, $^1J_{PW} = 207.2$ Hz), was auch bei den analogen Verbindungen des Chroms für die $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstante zu beobachten ist [39].

Die Struktur von *cis*- $[(CO)_4W(PH_3)_2]$ (**1**)

Verbindung **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Aufgrund einer Spiegelebene, die die Atome P1, W1 und C2 enthält und den Winkel C1-W1-C1' halbiert, sind die Atome P2, C3 und O3 über zwei Positionen mit einer Besetzung von je 50 % fehlgeordnet. Zur besseren Übersichtlichkeit, ist nur eine Position von P2, C3 und O3 in Abbildung 5 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Positionen der Wasserstoffatome der PH_3 -Gruppen wurden für idealisierte Positionen berechnet.

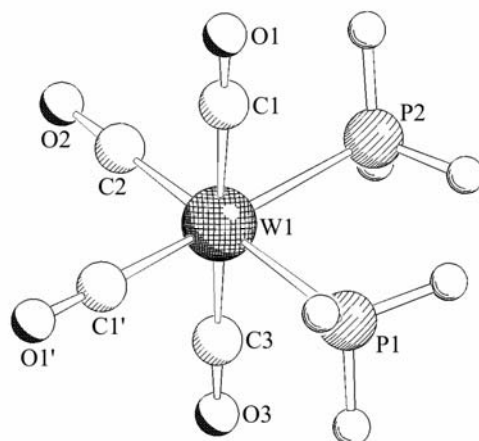


Abbildung 5: Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **1**.

W1–P1	2.492(1)	P1–W1–P2	86.8(6)
W1–P2	2.493(5)	P1–W1–C1	88.8(6)
W1–C1	2.023(6)	P1–W1–C2	178.9(3)
W1–C2	1.968(8)	P1–W1–C3	89.5(3)
W1–C3	1.937(7)		

Die Struktur dieses Wolframkomplexes aus vier Carbonyl- und zwei Phosphanliganden zeigt einen verzerrten Oktaeder mit den zwei PH_3 -Liganden in *cis*-Position. Die Bindungswinkel variieren zwischen 94.1° und 85.8° bzw. zwischen 172.7° und 178.9° . Die P–W-Bindungslängen von 2.492(1) Å und 2.493(5) Å sind mit der des Monophosphankomplexes $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ (2.491(2) Å) [8] vergleichbar. Im Vergleich zur P–W-Bindungslänge des Triphenylphosphankomplexes $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PPh}_3)]$ (2.545(1) Å) [41] sind die entsprechenden Bindungslängen in Verbindung **1** leicht verkürzt, was auf die bessere π -Akzeptorfähigkeit des PH_3 -Liganden im Vergleich zum PPh_3 -Liganden zurückzuführen ist. Dies spiegelt sich auch in den Lagen der CO-Banden wieder ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\mathbf{1}) = 2034(\text{s}), 1941(\text{s}), 1923(\text{s}), 1893(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}([(CO)_5W(PPh_3)]) = 2075(\text{m}), 1944(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$ [42]) [43]. Betrachtet man aber die P–W-Bindungslänge von *trans*- $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PPh}_3)_2]$ (2.4789(8) Å) [44, 45], erkennt man eine Verkürzung der Bindungslänge, was auf den *trans*-Einfluss [46] der PPh_3 -Liganden zurückzuführen ist. Das entsprechende *cis*-Isomer von $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PPh}_3)_2]$ wird auf Grund der Sterik nicht beobachtet.

Die Struktur von $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$ (**2**)

Verbindung **2** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

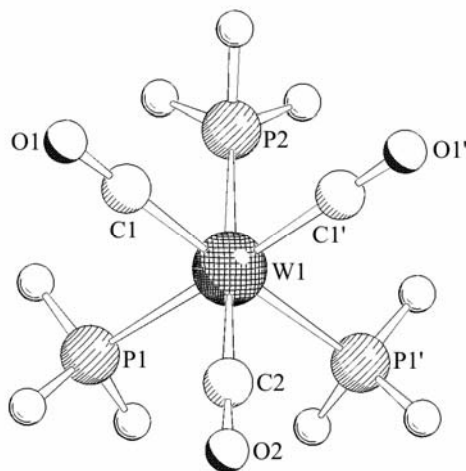


Abbildung 6: Molekülstruktur von **2** im Kristall.

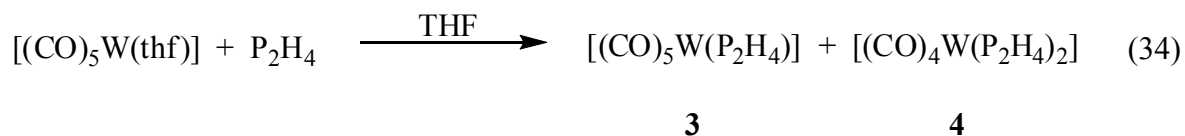
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **2**.

W1–P1	2.486(7)	P1–W1–P2	87.8(1)
W1–P2	2.492(2)	P1–W1–C1	91.0(9)
W1–C1	1.981(9)	P1–W1–C2	90.8(1)
W1–C2	1.970(5)	P1–W1–C1'	177.2(5)
P2–W1–C1	89.4(7)	P2–W1–C2	178.0(5)

Analog zu $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ und zur Verbindung **1**, zeigt die Struktur von **2** einen verzerrten Oktaeder mit drei Carbonyl- und drei Phosphanliganden in facialer Anordnung. Die Bindungswinkel liegen zwischen $87.8(1)^\circ$ und $91.9(3)^\circ$ bzw. $177.2(5)^\circ$ und $178.0(5)^\circ$. Im Gegensatz zu **1**, beobachtet man keine Fehlordnung, obwohl Verbindung **2** auch eine Spiegelebene, die die Atome P2, W1 und O2 enthält, aufweist. Vielmehr werden aufgrund der Symmetrie des Moleküls P1 auf P1' und C1 bzw. O1 auf C1' und O1' abgebildet. Betrachtet man die Bindungslängen W1–P1 (2.486(7) Å) bzw. W1–P2 (2.492(2) Å), so sind diese vergleichbar mit denen in $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ (2.491(2) Å) [8] und denen in **1** (2.492(1) Å, 2.493(5) Å).

3.1.2 Darstellung von P–H-funktionellen Übergangsmetall-carbonylverbindungen ausgehend von $P_2(SiMe_3)_4$

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [17] konnten die Verbindungen $[(CO)_5W(P_2H_4)]$ (**3**) und $[(CO)_4W(P_2H_4)_2]$ (**4**), in Analogie zur Darstellung von $[(CO)_5Cr(P_2H_4)Cr(CO)_5]$ [47], durch Umsetzung von $[(CO)_5W(thf)]$ mit P_2H_4 dargestellt werden (Gleichung (34)).



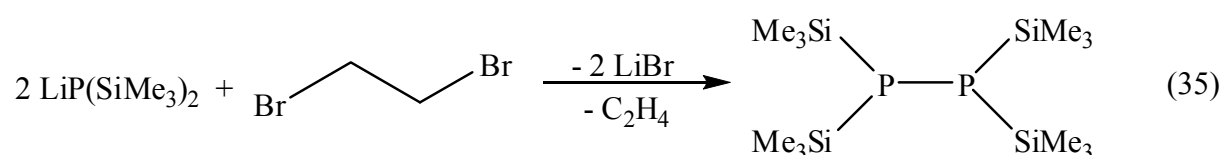
Auf Grund der Instabilität der Verbindungen **3** und **4** gelang es nicht, diese zu trennen oder fraktioniert zu kristallisieren. Im FD-Massenspektrum des Produktgemisches sind die Molekülionenpeaks von beiden Verbindungen bei $m/z = 390$ (**3**) und bei $m/z = 428$ (**4**) zu beobachten. Das 1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für beide Verbindungen je zwei Multipletts, wobei die für Verbindung **4** von höherer Ordnung sind. Dagegen zeigt das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **3** zwei Dubletts mit einer $^1J_{PP}$ -Kopplung von 131 Hz. Die chemischen Verschiebungen liegen bei -168 ppm für das an das W-Atom gebundene P-Atom und bei -182 ppm für das zweite P-Atom. Diese Zuordnung kann in erster Linie auf Grund der Wolframsatelliten am Dublett bei -168 ppm ($^1J_{WP} = 130$ Hz) getroffen werden. Beide Resonanzen werden im ^{31}P -NMR-Spektrum auf Grund der Kopplung mit den PH_2 -Protonen weiter in ein Triplet von Triplets aufgespalten. Die entsprechenden Kopplungskonstanten betragen $^1J_{PH} = 335$ Hz und $^2J_{PH} = 5$ Hz für das Signal bei -168 ppm und $^1J_{PH} = 190$ Hz und $^2J_{PH} = 16$ Hz für das Signal bei -182 ppm. Dementsprechend erkennt man im 1H -NMR-Spektrum für Verbindung **3** für die Protonen der unterschiedlichen PH_2 -Gruppen zwei Signalgruppen bei 3.42 ppm für die PH_2 -Gruppe am W-Atom und bei 2.55 ppm für die zweite PH_2 -Gruppe, die wegen der Kopplung mit den beiden Phosphoratomen bzw. den Protonen der jeweils anderen PH_2 -Gruppe eine Aufspaltung in je ein Dublett von Dubletts von Triplets zeigen, wobei die $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante 7 Hz beträgt.

Verbindung **4** dagegen zeigt im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei Multipletts höherer Ordnung bei -161 ppm für die zwei am W-Atom gebundenen P-Atome und -185 ppm für die beiden anderen. Beide Resonanzen werden im ^{31}P -NMR-Spektrum auf Grund der Kopplung mit den PH_2 -Protonen weiter in ein Multiplett höherer Ordnung aufgespalten. Dementsprechend erkennt man im 1H -NMR-Spektrum von **4** für die Protonen der unterschiedlichen PH_2 -

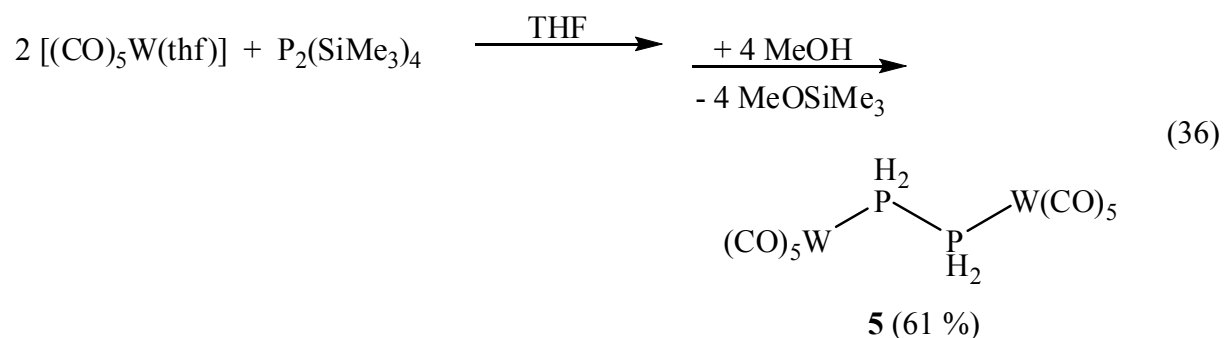
Gruppen mehrere Signalgruppen zwischen 2.09 und 3.59 ppm, die wegen der Kopplung mit den Phosphoratomen bzw. den Protonen der jeweils anderen PH_2 -Gruppen eine Aufspaltung in je ein Multiplett höherer Ordnung zeigen [17].

3.1.2.1 Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{thf})]$ mit $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ - Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)_2\text{W}(\text{CO})_5]$ (**5**)

Auf Grund der schweren Handhabbarkeit von P_2H_4 können analog zur Alkoholyse von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ zur Darstellung von PH_3 -funktionellen Übergangsmetallcarbonylen P_2H_4 -funktionelle Übergangsmetallcarbonyle durch die Methanolyse von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ -Ligandkomplexen dargestellt werden. Die Synthese von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ erfolgt durch die Umsetzung von $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 1,2-Dibromethan unter LiBr -Abspaltung (Gleichung (35)) quantitativ [48].



Die Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)_2\text{W}(\text{CO})_5]$ (**5**) erfolgt ausgehend von zwei äquivalenten $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{thf})]$, die in Anlehnung an die Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ (Gleichungen (27) bis (29)) mit einem Äquivalent $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ versetzt und anschließend methanolysiert wird (Gleichungen (36)). Dabei entstehen zusätzlich Nebenprodukte, wie z.B. $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)]$ (**3**) in geringen Mengen und $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ in größeren Mengen. Zur Trennung des Produktgemisches wird dieses säulenchromatographisch aufgearbeitet, wobei Verbindung **5** als grüne Bande mit Toluol eluiert wird.



Eigenschaften und Charakterisierung von **5**

Verbindung **5** lässt sich durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 bei -25 °C in Form von schwach grünen Stäbchen, die schlecht in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan und Toluol, und gut in polaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , löslich sind, erhalten. Verbindung **5** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 714$ und einen weiteren Peak bei $m/z = 358$, der dem Komplex $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ zuzuordnen ist. Dieser sehr stabile Komplex entsteht vermutlich bei der Ionisierung der instabilen Verbindung **5**. Das IR-Spektrum von **5** zeigt drei CO-Valenzbanden bei $2074(\text{s})$, $2033(\text{m})$ und $1922(\text{br})\text{ cm}^{-1}$ und zwei Banden bei $2369(\text{w})$ und $2355(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ für die P-H-Streckschwingung. Diese sind mit den IR-Daten für $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{P}_2\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2070, 1950, 1910\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{\text{PH}} = 2380, 2345$) [47] vergleichbar.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt formal ein Singulett mit Wolframsatelliten bei -132 ppm . Da die Wolframsatelliten aber eine kompliziertere Aufspaltung zeigen, handelt es sich hier um ein Spektrum höherer Ordnung, das mit dem Programm WINDAISY [49] simuliert werden kann (Abbildung 7). Grundlage der Simulation sind die unterschiedlichen Isotope (die hier relevanten Isotope sind ^{183}W mit einer Häufigkeit von 14 % und ^{184}W mit einer Häufigkeit von 86 %) des Wolframs, wobei nur der Kern ^{183}W NMR-aktiv ist und einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ besitzt. So liegen spektroskopisch betrachtet drei unterschiedliche Verbindungen vor: $[(\text{CO})_5^{184}\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)^{184}\text{W}(\text{CO})_5]$ mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 74 % (Fragment 1), $[(\text{CO})_5^{184}\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)^{183}\text{W}(\text{CO})_5]$ mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 24 % (Fragment 2) und $[(\text{CO})_5^{183}\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)^{183}\text{W}(\text{CO})_5]$ mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 2 % (Fragment 3). Diese weisen jeweils leicht unterschiedliche chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf (Schema 1). Somit ist das gemessene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Überlagerung von drei Teilspektren (Abbildung 7).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet das „Singulett“ aufgrund von $^1J_{\text{PH}}$ - und $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungen weiter auf und zeigt ebenso wie das ^1H -NMR-Spektrum ein Spektrum höherer Ordnung. Beide Spektren wurden mit dem Programm WINDAISY [49] auf der gleichen Basis wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum simuliert. Die erhaltenen Kopplungskonstanten, sowie Spinsysteme und natürliche Häufigkeiten der einzelnen Fragmente sind dem Schema 1 zu entnehmen.

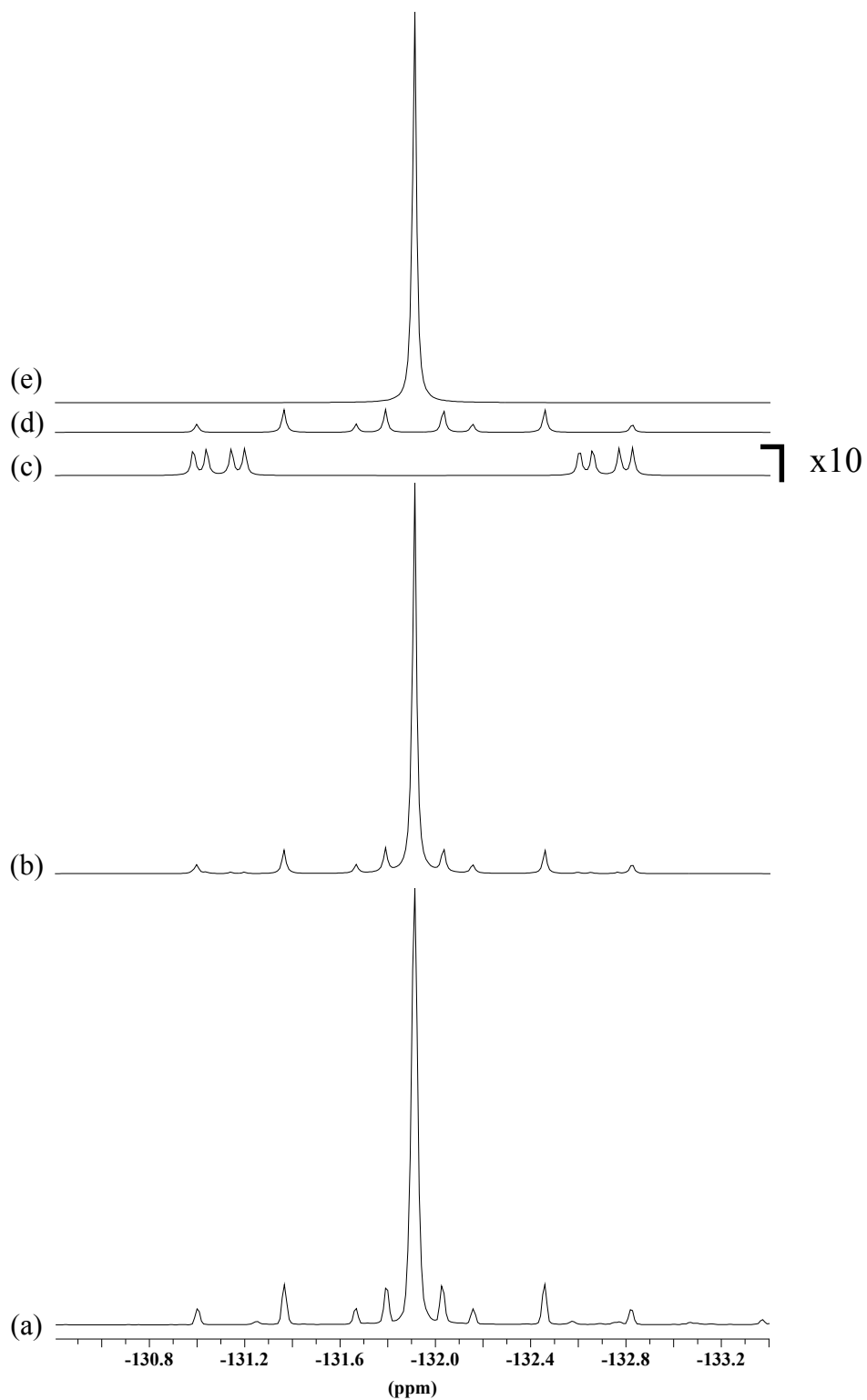
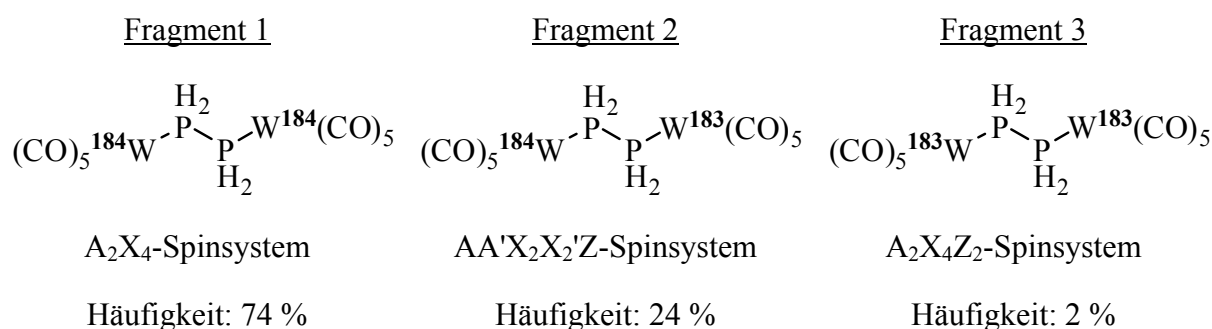


Abbildung 7: Experimentelles (CD_2Cl_2 , 300 K, (a)), simuliertes (b), für Fragment 3 simuliertes (c)*, für Fragment 2 simuliertes (d) und für Fragment 1 simuliertes (e) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5**.

* Zur Illustration wurde die Intensität des Signals bei (c) verzehnfacht.



Kopplungskonstanten

$${}^1J_{\text{PP}} = 59.1 \text{ Hz}^{(c)}$$

$${}^1J_{\text{PW}} = 262.1 \text{ Hz}^{(b)}$$

$${}^1J_{\text{PH}} = 342.9 \text{ Hz}^{(a)}$$

$${}^2J_{\text{PW}} = 8.5 \text{ Hz}^{(b)}$$

$${}^2J_{\text{PH}} = 29.0 \text{ Hz}^{(a)}$$

$${}^3J_{\text{HH}} = 11.6 \text{ Hz}^{(a)}$$

^(a) Mittelwert der Kopplungen aus den Fragmenten 1-3.

^(b) Mittelwert der Kopplungen aus den Fragmenten 2 und 3.

^(c) Wert der Kopplung aus Fragment 2.

Schema 1: Kopplungskonstanten aus den simulierten NMR-Spektren, sowie Spinsysteme und natürliche Häufigkeiten der einzelnen Fragmente von **5**.

Die Struktur von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**5**)

Verbindung **5** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Zentrales Strukturelement ist eine H_2PPH_2 -Einheit, die je über das freie Elektronenpaar am Phosphor an ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment koordiniert. Die Substituenten an den beiden Phosphoratomen nehmen eine gestaffelte Anordnung ein, wobei der Torsionswinkel W1-P1-P1'-W1' 180.0° beträgt und somit die Atome W1 , W1' , P1 und P1' in einer Ebene liegen. Die Phosphor-Phosphor-Bindungslänge beträgt $2.206(1) \text{ \AA}$ und liegt damit im Bereich einer P-P-Einfachbindung, ist aber im Vergleich mit organisch substituierten Verbindungen dieses Typs, wie z.B. $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}(\text{HPh})\text{P}(\text{PhN}=\text{CHNMe}_2))\text{W}(\text{CO})_5]$ ($2.258(7) \text{ \AA}$) [50] leicht verkürzt. Vergleicht man den P-P-Abstand aber mit dem in Verbindungen, die ebenfalls eine H_2PPH_2 -Einheit besitzen, wie z.B. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CpRu}(\text{P}_2\text{H}_4)\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2]$ ($2.211(3) \text{ \AA}$) [11], liegt dieser im selben Bereich. Der Wolfram-Phosphor-Bindungsabstand in **5** beträgt $2.485(2) \text{ \AA}$ und liegt damit im Bereich des Wolfram-Phosphor-Bindungsabstands von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ ($2.491(2) \text{ \AA}$) [8]. In der zu Verbindung **5** vergleichbaren Verbindung $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}(\text{HPh})\text{P}(\text{PhN}=\text{CHNMe}_2))\text{W}(\text{CO})_5]$ [50] ist der W-P-Abstand mit $2.518(9) \text{ \AA}$ bzw.

2.511(6) Å aufgrund der großen organischen Reste an den Phosphoratomen vergleichsweise groß. Der Winkel W1–P1–P1' von 121.0(5) ° ist gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° etwas vergrößert, was sich durch den größeren sterischen Anspruch des W(CO)₅-Fragments gegenüber den Wasserstoffatomen erklären lässt.

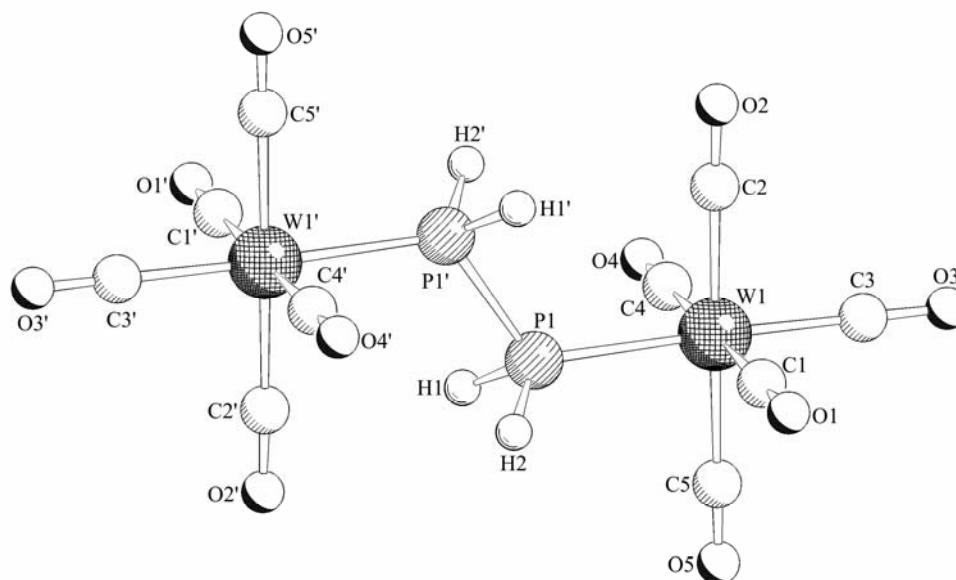


Abbildung 8: Molekülstruktur von **5** im Kristall.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **5**.

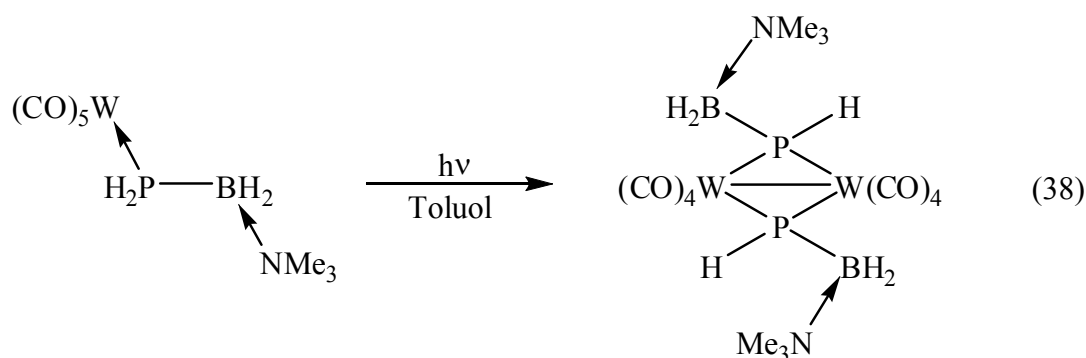
W1–P1	2.485(2)	P1–H1	1.290(1)
P1–P1'	2.206(1)	P1–H2	1.278(8)
W1–C _{cis} ^(a)	2.053 ^(b)	W1–P1–P1'	121.0(5)
W1–C _{trans} ^(a)	2.010(1)		

^(a) Mit C_{cis/trans} sind die zum PH₃-Liganden *cis*- bzw. *trans*-ständigen C-Atome der CO-Liganden bezeichnet.

^(b) Es wurde der Mittelwert angegeben.

3.1.2.2 Umsetzung von [(CO)₄W(nbd)] (nbd = norbonadien) mit P₂(SiMe₃)₄

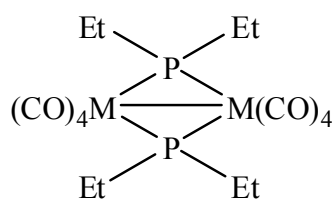
In Analogie zur Darstellung von **1** (Gleichungen (30) und (31)) und **5** (Gleichung (36)) wurde versucht die Verbindung [(CO)₄W(P₂H₄)₂W(CO)₄] darzustellen, indem man [(CO)₄W(nbd)] [37] in THF stöchiometrisch mit P₂(SiMe₃)₄ versetzt und anschließend methanolysiert (Gleichung (37)).



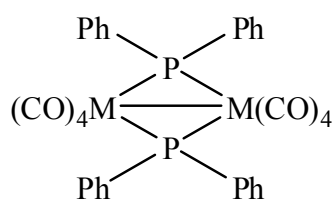
Weitere ausgewählte Beispiele für Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{CO})_x\text{M}(\mu\text{-PRR}')_2]_2$ sind in Schema 2 aufgezeigt.

Zudem sind nicht nur neutrale Verbindungen dieses Typs, sondern auch anionische Komplexe, wie zum Beispiel $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PR}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) [52-55] und $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3]^{2-}$ [52, 56, 57] bekannt, was auf die Redoxaktivität dieser Verbindungen schließen lässt.

Neben den homometallischen Verbindungen sind in der Literatur auch bimetallische Verbindungen der Typen $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-EMe}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{E} = \text{P}, \text{As}$) [58] und $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{M}'(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}; \text{M}' = \text{W}$) [27] beschrieben. Letztere Verbindung konnte als Precursor im MOCVD-Prozess genutzt werden, wobei bei den erhaltenen Filmen zwar das im Precursor vorgegebene Verhältnis der Metalle von $\text{Mo}:\text{W} = 1:1$ erreicht wurde, aber das Auftreten von Kohlenstoff in den Filmen nicht verhindert werden konnte. Ein Ansatz, um den Kohlenstoffgehalt in solchen Filmen zu minimieren bzw. das Auftreten von Kohlenstoff ganz zu verhindern, ist auf große organische Reste am Phosphor zu verzichten und von den bis jetzt unbekannt PH₂-verbrückten Verbindungen des Typs $[(\text{CO})_x\text{M}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ auszugehen.

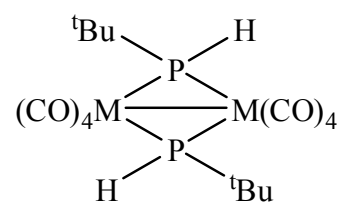


R = R' = Et [59]

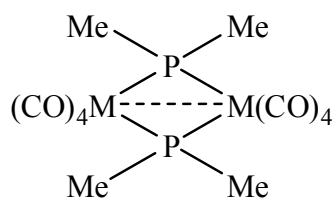


M = Mo, W; x = 4

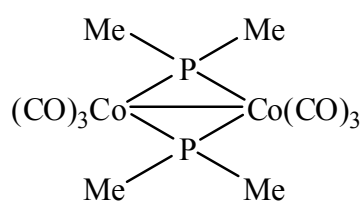
R = R' = Et [59]



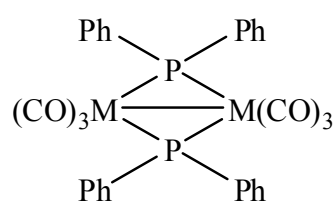
R = R' = Et [59]



M = Mn, Cr, V, x = 4; R = R' = Me [60, 61]



R = R' = Me



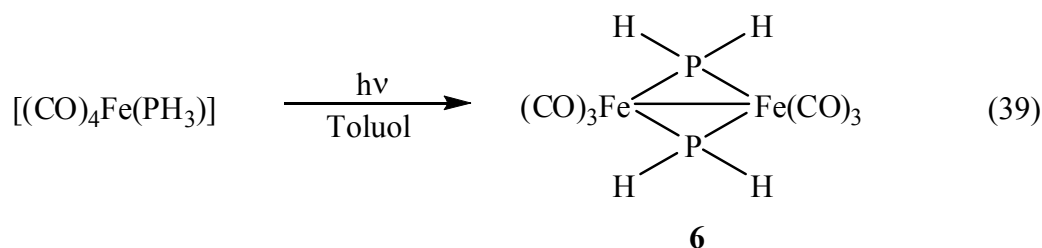
R = R' = Me

M = Co, Fe; x = 3 [61, 62]

Schema 2: Beispiele für Verbindungen der Zusammensetzung $[(CO)_xM(\mu\text{-PRR}')_2]$.

3.1.3.1 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**6**)

Über die substituentenfreie Stammverbindung $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ gibt es zwar theoretische Berechnungen [63], jedoch konnte sie erst im Rahmen der Diplomarbeit dargestellt (Gleichung (39)) und charakterisiert werden [17].



Die Darstellung von analogen Komplexen mit PR_2 -Liganden, für $\text{R} = \text{Ph}$ wurde bereits in der Literatur beschrieben [62], wobei hier die Darstellung über die Photolyse der lithiierten Verbindung $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PR}_2)]\text{Li}$ erfolgt.

Eigenschaften und Charakterisierung von **6** [17]

Verbindung **6** lässt sich durch langsame Sublimation bei Normaldruck in Form von gelb-orangen Kristallen erhalten, die sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan und Toluol, löslich sind. Verbindung **6** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 402$ und charakteristische Fragmente infolge sukzessiver CO-Abspaltung. Das IR-Spektrum zeigt drei starke CO-Valenzbanden bei $2071(\text{s})$, $2018(\text{vs})$ und $1995(\text{vs}) \text{ cm}^{-1}$ und zwei schwache Banden bei $2363(\text{w})$ und $2331(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$ für die P–H-Streckschwingungen.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Singulett bei -10.1 ppm zu beobachten, das jedoch im ^1H -gekoppelten Spektrum in ein Multiplett höherer Ordnung aufspaltet, da die Atome P1 und P2, H1 und H4 sowie H2 und H3 zwar chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalent sind. Auch das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett höherer Ordnung im Bereich von 0.48 ppm bis 3.49 ppm . Es handelt sich hier um ein AA'XX'YY'-Spinsystem, das mit dem Programm WINDAISY [49] sowohl für das ^{31}P - als auch für das ^1H -NMR-Spektrum simuliert wurde [17].

Die Struktur von $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**6**) [17]

Die Kristallstruktur von Verbindung **6** (Abbildung 9) zeigt als zentrales Strukturmotiv einen gefalteten Fe_2P_2 -Vierring, der beim Blick entlang der Fe-Fe-Bindung einen Torsionswinkel von 78° aufweist. Die Koordinationssphäre jedes Eisenatoms wird durch je drei, ausschließlich terminal gebundene Carbonylliganden komplettiert, sodass beide Eisenatome

lokal die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllen. Die Fe–Fe-Bindungslänge in **6** beträgt 2.635(4) Å. Der Fe–P-Abstand beträgt 2.215(9) Å und 2.220(6) Å, der Fe–C-Abstand im Mittel 1.806 Å. Vergleicht man diese Werte mit den theoretisch berechneten für **6** [63] für den Fe–Fe-Abstand (2.619(1) Å) und den Fe–P-Abstand (2.218(2) Å), so stimmen diese sehr gut überein. Auch der Abstand zwischen den Atomen P1 und P2 (2.769(6) Å) liegt im Bereich der berechneten Distanz (2.804(2) Å).

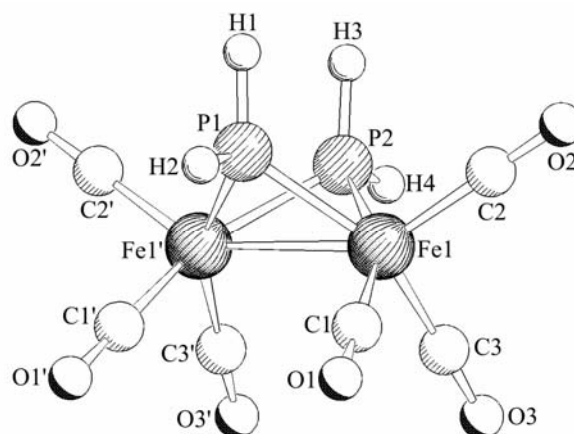


Abbildung 9: Molekülstruktur von **6** im Kristall.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **6**.

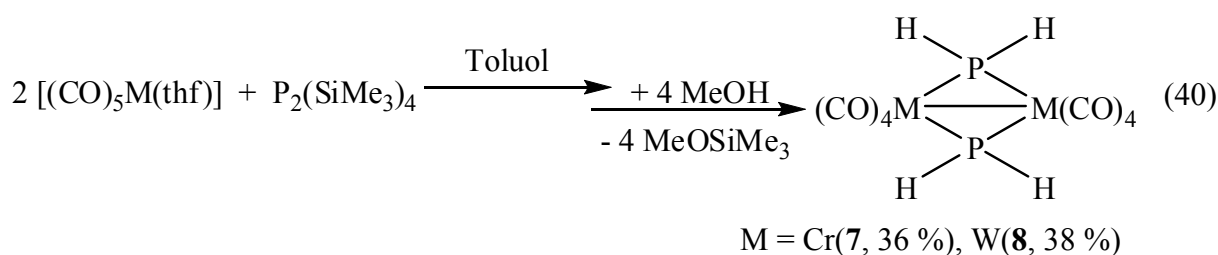
Fe1–P1	2.215(9)	Fe1–P2	2.220(6)
Fe1–Fe1'	2.635(4)	Fe1–C ^(a)	1.806
P1–H1	1.264(3)	P2–H3	1.300(2)
P1–H2	1.171(8)	P2–H4	1.230(3)

^(a) Es wurde der Mittelwert angegeben.

Vergleicht man die Bindungslängen in **6** mit denen für Verbindungen mit organischen Substituenten [(CO)₃Fe(μ-PR₂)₂]₂, so findet man für Fe–Fe-Bindungen vergleichbare Werte (z.B. 2.639(3) Å für [(ⁱPr₂NPNHPh)(ⁱPr₂NPH)Fe₂(CO)₆] [64]). Die Fe–P-Abstände in vergleichbaren Verbindungen variieren zum Teil stark (z.B. für [(ⁱPr₂NPNHPh)(ⁱPr₂NPH)Fe₂(CO)₆] zwischen 2.206(4) Å und 2.246(4) Å [64]), was durch den sterischen Anspruch der Substituenten an den Phosphoratomen erklärt werden kann.

3.1.3.2 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**7**) und $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**8**)

1973 konnte *R. C. Dobbie* das Wolframdimer $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)]_2$ als Nebenprodukt in sehr geringen Ausbeuten (3 %) darstellen, indem er $[\text{W}(\text{CO})_6]$ mit dem Diphosphan $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ für 64 Stunden auf 175 °C erhitzte [65]. Dazu analog entsteht bei der Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{thf})]$ (M = Cr, W) mit $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ im Verhältnis 2:1 in Toluol und anschließender Methanolyse schon bei Raumtemperatur als Hauptprodukt nicht der erwartete Komplex $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{P}_2\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_5]$ (M = Cr, W) (Gleichungen (36)), sondern durch eine P–P-Bindungsspaltung Verbindung **7** bzw. **8** (Gleichung (40)) in guten Ausbeuten und als Nebenprodukte die Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{PH}_3)]$ (M = Cr, W). So zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der jeweiligen Reaktionsmischung ein Produktverhältnis von $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{PH}_3)]$: **7** bzw. **8** = 20 : 80. Nach Aufarbeitung erhält man **7** bzw. **8** in isolierten Ausbeuten von 36 % bzw. 38 %.



Eigenschaften und Charakterisierung von **7** und **8**

Verbindung **7** lässt sich durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 bei -25 °C in Form von dunkelgrünen Blöcken, die schlecht in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan und Toluol, und gut in polaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , löslich sind, erhalten. Verbindung **7** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 394$ und charakteristische Fragmente infolge sukzessiver CO- bzw. H_2 -Abspaltung (Abbildung 10), wobei zunächst die Abspaltung aller acht CO-Gruppen und erst anschließend die Abspaltung der zwei H_2 -Gruppen beobachtet wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt die analoge Methylverbindung $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ [66]. Das Massenspektrum dieser Verbindung zeigt ebenso zunächst die Abspaltung aller acht CO-Gruppen, gefolgt von Abspaltungen von CH_3 -, CH_2 -, H-, P- und Cr-Fragmenten [66]. Das IR-Spektrum von **7** zeigt vier CO-Valenzbanden bei 2013(s), 1996(m), 1953(vs) und 1937(vs) cm^{-1} und zwei Banden bei 2369(w) und 2357(w) cm^{-1} für die P-H-Streckschwingung.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 122 ppm, das im ^1H -gekoppelten Spektrum aufgrund der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 363.8 Hz zu den zwei am P-Atom gebundenen

Protonen in ein Triplet aufgespalten wird. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt wegen der Kopplung zum P-Atom ein Dublett mit der im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum beobachteten Kopplungskonstante von 363.8 Hz.

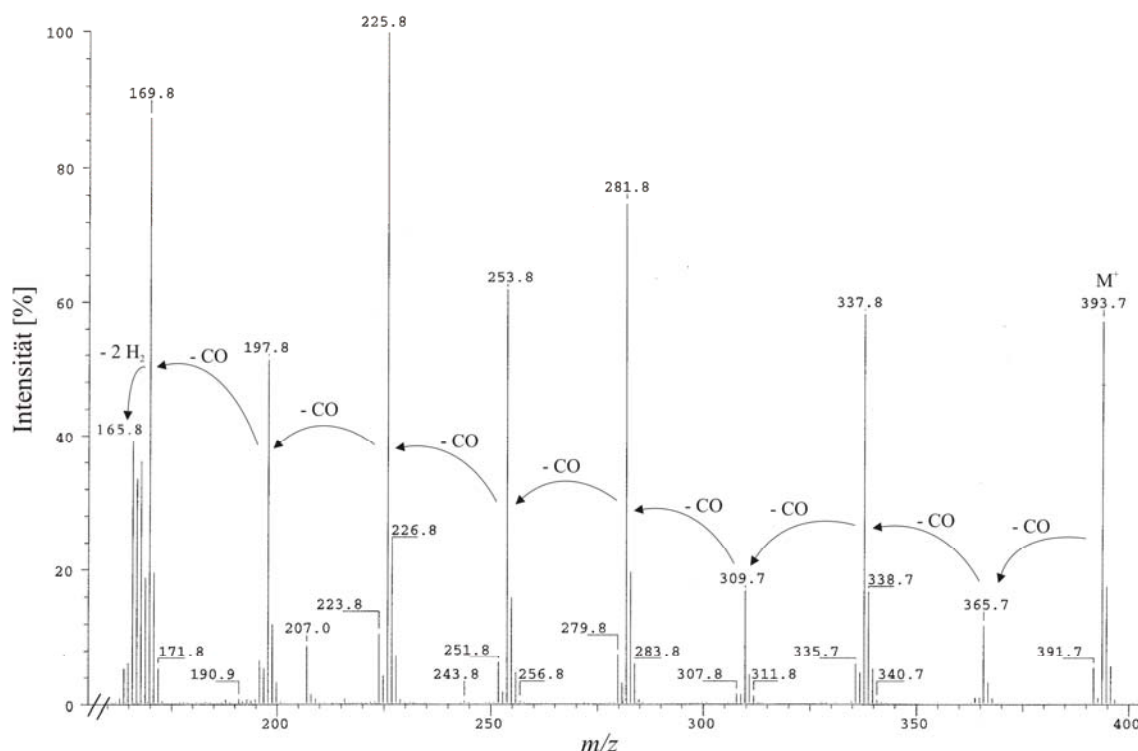


Abbildung 10: EI-Massenspektrum (70 eV) von **7**.

Verbindung **8** lässt sich durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von roten Prismen erhalten, die schlecht in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan und Toluol, und gut in polaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , löslich sind. Verbindung **8** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 658$ und charakteristische Fragmente infolge sukzessiver CO- bzw. H_2 -Abspaltung (Abbildung 11), wobei hier im Gegensatz zu Verbindung **7** die Abspaltung einer CO-Gruppe von der zweimaligen simultanen Abspaltung einer weiteren CO- und einer H_2 -Gruppe gefolgt wird und erst anschließend die restlichen fünf CO-Gruppen abgespalten werden. Dieses Verhalten wird auch bei der analogen Methylverbindung $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ beobachtet [66]. So zeigt das Massenspektrum dieser Verbindung neben dem Molekülionenpeak, sowohl Peaks für CO-, als auch Me-ärmere Fragmente unterschiedlichster Zusammensetzung, z.B. für die Fragmente der Zusammensetzung $\text{W}_2(\text{CO})_7\text{P}_2\text{Me}_4$ und $\text{W}_2(\text{CO})_7\text{P}_2\text{Me}_3$ [66]. Das IR-Spektrum von **8** zeigt analog zur Verbindung **7** vier CO-Valenzbanden bei $2025(\text{s})$, $1993(\text{m})$, $1957(\text{vs})$ und $1937(\text{vs})\text{ cm}^{-1}$ und zwei Banden bei $2383(\text{w})$ und $2369(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ für die P–H-Streckschwingungen.

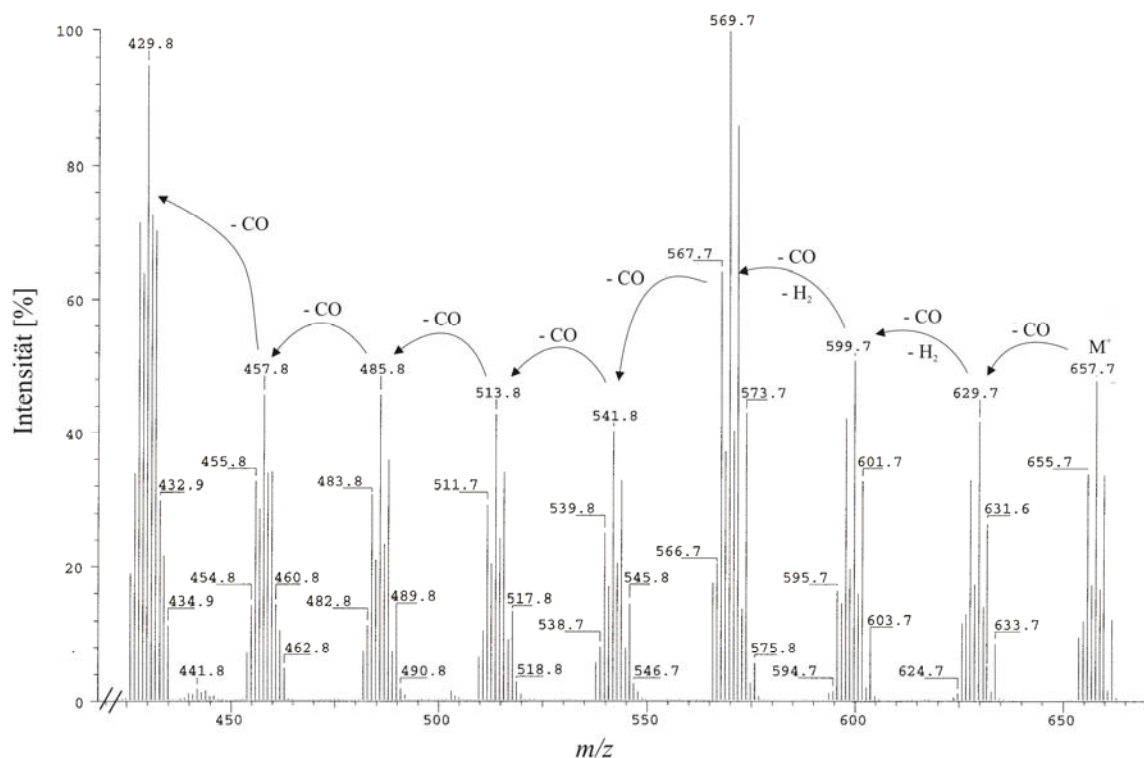


Abbildung 11: EI-Massenspektrum (70 eV) von **8**.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Singulett mit Wolframsatelliten bei 8 ppm mit einer $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplungskonstanten von 164.8 Hz zu beobachten, das im Gegensatz zu Verbindung **7** im ^1H -gekoppelten Spektrum (Abbildung 12) nicht in ein einfaches Triplett, sondern in ein Multiplett höherer Ordnung aufspaltet. Auch das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 13) zeigt ein Multiplett höherer Ordnung bei 5.41 ppm. Es handelt sich hier um ein $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}_2'\text{ZZ}'$ -Spinsystem, das mit dem Programm WINDAISY [49] sowohl für das ^{31}P - (Abbildung 12) als auch für das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 13) simuliert wurde. Die aus den simulierten Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Bemerkenswert sind die zwei stark unterschiedlichen Werte für die $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 2.6 Hz und 8.7 Hz, wobei letztere sogar größer als die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante ist, die 3.1 Hz beträgt. Dies könnte auf die so genannte W-Kopplung [67, 68] zurückzuführen sein. Diese ist bei organischen Ringsystemen zu beobachten, bei denen die H-Atome in derselben Ebene liegen. Übertragen auf Verbindung **8** würde das eine kleine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante (2.6 Hz) für die Kopplung zwischen den Atomen H1 und H1' bzw. H2 und H2' (vgl. Abbildung 16) und eine große $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante (8.7 Hz) für die Kopplung (W-Kopplung) zwischen den Atomen H1 und H2' bzw. H2 und H1' (vgl. Abbildung 16) bedeuten. Jedoch ist es bei einer W-Kopplung zusätzlich erforderlich, dass die P-H- und die P-W-Bindungen nahezu in einer Ebene liegen [68]. In Verbindung **8** ist dies jedoch nicht der Fall,

deswegen könnte die große ${}^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung auch auf der Orbitalwechselwirkung der beiden Phosphoratome beruhen.

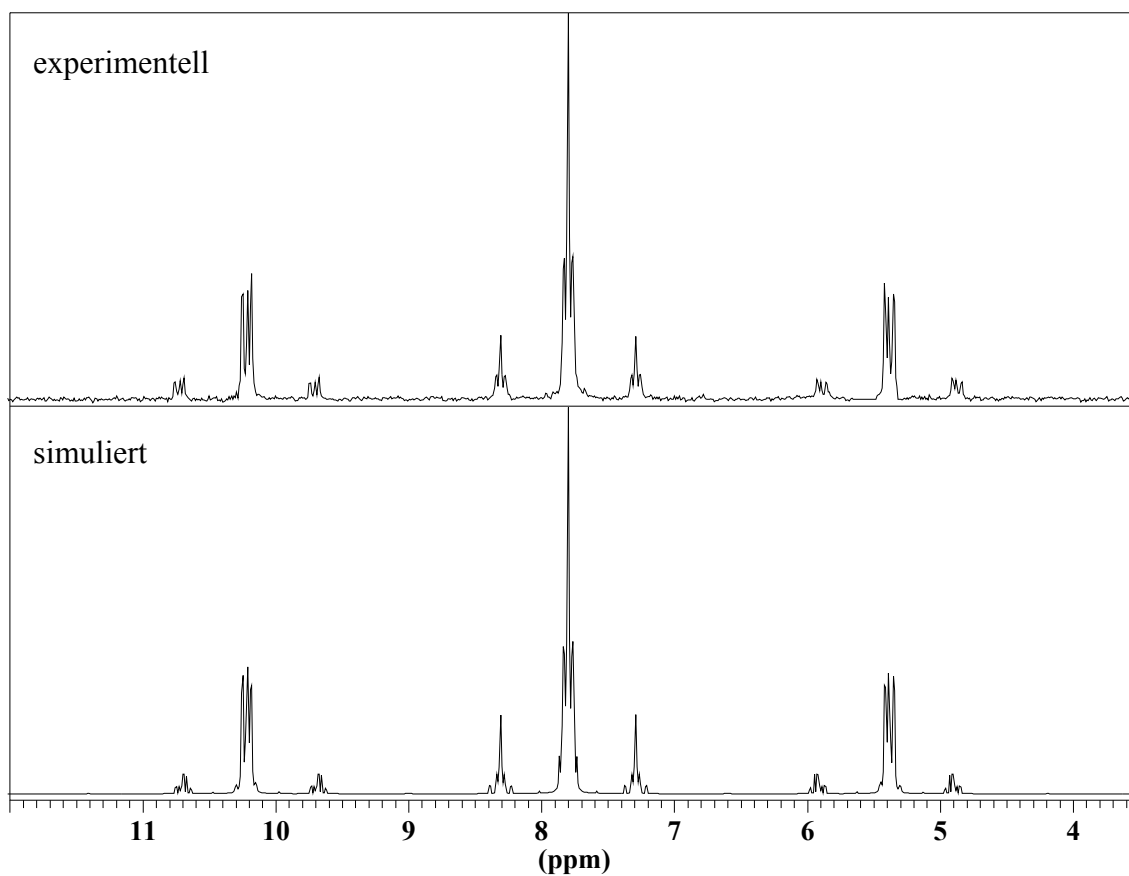


Abbildung 12: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **8**.

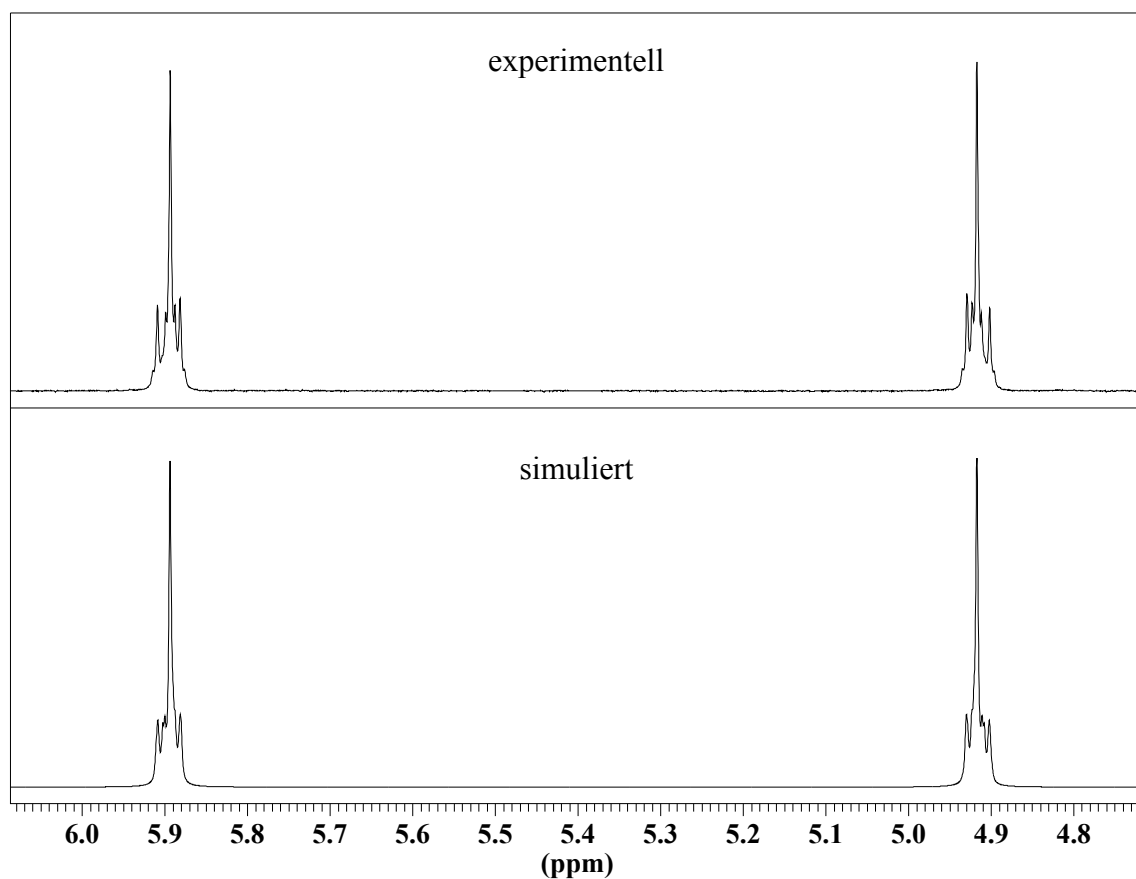


Abbildung 13: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) 1H -NMR-Spektrum von **8**.

Tabelle 5: Kopplungskonstanten aus den simulierten NMR-Spektren von **8**.

$$^2J_{PP} = 1.5 \text{ Hz}$$

$$^1J_{PH} = 391.9 \text{ Hz}$$

$$^3J_{PH} = 0.7 \text{ Hz}$$

$$^2J_{HH} = 3.1 \text{ Hz}$$

$$^4J_{HH} = 8.7 \text{ Hz}$$

$$^4J_{HH} = 2.6 \text{ Hz}$$

$$^1J_{PW} = 164.8 \text{ Hz}$$

DFT-Rechnungen auf dem Niveau von BP86 mit dem Basissatz TZVP zeigen, dass P–P-Orbitalwechselwirkungen vorhanden sind, jedoch sowohl das bindende als auch das antibindende Orbital besetzt ist (siehe Abbildung 14 [69]). Dies führt zwar zu keiner P–P-Bindung, könnte jedoch diese große $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante begründen.

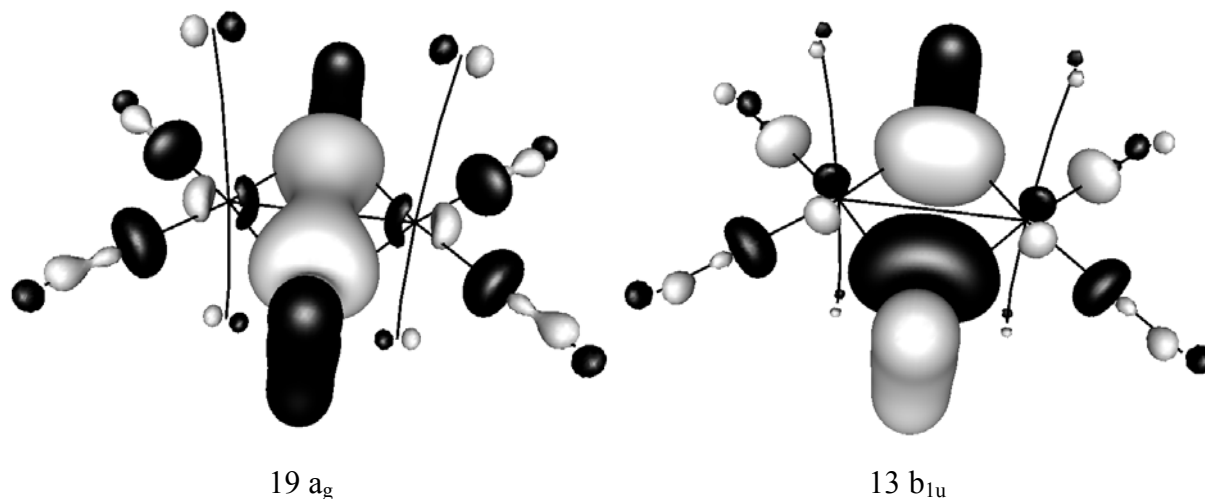


Abbildung 14: P–P-bindende (links, σ) und -antibindende (rechts, σ^*) Molekülorbitale zwischen den Atomen P1 und P1' in Verbindung **8**.

Die Struktur von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**7**)

Verbindung **7** kristallisiert in der Raumgruppe *Cmca*. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Analog zu Verbindung **6** zeigt die Kristallstruktur von Verbindung **7** als zentrales Strukturmotiv einen Cr_2P_2 -Vierring, der aber im Gegensatz zu Verbindung **6** planar ist, was eine höhere Symmetrie des Moleküls zur Folge hat. So wird zum Beispiel das Atom Cr1 durch die Spiegelebene durch die Atome P1 und P1' auf das Atom Cr1' abgebildet. Durch eine weitere Spiegelebene durch die Atome Cr1 und Cr1' werden die Atome P1 und P1' aufeinander abgebildet. Zusätzlich besitzt dieses Molekül eine weitere Spiegelebene die durch die Atome Cr1, Cr1', P1 und P1' verläuft, drei C_2 -Achsen und ein Inversionszentrum. Dies hat die Punktgruppe D_{2h} zur Folge. Die Koordinationssphäre jedes Chromatoms wird durch je vier, ausschließlich terminal gebundene Carbonylliganden komplettiert, sodass beide Chromatome lokal die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllen. Die Cr–Cr-Bindungslänge in **7** beträgt 2.929(3) Å. Die Cr–P-Bindungslänge beträgt 2.314(9) Å, der Cr–C-Abstand

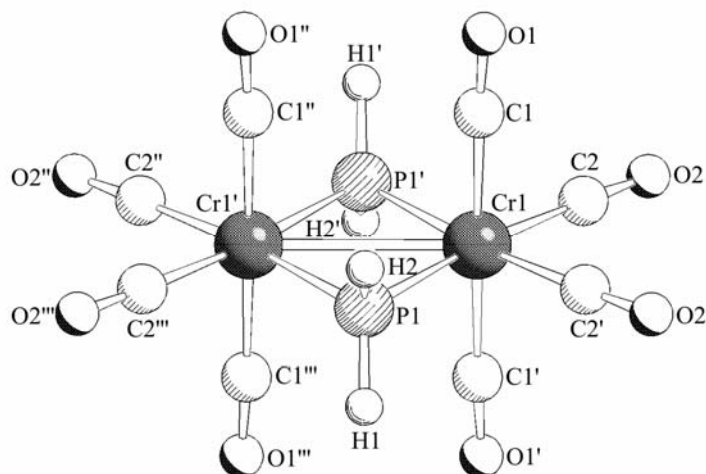


Abbildung 15: Molekülstruktur von **7** im Kristall.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **7**.

Cr1–Cr1'	2.929(3)	P1–H1	1.309(6)
Cr1–P1	2.314(9)	P1–H2	1.292(6)
Cr1–C1	1.898(3)	Cr1–P1–Cr1'	78.5(1)
Cr1–C2	1.897(3)	P1–Cr1–P1'	101.4(9)

1.898(3) Å bzw. 1.897(3) Å. Vergleicht man die Bindungslängen in **7** mit denen für substituierte Verbindungen $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PR}_2)]_2$, so findet man sowohl für Cr–Cr-Bindungslängen (z.B. 2.902(1) Å für R = Me [60]; 2.93 Å für R = Ph [63]) als auch für Cr–P-Abstände (z.B. 2.318(2) Å für R = Me [60]), vergleichbare Werte.

Die Struktur von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**8**)

Verbindung **8** kristallisiert in der Raumgruppe *Cmca*. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Verbindung **8** ist isostrukturell zu Verbindung **7** und zeigt somit ebenso einen planaren M_2P_2 -Vierring (M = W (**8**)) mit einer Winkelsumme von 360° und vier endständig gebundene Carbonylliganden an jedem Metallatom. Durch das größere W-Atom ist der P–W–P'-Winkel von 103.1(1)° im Vergleich zum Cr-Analogen (**7**) (101.4(9)°) leicht aufgeweitet und der W–P–W'-Winkel von 76.9(1)° (78.5(1)° in Verbindung **7**) leicht verkleinert. Das größere W-Atom ist ebenfalls für die Aufweitung der M–M'-Bindung von 3.068(3) Å in **8**

(2.929(3) Å in **7**), sowie der M–P-Bindung von 2.467(2) Å in **8** (2.314(9) Å in **7**) verantwortlich. Vergleicht man auch hier die Bindungslängen in **8** mit denen für substituierte Verbindungen $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PRR}')_2]$, so findet man sowohl für W–W-Bindungslängen (z.B. 3.05(1) Å für R = R' = Et [59]; 3.017(2) Å für R = 'Bu, R' = H [70]; 3.040(1) Å für R = BH₂NMe₃, R' = H [51]) als auch für W–P-Abstände (z.B. 2.47(1) Å für R = R' = Et [59]; 2.451(8) Å für R = 'Bu, R' = H [70]), vergleichbare Werte. Die Winkelsumme im M₂P₂-Vierring (M = Cr, W) von 360 °C sowohl in Verbindung **7** und **8** als auch in $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PRR}')_2]$ (für z.B. M = Cr, R = R' = Me [60]; M = W, R = R' = Et [59]), zeigt die völlige planare Anordnung der M- und P-Atome im M₂P₂-Ring.

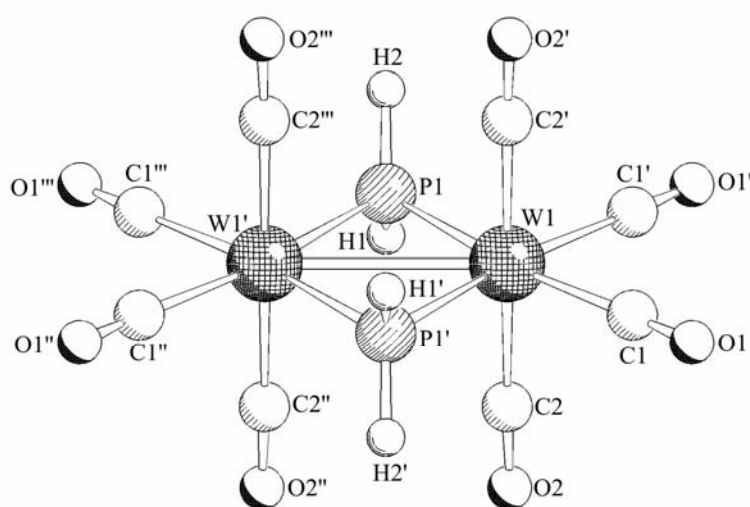


Abbildung 16: Molekülstruktur von **8** im Kristall.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **8**.

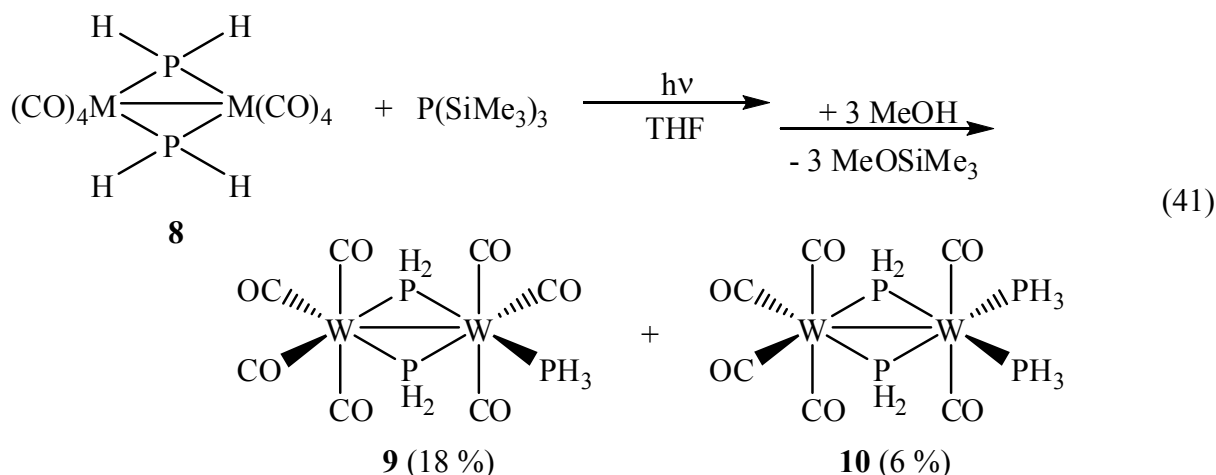
W1–W1'	3.068(3)	P1–H1	1.296(7)
W1–P1	2.467(2)	P1–H2	1.360(6)
W1–C1	2.116(6)	W1–P1–W1'	76.9(1)
W1–C2	2.043(8)	P1–W1–P1'	103.1(1)

Vergleich der NMR-Spektren von 7 und 8

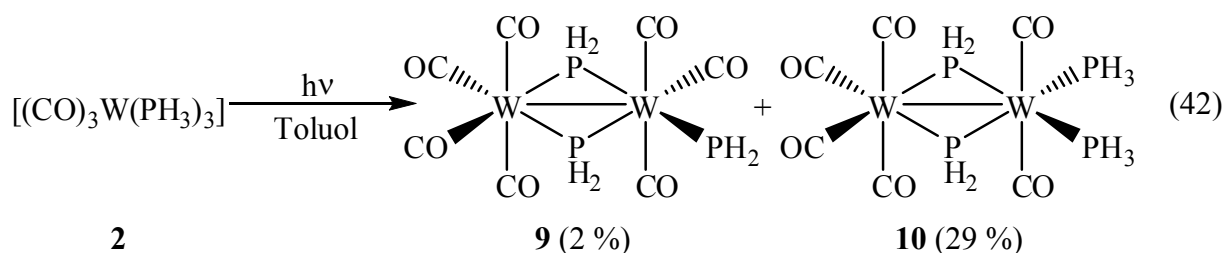
Verbindungen **7** und **8** zeigen trotz ihres isostrukturellen Aufbaus unterschiedliche ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren. So zeigt Verbindung **7** erwartungsgemäß eine Aufspaltung in ein Dublett im ^1H -NMR-Spektrum bzw. in ein Triplett im ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 363.8 Hz. Verbindung **8** zeigt neben der für **7** beobachteten $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung eine zusätzliche Feinaufspaltung, aufgrund von 2J -, 3J - bzw. 4J -Kopplungen. Der Grund dafür könnten die unterschiedlichen Isotope (die hier relevanten Isotope sind ^{183}W mit einer Häufigkeit von 14 % und ^{184}W mit einer Häufigkeit von 86 %) von Wolfram sein, da dadurch drei unterschiedliche Verbindungen vorliegen ($[(\text{CO})_4^{184}\text{W}(\mu\text{-PH}_2)^{184}\text{W}(\text{CO})_4]$, $[(\text{CO})_4^{184}\text{W}(\mu\text{-PH}_2)^{183}\text{W}(\text{CO})_4]$ und $[(\text{CO})_4^{183}\text{W}(\mu\text{-PH}_2)^{183}\text{W}(\text{CO})_4]$), die jeweils leicht unterschiedliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aufweisen. Ein weiterer Grund für das Fehlen von 2J -, 3J - bzw. 4J -Kopplungen bei Verbindung **7** könnte am Chrom als Spinbarriere liegen.

3.1.3.3 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**9**) und $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (**10**)

Die in den Kapiteln 3.1.3.1 und 3.1.3.2 beschriebenen zweikernigen Komplexe (Verbindungen **6** - **8**) besitzen als enständige Liganden ausschließlich Carbonylliganden. Es ist aber auch möglich PH_3 als endständigen Liganden einzuführen. Analoge Verbindungen mit organischen Resten an den Phosphoratomen sind auch bereits in der Literatur beschrieben [71, 72]. So werden z.B. die zweikernigen Komplexe mit endständigen PBu_3 -Liganden $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PEt}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)]$ bzw. $[(\text{PBu}_3)(\text{CO})_3\text{W}(\mu\text{-PEt}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)]$ durch Umsetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PEt}_2)_2\text{W}(\text{CO})_4]$ mit zwei bzw. vier Äquivalenten PBu_3 unter thermolytischen Bedingungen erhalten [72]. Auf ähnliche Weise lassen sich die Verbindungen **9** und **10** darstellen, indem man Verbindung **8** mit vier äquivalenten $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ in THF bestrahlt und anschließend methanolysiert (Gleichung (41)). Dabei entsteht, trotz einer Stöchiometrie von 1:4 der eingesetzten Edukte, Verbindung **9** als Hauptprodukt und Verbindung **10** nur als Nebenprodukt. So zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein ungefähres Produktverhältnis von **1** : **8** : **9** : **10** = 8 : 15 : 62 : 15. Weiterhin gibt es keine Anzeichen für das Entstehen einer dem Komplex $[(\text{PBu}_3)(\text{CO})_3\text{W}(\mu\text{-PEt}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)]$ [72] analogen Verbindung $[(\text{PH}_3)(\text{CO})_3\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$.



Eine weitere Darstellungsmethode für die Verbindungen **9** und **10** ist die Photolyse von $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$ (Verbindung **2**, Kapitel 3.1.1) in Toluol, wobei hier Verbindung **9** nur als Nebenprodukt und Verbindung **10** als Hauptprodukt entsteht (Gleichung (42)). So zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Reaktionsmischung ein ungefähres Produktverhältnis von $\mathbf{2} : \mathbf{9} : \mathbf{10} = 8 : 20 : 72$. Die Trennung und Aufreinigung von Verbindung **9** und **10** erfolgt bei beiden Darstellungsmethoden über eine säulenchromatische Aufarbeitung.

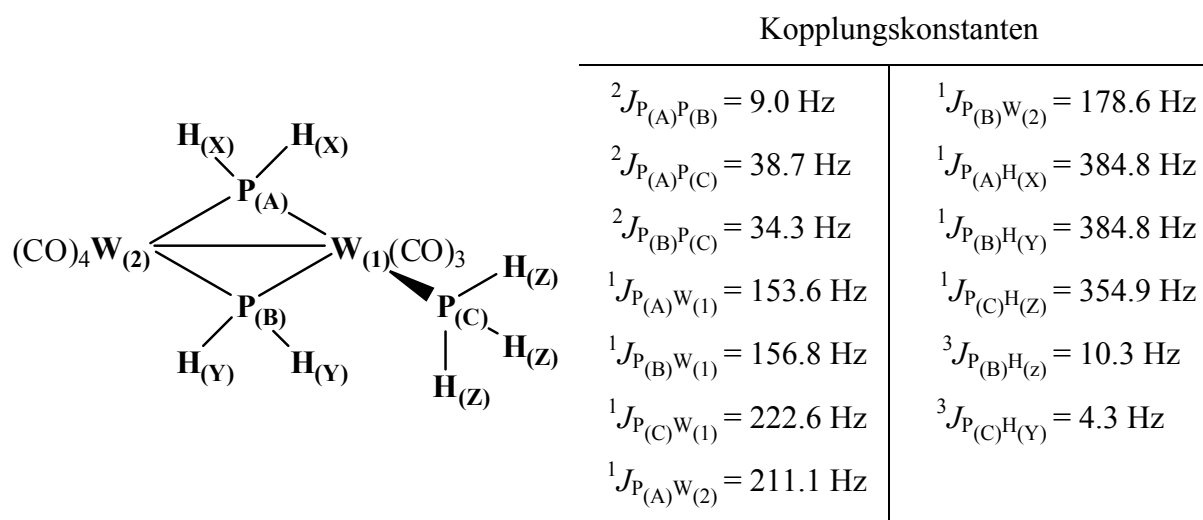


Eigenschaften und Charakterisierung von **9** und **10**

Verbindung **9** lässt sich durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von roten Stäbchen, die schlecht in unpolaren Lösungsmitteln, wie Pentan und Hexan, und gut in polaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , löslich sind erhalten. Verbindung **9** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 664$ und charakteristische Fragmente infolge sukzessiver CO -, PH_3 - bzw. H_2 -Abspaltung. Das IR-Spektrum zeigt sechs CO-Valenzbanden bei $2051(\text{s})$, $2008(\text{vs})$, $1940(\text{br})$, $1907(\text{vs})$, $1885(\text{sh})$ und $1870(\text{vs})\text{ cm}^{-1}$ und zwei Banden bei $2362(\text{w})$ und $2345(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ für die P-H-Streckschwingung.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die drei Phosphoratome drei Signalgruppen mit Wolframsatelliten bei 5, -9 und -186 ppm, die jeweils aufgrund der Kopplung zu den jeweilig zwei anderen P-Atomen eine Aufspaltung in ein Dublett von Dubletts zeigen. Die $^2J_{\text{PP}}$ -

Kopplungskonstanten betragen 9.0, 38.7 bzw. 34.3 Hz. Die Wolframsatelliten dagegen überlagern sich jeweils, weshalb das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit dem Programm WINDAISY [49] simuliert wurde. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 17) zeigen die Signalgruppen bei 5 und -9 ppm aufgrund einer Kopplung zu zwei Protonen eine zusätzliche Aufspaltung in ein Triplett mit $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 384.8 und 373.6 Hz, wobei somit diese Signalgruppen den zwei verbrückenden PH_2 -Gruppen zuzuordnen sind. Dagegen spaltet die Signalgruppe bei -186 ppm zusätzlich in ein Quartett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 354.9 Hz auf, was für eine Kopplung zu drei Protonen spricht und somit für die endständige PH_3 -Gruppe. Bei genauerer Betrachtung und Simulation des ^{31}P -NMR-Spektrums, ergeben sich zusätzlich $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 4.3 und 10.3 Hz, die auch im ^1H -NMR-Spektrum wieder zu finden sind. Durch Simulation der Spektren mit dem Programm WINDAISY [49] und Literaturvergleich mit dem ähnlichen Komplex $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{H})]$ [71] lassen sich sowohl die Signalgruppen als auch die Kopplungskonstanten genau zuordnen. Die Zuordnung ist der Abbildung 17 und dem Schema 3 zu entnehmen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt drei Signalgruppen bei 3.70, 5.02 und 5.87 ppm für drei Protonen der PH_3 -Gruppe bzw. für jeweils zwei Protonen der PH_2 -Gruppen. Das Signal bei 3.70 ppm zeigt ein Dublett von Dubletts mit $^1J_{\text{PH}} = 354.9$ Hz und $^3J_{\text{PH}} = 10.3$ Hz und ist der PH_3 -Gruppe zuzuordnen. Ebenfalls in ein Dublett von Dubletts mit $^1J_{\text{PH}} = 373.6$ Hz und $^3J_{\text{PH}} = 4.3$ Hz spaltet das Signal bei 5.02 ppm auf und ist somit der $\text{P}_{(\text{B})}\text{H}_2$ -Gruppe zuordenbar. Dagegen zeigt das Signal bei 5.87 ppm ein Dublett mit $^1J_{\text{PH}} = 384.8$ Hz, was der $\text{P}_{(\text{A})}\text{H}_2$ -Gruppe zuzuordnen ist (vgl. Schema 3).



Schema 3: Zuordnung der Kopplungskonstanten in **9**.

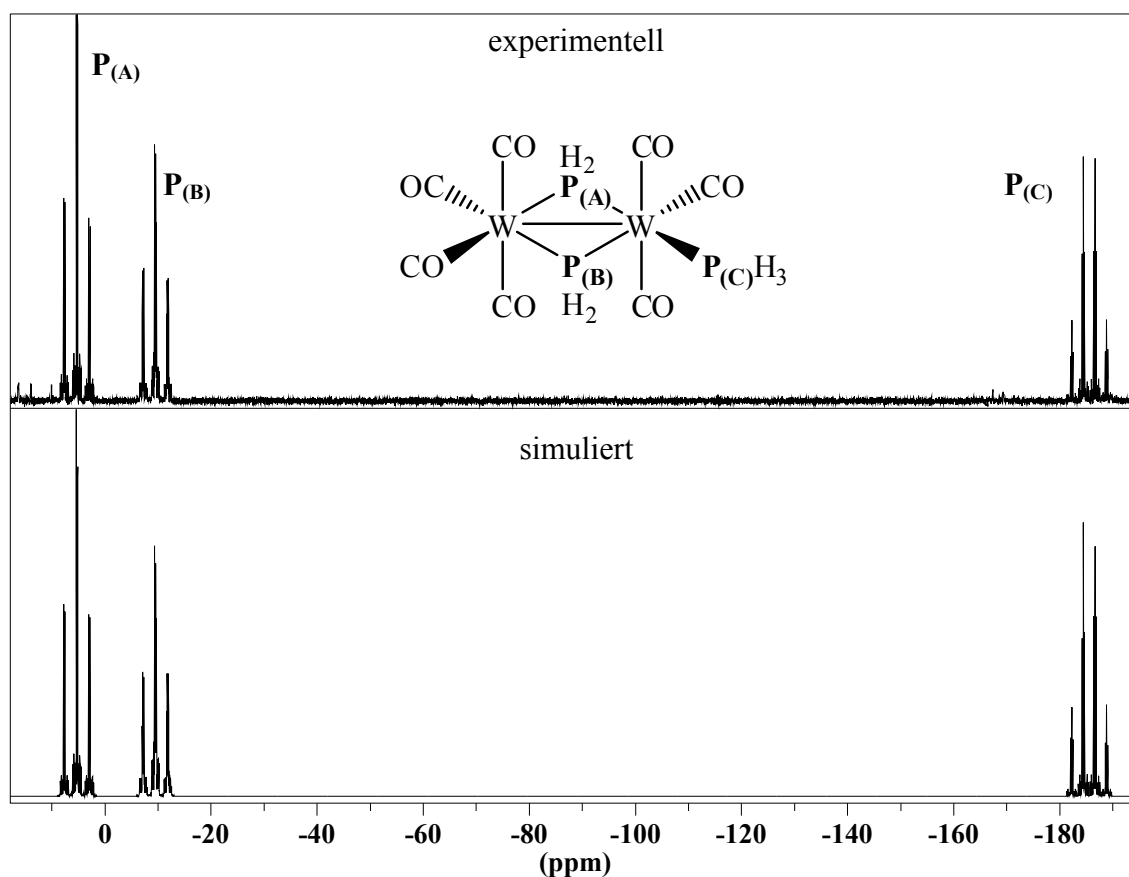


Abbildung 17: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von **9** (eine vergrößerte Darstellung der einzelnen Signale befindet sich im Anhang (Abbildung A 1 - Abbildung A 3)).

Verbindung **10** lässt sich durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 bei $-25\text{ }^\circ C$ in Form von roten Prismen, die schlecht in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan und Toluol, und gut in polaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , löslich sind, erhalten. Verbindung **10** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 670$ und charakteristische Fragmente infolge sukzessiver CO- bzw. PH_3 -Abspaltung. Das IR-Spektrum zeigt sechs CO-Valenzbanden bei $2026(s)$, $1980(sh)$, $1965(w)$, $1912(vs)$, $1895(vs)$ und $1842(s)\text{ cm}^{-1}$ und zwei Banden bei $2360(s)$ und $2343(m)\text{ cm}^{-1}$ für die P–H-Streckschwingung.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 18) zeigt zwei Multipletts höherer Ordnung bei -11 und -166 ppm, das im 1H -gekoppelten Spektrum weiter aufspaltet, dabei ist das Multiplett bei -11 ppm den beiden PH_2 -Gruppen, das bei -166 ppm den beiden PH_3 -Gruppen zuzuordnen. Auch das 1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts höherer Ordnung bei 3.76 ppm für die zwei PH_3 -Gruppen, ähnlich der Verbindung **1**, und 5.49 ppm für die zwei PH_2 -Gruppen,

ähnlich der Verbindung **8**. Es handelt sich hier um ein AA'BB'X₂X₂'Y₃Y₃'ZZ'-Spinsystem, das mit dem Programm WINDAISY [49] allerdings nur für das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (AA'BB'ZZ'-Spinsystem, Abbildung 18) simuliert werden konnte, da das gesamte Spinsystem zu kompliziert für die Simulation mit WINDAISY ist. Die aus dem simulierten Spektrum erhaltenen Kopplungskonstanten sind in Schema 4 wiedergegeben.

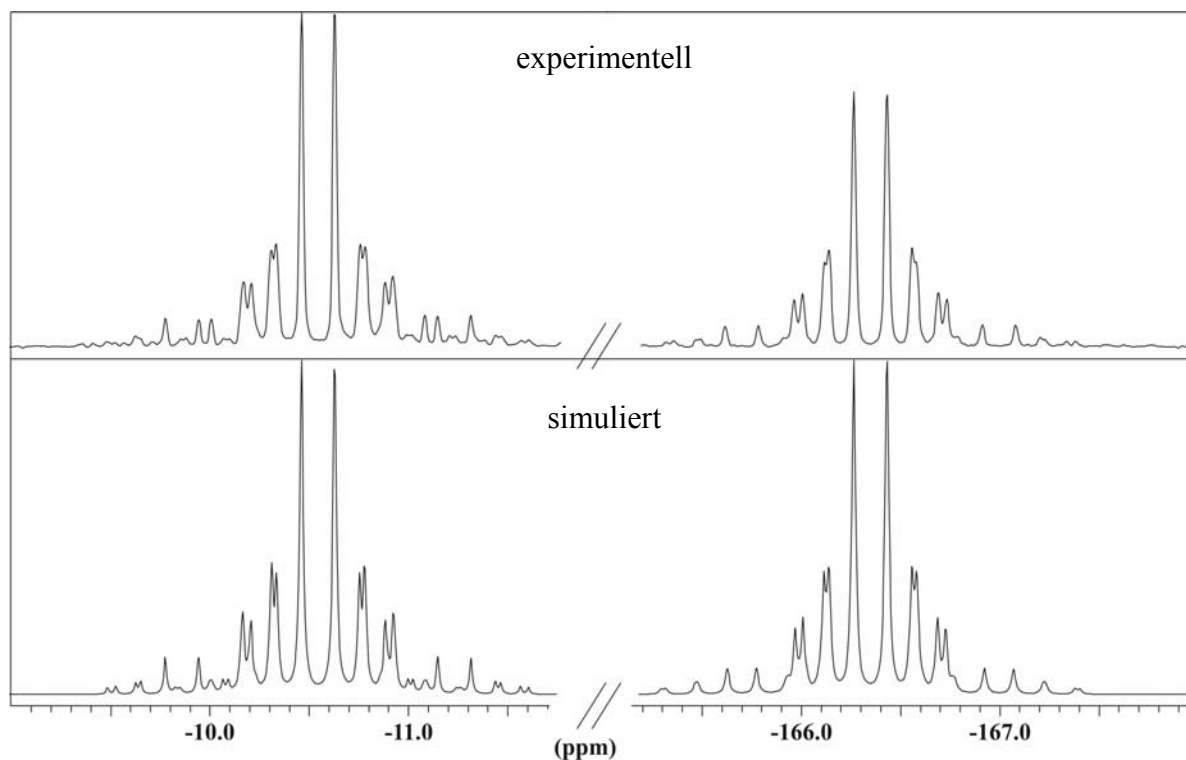
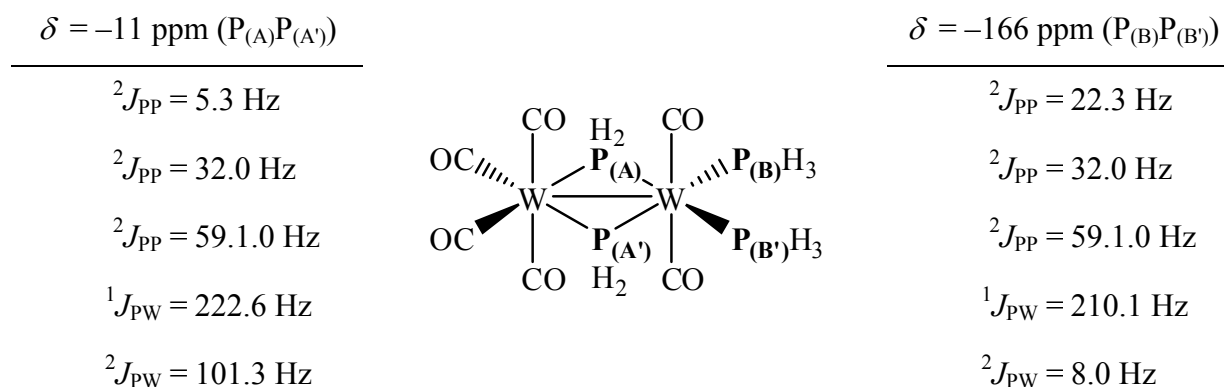


Abbildung 18: Experimentelles (C₆D₆, 300 K, oben) und simuliertes (unten) ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **10**.



Schema 4: Kopplungskonstanten aus dem simulierten ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **10**.

Die Struktur von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**9**)

Verbindung **9** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Aufgrund eines Inversionzentrums in der $\text{W1-W1}'$ -Bindungsmitte sind die Atome P2 , C4 und O4 über zwei Positionen mit einer Besetzung von je 50 % fehlgeordnet. Zur besseren Übersichtlichkeit, ist nur eine Position von P2 , C4 und O4 in Abbildung 19 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Positionen der Wasserstoffatome der PH_3 -Gruppe wurden für idealisierte Positionen berechnet.

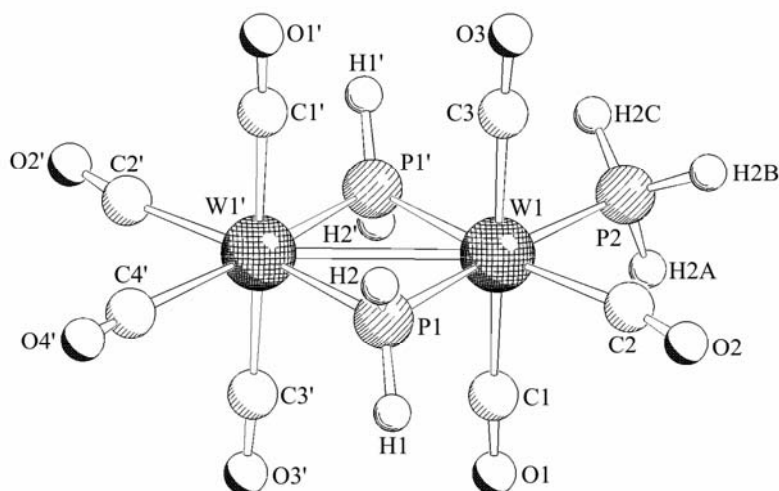


Abbildung 19: Molekülstruktur von **9** im Kristall.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in **9**.

$\text{W1-W1}'$	3.060(7)	P1-H1	1.282(4)
W1-P1	2.449(1)	P1-H2	1.269(7)
$\text{W1}'\text{-P1}$	2.455(9)	$\text{W1-P1-W1}'$	77.2(1)
W1-P2	2.310(7)	$\text{P1-W1-P1}'$	102.7(9)
$\text{W1}'\text{-C4}'$	2.310(7)		

Verbindung **9** zeigt wie Verbindung **8** als zentrales Strukturmotiv einen planaren W_2P_2 -Vierring mit einer Winkelsumme von 360° . Die Koordinationssphäre des Wolframatoms $\text{W1}'$ wird durch vier, ausschließlich terminal gebundene Carbonylliganden komplettiert, die des Wolframatoms W1 durch drei terminal gebundene Carbonylliganden und einem PH_3 -Liganden in der W_2P_2 -Vierringebeine, so dass beide Wolframotope lokal die 18-

Valenzelektronen-Regel erfüllen. Durch den analogen Aufbau von Verbindung **8** und **9** zeigen sich sowohl in den Bindungslängen als auch in den Bindungswinkeln keine nennenswerten Unterschiede. Auffallend ist nur der lange W1'–C4'-Abstand, was aber auf die Fehlordnung bzw. die Verfeinerung zurückzuführen ist, da P2 und C4 für die gleiche Lage mit identischen Auslenkungsparametern verfeinert wurden. In Folge dessen ist auch die W1–P2-Bindungslänge in **9** von 2.310(7) Å gegenüber denen in Verbindung **1** (2.492(1) Å und 2.493(5) Å) verkürzt.

Die Struktur von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (**10**)

Verbindung **10** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 20 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

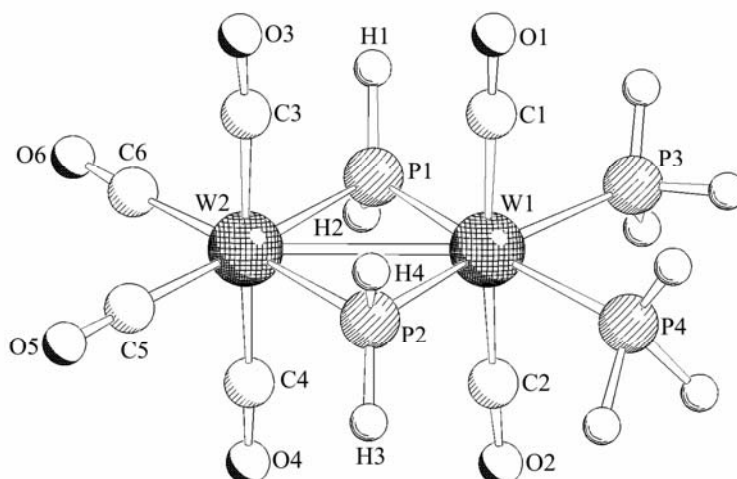


Abbildung 20: Molekülstruktur von **10** im Kristall.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **10**.

W1–W2	3.082(5)	W1–P1–W2	78.0(7)
W1–P1	2.399(2)	W1–P2–W2	78.0(2)
W1–P2	2.405(4)	P1–W1–P2	104.5(6)
W1–P3	2.456(7)	P1–W2–P2'	99.3(5)
W1–P4	2.454(3)		

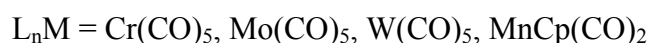
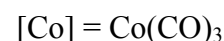
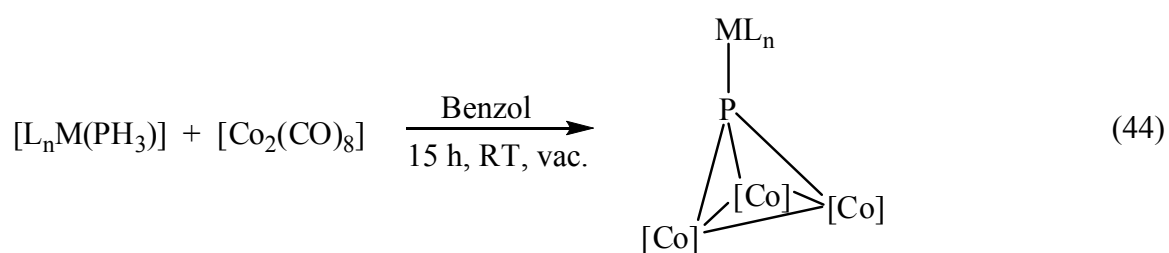
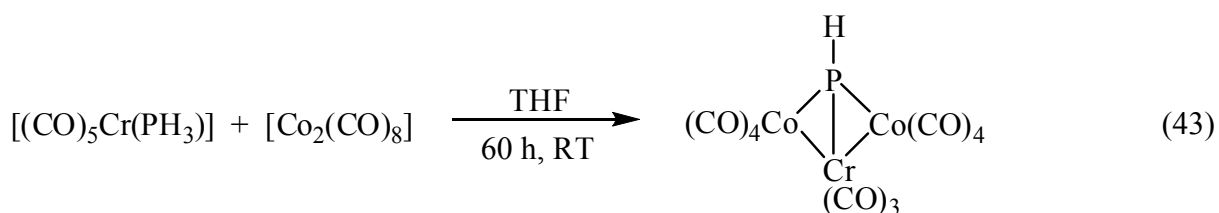
Analog zu den Verbindungen **8** und **9** zeigt Verbindung **10** als zentrales Strukturmotiv einen planaren W_2P_2 -Vierring mit einer Winkelsumme von 360° . Die Koordinationssphäre des Wolframatoms W2 wird durch vier, ausschließlich terminal gebundene Carbonylliganden vervollständigt, die des Wolframatoms W1 durch zwei terminal gebundene Carbonylliganden und zwei PH_3 -Liganden, die jeweils *trans* zu den verbrückenden PH_2 -Gruppen stehen. Damit erfüllen beide Wolframotope lokal die 18-Valenzelektronen-Regel. Durch diese unterschiedlichen Liganden an den beiden Wolframotomen ergibt sich ein Unterschied in den beiden P–W–P-Winkeln. So ist der P1–W1–P2-Winkel mit $104.5(6)^\circ$ im Vergleich zu dem in Verbindung **8** (103.1°) aufgeweitet und der P1–W2–P2' mit $99.3(5)^\circ$ verkleinert. Die Bindungslängen in **10** sind fast alle mit denen in den analogen Verbindungen **8** und **9** vergleichbar. Die W–P-Bindungslängen bei den endständigen PH_3 -Gruppen ($2.456(7) \text{ \AA}$ und $2.454(3) \text{ \AA}$) sind allerdings eher vergleichbar mit denen in Verbindung **1** ($2.492(1) \text{ \AA}$ und $2.493(5) \text{ \AA}$). Die leichte Verkürzung dieser Bindungen in Verbindung **10** ist auf den geringeren *trans*-Einfluss der verbrückenden PH_2 -Liganden im Vergleich zu den CO-Liganden in Verbindung **1** [46] zurückzuführen.

3.2 Reaktivität von P–H-funktionellen Übergangsmetall-carbonylverbindungen

3.2.1 Reaktivität der PH₃-funktionellen Wolframcarbonylverbindungen – Darstellung von [(CO)₄Mn(μ-CO)(μ-PHM(CO)₅)Mn(CO)₄] (M = Cr (11), W (12))

Bereits wie in Kapitel 3.1.3.3 beschrieben, ist das PH₃-funktionelle Wolframcarbonyl [(CO)₃W(PH₃)₃] (**2**) photolabil und reagiert unter photolytischen Bedingungen in Toluol zu [(CO)₄W(μ-PH₂)₂W(CO)₃(PH₃)] (**9**) und [(CO)₄W(μ-PH₂)₂W(CO)₂(PH₃)₂] (**10**) (Gleichung (42)).

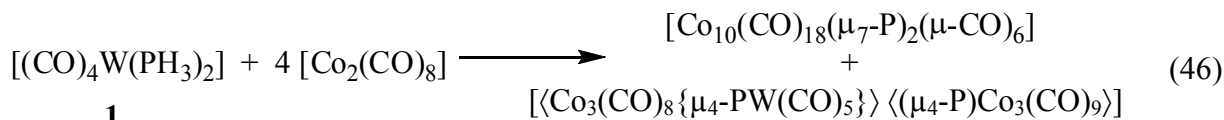
Bereits 1977 bzw. 1985 zeigten Urry [15] und Vahrenkamp [14], dass PH₃-funktionelle Übergangsmetallcarbonyle auch reaktiv gegenüber anderen Übergangsmetallcarbonylen sind (Gleichung (43) [15] und Gleichung (44) [14]).



In Analogie zu der Umsetzung in Gleichung (44) wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit erste Reaktivitätsuntersuchungen durchgeführt und durch Umsetzung von [(CO)₄W(PH₃)₂] (**1**) mit [Co₂(CO)₈] in unterschiedlichen Stöchiometrien drei weitere Cobaltcluster isoliert (Gleichungen (45) und (46)) [17].



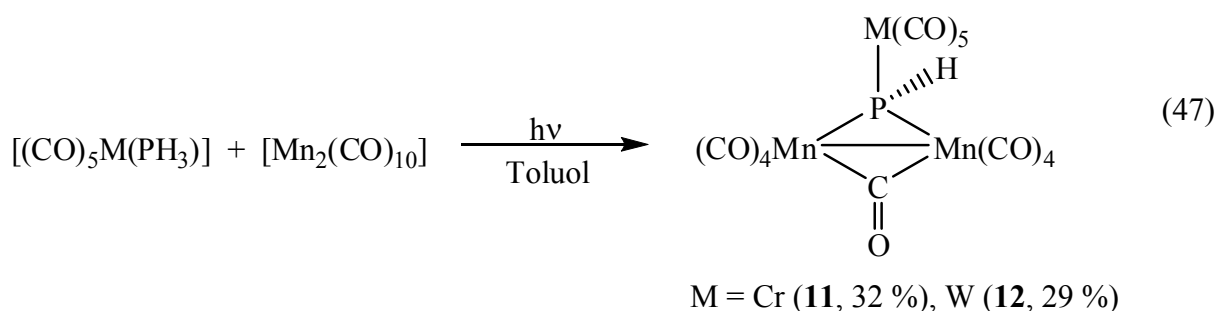
1



1

(Abbildungen der Kristallstrukturen sind dem Anhang (Kapitel 7.2, Abbildung A 4 bis Abbildung A 6) zu entnehmen)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reaktivitätsuntersuchungen von Phosphankomplexen gegenüber Übergangsmetallcarbonylen ausgedehnt auf die Reaktion der Monophosphankomplexe $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{PH}_3)]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) gegenüber Dimangandecacarbonyl. Diese Monophosphankomplexe reagieren unter photolytischen Bedingungen mit $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ in Toluol zu $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PHM}(\text{CO})_5)\text{Mn}(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**11**), W (**12**)) (Gleichung (47)).



Durch säulenchromatographische Aufarbeitung können die Verbindungen **11** und **12** von den jeweils nicht umgesetzten Edukten abgetrennt werden und anschließend aus CH_2Cl_2 bei -25°C in Form von orangen Prismen kristallisiert werden.

Eigenschaften und Charakterisierung von **11** und **12**

Verbindung **11** lässt sich durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -25°C in Form von orangen Prismen, die schlecht in unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol, und gut in polaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 und Et_2O , löslich sind erhalten. Verbindung **11** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 586$ und charakteristische Fragmente infolge sukzessiver CO-Abspaltung. Das IR-Spektrum zeigt zehn CO-Valenzbanden bei

2128(s), 2080(s), 2073(s), 2034(vs), 2003(vs), 1980(vs), 1967(vs), 1947(vs), 1899(s), 1637(sh) cm^{-1} und eine Bande bei 2260(w) cm^{-1} für die P–H-Streckschwingung.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **11** ein Singulett bei 72 ppm, das wegen des Kernspins von 5/2 des Mangans stark verbreitert ist ($\omega_{1/2} = 418$ Hz). Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das Signal ausschließlich eine sich vergrößernde Verbreiterung ($\omega_{1/2} = 598$ Hz) und nicht das erwartete Dublett auf Grund einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei 3.96 ppm mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 259.3 Hz. Die Kopplungskonstante liegt deutlich unter der Halbwertsbreite des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum und konnte somit experimentell nicht beobachtet werden.

Verbindung **12** lässt sich ebenso wie **11** durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -25 °C in Form von orangen Prismen, die schlecht in unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol, und gut in polaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 und Et_2O , löslich sind erhalten. Verbindung **12** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 718$ und charakteristische Fragmente infolge sukzessiver CO-Abspaltung. Analog zu **11** zeigt das IR-Spektrum von **12** zehn CO-Valenzbanden bei ähnlichen Wellenzahlen (2127(s), 2083(s), 2073(s), 2035(vs), 2003(s), 1975(vs), 1960(vs), 1943 (vs), 1920(s), 1637(sh) cm^{-1}) und eine Bande bei 2260(w) cm^{-1} für die P–H-Streckschwingung.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **12** ein breites Singulett bei 18 ppm ($\omega_{1/2} = 317$ Hz). Auch hier ist im ^{31}P -NMR-Spektrum ausschließlich eine weitere Verbreiterung ($\omega_{1/2} = 530$ Hz) und nicht das erwartete Dublett auf Grund einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung zu erkennen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei 4.00 ppm mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 268.7 Hz. Die Kopplungskonstante liegt deutlich unter der Halbwertsbreite des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum und kann somit nicht beobachtet werden.

Die Struktur von $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PHCr}(\text{CO})_5)\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (**11**)

Verbindung **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 21 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Zentrales Strukturmotiv ist eine Mn_2 -Einheit, die einerseits von einer Carbonylgruppe, andererseits von einem P-Atom verbrückt wird. Das Atom P1 koordiniert weiterhin an ein $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment und trägt zusätzlich noch ein H-Atom. Die Koordinationssphäre der

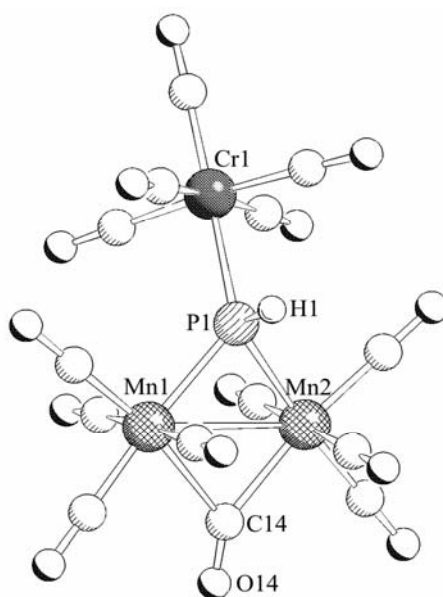


Abbildung 21: Molekülstruktur von **11** im Kristall.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **11**.

Mn1-Mn2	2.949(2)	Cr1-P1	2.415(4)
Mn1-P1	2.336(8)	P1-H1	1.365(9)
Mn2-P1	2.362(4)	Mn1-P1-H1	108.6(6)
Mn1-C14	2.385(5)	H1-P1-Cr1	100.4(9)
Mn2-C14	2.186(1)	Cr1-P1-Mn1	129.4(8)

Mn-Atome wird jeweils durch vier weitere, ausschließlich endständige Carbonylgruppen vervollständigt. Der Mn1–Mn2-Abstand beträgt 2.949(2) Å und ist im Vergleich zu dem in [Mn₂(CO)₁₀] (2.923 Å) [73] leicht verlängert. Der nichtbindende Mn–Mn-Abstand in [(CO)₄Mn(μ-PH₂)₂]₂ (3.703(1) Å) [13] ist dagegen deutlich länger als in **11**. Die Mn–P-Abstände in **11** von 2.336(8) Å und 2.362(4) Å dagegen liegen im Bereich von denen von Literatur bekannten Verbindungen (2.350(1) Å und 2.352(1) Å in [(CO)₄Mn(μ-PH₂)₂]₂ [13]). Die verkürzte Mn–P-Bindungslänge in **11** im Vergleich zu [Mn₂(μ-PPh₂)₂(CO)₇(C(Ph)OEt)] (2.402(2) Å und 2.379(2) Å) [74] ist auf den größeren sterischen Anspruch der je zwei Ph-Liganden an den P-Atomen in [Mn₂(μ-PPh₂)₂(CO)₇(C(Ph)OEt)] zurückzuführen. Der P–Cr-Abstand von 2.415(4) Å ist zu dem in [(CO)₅Cr(PH₃)] (2.350 Å) [75] verlängert, was auf den verbrückenden Charakter des P1-Atoms in **11** zurückzuführen ist.

Verbindung **12** kristallisiert ebenso in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit ähnlichen Zellparametern ($a = 9.044(2) \text{ \AA}$, $b = 10.488(3) \text{ \AA}$, $c = 11.771(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.1(4)^\circ$, $\beta = 86.9(9)^\circ$, $\gamma = 66.9(1)^\circ$, $V = 1024.3(9) \text{ \AA}^3$) wie Verbindung **11** ($a = 8.973(3) \text{ \AA}$, $b = 10.346(3) \text{ \AA}$, $c = 11.664(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.0(3)^\circ$, $\beta = 86.8(7)^\circ$, $\gamma = 66.7(6)^\circ$, $V = 992.1(7) \text{ \AA}^3$). Die Struktur von **12** konnte allerdings nicht vollständig gelöst werden. Die spektroskopischen Eigenschaften (siehe oben) sowie das Grundgerüst der teilweise gelösten Struktur legen aber nahe, dass es sich um eine isostrukturelle Verbindung zu **11** handelt.

3.2.2 Reaktivität der zweikernigen PH_2 -verbrückten Übergangsmetallcarbonylverbindungen - Redoxaktivität

Wie bereits in Kapitel 3.1.3.3 gezeigt, ist $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**8**) unter photolytischen Bedingungen reaktiv gegenüber $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$. Dabei liegt die Reaktivität nicht bei der P–H-Funktion, sondern es werden ein bzw. zwei CO-Liganden eliminiert und es kommt zum Ligandenaustausch von CO durch $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, das durch anschließende Methanolyse zum PH_3 -Liganden umgewandelt wird und somit die Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**9**) und $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (**10**) gelang (Gleichung (41)). Quantenchemische Rechnungen [69], die durch Dr. G. Balázs im eigenen Arbeitskreis durchgeführt wurden, bestätigen diese Art von Reaktivität. So sind die für die Reaktivität hauptsächlich verantwortlichen Orbitale (HOMO-1, HOMO, LUMO) überwiegend an den W-Atomen und an den CO-Gruppen lokalisiert (siehe Abbildung 22 [69]). Die PH_2 -Gruppen sind hier nicht involviert.

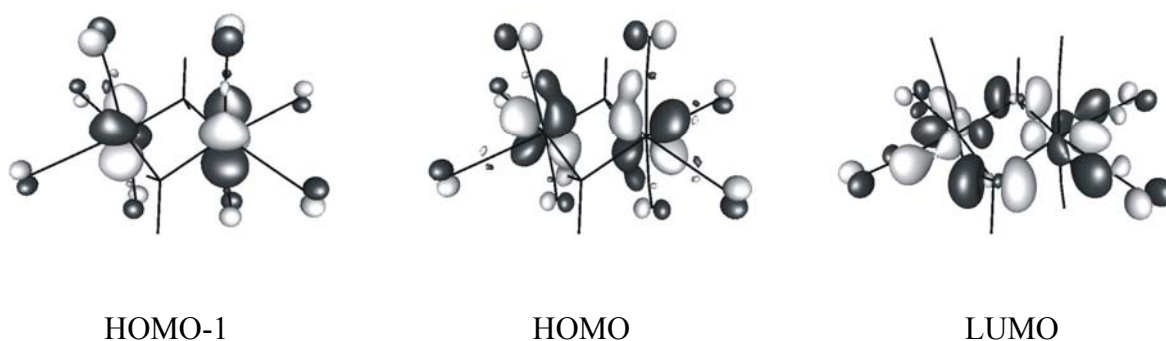


Abbildung 22: HOMO-1 (links), HOMO (mitte) und LUMO (rechts) in Verbindung **8**.

Diese unerwartete Lokalisierung wirkt sich auch auf die Reaktivität aus, wobei keine P–H-Reaktivität vorliegt. Es wurde versucht Verbindung **8** mit unterschiedlichsten Reagenzien

(*n*-BuLi, KH, NaNH₂) an den P-Atomen zu metallieren, was allerdings nie zum gewünschten Ergebnis führte.

CV-Messungen (Abbildung 23a) von **8** bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, zeigen Peaks sowohl im positiven als auch im negativen Bereich, was sowohl auf eine Oxidierbarkeit als auch eine Reduzierbarkeit von **8** deutet. Abbildung 23a zeigt eine irreversible Reduktion von **8** bei $E_{1/2} = -1975$ mV. Der Peak der Reduktion bei -896 mV ist vermutlich einem Folgeprodukt aus der Oxidation zuzuordnen. Abbildung 23b zeigt einen Ausschnitt des Cyclovoltammogramms in dem eine reversible Oxidation von **8** bei $E_{1/2} = 706$ mV zu erkennen ist.

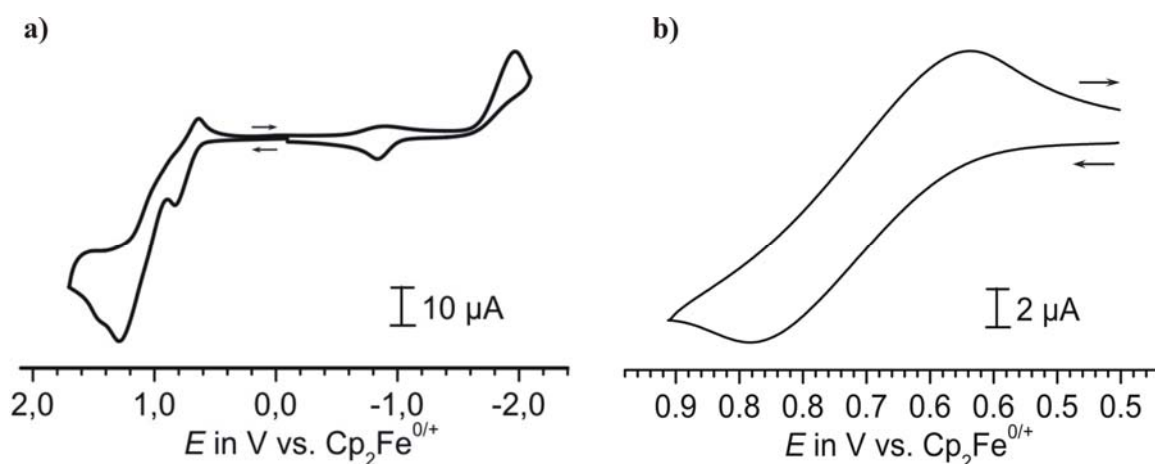
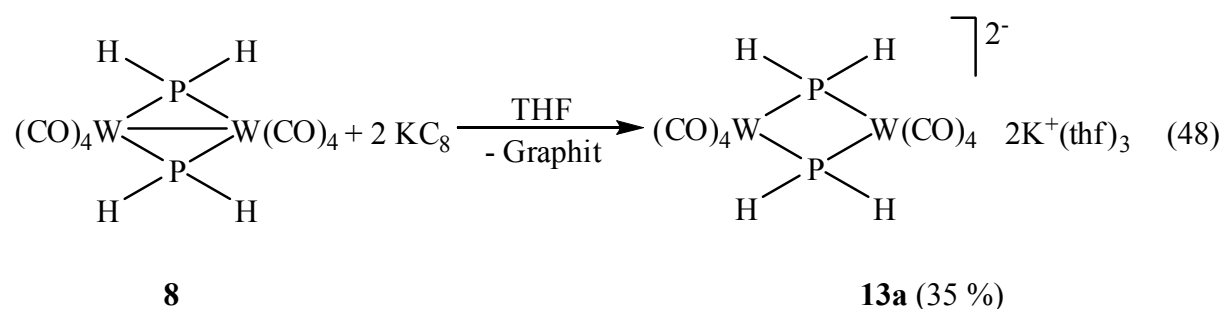


Abbildung 23: Gesamtes (a) Cyclovoltammogramm von **8** und Ausschnitt aus dessen positiven Bereich (b) bei $v = 100$ mV/s gegen Decamethylferrocen als interner Referenz umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala. Reduktion mit $E_{1/2} = -1975$ mV. Oxidation mit $E_{1/2} = 706$ mV

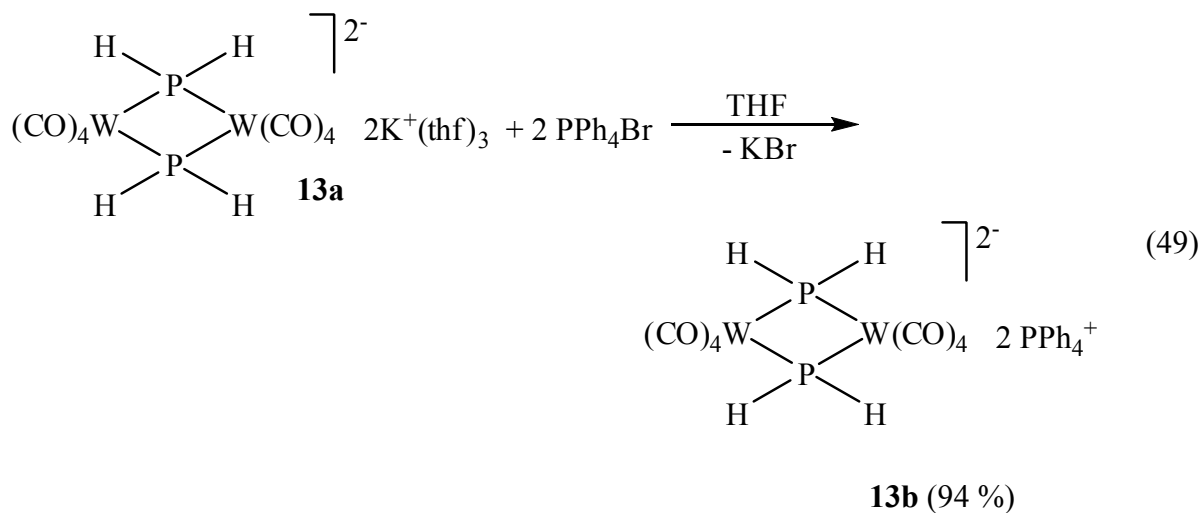
3.2.2.1 Reduktion von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**8**)

Chemisch konnte **8** mit zwei äquivalenten KC_8 zum Dianion $([\text{K}(\text{thf})_3]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2)$ (**13a**) reduziert werden (Gleichung (48)). Die zu $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**8**) analoge Verbindung $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)]_2$ konnte mit Hilfe von $\text{KB}^{(\text{sec})\text{Bu}}_3\text{H}$ zum Dianion $([(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)]_2)^{2-}$ reduziert werden [76].



Durch Überschichten der THF-Lösung mit Toluol erhält man **13a** in Form von gelben Kristallen in Ausbeuten von 35 %.

Um die Ausbeute und das Kristallisationsverhalten zu verbessern wurde das Kation durch *in situ* Umsetzung mit Ph_4PBr ausgetauscht (Gleichung (49)) und man erhält $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**13b**) in isolierten Ausbeuten von 94 % als orange Kristalle.



Eigenschaften und Charakterisierung von **13a** und **13b**

Verbindungen **13a** und **13b** lassen sich durch Überschichtung der THF- bzw. CH_2Cl_2 -Lösung mit Toluol in Form von gelben bzw. orangen Kristallen erhalten, die nicht in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan und Toluol, und gut in polaren Lösungsmitteln, wie THF bzw. CH_2Cl_2 , löslich sind. Beide Verbindungen zeigen im ESI-Massenspektrum den Ionenpeak bei $m/z = 329$ ($[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2^{2-}$). Verbindung **13b** zeigt zusätzlich für das Kation bei $m/z = 339$ (Ph_4P^+). Durch das unterschiedliche Verhalten der Kationen im Festkörper (siehe Abbildung 27), ergeben sich unterschiedliche Lagen der CO-Valenzbanden. Verbindung **13b** zeigt acht CO-Valenzbanden bei 2054(w), 1992(m), 1978(m), 1963(m), 1916(sh), 1868(vs), 1833(s) und 1784(s) cm^{-1} . Bei Verbindung **13a** verschieben sich auf Grund der $\text{K}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung bei vier der Carbonylliganden (siehe Strukturbeschreibung von **13a**) diese zu kleineren Wellenzahlen (2030(sh), 1976(s), 1874(br), 1814(s), 1797(s), 1757(s) und 1734(s) cm^{-1}). Die neutrale Ausgangsverbindung **8** zeigt dagegen auf Grund von Symmetrie nur vier CO-Valenzbanden mit deutlich größeren Wellenzahlen (2025(s), 1993(m), 1957(vs) und 1937(vs) cm^{-1}). Dieses Phänomen wurde auch schon bei der analogen Verbindung $[\text{K}(\text{thf})_2]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)]_2$ beobachtet [76]. Weiterhin können die Banden bei 2341(w) und

2290(m) cm^{-1} (**13a**) bzw. 2343(w) und 2279(w) cm^{-1} (**13b**) den P–H-Streckschwingungen zugeordnet werden.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beider Verbindungen ist ein Singulett mit Wolframsatelliten bei 312 ppm mit einer $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplungskonstanten von 132.8 Hz zu beobachten, das im ^1H -gekoppelten Spektrum (Abbildung 24) in ein Multiplett höherer Ordnung aufspaltet. Auch das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 25) zeigt ein Multiplett höherer Ordnung bei 1.39 ppm. Es handelt sich hier um ein $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}_2'\text{ZZ}'$ -Spinsystem, das mit dem Programm WINDAISY [49] sowohl für das ^{31}P - (Abbildung 24) als auch für das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 25) simuliert wurde. Die aus den simulierten Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten sind in Tabelle 11 wiedergegeben. Vergleicht man diese mit denen von Verbindung **8**, zeigen sich hauptsächlich in der $^1J_{\text{PP}}$ - und in der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante nennenswerte Unterschiede. Verbindung **13a** zeigt im Vergleich zu **8** eine große $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 161.5 Hz (1.5 Hz bei **8**) und eine kleinere $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 253.4 Hz (391.9 Hz bei **8**).

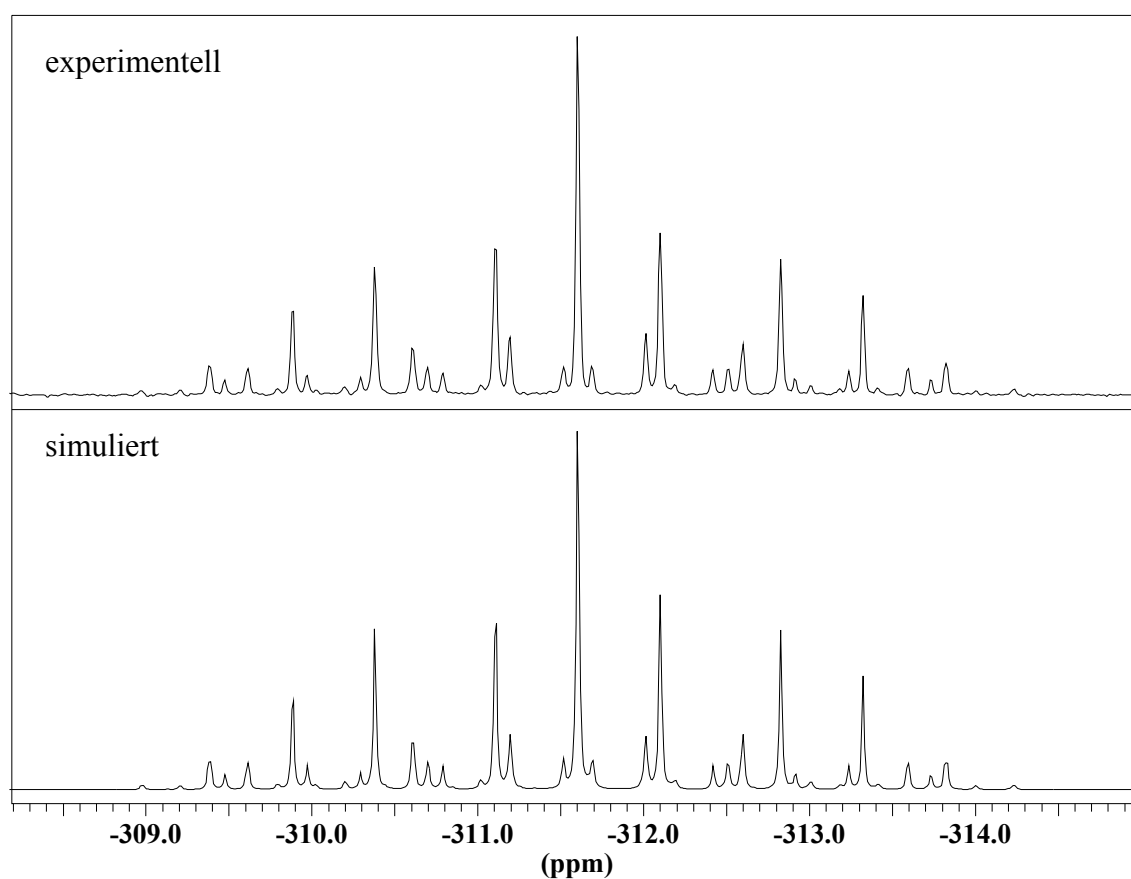


Abbildung 24: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von **13a**.

Tabelle 11: Kopplungskonstanten aus den simulierten NMR-Spektren von **13a**.

$${}^2J_{\text{PP}} = 161.5 \text{ Hz}$$

$${}^1J_{\text{PH}} = 253.4 \text{ Hz}$$

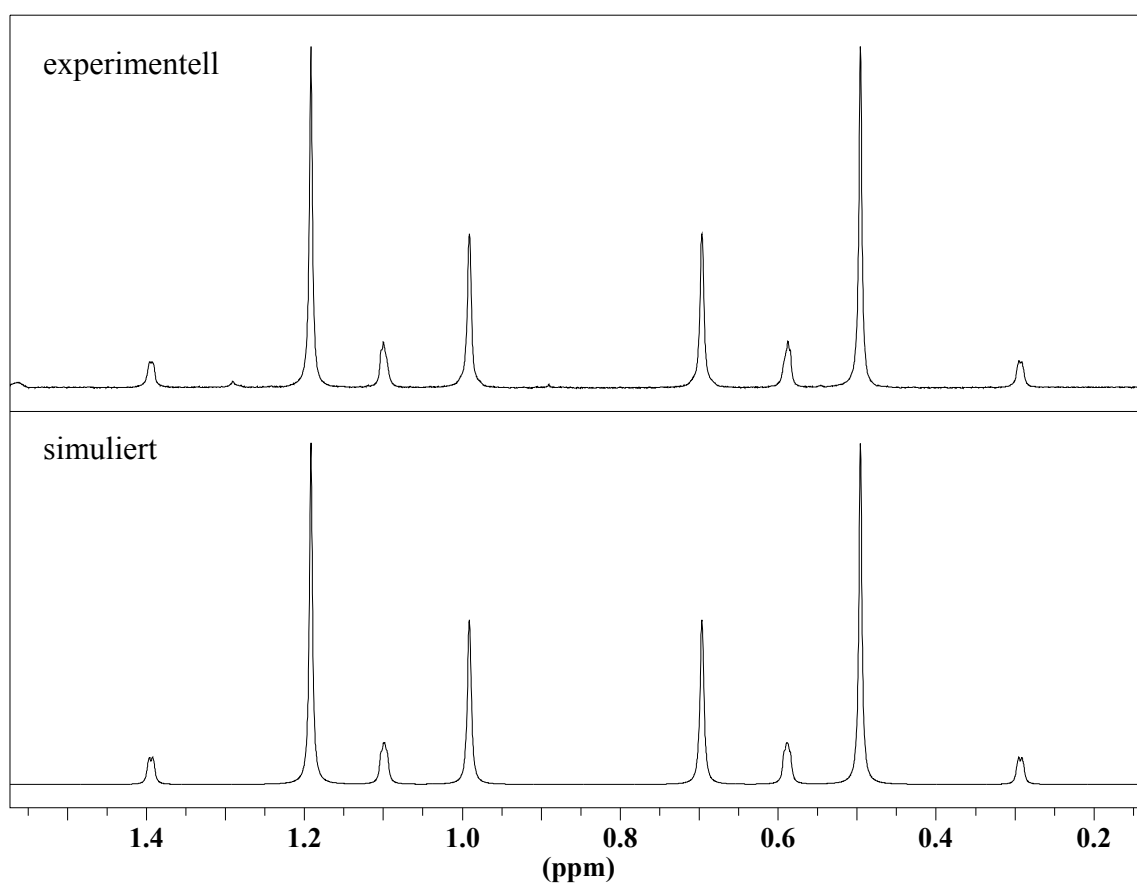
$${}^3J_{\text{PH}} = 25.3 \text{ Hz}$$

$${}^2J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}$$

$${}^1J_{\text{PW}} = 132.4 \text{ Hz}$$

**Abbildung 25:** Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13a**.

Verbindung **13b** zeigt dazu zusätzlich ein Singulett im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 24 ppm und drei Multipletts höherer Ordnung im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 7.64, 7.78 und 7.93 ppm für das Kation (Ph_4P^+).

Die Strukturen von $[\text{K}(\text{thf})_3]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**13a**) und $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**13b**)

Verbindung **13a** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, Verbindung **13b** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur des Anions ist in Abbildung 26 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

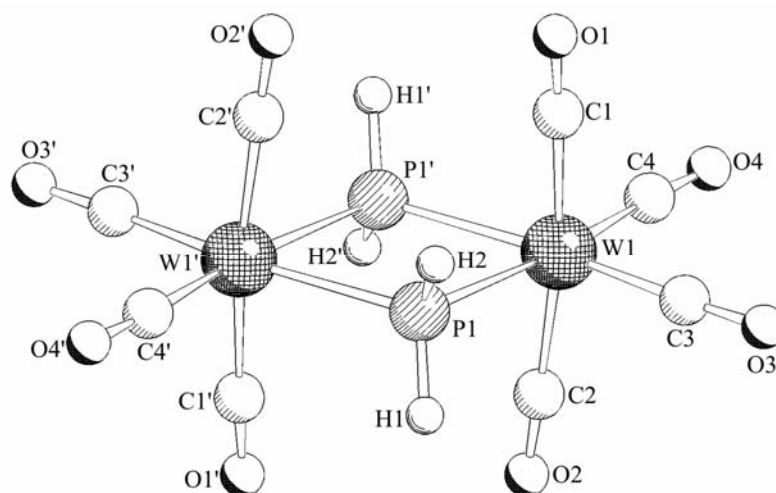


Abbildung 26: Anionteilstruktur von **13a** und **13b** im Kristall.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in **13a** und **13b**.

	13a	13b
W1...W1'	4.120(3)	4.104(9)
W1-P1	2.581(2)	2.578(5)
W1-P1'	2.577(5)	2.563(6)
W1-P1-W1'	106.0(2)	105.9(4)
P1-W1-P1'	73.9(8)	74.0(7)

Das Anion der Verbindungen **13a** und **13b** zeigt jeweils einen planaren W_2P_2 -Vierring mit einer Winkelsumme von 360° und vier endständig gebundene Carbonylliganden an jedem Metallatom. Durch den größeren $\text{W}\cdots\text{W}'$ -Abstand von 4.120(3) (**13a**) bzw. 4.104(9) \AA (**13b**) im Vergleich zu **8** (3.068(3) \AA), ist die W-P -Bindung ebenfalls im Vergleich zu **8** (2.467(2) \AA) verlängert (zwischen 2.563(6) und 2.581(2) \AA). Dem zufolge findet man in den

Verbindungen **13a** und **13b** aufgeweitete W–P–W'-Winkel von 106.0(2) bzw. 105.9(4) ° (76.9(1) ° in **8**) und verkleinerte P–W–P'-Winkel von 73.9(8) bzw. 74.0(7) ° (103.1(1) ° in **8**). Diese Trends sind auch bei den analogen Verbindungen $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)]_2$ und $[\text{K}(\text{thf})_2]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)]_2$ zu beobachten [76]. So zeigt das Dianion $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)]_2^{2-}$ sowohl ähnliche Abstände ($\text{W}\cdots\text{W}' = 4.1018(4)$ Å, $\text{W}-\text{P} = 2.599$ Å) als auch ähnliche Winkel (W–P–W'-Winkel = 104.20(5) °, P–W–P'-Winkel = 75.80(5) °) wie in den Verbindungen **13a** und **13b**.

Vergleicht man die gesamten Molekülstrukturen von **13a** (Abbildung 27a) und **13b** (Abbildung 27b), beobachtet man für **13a** einen kurzen O \cdots K-Abstand von 2.786(4) Å auf Grund von K/O-Wechselwirkungen zu den elektronenreichen CO-Liganden. Dies wurde auch beim Toluol-Komplex $[\text{K}(\text{toluol})_2][\text{Ga}\{\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\}_2]$ [77] beobachtet, wobei dieser Komplex dadurch einen Makrozyklus aus zwei Einheiten im Kristall bildet

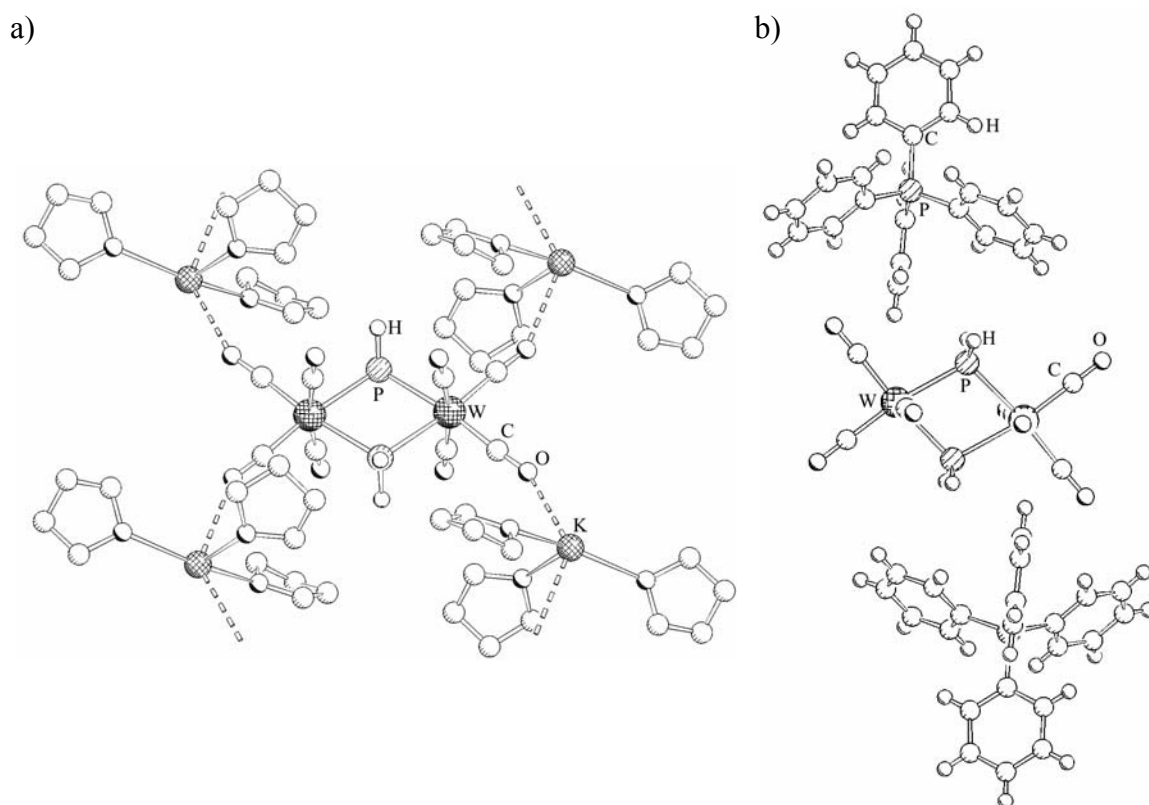


Abbildung 27: Molekülstruktur von **13a** (a) und **13b** (b) im Kristall. O \cdots K = 2.786(4) Å.

Bei **13a** führt diese Wechselwirkung zur Ausbildung eines eindimensionalen Polymers (Abbildung 28), was dagegen bei **13b** auf Grund des Ph_4P^+ -Gegenions nicht zu beobachten ist.

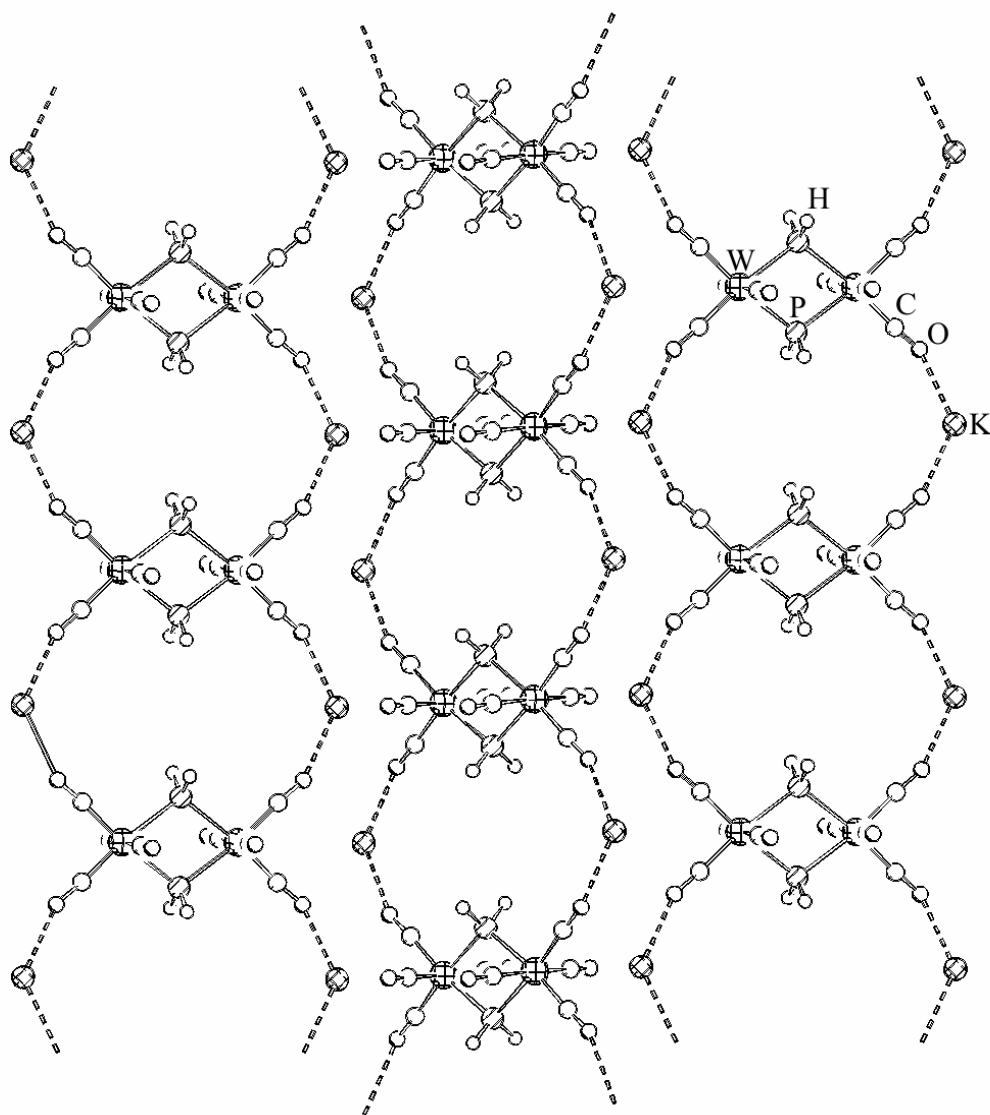


Abbildung 28: Molekülstruktur von **13a** im Kristall. Die an den K-Ionen koordinierten THF-Liganden sind auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

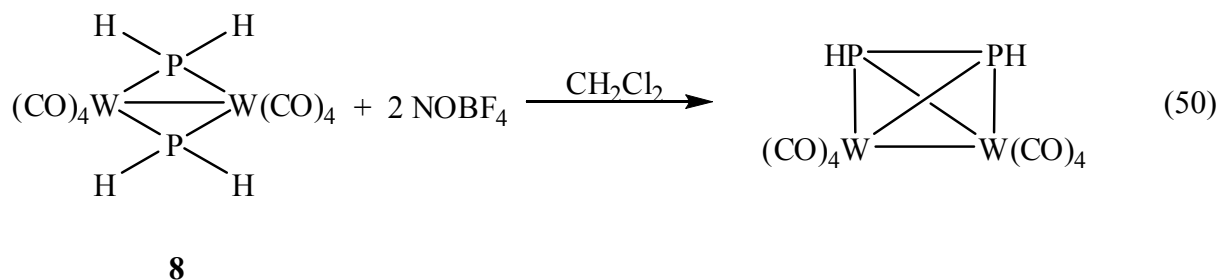
Das Polymer **13a** zeigt eindimensionale Stränge entlang der kristallographischen a-Achse (Abbildung 28), die durch die K/O-Wechselwirkungen ausgebildet werden. Beim Blick entlang der kristallographischen c-Achse erkennt man, dass diese Stränge sich nicht parallel nebeneinander anordnen, sondern gegeneinander gekippt sind und eine zick-zack-Anordnung einnehmen.

3.2.2.2 Oxidation von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**8**)

Auf Grund von CV-Messungen von **8**, die eine reversible Oxidation von **8** bei $E_{1/2} = 706$ mV zeigen (Abbildung 23b), wurde versucht, Verbindung **8** chemisch mit NOBF_4 zu oxidieren

[78]. Dabei ist ein Farbumschlag von rot nach grün zu beobachten. Die aufgenommenen NMR-Spektren zeigen die vollständige Umsetzung von **8** zu einer neuen Verbindung.

Dennoch gelang es bisher noch nicht diese Verbindung zu kristallisieren und zu isolieren. Bei Oxidationen von analogen Verbindungen ($[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)]_2$) erhält man die einfach positiv geladenen Komplexe $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)]_2^+$, was eine W–W-Bindung mit Mehrfachbindungscharakter zu Folge hat. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von der Umsetzung von **8** mit NOBF_4 zeigt allerdings ein Dublett bei 8 ppm mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 712.6 Hz. Diese große Kopplung kann zwar nicht erklärt werden, schließt aber die Bildung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2^+$ aus, da hier ein Triplet zu erwarten wäre. Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu,\eta^2\text{-PH})_2\text{W}(\text{CO})_4]$ (Gleichung (50)), das dem Dublett zugeordnet werden könnte, was aber bis jetzt nicht weiter bestätigt werden konnte.



3.3 Darstellung von Übergangsmetallphosphidnanopartikeln ausgehend von P-H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen als single-source-precursoren⁽²⁾

Aufgrund der einzigartigen und für manche Anwendungen besseren Eigenschaften von Nanomaterialien, verglichen mit dem entsprechenden Bulkmaterial, stiegen die Forschungsbemühungen an nanoskaligen Systemen exponentiell. Es wird angenommen, dass die Eigenschaften von manchen Materialien mit Größe und Form der Nanopartikel variieren. Vor allem Metallphosphide sind eine interessante Klasse von Materialien, da sie eine große Bandbreite an Eigenschaften und Anwendungen besitzen. So zeigt zum Beispiel Eisenphosphid eine große Anzahl an unterschiedlichen Zusammensetzungen, wie Fe_3P , Fe_2P , FeP , FeP_2 und FeP_4 . Dadurch besitzt Eisenphosphid eine große Anzahl an magnetischen Eigenschaften. Fe_3P und Fe_2P sind ferromagnetische, FeP ist ein metamagnetischer und FeP_2 und FeP_4 sind diamagnetische Halbleiter [31]. Neben den magnetischen Eigenschaften sind Übergangsmetallphosphide auch für deren katalytische Eigenschaften bekannt. Wolframphosphid zeigt zum Beispiel hohe katalytische Aktivität in der Hydrodenitrogenierung (HDN) und Hydrodesulfurierung (HDS) [79-81]. Außerdem wurde gezeigt, dass kleinere Partikel, die durch die Verwendung von Zitronensäure dargestellt wurden, aktivere Katalysatoren sind [82].

Für die Darstellung von Übergangsmetallphosphidnanopartikeln sind mehrere Methoden bekannt, wie zum Beispiel die Reduktion von Eisenphosphatnanopartikeln (z.B. für FeP [32]), die Umwandlung von Eisennanopartikeln (z.B. für Fe_2P [31]) bzw. die Synthese ausgehend von einem Eisenprecursor und einem Phosphorprecursor (z.B. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und TOP [33, 34]). Diese Synthesewege zeigen allerdings einige Nachteile auf, wie hohe Reaktionstemperaturen (300 °C - 1100 °C) und unsaubere Produkte (z.B. Mischung aus FeP und Fe_2P). Eine zusätzliche, weit weniger angewendete Methode ist die Zersetzung von single-source-precursoren. Für die Darstellung von Eisenphosphidnanopartikeln sind bis jetzt nur zwei Beispiele für diese Methode bekannt [35, 36]. Allerdings führte die Zersetzung sowohl von

⁽²⁾ single-source-precursoren = Einkomponentenvorstufen

$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)]$ (Fe:P = 1:1) als auch von $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{P}^t\text{Bu}$ (Fe:P = 3:1) beide Male zu Fe_2P -Partikeln.

In der vorliegenden Arbeit wurden exemplarisch $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$, $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ als single-source-precursoren verwendet, um saubere Produkte mit dem M:P-Verhältnis des Precursors zu erhalten, die durch die milden Reaktionsbedingungen einheitliche Größen und Zusammensetzungen besitzen.

3.3.1 Voruntersuchungen

Um einen Hinweis auf die Eignung der Precursoren zur Synthese von den erwarteten Übergangsmetallphosphidnanopartikeln und auf die Reaktionsbedingungen zu erhalten, wurden einige Voruntersuchungen, wie TGA (thermogravimetrische Analyse) und Zersetzung der Precursoren ohne Stabilisatoren bzw. mit PPO (Polyphenyloxid) als Stabilisator, unternommen.

3.3.1.1 Zersetzung der Precursoren als Feststoff und in Lösung ohne Stabilisatoren

TGA-Untersuchungen

Aufgrund der großen Tendenz zur Sublimation von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$, zeigen die TGA-Aufnahmen nur einen kontinuierlichen Massenverlust ohne exakte Zersetzungstemperatur. Im Fall von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ zeigt die TGA-Aufnahme einen Massenverlust von 35 % bei 213 °C, was auf den Verlust aller CO- und H_2 -Gruppen, jedoch nicht auf den Verlust der PH_2 -Gruppen schließen lässt und demnach eine Restmasse, die der Zusammensetzung W_2P_2 entspricht, resultiert (Abbildung 29).

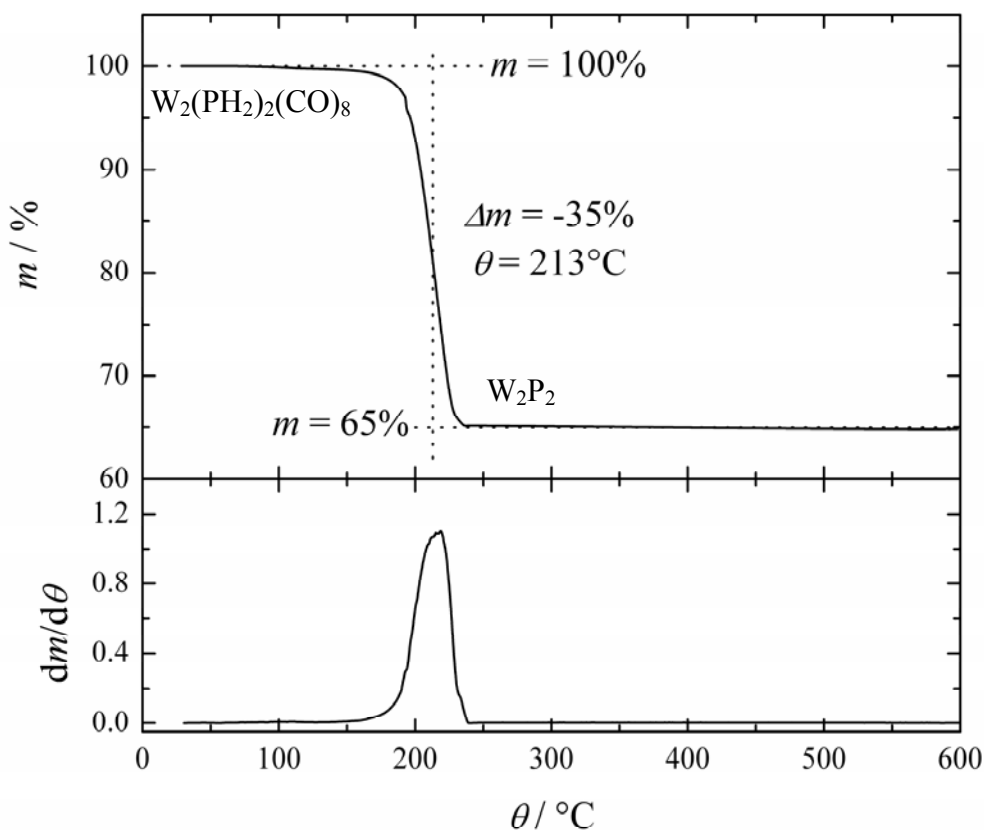


Abbildung 29: TGA-Diagramm (oben) und dessen erste Ableitung (unten) von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$.

Zersetzung in Lösung

Um eine erste Idee von den Reaktionsbedingungen zu bekommen, wurden vorausgehende Zersetzungen ohne Stabilisatoren durchgeführt. Die Precursoren wurden in Mesitylen gelöst und die erhaltenen Lösungen wurden bis maximal 180 °C erhitzt. Die Reaktionen wurden gestoppt als ein Farbumschlag von gelb bzw. rot nach braun oder schwarz zu beobachten war. Die einkernigen Komplexe $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ zeigten eine Zersetzungstemperatur von 150 °C, der zweikernige Komplex $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ eine von 180 °C. Diese Farbänderung deutet auf die Bildung sowohl von Übergangsmetallphosphid- aber auch von Übergangsmetallnanopartikeln hin. Die EDX-Analyse des zersetzten $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$, das auf ein Kupfernetz aufgebracht wurde, zeigt sowohl einen Peak für Wolfram als auch einen für Phosphor (Abbildung 30), was die Bildung von Wolframphosphid bestätigt und somit zeigt, dass falls die PH_3 -Gruppe abgespalten wird, dass dies im geringen Maße stattfindet. Die zusätzlichen Peaks für C, O und Cu sind auf das verwendete Kupfernetz zurückzuführen.

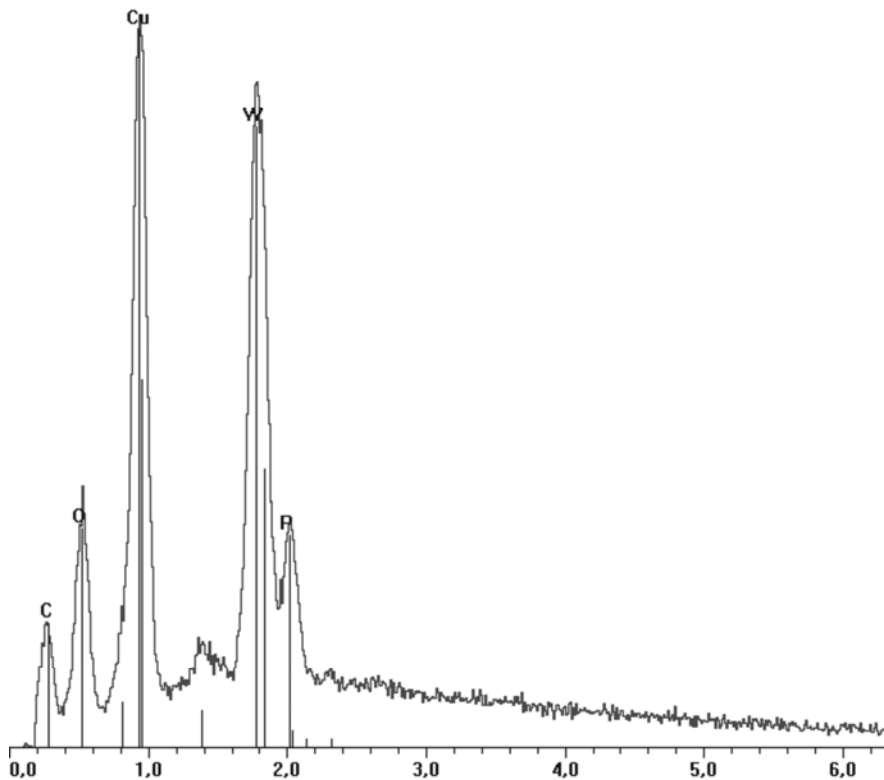


Abbildung 30: EDX-Analyse des Zersetzungsprodukts von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$.

3.3.1.2 Zersetzung der Precursoren mit Polymerstabilisation (PPO)

Bevor die Zersetzung der Precursoren in Gegenwart von Liganden untersucht wird, wurde zunächst die Zersetzung der Precursoren bei gleichen Reaktionsbedingungen, wie Lösungsmittel und Temperatur, aber in Gegenwart eines Polymers (PPO) untersucht, da die Möglichkeit der Stabilisierung von Materialien wie Nanopartikel gezeigt werden kann. Dabei beruht die Stabilisierung durch Polymere hauptsächlich auf sterischer Stabilisierung. Nachteilig an dieser Art von Stabilisierung ist, dass sich die erzeugten Nanopartikel in der Matrix des Polymers befinden und meistens somit nicht für Anwendungen verwendbar sind. Dafür ist auf stabilisierende Liganden zurückzugreifen.

Abbildung 31 zeigt, dass alle Precursoren Nanopartikel in der PPO-Matrix bilden, diese aber noch sehr inhomogen in Größe und Form sind.

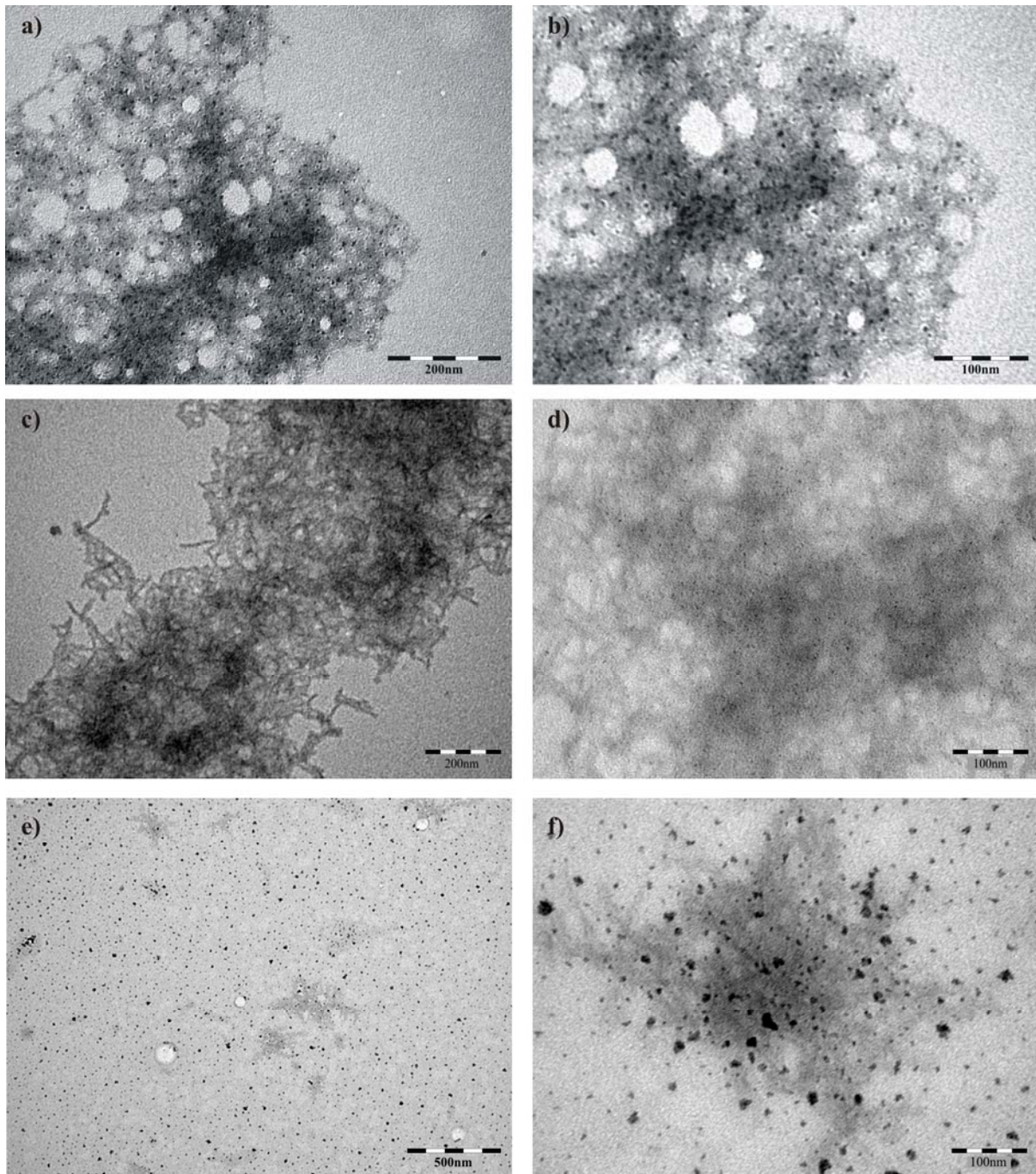


Abbildung 31: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (a, b), $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ (c, d) bzw. $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ (e, f) mit PPO zur Stabilisierung.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Zersetzung von Precursoren in einem Medium, das kaum mit dessen Oberfläche wechselwirkt, aber eine gute sterische Abschirmung bietet, zu sphärischen Partikeln führt, auch wenn diese noch sehr inhomogene Größen und Formen aufweisen.

Um zu bestätigen, dass es sich bei den erhaltenen Partikeln um die gewünschten Übergangsmetallphosphid- und nicht um die Übergangsmetallnanopartikel handelt, wurde

exemplarisch für die Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ eine EDX-Analyse angefertigt (Abbildung 32). Diese zeigt wiederum Peaks für Eisen und Phosphor. Die zusätzlichen Peaks für C, O und Cu sind wiederum auf das verwendete Kupfernetz, aber auch auf das verwendete PPO zurückzuführen.

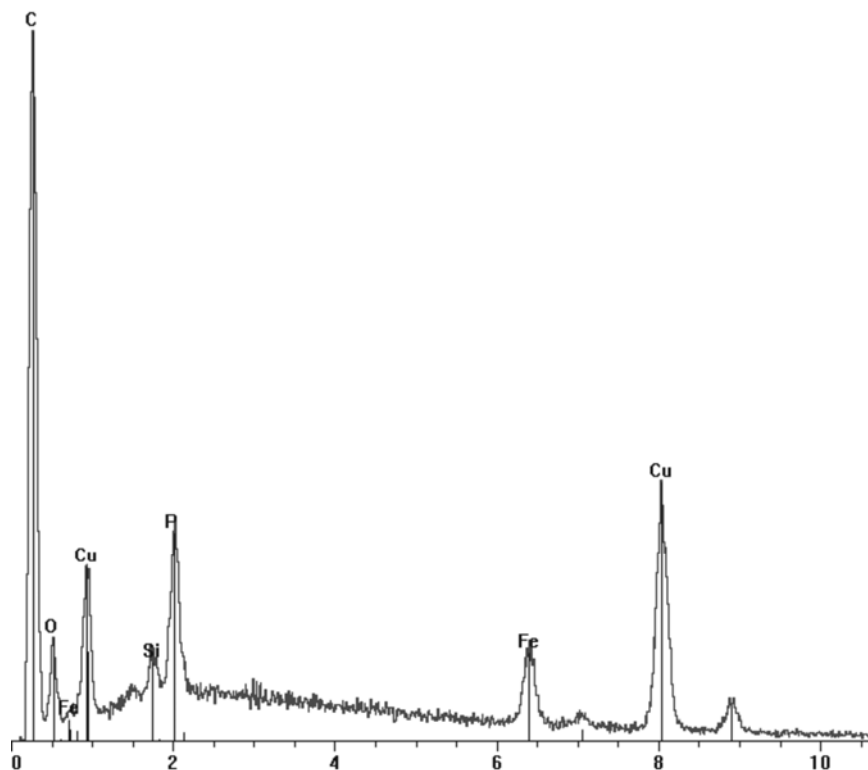


Abbildung 32: EDX-Analyse der Zersetzungsreaktion von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ mit PPO als Stabilisator.

Diese Voruntersuchungen zeigen deutlich das Potential der Precursoren. Um isolierbare Nanopartikel zu erhalten, müssen jedoch Liganden als Stabilisatoren verwendet werden.

3.3.2 $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ als Precursor für Wolframphosphidnanopartikel

Durch Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (105 mg, 0.16 mmol) in Mesitylen bei 180 °C und durch Stabilisation mit Ölsäure (AO) und Hexadecylamin (HDA) konnten Wolframphosphidnanopartikel dargestellt werden. Durch unterschiedliche Verhältnisse von Precursor und Stabilisatoren ($[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$:AO:HDA = 1:1:1, 1:0.5:0.5 and 1:0.1:0.1) wurden unterschiedlich gute Ergebnisse erhalten (Gleichung (51)).

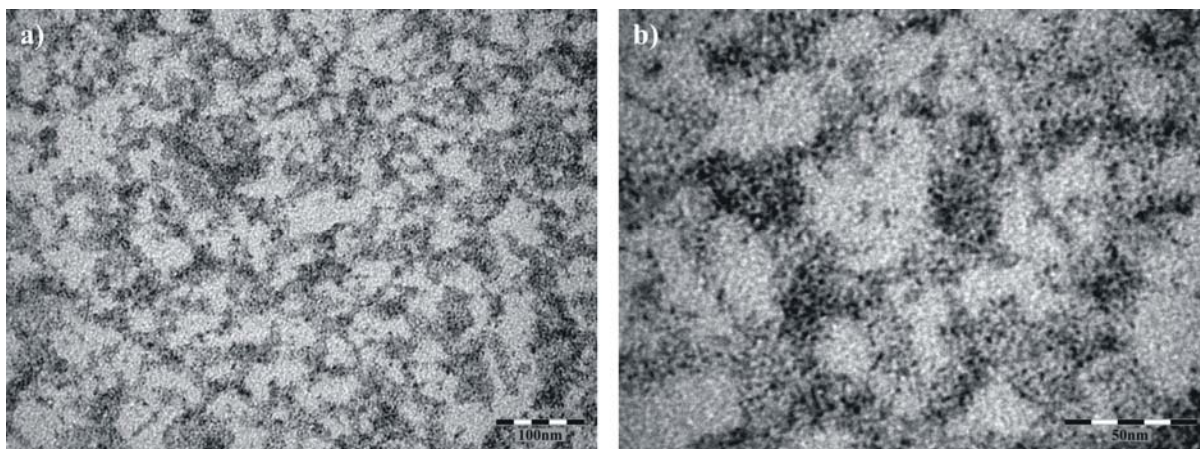


Abbildung 33: TEM-Aufnahme der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ mit AO und HDA als Stabilisatoren in einem Verhältnis 1:0.5:0.5.

So zeigten die TEM-Aufnahmen der Umsetzungen mit den Verhältnissen 1:1:1 und 1:0.1:0.1 nur größere Blöcke, was nur ein Indiz für Zersetzung, aber nicht für Stabilisation von Nanopartikeln ist. Bei einem Verhältnis von 1:0.5:0.5 war jedoch die Bildung von sehr kleinen Nanopartikeln zu beobachten. Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 33) zeigen, dass sich bei einem Verhältnis von 1:0.5:0.5 kleine Nanopartikel (1.5 - 3.5 nm) von homogener Größe und Form bilden. Die Größenverteilung ist in Abbildung 34 dargestellt und zeigt eine mittlere Größe der Nanopartikel von 2.46 nm mit einer Standardabweichung von 0.41 nm. Dies bestätigt die Homogenität der Partikel. Aus der Elementaranalyse (N/H/C) von dieser Reaktion durch Fällung mit MeOH isolierten Nanopartikel ergibt sich ein Partikelkern:AO:HDA-Verhältnis von 8:2:1.

Diese vorläufigen Untersuchungen zeigen die Eignung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ als Precursor zur Synthese von Wolframphosphidnanopartikeln, aber weitere Untersuchungen müssen folgen, um hierbei die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden.

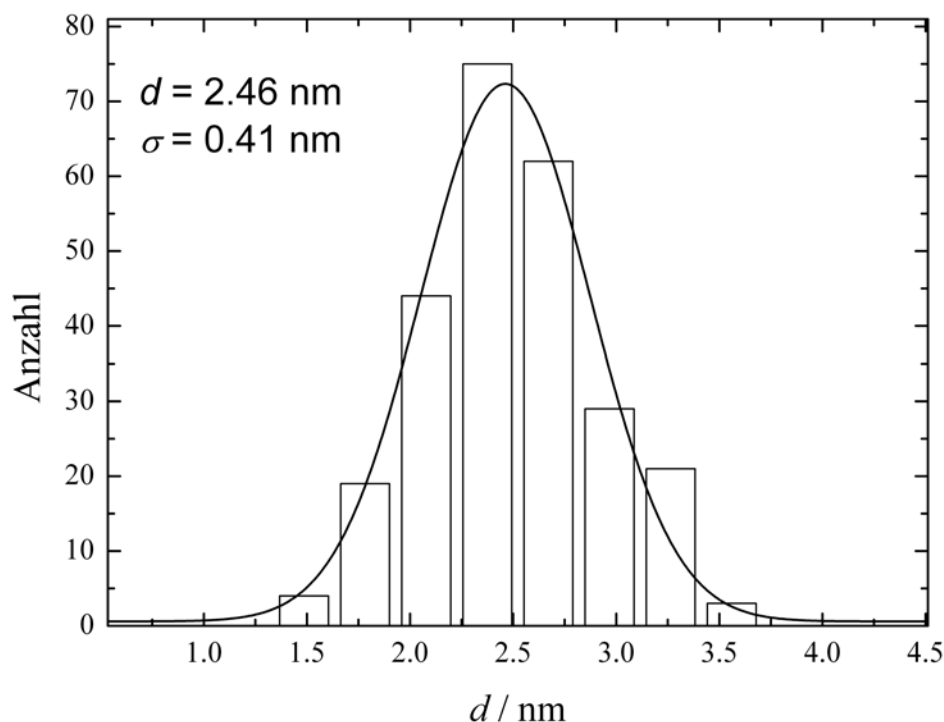


Abbildung 34: Größenverteilung der Partikel der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ mit AO und HDA als Stabilisatoren in einem Verhältnis 1:0.5:0.5.

3.3.3 $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ als Precursor für Wolframphosphidnanopartikel

Durch die Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ und Ölsäure (AO) und Hexadecylamin (HDA) als Stabilisatoren in Mesitylen konnten Wolframphosphidnanopartikel dargestellt werden. Um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden, wurden Reaktionsserien, bei denen das Verhältnis von Precursor zu Stabilisatoren, Konzentration des Precursors bzw. Temperatur variiert wurden, durchgeführt.

Effekt unterschiedlicher Precursor/Stabilisatoren-Verhältnisse

Um den Effekt von unterschiedlichen Precursor/Stabilisatoren-Verhältnissen zu untersuchen, wurde $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ (107 mg, 0.3 mmol) in Mesitylen bei 150 °C mit AO und HDA als Stabilisatoren in den Verhältnissen 1:1:1, 1:3:3, 1:0.5:0.5 bzw. 1:0.1:0.1 umgesetzt (Gleichung (52)).



Die Zersetzungen mit Verhältnissen von 1:1:1, 1:3:3, und 1:0.5:0.5 ergaben keine Nanopartikel, sondern nur undefinierte Zersetzungsprodukte (Abbildung 35 (a) und (b)). Im Fall einer Stöchiometrie von 1:0.1:0.1 von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ zu Stabilisatoren waren kleine Partikel mit Größen zwischen 3 und 9 nm zu beobachten (Abbildung 35 (c)).

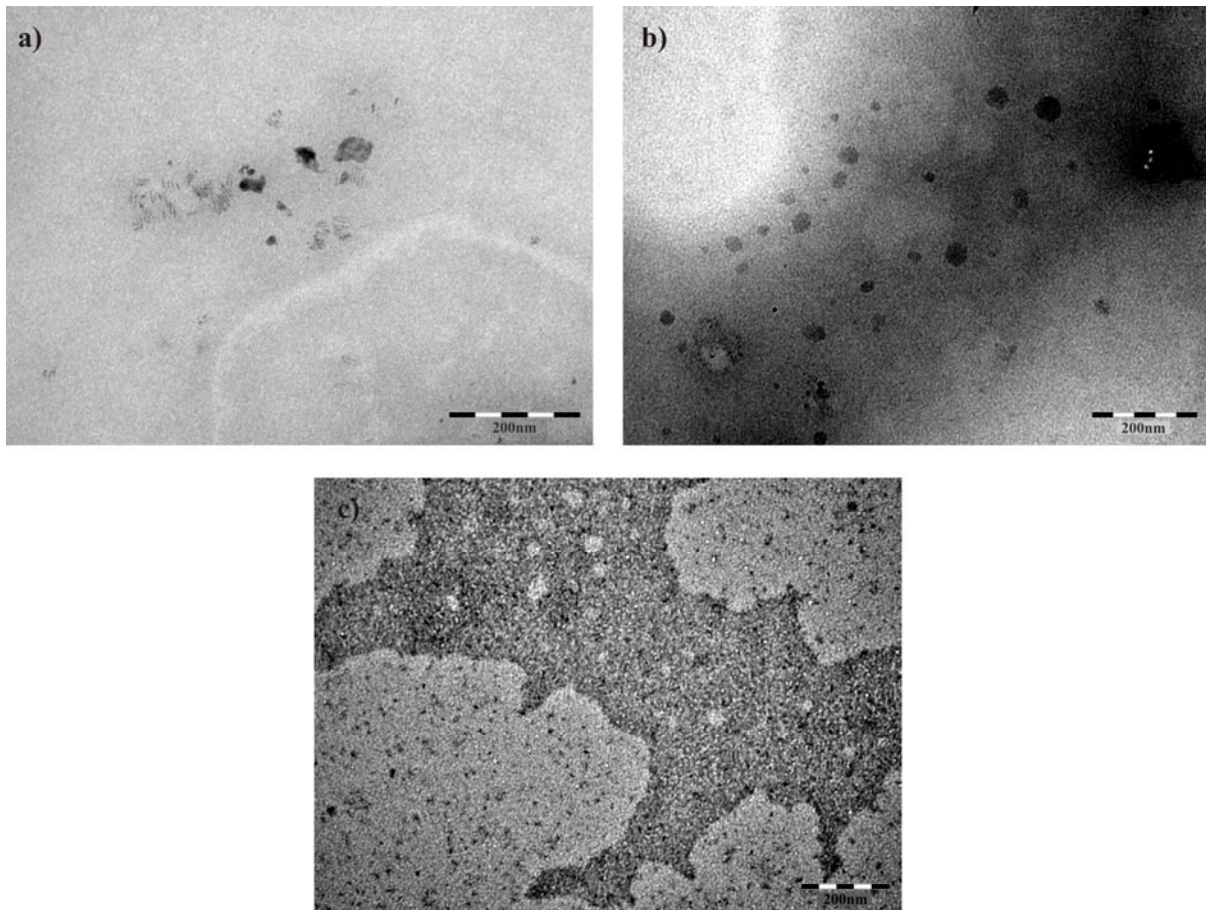


Abbildung 35: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ mit AO und HDA als Stabilisatoren in den Verhältnissen 1:1:1 (a), 1:3:3 (b) bzw. 1:0.1:0.1 (c).

Es sollte zu erwarten sein, dass bei größeren Mengen an Stabilisatoren, eine bessere Stabilisation der Nanopartikel und bessere Kontrolle der Größe und Form der Nanopartikel gewährleistet sein sollte. Aber tatsächlich ist hier der gegensätzliche Effekt zu beobachten, da das beste Ergebnis mit einem Verhältnis von 1:0.1:0.1 erhalten wurde und für alle folgenden Untersuchungen übernommen wurde. Der Grund für dieses Verhalten könnte sein, dass sich bei einem Überschuss an AO und HDA neue molekulare Komplexe bilden, die sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen. Diese Hypothese sollte allerdings zum Beispiel mittels NMR-Spektroskopie überprüft werden.

Effekt unterschiedlicher Precursorkonzentrationen und unterschiedlicher Zersetzungstemperaturen

Außerdem kann die Konzentration des Precursors eine wichtige Rolle spielen, um die optimalen Reaktionsbedingungen zur Synthese von Nanopartikel zu finden. $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ in Konzentrationen von 0.03, 0.006 bzw. 0.15 mol/L wurde in Mesitylen bei 150 °C mit AO und HDA als Stabilisatoren zersetzt (Gleichung (53)).



Im Falle einer Konzentration von 0.006 mol/L zeigten die TEM-Aufnahmen keine Nanopartikel, sondern nur undefinierte Zersetzungsprodukte (Abbildung 36 (b)). Mit einer Konzentration von 0.15 mol/L (Abbildung 36 (c)) konnte aber eine Verbesserung der ursprünglichen Reaktionsbedingungen erreicht werden (0.03 mol/L, Abbildung 36 (a)). Die so dargestellten Partikel zeigen eine kleine Größenverteilung. Die Größe der größtenteils runden Partikel liegt zwischen 1 und 2 nm.

Der dritte Parameter der variiert wurde war die Reaktionstemperatur. Im Falle von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ wurde die Temperatur von 150 °C auf 200 °C erhöht, da bei Temperaturen unter 150 °C keine Zersetzung zu beobachten war (Gleichung (54)).



Die Erhöhung der Temperatur erbrachte keine Verbesserung der zuvor erhaltenen Ergebnisse. Die TEM-Aufnahmen zeigten undefinierte Zersetzungsprodukte und keine Stabilisierung von Nanopartikeln.

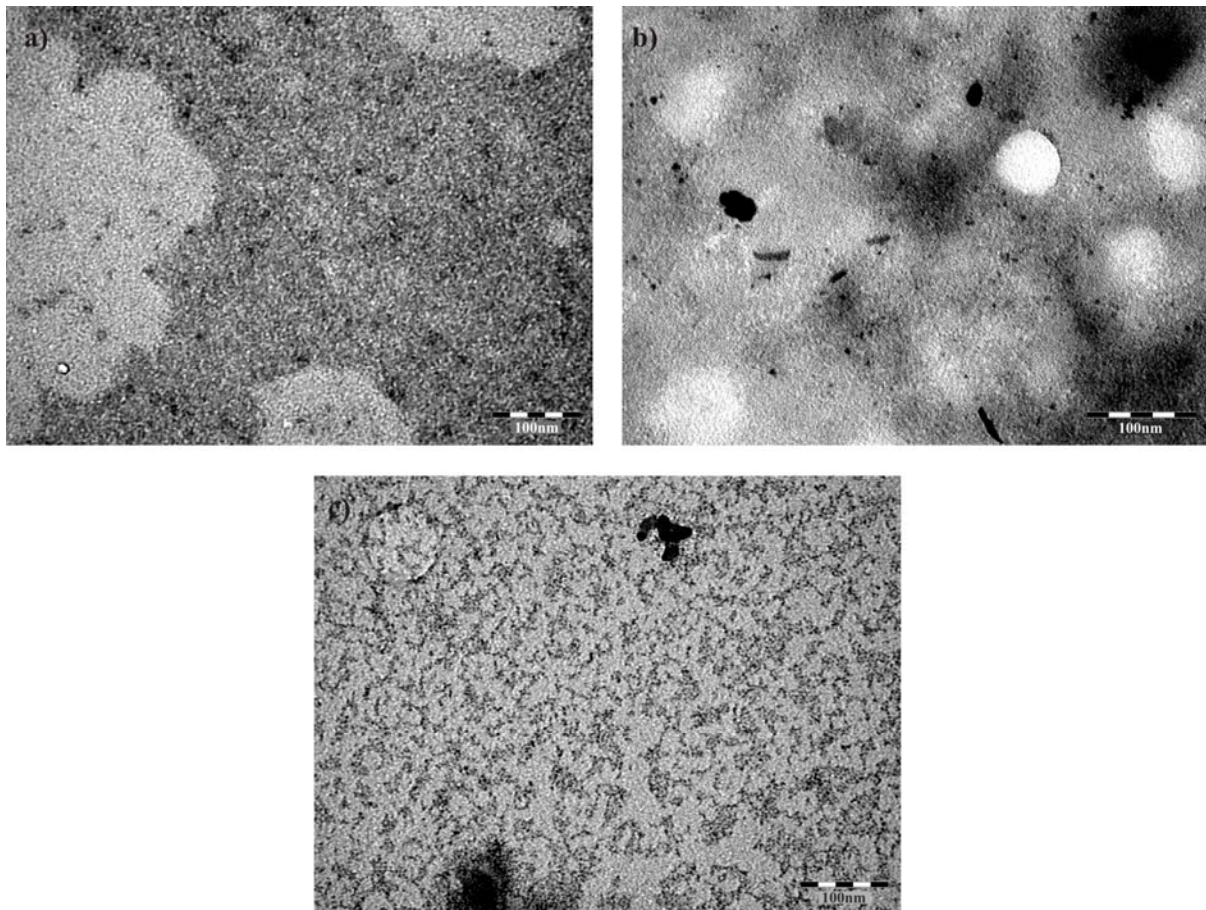


Abbildung 36: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ in Konzentrationen von 0.03 (a), 0.006 (b) bzw. 0.15 mol/L (c) mit AO und HDA als Stabilisatoren.

Zusammenfassung der Reaktionsreihen

Die besten Ergebnisse für die Synthese von Wolframphosphidnanopartikeln homogener Größe und Form ergaben sich bei der Zersetzung einer 0.15 mol/L Lösung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ in Mesitylen bei 150 °C mit einem Precursor/Stabilisatoren (AO und HDA) - Verhältnis von 1:0.1:0.1. Die Isolierung dieser Nanopartikel erfolgte durch Ausfällen mit MeOH und anschließendem Zentrifugieren, was zu einem schwarzen Pulver von Wolframphosphidnanopartikeln führt.

Charakterisierung der Wolframphosphidnanopartikel

Die Größenverteilung der isolierten Partikel ist in Abbildung 37 dargestellt und zeigt eine mittlere Größe der Nanopartikel von 2.13 nm mit einer Standardabweichung von 0.41 nm. Dies bestätigt die Homogenität der Partikel.

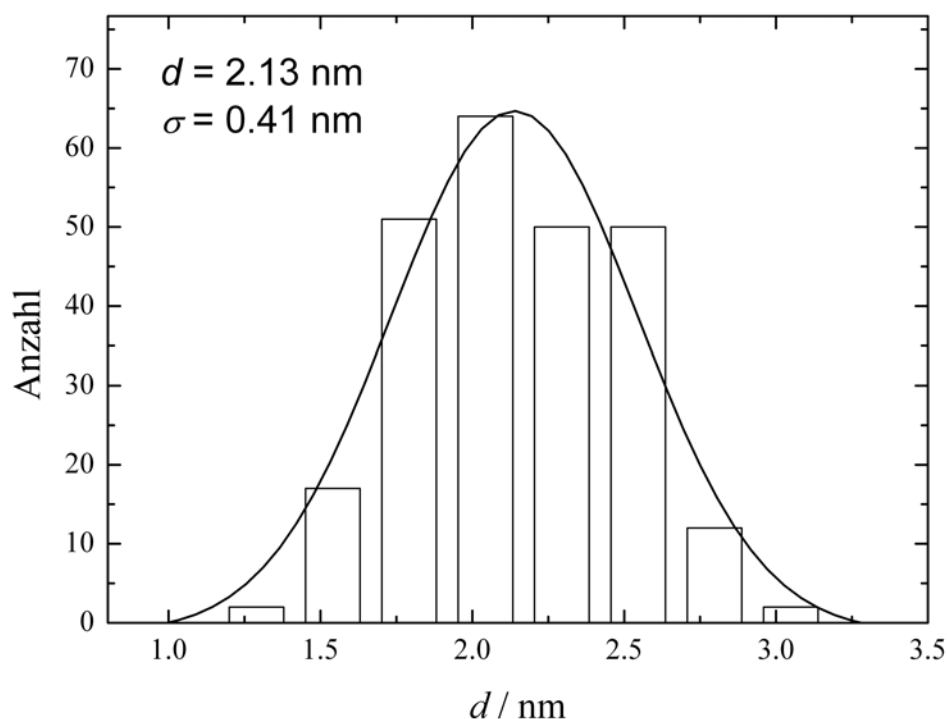


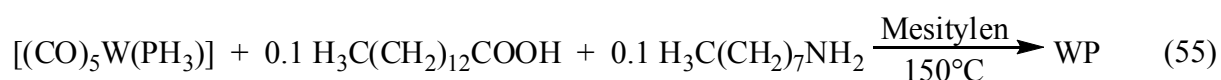
Abbildung 37: Größenverteilung der isolierten Wolframphosphidpartikel.

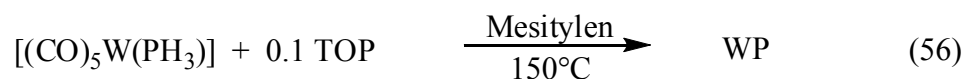
Aus der Elementaranalyse (N/H/C) dieser Nanopartikel ergibt sich ein Partikelkern:AO:HDA-Verhältnis von 9:2:1.

Zur weiteren Charakterisierung könnte die NMR-Spektroskopie dienen, wobei Festkörper-NMR-Spektren Aufschlüsse sowohl über den Partikelkern, als auch über dessen Hülle geben könnte. Weiterhin sollte es möglich sein durch HREM-Aufnahmen der kleinen Partikel bessere Abbildungen der Partikel zu erhalten und zusätzlich die Kristallinität zu bestimmen, was allerdings auch durch Pulverdiffraktometrie möglich sein sollte.

Weiterführende Reaktionen: Effekt unterschiedlicher Stabilisatoren

Um die vorherigen Reaktionen auf unterschiedlich Stabilisatoren auszuweiten, wurde die Zersetzung 0.15 mol/L $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ in Mesitylen mit Myristinsäure ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) und Octylamin ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$) (Gleichung (55)) bzw. Trioctylphosphan (TOP) (Gleichung (56)) als Stabilisatoren durchgeführt.





TEM-Aufnahmen dieser Reaktionen zeigen, dass keine bessere Stabilisierung als mit AO und HDA erreicht werden konnte. Stattdessen findet man Partikel von sehr inhomogener Größe und Form.

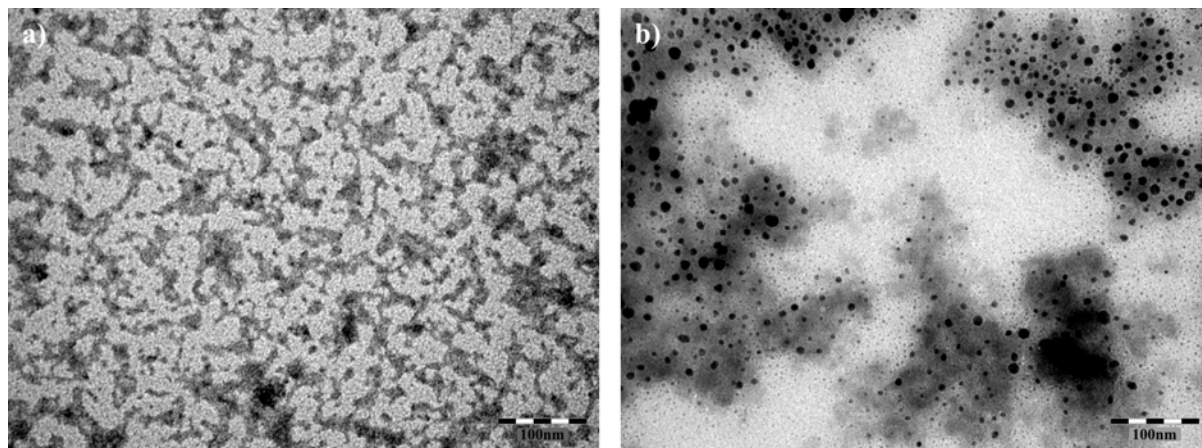


Abbildung 38: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ mit Myristinsäure und Octylamin (a) und TOP (b) als Stabilisatoren.

3.3.4 $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ als Precursor für Eisenphosphidnanopartikel

Durch die Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ und Ölsäure (AO) und Hexadecylamin als Stabilisatoren in Mesitylen konnten Eisenphosphidnanopartikel dargestellt werden. Um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden, wurden Reaktionsserien, bei denen das Verhältnis von Precursor zu Stabilisatoren, Konzentration des Precursors bzw. Temperatur variiert wurden, durchgeführt.

Effekt unterschiedlicher Precursor/Stabilisatoren-Verhältnisse

Die erste Variable, die verändert wurde, war das Verhältnis von Precursor zu Stabilisatoren. Dazu wurde $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ (101 mg, 0.5 mmol) in Mesitylen bei 150 °C mit AO und HDA als Stabilisatoren in den Verhältnissen 1:1:1, 1:5:5, 1:0.5:0.5 bzw. 1:0.1:0.1 zersetzt (Gleichung (57)).



Bei einem Überschuss an Stabilisatoren ($[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]:\text{AO}:\text{HDA} = 1:5:5$) zeigen die TEM-Aufnahmen Nanopartikel, die sich in einer Art Stabilisatormatrix bilden (Abbildung 39 (a), (b)). Dieses Phänomen ist bei einer Stabilisatormischung aus langkettigen Aminen und Carbonsäuren bereits beschrieben und als Mesophasen bekannt [83].

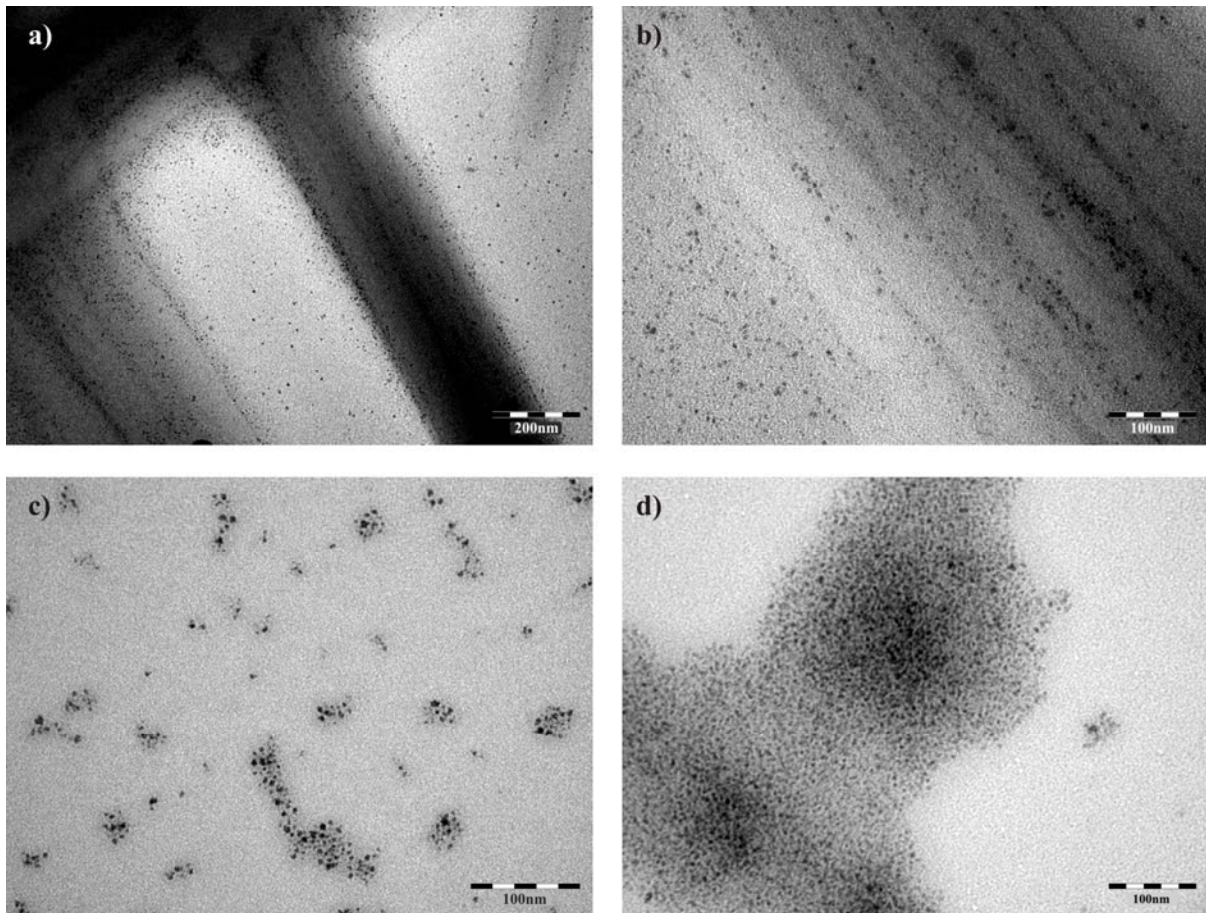


Abbildung 39: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ mit AO und HDA als Stabilisatoren in den Verhältnissen 1:3:3 (a, b), 1:1:1 (c) bzw. 1:0.5:0.5 (d).

Dagegen zeigen die TEM-Aufnahmen der stöchiometrischen Umsetzung ($[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]:\text{AO}:\text{HDA} = 1:1:1$) „freie“ Nanopartikel, die sich allerdings in Größe und Form noch stark unterscheiden (Abbildung 39 (c)). Bei einem Unterschuss an Stabilisatoren ($[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]:\text{AO}:\text{HDA} = 1:0.5:0.5$) zeigen die TEM-Aufnahmen, analog zu $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$, die besten Ergebnisse mit homogenen Partikeln mit Größen zwischen 2.5 und 3.5 nm (Abbildung 39 (d)). Dieses Verhältnis von Precursor zu Stabilisatoren wurde auf alle folgenden Reaktionen übertragen.

Effekt unterschiedlicher Precursorkonzentrationen und unterschiedlicher Zersetzungstemperaturen

Analog zur Reaktionsserie von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ wurde die Konzentration des Precursors variiert. $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ in Konzentrationen von 0.05, 0.01 bzw. 0.25 mol/L wurde in Mesitylen bei 150 °C mit AO und HDA als Stabilisatoren zersetzt (Gleichung (58)).



Im Falle einer Konzentration von 0.25 mol/L zeigten die TEM-Aufnahmen keine Nanopartikel, sondern nur undefinierte Zersetzungsprodukte. Mit einer Konzentration von 0.01 mol/L (Abbildung 40 (a)) zeigten TEM-Aufnahmen eine Agglomeration von sehr kleinen Partikeln. Demnach war die ursprünglich gewählte Konzentration (0.05 mol/L) die optimale Konzentration (Abbildung 40 (b)), die für alle folgenden Reaktionen übernommen wurde.

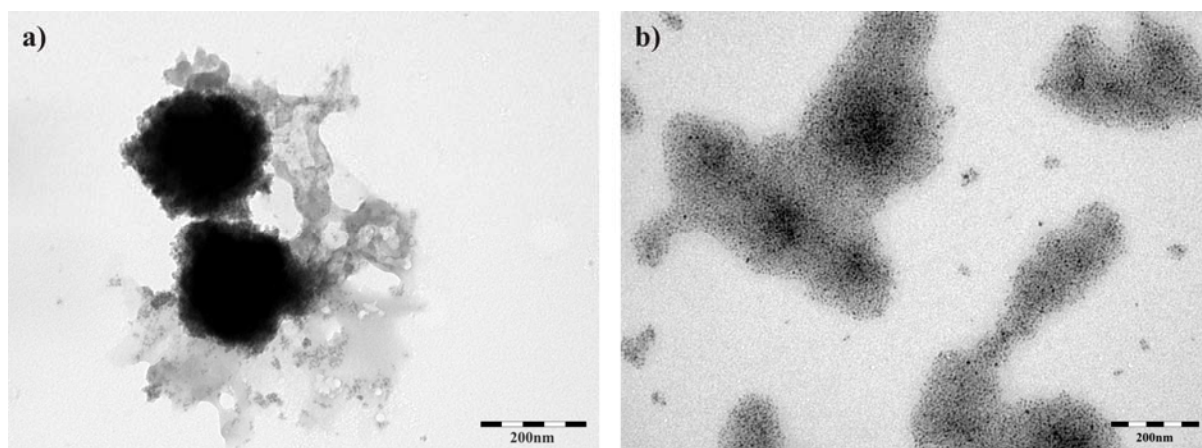


Abbildung 40: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ in Konzentrationen von 0.01 (a) bzw. 0.05 mol/L (b) mit AO und HDA als Stabilisatoren.

Der dritte Parameter der variiert wurde war wiederum die Reaktionstemperatur. Im Falle von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ wurde die Temperatur von 150 °C auf 100 °C erniedrigt bzw. auf 200 °C erhöht (Gleichung (59)).



Sowohl die Erniedrigung als auch die Erhöhung der Temperatur erbrachte keine Verbesserung der zuvor erhaltenen Ergebnisse. Die TEM-Aufnahmen der Zersetzung bei 100 °C zeigten undefinierte Zersetzungsprodukte und keine Stabilisierung von Nanopartikeln (Abbildung 41 (a)). Bei einer Zersetzungstemperatur von 200 °C könnte es sich um eine Agglomerisierung

von sehr kleinen Partikeln handeln (Abbildung 41 (b)). Daraus ergibt sich für alle weiteren Reaktionen eine Zersetzungstemperatur von 150 °C.

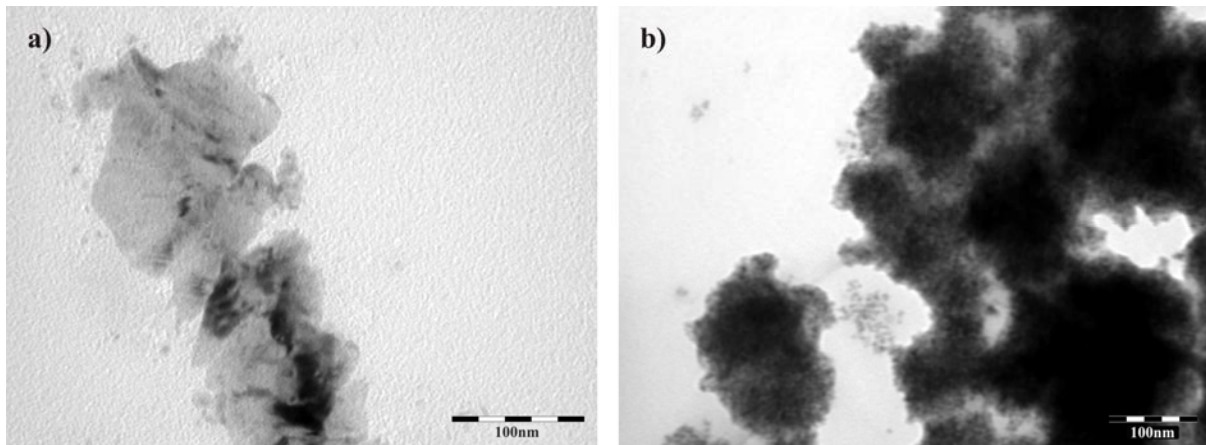


Abbildung 41: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(CO)_4Fe(PH_3)]$ bei Temperaturen von 100 °C (a) bzw. 200 °C (b).

Zusammenfassung der Reaktionsreihen

Die besten Ergebnisse für die Synthese von Eisenphosphidnanopartikeln homogener Größe und Form ergaben sich bei der Zersetzung einer 0.05 mol/L Lösung von $[(CO)_4Fe(PH_3)]$ in Mesitylen bei 150 °C mit einem Precursor/Stabilisatoren (AO und HDA) -Verhältnis von 1:0.5:0.5. Die Isolierung dieser Nanopartikel erfolgte durch Ausfällen mit MeOH und anschließendem Zentrifugieren, was zu einem schwarzen Pulver von Eisenphosphidnanopartikeln führt.

Charakterisierung der Eisenphosphidnanopartikel

Die Größenverteilung der isolierten Partikel ist in Abbildung 42 dargestellt und zeigt eine mittlere Größe der Nanopartikel von 3.36 nm mit einer Standardabweichung von 0.66 nm. Dies bestätigt die Homogenität der Partikel.

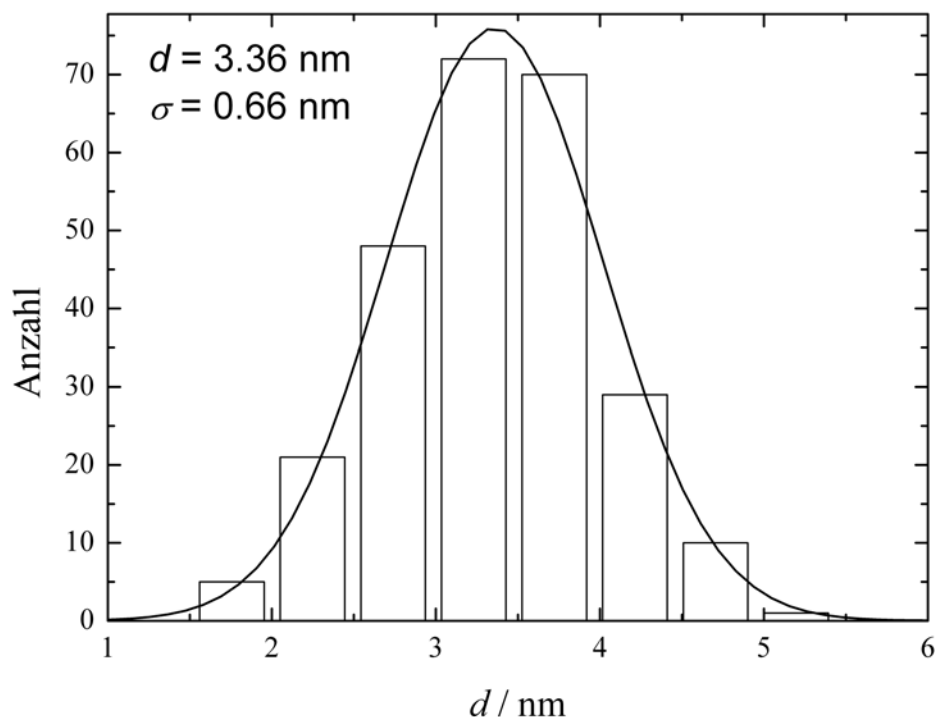


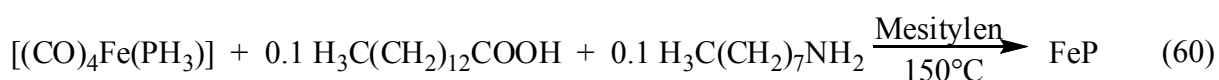
Abbildung 42: Größenverteilung der isolierten Eisenphosphidnanopartikel.

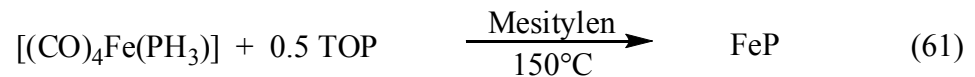
Aus der Elementaranalyse (Fe/P) dieser Nanopartikel ergibt sich ein Fe:P-Verhältnis von 1:0.97, was im Rahmen der Messgenauigkeit der im Precursor vorgegebenen Stöchiometrie (Fe:P = 1:1) entspricht.

Zur weiteren Charakterisierung könnte die NMR-Spektroskopie dienen, wobei Festkörper-NMR-Spektren Aufschlüsse sowohl über den Partikelkern, als auch über dessen Hülle geben könnten. Weiterhin sollte es möglich sein durch HREM-Aufnahmen der kleinen Partikel bessere Abbildungen der Partikel zu erhalten und zusätzlich die Kristallinität zu bestimmen, was allerdings auch durch Pulverdiffraktometrie möglich sein sollte.

Weiterführende Reaktionen: Effekt unterschiedlicher Stabilisatoren

Um die vorherigen Reaktionen auf unterschiedlich Stabilisatoren auszuweiten, wurde die Zersetzung 0.05 mol/L $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ in Mesitylen mit Myristinsäure ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) und Octylamin ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$) (Gleichung (60)) bzw. Trioctylphosphan (TOP) (Gleichung (61)) als Stabilisatoren durchgeführt.





TEM-Aufnahmen dieser Reaktionen zeigen, dass keine bessere Stabilisierung wie mit AO und HDA erreicht werden konnte. Stattdessen findet man nur größere Agglomerate, die nur Zersetzung und nicht die Stabilisierung von Partikeln zeigen.

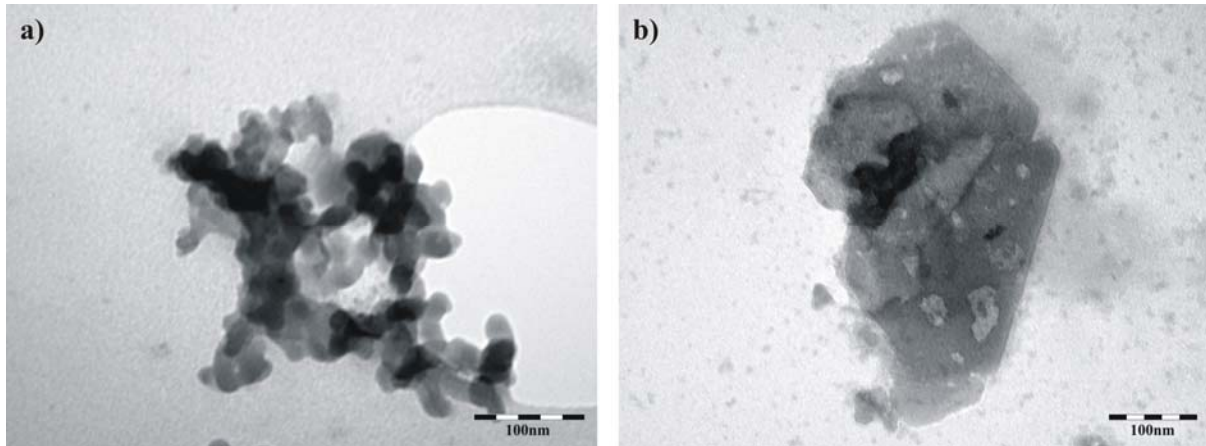


Abbildung 43: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ mit Myristinsäure und Octylamin (a) und TOP (b) als Stabilisatoren.

Durch den Einsatz von single-source-precursoren konnte gezeigt werden, dass durch die niedrigeren Zersetzungstemperaturen, im Vergleich zu anderen Synthesewegen (Reaktionstemperaturen: 300 - 1100 °C), die dargestellten Nanopartikel einheitliche Größen und Zusammensetzungen besitzen. Durch den Einsatz von ausschließlich P-H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylen ($[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$, $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$) als single-source-precursoren konnten saubere Produkte mit dem M:P-Verhältnis des Precursors erhalten werden.

4. Experimentelles

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Anwendung destilliert. Die Synthese der Nanopartikel erfolgte in Fisher Porter Schlenks im geschlossenen System.

Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Überleiten über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträgern wurden Feuchtigkeitsspuren entfernt.

Für die photochemisch induzierten Reaktionen wurde eine Quecksilberdampfampe der Firma Hanau (Typ: TQ 150/ TQ 718) verwendet.

4.1.2 Spektroskopie

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an den Geräten Avance 400 (^1H : 400.132 MHz; ^{31}P : 161.975 MHz) und Avance 300 (^1H : 300.131 MHz; ^{31}P : 121.495 MHz) der Firma BRUKER.

Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H -NMR) bzw. 85%ige Phosphorsäure (^{31}P -NMR) als externen Standard. Positive Vorzeichen relativ zum Standard kennzeichnen Tieffeldverschiebung. Die Kopplungskonstanten J werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben.

Zur Simulation der NMR-Spektren wurde das Programm WINDAISY [49] verwendet.

Für die Aufnahme der Massenspektren standen die Massenspektrometer Finnigan MAT 95 (FD) und Finnigan MAT SSQ 710 A (EI) zur Verfügung.

Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma DIGILAB (FTS 800) aufgenommen. Dabei wurden KBr-Verreibungen bzw. Lösungen in KBr-Küvetten verwendet.

Für die TEM-Aufnahmen wurden Kupfernetze mit Kohlenstoffbeschichtung verwendet. Die Aufnahme der TEM-Bilder erfolgte an dem Mikroskop JEOL JEM – 1011.

4.2 Ausgangssubstanzen

Folgende Ausgangssubstanzen standen entweder zur Verfügung oder wurden nach Literaturvorschrift bzw. analog zur Literaturvorschrift hergestellt: $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ [84], $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ [48], $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ [8], $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PH}_3)]$ [8], $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{nbd})]$ [37], $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{NCPH})_3]$ [38] $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**6**) [17].

4.2.1 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PH}_3)_2]$ (**1**) [5]

Eine Lösung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{nbd})]$ (2.72g, 7.01 mmol) in 100 ml THF wird mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (3.51 g, 14.02 mmol) und Methanol (1.62 g, 50.47 mmol) versetzt und 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten am Hochvakuum entfernt. Nach der Sublimation (10^{-3} mbar, 60°C) des Rückstands an einen wassergekühlten Kühlfinger erhält man **1** als gelbe kristalline Verbindung.

Ausbeute: 1.59 g (63 % bezogen auf $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{nbd})]$)

Analytische Daten für **1**:

IR (Toluol-Lösung)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2034(\text{s}), 1941(\text{s}), 1923(\text{s}), 1893(\text{w});$ $\tilde{\nu}_{\text{PH}} [\text{cm}^{-1}] = 2325(\text{w})$
MS (EI, 70 eV)	$m/z = 364 (M^+, 58 \%), 336 (M^+ - \text{CO}, 18 \%), 308 (M^+ - 2 \text{CO}, 84 \%), 280 (M^+ - 3 \text{CO}, 86 \%), 252 (M^+ - 4 \text{CO}, 39 \%)$
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = 2.77 (\text{m}, {}^1J_{\text{PH}} = 328.5 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{PH}} = 11.1 \text{ Hz}, \text{PH}_3, 6 \text{ H})$ (Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = -177 (\text{m}, {}^2J_{\text{PP}} = 13.1 \text{ Hz}, {}^1J_{\text{PH}} = 328.5 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{PH}} = 11.1 \text{ Hz}, {}^1J_{\text{PW}} = 207.2 \text{ Hz})$ (Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = -177 (\text{s}, {}^1J_{\text{PW}} = 207.2 \text{ Hz})$
Elementaranalyse	ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$ (363.88 g/mol): C 13.20 %; H 1.82 %; gef. C 13.56 %; H 1.82 %

4.2.2 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$ (**2**) [5]

Eine Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (12 g, 34.1 mmol) in 300 ml PhCN wird sieben Tage refluxiert, wobei eine Lösung von $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{NCPH})_3]$ entsteht. Anschließend wird die Reaktionslösung auf ca. 40 ml eingengt und mit 200 ml Et_2O versetzt. Der entstandene Niederschlag von $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{NCPH})_3]$ (6.128g, 10.62 mmol) wird abfiltriert, mit Et_2O gewaschen, kurz am Vakuum getrocknet und anschließend in ca. 100 ml THF suspendiert. Diese Suspension wird mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (7.98 g, 31.86 mmol) und Methanol (3.67 g, 0.115 mol) versetzt und 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf 40 ml und Zugabe von 80 ml Et_2O wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Et_2O und THF gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man **2** als gelbes Pulver.

Ausbeute: 2.63 g (21 % bezogen auf $[\text{W}(\text{CO})_6]$)

Analytische Daten für **2**:

IR (Toluol-Lösung) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 1961(\text{s}), 1871(\text{s}); \tilde{\nu}_{\text{PH}} [\text{cm}^{-1}] = 2323(\text{w})$

MS (EI, 70 eV) $m/z = 370 (M^+, 56 \%), 342 (M^+ - \text{CO}, 10 \%), 314 (M^+ - 2 \text{CO}, 29 \%), 286 (M^+ - 3 \text{CO}, 10 \%)$

^1H -NMR (C_6D_6) $\delta [\text{ppm}] = 3.01 (\text{m}, {}^1J_{\text{PH}} = 316.5 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{PH}} = 11.4 \text{ Hz}, \text{PH}_3, 9 \text{ H})$
(Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)

^{31}P -NMR (C_6D_6) $\delta [\text{ppm}] = -168 (\text{m}, {}^2J_{\text{PP}} = 13.8 \text{ Hz}, {}^1J_{\text{PH}} = 316.5 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{PH}} = 11.4 \text{ Hz}, {}^1J_{\text{PW}} = 202.0 \text{ Hz})$
(Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta [\text{ppm}] = -168 (\text{s}, {}^1J_{\text{PW}} = 202.0 \text{ Hz})$

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{P}_3\text{W}$ (369.86 g/mol): C 9.74 %; H 2.45 %;
gef. C 9.97 %; H 2.37 %

4.3 Darstellung von P–H-funktionellen Übergangsmetall-carbonylverbindungen ausgehend von $P_2(SiMe_3)_4$

4.3.1 Darstellung von $[(CO)_5W(P_2H_4)W(CO)_5]$ (**5**)

Zu einer Lösung von $[W(CO)_5(thf)]$ (58.65 ml, 34.10 mmol/l, 2.00 mmol) in THF, die durch Bestrahlen von $[W(CO)_6]$ (6.0 g, 17.05 mmol) in 500 ml THF hergestellt wurde, wird eine Lösung von $P_2(SiMe_3)_4$ (355 mg, 1.00 mmol) in 25 ml THF gegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Methanol (0.16 ml, 4.00 mmol) wird die Reaktionsmischung 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Reaktionsmischung zeigt ein Produktverhältnis von **5** : **8** = 60 : 40 (**5**: $[(CO)_5W(P_2H_4)W(CO)_5]$; **8**: $[(CO)_4W(\mu-PH_2)]_2$). Der feste Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Kieselgel (ca. 2 g) versetzt. Anschließend wird bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt an Kieselgel (Hexan, Säule 50×4 cm). Dabei wird zunächst mit Hexan eine rote Bande von **8** eluiert. Durch eluieren mit Toluol erhält man eine grünliche Lösung von **5**. Durch Umkristallisation von **5** aus CH_2Cl_2 bei -25 °C erhält man **5** in Form von schwach grünen Stäbchen.

Ausbeute: 437 mg (61 % bezogen auf $P_2(SiMe_3)_4$)

Analytische Daten für **5**:

IR (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}_{CO}$ [cm^{-1}] = 2074(s), 2033(m), 1922(br);

$\tilde{\nu}_{PH}$ [cm^{-1}] = 2369(w), 2355(w)

MS (EI, 20eV) m/z = 714 (M^+ , 30 %), 358 $((CO)_5W(PH_3)^+$ 100 %)

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 5.12 (m, $^1J_{PP}$ = 59.1 Hz, $^1J_{PH}$ = 342.9 Hz, $^2J_{PH}$ = 29.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.6 Hz, PH_2 , 4 H)

(Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)

^{31}P -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -132 (m, $^1J_{PP}$ = 59.1 Hz^(a), $^1J_{PH}$ = 342.9 Hz, $^2J_{PH}$ = 29.0 Hz, $^1J_{PW}$ = 262.1 Hz, $^2J_{PW}$ = 8.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.6 Hz)

(Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten; ^(a) Erklärung siehe Kapitel 3.1.2.1)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = -132 (s, $^1J_{\text{PP}} = 59.1 \text{ Hz}^{(a)}$, $^1J_{\text{PW}} = 262.1 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PW}} = 8.5 \text{ Hz}$) (Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten; ^(a) Erklärung siehe Kapitel 3.1.2.1)
Elementaranalyse	ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$ (713.76 g/mol): C 16.83 %; H 0.56 %; gef. C 16.72 %; H 0.64 %

4.3.2 Umsetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{nbd})]$ mit $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$

Zu einer Lösung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{nbd})]$ (776 mg, 2.00 mmol) in THF wird eine Lösung von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ (710 mg, 2.00 mmol) in 25 ml THF gegeben und 14 Stunden refluxiert. Nach Zugabe von Methanol (0.32 ml, 8.00 mmol) wird die Reaktionsmischung weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse zeigt die Bildung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PH}_3)_2]$ (**1**) (siehe Kapitel 4.2.1).

4.4 Darstellung von zweikernigen PH_2 -verbrückten Übergangsmetallcarbonylverbindungen

4.4.1 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**7**)

Von einer Lösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ (500 ml, 45.76 mmol/l, 22.88 mmol) in THF, die durch Bestrahlen von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (5.034 g, 22.88 mmol) in 500 ml THF hergestellt wurde, wird schrittweise THF am Vakuum entfernt und durch Toluol ersetzt. Dazu wird eine Lösung von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ (4.057 g, 11.44 mmol) in 25 ml Toluol gegeben und 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Methanol (1.85 ml, 45.76 mmol) wird die Reaktionsmischung weitere drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Durch mehrmaliges Extrahieren des Rückstandes mit wenig Methanol kann das ebenso entstandene $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PH}_3)]$ abgetrennt werden. Dabei werden allerdings auch geringe Mengen an **7** mitextrahiert. Durch anschließendes Aufnehmen des Rückstandes in Toluol erhält man eine dunkelgrüne Lösung von **7**. Verbindung **7** kristallisiert aus CH_2Cl_2 bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ in Form von dunkelgrünen Blöcken.

Ausbeute: 1.623 g (36 % bezogen auf $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$)

Analytische Daten für **7**:

IR (KBr-Pressling)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2013(\text{s}), 1996(\text{m}), 1953(\text{vs}), 1937(\text{vs});$ $\tilde{\nu}_{\text{PH}} [\text{cm}^{-1}] = 2369(\text{w}), 2357(\text{w})$
MS (EI, 70eV)	$m/z = 394 (M^+, 48 \%), 366 (M^+ - \text{CO}, 13 \%), 338 (M^+ - 2 \text{CO}, 59 \%), 310 (M^+ - 3 \text{CO}, 15 \%), 282 (M^+ - 4 \text{CO}, 65 \%), 254 (M^+ - 5 \text{CO}, 61 \%), 226 (M^+ - 6 \text{CO}, 100 \%), 198 (M^+ - 7 \text{CO}, 54 \%), 170 (M^+ - 8 \text{CO}, 80 \%), 166 (M^+ - 8 \text{CO} - 4 \text{H}, 35 \%)$
¹H-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta [\text{ppm}] = 6.07 (\text{d}, {}^1J_{\text{PH}} = 363.8 \text{ Hz}, \text{PH}_2, 4 \text{ H})$
³¹P-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta [\text{ppm}] = 122 (\text{t}, {}^1J_{\text{PH}} = 363.8 \text{ Hz})$
³¹P{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta [\text{ppm}] = 122 (\text{s})$
Elementaranalyse	ber. für C ₈ H ₄ O ₈ P ₂ Cr ₂ (394.05 g/mol): C 24.38 %; H 1.02 %; gef. C 24.36 %; H 1.03 %

4.4.2 Darstellung von [(CO)₄W(μ-PH₂)]₂ (**8**)

Von einer Lösung von [W(CO)₅(thf)] (500 ml, 34.20 mmol/l, 17.10 mmol) in THF, die durch Bestrahlen von [W(CO)₆] (6.017 g, 17.10 mmol) in 500 ml THF hergestellt wurde, wird schrittweise THF am Vakuum entfernt und durch Toluol ersetzt. Dazu wird eine Lösung von P₂(SiMe₃)₄ (3.033 g, 8.55 mmol) in 25 ml Toluol gegeben und sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Methanol (1.66 ml, 41.04 mmol) wird die Reaktionsmischung weitere drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Durch mehrmaliges Extrahieren des Rückstandes mit wenig Methanol kann das ebenso entstandene [(CO)₅W(PH₃)] abgetrennt werden. Dabei werden allerdings auch geringe Mengen an **8** mitextrahiert. Durch anschließendes Aufnehmen des Rückstands in Toluol erhält man eine rote Lösung von **8**. Verbindung **8** kristallisiert aus CH₂Cl₂ bei -25 °C in Form von roten Prismen.

Ausbeute: 2.135 g (38 % bezogen auf [W(CO)₆])

Analytische Daten für **8**:

IR (KBr)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹] = 2025(s), 1993(m), 1957(vs), 1937(vs); $\tilde{\nu}_{\text{PH}}$ [cm ⁻¹] = 2383(w), 2369(w)
MS (EI, 70eV)	m/z = 658 (M^+ , 48 %), 630 ($M^+ - \text{CO}$, 42 %), 600 ($M^+ - 2 \text{ CO} - 2 \text{ H}$, 50 %), 570 ($M^+ - 3 \text{ CO} - 4 \text{ H}$, 100 %), 542 ($M^+ - 4 \text{ CO} - 4 \text{ H}$, 40 %), 514 ($M^+ - 5 \text{ CO} - 4 \text{ H}$, 43 %), 486 ($M^+ - 6 \text{ CO} - 4 \text{ H}$, 49 %), 458 ($M^+ - 7 \text{ CO} - 4 \text{ H}$, 49 %), 430 ($M^+ - 8 \text{ CO} - 4 \text{ H}$, 95 %)
¹H-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 5.41 (m, ¹ J _{PH} = 391.9 Hz, ³ J _{PH} = 0.7 Hz, ² J _{HH} = 3.1 Hz, ⁴ J _{HH} = 8.7 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.6 Hz, PH ₂ , 4 H) (Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)
¹H-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 5.41 (s, PH ₂ , 4 H)
³¹P-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 8 (m, ² J _{PP} = 1.5 Hz, ¹ J _{PH} = 391.9 Hz, ³ J _{PH} = 0.7 Hz, ² J _{HH} = 3.1 Hz, ⁴ J _{HH} = 8.7 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.6 Hz, ¹ J _{PW} = 164.8 Hz) (Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)
³¹P{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 8 (s, ¹ J _{PW} = 164.8 Hz)
Elementaranalyse	ber. für C ₈ H ₄ O ₈ P ₂ W ₂ (657.74 g/mol): C 14.61 %; H 0.61 %; gef. C 14.97 %; H 0.70 %

4.4.3 Darstellung von [(CO)₄W(μ-PH₂)₂W(CO)₃(PH₃)] (**9**)

Eine Lösung von [(CO)₄W(μ-PH₂)₂] (**8**) (400 mg, 0.6 mmol) und P(SiMe₃)₃ (600 mg, 2.4 mmol) in 50 ml THF wird 9.5 Stunden mit einer Quecksilberniederdrucklampe bestrahlt und anschließend mit 0.5 ml MeOH versetzt und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten am Hochvakuum entfernt. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt ein Produktverhältnis von **1** : **8** : **9** : **10** = 8 : 15 : 62 : 15 (**1**: [(CO)₄W(PH₃)₂]; **8**: [(CO)₄W(μ-PH₂)₂]; **9**: [(CO)₄W(μ-PH₂)₂W(CO)₃(PH₃)]; **10**: [(CO)₄W(μ-PH₂)₂W(CO)₂(PH₃)₂]). Der feste Rückstand wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Kieselgel (ca. 1 g) versetzt. Anschließend wird bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische

Aufarbeitung erfolgt an Kieselgel (Hexan, Säule 20×5 cm). Dabei wird die Polarität kontinuierlich durch Toluol erhöht. Dabei wird mit reinem Hexan zunächst das eingesetzte Edukt **8** (135 mg, 34 %) in Form einer hellroten Bande eluiert. Bei einem Lösungsmittelgemisch von Hexan : Toluol = 3 : 1 kann **9** (70 mg, 18 %) als Hauptprodukt eluiert werden. Erst mit reinem Toluol wird $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (**10**) (26 mg, 6 %) als Nebenprodukt der Reaktion eluiert. Verbindung **1** kann nicht eluiert werden. Durch Umkristallisation von **9** in CH_2Cl_2 bei -25 °C erhält man **9** in Form von roten Stäbchen.

Ausbeute: 70 mg (18 % bezogen auf $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2]$)

Analytische Daten für **9**:

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2051(\text{s}), 2008(\text{vs}), 1940(\text{br}), 1907(\text{vs}), 1885(\text{sh}), 1870(\text{vs}); \tilde{\nu}_{\text{PH}} [\text{cm}^{-1}] = 2362(\text{w}), 2345(\text{w})$

MS (EI, 70 eV) $m/z = 664 (M^+, 70 \%), 636 (M^+ - \text{CO}, 48 \%), 602 (M^+ - \text{CO} - \text{PH}_3, 38 \%), 574 (M^+ - 2 \text{ CO} - \text{PH}_3, 100 \%), 546 (M^+ - 3 \text{ CO} - \text{PH}_3, 37 \%), 518 (M^+ - 4 \text{ CO} - \text{PH}_3, 40 \%), 490 (M^+ - 5 \text{ CO} - \text{PH}_3, 35 \%), 461 (M^+ - 6 \text{ CO} - \text{PH}_3 - \text{H}, 95 \%), 430 (M^+ - 7 \text{ CO} - \text{PH}_3 - 4 \text{ H}, 47 \%)$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) $\delta [\text{ppm}] = 5.87$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 384.8$ Hz, PH_2 , 2 H), 5.02 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 373.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.3$ Hz, PH_2 , 2 H), 3.70 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 354.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 10.3$ Hz, PH_3 , 3 H)
(Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) $\delta [\text{ppm}] = 5$ (ddt, $^2J_{\text{PP}} = 38.7$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 384.8$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 135.6$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 211.1$ Hz), -10 (m, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 373.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 10.3$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 156.8$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 178.6$ Hz), -186 (m, $^2J_{\text{PP}} = 38.7$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 354.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.3$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 222.6$ Hz)
(Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 5 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 38.7$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 135.6$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 211.1$ Hz), -10 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 156.8$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 178.6$ Hz), -186 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 38.7$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 222.6$ Hz)

(Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{P}_3\text{W}_2$ (664.74 g/mol): C 12.65 %; H 1.21 %; gef. C 12.76, H 1.08

4.4.4 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (**10**)

Eine Lösung von $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$ (1.00 g, 2.70 mmol) in 200 ml Toluol wird sieben Stunden mit einer Quecksilberniederdrucklampe bestrahlt und anschließend alle flüchtigen Komponenten am Hochvakuum entfernt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Reaktionsmischung zeigt ein Produktverhältnis von **2** : **9** : **10** = 8 : 20 : 72 (**2**: $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$; **9**: $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$; **10**: $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$). Der feste Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Kieselgel (ca. 2 g) versetzt. Anschließend wird bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt an Kieselgel (Hexan, Säule 50×4 cm). Dabei wird die Polarität kontinuierlich durch Toluol erhöht. Dabei werden zunächst geringe Mengen an **9** (13 mg, 1.5 %), dann $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$ (**2**, 72 mg, 7.1 %) in Form von einer roten bzw. gelben Bande eluiert. Die nächste rote Bande enthält das Hauptprodukt **10** (265 mg, 29.3 %). Durch Umkristallisation von **10** aus CH_2Cl_2 bei -25 °C erhält man **10** in Form von roten Prismen. Ausbeute: 265 mg (29.3 % bezogen auf $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$)

Analytische Daten für **10**:

IR (KBr)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2026(\text{s}), 1980(\text{sh}), 1965(\text{w}), 1912(\text{vs}), 1895(\text{vs}), 1842(\text{s}); \tilde{\nu}_{\text{PH}} [\text{cm}^{-1}] = 2360(\text{s}), 2343(\text{m})$
MS (EI, 70 eV)	$m/z = 670 (M^+, 94 \%), 636 (M^+ - \text{PH}_3, 44 \%), 608 (M^+ - \text{PH}_3 - \text{CO}, 34 \%), 580 (M^+ - \text{PH}_3 - 2 \text{CO}, 100 \%), 552 (M^+ - \text{PH}_3 - 3 \text{CO}, 41 \%), 518 (M^+ - 2 \text{PH}_3 - 3 \text{CO}, 47 \%), 490 (M^+ - 2 \text{PH}_3 - 4 \text{CO}, 72 \%), 462 (M^+ - 2 \text{PH}_3 - 5 \text{CO}, 86 \%), 429 (M^+ - 2 \text{PH}_3 - 5 \text{CO} - \text{PH}_2, 26 \%), 401 (M^+ - 2 \text{PH}_3 - 6 \text{CO} - \text{PH}_2, 7 \%)$
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = 3.76 (\text{m}, \text{PH}_3, 6 \text{H}), 5.49 (\text{m}, \text{PH}_2, 4 \text{H})$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = -11 (\text{m}, {}^2J_{\text{PP}} = 5.3 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{PP}} = 32.0 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{PP}} = 59.1.0 \text{ Hz}, {}^1J_{\text{PW}} = 222.6 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{PW}} = 101.3 \text{ Hz}), -166 (\text{m}, {}^2J_{\text{PP}} = 32.0 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{PP}} = 59.1.0 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{PP}} = 22.3 \text{ Hz}, {}^1J_{\text{PW}} = 210.1 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{PW}} = 8.0 \text{ Hz})$ (Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = -11 (\text{m}), -166 (\text{m})$
Elementaranalyse	ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{P}_4\text{W}_2$ (670.72 g/mol): C 10.76 %; H 1.51 %; gef. C 11.01 %; H 1.62 %

4.5 Reaktivität der PH_3 -funktionellen Wolframcarbonylverbindungen gegenüber Übergangsmetallcarbonylverbindungen

4.5.1 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PHCr}(\text{CO})_5)\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (11)

Eine Lösung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PH}_3)]$ (226 mg, 1 mmol) und $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (390 mg, 1 mmol) in 50 ml Toluol wird vier Stunden mit UV-Licht bestrahlt, wobei davon $2\frac{1}{2}$ Stunden zusätzlich Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten am Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan) getrennt. Dabei werden zunächst mit Hexan zwei gelbe Banden eluiert, die die Edukte enthalten. Durch Erhöhung der Polarität des Laufmittels mit Et_2O wird eine orange Bande

eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches am Hochvakuum wird der orange Feststoff in 5 mL CH₂Cl₂ aufgenommen. Bei -25 °C kristallisiert **11** innerhalb von einem Tag in Form von orangen Prismen.

Ausbeute: 187 mg (32 % bezogen auf [(CO)₅Cr(PH₃)])

Analytische Daten für **11**:

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm⁻¹] = 2128(s), 2080(s), 2073(s), 2034(vs), 2003(vs), 1980(vs), 1967(vs), 1947(vs), 1899(s), 1637(sh);

$\tilde{\nu}_{\text{PH}}$ [cm⁻¹] = 2260(w)

MS (EI, 70 eV) m/z = 586 (M^+ , 8 %), 558 ($M^+ - \text{CO}$, 4 %), 530 ($M^+ - 2 \text{ CO}$, 3 %), 502 ($M^+ - 3 \text{ CO}$, 13 %), 474 ($M^+ - 4 \text{ CO}$, 13 %), 446 ($M^+ - 5 \text{ CO}$, 12 %), 418 ($M^+ - 6 \text{ CO}$, 23 %), 390 ($M^+ - 7 \text{ CO}$, 38 %), 362 ($M^+ - 8 \text{ CO}$, 24 %), 334 ($M^+ - 9 \text{ CO}$, 39 %), 306 ($M^+ - 10 \text{ CO}$, 30 %), 278 ($M^+ - 11 \text{ CO}$, 22 %), 250 ($M^+ - 12 \text{ CO}$, 17 %), 222 ($M^+ - 13 \text{ CO}$, 27 %), 194 ($M^+ - 14 \text{ CO}$, 42 %), 139 ($M^+ - 14 \text{ CO} - \text{Mn}$, 24 %)

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 3.96 (d, ¹J_{PH} = 259.3 Hz, PH, 1 H)

³¹P-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 72 (s (breit), $\omega_{1/2}$ = 598 Hz)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 72 (s (breit), $\omega_{1/2}$ = 418 Hz)

Elementaranalyse ber. für C₁₄H₁₄PCrMn₂ (586.00 g/mol): C 28.69 %; H 0.17 %; gef. C 28.61 %; H 0.28 %

4.5.2 Darstellung von [(CO)₄Mn(μ-CO)(μ-PHW(CO)₅)Mn(CO)₄] (12)

Eine Lösung von [(CO)₅W(PH₃)] (358 mg, 1 mmol) und [Mn₂(CO)₁₀] (390 mg, 1 mmol) in 50 ml Toluol wird vier Stunden mit UV-Licht bestrahlt, wobei davon 2½ Stunden zusätzlich Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten am Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan) getrennt. Dabei werden zunächst mit Hexan zwei gelbe Banden eluiert, die die Edukte enthalten. Durch Erhöhung der Polarität des Laufmittels mit Et₂O wird eine orange Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches am Hochvakuum wird der orange

Feststoff in 5 mL CH₂Cl₂ aufgenommen. Bei -25 °C kristallisiert **12** innerhalb von einem Tag in Form von orangen Prismen.

Ausbeute: 208 mg (29 % bezogen auf [(CO)₅W(PH₃)])

Analytische Daten für **12**:

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2127(\text{s}), 2083(\text{s}), 2073(\text{s}), 2035(\text{vs}), 2003(\text{s}), 1975(\text{vs}), 1960(\text{vs}), 1943(\text{vs}), 1920(\text{s}), 1637(\text{sh});$
 $\tilde{\nu}_{\text{PH}} [\text{cm}^{-1}] = 2260(\text{w})$

MS (EI, 70 eV) $m/z = 718 (M^+, 24 \%), 690 (M^+ - \text{CO}, 3 \%), 662 (M^+ - 2 \text{ CO}, 13 \%), 634 (M^+ - 3 \text{ CO}, 32 \%), 606 (M^+ - 4 \text{ CO}, 36 \%), 578 (M^+ - 5 \text{ CO}, 42 \%), 550 (M^+ - 6 \text{ CO}, 69 \%), 522 (M^+ - 7 \text{ CO}, 49 \%), 494 (M^+ - 8 \text{ CO}, 43 \%), 466 (M^+ - 9 \text{ CO}, 100 \%), 438 (M^+ - 10 \text{ CO}, 56 \%), 410 (M^+ - 11 \text{ CO}, 88 \%), 382 (M^+ - 12 \text{ CO}, 64 \%), 354 (M^+ - 13 \text{ CO}, 73 \%), 326 (M^+ - 14 \text{ CO}, 54 \%), 271 (M^+ - 14 \text{ CO} - \text{Mn}, 30 \%)$

¹H-NMR (C₆D₆) $\delta [\text{ppm}] = 4,00 (\text{d}, {}^1J_{\text{PH}} = 268.73 \text{ Hz}, \text{PH}, 1 \text{ H})$

³¹P-NMR (C₆D₆) $\delta [\text{ppm}] = 18 (\text{s (breit)}, \omega_{1/2} = 530 \text{ Hz})$

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) $\delta [\text{ppm}] = 18 (\text{s (breit)}, \omega_{1/2} = 317 \text{ Hz})$

Elementaranalyse ber. für C₁₄HO₁₄PWMn₂ (717.84 g/mol): C 23.42 %; H 0.14 %; gef. C 23.09 %; H 0.28 %

4.6 Reaktivität der zweikernigen PH₂-verbrückten Übergangsmetallcarbonylverbindungen

4.6.1 Darstellung von [K(thf)₃]₂[(CO)₄W(μ-PH₂)]₂ (**13a**)

Zu einer Suspension von KC₈ (41 mg, 0.3 mmol) in 25 mL THF wird eine Lösung von [(CO)₄W(μ-PH₂)]₂ (**8**) (100 mg, 0.15 mmol) in 25 mL THF gegeben und 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung orange färbt. Vom entstandenen Graphit wird abfiltriert, die Lösung eingeeengt und mit Toluol überschichtet. Bei Raumtemperatur kristallisiert **13a** innerhalb von einem Tag in Form von gelben Prismen.

Ausbeute: 60 mg (35 % bezogen auf [(CO)₄W(μ-PH₂)]₂)

Analytische Daten für **13a**:

IR (KBr)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2030(\text{sh}), 1976(\text{s}), 1874(\text{br}), 1814(\text{s}), 1797(\text{s}), 1757(\text{s}), 1734(\text{s});$ $\tilde{\nu}_{\text{PH}} [\text{cm}^{-1}] = 2341(\text{w}), 2290(\text{m})$
MS (ESI)	Anionenspektrum: $m/z = 329 (M^{2-}, 100 \%)$
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8)	$\delta [\text{ppm}] = 0.84 (\text{m}, ^1J_{\text{PH}} = 253.4 \text{ Hz}, ^3J_{\text{PH}} = 25.3 \text{ Hz}, ^2J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}, ^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}, ^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}, \text{PH}_2, 4 \text{ H})$ (Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)
$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8)	$\delta [\text{ppm}] = -312 (\text{m}, ^2J_{\text{PP}} = 161.5 \text{ Hz}, ^1J_{\text{PH}} = 253.4 \text{ Hz}, ^3J_{\text{PH}} = 25.3 \text{ Hz}, ^2J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}, ^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}, ^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}, ^1J_{\text{PW}} = 132.4 \text{ Hz})$ (Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (THF- d_8)	$\delta [\text{ppm}] = -312 (\text{s}, ^1J_{\text{PW}} = 132.4 \text{ Hz})$

4.6.2 Darstellung von $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**13b**)

Zu einer Suspension von KC_8 (140 mg, 1.04 mmol) in 25 mL THF wird eine Lösung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**8**) (339 mg, 0.52 mmol) in 25 mL THF gegeben und 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung orange färbt. Vom entstandenen Graphit wird abfiltriert. Zur Lösung wird portionsweise PPh_4Br (432 mg, 1.04 mmol) gegeben und für weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Komponenten werden am Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 50 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Nach einengen der Lösung und Überschichtung mit Toluol erhält man bei Raumtemperatur innerhalb von einer Woche orange Kristalle von **13b**.

Ausbeute: 655 mg (94 % bezogen auf $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$)

Analytische Daten für **13b**:

- IR** (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2054(\text{w}), 1992(\text{m}), 1978(\text{m}), 1963(\text{m}), 1916(\text{sh}), 1868(\text{vs}), 1833(\text{s}), 1784(\text{s});$
 $\tilde{\nu}_{\text{PH}} [\text{cm}^{-1}] = 2343(\text{w}), 2279(\text{w})$
- MS** (ESI) Kationenspektrum: $m/z = 339 (M^+, 100 \%)$
Anionenspektrum: $m/z = 329 (M^{2-}, 100 \%)$
- $^1\text{H-NMR}$** (CD_2Cl_2) $\delta [\text{ppm}] = 0.76 (\text{m}, {}^1J_{\text{PH}} = 253.4 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{PH}} = 25.3 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}, {}^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}, {}^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}, \text{PH}_2, 4 \text{ H}), 7.64 (\text{m}, \text{Ph}_4\text{P}^+, 16 \text{ H}), 7.78 (\text{m}, \text{Ph}_4\text{P}^+, 16 \text{ H}), 7.93 (\text{m}, \text{Ph}_4\text{P}^+, 8 \text{ H})$
(Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)
- $^{31}\text{P-NMR}$** (CD_2Cl_2) $\delta [\text{ppm}] = -313 (\text{m}, {}^2J_{\text{PP}} = 161.5 \text{ Hz}, {}^1J_{\text{PH}} = 253.4 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{PH}} = 25.3 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}, {}^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}, {}^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}, {}^1J_{\text{PW}} = 132.4 \text{ Hz}), 24 (\text{s}, \text{Ph}_4\text{P}^+)$
(Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten)
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CD_2Cl_2) $\delta [\text{ppm}] = -313 (\text{s}, {}^1J_{\text{PW}} = 132.4 \text{ Hz}), 24 (\text{s}, \text{Ph}_4\text{P}^+)$

4.7 Darstellung von Übergangsmetallphosphid-nanopartikeln ausgehend von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen als single-source-precursoren

4.7.1 Voruntersuchungen

4.7.1.1 Zersetzung der Precursoren in Lösung ohne Stabilisatoren

Die Precursoren (Ansatzgrößen siehe Tabelle) werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 ml Mesitylen gelöst. Die Lösungen werden bis maximal 180 °C erhitzt, um die jeweilige Zersetzungstemperatur zu ermitteln. Die Reaktionen werden gestoppt wenn ein Farbumschlag von gelb bzw. rot nach braun oder schwarz beobachtbar ist. Die einkernigen Komplexe $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ bzw. $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ zeigen eine Zersetzungstemperatur von 150 °C, der zweikernige Komplex $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ von 180 °C.

Verbindung	m / n	Zersetzungstemperatur
$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$	105 mg / 0.16 mmol	180 °C
$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$	107 mg / 0.3 mmol	150 °C
$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$	101 mg / 0.5 mmol	150 °C

4.7.1.2 Zersetzung der Precursoren mit Polymerstabilisation (PPO)

Die Precursoren und die fünffache Mengen an PPO (Ansatzgrößen siehe Tabelle) werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 ml Mesitylen gelöst und anschließend eine Stunde bei X °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen werden jeweils Proben der Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf Kupfernetze mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen.

Verbindung	m / n	m _{PPO}	Zersetzungstemperatur
$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$	105 mg / 0.16 mmol	525 mg	180 °C
$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$	107 mg / 0.3 mmol	535 mg	150 °C
$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$	101 mg / 0.5 mmol	505 mg	150 °C

4.7.2 $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ als Precursor für Wolframphosphid-nanopartikel

$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (105 mg, 0.16 mmol), AO und HDA (Ansatzgrößen siehe Tabelle) in den Verhältnissen $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$:AO:HDA = 1:1:1, 1:0.5:0.5 und 1:0.1:0.1 werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 mL Mesitylen gelöst und für eine Stunde bei 180 °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen werden jeweils Proben der Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf Kupfernetze mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen.

Verhältnis	$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$	AO	HDA
1:1:1	105 mg / 0.16 mmol	45 mg / 0.16 mmol	38 mg / 0.16 mmol
1:0.5:0.5	105 mg / 0.16 mmol	23 mg / 0.08 mmol	19 mg / 0.08 mmol
1:0.1:0.1	105 mg / 0.16 mmol	5 mg / 0.016 mmol	4 mg / 0.016 mmol

Diese Nanopartikel werden isoliert indem alle flüchtigen Komponenten am Hochvakuum entfernt werden und der erhaltene Feststoff zunächst in 3 mL Toluol gelöst und anschließend mit 10 mL MeOH gefällt wird. Durch Zentrifugieren (20000 U/min, 20 min) setzt sich ein schwarzer Feststoff ab. Die überstehende, bräunlich gefärbte Lösung wird abdekantiert und verworfen. Um den so erhaltenen Feststoff zu reinigen wird dieser in 1 mL Toluol gelöst, mit 10 mL MeOH gefällt und abzentrifugiert (20000 U/min, 20 min), was in einem schwarzen Feststoff und einer farblosen überstehenden Lösung resultiert, die wiederum abdekantiert wird. Nach einem zweiten Reinigungsschritt wird der Feststoff am Hochvakuum getrocknet. Dies führt zu einem schwarzen Pulver von Wolframphosphidnanopartikeln.

Ausbeute: 65 mg (64% bezogen auf $(\text{WP})_8\text{AO}_2\text{HDA}$)

Eine Bestimmung der Größenverteilung ergibt eine mittlere Größe der Nanopartikel von 2.46 nm mit einer Standardabweichung von 0.41 nm. Aus der Elementaranalyse (N/H/C) von dieser isolierten Nanopartikel ergibt sich ein Partikelkern:AO:HDA-Verhältnis von 8:2:1 (C: 24.67 %, H: 4.24 %, N: 0.55 %).

4.7.3 $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ als Precursor für Wolframphosphid-nanopartikel

Effekt unterschiedlicher Precursor/Stabilisatoren-Verhältnisse

$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ (107 mg, 0.3 mmol), AO und HDA (Ansatzgrößen siehe Tabelle) in den Verhältnissen $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]:\text{AO}:\text{HDA} = 1:1:1, 1:3:3, 1:0.5:0.5$ und $1:0.1:0.1$ werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 mL Mesitylen gelöst und für eine Stunde bei 150 °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen werden jeweils Proben der Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf Kupfernetze mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen.

Verhältnis	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$	AO	HDA
1:1:1	107 mg / 0.3 mmol	85 mg / 0.3 mmol	72 mg / 0.3 mmol
1:3:3	107 mg / 0.3 mmol	254 mg / 0.9 mmol	217 mg / 0.9 mmol
1:0.5:0.5	107 mg / 0.3 mmol	42 mg / 0.15 mmol	36 mg / 0.15 mmol
1:0.1:0.1	107 mg / 0.3 mmol	9 mg / 0.03 mmol	7 mg / 0.03 mmol

Das beste Ergebnis wurde mit einem Verhältnis von 1:0.1:0.1 erzielt und auf alle folgenden Reaktionen übertragen.

Effekt unterschiedlicher Precursorkonzentrationen und unterschiedlicher Zersetzungstemperaturen

$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$, AO und HDA (Ansatzgrößen siehe Tabelle) werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 mL Mesitylen gelöst, um Konzentrationen von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ von 0.03, 0.006 und 0.15 mol/L zu erhalten. Die Lösungen werden eine Stunde bei 150 °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen werden jeweils Proben der Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf Kupfernetze mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen.

c [mol/L]	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$	AO	HDA
0.03	107 mg / 0.3 mmol	9 mg / 0.03 mmol	7 mg / 0.03 mmol
0.006	21 mg / 0.06 mmol	2 mg / 0.006 mmol	1 mg / 0.006 mmol
0.15	537 mg / 1.5 mmol	42 mg / 0.15 mmol	36 mg / 0.15 mmol

Das beste Ergebnis wurde bei einer Konzentration von 0.15 mol/L erzielt und auf alle folgenden Reaktionen übertragen.

$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ (107 mg, 0.3 mmol), AO (9 mg, 0.03 mmol) und HDA (7 mg, 0.03 mmol) werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 mL Mesitylen gelöst und eine Stunde bei 150 °C bzw. 200 °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen werden jeweils Proben der Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf Kupfernetze mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen. Das beste Ergebnis wurde bei 150 °C erzielt und auf alle folgenden Reaktionen übertragen.

Isolierung der Wolframphosphidnanopartikel

Die besten Ergebnisse für die Synthese von Wolframphosphidnanopartikeln homogener Größe und Form ergeben sich bei der Zersetzung einer 0.15 mol/L Lösung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ in Mesitylen bei 150 °C mit einem Precursor/Stabilisatoren (AO und HDA) - Verhältnis von 1:0.1:0.1. Diese Nanopartikel werden isoliert indem alle flüchtigen Komponenten am Hochvakuum entfernt werden und der erhaltene Feststoff zunächst in 3 mL Toluol gelöst und anschließend mit 10 mL MeOH gefällt wird. Durch Zentrifugieren (20000 U/min, 20 min) setzt sich ein schwarzer Feststoff ab. Die überstehende, bräunlich gefärbte Lösung wird abdekantiert und verworfen. Um den so erhaltenen Feststoff zu reinigen wird dieser in 1 mL Toluol gelöst, mit 10 mL MeOH gefällt und abzentrifugiert (20000 U/min, 20 min), was in einem schwarzen Feststoff und einer farblosen überstehenden Lösung resultiert, die wiederum abdekantiert wird. Nach einem zweiten Reinigungsschritt wird der Feststoff am Hochvakuum getrocknet. Dies führt zu einem schwarzen Pulver von Wolframphosphidnanopartikeln.

Ausbeute: 35 mg (15% bezogen auf $(\text{WP})_9\text{AO}_2\text{HDA}$)

Charakterisierung der Wolframphosphidnanopartikel

Eine Bestimmung der Größenverteilung ergibt eine mittlere Größe der Nanopartikel von 2.13 nm mit einer Standardabweichung von 0.41 nm. Aus der Elementaranalyse (N/H/C) von dieser isolierten Nanopartikel ergibt sich ein Partikelkern:AO:HDA-Verhältnis von 9:2:1 (C: 22.38 %, H: 3.50 %, N: 0.51 %).

Weiterführende Reaktionen: Effekt unterschiedlicher Stabilisatoren

$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ (268 mg, 0.75 mmol), Myristinsäure (17 mg, 0.0075 mmol) und Octylamin (10 mg, 0.075 mmol) werden in einem Fisher Porter Schlenk in 5 mL Mesitylen gelöst. Dies entspricht einem Verhältnis von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$:Myristinsäure:Octylamin = 1:0.1:0.1 und einer Konzentrationen von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ von 0.15 mol/L. Die Lösung wird eine Stunde bei 150 °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen wird eine Probe der Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf ein Kupfernetz mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen.

Die gleichen Reaktionsbedingungen werden für die Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ mit TOP (28 mg, 0.075 mmol) als Stabilisator verwendet.

4.7.4 $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ als Precursor für Eisenphosphidnanopartikel

Effekt unterschiedlicher Precursor/Stabilisatoren-Verhältnisse

$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ (101 mg, 0.5 mmol), AO und HDA (Ansatzgrößen siehe Tabelle) in den Verhältnissen $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$:AO:HDA = 1:1:1, 1:5:5, 1:0.5:0.5 und 1:0.1:0.1 werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 mL Mesitylen gelöst und für eine Stunde bei 150 °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen werden jeweils Proben der Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf Kupfernetze mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen.

Verhältnis	$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$	AO	HDA
1:1:1	101 mg / 0.5 mmol	141 mg / 0.5 mmol	121 mg / 0.5 mmol
1:5:5	101 mg / 0.5 mmol	706 mg / 2.5 mmol	604 mg / 2.5 mmol
1:0.5:0.5	101 mg / 0.5 mmol	71 mg / 0.25 mmol	60 mg / 0.25 mmol
1:0.1:0.1	101 mg / 0.5 mmol	14 mg / 0.05 mmol	12 mg / 0.05 mmol

Das beste Ergebnis wurde mit einem Verhältnis von 1:0.5:0.5 erzielt und auf alle folgenden Reaktionen übertragen.

Effekt unterschiedlicher Precursorkonzentrationen und unterschiedlicher Zersetzungstemperaturen

$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$, AO und HDA (Ansatzgrößen siehe Tabelle) werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 mL Mesitylen gelöst, um Konzentrationen von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ von 0.05, 0.01 und 0.25 mol/L zu erhalten. Die Lösungen werden eine Stunde bei 150 °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen werden jeweils Proben der Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf Kupfernetze mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen.

c [mol/L]	$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$	AO	HDA
0.05	101 mg / 0.5 mmol	71 mg / 0.25 mmol	60 mg / 0.25 mmol
0.01	20 mg / 0.1 mmol	14 mg / 0.05 mmol	12 mg / 0.05 mmol
0.25	504 mg / 2.5 mmol	177 mg / 1.25 mmol	150 mg / 1.25 mmol

Das beste Ergebnis wurde bei einer Konzentration von 0.05 mol/L erzielt und auf alle folgenden Reaktionen übertragen.

$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ (101 mg, 0.5 mmol), AO (71 mg, 0.25 mmol) und HDA (60 mg, 0.25 mmol) werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 mL Mesitylen gelöst und eine Stunde bei 150 °C, 100 °C bzw. 200 °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen werden jeweils Proben der

Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf Kupfernetze mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen.

Das beste Ergebnis wurde bei 150 °C erzielt und auf alle folgenden Reaktionen übertragen.

Isolierung der Eisenphosphidnanopartikel

Die besten Ergebnisse für die Synthese von Eisenphosphidnanopartikeln homogener Größe und Form ergeben sich bei der Zersetzung einer 0.05 mol/L Lösung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ in Mesitylen bei 150 °C mit einem Precursor/Stabilisatoren (AO und HDA) -Verhältnis von 1:0.5:0.5. Diese Nanopartikel werden isoliert indem die Reaktionslösung mit 10 mL MeOH versetzt wird. Durch Zentrifugieren (20000 U/min, 20 min) setzt sich ein schwarzer Feststoff ab. Die überstehende, gelblich gefärbte Lösung wird abdekantiert und verworfen. Um den so erhaltenen Feststoff zu reinigen wird dieser in 1 mL Toluol gelöst, mit 10 mL MeOH gefällt und abzentrifugiert (20000 U/min, 20 min), was in einem schwarzen Feststoff und einer farblosen überstehenden Lösung resultiert, die wiederum abdekantiert wird. Nach einem zweiten Reinigungsschritt wird der Feststoff am Hochvakuum getrocknet. Dies führt zu einem schwarzen Pulver von Eisenphosphidnanopartikeln.

Ausbeute: 20 mg (92 % bezogen auf Partikelkern)

Charakterisierung der Eisenphosphidnanopartikel

Eine Bestimmung der Größenverteilung ergibt eine mittlere Größe der Nanopartikel von 3.36 nm mit einer Standardabweichung von 0.66 nm. Aus der Elementaranalyse (Fe/P) dieser Nanopartikel ergibt sich ein Fe:P-Verhältnis von 1:0.97 (Fe: 2.98 mg, 53.4 mmol; P: 1.6 mg, 51.7 mmol), was im Rahmen der Messgenauigkeit der im Precursor vorgegebenen Stöchiometrie (Fe:P = 1:1) entspricht.

Weiterführende Reaktionen: Effekt unterschiedlicher Stabilisatoren

$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ (101 mg, 0.5 mmol), Myristinsäure (57 mg, 0.25 mmol) und Octylamin (32 mg, 0.25 mmol) werden in einem Fisher Porter Schlenk in 10 mL Mesitylen gelöst. Dies entspricht einem Verhältnis von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$:Myristinsäure:Octylamin = 1:0.5:0.5 und einer Konzentrationen von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ von 0.05 mol/L. Die Lösung wird eine Stunde bei 150 °C gerührt. Für TEM-Aufnahmen wird eine Probe der Reaktionslösung entnommen, 1:10 verdünnt und auf ein Kupfernetz mit Kohlenstoffbeschichtung aufgetragen.

Die gleichen Reaktionsbedingungen werden für die Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ mit TOP (93 mg, 0.25 mmol) als Stabilisator verwendet.

5. Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem OXFORD Diffraction Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit Mo-Anode oder Cu-Anode und nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo- K_{α} : $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Cu- K_{α} : $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$).

Die Strukturbestimmung erfolgte mit den Programmsystemen SIR-97 [85] oder SHELXS-97 [86]. Die Verfeinerungen wurden mit dem Programm SHELXL-97 [87] vorgenommen.

Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms SCHAKAL 99 [88] angefertigt. In den folgenden Tabellen sind die U_{iso} -, U_{ij} - und U_{eq} -Werte in [\AA^2] angegeben.

5.2 [(CO)₄W(PH₃)₂] (1)

1 kristallisiert aus CH₂Cl₂ bei –25 °C in Form von farblosen Blöcken. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Der P2-Phosphan-Ligand und der C3-O3-Carbonylligand sind über zwei Positionen mit jeweils halber Besetzung fehlgeordnet. Deshalb wurden P2 und C3 mit identischen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome H1A und H1B am P1-Atom wurden durch die Differenz-Fourier-Methode lokalisiert und isotrop verfeinert, wobei H1A idealisiert in die Spiegelebene gelegt wurde. Die H-Atome am P2-Atom wurden für idealisierte Positionen berechnet und mit dem Reitermodell verfeinert.

Summenformel	C ₄ H ₆ O ₄ P ₂ W
Molekulargewicht [g/mol]	363.88
Kristalldimensionen [mm]	0.39 × 0.31 × 0.2
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.3310(6) Å <i>b</i> = 11.4201(7) Å <i>c</i> = 6.7564(3) Å <i>V</i> = 951.44(9) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.540
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	25.494
Messbereich θ [°]	3.58 – 61.88
Gemessene Reflexe	2356
Unabhängige Reflexe	775 ($R_{\text{int}} = 0.0546$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	630
Parameter	64
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0383 / 0.0931
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0467 / 0.0931
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.133; –1.534

Tabelle 13: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in **1**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W(1)	3614(1)	7500	614(1)	18(1)
P(1)	4647(3)	7500	-2556(5)	29(1)
P(2)	2556(6)	5829(7)	-770(10)	22(2)
O(1)	5197(7)	5568(7)	2306(10)	48(3)
O(2)	2266(9)	7500	4542(15)	39(4)
O(3)	2050(17)	5581(15)	-1150(30)	35(7)
C(1)	4643(9)	6267(10)	1662(15)	33(4)
C(2)	2772(10)	7500	3090(20)	23(5)
C(3)	2650(30)	6320(20)	-460(40)	22(2)
H(1A)	5759(16)	7500	-2220(80)	33
H(1B)	4400(40)	8480(40)	-3720(80)	33
H(2A)	2946(7)	5555(8)	-2657(19)	33
H(2B)	1462(11)	6140(8)	-896(10)	33
H(2C)	2668(6)	4855(11)	467(14)	33

Tabelle 14: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **1**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	22(1)	17(1)	16(1)	0	-1(1)	0
P(1)	30(2)	36(3)	21(2)	0	4(2)	0
P(2)	26(3)	25(5)	15(3)	-7(4)	-6(3)	-9(4)
O(1)	68(6)	41(6)	34(4)	-1(4)	-8(4)	25(5)
O(2)	49(7)	39(8)	30(6)	0	13(6)	0
O(3)	54(13)	19(11)	33(10)	-13(8)	-15(10)	-8(10)
C(1)	54(7)	28(7)	17(5)	-1(5)	2(5)	3(6)
C(2)	23(7)	19(9)	27(8)	0	20(7)	0
C(3)	26(3)	25(5)	15(3)	-7(4)	-6(3)	-9(4)

5.3 [(CO)₃W(PH₃)₃] (2)

2 kristallisiert aus Toluol bei -25 °C in Form von farblosen Kristallen. Die Lagen der W-, P-, C-Atome, sowie die Lage des Atoms O2 wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome H1-H9 wurden lokalisiert und wurden, sowie Atom O1, isotrop verfeinert.

Summenformel	C ₃ H ₉ O ₃ P ₃ W
Molekulargewicht [g/mol]	369.85
Kristalldimensionen [mm]	0.28 × 0.15 × 0.08
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 6.3812(1) Å <i>b</i> = 11.3455(2) Å <i>c</i> = 6.8708(1) Å <i>β</i> = 94.207(2) ° <i>V</i> = 496.09(1) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.476
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	25.853
Messbereich Θ [°]	6.46 – 62.30
Gemessene Reflexe	1683
Unabhängige Reflexe	790 (<i>R</i> _{int} = 0.0391)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	781
Parameter	54
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0511 / 0.1323
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0512 / 0.1324
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	3.426; -2.476

Tabelle 15: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in **2**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W(1)	5446(1)	2500	7459(1)	6(1)
P(1)	7762(3)	961(2)	6190(3)	12(1)
P(2)	7785(6)	2500	10527(5)	14(1)
O(1)	2636(11)	565(6)	9259(10)	23(2)
O(2)	2610(16)	2500	3507(15)	26(3)
C(1)	3674(16)	1281(8)	8594(14)	16(3)
C(2)	3681(18)	2500	4982(19)	9(3)
H(1)	6622	250	4966	15
H(2)	8635	326	7683	15
H(3)	9276	1475	5238	15
H(4)	9111(3)	1697(1)	11331(3)	16
H(5)	7020	2500	12281(1)	16

Tabelle 16: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **2**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	7(1)	2(1)	10(1)	0	-3(1)	0
P(1)	11(1)	7(1)	18(1)	-3(1)	-2(1)	3(1)
P(2)	16(2)	12(2)	11(2)	0	-4(1)	0
O(2)	20(5)	33(6)	22(5)	0	-11(4)	0
C(1)	20(5)	15(5)	14(4)	-1(4)	5(4)	-3(4)
C(2)	1(5)	6(6)	19(7)	0	2(5)	0

5.4 [(CO)₅W(P₂H₄)W(CO)₅] (5)

5 kristallisiert aus CH₂Cl₂ bei -25 °C in Form von schwach grünen Stäbchen. Die Lagen der W-, P-, C-, und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome H1 und H2 wurden lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C ₁₀ H ₄ O ₁₀ P ₂ W ₂
Molekulargewicht [g/mol]	713.75
Kristalldimensionen [mm]	0.27 × 0.05 × 0.02
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	$a = 7.0122(2) \text{ \AA}$ $b = 10.4303(4) \text{ \AA}$ $c = 11.8373(4) \text{ \AA}$ $\beta = 94.884(3)^\circ$ $V = 862.63(5) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.748
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	13.554
Messbereich Θ [°]	2.60 – 32.74
Gemessene Reflexe	5433
Unabhängige Reflexe	2619 ($R_{\text{int}} = 0.0275$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2150
Parameter	117
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0253 / 0.0512
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0330 / 0.0527
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.945; -1.434

Tabelle 17: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in **5**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W(1)	7327(1)	969(1)	7281(1)	15(1)
P(1)	5656(2)	-413(1)	5799(1)	17(1)
O(1)	3446(5)	1407(4)	8432(3)	33(1)
O(2)	6558(5)	3492(4)	5811(3)	38(1)
O(3)	9618(4)	2656(3)	9142(3)	31(1)
O(4)	11226(4)	495(3)	6163(3)	29(1)
O(5)	8127(6)	-1510(4)	8811(3)	47(1)
C(1)	4821(6)	1245(4)	8018(3)	21(1)
C(2)	6819(6)	2583(4)	6324(3)	24(1)
C(3)	8785(6)	2045(4)	8469(3)	20(1)
C(4)	9823(6)	674(4)	6549(3)	20(1)
C(5)	7852(7)	-653(5)	8279(4)	27(1)
H(1)	6590(70)	-1340(40)	5380(40)	37(14)
H(2)	4230(60)	-1130(40)	5970(40)	41(15)

Tabelle 18: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **5**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	14(1)	19(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
P(1)	16(1)	18(1)	17(1)	0(1)	0(1)	1(1)
O(1)	27(2)	39(2)	34(2)	-9(2)	7(1)	4(2)
O(2)	47(2)	30(2)	39(2)	7(2)	7(2)	5(2)
O(3)	27(2)	34(2)	31(2)	-13(1)	-5(1)	0(2)
O(4)	19(2)	35(2)	34(2)	-6(2)	6(1)	1(2)
O(5)	59(3)	40(2)	41(2)	15(2)	-4(2)	6(2)
C(1)	20(2)	24(2)	19(2)	-1(2)	1(2)	1(2)
C(2)	27(2)	26(2)	18(2)	1(2)	2(2)	0(2)
C(3)	16(2)	23(2)	20(2)	-1(2)	1(1)	6(2)
C(4)	19(2)	21(2)	19(2)	-1(2)	0(2)	-2(2)
C(5)	26(2)	27(3)	29(2)	-1(2)	8(2)	2(2)

5.5 [(CO)₄Cr(μ -PH₂)]₂ (7)

7 kristallisiert aus CH₂Cl₂ bei –25 °C in Form von dunkelgrünen Blöcken. Die Lagen der Cr-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome H1-H4 wurden lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C ₈ H ₄ O ₈ P ₂ Cr ₂
Molekulargewicht [g/mol]	394.05
Kristalldimensionen [mm]	0.19 × 0.19 × 0.11
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmca</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.2545(3) Å <i>b</i> = 11.5949(3) Å <i>c</i> = 9.7196(2) Å <i>V</i> = 1381.06(6) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.895
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	15.499
Messbereich θ [°]	5.23 – 66.45
Gemessene Reflexe	4670
Unabhängige Reflexe	629 (<i>R</i> _{int} = 0.0389)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	590
Parameter	54
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0233 / 0.0645
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0250 / 0.0654
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.307; –0.269

Tabelle 19: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in 7.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cr(1)	3805(3)	0	5000	12(2)
P(1)	5000	1379(5)	5834(7)	17(2)
O(1)	3745(11)	-1167(14)	7799(15)	26(5)
O(2)	1993(13)	-1563(13)	4001(15)	28(5)
C(1)	3790(14)	-738(18)	6743(2)	17(5)
C(2)	2679(18)	-993(16)	4375(18)	18(5)
H(1)	5000	2440(4)	5370(4)	39(10)
H(2)	5000	1640(3)	7130(3)	33(10)

Tabelle 20: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 7.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr(1)	8(3)	11(3)	18(3)	1(2)	0	0
P(1)	13(4)	12(4)	25(4)	-3(3)	0	0
O(1)	19(9)	34(9)	26(8)	11(7)	3(6)	4(6)
O(2)	22(9)	29(8)	32(7)	1(6)	-5(7)	-10(7)
C(1)	8(9)	17(9)	27(10)	-2(9)	2(8)	2(7)
C(2)	18(10)	17(9)	20(8)	3(7)	1(8)	1(9)

5.6 [(CO)₄W(μ-PH₂)]₂ (8)

8 kristallisiert aus CH₂Cl₂ bei –25 °C in Form von roten Prismen. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome H1-H4 wurden lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C ₈ H ₄ O ₈ P ₂ W ₂
Molekulargewicht [g/mol]	657.73
Kristalldimensionen [mm]	0.25 × 0.20 × 0.12
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmca</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.4977(12) Å <i>b</i> = 12.0462(14) Å <i>c</i> = 10.1185(9) Å <i>V</i> = 1523.3(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.868
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	15.328
Messbereich Θ [°]	3.09 – 27.8
Gemessene Reflexe	9212
Unabhängige Reflexe	952 (<i>R</i> _{int} = 0.0479)
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	789
Parameter	52
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0229 / 0.0541
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0275 / 0.0558
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.317; –0.640

Tabelle 21: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in **8**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W(1)	1228(1)	5000	0	18(1)
P(1)	0	6423(1)	880(2)	23(1)
O(1)	3103(3)	3442(4)	-993(5)	53(2)
O(2)	1254(2)	6215(3)	-2799(4)	36(1)
C(1)	2499(5)	3974(4)	-648(4)	26(1)
C(2)	1229(3)	5786(4)	-1790(5)	25(1)
H(1)	0	7410(70)	360(80)	27
H(2)	0	6670(60)	2190(70)	27

Tabelle 22: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **8**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	14(1)	18(1)	23(1)	1(1)	0	0
P(1)	22(1)	18(1)	29(1)	-4(1)	0	0
O(1)	42(2)	61(3)	56(3)	10(2)	1(2)	9(2)
O(2)	28(2)	44(2)	36(2)	15(2)	4(1)	7(1)
C(1)	44(2)	19(2)	15(2)	3(2)	-2(2)	0(2)
C(2)	13(2)	26(2)	34(2)	4(2)	1(2)	3(1)

5.7 $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (9)

9 kristallisiert aus CH_2Cl_2 bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von roten Stäbchen. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Der P2-Phosphan-Ligand und der C4-O4-Carbonylligand sind über zwei Positionen mit jeweils 50 % Besetzung fehlgeordnet. Deshalb wurden P2 und C4 für die gleiche Lage mit identischen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome H1 und H2 am P1-Atom wurden mit Hilfe der Differenz-Fourier-Methode lokalisiert und isotrop verfeinert, wohingegen die H-Atome am P2-Atom für idealisierte Positionen berechnet und mit dem Reitermodell verfeinert wurden.

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{P}_3\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	663.72
Kristalldimensionen [mm]	$0.12 \times 0.07 \times 0.03$
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 7.0082(10)\text{ \AA}$ $b = 7.4298(10)\text{ \AA}$ $c = 8.8711(13)\text{ \AA}$ $\alpha = 111.050(13)^\circ$ $\beta = 92.726(12)^\circ$ $\gamma = 114.076(13)^\circ$ $V = 383.24(12)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2.876
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm^{-1}]	30.530
Messbereich ϑ [$^\circ$]	5.49 – 66.66
Gemessene Reflexe	5166
Unabhängige Reflexe	1319 ($R_{\text{int}} = 0.0881$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1234
Parameter	68
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0521 / 0.1415
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0546 / 0.1439
Max. und min. Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	2.182; -2.312

Tabelle 23: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in **9**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W(1)	854(1)	1702(1)	1797(1)	27(1)
P(1)	-369(5)	2036(5)	-677(4)	28(1)
P(2)	2264(14)	1975(13)	4323(12)	75(4)
O(1)	-3800(20)	-10(20)	2460(15)	52(2)
O(2)	1432(18)	6447(18)	3847(14)	52(2)
O(3)	5600(20)	3524(19)	1288(14)	52(2)
O(4)	2840(40)	2010(40)	5290(30)	52(2)
C(1)	-2180(20)	550(20)	2201(17)	34(3)
C(2)	1410(20)	4960(20)	3246(17)	34(3)
C(3)	3900(20)	2860(20)	1425(17)	34(3)
C(4)	2264(14)	1975(13)	4323(12)	34(3)
H(1)	-1850(180)	2600(200)	-700(160)	33
H(2)	750(190)	3350(190)	-1280(160)	33
H(2A)	700(300)	1350(130)	5050(160)	112
H(2B)	3600(300)	4000(400)	5230(190)	112
H(2C)	3200(200)	800(300)	4090(50)	112

Tabelle 24: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **9**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	29(1)	23(1)	24(1)	8(1)	9(1)	10(1)
P(1)	31(2)	23(1)	27(2)	9(1)	9(1)	11(1)
P(2)	70(7)	50(6)	93(8)	22(6)	24(6)	22(5)
O(1)	51(4)	49(4)	46(4)	13(3)	13(3)	19(3)
O(2)	51(4)	49(4)	46(4)	13(3)	13(3)	19(3)
O(3)	51(4)	49(4)	46(4)	13(3)	13(3)	19(3)
O(4)	51(4)	49(4)	46(4)	13(3)	13(3)	19(3)
C(1)	34(4)	43(4)	42(5)	24(4)	26(4)	27(4)
C(2)	34(4)	43(4)	42(5)	24(4)	26(4)	27(4)
C(3)	34(4)	43(4)	42(5)	24(4)	26(4)	27(4)
C(4)	34(4)	43(4)	42(5)	24(4)	26(4)	27(4)

5.8 $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (10)

10 kristallisiert aus CH_2Cl_2 bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von roten Prismen. Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome H1-H10 wurden lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{P}_4\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	669.72
Kristalldimensionen [mm]	$0.12 \times 0.04 \times 0.02$
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 7.0140(14)\text{ \AA}$ $b = 9.3860(19)\text{ \AA}$ $c = 13.632(3)\text{ \AA}$ $\alpha = 70.15(3)^\circ$ $\beta = 79.82(3)^\circ$ $\gamma = 68.78(3)^\circ$ $V = 785.4(3)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2.832
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm^{-1}]	30.682
Messbereich θ [$^\circ$]	3.45 – 51.16
Gemessene Reflexe	4390
Unabhängige Reflexe	1669 ($R_{\text{int}} = 0.0373$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1356
Parameter	173
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0374 / 0.1010
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0447 / 0.1029
Max. und min. Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	2.345; -1.469

Tabelle 25: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in **10**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W(1)	1788(1)	4293(1)	7583(1)	17(1)
W(2)	3487(1)	844(1)	7437(1)	18(1)
P(1)	1465(5)	3382(4)	6194(3)	20(1)
P(2)	3692(6)	1908(4)	8844(3)	20(1)
P(3)	-256(6)	6973(4)	6561(3)	27(1)
P(4)	1976(6)	5734(5)	8746(3)	32(1)
C(1)	-840(20)	3958(15)	8334(10)	22(3)
O(1)	-2359(15)	3775(12)	8743(8)	35(3)
C(2)	4310(20)	4776(16)	6836(10)	26(4)
O(2)	5767(15)	5094(12)	6440(8)	39(3)
C(3)	900(20)	439(16)	8216(10)	26(3)
O(3)	-557(16)	126(12)	8643(9)	50(3)
C(4)	6030(20)	1306(17)	6665(11)	29(4)
O(4)	7542(15)	1520(12)	6229(8)	37(3)
C(5)	5250(20)	-1308(17)	8286(10)	27(4)
O(5)	6291(15)	-2496(11)	8731(7)	37(3)
C(6)	3400(20)	-241(16)	6398(11)	30(4)
O(6)	3260(16)	-812(12)	5826(8)	47(3)
H(1)	-490(140)	3490(110)	5980(70)	0(30)
H(2)	2370(130)	3720(100)	5230(70)	0(30)
H(3)	5530(150)	1710(120)	9180(70)	10(30)
H(4)	2680(130)	1460(110)	9710(70)	0(30)
H(5)	-2060(150)	7200(110)	6370(80)	20(30)
H(6)	600(300)	7700(200)	5500(140)	150(70)
H(7)	-900(200)	8140(170)	6950(100)	90(50)
H(8)	4000(200)	5060(170)	9270(110)	90(50)
H(9)	2800(200)	6970(190)	8370(130)	120(60)
H(10)	600(300)	6100(200)	9230(140)	130(70)

Tabelle 26: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **10**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	19(1)	12(1)	18(1)	-6(1)	2(1)	-1(1)
W(2)	20(1)	13(1)	19(1)	-6(1)	1(1)	-1(1)
P(1)	25(2)	13(2)	17(2)	-3(2)	-2(2)	-1(2)
P(2)	24(2)	14(2)	17(2)	-6(2)	0(2)	0(2)
P(3)	30(2)	18(2)	28(2)	-7(2)	-2(2)	-4(2)
P(4)	35(3)	25(2)	37(3)	-17(2)	0(2)	-5(2)
O(1)	27(6)	40(7)	45(7)	-21(5)	9(5)	-15(5)
O(2)	36(7)	36(7)	38(6)	-9(5)	1(5)	-9(5)
O(3)	36(7)	37(7)	65(8)	-12(6)	19(6)	-12(6)
O(4)	32(6)	38(7)	46(7)	-20(5)	12(5)	-17(5)
O(5)	48(7)	30(7)	30(6)	-12(5)	1(5)	-6(6)
O(6)	59(8)	35(7)	56(7)	-23(6)	-15(6)	-14(6)

5.9 [(CO)₄Mn(μ-CO)(μ-PHCr(CO)₅)Mn(CO)₄] (11)

11 kristallisiert aus CH₂Cl₂ bei -25 °C in Form von orangen Prismen. Die Lagen der Mn-, Cr-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Das Wasserstoffatom H1 wurde lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C ₁₄ HCrMn ₂ O ₁₄ P
Molekulargewicht [g/mol]	586.00
Kristalldimensionen [mm]	0.15 × 0.13 × 0.08
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	<i>a</i> = 8.973(3) Å <i>b</i> = 10.346(3) Å <i>c</i> = 11.664(6) Å <i>α</i> = 86.03(3) ° <i>β</i> = 86.87(3) ° <i>γ</i> = 66.76(3) ° <i>V</i> = 992.1(7) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.962
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	16.106
Messbereich <i>θ</i> [°]	3.80 – 62.98
Gemessene Reflexe	21594
Unabhängige Reflexe	3179 (<i>R</i> _{int} = 0.0603)
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)	2840
Parameter	293
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>))	0.0327 / 0.0865
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0361 / 0.0878
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.809; -0.971

Tabelle 27: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in **11**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Mn(1)	10305(1)	6671(1)	7538(1)	20(1)
Mn(2)	6973(1)	7244(1)	6866(1)	21(1)
Cr(1)	7293(1)	11032(1)	7979(1)	7(1)
P(1)	8239(1)	8835(1)	7030(1)	9(1)
O(1)	4201(2)	10695(2)	8695(2)	23(1)
O(2)	5755(2)	12380(2)	5749(2)	26(1)
O(3)	6345(3)	13779(2)	9077(2)	28(1)
O(4)	10494(2)	11024(2)	7048(2)	25(1)
O(5)	8748(2)	9470(2)	10165(2)	23(1)
O(6)	9326(3)	6565(2)	10045(2)	33(1)
O(7)	12450(3)	8070(2)	8160(2)	35(1)
O(8)	12969(3)	3855(2)	7933(2)	32(1)
O(9)	11533(3)	6596(2)	5077(2)	34(1)
O(10)	5740(3)	7495(2)	9334(2)	28(1)
O(11)	4074(3)	9802(2)	6133(2)	30(1)
O(12)	5148(3)	5429(2)	6547(2)	32(1)
O(13)	8124(3)	6853(2)	4379(2)	32(1)
O(14)	9141(2)	4079(2)	7505(2)	22(1)
C(1)	5365(3)	10835(3)	8430(2)	14(1)
C(2)	6339(3)	11893(3)	6589(2)	14(1)
C(3)	6683(3)	12754(3)	8657(2)	16(1)
C(4)	9285(3)	11055(3)	7419(2)	15(1)
C(5)	8214(3)	10054(3)	9334(2)	13(1)
C(6)	9640(4)	6642(3)	9091(2)	21(1)
C(7)	11620(4)	7531(3)	7905(2)	21(1)
C(8)	11936(3)	4916(3)	7788(2)	17(1)
C(9)	11028(3)	6620(3)	5998(3)	24(1)
C(10)	6226(3)	7419(3)	8412(3)	20(1)
C(11)	5175(4)	8829(3)	6415(2)	18(1)
C(12)	5855(3)	6121(3)	6670(2)	16(1)
C(13)	7723(4)	7011(3)	5316(2)	21(1)
C(14)	8839(5)	5214(4)	7353(3)	41(1)
H(1)	8580(40)	9270(30)	5950(30)	28(8)

Tabelle 28: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **11**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn(1)	17(1)	22(1)	11(1)	3(1)	-1(1)	5(1)
Mn(2)	25(1)	41(1)	12(1)	-9(1)	7(1)	-28(1)
Cr(1)	7(1)	7(1)	9(1)	1(1)	0(1)	-5(1)
P(1)	10(1)	10(1)	9(1)	2(1)	1(1)	-6(1)
O(1)	17(1)	26(1)	29(1)	-4(1)	6(1)	-12(1)
O(2)	32(1)	26(1)	21(1)	8(1)	-11(1)	-13(1)
O(3)	40(1)	20(1)	30(1)	-10(1)	11(1)	-18(1)
O(4)	17(1)	23(1)	38(1)	2(1)	7(1)	-12(1)
O(5)	26(1)	32(1)	17(1)	8(1)	-8(1)	-17(1)
O(6)	51(2)	30(1)	15(1)	4(1)	-2(1)	-13(1)
O(7)	36(1)	30(1)	42(1)	-6(1)	-5(1)	-16(1)
O(8)	26(1)	17(1)	41(1)	7(1)	5(1)	3(1)
O(9)	23(1)	57(2)	17(1)	0(1)	5(1)	-13(1)
O(10)	30(1)	43(1)	17(1)	-7(1)	9(1)	-20(1)
O(11)	36(1)	28(1)	25(1)	2(1)	4(1)	-12(1)
O(12)	46(1)	30(1)	33(1)	-2(1)	3(1)	-30(1)
O(13)	40(1)	53(2)	15(1)	-9(1)	7(1)	-30(1)
O(14)	22(1)	14(1)	32(1)	2(1)	0(1)	-10(1)
C(1)	16(2)	9(1)	16(1)	-3(1)	2(1)	-5(1)
C(2)	16(1)	10(1)	18(2)	-2(1)	1(1)	-8(1)
C(3)	16(2)	18(2)	19(2)	1(1)	5(1)	-11(1)
C(4)	22(2)	10(1)	17(1)	2(1)	-2(1)	-10(1)
C(5)	12(1)	17(1)	16(2)	-5(1)	3(1)	-11(1)
C(6)	25(2)	13(1)	18(2)	3(1)	-8(1)	0(1)
C(7)	22(2)	17(2)	17(2)	0(1)	0(1)	-2(1)
C(8)	17(2)	20(2)	18(2)	-1(1)	0(1)	-12(1)
C(9)	13(2)	28(2)	22(2)	6(1)	-2(1)	-1(1)
C(10)	18(2)	26(2)	23(2)	-6(1)	4(1)	-17(1)
C(11)	27(2)	21(2)	11(1)	-2(1)	4(1)	-17(1)
C(12)	18(2)	16(1)	13(1)	2(1)	-1(1)	-6(1)
C(13)	26(2)	34(2)	18(2)	-5(1)	1(1)	-25(1)
C(14)	88(3)	22(2)	11(2)	-2(1)	10(2)	-20(2)

5.10 [K(thf)₃]₂[(CO)₄W(μ-PH₂)]₂ (13a)

13a kristallisiert aus einer THF/Toluol-Mischung bei Raumtemperatur in Form von gelben Prismen. Die Lagen der W-, K-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden zum Teil lokalisiert und isotrop verfeinert. Die restlichen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₃₂ H ₅₂ K ₂ O ₁₄ P ₂ W ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1168.56
Kristalldimensionen [mm]	0.56 × 0.39 × 0.11
Messtemperatur [K]	173(1)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 11.039(1) Å <i>b</i> = 21.627(1) Å <i>c</i> = 9.341(6) Å <i>β</i> = 94.65(9) ° <i>V</i> = 2222.9(4) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.746
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	5.486
Messbereich <i>θ</i> [°]	2.64 – 30.51
Gemessene Reflexe	14873
Unabhängige Reflexe	6778 (<i>R</i> _{int} = 0.0255)
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4634
Parameter	234
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0289 / 0.0571
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0521 / 0.0600
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.016; -0.551

Tabelle 29: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in **13a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
W(1)	890(1)	838(1)	5114(1)	40(1)
K(1)	2199(1)	2716(1)	5249(1)	41(1)
P(1)	161(1)	-35(1)	3367(1)	59(1)
O(1)	3294(3)	59(2)	5782(4)	96(2)
O(2)	-1723(3)	1420(2)	4575(4)	102(2)
O(3)	2071(2)	1734(1)	3000(2)	46(1)
O(4)	1666(3)	1805(1)	7501(2)	56(1)
O(5)	4432(3)	2179(1)	5863(3)	75(1)
O(6)	3383(3)	3808(1)	5222(3)	70(1)
O(7)	-139(3)	3004(2)	5307(3)	82(1)
C(1)	2437(4)	344(2)	5533(4)	60(1)
C(2)	-772(4)	1221(2)	4762(4)	62(2)
C(3)	1616(3)	1385(1)	3741(3)	37(1)
C(4)	1364(3)	1430(1)	6635(3)	43(1)
C(5)	4993(5)	1646(3)	5191(5)	107(3)
C(6)	5521(7)	1267(3)	6370(8)	116(3)
C(7A)	4949(14)	1444(5)	7500(13)	115(6)
C(8)	4841(7)	2128(4)	7294(7)	142(4)
C(9)	2639(7)	4345(2)	5030(6)	123(3)
C(10)	3254(7)	4848(3)	5829(9)	136(4)
C(11)	4091(8)	4544(3)	6886(7)	131(3)
C(12)	4377(5)	3957(3)	6226(5)	96(2)
C(13)	-847(5)	2783(3)	6421(6)	97(2)
C(14)	-2107(6)	3022(3)	6079(9)	151(2)
C(15)	-1895(6)	3574(3)	5295(9)	151(2)
C(16)	-683(6)	3531(4)	4691(8)	151(2)
C(7B)	5889(18)	1742(8)	7411(19)	177(11)
H(7A1)	5430	1342	8410	139
H(1B)	1095(18)	-288(5)	2779(12)	70
H(7A2)	4139	1247	7497	139
H(1A)	-613(15)	183(4)	2330(20)	70
H(5B)	5629	1785	4576	129
H(6A)	5384	823	6167	140
H(6B)	6406	1343	6535	140
H(8A)	4251	2308	7920	170
H(8B)	5637	2335	7493	170
H(9A)	1834	4269	5391	148
H(5A)	4374	1408	4594	129
H(10A)	3700	5113	5186	163
H(10B)	2664	5106	6305	163
H(11A)	3706	4476	7794	158
H(11B)	4835	4795	7091	158
H(12A)	5134	3994	5732	116
H(12B)	4492	3630	6966	116
H(13A)	-510	2938	7368	116
H(13B)	-847	2325	6444	116
H(14A)	-2609	2724	5486	181
H(14B)	-2509	3114	6964	181

H(15A)	-1911	3937	5939	181
H(15B)	-2541	3626	4506	181
H(16A)	-782	3493	3632	181
H(16B)	-187	3902	4946	181
H(9B)	2518	4453	3999	148
H(7B1)	6042	1569	8390	212
H(7B2)	6622	1965	7148	212
H(6C)	6260	1047	6117	140
H(6D)	4937	966	6718	140
H(8C)	4189	1957	7844	170
H(8D)	5063	2542	7687	170

Tabelle 30: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **13a**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	59(1)	29(1)	31(1)	-2(1)	5(1)	-13(1)
K(1)	56(1)	32(1)	36(1)	0(1)	1(1)	3(1)
P(1)	103(1)	45(1)	30(1)	-6(1)	12(1)	-34(1)
O(1)	94(3)	69(2)	120(3)	4(2)	-13(2)	25(2)
O(2)	60(2)	126(3)	120(3)	-6(2)	16(2)	-3(2)
O(3)	61(2)	38(1)	39(1)	6(1)	10(1)	-7(1)
O(4)	91(2)	37(1)	39(1)	-6(1)	-4(1)	-10(1)
O(5)	78(2)	72(2)	72(2)	1(2)	-8(2)	23(2)
O(6)	97(2)	46(2)	65(2)	0(1)	-7(2)	-13(2)
O(7)	64(2)	98(2)	82(2)	-9(2)	-1(2)	28(2)
C(1)	82(3)	40(2)	57(2)	-2(2)	5(2)	-7(2)
C(2)	59(3)	66(3)	62(2)	-8(2)	13(2)	-15(2)
C(3)	51(2)	29(2)	32(1)	-5(1)	0(1)	-6(1)
C(4)	66(3)	33(2)	32(1)	6(1)	6(2)	-6(2)
C(5)	93(5)	155(6)	71(3)	-26(4)	-11(3)	23(4)
C(6)	99(5)	79(4)	168(6)	34(4)	-7(5)	9(4)
C(7A)	106(11)	129(11)	116(9)	12(8)	42(8)	17(8)
C(8)	101(6)	212(9)	111(5)	-59(5)	4(4)	29(6)
C(9)	182(7)	48(3)	131(5)	-3(3)	-38(5)	13(4)
C(10)	157(7)	59(3)	207(8)	-37(4)	99(6)	-13(4)
C(11)	191(8)	109(5)	96(4)	-35(4)	22(5)	-72(5)
C(12)	102(4)	98(4)	86(3)	8(3)	-12(3)	-34(3)
C(13)	83(4)	108(4)	99(4)	-17(3)	5(3)	10(3)
C(14)	86(3)	136(4)	231(5)	39(3)	16(3)	35(3)
C(15)	86(3)	136(4)	231(5)	39(3)	16(3)	35(3)
C(16)	86(3)	136(4)	231(5)	39(3)	16(3)	35(3)
C(7B)	122(18)	190(20)	200(20)	109(18)	-100(16)	-4(16)

5.11 [PPh₄]₂[(CO)₄W(μ-PH₂)₂] (13b)

13b kristallisiert aus einer CH₂Cl₂/Toluol-Mischung bei Raumtemperatur in Form von orangen Platten. Die Verbindung enthält ein fehlgeordnetes Toluol je Formeleinheit ([PPh₄]₂[(CO)₄W(μ-PH₂)₂]·C₇H₈). Die Lagen der W-, P-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden zum Teil lokalisiert und isotrop verfeinert. Die restlichen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₆₃ H ₅₂ O ₈ P ₄ W ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1428.61
Kristalldimensionen [mm]	0.41 × 0.36 × 0.10
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 10.947(1) \text{ \AA}$ $b = 11.817(1) \text{ \AA}$ $c = 12.784(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 116.00(9)^\circ$ $\beta = 103.08(1)^\circ$ $\gamma = 94.92(8)^\circ$ $V = 1415.0(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.676
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	4.230
Messbereich θ [°]	2.68 – 30.61
Gemessene Reflexe	15114
Unabhängige Reflexe	8525 ($R_{\text{int}} = 0.0320$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7234
Parameter	382
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0317 / 0.0689
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0395 / 0.0702
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.232; -1.080

Tabelle 31: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} bzw. U_{iso} in **13b**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
P(2)	2596(1)	10581(1)	6902(1)	18(1)
C(5)	1511(3)	9421(3)	6989(3)	21(1)
C(6)	860(3)	8259(3)	5977(3)	26(1)
C(7)	10(3)	7415(4)	6091(3)	33(1)
C(8)	-211(4)	7740(4)	7198(4)	36(1)
C(9)	433(4)	8890(4)	8201(4)	35(1)
C(10)	1307(3)	9733(3)	8116(3)	28(1)
C(11)	2877(3)	9901(3)	5433(3)	20(1)
C(12)	2463(3)	10395(3)	4633(3)	25(1)
C(13)	2683(4)	9860(3)	3498(3)	30(1)
C(14)	3279(3)	8831(3)	3150(3)	28(1)
C(15)	3674(3)	8327(4)	3928(3)	31(1)
C(16)	3475(3)	8861(3)	5072(3)	29(1)
C(17)	4049(3)	11036(3)	8123(3)	20(1)
C(18)	4644(3)	10069(3)	8194(3)	28(1)
C(19)	5766(4)	10388(4)	9139(3)	32(1)
C(20)	6267(3)	11643(4)	10002(3)	28(1)
C(21)	5668(3)	12607(4)	9944(3)	30(1)
C(22)	4550(3)	12313(3)	9008(3)	24(1)
C(23)	1926(3)	11966(3)	7090(3)	20(1)
C(24)	675(3)	11977(3)	7167(3)	24(1)
C(25)	159(3)	13045(4)	7264(3)	29(1)
C(26)	872(3)	14076(4)	7288(3)	28(1)
C(27)	2118(3)	14060(3)	7213(3)	26(1)
C(28)	2644(3)	13001(3)	7101(3)	23(1)
W(1)	4221(1)	4311(1)	3161(1)	19(1)
P(1)	5780(1)	6217(1)	5097(1)	21(1)
O(1)	2307(2)	1810(2)	1055(2)	37(1)
O(2)	1937(3)	5648(3)	3880(3)	41(1)
O(3)	6672(2)	3074(2)	2990(2)	33(1)
O(4)	4349(2)	5241(3)	1226(2)	35(1)
C(1)	3035(3)	2733(3)	1838(3)	23(1)
C(2)	2759(3)	5174(3)	3591(3)	26(1)
C(3)	5769(3)	3510(3)	3022(3)	23(1)
C(4)	4325(3)	4920(3)	1962(3)	23(1)
C(29)	-165(8)	4097(9)	-15(7)	27(3)
C(30)	-1130(11)	4667(12)	-404(9)	33(3)
C(31)	-787(14)	5795(14)	-397(10)	50(5)
C(32)	498(11)	6457(11)	-18(8)	40(3)
C(33)	1440(11)	5860(11)	352(9)	38(3)
C(34)	1103(11)	4711(13)	334(10)	32(3)
C(35)	-489(9)	2849(9)	-10(8)	40(3)
H(6)	997	8044	5210	32
H(7)	-424	6609	5405	40
H(8)	-810	7165	7267	44
H(9)	274	9107	8960	42
H(10)	1766	10518	8816	34
H(12)	2033	11092	4862	30

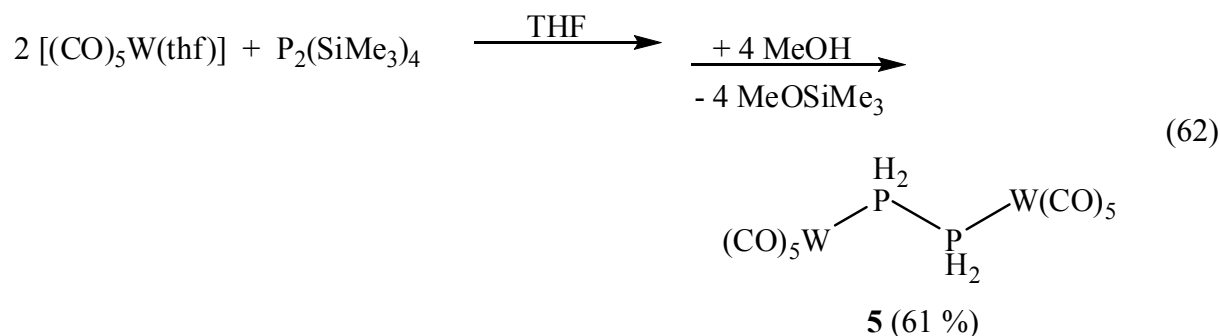
H(13)	2420	10209	2961	36
H(14)	3418	8467	2371	33
H(15)	4082	7615	3684	37
H(16)	3750	8512	5606	35
H(18)	4291	9195	7603	33
H(19)	6182	9729	9181	38
H(20)	7027	11854	10642	34
H(21)	6020	13478	10546	35
H(22)	4136	12976	8975	29
H(24)	182	11266	7153	29
H(25)	-693	13060	7315	34
H(26)	513	14800	7355	34
H(27)	2612	14778	7239	31
H(28)	3489	12983	7033	27
H(1)	6890(20)	6333(3)	4983(3)	63(14)
H(2)	5408(8)	7250(20)	5296(4)	32(10)
H(30)	-2009	4261	-667	40
H(31)	-1447	6165	-663	60
H(32)	713	7256	-12	48
H(33)	2321	6262	617	45
H(34)	1760	4320	569	38
H(35A)	-541	3015	798	60
H(35B)	179	2359	-206	60
H(35C)	-1316	2351	-619	60

Tabelle 32: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **13b**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(2)	18(1)	19(1)	16(1)	7(1)	5(1)	2(1)
C(5)	22(2)	21(2)	23(2)	11(1)	8(1)	3(1)
C(6)	27(2)	29(2)	19(2)	9(1)	5(1)	-1(1)
C(7)	29(2)	30(2)	26(2)	6(2)	3(2)	-8(2)
C(8)	31(2)	39(2)	42(2)	22(2)	15(2)	-3(2)
C(9)	40(2)	38(2)	31(2)	17(2)	18(2)	2(2)
C(10)	35(2)	27(2)	20(2)	8(1)	10(1)	2(1)
C(11)	20(1)	20(2)	17(2)	6(1)	7(1)	0(1)
C(12)	26(2)	24(2)	24(2)	10(1)	7(1)	2(1)
C(13)	37(2)	31(2)	21(2)	14(1)	9(2)	2(2)
C(14)	29(2)	31(2)	19(2)	8(1)	10(1)	1(1)
C(15)	32(2)	33(2)	28(2)	10(2)	16(2)	9(2)
C(16)	36(2)	30(2)	25(2)	14(2)	12(2)	13(2)
C(17)	21(1)	22(2)	16(1)	10(1)	5(1)	2(1)
C(18)	34(2)	22(2)	25(2)	11(1)	5(1)	6(1)
C(19)	34(2)	35(2)	34(2)	22(2)	11(2)	16(2)
C(20)	20(2)	42(2)	26(2)	20(2)	5(1)	7(2)
C(21)	29(2)	26(2)	24(2)	7(1)	3(1)	1(1)
C(22)	24(2)	24(2)	23(2)	10(1)	6(1)	7(1)
C(23)	19(1)	22(2)	16(1)	7(1)	5(1)	6(1)
C(24)	21(2)	29(2)	23(2)	12(1)	7(1)	2(1)
C(25)	23(2)	38(2)	24(2)	12(2)	9(1)	12(2)
C(26)	33(2)	30(2)	22(2)	11(1)	9(1)	15(2)
C(27)	31(2)	21(2)	22(2)	9(1)	5(1)	3(1)
C(28)	21(2)	24(2)	20(2)	8(1)	6(1)	3(1)
W(1)	18(1)	19(1)	19(1)	9(1)	4(1)	4(1)
P(1)	19(1)	22(1)	20(1)	11(1)	3(1)	1(1)
O(1)	30(1)	28(1)	31(1)	0(1)	0(1)	2(1)
O(2)	28(1)	41(2)	50(2)	17(1)	13(1)	16(1)
O(3)	27(1)	31(1)	39(2)	15(1)	7(1)	12(1)
O(4)	35(1)	40(2)	35(2)	26(1)	8(1)	8(1)
C(1)	23(2)	25(2)	28(2)	14(1)	13(1)	9(1)
C(2)	22(2)	20(2)	29(2)	11(1)	2(1)	3(1)
C(3)	26(2)	19(2)	21(2)	8(1)	6(1)	3(1)
C(4)	17(1)	25(2)	25(2)	11(1)	2(1)	3(1)
C(29)	24(4)	36(5)	20(4)	13(3)	3(3)	8(3)
C(30)	37(5)	38(7)	23(4)	17(6)	2(4)	7(6)
C(31)	68(9)	69(9)	24(5)	26(6)	15(5)	44(8)
C(32)	63(7)	36(6)	26(4)	18(5)	14(4)	9(5)
C(33)	47(6)	39(6)	27(4)	15(4)	14(4)	7(5)
C(34)	28(4)	47(8)	25(4)	23(6)	4(3)	2(6)
C(35)	43(5)	39(5)	41(5)	22(4)	14(4)	6(4)

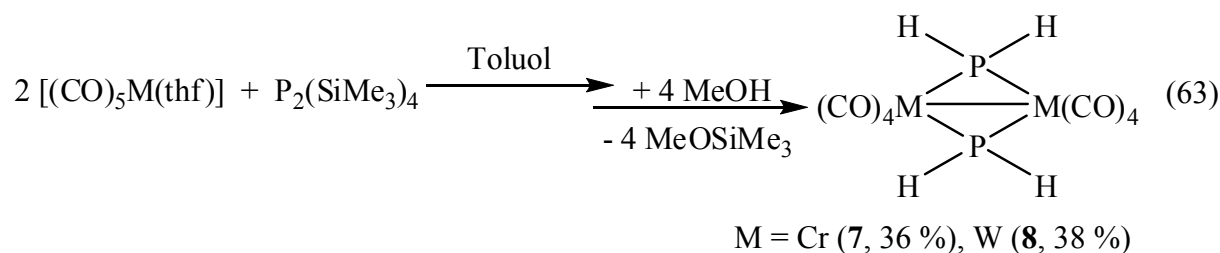
6. Zusammenfassung

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurden für die bekannten PH_3 -funktionellen Komplexe $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PH}_3)_2]$ (**1**) und $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$ (**2**) neue Synthesewege entwickelt, die die Verwendung des toxischen Gases PH_3 vermeiden. Dabei wurden die PH_3 -Liganden in Analogie zur Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ [8] in situ durch Methanolyse der komplexgebundenen $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen erzeugt. Im Rahmen dieser Dissertation erfolgte die vollständige Charakterisierung dieser Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse. Mithilfe dieses generellen Konzeptes als „Eintopfsynthese“ gelang auch die Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)_2\text{W}(\text{CO})_5]$ (**5**) aus den $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ -Gruppen, wobei auf die Verwendung von gasförmigem P_2H_4 verzichtet werden konnte (Gleichungen (62)).

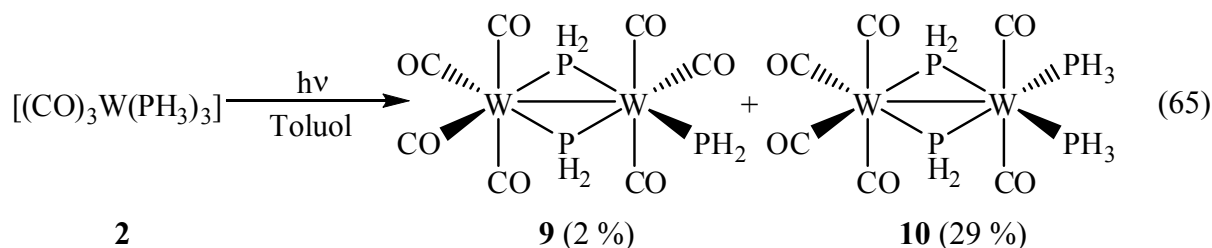
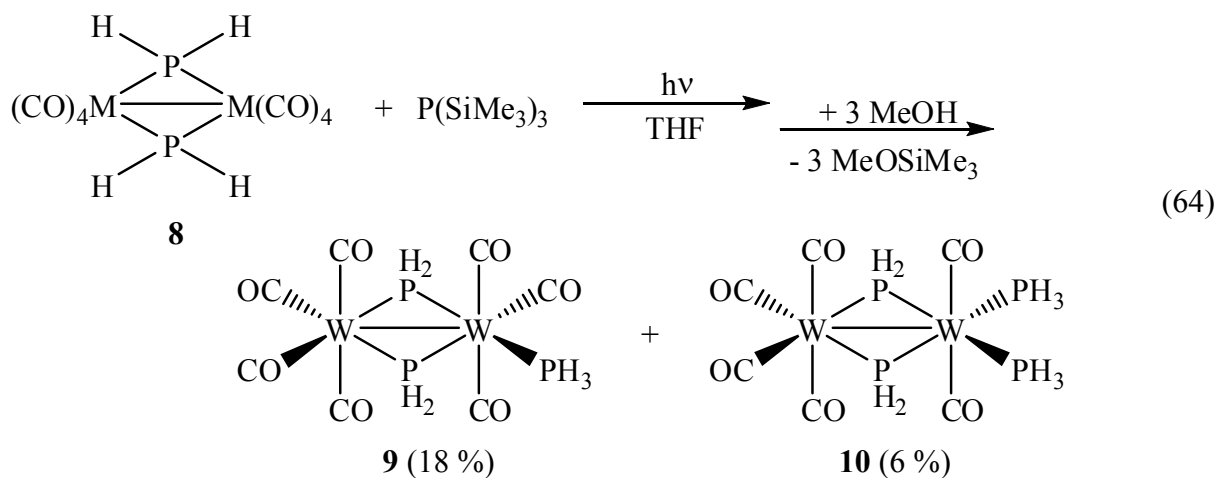


Die dabei entstandenen Nebenprodukte, wie z.B. $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)]$ (**3**) und $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$, konnten säulenchromatographisch abgetrennt werden, wobei **5** vollständig strukturell und spektroskopisch charakterisiert wurde. Dabei konnten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^{31}P - bzw. ^1H -NMR-Daten durch die Spektrensimulation ermittelt werden.

Mittels dieser Synthesestrategie konnten außerdem die bis jetzt unbekanntes Stammverbindungen $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{M}(\text{CO})_{4-x}(\text{PH}_3)_x]$ ($x = 0$, $\text{M} = \text{Cr}$ (**7**), W (**8**); $x = 1$, $\text{M} = \text{W}$ (**9**); $x = 2$, $\text{M} = \text{W}$ (**10**)) erhalten werden. Verbindungen **7** und **8** wurden dargestellt, indem bei obiger Reaktion (Gleichung (62)) anstatt THF, Toluol als Lösungsmittel verwendet wurde (Gleichung (63)).

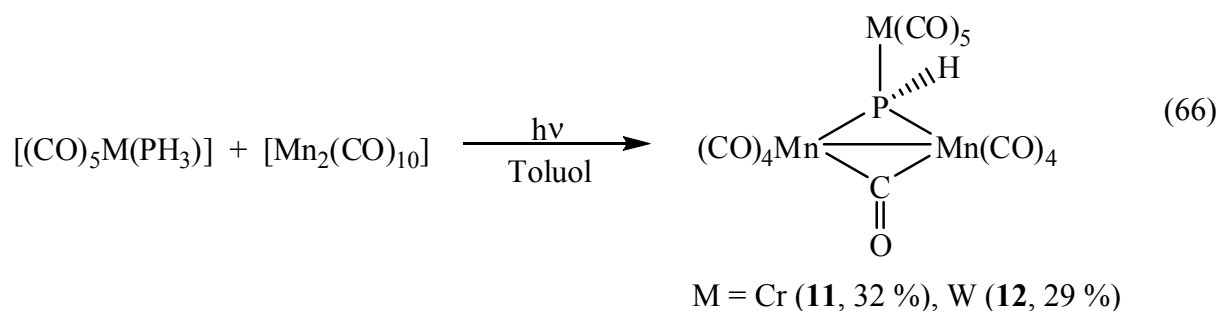


Die Synthese von **9** und **10** erfolgte hingegen auf zwei unterschiedlichen Wegen (Gleichungen (64) und (65)).



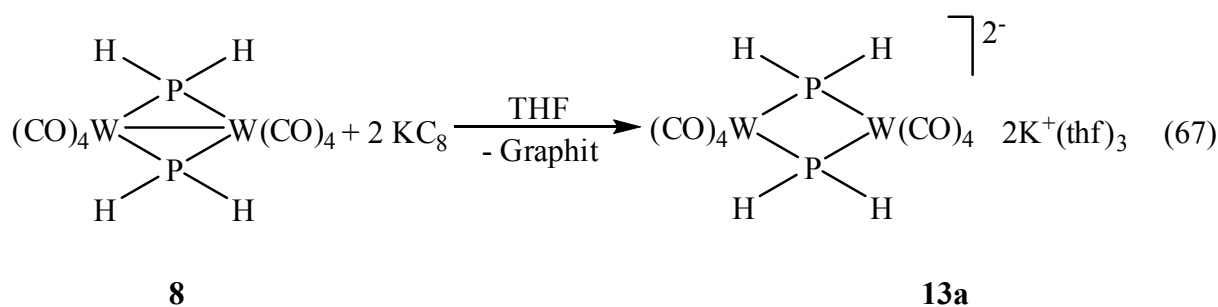
Verbindungen **7** bis **10** wurden vollständig strukturell und spektroskopisch charakterisiert wobei das für **8** bzw. **9** erhaltene ^{31}P - bzw. ^1H -NMR-Spektrum durch Spektrensimulation aufgeklärt werden konnte. Für **10**, das ein AA'BB'X₂X₂'Y₃Y₃'ZZ'-Spinsystem aufweist, konnte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch Spektrensimulation aufgeklärt werden. Das gesamte Spinsystem, das beim ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum eine Rolle spielt, übersteigt die Parameterzahl der Simulation mit WINDAISY [49].

Bereits wie oben beschrieben, ist das PH₃-funktionelle Wolframcarbonyl $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$ (**2**) photolabil und konnte unter photolytischen Bedingungen in Toluol zu $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**9**) und $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (**10**) (Gleichung (65)) umgesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reaktivitätsuntersuchungen von Phosphankomplexen gegenüber Übergangsmetallcarbonylen auf die Reaktion der Monophosphankomplexe $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{PH}_3)]$ (M = Cr, W) gegenüber Dimangandecacarbonyl, ausgedehnt. Diese Monophosphankomplexe reagieren unter photolytischen Bedingungen mit $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ in Toluol zu $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PHM}(\text{CO})_5)\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (M = Cr (**11**), W (**12**)) (Gleichung (66)).



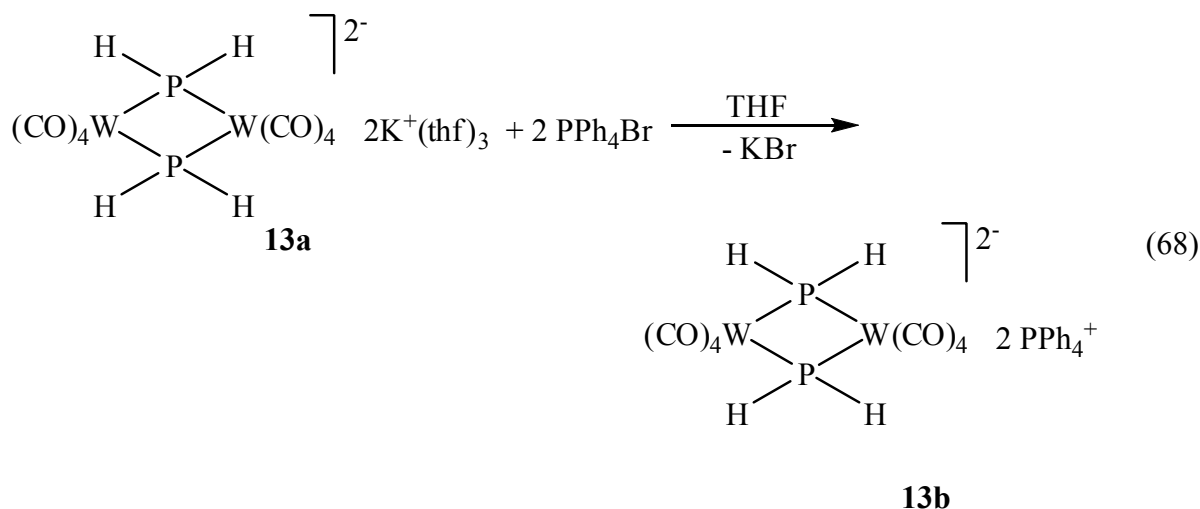
Durch säulenchromatographische Aufarbeitung konnten die Verbindungen **11** und **12** von den jeweils nicht umgesetzten Edukten abgetrennt werden und vollständig strukturell und spektroskopisch charakterisiert werden.

Wie bereits oben gezeigt, ist $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**8**) unter photolytischen Bedingungen reaktiv gegenüber $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$. Dabei liegt die Reaktivität nicht bei der P–H-Funktion, sondern es werden ein bzw. zwei CO-Liganden eliminiert und durch $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ausgetauscht. Quantenchemische Rechnungen [69] konnten diese unerwartete Art der Reaktivität, von **8** bestätigen. So sind die für die Reaktivität hauptsächlich verantwortlichen Orbitale (HOMO-1, HOMO, LUMO) überwiegend an den Metallatomen und an den CO-Gruppen lokalisiert [69]. Dies zeigt sich auch bei der Reduktion von **8** mit KC_8 , wobei hier die Metall-Metall-Bindung reduziert wird, und nicht die P–H-Funktion angegriffen wird (Gleichung (67)).



Durch Umsetzung von **13a** mit PPh_4Br entsteht durch Abspaltung von KBr die analoge Verbindung **13b** mit dem Gegenion PPh_4^+ (Gleichung (68)).

Verbindungen **13a** und **13b** konnten vollständig strukturell und spektroskopisch charakterisiert werden, wobei das für **13a** bzw. **13b** erhaltene ^{31}P - bzw. ^1H -NMR-Spektrum durch die Spektrensimulation aufgeklärt werden konnte.



In dieser Arbeit wurden exemplarisch $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$, $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ als single-source-precursoren verwendet, um phasenreine Nanopartikel mit dem M:P-Verhältnis des Precursors zu erhalten, die durch die milden Reaktionsbedingungen einheitliche Größen und Zusammensetzungen aufweisen.

Die unternommenen Voruntersuchungen, wie TGA (thermogravimetrische Analyse) und Zersetzung der Precursoren ohne Stabilisatoren bzw. mit PPO (Polyphenyloxid) als Stabilisator, zeigten die Eignung der Precursoren zur Synthese der erwarteten Übergangsmetallphosphidnanopartikel und gaben erste Hinweise auf die zu wählenden Reaktionsbedingungen.

Durch die Zersetzung der Precursoren mit Ölsäure (AO) und Hexadecylamin (HDA) als Stabilisatoren in Mesitylen konnten Übergangsmetallphosphidnanopartikel dargestellt werden. Um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden, wurden Reaktionsserien, bei denen das Verhältnis von Precursor zu Stabilisatoren, Konzentration des Precursors bzw. Temperatur variiert wurden, durchgeführt. Die bei den jeweilig optimalen Bedingungen erhaltenen Nanopartikel wurden isoliert und charakterisiert. Dabei weisen die aus der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ erhaltenen Nanopartikel eine mittlere Größe von 2.46 nm mit einer Standardabweichung von 0.41 nm auf. Aus der Elementaranalyse (N/H/C) dieser Partikel ergibt sich ein Partikelkern:AO:HDA-Verhältnis von 8:2:1. Ähnliche Eigenschaften zeigen die aus der Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ erhaltenen Nanopartikel mit einer mittleren Größe von 2.13 nm und einem Partikelkern:AO:HDA-Verhältnis von 9:2:1. Die Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ ergibt dagegen etwas größere Nanopartikel mit einer mittleren Größe von 3.36 nm und einer Zusammensetzung des Kerns von $\text{FeP}_{0.97}$, was im Rahmen der Messgenauigkeit der im Precursor vorgegebenen Stöchiometrie (Fe:P = 1:1) entspricht.

Durch die Methanolyse von SiMe_3 -Gruppen zur Darstellung von P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylkomplexen gelang erstmals die Darstellung der bisher unbekanntesten Stammverbindungen $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{M}(\text{CO})_{4-x}(\text{PH}_3)_x]$ ($x = 0$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $x = 1$, $\text{M} = \text{W}$; $x = 2$, $\text{M} = \text{W}$), so wie die Optimierung der bereits bekannten Komplexe des Typs $[(\text{CO})_{6-x}\text{W}(\text{PH}_3)_x]$ ($x = 2, 3$). Durch diese Synthesestrategie ergibt sich ein guter Zugang zu P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylverbindungen mit unterschiedlichen M:P-Verhältnis, die als single-source-precursoren für CVD-Verfahren bzw. für die Synthese von Metallphosphidnanopartikeln unterschiedlicher Zusammensetzung genutzt werden können.

Durch den Einsatz dieser single-source-precursoren konnte erstmals gezeigt werden, dass durch die niedrigeren Zersetzungstemperaturen, im Kontrast zu bekannten Synthesewegen (Reaktionstemperaturen: 300 - 1100 °C), die dargestellten Nanopartikel einheitliche Zusammensetzungen besitzen. Durch den Einsatz von ausschließlich P–H-funktionellen Übergangsmetallcarbonylen ($[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2]$, $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$) als single-source-precursoren konnten, kohlenstofffreie, phasenreine Produkte mit dem bereits vorliegenden M:P-Verhältnis des Precursors erhalten werden.

7. Anhang

7.1 NMR-Spektren

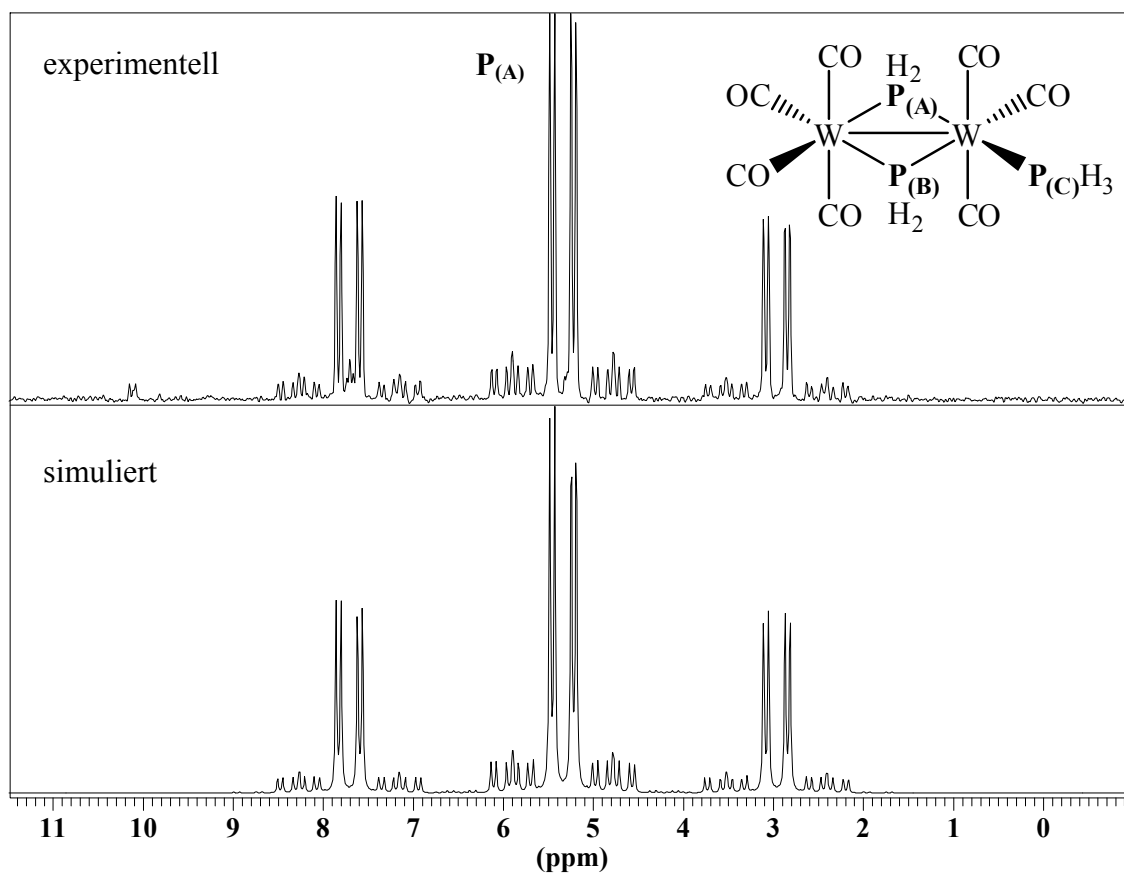


Abbildung A 1: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von **9**. Ausschnitt: Signalgruppe für $\text{P}_{(\text{A})}$.

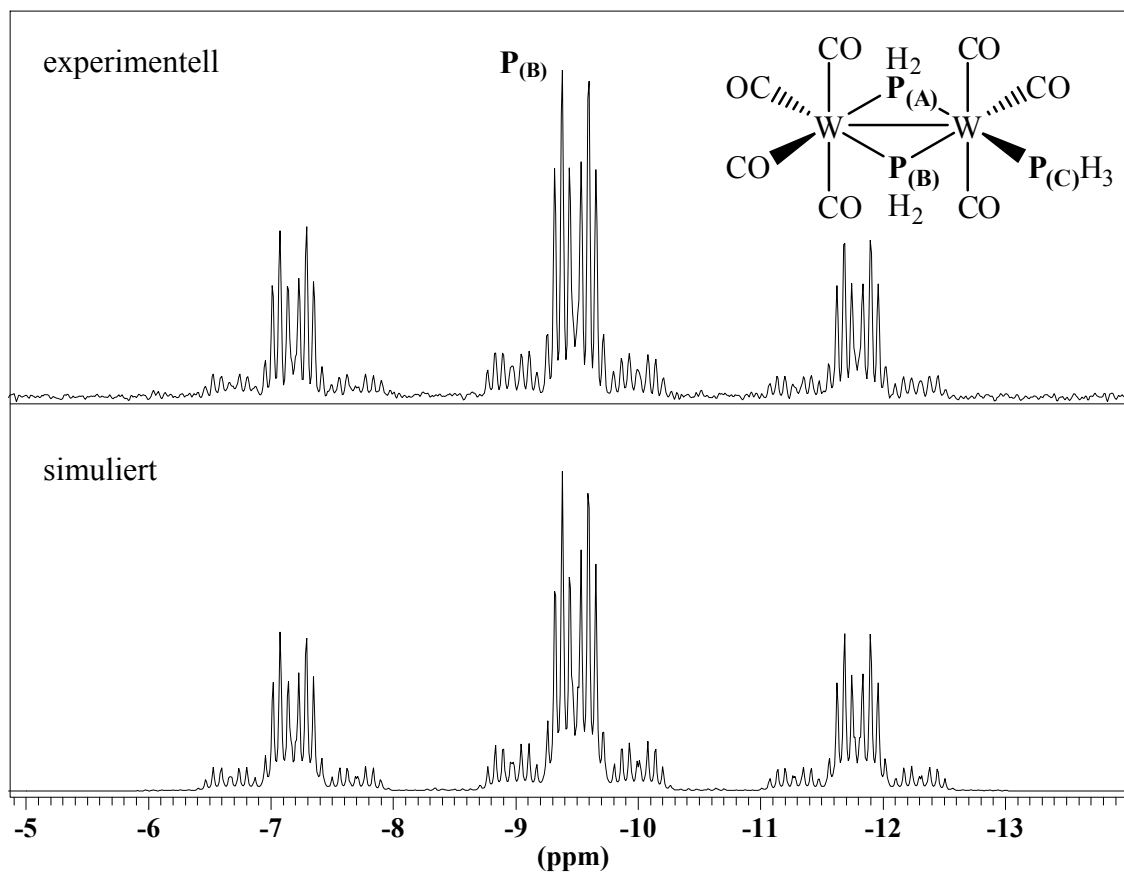


Abbildung A 2: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von **9**. Ausschnitt: Signalgruppe für $\text{P}_{(\text{B})}$.

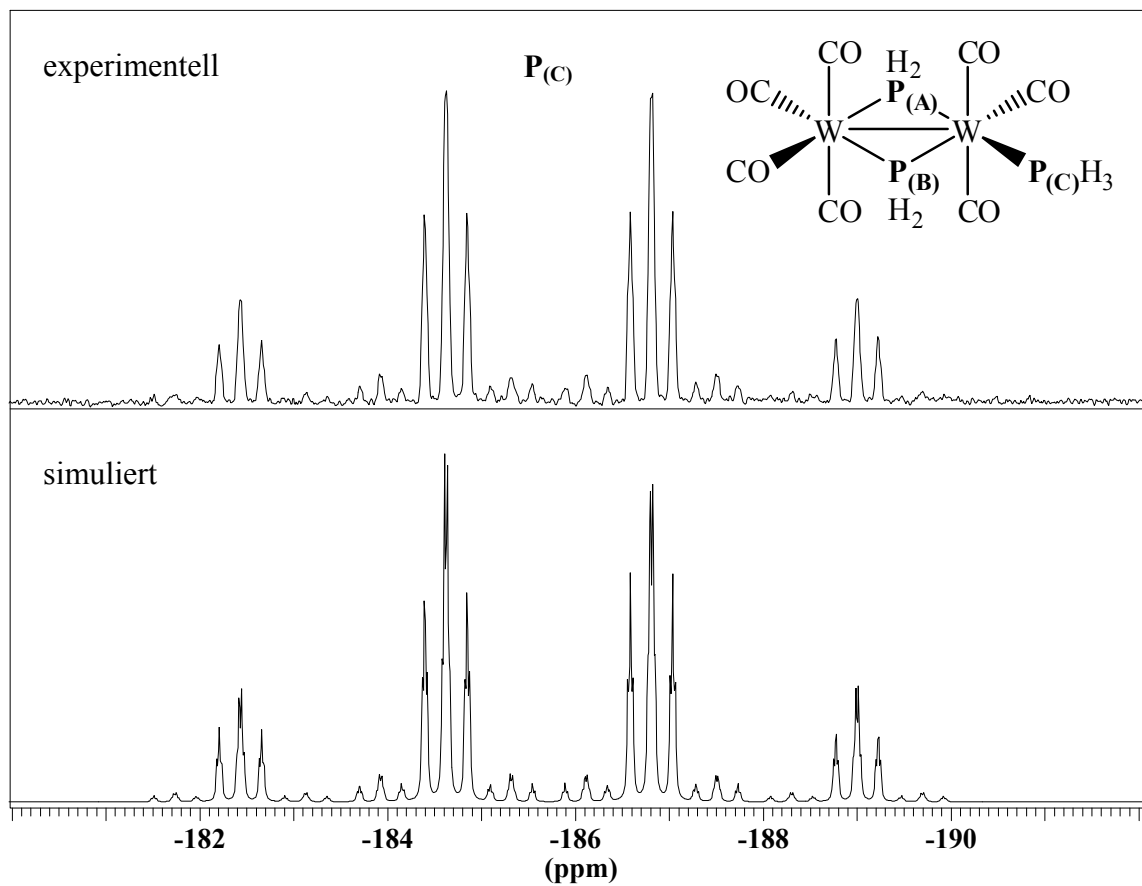


Abbildung A 3: Experimentelles (C_6D_6 , 300 K, oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von **9**. Ausschnitt: Signalgruppe für $\text{P}_{(\text{C})}$.

7.2 Abbildung von Molekülstrukturen im Kristall

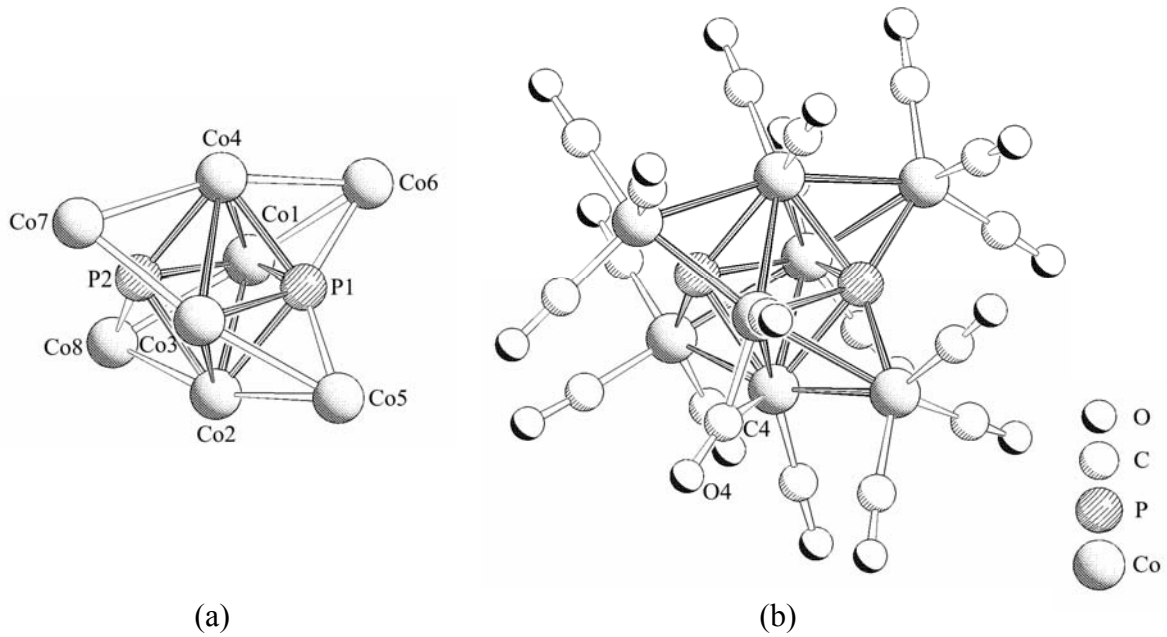


Abbildung A 4: Clusterkern (a) und Molekülstruktur (b) von $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu_6\text{-P})_2(\mu\text{-CO})]$ im Kristall [17].

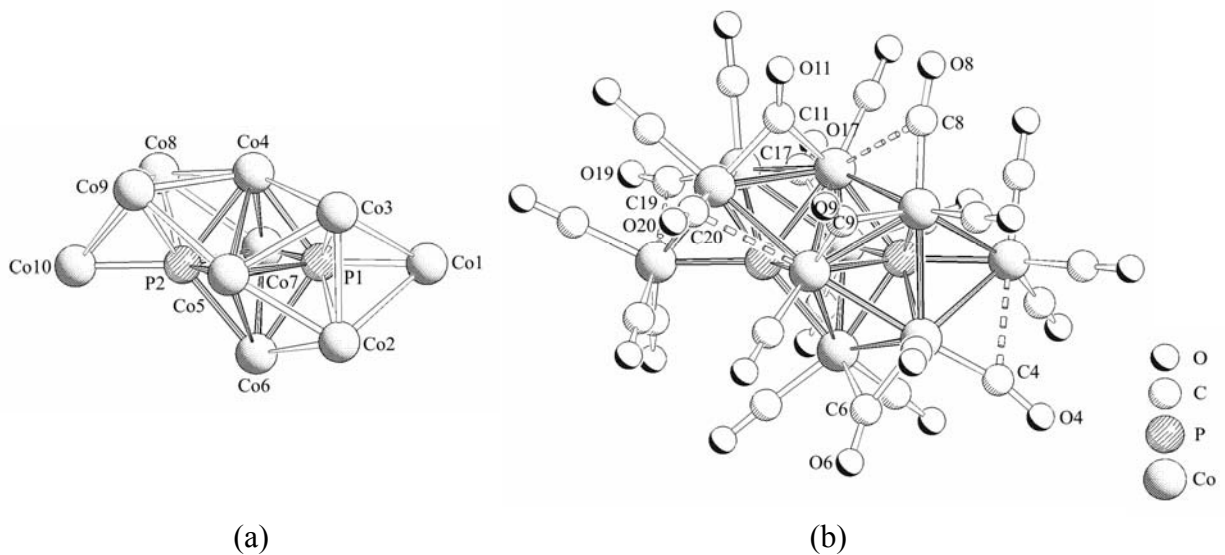


Abbildung A 5: Clusterkern (a) und Molekülstruktur (b) von $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu_7\text{-P})_2(\mu\text{-CO})_6]$ im Kristall [17].

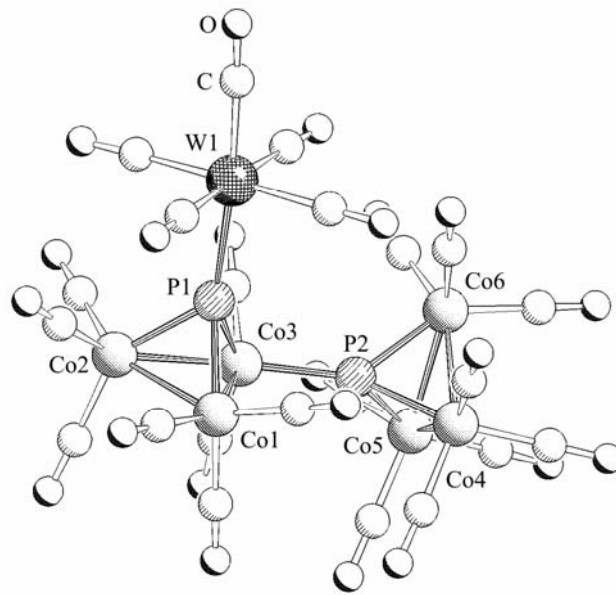


Abbildung A 6: Molekülstruktur von $[\langle \text{Co}_3(\text{CO})_8 \{ \mu_4\text{-PW}(\text{CO})_5 \} \rangle \langle (\mu_4\text{-P})\text{Co}_3(\text{CO})_9 \rangle]$ im Kristall [17].

7.3 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Soweit nicht gesondert angegeben, haben die im Text verwendeten allgemeinen Abkürzungen folgende Bedeutung:

AO	=	Ölsäure	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Cy	=	Cyclohexan	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$
DME	=	Dimethoxyethan	$\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$
HDA	=	Hexadecylamin	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$
HREM	=	high resolution transmission electron microscopy	
Hz	=	Hertz	
IR	=	Infrarot	
<i>J</i>	=	Kopplungskonstante	
M	=	Metall	
Me	=	Methyl	$-\text{CH}_3$
ML_n	=	Komplexfragmet	
nbd	=	Norbornadien	C_7H_8
NMR	=	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	=	Phenyl	$-\text{C}_6\text{H}_5$
ppm	=	parts per million	
RT	=	Raumtemperatur	
THF	=	Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
TOP	=	Trioctylphosphan	$\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{19})_3$
TOPO	=	Trioctylphosphanoxid	$\text{O}=\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{19})_3$
ÜM	=	Übergangsmetall	

7.4 Indizierung von NMR-Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett

Die obigen Abkürzungen wurden auch in Kombination verwendet, so bedeutet z. B. „dt“ Dublett von Triplett.

7.5 Indizierung von IR-Spektren

w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter
br	breit

7.6 Verzeichnis von nummerierten Verbindungen

- 1 $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PH}_3)_2]$
- 2 $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{PH}_3)_3]$
- 3 $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)]$
- 4 $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)_2]$
- 5 $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$
- 6 $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-PH}_2)]_2$
- 7 $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$
- 8 $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$
- 9 $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$
- 10 $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$
- 11 $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PHCr}(\text{CO})_5)\text{Mn}(\text{CO})_4]$
- 12 $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PHW}(\text{CO})_5)\text{Mn}(\text{CO})_4]$
- 13a $[\text{K}(\text{thf})_3]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$
- 13b $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$

7.7 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Experimentelles und simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum von 1	12
Abbildung 2: Experimentelles und simuliertes ^1H -NMR-Spektrum von 1	13
Abbildung 3: Experimentelles und simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum von 2	14
Abbildung 4: Experimentelles und simuliertes ^1H -NMR-Spektrum von 2	15
Abbildung 5: Molekülstruktur von 1 im Kristall.	16
Abbildung 6: Molekülstruktur von 2 im Kristall.	17
Abbildung 7: experimentelles, simuliertes, für Fragment 3 simuliertes, für Fragment 2 simuliertes und für Fragment 1 simuliertes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 5 ... 21	21
Abbildung 8: Molekülstruktur von 5 im Kristall.	23
Abbildung 9: Molekülstruktur von 6 im Kristall.	28
Abbildung 10: EI-Massenspektrum von 7	30
Abbildung 11: EI-Massenspektrum von 8	31
Abbildung 12: Experimentelles und simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum von 8	32
Abbildung 13: Experimentelles und simuliertes ^1H -NMR-Spektrum von 8	33
Abbildung 14: P–P-bindende (σ) und -antibindende (σ^*) Molekülorbitale zwischen den Atomen P1 und P1' in Verbindung 8	34
Abbildung 15: Molekülstruktur von 7 im Kristall.	35
Abbildung 16: Molekülstruktur von 8 im Kristall.	36
Abbildung 17: Experimentelles und simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum von 9	40
Abbildung 18: Experimentelles und simuliertes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 10	41
Abbildung 19: Molekülstruktur von 9 im Kristall.	42
Abbildung 20: Molekülstruktur von 10 im Kristall.	43
Abbildung 21: Molekülstruktur von 11 im Kristall.	48
Abbildung 22: HOMO-1, HOMO und LUMO in Verbindung 8	49
Abbildung 23: Gesamtes Cyclovoltammogramm von 8 und Ausschnitt aus dessen positiven Bereich bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gegen Decamethylferrocen als interner Referenz umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala. Reduktion mit $E_{1/2} = -1975 \text{ mV}$. Oxidation mit $E_{1/2} = 706 \text{ mV}$	50
Abbildung 24: experimentelles und simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum von 13a	52
Abbildung 25: experimentelles und simuliertes ^1H -NMR-Spektrum von 13a	53
Abbildung 26: Anionenteilstruktur von 13a und 13b im Kristall.....	54
Abbildung 27: Molekülstruktur von 13a und 13b im Kristall.	55

Abbildung 28: Molekülstruktur von 13a im Kristall.	56
Abbildung 29: TGA-Diagramm und dessen erste Ableitung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$	60
Abbildung 30: EDX-Analyse des Zersetzungsprodukts von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$	61
Abbildung 31: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$, $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ bzw. $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ mit PPO zur Stabilisierung.	62
Abbildung 32: EDX-Analyse der Zersetzungsreaktion von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ mit PPO als Stabilisator.	63
Abbildung 33: TEM-Aufnahme der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ mit AO und HDA als Stabilisatoren in einem Verhältnis 1:0.5:0.5.	64
Abbildung 34: Größenverteilung der Partikel der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ mit AO und HDA als Stabilisatoren in einem Verhältnis 1:0.5:0.5.	65
Abbildung 35: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ mit AO und HDA als Stabilisatoren in den Verhältnissen 1:1:1, 1:3:3 bzw. 1:0.1:0.1.	66
Abbildung 36: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ in Konzentrationen von 0.03, 0.006 bzw. 0.15 mol/L mit AO und HDA als Stabilisatoren.	68
Abbildung 37: Größenverteilung der isolierten Wolframphosphidpartikel.	69
Abbildung 38: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PH}_3)]$ mit Myristinsäure und Octylamin und TOP als Stabilisatoren.	70
Abbildung 39: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ mit AO und HDA als Stabilisatoren in den Verhältnissen 1:3:3, 1:1:1 bzw. 1:0.5:0.5.	71
Abbildung 40: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ in Konzentrationen von 0.01 bzw. 0.05 mol/L mit AO und HDA als Stabilisatoren.	72
Abbildung 41: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ bei Temperaturen von 100 °C bzw. 200 °C.	73
Abbildung 42: Größenverteilung der isolierten Eisenphosphidnanopartikel.	74
Abbildung 43: TEM-Aufnahmen der Zersetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ mit Myristinsäure und Octylamin und TOP als Stabilisatoren.	75

7.8 Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Kopplungskonstanten aus den simulierten NMR-Spektren, sowie Spinsysteme und natürliche Häufigkeiten der einzelnen Fragmente von 5	22
Schema 2: Beispiele für Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{CO})_x\text{M}(\mu\text{-PRR}')_2]$	26
Schema 3: Zuordnung der Kopplungskonstanten in 9	39
Schema 4: Kopplungskonstanten aus dem simulierten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 10	41

7.9 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 1	16
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 2	17
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 5	23
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 6	28
Tabelle 5: Kopplungskonstanten aus den simulierten NMR-Spektren von 8	33
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 7	35
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 8	36
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 9	42
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 10	43
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 11	48
Tabelle 11: Kopplungskonstanten aus den simulierten NMR-Spektren von 13a	53
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 13a und 13b	54
Tabelle 13: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 1	99
Tabelle 14: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 1	99
Tabelle 15: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 2	101
Tabelle 16: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 2	101
Tabelle 17: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 5	103
Tabelle 18: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 5	103
Tabelle 19: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 7	105
Tabelle 20: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 7	105
Tabelle 21: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 8	107
Tabelle 22: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 8	107
Tabelle 23: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 9	109

Tabelle 24: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 9	109
Tabelle 25: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 10	111
Tabelle 26: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 10	111
Tabelle 27: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 11	113
Tabelle 28: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 11	114
Tabelle 29: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 13a	116
Tabelle 30: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 13a	117
Tabelle 31: Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} in 13b	119
Tabelle 32: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren in 13b	121

7.10 Literaturverzeichnis

- [1] E. O. Fischer; E. Louis; W. Bathelt; E. Moser; J. Mueller, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, (1), P9-P12.
- [2] U. Klabunde; E. O. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7141-7142.
- [3] E. O. Fischer; E. Louis; R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 122-123.
- [4] E. O. Fischer; E. Louis; W. Bathelt; J. Mueller, *Chem. Ber.* **1969**, 102, (8), 2547-2556.
- [5] L. J. Guggenberger; U. Klabunde; R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, (5), 1143-1148.
- [6] F. Nief; F. Mercier; F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, (3), 349-355.
- [7] H. Schaefer; W. Leske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 50-68.
- [8] U. Vogel; M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, (7), 1593-1598.
- [9] M. Di Vaira; P. Frediani; S. S. Costantini; M. Peruzzini; P. Stoppioni, *Dalton Trans.* **2005**, (13), 2234-2236.
- [10] P. Barbaro; M. Di Vaira; M. Peruzzini; S. Seniori Costantini; P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, (3), 1091-1096.
- [11] P. Barbaro; M. Di Vaira; M. Peruzzini; S. S. Costantini; P. Stoppioni, *Chem.--Eur. J.* **2007**, 13, (23), 6682-6690.
- [12] P. Barbaro; M. Di Vaira; M. Peruzzini; S. Seniori Costantini; P. Stoppioni, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, (23), 4425-4427.
- [13] B. Deppisch; H. Schaefer; D. Binder; W. Leske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 53-66.
- [14] R. L. De; H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., B* **1985**, 40B, (10), 1250-1257.
- [15] R. G. Austin; G. Urry, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, (12), 3359-3360.
- [16] U. Vogel. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2001.
- [17] C. Dreher. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2005.
- [18] U. Vogel; A. Y. Timoshkin; K.-C. Schwan; M. Bodensteiner; M. Scheer, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, (21), 4556-4564.
- [19] M. Bodensteiner; U. Vogel; A. Y. Timoshkin; M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, (25), 4629-4633.
- [20] S. Motojima; T. Wakamatsu; K. Sugiyama, *J. Less-Common Met.* **1981**, 82, 379-383.
- [21] A. Appelbaum; M. Robbins; F. Schrey, *IEEE Trans. Electron Devices* **1987**, ED-34, (5, pt. 1), 1026-1032.

- [22] R. J. Bourcier; G. C. Nelson; A. K. Hays; A. D. Romig, Jr., *J. Vac. Sci. Technol., A* **1986**, 4, (6), 2943-2948.
- [23] K. H. Hur; J. H. Jeong; D. N. Lee, *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, (5), 2573-2584.
- [24] J. P. Cellis; J. R. Roos; M. D. Bonte, *Surface Modifikation Technologies* **1988**, 215-235.
- [25] I. M. Watson; J. A. Connor; R. Whyman, *Thin Solid Films* **1991**, 196, (1), L21-L24.
- [26] I. M. Watson; J. A. Connor; R. Whyman, *Thin Solid Films* **1991**, 201, (2), 337-349.
- [27] M. Basato; E. Brescacin; E. Tondello; G. Valle, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 323, (1,2), 147-151.
- [28] S. L. Brock; S. C. Perera; K. L. Stamm, *Chem.--Eur. J.* **2004**, 10, (14), 3364-3371.
- [29] S. Feichter; H. Tributsch; M. Evain; R. Brec, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 543-549.
- [30] P. E. R. Blanchard; A. P. Grosvenor; R. G. Cavell; M. A, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7081-7088.
- [31] E. Muthuswamy; P. R. Kharel; G. Lawes; S. L. Brock, *ACS Nano* **2009**, 3, (8), 2383-2393.
- [32] K. L. Stamm; J. C. Garno; G.-y. Liu; S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (14), 4038-4039.
- [33] C. Qian; F. Kim; L. Ma; F. Tsui; P. Yang; J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (4), 1195-1198.
- [34] J. Park; B. Koo; Y. Hwang; C. Bae; K. An; J.-G. Park; H. M. Park; T. Hyeon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, (17), 2282-2285.
- [35] J. P. Carpenter; C. M. Lukehart; S. B. Milne; S. R. Stock; J. E. Wittig; B. D. Jones; R. Glosser; J. G. Zhu, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, (1), 121-130.
- [36] A. T. Kelly; I. Rusakova; T. Ould-Ely; C. Hofmann; A. Luetge; K. H. Whitmire, *Nano Lett.* **2007**, 7, (9), 2920-2925.
- [37] R. B. King; A. Fronzaglia, *Chem. Commun.* **1965**, (21), 547-549.
- [38] H. Werner; K. Deckelmann; U. Schoenenberger, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, (8), 2002-2009.
- [39] E. Moser; E. O. Fischer; W. Bathelt; W. Gretner; L. Knauss; E. Louis, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, (2), 377-385.
- [40] E. Moser; E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 15, (1), 157-163.
- [41] M. J. Aroney; I. E. Buys; M. S. Davies; T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, (19), 2827-2834.
- [42] R. A. Brown; G. R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 6, (1), 65-71.

- [43] C. Elschenbroich; A. Salzer, *Organometallics - a concise introduction*. second, revised edition ed.; VCH: Weinheim, 1992; p 227.
- [44] L. Hirsivaara; M. Haukka; J. Pursiainen, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, (10), 508-510.
- [45] L. Hirsivaara; M. Haukka; J. Pursiainen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, (9), 2255-2262.
- [46] J. Huheey; E. Keiter; R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. 2. Auflage ed.; Kapitel 13, Seite 640, 1995.
- [47] D. Sellmann, *Angew. Chem.* **1973**, 85, (24), 1123.
- [48] H. Schumann; L. Roesch; W. Schmidt-Fritsche, *Chemiker-Zeitung* **1977**, 101, (3), 156-157.
- [49] WINDAISY, Version 4.05, Bruker-Franzen Analytik GmbH.
- [50] N. H. T. Huy; L. Ricard; F. Mathey, *Organometallics* **2003**, 22, (6), 1346-1347.
- [51] U. Vogel; P. Hoemensch; K.-C. Schwan; A. Y. Timoshkin; M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, (2), 515-519.
- [52] R. E. Dessy; A. L. Rheingold; G. D. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, 94, (3), 746-752.
- [53] R. L. Keiter; M. J. Madigan, *Organometallics* **1982**, 1, (2), 409-411.
- [54] R. L. Keiter; M. J. Madigan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, (3), 341-346.
- [55] R. L. Keiter; E. A. Keiter; M. S. Rust; D. R. Miller; E. O. Sherman; D. E. Cooper, *Organometallics* **1992**, 11, (1), 487-489.
- [56] R. E. Ginsburg; R. K. Rothrock; R. G. Finke; J. P. Collman; L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **1979**, 101, (22), 6550-6562.
- [57] J. P. Collman; R. K. Rothrock; R. G. Finke; E. J. Moore; F. Rose-Munch, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, (1), 146-156.
- [58] A. Trenkle; H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, (1), 71-81.
- [59] M. H. Linck; L. R. Nassimbeni, *Inorg. Nucl. Chem. Let.* **1973**, 9, (10), 1105-1113.
- [60] H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1978**, 111, (10), 3472-3483.
- [61] R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, (5), 823-828.
- [62] P. M. Treichel; W. K. Dean; W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, (1), 145-158.
- [63] M. B. Hall; R. F. Fenske; L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, (12), 3103-3117.
- [64] V. Kumar; D. W. Lee; M. G. Newton; R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, (1-2), 1-9.
- [65] R. C. Dobbie, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **1973**, 9, (2), 191-193.

- [66] B. F. G. Johnson; J. Lewis; J. M. Wilson; D. T. Thompson, *J. Chem. Soc., A* **1967**, (9), 1445-1448.
- [67] S. Sternhell, *Rev. Pure Appl. Chem.* **1964**, 14, 15-46.
- [68] M. G. Constantino; V. Lacerda; G. V. J. da Silva; L. Tasic; R. Rittner, *J. Mol. Struct.* **2001**, 597, (1-3), 129-136.
- [69] Die quantenchemischen Rechnungen auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie wurden mit dem Programmpaket Turbomole durchgeführt (a). Das BP86-Austauschkorrelationsfunktional (b) wurde zusammen mit dem TZVP Basissatz für alle Atome verwendet (c). Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde der Coulomb-Anteil mit der MARI-J-Methode berechnet (d). Quasirelativistische Pseudopotentiale wurden für W verwendet (e). Der Komplex 8 wurde in D_{2h} -Symmetrie berechnet. (a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* 1989, 162, 165-169; O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 346-354; <http://www.turbomole-gmbh.com/> (b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098-3100; S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200-1211; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822-8824; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 1986, 34, 7406. (c) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 5829-5835; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* 1997, 97, 119-124. (d) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Phm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 242, 652-660; M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 9136-9148. (e) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 1990, 77, 123-141; W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 1991, 74, 1245-1263; A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 1993, 80, 1431-1441.
- [70] G. Huttner; J. Borm; L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, (3), 309-321.
- [71] R. L. Keiter; E. A. Keiter; K. N. Mittelberg; J. S. Martin; V. M. Meyers; J. G. Wang, *Organometallics* **1989**, 8, (6), 1399-1403.
- [72] M. Basato, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, (1), 91-97.
- [73] L. F. Dahl; R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 419-426.
- [74] H. J. Haupt; D. Petters; U. Florke, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 558, (1-2), 81-89.
- [75] G. Frenking; K. Wichmann; N. Froehlich; J. Grobe; W. Golla; D. L. Van; B. Krebs; M. Laege, *Organometallics* **2002**, 21, (14), 2921-2930.
- [76] S. G. Shyu; M. Calligaris; G. Nardin; A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, (12), 3617-3625.

-
- [77] E. Leiner; O. Hampe; M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, (3), 584-590.
- [78] N. G. Connelly; W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, (2), 877-910.
- [79] P. Clark; W. Li; S. T. Oyama, *J. Catal.* **2001**, 200, (1), 140-147.
- [80] S. T. Oyama; P. Clark; X. Wang; T. Shido; Y. Iwasawa; S. Hayashi; J. M. Ramallo-Lopez; F. G. Requejo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, (8), 1913-1920.
- [81] S. T. Oyama, *J. Catal.* **2003**, 216, (1-2), 343-352.
- [82] B. Ibeh; S. Zhang; J. M. Hill, *Appl. Catal., A* **2009**, 368, (1-2), 127-131.
- [83] L.-M. Lacroix; S. Lachaize; A. Falqui; M. Respaud; B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (2), 549-557.
- [84] F. Uhlig; S. Gremler; M. Dargatz; M. Scheer; E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 105-108.
- [85] A. Altomare; G. Cascarano; C. Giacovazzo; A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343-350.
- [86] G. Sheldrick, "*SHELXS-97 - A Program for the Solution of Crystal Structures*" **1986**, Göttingen.
- [87] G. Sheldrick, "*SHELXL-97 - A Program for the Refinement of Crystal Structures*" **1997**, Göttingen.
- [88] E. Keller, "*SCHAKAL 99 - A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics*" **1997**, Universität Freiburg.

Danken möchte ich an dieser Stelle

- Herrn Prof. Dr. M. Scheer für die interessante Aufgabenstellung und die jederzeit gute Unterstützung dieser Arbeit
- Dr. Gábor Balázs für seine Unterstützung, das Korrekturlesen und für die quantenchemischen Rechnungen
- Herrn Dr. Zabel, Frau Stempfhuber und Michael Bodensteiner für die Röntgenstrukturanalyse
- Herrn Dr. Burgemeister, Herrn Kastner, Frau Schramm und Frau Stühler aus der NMR-Abteilung für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn Dr. Mayer, Herrn Söllner und Herrn Kiermaier für die Aufnahme der Massenspektren
- Den Mitgliedern des Arbeitskreis Bruno Chaudret aus Toulouse: Fabien, Arnaud, Shu, Celine, Angélique, Nicos, Gad, Katharina, ... für die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit in Toulouse
- Den Arbeitskreis Wachter für die gute Zusammenarbeit
- Philipp Mücke aus dem Arbeitskreis Winter für die CV-Messung
- Meiner Laborkollegin Susanne für die gute Zusammenarbeit und ihren Spüleifer
- Allen Mitgliedern des AK Scheer für das gute Arbeitsklima: den Chefs Prof. Dr. M. Scheer und Dr. J. Wachter, Oime für die Weiherabende, Rasta für die Gemütlichkeit, Boudi für seine soziale Ader, Thomschi für ihre stets gute Laune, Wurzl und Stubi für den besten Dialekt der Welt, Smmü und Fabi fürs schlaue daher reden, Welschi für die witzigen Tanzeinlagen, Küken für die unzähligen Fotos, Andrea für ihre direkte Art, Gábor für die rumänischen Spezialitäten, Miriam und Mia für mehr Wörter pro Minute, Sabine für ihre Kochkünste, Christian und Brian, den Wachterleuten Bieggi, Proni und Schwarzibär, den Diplomanden Susanne, Michi und Wastl, den Postdocs Mikhail und Elena, den technischen Angestellten Petra für die Eduktsynthese und KBr-Presslinge, Barbara für ihre direkte Art, Walter für die unzähligen kalten Maß Stickstoff, Musch für seine Lehrstunden in Kristallzüchten, Lissy für die Unterhaltung, Schotti für die nicht enden wollende Versorgung mit Büchern und Nadja für gewaschene Kittel und Handtücher, den ehemaligen Ulf, Ari, Lawrence, Kuntzi, Kalle, Katrin, Brian,

Roger, Shining, Alex und Andi und vor allem unserer Sekretärin Karin, die den Laden am Laufen hält

- allen, die soziale Kompetenz bewiesen haben und in der Kaffeerunde und am Stammtisch für gute Laune gesorgt haben

Ganz besonderer Dank gilt natürlich Hannes für die emotionale Unterstützung während der Promotion und für die letzten zehn Jahre