

Synthese und Reaktivität von As_n -Ligandkomplexen

Dissertation zur Erlangung eines
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker

Hannes Friedrich Krauss

aus Hannover

Regensburg 2011

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer.

Promotionsgesuch eingereicht am: 31.03.2011

Tag der mündlichen Prüfung: 21.04.2011

Vorsitzender: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Henri Brunner

Prof. Dr. Bernhard Dick

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.

Hannes Krauss

„Viele Dinge sind nicht unmöglich, bis man sie ausprobiert hat.“

TERRY PRATCHETT

Meinen Eltern
Silvia und Gerhard
gewidmet

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2006 bis April 2011 am Lehrstuhl Prof. Dr. M. Scheer, Institut für anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

H. Krauss, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer: The potential of a *cyclo*-As₅ ligand complex in coordination chemistry; *Chem. Sci.* **2010**, 1, 337–342.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Die Darstellung von As_n-Ligandkomplexen ausgehend von Elementmodifikationen des Arsens	2
1.2	Weitere arsenhaltige Ausgangsverbindungen	7
1.3	Die Koordinationschemie von E_n-Ligandkomplexen (E = P, As)	11
2	Aufgabenstellung.....	15
3	Ergebnisse und Diskussion.....	17
3.1	Die Reaktion von [Cp^RFe(CO)₂]₂ (Cp^R = Cp* (47a), Cp⁺ (47b), Cp^{‘‘} (47c)) mit gelbem Arsen	17
3.1.1	Die Darstellung von Pentaarsaferrocenen [Cp ^R Fe(η ⁵ -As ₅)] (Cp ^R = Cp* (19a), Cp ⁺ (19b))	17
3.1.2	Neue Produkte bei der Umsetzung von [Cp ^R Fe(CO) ₂] ₂ (Cp ^R = Cp* (47a), Cp ⁺ (47b), Cp ^{‘‘} (47c)) mit gelbem Arsen	18
3.1.3	Die Darstellung von [(Cp ^{‘‘} Fe) ₃ As ₆] (48c)	21
3.1.3.1	Die Molekülstruktur von [(Cp ^{‘‘} Fe) ₃ As ₆] (48c).....	22
3.1.3.2	Der Vergleich von [(Cp ^{‘‘} Fe) ₃ As ₆] (48c) mit bekannten Strukturen	23
3.1.3.3	Orientierende Untersuchungen zur Folgechemie.....	25
3.1.4	Die Darstellung von [(Cp ⁺ Fe) ₃ As ₆ {(η ³ -As ₃)Fe}] (36b)	25
3.1.4.1	Die Molekülstruktur von [(Cp ⁺ Fe) ₃ As ₆ {(η ³ -As ₃)Fe}] (36b)	27
3.2	Umsetzungen ausgehend von [(Cp^RFe)₃As₆{(η³-As₃)Fe}] (Cp^R = Cp* (36a), Cp⁺ (36b))	29
3.2.1	Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von [(Cp ^R Fe) ₃ As ₆ {(η ³ -As ₃)Fe}] (Cp ^R = Cp* (36a), Cp ⁺ (36b)) gegenüber CuX (X = Cl, Br, I)	29
3.2.2	Die Darstellung von [((Cp*Fe) ₃ As ₆ Fe) ₂ (μ,η ³ :η ³ -As ₃)] [Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] ₂ (49)	31
3.2.2.1	Die Molekülstruktur von [((Cp*Fe) ₃ As ₆ Fe) ₂ (μ,η ³ :η ³ -As ₃)] [Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] ₂ (49).....	33

3.3 Pentaarsaferrocen als Ligand in Koordinationspolymeren	35
3.3.1 Die Eigenschaften von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (19a)	35
3.3.2 Die Umsetzung von Pentaarsaferrocen 19a mit den Kupferhalogeniden CuX (X = Cl, Br)	40
3.3.2.1 Die Molekülstruktur von $[\{\text{Cu}(\mu\text{-X})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\text{-}$ $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (X = Cl (50), Br (51))	41
3.3.3 Die Umsetzung von Pentaarsaferrocen 19a mit Kupfer(I)iodid	44
3.3.3.1 Die Kristallstruktur von $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (52)	46
3.3.3.2 Die Kristallstruktur von $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^1\text{-As}_5)\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^5:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (53)	47
3.3.4 Die Umsetzung von Pentaarsaferrocen mit $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (43)	50
3.3.4.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-As}_5)\}_3]_n$ $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (54)	52
3.4 Arsenhaltige Molybdänkomplexe als Liganden	54
3.4.1 Die Umsetzung von $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu,\eta^2\text{-As}_2)]$ (11) mit CuCl	55
3.4.2 Die Umsetzung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (10) mit $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (43)	57
3.4.2.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1\text{-As}_3)\}_3]_n$ $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (58)	59
3.5 Untersuchungen an $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]$ (21)	62
3.5.1 Die elektrochemischen Eigenschaften von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]$ (21)	63
3.5.2 Der Tripeldeckerkomplex $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*][\text{PF}_6]$ (62)	64
3.5.2.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*][\text{PF}_6]$ (62) · ½ Toluol	66
3.5.2.2 Magnetische Messungen an $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*][\text{PF}_6]$ (62)	68
4 Experimenteller Teil	71
4.1 Arbeitstechnik	71
4.2 Spektroskopie	71
4.3 Ausgangssubstanzen	72
4.3.1 Die Darstellung von gelbem Arsen in Lösung	73

4.4 Umsetzungen ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (47)	74
4.4.1 Die Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{+}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (48c)	74
4.4.2 Die Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{+}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (36b)	75
4.4.3 Die Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^3\text{-As}_3)] [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ (49)	76
4.5 Umsetzungen ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (19a)	77
4.5.1 Die Darstellung von $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (50) ..	77
4.5.2 Die Darstellung von $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (51) ..	78
4.5.3 Die Darstellung von $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (52) und $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_4\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-As}_5)\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^5\text{-}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (53)	79
4.5.4 Die Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-As}_5)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (54) ...	80
4.6 Die Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-As}_3)\}_3]_n$ $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (58)	80
4.7 Umsetzungen ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]$ (21)	81
4.7.1 Die Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*] [\text{PF}_6]$ (62)	81
5 Kristallstrukturuntersuchungen	83
5.1 Allgemeines	83
5.2 Kristallographische Daten	84
5.2.1 $[(\text{Cp}^{\text{+}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (48c)	84
5.2.2 $[(\text{Cp}^{\text{+}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (36b)	89
5.2.3 $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^3\text{-}\eta^3\text{-As}_3)]$ $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ (49) · 2 CH_2Cl_2 · Toluol	92
5.2.4 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (50)	98
5.2.5 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (51)	100
5.2.6 $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (52)	102
5.2.7 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_3\{\text{CuI}\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-As}_5)\}\text{-}$ $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^5\text{-}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (53) · n CH_2Cl_2	104
5.2.8 $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-As}_5)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (54)	107
5.2.9 $[\text{Cu}\{\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^2\text{-}\eta^2\text{-As}_2)\}_2][\text{CuCl}_2]$ (55)	110
5.2.10 $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-As}_3)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (58)	113
5.2.11 $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*] [\text{PF}_6]$ (62) · ½ Toluol	118

6	Zusammenfassung.....	121
6.1	Die Darstellung neuer As_n-Ligandkomplexe	121
6.2	Die Eigenschaften von As_n-Ligandkomplexen	123
7	Anhang	129
7.1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	129
7.2	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	130
8	Literaturverzeichnis.....	133

1 Einleitung

Ende 2010 erweckte eine Presseankündigung der NASA weltweit das Interesse der Öffentlichkeit: Sie werde in Kürze eine astrobiologische Entdeckung bekanntgeben, die die Suche nach extraterrestrischem Leben beeinflusse.^[1] Überraschenderweise handelten die dort vorgestellten Ergebnisse jedoch zunächst von ganz irdischen Lebensformen. Mitarbeiter des NASA Astrobiology Institutes hatten im Mono-See, Kalifornien, ein *Halomonadaceae* Bakterium entdeckt das anstatt Phosphor das schwerere Homologe Arsen zum Wachstum verwendet. Die kurz darauf in *Science* veröffentlichten Ergebnisse legen nahe dass Arsen dabei nicht nur in kleineren Stoffwechselprodukten wie NADH oder ATP die Funktion des Phosphors übernimmt, sondern auch in größere Biomoleküle wie Proteine oder die DNS des Bakteriums in Form von Arsenaten eingebaut wird.^[2] Dies ist eine Sensation, da als Grundelemente des irdischen Lebens bisher nur C, H, O, N, P und S angesehen wurden.

Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede einzelner Elemente innerhalb einer Periode haben Wissenschaftler aller Fachrichtungen seit jeher interessiert. Dabei stellte sich jedoch häufig heraus, dass die Unterschiede überwiegen und die Substitution eines Elements durch sein leichteres oder schwereres Homologes zu deutlich anderen Eigenschaften der Verbindungen führt. So entbrannte auch kurz nach der Entdeckung des „Arsen-Bakteriums“ eine heftige Diskussion über die Aussagekraft der Ergebnisse und die Stabilität einer postulierten DNS mit Arsenatrückgrat.^[3]

14 Si	15 P	16 S
32 Ge	33 As	34 Se

Die Analogien zwischen den Elementen Phosphor und Arsen sind auch auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie von großem Interesse. Die Substanzklasse, der in dieser Dissertation dabei die größte Aufmerksamkeit zuteil wird, ist die der Übergangsmetallkomplexe mit unsubstituierten, sogenannten „nackten“ E_n -Liganden ($E = P, As$). Als erste Verbindungen dieses Typs wurden 1969 von *Dahl et al.* Cobaltkomplexe mit nackten As_2 - und *cyclo*- As_3 -Liganden beschrieben.^[4,5] In den 70er

und 80er Jahren folgten die ersten Beispiele für P_n -Ligandkomplexe, wobei hier besonders die Ergebnisse der Arbeitsgruppen um *Ginsberg* und *Lindsell* sowie *Sacconi* hervorzuheben sind.^[6,7] Die E_n -Ligandkomplexe stellen seitdem ein viel beachtetes Forschungsgebiet dar, wie auch an aktuelleren Übersichtsartikeln zu sehen ist.^[8-11] Es fällt auf, dass deutlich mehr Komplexe mit Phosphorliganden als mit Arsenliganden publiziert werden. Dafür gibt es mehrere Gründe. Zum einen hat Phosphor eine größere wirtschaftliche Bedeutung. Insbesondere können P_n -Ligandkomplexe als aktivierte Formen des Phosphors angesehen werden und sind damit auch in Hinsicht auf Folgereaktionen von großem Interesse.^[12,13] Ein weiterer Grund für die geringere Anzahl an beschriebenen As_n -Komplexen liegt in der Beschaffenheit der Ausgangsverbindungen. Diese weisen z.T. eine höhere Toxizität als die bereits als giftig eingestuften Phosphorverbindungen auf. Entscheidend ist jedoch, dass arsenhaltige Ausgangsverbindungen durch ihre geringere Stabilität und Verfügbarkeit limitiert werden. Im Folgenden soll ein Überblick über bereits in der Literatur beschriebene As_n -Ligandkomplexe unter besonderer Berücksichtigung der verwendeten Ausgangsverbindungen gegeben werden.

1.1 Die Darstellung von As_n -Ligandkomplexen ausgehend von Elementmodifikationen des Arsens

Elementares Arsen existiert im festen Zustand in mehreren Modifikationen (siehe Abbildung 1), die unter den Oberbegriffen graues, schwarzes und gelbes Arsen zusammengefasst werden. Die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Modifikation ist das metallische graue Arsen, das in einem rhomboedrischen Kristallgitter vorliegt.^[14,15] Unter den Begriff schwarzes Arsen fallen mehrere metastabile Modifikationen. Dies beinhaltet zum einen eine gut untersuchte orthorhombische Phase, die 1957 erstmals beschrieben wurde.^[16] Nachdem durch weitere Untersuchungen die genaue Struktur bestimmt wurde, zeigte sich, dass diese dem schwarzen Phosphor analog ist.^[17] Eine supraleitende kubisch flächenzentrierte Modifikation von schwarzem Arsen wurde 1969 zunächst als Hochdruckmodifikation, später auch durch Abscheidung von Arsen aus der Gasphase dargestellt.^[18,19] Die Eigenschaften und die komplexe Struktur von amorphem schwarzem Arsen und weiterer Modifikationen wurden seit dem

19. Jahrhundert bis in die heutige Zeit ausgiebig in der Literatur diskutiert und sollen an dieser Stelle nicht näher erläutert werden.^[20-24] Alle Modifikationen des schwarzen Arsens werden durch Tempern bei erhöhter Temperatur in die stabile rhomboedrische Modifikation überführt.

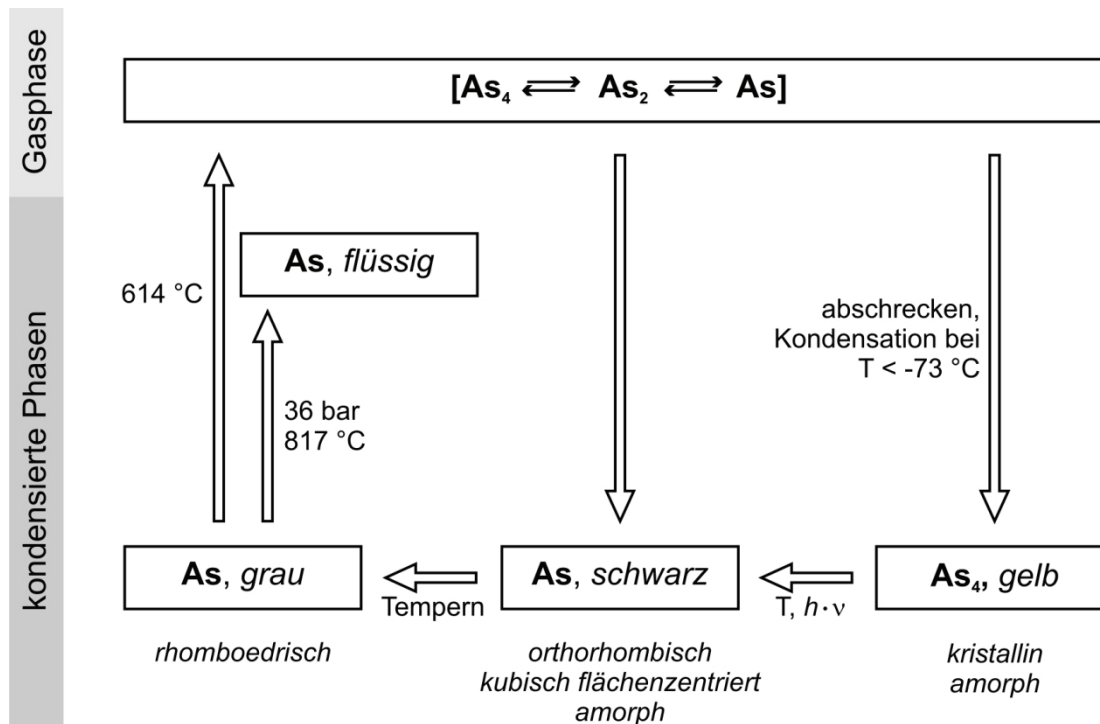


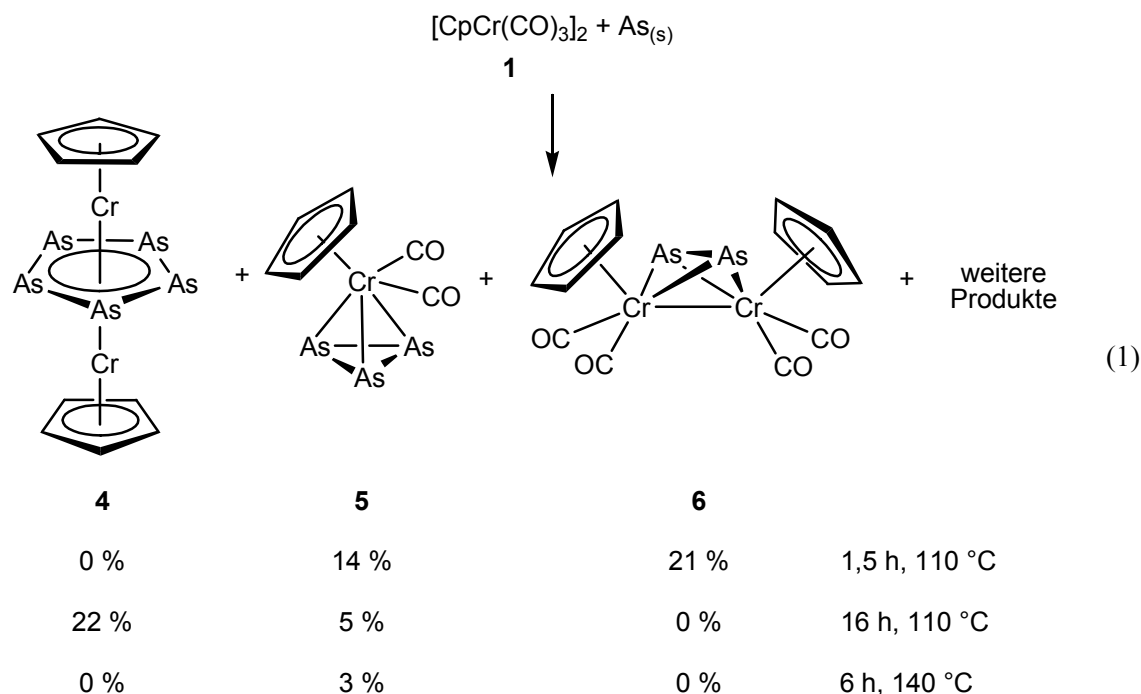
Abbildung 1: Überblick über die Modifikationen des Arsens

Gelbes Arsen wurde zum ersten Mal 1867 von *Bettendorf* beschrieben und als eigenständige Modifikation identifiziert.^[25] Anfang des 20. Jahrhunderts wurden mehrere Aufsätze zur gezielten Darstellung von gelbem Arsen veröffentlicht und dieses als eine dem weißen Phosphor analoge molekulare Verbindung As_4 beschrieben. Neben der Herstellung von As_4 im elektrischen Lichtbogen erwies sich das Abschrecken von Arsendampf als sehr geeignete Methode.^[26,27] Die genauere Charakterisierung von gelbem Arsen gestaltete sich schwierig, da es sich bei erhöhten Temperaturen und unter Lichteinfluss sehr rasch in amorphes schwarzes Arsen umwandelt.^[28] Es zeigte sich, dass neben einer amorphen und einer kristallinen Form des gelben Arsens mehrere weitere Modifikationen von As_4 existieren. Für eine genauere Übersicht sei hier jedoch auf aktuelle Literatur verwiesen.^[29]

Arsen sublimiert unter Normaldruck, flüssiges Arsen kann erst bei einem Druck von ca. 36 bar und einer Temperatur von 817 °C dargestellt werden. Das zur Herstellung von festem gelbem Arsen verwendete gasförmige As_4 wird unter Normaldruck bei

Temperaturen oberhalb von 614 °C erhalten. In der Gasphase liegt ein Gleichgewicht zwischen As_4 , As_2 und molekularem As vor. Dieses wird bei Erhöhung der Temperatur in Richtung der niedermolekularen Spezies verschoben, wobei As_4 selbst bei sehr hohen Temperaturen die vorherrschende Verbindung bleibt (94 % As_4 bei 1127 °C).^[30]

Von den hier vorgestellten Modifikationen wurden graues und gelbes Arsen zur Synthese von As_n -Ligandkomplexen eingesetzt. Es gibt wenige Beispiele, in denen direkt das reaktionsträge graue Arsen in einer heterogenen Reaktion verwendet wurde. Dabei handelt es sich um Umsetzungen mit dimeren Verbindungen des Typs $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**1**), Mo (**2**), W (**3**)) (Cp = Cyclopentadienyl).^[31,32] Hierbei sei besonders die Umsetzung von **1** mit metallischem grauem Arsen erwähnt. Wie in Gleichung (1) gezeigt ist, werden dabei u.a. die Komplexe $[\text{CpCr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$ (**4**), $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**5**) und $[\{\text{CpCr}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**6**) gebildet.^[31] Verbindung **4** ist ein Tripeldeckerkomplex mit einem *cyclo*- As_5 -Mitteldeck, das symmetrisch in einem η^5 -Koordinationsmodus an beide Cr-Atome bindet. Verbindung **5** ist ein Beispiel für einen As_n -Ligandkomplex mit einem *cyclo*- As_3 -Liganden. In Verbindung **6** bildet ein As_2 -Ligand zusammen mit zwei Cr-Atomen den tetraedrischen Komplexkern. Die Ausbeuten, in denen die Verbindungen **4-6** gebildet werden, hängen von den gewählten Reaktionsbedingungen ab.



Bei der Umsetzung von Verbindung **2** bzw. **3** mit grauem Arsen werden die zu Verbindung **6** analogen Komplexe $[\{\text{CpM}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**7**), W (**8**)) mit Ausbeuten von 35 % (**7**) bzw. 25 % (**8**) gebildet.^[32]

Eine weitaus relevantere Ausgangsverbindung zur Darstellung von arsenhaltigen metallorganischen Komplexen ist gelbes Arsen As_4 . Es ist analog zum weißen Phosphor P_4 eine molekulare Verbindung mit Tetraederstruktur, die unter anderem aufgrund der vorliegenden Ringspannung sehr reaktiv ist. Im Folgenden soll ein Überblick über As_n -Ligandkomplexe gegeben werden, die ausgehend von As_4 dargestellt wurden. Auf Grund der großen Anzahl an beschriebenen Komplexen wird dabei nur auf Komplexe mit As_2 - bis As_6 -Liganden eingegangen. In Abbildung 2 sind zunächst As_n -Ligandkomplexe mit $n = 2, 3$ dargestellt.

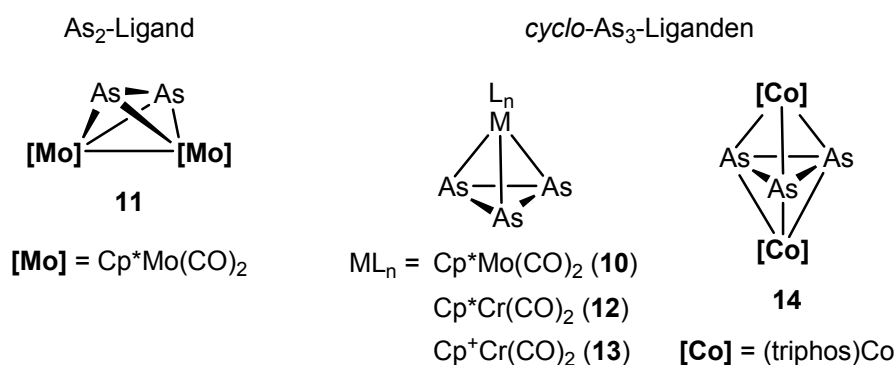


Abbildung 2: As_n -Ligandkomplexe ($n = 2, 3$) die unter Verwendung von As_4 dargestellt wurden.

Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ (**9**) ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$) mit As_4 in siedendem Xylol liefert ähnliche Produkte wie die bereits beschriebene Umsetzung von **1** mit grauem Arsen.^[33] Es werden unter anderem Komplexe mit einem As_2 - und einem *cyclo*- As_3 -Liganden gebildet. Die Verbindung $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**10**) entsteht dabei in 15 % Ausbeute, während $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**11**) nur in Ausbeuten von 1,7 % anfällt. Ähnlich geringe Ausbeuten werden bei der Darstellung von $[\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^3\text{-As}_3)]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$ (**12**), Cp^+ (**13**)) ($\text{Cp}^+ = \text{Ethyltetramethylcyclopentadienyl}$) beobachtet (0,6 % bzw. 2,5 %).^[34] Mit einer Ausbeute von 75 % erweist sich As_4 als wesentlich geeignetere Ausgangsverbindung bei der Synthese von $[(\text{triphos})\text{Co}(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-As}_3)\text{Co}(\text{triphos})][\text{BPh}_4]_2$ (**14**) ($\text{triphos} = 1,1,1\text{-Tris-(diphenylphosphinomethyl)ethan}$, $\text{Ph} = \text{Phenyl}$).^[35] Das Dikation in Verbindung **14** gehört ähnlich wie Verbindung **4** zur Klasse der Tripeldeckerkomplexe. Es ist jedoch das einzige beschriebene Beispiel für einen *cyclo*- As_3 -Tripeldeckerkomplex.

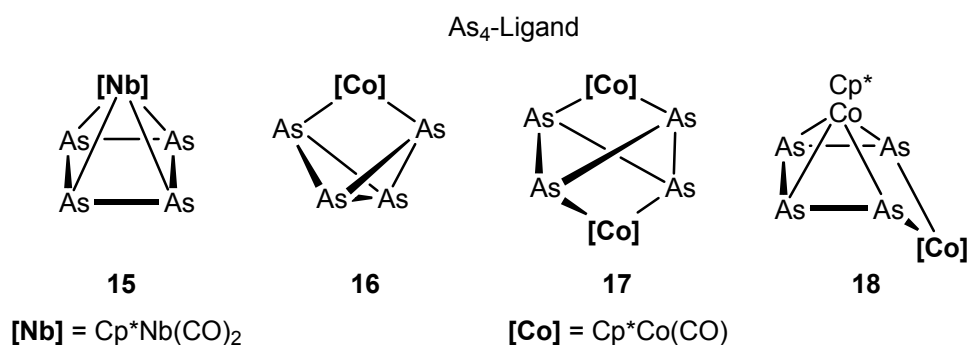


Abbildung 3: As₄-Ligandkomplexe die unter Verwendung von As₄ dargestellt wurden.

Gelbes Arsen wurde zu Darstellung von Komplexen mit As₄-Liganden bisher in zwei Reaktionen verwendet (vergleiche Abbildung 3). Dies ist zum einen die Umsetzung von As₄ mit [Cp*Nb(CO)₄].^[36] Unter Photolyse wird die Verbindung [Cp*(CO)₂Nb(η⁴-As₄)] (**15**) in 7 % Ausbeute gebildet. Zum anderen kann As₄ mit [Cp*Co(μ-CO)]₂ zur Reaktion gebracht werden.^[37] Dabei entstehen die As₄-Ligandkomplexe [Cp*Co(CO)(η^{1:1}-As₄)] (**16**), [{Cp*Co(CO)]₂(μ,η^{1:1:1:1}-As₄)] (**17**) und [Cp*Co(μ,η^{4:1:1}-As₄)Co(CO)Cp*] (**18**) in Ausbeuten von 11 % bis 45 %.

Abbildung 4 zeigt eine Übersicht über *cyclo*-As₅- und *cyclo*-As₆-Ligandkomplexe. Der bekannteste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Pentaarsaferrocen [Cp^RFe(η⁵-As₅)] (Cp^R = Cp* (**19a**), Cp⁺ (**19b**)), das 1987 von *Scherer et al.* beschrieben wurde.^[38]

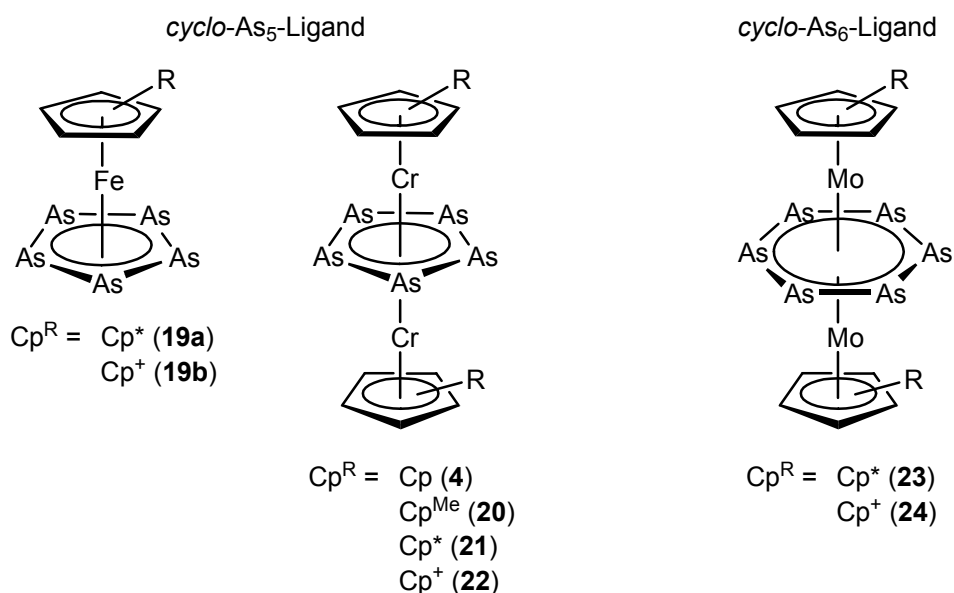


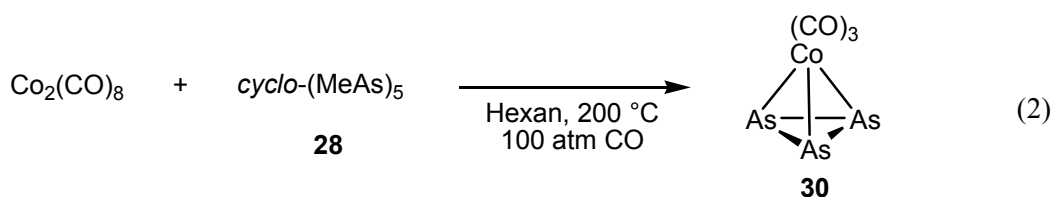
Abbildung 4: *Cyclo*-As₅-Ligandkomplexe die unter Verwendung von As₄ dargestellt wurden.

Tripeldeckerkomplexe des Typs $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^{\text{R}}]$ wurden mit unterschiedlichsten Cp-Liganden synthetisiert. Die Darstellung der Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^{\text{R}}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}$ (**4**), Cp^{Me} (**20**)) ($\text{Cp}^{\text{Me}} = \text{Methylcyclopentadienyl}$) erfolgt ausgehend von den entsprechend substituierten dimeren Chromverbindungen mit Cr–Cr Einfachbindung und gelbem Arsen.^[39] Setzt man als Edukt die Verbindung $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$, Cp^+) mit einer Cr–Cr Dreifachbindung ein, so erhält man neben den oben erwähnten Verbindungen **12** bzw. **13** die Tripeldeckerkomplexe $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^{\text{R}}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**21**), Cp^+ (**22**)).^[34] Die Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Mo}(\mu, \eta^6\text{-As}_6)\text{MoCp}^{\text{R}}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**23**), Cp^+ (**24**)) sind die einzigen beschriebenen Beispiele für Komplexe mit einem *cyclo*-As₆-Liganden. Sie werden ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**9**), Cp^+) und gelbem Arsen in Ausbeuten von 9 % bzw. 12 % dargestellt.^[40]

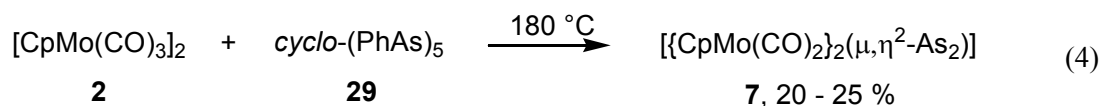
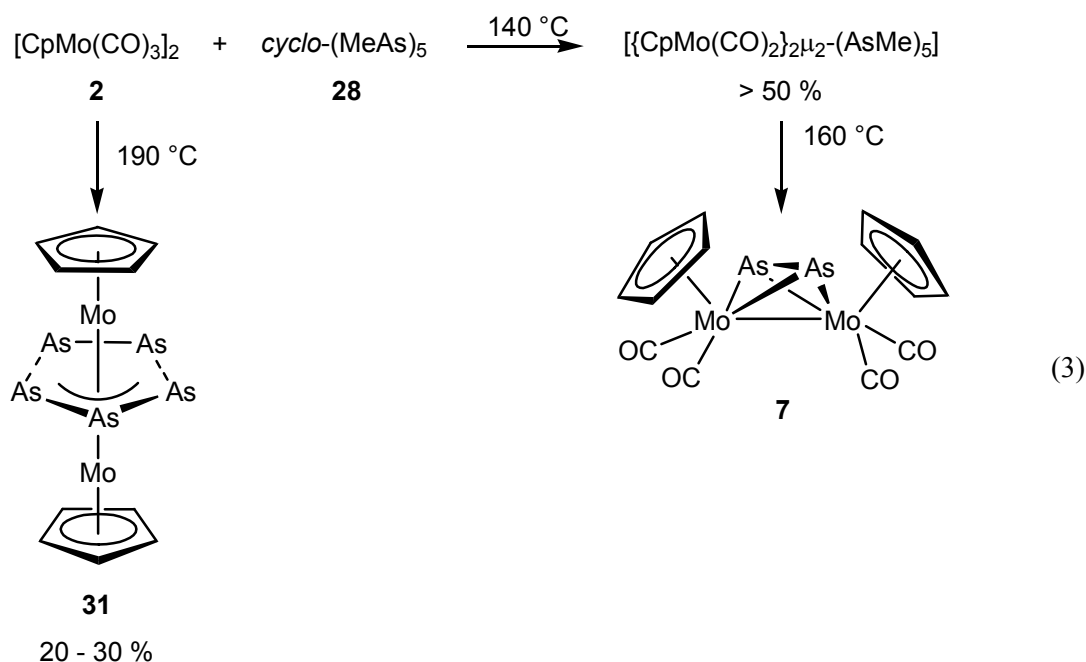
1.2 Weitere arsenhaltige Ausgangsverbindungen

Neben Elementmodifikationen des Arsens wurden eine Reihe von weiteren Ausgangsverbindungen zur Darstellung von As_n-Ligandkomplexen verwendet. Dabei handelt es sich unter anderem um cyclische organische Arsenverbindungen vom Typ *cyclo*-(RAs)_n, AsX₃, silylierte Arsenverbindungen wie z.B. As(SiMe₃)₃ (**25**) (Me = Methyl) und As₇(SiMe₃)₃ (**26**), Zintl-Ionen vom Typ M₃As₇ (M = K, Rb) (**27**) und As₄S₄. Diese sollen im Folgenden anhand ausgewählter Beispiele vorgestellt werden.

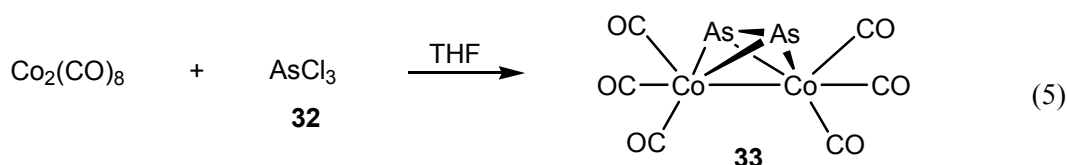
Aus der Substanzklasse der cyclischen organischen Arsenverbindungen finden besonders *cyclo*-(MeAs)₅ (**28**) und *cyclo*-(PhAs)₆ (**29**) (Ph = Phenyl) Verwendung. So war Verbindung **28** die Arsenquelle in der ersten beschriebenen Synthese eines As_n-Ligandkomplexes von *Dahl et. al* (siehe Gleichung (2)).^[4] Die Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**30**), einem Komplex mit einem unsubstituierten *cyclo*-As₃-Liganden, findet bei 200 °C in Hexan unter einer CO-Atmosphäre bei einem Druck von 100 atm statt.



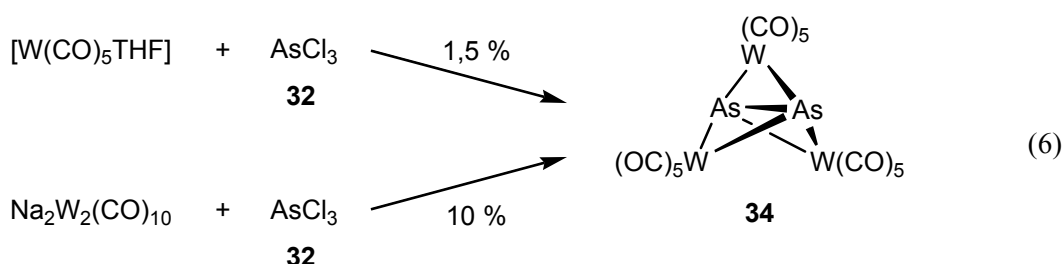
Werden für Umsetzungen ausgehend von Verbindungen des Typs *cyclo*-(RAs)_n mildere Reaktionsbedingungen gewählt, so liegen in den Produkten häufig noch Arsenliganden mit organischen Resten vor. Ein gutes Beispiel hierfür ist die von *Rheingold et al.* beschriebene Umsetzung von [CpMo(CO)₃]₂ (**2**) mit Verbindung **28** (Gleichung (3)). Wird die Reaktion bei 190 °C durchgeführt, so entsteht [{CpMo}₂(μ,η⁴-As₅)] (**31**), ein Tripeldeckerkomplex mit einem unsymmetrisch koordinierenden Mitteldeck in 20 – 30 % Ausbeute.^[41] Bei niedrigeren Temperaturen bildet sich zunächst, wie oben erwähnt, ein Komplex in dem der Arsen-Ligand noch über seine organischen Substituenten verfügt.^[42] Diese, sowie die CO-Liganden, werden bei erhöhten Temperaturen entfernt und man erhält [{CpMo(CO)₂}₂(μ,η²-As₂)] (**7**). Verbindung **7** kann auch direkt durch Reaktion von **2** mit **29** bei 180 °C dargestellt werden (Gleichung (4)).



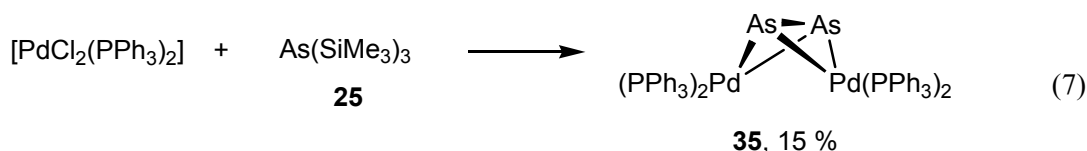
Aus der Verbindungsklasse der Arsentrihalogenide wurde AsCl₃ (**32**) zur Synthese von As_n-Ligandkomplexen verwendet. *Dahl et al.* setzten es bereits 1969 für die Darstellung der bei Raumtemperatur flüssigen Verbindung [{Co(CO)₃]₂(μ,η²-As₂)] (**33**) ein (siehe Gleichung (5)).^[5]



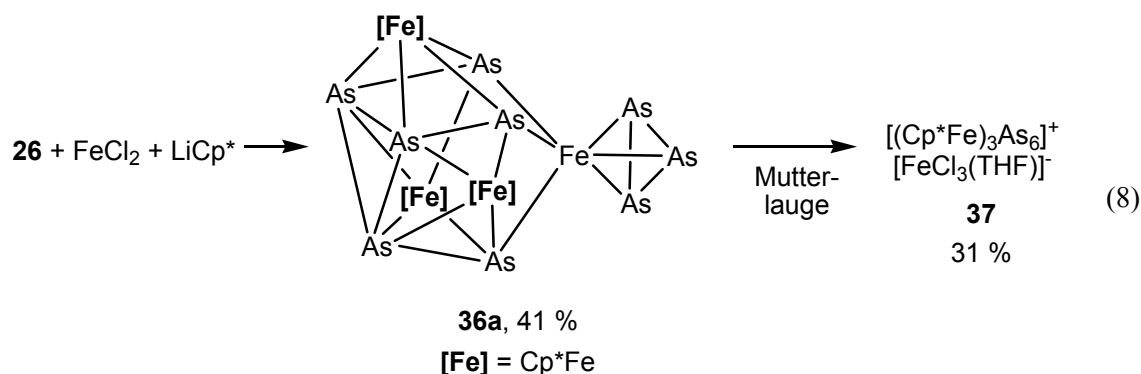
Eine einzigartige sternförmige Struktur zeigt die Verbindung $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3(\mu_3, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**34**), die ebenfalls ausgehend von **32** dargestellt wurde (Gleichung (6)).^[43] Die zentrale As_2 -Hantel koordiniert in dieser Verbindung an drei $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Fragmente und fungiert damit als 6 e^- -Donor.



Für die Darstellung von As_n -Ligandkomplexen unter Verwendung von Tris(trimethylsilyl)arsan (**25**) als Edukt gibt es nur wenige Beispiele. Ausgehend von **25** erhielten *Fenske et al.* neben größeren Palladium-Arsen-Clustern die Verbindung $[\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**35**) (Gleichung (7)).^[44] Es sei angemerkt, dass in diesem As_2 -Ligandkomplex keine Metall-Metall-Bindung vorliegt, was sie von anderen Verbindungen wie z.B. **6-8** unterscheidet.

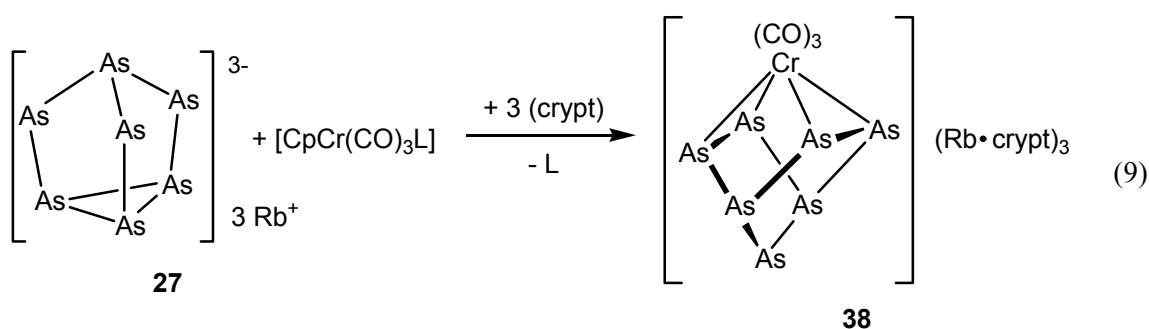


Größere Anwendung fand $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$ (**26**). Da Verbindung **26** bereits sieben Arsenatome enthält, begünstigt sie die Entstehung arsenreicher Produkte. Ein Beispiele hierfür ist die Umsetzung von **26** mit $[\{\text{Cp}^R\text{CoCl}\}_2]$, in der die ionischen Verbindungen $[(\text{Cp}^R\text{Co})_3\text{As}_6][\text{CoCl}_4]$ und $[(\text{Cp}^R\text{Co})_2\text{As}_4][\text{Co}_3\text{Cl}_8(\text{THF})_2]$ gebildet werden.^[45] Hierbei handelt es sich um Komplexe mit einem zentralen As_6 -Prisma bzw. einem planaren cyclo- As_4 -Liganden. Arsenreiche Verbindungen entstehen ebenfalls bei der Umsetzung von **26** mit FeCl_2 und LiCp^* . Gemäß Gleichung (8) wird zunächst die Verbindungen $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{\eta^3\text{-As}_3\}\text{Fe}]$ (**36a**) mit insgesamt neun Arsenatomen im Molekül gebildet.^[46]



Belässt man die Kristalle von **36a** in der Mutterlauge, so kann nach einiger Zeit $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6][\text{FeCl}_3(\text{THF})]$ (**37**) in 31 % Ausbeute isoliert werden (bezogen auf anfänglich eingesetztes FeCl_2).

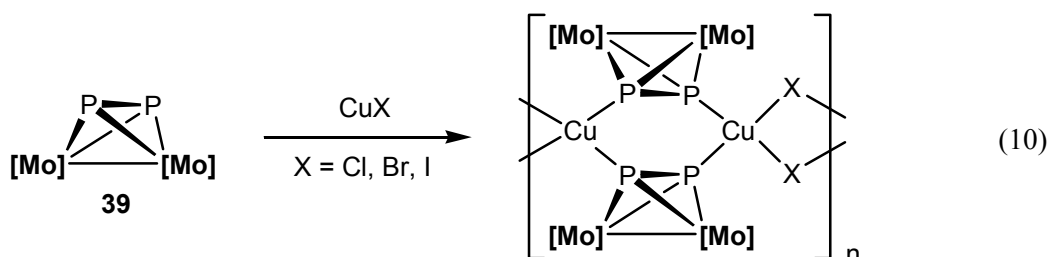
Seit den 90er Jahren wurden auch polyatomare Anionen des Arsens vom Typ M_3As_7 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) (**27**) zur Darstellung von As_n -Ligandkomplexen verwendet.^[47,48] Hierbei sei die Reaktion von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1,3,5-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)]$ mit Rb_3As_7 und (crypt) (crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan) besonders erwähnt (siehe Gleichung (9)), da das Anion in $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3][(\text{Rb} \cdot \text{crypt})_3]$ (**38**) eine einzigartige Norbornadien-Struktur des As_7 -Liganden zeigt.^[48]



Neben den hier gezeigten Edukten gibt es noch weitere arsenhaltige Verbindungen, die im geringeren Umfang zur Darstellung von As_n -Ligandkomplexen verwendet wurden. Von diesen soll nur noch auf As_4S_4 hingewiesen werden, da die in der Reaktion von As_4S_4 mit $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2]$ (**9**) gebildete Verbindung $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**11**) im Rahmen der eigenen Forschung verwendet wurde.^[49]

1.3 Die Koordinationschemie von E_n -Ligandkomplexen ($E = P, As$)

Mit der steigenden Anzahl an verfügbaren E_n -Ligandkomplexen ($E = P, As$) gewann die Folgechemie, die diese Verbindungen eingehen können, immer mehr an Bedeutung.^[11] Ein neues Forschungsgebiet, dass sich dabei auftat, war die Verwendung von E_n -Ligandkomplexen ($E = P, As$) als Bausteine in der Synthese von polymeren und diskreten makromolekularen Verbindungen. Dazu werden die freien Elektronenpaare der nackten E_n -Liganden ($E = P, As$) ausgenutzt, die über Lewis-Base/Lewis-Säure Wechselwirkungen weitere koordinative Bindungen herstellen können. Als Lewis-Säuren wurden einwertige Kationen der Münzmetalle, deren Halogenide sowie Thallium(I)- und Indium(I)-Kationen eingesetzt. Die ersten polymeren Verbindungen, die unter Anwendung dieses Synthesekonzepts dargestellt wurden, gingen von dem P_2 -Ligandkomplex $[\{CpMo(CO)_2\}_2(\mu, \eta^2-P_2)]$ (**39**) aus.^[50] In der Reaktion mit Cu(I)- und Ag(I)-Salzen können sowohl 1D-Polymere als auch ein tetramerer Komplex synthetisiert werden (siehe Gleichung (10)).



Nach und nach wurden weiter P_n -Ligandkomplexe auf ihre Fähigkeit zur Ausbildung von Koordinationspolymeren und Makromolekülen untersucht. Dabei zeigte sich, dass vor allem Pentaphosphaferrocen $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ (**40**) eine sehr vielseitige Koordinationschemie ermöglicht. Die ersten Versuche ergaben polymere Produkte: Verbindung **40** bildet mit CuCl 1D-polymerer Stränge, mit den Kupferhalogeniden CuX ($X = Br, I$) bilden sich 2D-polymere Netzwerke.^[51]

Verändert man jedoch die Reaktionsbedingungen, so ist es möglich, Verbindung **40** zum Aufbau von sphärischen Makromolekülen zu verwenden. Die Verbindung **41** wurde ausgehend von **40** und CuCl dargestellt und zeigt eine fullerenartige Struktur mit (P_5) -Fünfringen und (P_2Cu_4) -Sechsringen (siehe Abbildung 5).^[52] In der Folge gelang die Synthese weiterer sphärischer Makromoleküle mit unterschiedlichen Topologien bis hin zu Nanokapseln.^[53-55] Da sich im inneren Hohlraum dieser Verbindungen z.T. Moleküle

von **40** einlagern, wurde der Effekt von Templaten auf die gebildeten Makromoleküle näher untersucht. Unter Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen wird das große Templat C_{60} von einer offenen Schale aus **40** und $CuCl$ umhüllt, wohingegen ein kleineres Templat wie *ortho*-Carboran $C_2B_{10}H_{12}$ von 80 anorganischen Atomen umschlossen wird, welche ein sphärisches Makromolekül mit I_h -Symmetrie ausbilden.^[56,57]

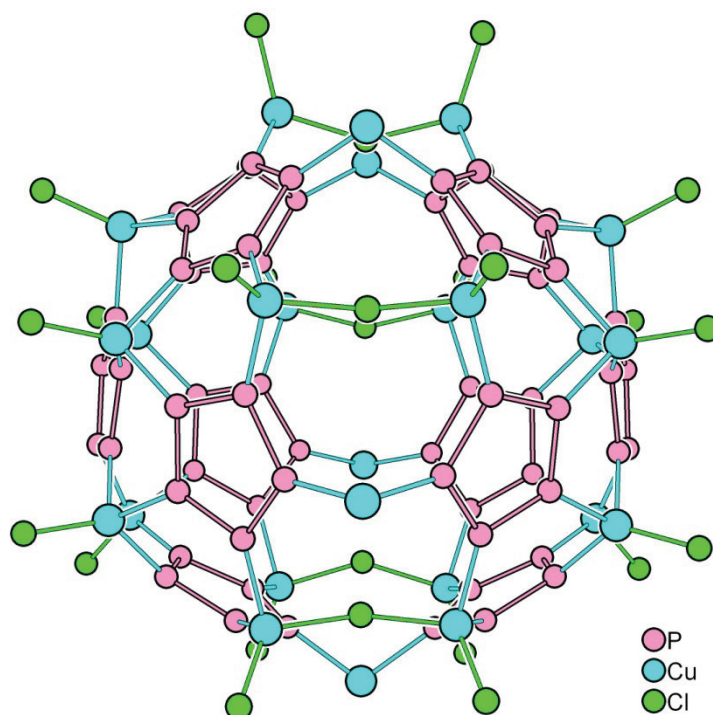
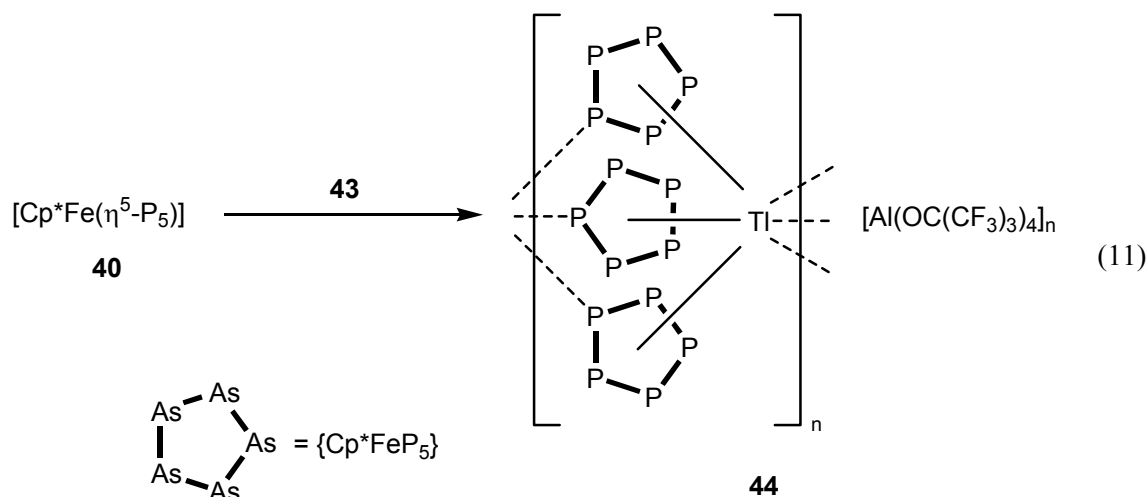
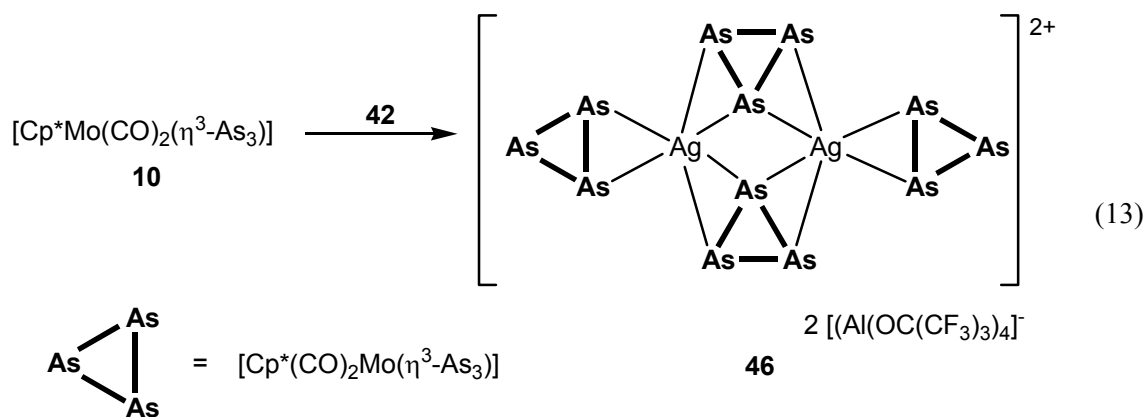
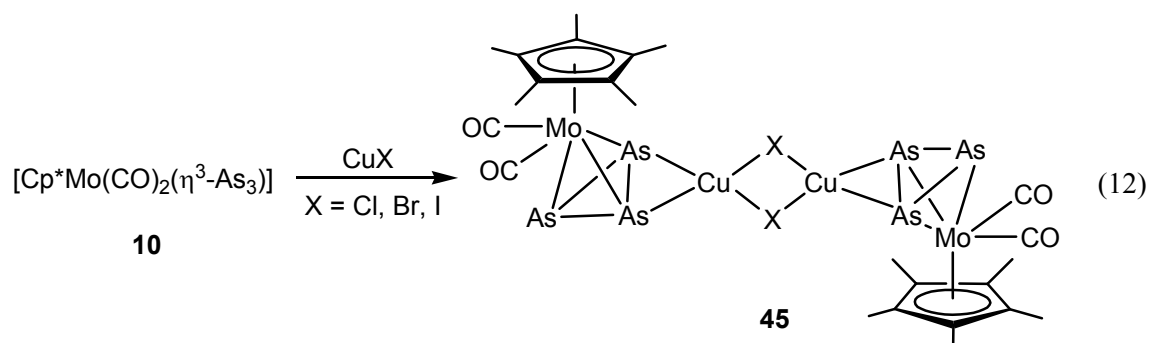


Abbildung 5: Struktur der Verbindung **41** im Kristall. H-Atome, $\{Cp^*Fe\}$ -Fragmente sowie CH_3CN -Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine Erweiterung der Koordinationschemie der P_n -Ligandkomplexe stellte die Verwendung von Salzen mit schwach koordinierenden Anionen dar. Neben $Ag(I)$ -Verbindungen kamen dabei auch $Tl(I)$ - und $In(I)$ -Salze vom Typ $M^I[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ ($M^I = Ag$ (**42**), Tl (**43**), In) zum Einsatz.^[58-60] In Gleichung (11) ist die Reaktion von **40** mit **43** gezeigt.



Die Verbindung $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5: \eta^5: \eta^1\text{-P}_5)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (**44**) ist aus einem kationischen 1D-Polymerstrang aufgebaut. Die zentralen Ti^+ -Ionen liegen isoliert von den $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ -Anionen vor und werden von insgesamt sechs Einheiten von **40** koordiniert. Verbindung **44** ist gut löslich und zeigt in CH_2Cl_2 ein komplexes Gleichgewicht zwischen monomeren, dimeren und trimeren Aggregaten.



Bisher wurden As_n -Ligandkomplexe hinsichtlich ihrer Eignung zum Aufbau von polymeren Verbindungen weit weniger gut untersucht. Die einzigen Beispiele sind die in

der eigenen Diplomarbeit durchgeführten Umsetzungen von **10** mit CuX (X = Cl, Br, I), sowie die von *Dr. Laurence Gregoriades* durchgeführte Reaktion von **10** mit **42**.^[61,62] Die Verbindungen [{Cu(μ -X)[Cp*(CO)₂Mo(μ , η^3 : η^2 -As₃)]₂ (X = Cl, Br, I) (**45**) bestehen aus dimeren Einheiten, die über intermolekulare Wechselwirkungen zu polymeren Strängen verknüpft werden (siehe Gleichung (12)). Unter Verwendung von **42** bildet sich der im Festkörper tetramere Komplex **46** (siehe Gleichung (13)). Verbindung **46** zeigt wie **43** ein interessantes Verhalten in Lösung. Mithilfe der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung in Lösung und DFT-Berechnungen wurde ein Gleichgewicht zwischen einer dimeren und einer tetrameren Spezies nachgewiesen.

2 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Dissertation kann in zwei Bereiche aufgeteilt werden. Der erste Teil der Arbeit widmete sich der Darstellung von As_n -Ligandkomplexen. Wie der Einleitung zu entnehmen ist, gibt es hierfür viele mögliche arsenhaltige Ausgangsverbindungen. Ziel dieser Arbeit war es, eine Apparatur zur Darstellung von gelbem Arsen zu entwickeln, um dieses als Ausgangsverbindung zugänglich zu machen. Ausgehend davon sollten neben bereits bekannten As_n -Ligandkomplexen neue Verbindungen synthetisiert werden. Im Einzelnen können für den ersten Teil folgende Punkte festgehalten werden:

- Aufbau einer Anlage zur Herstellung von gelbem Arsen, die den Einsatz von As_4 in unterschiedlichsten Reaktionen ermöglicht.
- Verwendung von As_4 zur Synthese bekannter As_n -Ligandkomplexe, die für koordinationschemische Untersuchungen eingesetzt werden sollten.
- Darstellung neuer As_n -Ligandkomplexe ausgehend von As_4 .

Im zweiten Teil der Arbeit lag das Hauptaugenmerk auf der Koordinationschemie der As_n -Ligandkomplexe. Analog zur Darstellung von Koordinationsverbindungen der P_n -Ligandkomplexe, die in der Arbeitsgruppe von *Prof. Scheer* bereits intensiv untersucht wurden, sollten Umsetzungen durchgeführt und die Ergebnisse verglichen werden. Desweiteren sollten ausgewählte As_n -Ligandkomplexe durch elektrochemische und magnetische Messungen charakterisiert werden. Daraus ergeben sich folgende Zielsetzungen:

- Untersuchung des Koordinationsverhaltens von As_n -Ligandkomplexen gegenüber CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und Tl(I) -Salzen mit schwach koordinierenden Anionen.
- Durchführung von cyclovoltametrischen Messungen an As_n -Ligandkomplexen zur Aufklärung ihres Redoxverhaltens.
- Bestimmung des magnetischen Verhaltens eines kationischen Tripeldeckerkomplexes mit *cyclo*- As_5 -Liganden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Dr. Goeta* (University of Durham, UK).

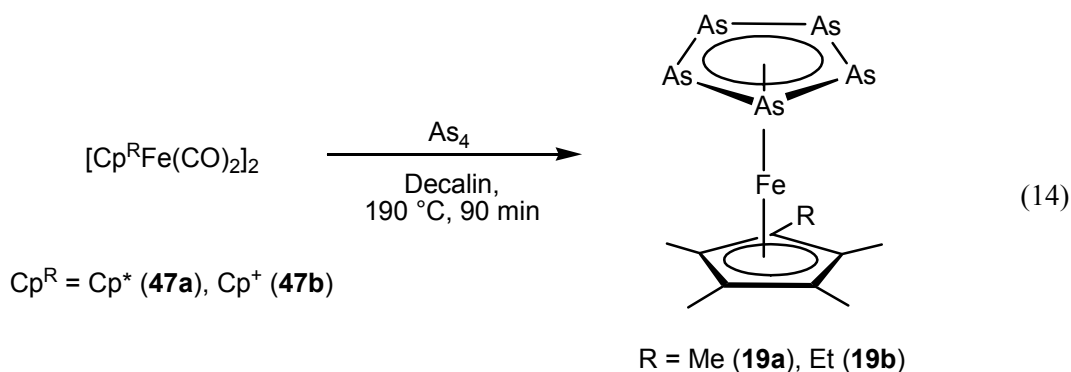
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Die Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**47a**), Cp^+ (**47b**), Cp'' (**47c**)) mit gelbem Arsen

Zu Beginn der Dissertation stellte sich die Frage nach geeigneten Ausgangsverbindungen, um die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen E_n -Ligandkomplexen des Phosphors und Arsens zu untersuchen. Die Wahl fiel dabei zunächst auf das Pentaarsaferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**19a**), da das analoge Pentaphosphaferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**40**) wie in der Einleitung ausgeführt die mit Abstand vielfältigste und am besten untersuchteste Koordinationschemie der P_n -Ligandkomplexe zeigt. Gründe hierfür sind u.a. die gute sterische Zugänglichkeit des P_5 -Liganden, die C_{5v} -Symmetrie und nicht zuletzt die verglichen mit P_2 - und P_3 -Liganden hohe Anzahl an P-Atomen. Diese Vorteile gelten ebenfalls für die analogen Arsenkomplexe. Das folgende Kapitel widmet sich der Synthese von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**19a**), Cp^+ (**19b**)) und den bisher nicht bekannten Nebenprodukten, die bei dieser Reaktion entstehen.

3.1.1 Die Darstellung von Pentaarsaferrocenen $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**19a**), Cp^+ (**19b**))

Die Synthese von Pentaarsaferrocen wurde bereits 1989 von *Scherer et al.* beschrieben.^[38] Gemäß Gleichung (14) werden in einer Thermolysereaktion die dimeren Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**47a**), Cp^+ (**47b**)) mit gelbem Arsen in einem hochsiedenden Lösungsmittel umgesetzt.



Als Arsenquelle dient dabei gelbes Arsen As_4 , die Synthese von **19a,b** mittels anderer arsenhaltiger Ausgangsverbindungen ist in der Literatur nicht beschrieben. Der erste Schritt war deshalb der Aufbau einer Apparatur zur Darstellung von gelbem Arsen in Lösung. Dazu muss graues Arsen bei Temperaturen oberhalb von ca. 630 °C verdampft und der As_4 -haltige Dampf in Lösungsmittel eingeblasen werden. Der genaue experimentelle Ablauf ist in Kap. 4.3.1 beschrieben. Aufgrund der hohen Instabilität von As_4 vor allem gegenüber Licht bedurfte es einiger Versuche, bis eine für weitere Umsetzungen ausreichend konzentrierte Lösung von As_4 hergestellt werden konnte. Die Apparatur zur Darstellung von gelbem Arsen erwies sich im Weiteren aber als geeignet, As_4 -haltige Lösungen für die Darstellung von **19a,b** und für eine Reihe von anderen in dieser Dissertation beschriebenen Umsetzungen bereitzustellen.

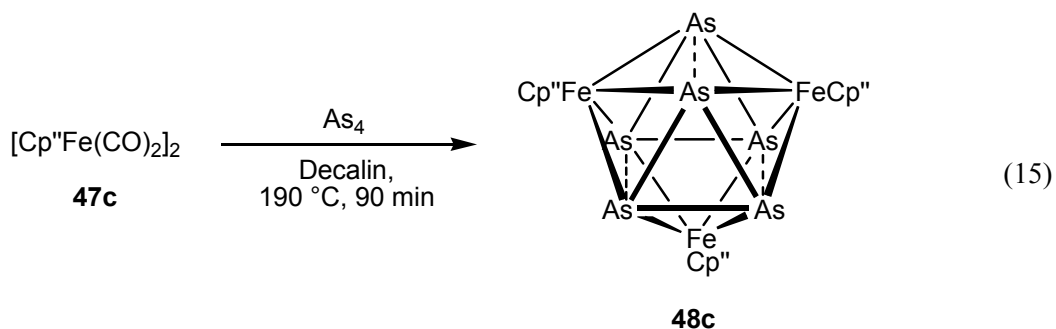
Die Ausbeuten für die Darstellung von **19a,b** werden von *Scherer et al.* mit 11 % bzw. 12 % angegeben. Diese Ausbeuten konnten schließlich bei den eigenen Umsetzungen reproduziert werden. Versuche, die Ausbeute durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wie Reaktionszeit oder Temperatur zu erhöhen, verliefen jedoch ergebnislos. Bei zu hoher Temperatur und Reaktionsdauer erfolgt die Thermolyse zum Ferrocen [$\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{Fe}$], bei niedrigerer Temperatur oder kürzerer Reaktionsdauer wird kein vollständiger Umsatz erreicht.

3.1.2 Neue Produkte bei der Umsetzung von [$\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2$]₂ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*(\mathbf{47a})$, $\text{Cp}^+(\mathbf{47b})$, $\text{Cp}^{''}(\mathbf{47c})$) mit gelbem Arsen

Nach der erfolgreichen Darstellung von Pentaarsaferrocen stellten sich mehrere Fragen: So weist der geringe Umsatz von **47a,b** zu **19a,b** von ca. 10 % auf die Entstehung weiterer, bisher nicht beschriebener Produkte hin. Zum anderen stellte sich die Frage, ob es möglich sei, Cp-Liganden mit größeren Substituenten zu verwenden, um die Eigenschaften von **19** für die nachfolgenden koordinationschemischen Untersuchungen zu variieren. Die Umsetzung von [$\text{Cp}^{''}\text{Fe}(\text{CO})_2$]₂ (**47c**) ($\text{Cp}^{''} = \text{di-tert.-Butyl-Cyclopentadienyl}$) mit As_4 sollte den sterisch anspruchsvolleren $\text{Cp}^{''}$ -Liganden einführen und Antworten auf diese Fragen geben.

Wendet man die gleichen Reaktionsbedingungen wie für die Darstellung des Pentaarsaferrocens **19a,b** auf die Umsetzung von **47c** mit As_4 an, so kann bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Hexan kein

$[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**19c**) isoliert werden. Stattdessen stellte sich heraus, dass **47c** gemäß Gleichung (15) zu der nicht literaturbekannten Clusterverbindung $[(\text{Cp}^{\text{''}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48c**) reagiert hat. Die Verbindung ist aus einem zentralen As_6 -Prisma aufgebaut, dessen Vierecksflächen jeweils von einem $\{\text{Cp}^{\text{''}}\text{Fe}\}$ -Fragment überdacht werden. Die detaillierte Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften von **48c** befindet sich in Kapitel 3.1.3.

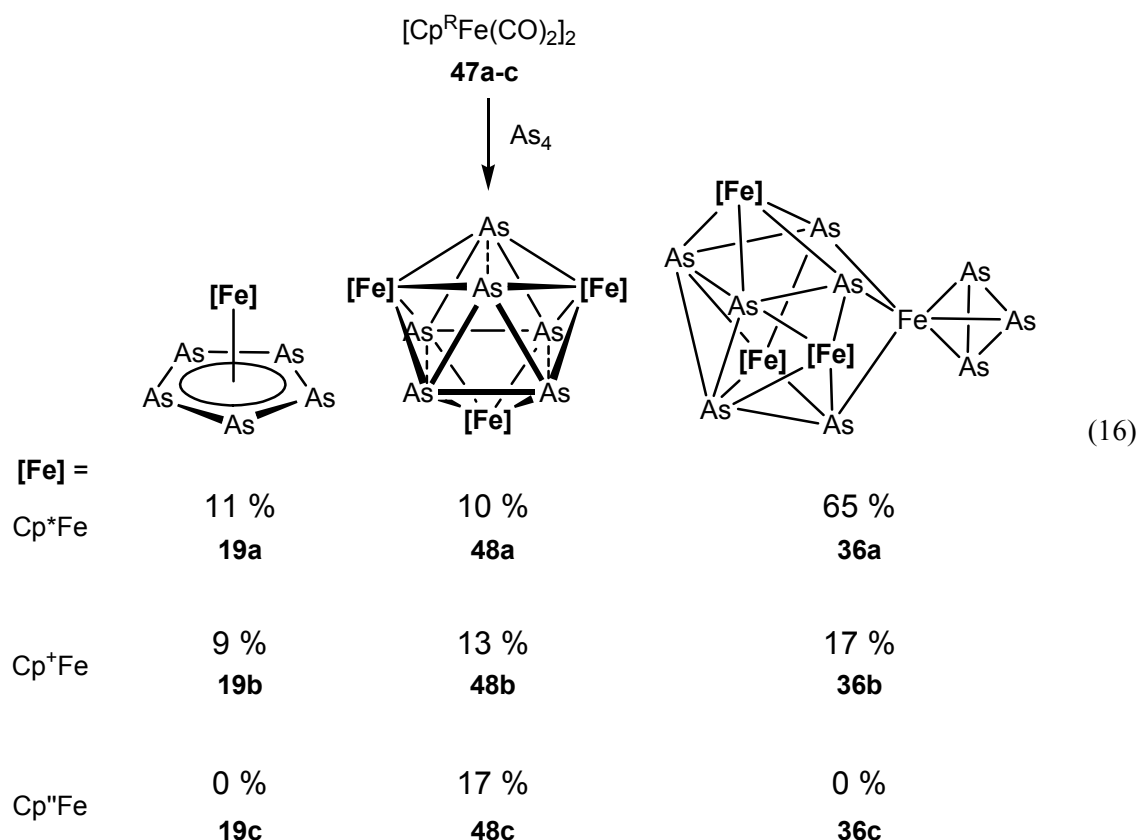


Da sich nun herausgestellt hatte, dass in der Thermolysereaktion von **47c** mit gelbem Arsen anstatt Pentaarsaferrocen eine neue Verbindung gebildet wird, wurde bei der Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^* \text{ (19a)}, \text{Cp}^+ \text{ (19b)}$) gezielt nach weiteren Produkten gesucht. Die Pentaarsaferrocene **19a,b** werden bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Hexan als grüne Fraktion isoliert. Durch die Verwendung von Toluol als Laufmittel konnte eine weitere, braune Bande isoliert werden. Aus dieser Lösung gewonnene Einkristalle zeigten bei der röntgenographischen Untersuchung, dass es sich um die Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^* \text{ (36a)}, \text{Cp}^+ \text{ (36b)}$) handelt. Die Cp^* -substituierte Verbindung **36a** ist bereits literaturbekannt: Sie wurde von *von Hänisch et al.* synthetisiert,^[46] wobei als Ausgangsverbindungen $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$, FeCl_2 und LiCp^* verwendet wurden (siehe auch Gleichung (8) in der Einleitung). In der Reaktion entsteht als weiteres Produkt die ionische Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6]^+ [\text{FeCl}_3(\text{THF})]^-$, deren Kation das formale Oxidationsprodukt von $[(\text{Cp}^{\text{''}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48c**) darstellt. Die Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften von $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (**36b**) befindet sich in Kapitel 3.1.4, ein genauerer Vergleich von $[(\text{Cp}^{\text{''}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48c**) mit $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6]^+ [\text{FeCl}_3(\text{THF})]^-$ und weiteren ähnlichen Verbindungen befindet sich in Kapitel 3.1.3.2.

Die Verbindungen $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^* \text{ (36a)}, \text{Cp}^+ \text{ (36b)}$) wurden als kristalliner Feststoff aus der braunen Fraktion der Säulenchromatographie gewonnen. Untersuchungen der überstehenden Mutterlauge mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zeigten,

dass neben den scharfen Signalen der Produkte noch weitere, breite Signale vorhanden sind. Diese können den zu **48c** analogen Verbindungen $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**48a**), Cp^+ (**48b**)) zugeschrieben werden. Versuche, die Verbindungen **48a,b** aus der Mischung mit **36a,b** zu isolieren scheiterten jedoch, da die Verbindungen alle ähnliche Löslichkeiten besitzen. Bei einer wiederholten säulenchromatographischen Aufarbeitung der Mischung zersetzen sich **48a,b** auf der notwendigerweise langen Säule. Auf diesem Weg kann also nur **36a,b** unter Verlust von **48a,b** aufgereinigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**47a**), Cp^+ (**47b**), Cp'' (**47c**)) mit As_4 zu mehreren Produkten führt (siehe Gleichung (16)): die Cp^* - und Cp^+ -substituierten Edukte **47a,b** reagieren zu $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**19a,b**), $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48a,b**) und $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (**36a,b**); bei der Umsetzung des Cp'' -substituierte Edukt **47c** mit As_4 konnte ausschließlich $[(\text{Cp}''\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48c**) isoliert werden.



Die in Gleichung (16) angegebenen Umsätze wurden aus den ^1H -NMR Spektren der isolierten Feststoffe ermittelt und beziehen sich auf das eingesetzte Edukt **47a-c**.

3.1.3 Die Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{t}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48c**)

Verbindung **48c** wurde durch die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**47**) mit As_4 in siedendem Decalin dargestellt (vgl. Gleichung (15)). Aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung erhält man mit Toluol eine braune Lösung. Engt man diese ein, so kann bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ **48c** in Form von braunen, plättchenförmigen Kristallen in 17 % Ausbeute isoliert werden. Verbindung **48c** ist in Hexan und CH_2Cl_2 nur schlecht, in Toluol hingegen mäßig löslich. Die stark gefärbten braunen Lösungen sind sehr luftempfindlich, können unter Inertgasbedingungen jedoch für längere Zeit aufbewahrt werden. Erste Hinweise auf die besondere elektronische Struktur von Verbindung **48c** zeigten sich im NMR Spektrum. Im ^1H -NMR konnten nur zwei breite Signale bei $\delta = 1,13\text{ ppm}$ und $10,19\text{ ppm}$ gefunden werden, das ^{13}C -NMR zeigte trotz sehr großer Anzahl an Scans keine Signale. Verbindung **48c** ist, wie in Kapitel 3.1.3.2 ausgeführt wird, paramagnetisch. Dies erklärt die Signalverbreiterung im NMR und die starke Tieffeldverschiebung des Signals bei $\delta = 10,19\text{ ppm}$. Aufgrund der Integralverhältnisse und der Lage der Signale wird das Signal bei $\delta = 1,13\text{ ppm}$ den Protonen in den t-Butyl-Resten der Cp^{t} -Liganden zugewiesen und das Signal bei $\delta = 10,19\text{ ppm}$ den Protonen am Cp-Ring. Die Signalintensitäten stimmen dabei nicht exakt mit den zu erwartenden Werten überein, was auf die unterschiedlichen Relaxationszeiten von Protonen in paramagnetischen Verbindungen zurückgeführt werden kann.

Im EI-Massenspektrum von **48c** findet sich der Molekülionenpeak bei $m/z = 1149$ mit einer rel. Intensität von 17%. Schwache Signale können den durch Abspaltung von As-Atomen entstandenen Fragmenten $[\{\text{Cp}^{\text{t}}\text{Fe}\}_3\text{As}_5]^+$ und $[\{\text{Cp}^{\text{t}}\text{Fe}\}_3\text{As}_4]^+$ zugewiesen werden. Der Basispeak im Spektrum bei $m/z = 766$ wird jedoch von einem $[\{\text{Cp}^{\text{t}}\text{Fe}\}_2\text{As}_4]^+$ Fragment verursacht, das formal durch die Abspaltung einer $\{\text{Cp}^{\text{t}}\text{FeAs}_2\}$ -Einheit von **48c** gebildet wird. Überraschenderweise findet sich auch ein Signal bei $m/z = 608$ mit einer rel. Intensität von 32%, das dem Pentaarsaferrocenderivat $[\{\text{Cp}^{\text{t}}\text{Fe}\}\text{As}_5]^+$ zugeordnet werden kann. Dies ist ein möglicher Hinweis auf die Stabilität dieser Verbindung, die jedoch durch die direkte Umsetzung von **47c** mit As_4 nicht dargestellt werden konnte. Weitere Signale der kleineren Fragmente $[\{\text{Cp}^{\text{t}}\text{Fe}\}\text{As}_3]^+$ und $[\text{As}_4]^+$ werden ebenfalls mit hohen rel. Intensitäten im Spektrum gefunden (41% bzw. 52%). Obwohl die ^1H -NMR-Spektroskopie und das ESI-Massenspektrum keinen Hinweis auf eine Verunreinigung geben, weichen die Ergebnisse der Elementaranalyse von den berechneten Werten um ca. 3,5 % im Kohlenstoffanteil ab. Da

die einzelnen Messungen derselben Probe in ihren Ergebnissen stark schwanken, könnte der Grund hierfür eventuell in der Luftempfindlichkeit von **48c** liegen.

3.1.3.1 Die Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{''}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48c**)

Aus einer konzentrierten Toluol Lösung erhält man von Verbindung **48c** bei -30°C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von braunen Plättchen. **48c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei jedoch zwei unabhängige Moleküle gefunden werden. Diese sind in Abbildung 6 dargestellt, eine Übersicht über ausgesuchte Bindungslängen und -winkel befindet sich in Tabelle 1.

Verbindung **48c** kann als Clusterverbindung beschrieben werden, deren Clusterkern aus sechs Arsenatomen und drei Eisenatomen aufgebaut ist. Die Geometrie des zentralen As_6 -Prismas ist sehr regelmäßig mit As-As Abständen von 2,5416(6) Å bis 2,5966(7) Å bzw. 2,5616(7) Å bis 2,5931(7) Å in den Dreiecksflächen von Molekül 1 bzw. Molekül 2.

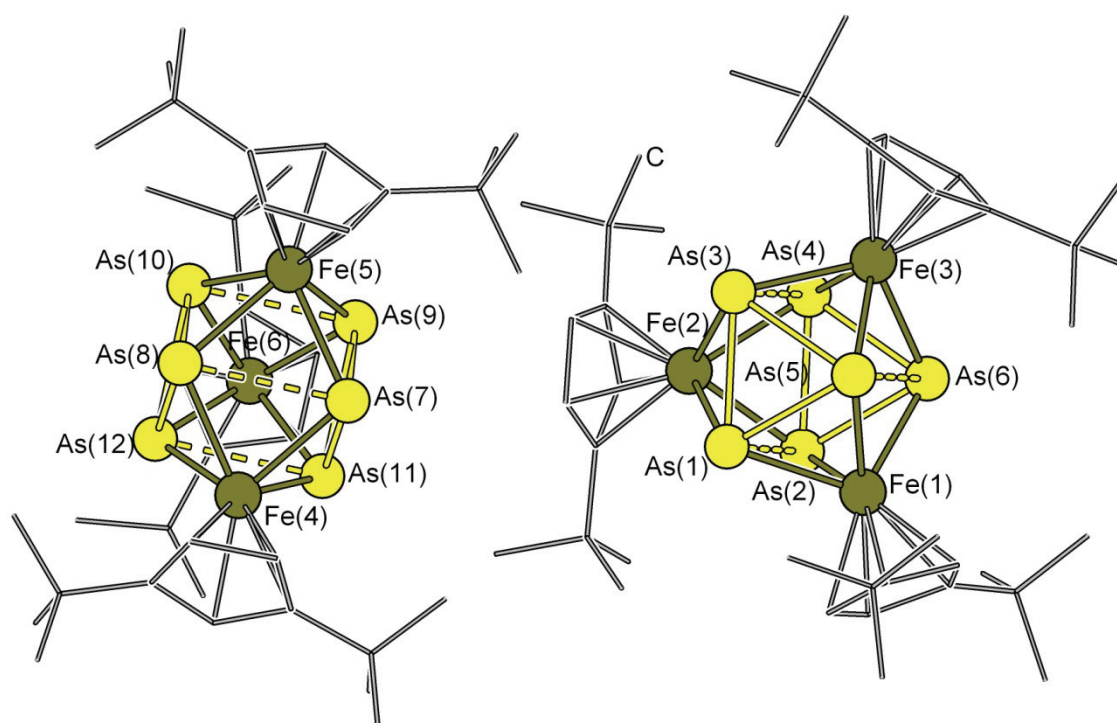


Abbildung 6: Strukturen der beiden unabhängigen Moleküle von **48c** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen und die $\text{Cp}^{\text{''}}$ -Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Längere, aber ebenfalls regelmäßige As...As Abstände findet man zwischen den beiden Dreiecksflächen (2,7939(6) Å bis 2,8743(5) Å in Molekül 1; 2,7936(6) bis 2,8200(5) in Molekül 2). Abstände in diesem Bereich können nicht mehr eindeutig als Einfachbindungen beschrieben werden, sind aber häufig in derartigen Clusterverbindungen vorzufinden.^[10] Die Winkel innerhalb der Dreiecksflächen und Vierecksflächen des Prismas zeigen mit Werten nahe 60° bzw. 90° ebenfalls die Regelmäßigkeit des As₆-Prismas auf (siehe Tabelle 1). Die As–Fe Abstände (2,3640(8) Å bis 2,4077(8) Å in Molekül 1; 2,3788(8) Å bis 2,4092(8) Å in Molekül 2) und die Abstände innerhalb der Cyclopentadienyl-Liganden zeigen keine Besonderheiten und befinden sich in dem aus der Literatur bekannten Bereich.^[38,46]

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in **48c**

Molekül 1		Molekül 2	
Abstände [Å]			
As(1)–As(3)	2,5416(6)	As(7)–As(11)	2,5616(7)
As(3)–As(5)	2,5966(7)	As(7)–As(9)	2,5931(7)
As(2)–As(4)	2,5676(6)	As(8)–As(12)	2,5705(7)
As(2)–As(6)	2,5689(7)	As(8)–As(10)	2,5756(7)
As(3)⋯As(4)	2,7939(6)	As(9)⋯As(10)	2,7936(6)
As(5)⋯As(6)	2,8000(6)	As(11)⋯As(12)	2,8105(6)
As(1)⋯As(2)	2,8743(5)	As(7)⋯As(8)	2,8200(5)
As(2)–Fe(2)	2,3640(8)	As(9)–Fe(6)	2,3788(8)
As(4)–Fe(2)	2,4077(8)	As(8)–Fe(4)	2,4092(8)
Winkel [°]			
As(3)–As(1)–As(5)	61,20(2)	As(9)–As(7)–As(11)	60,07(2)
As(4)–As(3)–As(5)	90,10(2)	As(10)–As(9)–As(11)	90,24(2)
As(1)–As(3)–As(4)	91,56(2)	As(7)–As(9)–As(10)	90,03(2)

3.1.3.2 Der Vergleich von [(Cp⁺Fe)₃As₆] (**48c**) mit bekannten Strukturen

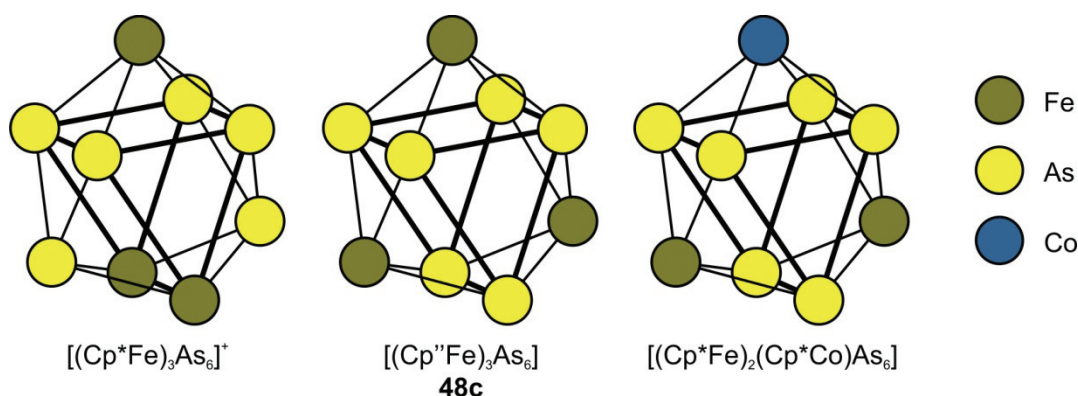
Sucht man in der Literatur nach ähnlichen Verbindungen zu **48c**, so zeigt sich, dass bereits einige Verbindungen des Typs [(LM)₃E₆] beschrieben sind. Der Übersichtlichkeit halber wurden diese zusammen mit **48c** in Tabelle 2 zusammengefasst. Die ersten Verbindungen dieses Typs wurden von *Scherer et al.* synthetisiert. Weitere Verbindungen wurden in jüngerer Zeit von *von Hänisch et al.* beschrieben, der zusätzlich DFT-Berechnungen für eine Reihe von Komplexen des Typs [(LM)₃E₆] durchführte.^[45] Die theoretisch berechneten Strukturen von [(Cp^RCo)₃As₆]²⁺, [(Cp^{*}Fe)₂(Cp^{*}Co)E₆] (E = P, As) und [(Cp^{*}Co)₃E₆] (E = P, As) stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Tabelle 2: Übersicht über literaturbekannte Verbindungen des Typs [(LM)₃E₆]

Verbindung	Gerüstelektronen	Literaturstelle
$[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{E}_6]^+$ (E = P, As)	20	[46,47]
$[(\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (48c)	21	<i>diese Arbeit</i>
$[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co})_3\text{As}_6]^{2+}$	22	[45]
$[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\text{Cp}^*\text{Co})\text{As}_6]$	22	[63]
$[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\text{Mo}(\text{CO})_3)\text{As}_6]$	22	[64]
$[(\text{Cp}^*\text{Co})_3\text{E}_6]$ (E = P, As)	24	[63,65]

Als Ansatzpunkt zur Beschreibung dieser Cluster kann das *Wade-Mingos-Konzept* verwendet werden.^[66,67] Die Anzahl der daraus resultierenden Gerüstelektronen im Clusterkern ist ebenfalls in Tabelle 2 zusammengefasst. Im Vergleich zu **48c** sind dabei besonders die Verbindungen $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6]^+$ sowie $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\text{Cp}^*\text{Co})\text{As}_6]$ hervorzuheben, deren Struktur in Abbildung 7 schematisch der von **48c** gegenübergestellt wird.

$[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6]^+$ ist eine kationische Verbindung mit 20 Elektronen und 9 Gerüstatomen im Cluster. Daraus ergibt sich nach den *Wade-Mingos-Regeln* eine Struktur vom *closo*-Typ, deren zentrales trigonales Prisma von vier Arsen- und zwei Eisen-Atomen gebildet wird. Überdacht wird das Prisma von zwei weiteren Arsen-Atomen und einem Eisen-Atom. D.h. in Vergleich zu Verbindung **48c** fehlt eine As-As Bindung, während es dafür zu einem Kontakt zwischen zwei Eisen-Atomen mit einem Abstand von 2,888 Å kommt.

**Abbildung 7:** Schematischer Aufbau des Clusterkerns von $[(\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48c**) und ähnlichen Verbindungen

Verbindung **48c** hat abgesehen von dem unterschiedlich substituierten Cp-Liganden die gleiche formale Zusammensetzung, in diesem Fall jedoch als neutrales Molekül. Mit einem zusätzlichen Elektron bildet sich nun jedoch eine ganz andere Struktur heraus: Das zentrale trigonale Prisma wird von den sechs Arsen-Atomen gebildet, während die drei Eisen-Atome die Vierecksflächen überdachen. Desweiteren sollte das Clustergerüst 21 Elektronen und damit mindestens ein ungepaartes Elektron enthalten. Bezüglich des zentralen As₆-Prismas ähnelt **48c** eher den Verbindungen [(Cp*Fe)₂(Cp*Co)As₆] oder [(Cp^RCo)₃As₆]²⁺; für beide Verbindungen ergeben sich 22 Gerüstelektronen im Clusterkern. Eine Einteilung in *closo*- bzw. *nido*-Cluster kann hier jedoch nicht mehr vorgenommen werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Verbindung **48c** mit 21 Gerüstelektronen genau in einer Lücke zwischen den bereits bekannten Clustern liegt (siehe Tabelle 2), die Struktur jedoch mit den bekannten Clustern mit 22 Elektronen übereinstimmt.

3.1.3.3 Orientierende Untersuchungen zur Folgechemie

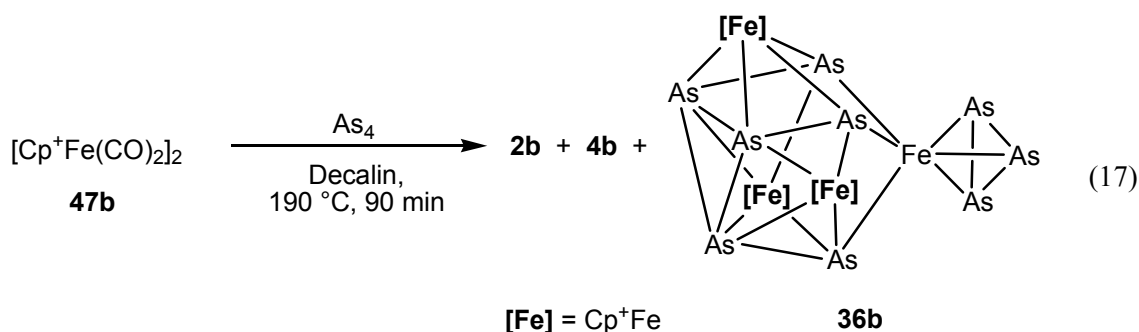
Ein Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Untersuchung des Koordinationsverhaltens von As_n-Ligandverbindungen. Da in Verbindung **48c** das zentrale As₆-Prisma nicht vollständig sterisch abgeschirmt ist, erscheint es möglich, dass sie zum Aufbau von Koordinationspolymeren geeignet ist. Orientierende Versuche haben jedoch gezeigt, dass die zu erwartende leichte Oxidierbarkeit von **48c** die übliche Vorgehensweise verhindert. Bei der Umsetzung mit CuCl kommt es zur Redoxreaktion unter Bildung von schwarz/kupferfarbenem Feststoff. Die zurückgebliebene braune Lösung konnte nicht weiter charakterisiert werden. Versuche, **48c** gezielt chemisch zu oxidieren verliefen ebenfalls ergebnislos: Die Umsetzung mit AgCF₃SO₃ führte zur Bildung eines schwarzen Niederschlags, der vermutlich auf elementares Silber zurückzuführen ist. Die überstehende braune Lösung konnte aber ebenfalls nicht charakterisiert werden, und es wurde durch Ausfällen auch kein einheitlicher Feststoff isoliert.

3.1.4 Die Darstellung von [(Cp⁺Fe)₃As₆{(η³-As₃)Fe}] (**36b**)

Die Verbindung [(Cp⁺Fe)₃As₆{(η³-As₃)Fe}] (**36b**) konnte neben dem Pentaarsaferrocen [Cp⁺Fe(η⁵-As₅)] aus der Umsetzung von [Cp⁺Fe(CO)₂]₂ (**47b**) mit As₄ isoliert werden

(siehe Gleichung (17)). Von Hänisch *et al.* haben bereits die Cp*-substituierte analoge Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{\eta^3\text{-As}_3\text{Fe}\}]$ (**36a**) synthetisiert und über Einkristallstrukturanalyse und Massenspektroskopie charakterisiert.^[46] Daher soll an dieser Stelle nach der Beschreibung der Darstellung nur ein kurzer Vergleich der Strukturen folgen.

Verbindung **36b** ist in der braunen Toluol-Fraktion aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung enthalten. Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, enthält diese Fraktion jedoch eine weitere Verbindung. Neben den vier scharfen Signalen von Verbindung **36b** im ^1H -NMR-Spektrum (0,89 ppm (t, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,76 ppm (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$), 1,79 ppm (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$), 2,41 ppm (q, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$)) finden sich vier weitere, breite Signale (1,14 ppm (br, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2,63 ppm (br, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3,15 ppm (br, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$), 4,16 ppm (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$)) die der paramagnetischen Verbindung $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48b**) zugewiesen werden. Die Signale der Methylgruppen direkt am Cp-Liganden erfahren dabei erwartungsgemäß den größten paramagnetischen Shift, die drei endständigen Protonen der Ethylgruppe werden weniger beeinflusst.



Über die Integrale im ^1H -NMR-Spektrum kann festgestellt werden, dass die Verbindungen als 1:1 Mischung vorliegen. Versuche, die beiden Verbindungen zu trennen, blieben ergebnislos. Beide Verbindungen sind in Hexan und CH_2Cl_2 schlecht sowie in Toluol mäßig löslich. Einzig die größere Instabilität von Verbindung **48b** kann zur Aufreinigung von **36b** verwendet werden: Trägt man die Mischung auf eine lange Chromatographiesäule auf, so zersetzt sich **48b** langsam auf der Säule und es kann $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6\{\eta^3\text{-As}_3\text{Fe}\}]$ (**36b**) isoliert werden. Versuche zeigten, dass auf diese Weise aus ca. 300 mg einer 1:1 Mischung ca. 90 mg **36b** isoliert werden können; bezüglich der daraus resultierenden Gesamtausbeute von 9 % für **36b** ist diese Methode jedoch nur als Notlösung anzusehen. Die ^1H -NMR Spektroskopie zeigt, dass das so gewonnene Produkt für weitere Umsetzungen ausreichend sauber ist. Da die Ergebnisse der Elementaranalyse

nicht mit den berechneten Werten übereinstimmen, muss man jedoch davon ausgehen, dass immer noch Spuren von **48b** vorhanden sind.

Im EI-Massenspektrum von Verbindung **36b** findet sich der Molekülionenpeak bei $m/z = 1345$ mit einer rel. Intensität von 10 %. Wie bei Verbindung **48c** können weitere Peaks identifiziert werden, die durch Abspaltung von As- und Cp^+Fe -Einheiten gebildet werden. Darunter ist auch ein Peak mit einer rel. Intensität von 34% bei $m/z = 1065$, der $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6]^+$ zugewiesen werden kann. Dies kann ein weiterer Hinweis auf eine Verunreinigung mit **48b** sein, die entsprechenden Cp^* -substituierten Fragmente werden in der Literatur jedoch auch bei Verbindung **36a** gefunden.^[46] Der Peak mit der höchsten rel. Intensität kann $[\text{As}_4]^{++}$ zugeordnet werden. Bemerkenswerterweise findet sich auch ein Peak für $[\text{As}_3]^+$ mit einer rel. Intensität von 7 %. Das Vorhandensein eines As_3 -Fragments im Massenspektrum weist auf die Labilität des endständigen *cyclo*- As_3 -Liganden hin.

3.1.4.1 Die Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (**36b**)

Aus einer Lösungsmittelgemisch von Toluol: Hexan im Verhältnis 1:3 können bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **36b** gewonnen werden. Sie kristallisiert in Form von schwarzen Plättchen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die literaturbekannte Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (**36a**) kristallisiert hingegen mit einem Lösungsmittelmolekül THF im Kristall in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. Die Verwendung des Cp^+ -Liganden führte also zu einer Erniedrigung der Symmetrie. Während **36a** im Festkörper eine Spiegelebene aufweist zeigen die Ethylgruppen der Cp^+ -Liganden bei **36b** in unterschiedliche Raumrichtungen. Ansonsten macht sich der Unterschied in den Cp-Liganden nur unwesentlich bemerkbar, die Verbindungen sind annähernd isostrukturell. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 dargestellt, eine Auflistung ausgewählter Bindungslängen und -winkel befindet sich in Tabelle 3.

Zentrales Strukturelement ist ein Fe_4As_6 -Polyeder, der formal durch Insertion eines $\{\text{Fe}(\eta^3\text{-As}_3)\}$ -Fragments in eine As_3 -Fläche der Verbindung $[(\text{Cp}^R\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48**) gebildet werden kann. Die Bindungsabstände in diesem *exo*- As_3 -Ring sind mit 2,3403(14) Å (As(8)–As(9)) bis 2,3552(14) Å (As(7)–As(9)) die kürzesten As–As Bindungen im Molekül und nur geringfügig länger als die Literaturwerte für **36a** (2,280(20) bis 2,327(10) Å).^[46]

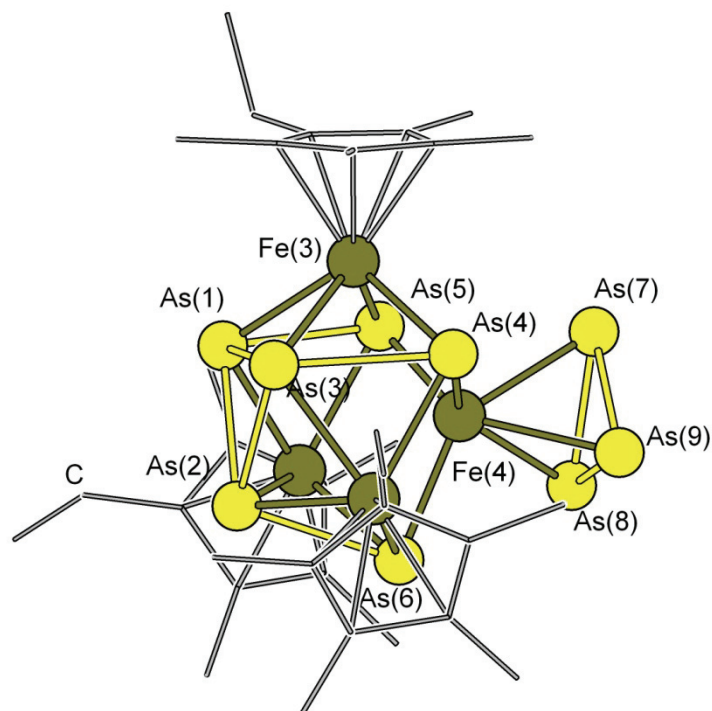


Abbildung 8: Struktur von **36b** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen und die Cp^+ -Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Alle weiteren Abstände stimmen sehr gut mit den für **36a** beschriebenen Werten überein. Dabei sei angemerkt dass im Gegensatz zu **48c** alle As–As Abstände eindeutig im bindenden Bereich sind, wobei die längste As–As Bindung zwischen As(1) und As(5) zu finden ist (2,6193(8) Å).

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in **36b**:

Abstände [Å]			
As(1)–As(2)	2,5471(8)	As(7)–As(9)	2,3552(14)
As(1)–As(3)	2,5623(8)	As(1)–Fe(3)	2,4358(10)
As(2)–As(3)	2,5527(8)	As(4)–Fe(4)	2,2718(10)
As(1)–As(5)	2,6193(8)	As(5)–Fe(4)	2,2712(11)
As(3)–As(4)	2,6148(8)	As(6)–Fe(4)	2,2713(10)
As(2)–As(6)	2,6108(8)	As(7)–Fe(4)	2,4709(14)
As(7)–As(8)	2,3532(15)	As(8)–Fe(4)	2,4706(13)
As(8)–As(9)	2,3403(14)	As(9)–Fe(4)	2,4584(11)
Winkel [°]			
As(1)–As(2)–As(3)	60,32(2)	As(3)–As(2)–As(6)	102,85(3)
As(7)–As(8)–As(9)	60,24(5)	As(2)–As(6)–Fe(4)	94,29(3)

3.2 Umsetzungen ausgehend von $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ $(\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^* \text{ (36a)}, \text{Cp}^+ \text{ (36b)})$

Verbindungen mit *cyclo*-As₃-Einheiten wurden bereits erfolgreich zum Aufbau von Koordinationspolymeren eingesetzt.^[61] Da die Verbindungen $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^* \text{ (36a)}, \text{Cp}^+ \text{ (36b)}$) einen sehr gut zugänglichen endständigen As₃-Ring besitzen, sollte dieses Konzept auch hier angewendet werden. **36a,b** wurden im folgenden mit CuX (X = Cl, Br, I) umgesetzt sowie mit $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**43**), einem Ti^I-Salz mit schwach koordinierenden Anion.

3.2.1 Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^* \text{ (36a)}, \text{Cp}^+ \text{ (36b)}$) gegenüber CuX (X = Cl, Br, I)

Die Umsetzungen von $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^* \text{ (36a)}, \text{Cp}^+ \text{ (36b)}$) mit CuX (X = Cl, Br, I) wurden nach dem gewohnten Schema durchgeführt: Über eine Lösung von **36a,b** wird vorsichtig eine Lösung von CuX (X = Cl, Br, I) in CH₃CN geschichtet. Durch langsame Diffusion der beiden Lösungen sollen die gewünschten Koordinationspolymere möglichst in kristalliner Form gebildet werden, da ein späteres Umkristallisieren aufgrund der Löslichkeit meistens nicht möglich ist. Die ersten Versuche wurden mit der Cp*-substituierten Verbindung **36a** durchgeführt. Dessen Löslichkeit in CH₂Cl₂ ist zu gering, so dass auf Toluol als Lösungsmittel für die Überschichtungen zurückgegriffen werden musste. Die stark gefärbten, dunkelbraunen Toluol-Lösungen von **36a** wurden mit farblosen Lösungen von CuX (X = Cl, Br, I) in CH₃CN überschichtet. Es konnte keine Farbänderung an der Phasengrenze festgestellt werden. Nach ca. einer Woche bildeten sich in den Reaktionen mit CuX (X = Cl, I) neben amorphem Feststoff braune Kristalle an der Phasengrenze. Aus den Reaktionsansätzen mit CuBr konnte kein kristalliner Feststoff isoliert werden. Die Einkristallstrukturuntersuchung der Kristalle lieferte die Zellkonstanten der $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]/(\text{CuX})_n$ (X = Cl, I) Verbindungen. Bei der Strukturlösung stellte sich jedoch heraus, dass eine meroedrische Verzwilligung vorliegt, was die Lösung sehr erschwert bzw. sogar unmöglich macht. Nur in einer Messung konnte ansatzweise das Schweratomgerüst der Verbindung bestimmt werden, womit festgestellt wurde, dass die Umsetzung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (**36a**) mit CuCl

zur Bildung eines 1:3 Koordinationspolymers führt. Die genaue Lösung der Struktur war bis zum Zeitpunkt dieser Dissertation jedoch nicht möglich. Hoffnung machte die Verwendung der Cp^+ -substituierten Verbindung **36b**. Der Vorteil des Cp^+ -Liganden gegenüber Cp^* liegt gerade darin, dass der unsymmetrische Ligand zu einer Erniedrigung der Symmetrie führt und die damit gebildeten Komplexe bessere Kristallisationseigenschaften zeigen. So kristallisiert $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (**36a**) in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$, $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (**36b**) jedoch in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Auf das gebildete Koordinationspolymer ist jedoch anscheinend der Einfluss des Cp^+ -Liganden zu gering: Die Umsetzung von **36b** mit CuCl führte ebenfalls zu Bildung einer Verbindung, die in einer hexagonalen Raumgruppe kristallisiert. Aufgrund meroedrischer Verzwillingung konnte auch in diesem Fall die Struktur nicht bestimmt werden. Eine Auflistung der gefundenen Zellkonstanten befindet sich in Tabelle 4.

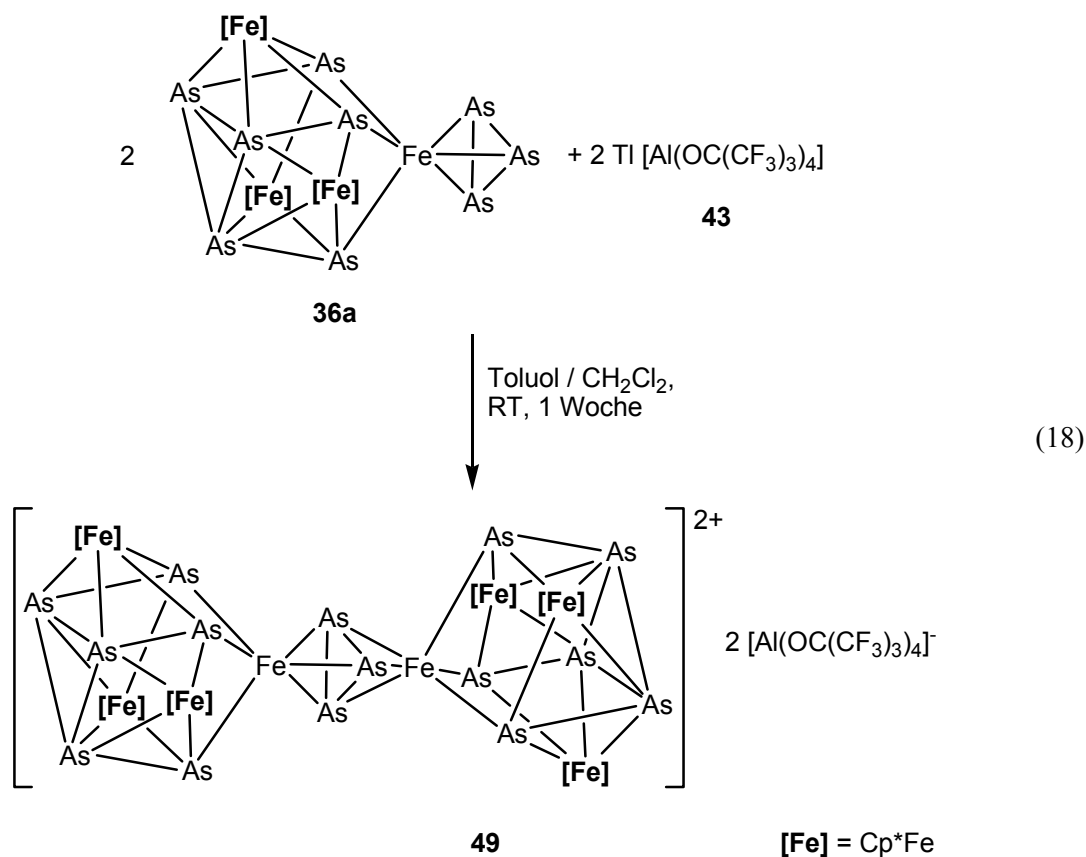
Tabelle 4: Zellkonstanten der Produkte aus den Umsetzungen von $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**36a**), Cp^+ (**36b**)) mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$)

	36a + CuCl	36a + CuI	36b + CuCl
a [Å]	11,757	11,778	20,727
b [Å]	11,757	11,778	20,727
c [Å]	8,913	9,298	18,311
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	120	120	120
V [Å ³]	1067	1117	6813

Die Verwendung von anderen Methoden zur Charakterisierung war leider nicht möglich: Aufgrund der Unlöslichkeit der gebildeten Verbindungen konnte keine NMR- oder Massen-Spektroskopie durchgeführt werden. Neben dem kristallinen Feststoff bildete sich uneinheitliches amorphes Material, was eine weitere Charakterisierung ebenfalls verhinderte.

3.2.2 Die Darstellung von $[((\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-As}_3)] [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ (**49**)

Im Zuge der Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der Verbindungen $[(\text{Cp}^R\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$ (**36a**), Cp^+ (**36b**)) wurde die Verbindung **36a** mit dem Ti^{I} -Salz $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**43**) umgesetzt. Als Produkt wurde ein Koordinationspolymer erwartet, dass durch die Koordination des endständigen *cyclo*- As_3 -Liganden von **36a** an das Ti^{I} -Kation in **43** gebildet wird. Überraschenderweise zeigte sich jedoch dass eine Redox-Reaktion zwischen **36a** und **43** stattgefunden hat. Gemäß Gleichung (18) wurde die Verbindung $[((\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-As}_3)] [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ (**49**) synthetisiert, die aus einem $\text{Cp}^*\text{Fe}_8\text{As}_{15}$ -Dikation und zwei schwach koordinierenden $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ Gegenionen aufgebaut ist.



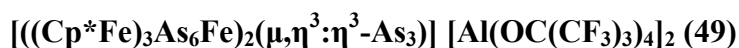
Die Reaktion wurde mittels Überschichtungstechniken durchgeführt. Dazu wurde eine verdünnte Lösung von **36a** in Toluol mit einer Lösung von **43** in CH_2Cl_2 überschichtet. Während der Reaktion bildete sich ein gelblich weißer Niederschlag der nicht weiter charakterisiert werden konnte und in gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Frage nach dem Reaktionsweg bleibt daher offen: Eine Möglichkeit wäre die Oxidation des

Edukts zu $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]^+$ -Kationen, die dann unter Abspaltung von Arsen rekombinieren. Der daraus resultierende Niederschlag aus elementarem Thallium und grauem Arsen sollte jedoch grau bis schwarz sein. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Reaktion von TI^+ mit **36a** unter Abspaltung des *cyclo*- As_3 -Liganden im ersten Schritt. Das daraus resultierende $\{(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe}\}^{2+}$ -Fragment kann dann als Lewis-Säure mit einem weiteren Molekül des Edukts **36a** reagieren.

Der amorphe Niederschlag wurde vom Produkt **49** durch Abdekantieren der Mutterlauge und mehrmaligem Waschen mit Hexan mechanisch entfernt. Aus der Mutterlauge konnte eine weitere Charge Produkt durch Übersichten mit Hexan erhalten werden. Verbindung **49** ist in CH_2Cl_2 und THF nur schlecht, in anderen gängigen Lösungsmitteln nicht löslich. Aufgrund der geringen Löslichkeit war die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erschwert: Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in THF-d_8 konnten selbst bei einer sehr großen Anzahl von Scans keine Signale für **49** identifiziert werden. Im ^1H -NMR zeigte sich ein breites Signal bei $\delta = 4,36$ ppm für die Protonen der Cp^* -Liganden. Die starke Verbreiterung des Signals und die Tieffeldverschiebung weisen auf paramagnetische Eigenschaften des Kations in **49** hin. Verglichen mit dem Edukt **36a**, das ein scharfes Singulet bei $\delta = 1,78$ ppm zeigt, ist das Signal um 2,58 ppm verschoben. Eine Verunreinigung mit **48a** (siehe Kapitel 3.1.2) kann ausgeschlossen werden, da diese Verbindung zwar ebenfalls ein breites Signal zeigt, dieses jedoch bei $\delta = 2,51$ ppm in THF-d_8 erscheint. Das Signal der $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ Anionen im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet sich bei einem üblichen Wert von $\delta = -74,9$ ppm.

Im ESI-Massenspektrum findet sich der Molekülionenpeak des Dikations $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe}]_2(\mu, \eta^3\text{-}\eta^3\text{-As}_3)^{2+}$ bei $m/z = 1191$ mit einer rel. Intensität von 67 %. Desweiteren findet sich mit einer rel. Intensität von 15 % ein $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{FeAs}_3]^+$ Fragment, das durch die annähernde Halbierung von **49** gebildet wird. Das Signal mit der rel. Intensität von 100 % kann $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6]^+$ zugewiesen werden, eine Verbindung die bereits in Substanz dargestellt wurde.^[46]

3.2.2.1 Die Molekülstruktur von



Verbindung **49** kristallisiert mit zwei Molekülen CH_2Cl_2 und einem Molekül Toluol in der Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur des Dikations in **49** ist in Abbildung 9 dargestellt, eine Zusammenfassung von ausgewählten Bindungslängen und -winkeln befindet sich in Tabelle 5.

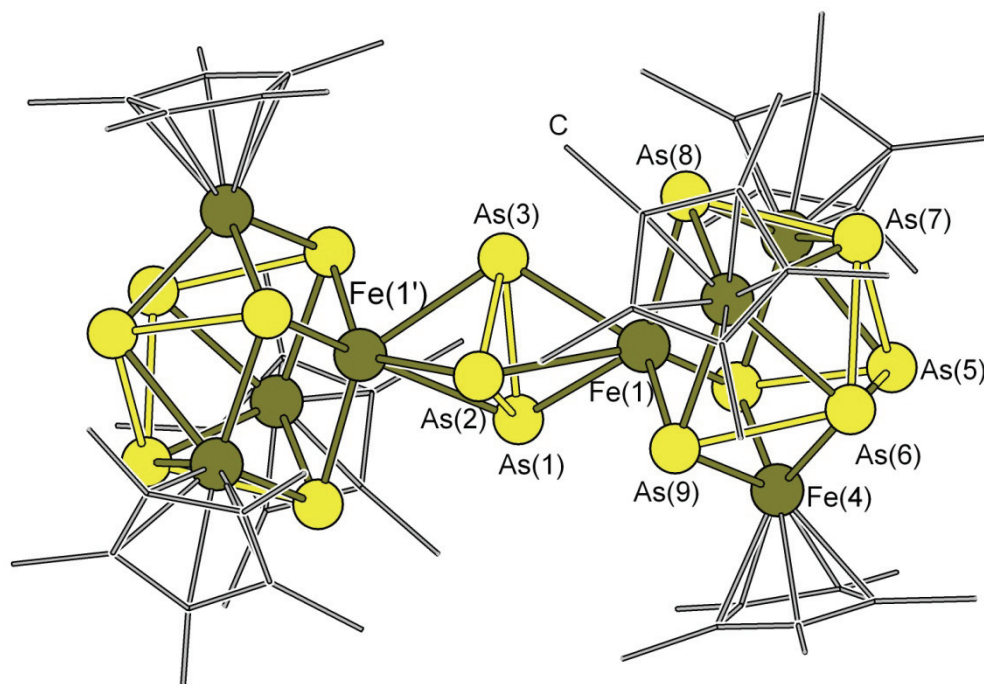


Abbildung 9: Struktur des Dikations in **49** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und die $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ -Gegenionen weggelassen sowie die Cp^* -Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Die zwei $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ Anionen und die Lösungsmittelmoleküle zeigen keine Wechselwirkungen zum Dikation und wurden in der Abbildung nicht dargestellt. Ein kristallographisches Inversionszentrum liegt im Molekül auf Höhe des zentralen As_3 -Rings ($\text{As}(1)\text{-As}(2)\text{-As}(3)$). Die Lagen dieser Atome sind halb besetzt und auf zwei Positionen fehlgeordnet, wobei der zweite As_3 -Ring ($\text{As}(1')\text{-As}(2')\text{-As}(3')$) nicht in der Abbildung dargestellt ist.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **49**:

Abstände [Å]			
As(1)–As(2)	2,399(3)	As(8)–Fe(1)	2,3335(10)
As(1)–As(3)	2,400(2)	As(9)–Fe(1)	2,3314(11)
As(2)–As(3)	2,398(3)	As(5)–As(6)	2,5615(10)
As(1)–Fe(1)	2,5556(18)	As(5)–As(7)	2,5582(9)
As(1)–Fe(1')	2,496(2)	As(6)–As(7)	2,5579(9)
As(2)–Fe(1)	2,532(2)	As(6)–As(9)	2,5764(11)
As(2)–Fe(1')	2,462(2)	As(7)–As(8)	2,5714(10)
As(3)–Fe(1)	2,536(2)	As(6)–Fe(4)	2,4486(12)
As(3)–Fe(1')	2,480(2)	Fe(1)–Fe(4)	2,8184(14)
Winkel [°]			
As(1)–As(2)–As(3)	60,05(8)	Fe(1)–As(9)–Fe(4)	73,46(4)
As(5)–As(6)–As(7)	59,96(3)		

Das Dikation in Verbindung **49** wird formal durch die Kombination zweier Eduktmoleküle **36a** unter Verlust einer As₃-Einheit gebildet. Dadurch wird ein anorganischer Clusterkern mit insgesamt 8 Eisen- und 15 Arsenatomen gebildet. Man kann Verbindung **49** auch als *cyclo*-As₃-Tripeldeckerkomplex vom Typ [L_nM(μ,η³:η³-As₃)ML_n] (M = Fe) beschreiben. Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, gibt es für diesen Komplexotyp bisher nur ein einziges Beispiel, die Verbindung [(triphos)Co(μ,η³:η³-As₃)Co(triphos)][BPh₄]₂ (**14**).

Die Struktur des Edukts bleibt in den einzelnen Hälften von **49** weitgehend erhalten. Die Arsenatome As(5) bis As(9) bilden das verzerrte As₆-Prisma, dessen Seiten jeweils von einer {Cp*Fe}-Einheit überdacht sind. Die Abstände der Arsenatome zu diesen überdachenden Eisenatomen stimmen mit denen in **36a** weitestgehend überein. Auch die Bindungsabstände und -winkel in der As₃-Einheit As(5)–As(6)–As(7) haben sich nicht verändert. Änderungen finden sich nur im Bereich des zentralen As₃-Rings sowie im Bereich des Atoms Fe(1). Die Bindungen von Fe(1) zu den benachbarten Arsenatomen sind verlängert. Dies zeigt sich in den Abständen zwischen Fe(1) und den Atomen As(8) und As(9), die mit Werten von 2,3335(10) Å bzw. 2,3314(11) Å geringfügig länger sind als die entsprechenden Bindungen in **36a** (2,2754(8) Å bis 2,2819(9) Å). Der zentrale As₃-Ring liegt nicht mittig zwischen den beiden Eisenatomen Fe(1) und Fe(1'). Betrachtet man die Abstände zu Fe(1), so sind diese mit Werten von 2,532(2) Å (As(2)–Fe(1)) bis 2,5556(18) Å (As(1)–Fe(1)) deutlich größer als in **36a** (2,4658(9) Å bis 2,4720(8) Å), die Abstände zu Fe(1') hingegen liegen annähernd im gleichen Bereich (2,462(2) Å (As(2)–Fe(1')) bis 2,496(2) Å (As(1)–Fe(1'))). Die Bindungen innerhalb des

zentralen As₃-Rings sind im Vergleich zum Edukt **36a** durch die Koordination des zweiten Eisenatoms leicht aufgeweitet und befinden sich in einem Bereich von 2,398(3) Å (As(2)-As(3)) bis 2,400(2) Å (As(1)-As(3)) (**36a**: 2,3606(8) Å bis 2,3662(8) Å). Sie sind jedoch immer noch deutlich kürzer als die Bindungen im verbrückenden *cyclo*-As₃-Liganden in **14** (2,42 Å bis 2,46 Å).^[35]

3.3 Pentaarsaferrocen als Ligand in Koordinationspolymeren

In Arbeiten am eigenen Lehrstuhl wurde bereits gezeigt, dass Pentaphosphaferrocen [Cp*Fe(η⁵-P₅)] (**40**) eine hervorragende Ausgangsverbindung zum Aufbau von supramolekularen Netzwerken ist (siehe Einleitung). Es stellte sich nun die Frage, ob die analoge Arsenverbindung, das Pentaarsaferrocen [Cp*Fe(η⁵-As₅)] (**36a**), ebenso zu diesem Zweck geeignet ist. Die Verbindungen **36a** und **40** weisen sowohl im Hinblick auf Struktur als auch auf ihre elektronischen Eigenschaften sehr viele Übereinstimmungen auf. Die ersten Erwartungen gingen darum auch von ähnlichen Ergebnissen für die koordinationschemischen Untersuchungen aus. Wie sich zeigte, können in der supramolekularen Chemie jedoch bereits kleine Änderungen am System zu gravierend anderen Ergebnissen führen, während es in anderen Fällen zu keinerlei Änderungen in den Produkten kommt. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Umsetzungen von **36a** mit den Kupferhalogeniden CuX (X = Cl, Br, I) sowie mit Tl[Al(OC(CF₃)₃)₄] (**43**) dargestellt, wobei angemerkt sei dass die Ergebnisse resultierend aus den CuX Umsetzungen bereits veröffentlicht sind.^[68] Vorher soll jedoch noch ein kurzer Blick auf die allgemeinen Eigenschaften des Pentaarsaferrocens geworfen werden.

3.3.1 Die Eigenschaften von [Cp*Fe(η⁵-As₅)] (**19a**)

Das von *Scherer et al.* zuerst beschriebene Pentaarsaferrocen ist ein dunkelgrüner, in kristalliner Form fast schwarzer Feststoff, der im festen Zustand kaum luftempfindlich ist.^[38] Die gute Löslichkeit in Hexan, Toluol und CH₂Cl₂ ermöglicht die Umsetzung der Verbindung mittels Überschichtungstechniken, wobei die olivgrünen Lösungen von **19a** leicht luftempfindlich sind. Da bei Umsetzungen mit Lewis-sauren M^I-Salzen häufig unerwünschte Redoxreaktionen auftreten, wurden die elektronischen Eigenschaften von **19a** genauer untersucht. Die gängige Methode hierfür ist die cyclische Voltametrie, aus

deren Voltammogrammen Halbstufenpotentiale bestimmt sowie Aussagen über die Reversibilität/Irreversibilität der elektrochemischen Prozesse getroffen werden können. Dazu wird eine angelegte Spannung U [V] mit einer konstanten Rate, der Vorschubgeschwindigkeit v [mV/s], über die Zeit verändert und der daraus resultierende Stromfluss I [μ A] aufgezeichnet. Der Bereich, in dem U variiert werden kann, wird durch das Lösungsmittel vorgegeben und wird als Lösungsmittelfenster bezeichnet. Die Werte für U sind relative Werte und müssen auf eine Referenzsubstanz bezogen werden. Eine häufig verwendete Referenzsubstanz gerade für metallorganische Komplexe ist das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) Redoxpaar, dessen Halbstufenpotential auf 0 V gesetzt wird. Abbildung 10 zeigt das gesamte Spektrum für Verbindung **19a** in CH_2Cl_2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s.

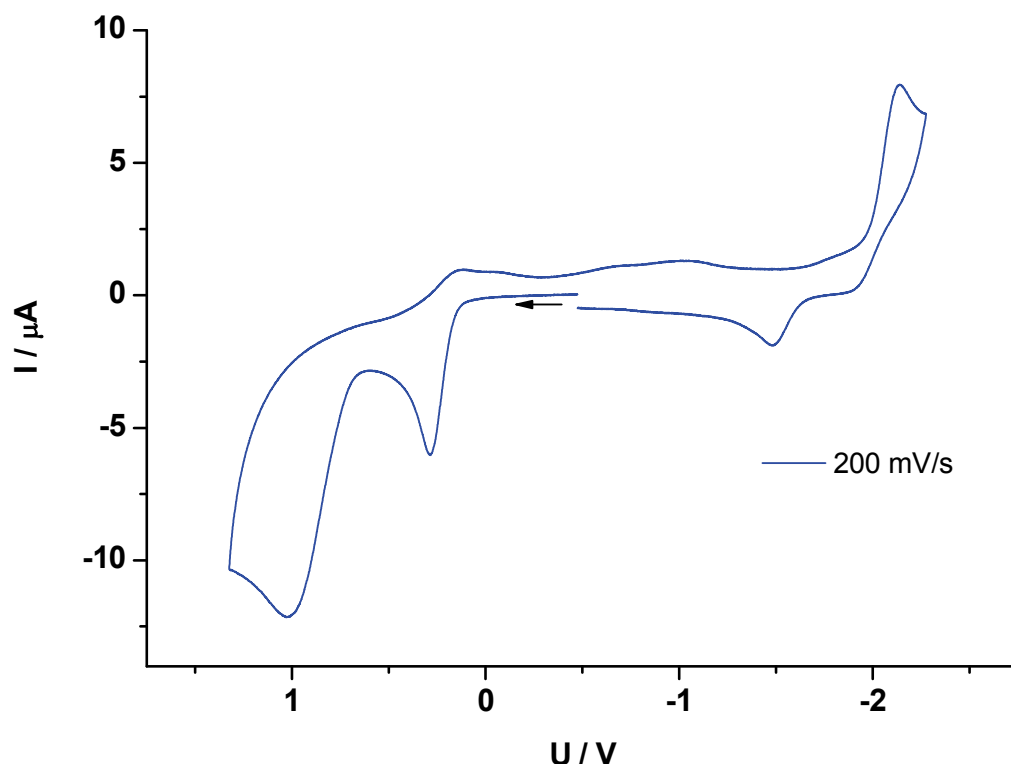


Abbildung 10: Cyclovoltammogramm von Verbindung **19a** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, ca. 0,2 M) bei $v = 200$ mV/s gegen Fc/Fc^+ als interne Referenz.

Auf den ersten Blick kann eine Oxidation bei einem Halbstufenpotential von ca. 0,3 V sowie eine Reduktion bei einem Halbstufenpotential von ca. -2,1 V identifiziert werden. Der starke Ausschlag bei ca. 1 V markiert das Ende des Lösungsmittelfensters des CH_2Cl_2 , ebenso wird das Signal bei ca. -2,1 V bereits von der Zersetzung des Lösungsmittels überlagert. Die analoge Phosphorverbindung $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**40**) wurde bereits im Detail elektrochemisch von *Winter et al.* untersucht.^[69] Vergleicht man die

Cyclovoltammogramme der Verbindungen **19a** und **40**, so zeigen sich einige Übereinstimmungen. Beginnen wir mit der Reduktion: Für **40** wird eine einzelne kathodische Welle bei $E_{p,c} = -2,05$ V identifiziert. Die dazugehörige anodische Welle liegt bei $-1,34$ V. Dieses Verhalten wird auf eine Ein-Elektron-Reduktion von **40** mit anschließender Dimerisierung zurückgeführt. Da **19a** die gleichen Signale in diesem Bereich zeigt, ist davon auszugehen, dass ein ähnlicher Sachverhalt vorliegt. Verbindung **19a** wird bei $E_{p,c} = -2,14$ V reduziert. Das daraufhin entstehende Dimer wird bei $E_{p,a} = -1,48$ V wieder oxidiert. Die Werte sind im Vergleich zu **40** nur geringfügig zu negativeren Werten verschoben.

Betrachtet man die Oxidation, so zeigen sich größere Unterschiede: Für **40** wird eine Ein-Elektron-Oxidation bei $E_{1/2} = 0,57$ V angegeben, auf die wiederum eine Dimerisierung folgt. Dieses Dimerisationsprodukt führt bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten v zu einer zweiten kathodischen Welle bei $E_{p,c} = -0,03$ V. Für Verbindung **19a** wird die Oxidation bei $E_{1/2} = 0,24$ V gefunden, ohne dass jedoch eine zweite kathodische Welle beobachtet wird. Zeichnet man das Cyclovoltammogramm nur über den für die Oxidation relevanten Bereich auf, so zeigt die Oxidation ein reversibles Verhalten (siehe Abbildung 11).

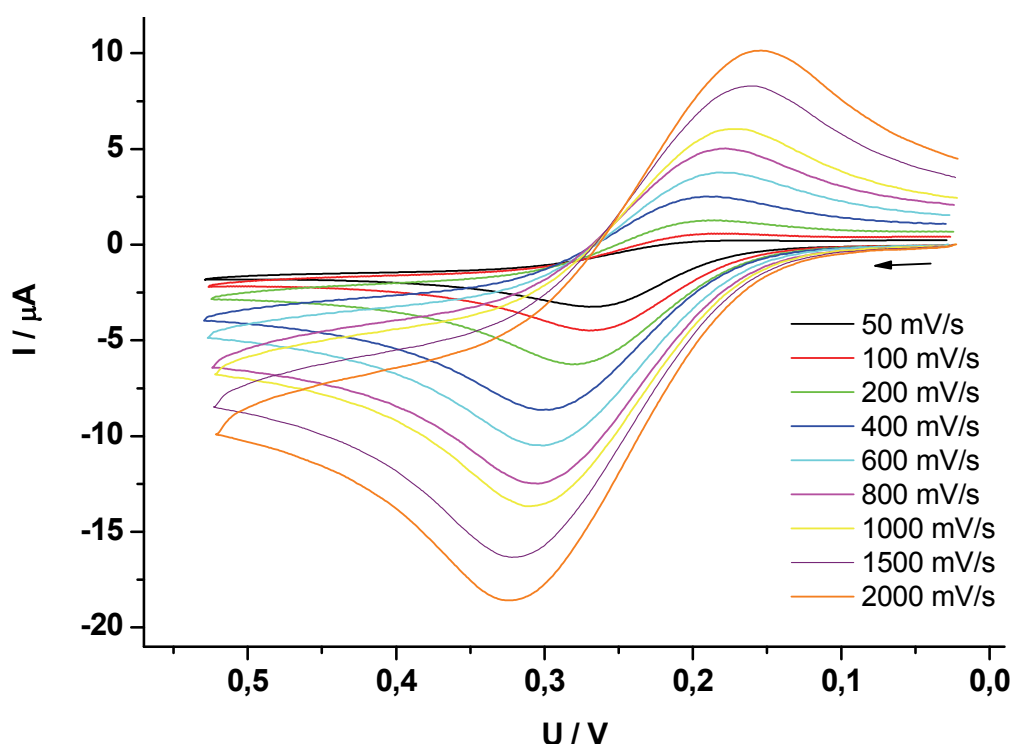


Abbildung 11: Cyclovoltammogramme der reversiblen Oxidation von **19a** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, ca. 0,2 M) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten gegen Ferrocen/Ferrocenium als interne Referenz.

Das Verhältnis der kathodischen Peakströme I_{pc} zu den anodischen Peakströme I_{pa} ist annähernd gleich. Einzig bei sehr langsamen Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mV/s und langsamer scheint es eine Abweichung zu geben. Es kann also sein, dass es auch bei **19a** zu einer Dimerisierung der oxidierten Spezies kommt, diese jedoch langsamer als bei **40** erfolgt. Um diesen Sachverhalt abzusichern, müssten weitere Messungen mit anderen Methoden wie z.B. Spektro-Elektro-Chemie oder auch eine Oxidation der Bulk-Spezies mit anschließender Charakterisierung vorgenommen werden. Für die vorliegende Arbeit war aber zunächst nur von Interesse, dass das Halbstufenpotential der Oxidation von **19a** mit $E_{1/2} = 0,24$ V wesentlich niedriger liegt als für **40** ($E_{1/2} = 0,57$ V), d.h. Verbindung **19a** wesentlich leichter zu oxidieren ist.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation waren Umsetzungen von **19a** mit verschiedenen einwertigen Metallsalzen geplant. Um nun Voraussagen über das Reaktionsverhalten z.B. gegenüber Ag^I -Salzen zu treffen, kann man den Wert von 0,24 V für **19a** mit tabellierten Werten für das Ag/Ag^+ -Redoxpaar vergleichen (siehe Tabelle 6).^[70] Im Gegensatz zu metallorganischen Komplexen hängen die Werte für das Ag/Ag^+ -Redoxpaar sehr vom verwendeten Lösungsmittel ab, da die kleinen Ag^+ Ionen mit den Lösungsmittelmolekülen stärker in Wechselwirkung treten können. Mit den üblichen Lösungsmittelgemischen CH_2Cl_2 /Toluol sollte es zwischen **19a** und Ag^+ zur Redoxreaktion kommen, was experimentell bestätigt wurde und zu keinen charakterisierbaren Produkten führte. Eine CH_2Cl_2/CH_3CN -Mischung mit hohem CH_3CN -Anteil könnte theoretisch das Auftreten von Redoxreaktionen verhindern. Orientierende Versuche mit **19a** und $Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ in solchen Mischungen führten jedoch nicht zum Erfolg, da **19a** in CH_3CN nur sehr mäßig löslich ist.

Tabelle 6: Übersicht über die Redoxpotentiale von $[Cp^*Fe(\eta^5-As_5)] / [Cp^*Fe(\eta^5-As_5)]^+$ und Ag/Ag^+ .^[70]

Redoxpaar	E^0 vs. Fc/Fc^+	Lösungsmittel
$[Cp^*Fe(\eta^5-As_5)] / [Cp^*Fe(\eta^5-As_5)]^+$	0,24 V	CH_2Cl_2
Ag/Ag^+	0,65 V	CH_2Cl_2
	0,41 V	THF
	0,18 V	Aceton
	0,04 V	CH_3CN

Um einen noch genaueren Einblick in die Chemie des Pentaarsaferrocens **19a** zu gewinnen, wurden am eigenen Lehrstuhl von *Dr. Gabor Balázs* theoretische

Berechnungen zur Geometrie und energetischen Lage der Molekülorbitale durchgeführt. Die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht, und sollen hier nur kurz zusammengefasst werden.^[68] Es wurden DFT-Berechnungen für $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**40**) sowie für $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**19a**) unter Verwendung des B3LYP Basissatzes durchgeführt.^[71,72] Es zeigen sich nur geringe Unterschiede in den relevanten Molekülorbitalen: Die höchsten besetzten Molekülorbitale (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) sind bei beiden Verbindungen zweifach entartet und ähneln sich sehr in ihrer Geometrie. Bezüglich der energetischen Lage liegen die HOMOs in **19a** mit einer rel. Energie von $-5,94$ eV etwas höher als in **40** ($-6,27$ eV), was die festgestellten Unterschiede in den Oxidationspotentialen erklärt. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Die LUMO und LUMO +1 Orbitale sind bei beiden Verbindungen jeweils zweifach entartet, die Lage der Orbitale mit e_1 bzw e_2 Symmetrie jedoch sind gerade vertauscht (siehe Abbildung 12).

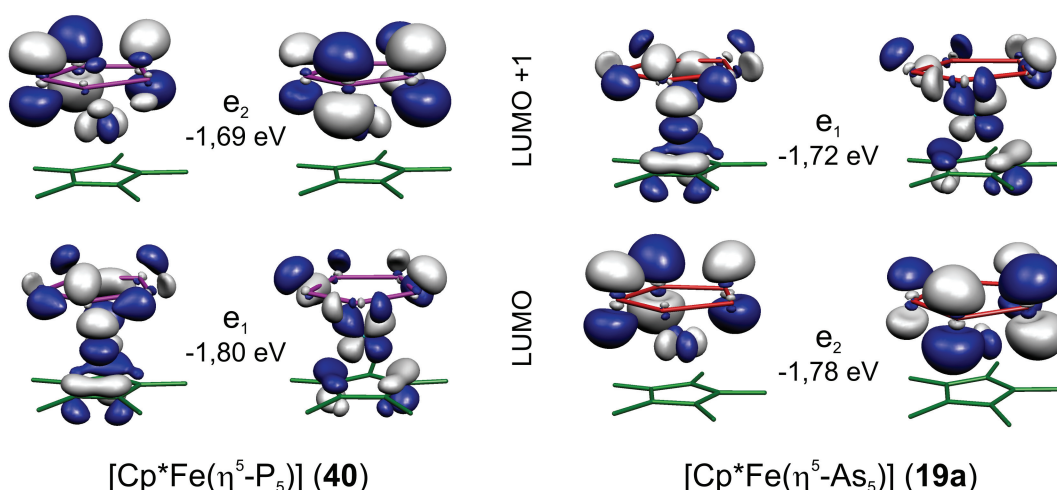


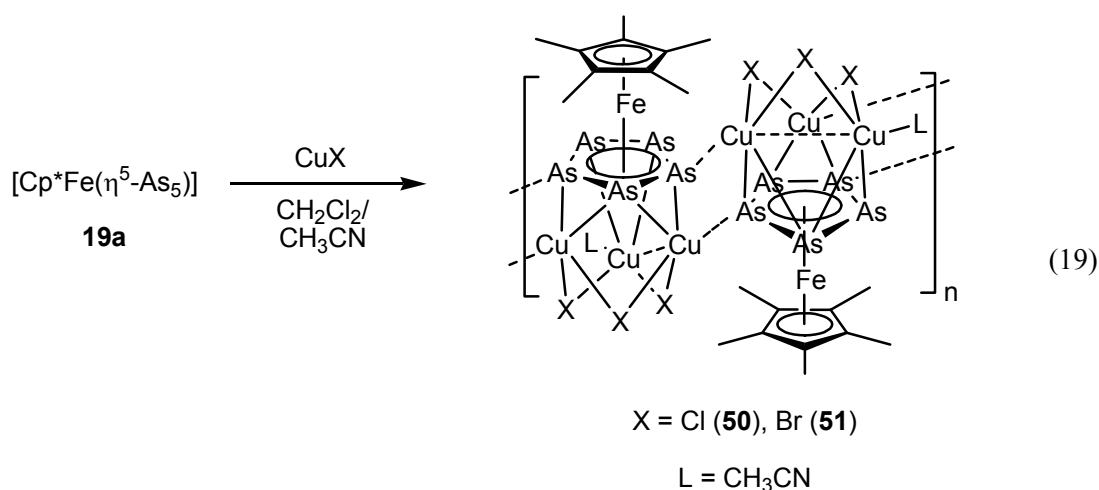
Abbildung 12: Isoflächen und relative Energien der LUMO und LUMO+1 Orbitale in $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**40**) und $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**19a**).

Da die energetischen Unterschiede sowohl zwischen LUMO und LUMO + 1 als auch zwischen den Verbindungen **19a** und **40** sehr klein sind, sollte sich die Auswirkungen auf die Reaktivität aber in Grenzen halten. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aufgrund der elektronischen Struktur ähnliche Produkte bei den Umsetzungen von **19a** mit M^{I} -Salzen erwartet wurden, wie aus den Umsetzungen des Phosphorderivats **40** bereits bekannt waren.

3.3.2 Die Umsetzung von Pentaarsaferrocen **19a** mit den Kupferhalogeniden CuX (X = Cl, Br)

Zur Untersuchung des koordinationschemischen Verhaltens von **19a** wurde dieses unter anderem mit den einwertigen Kupferhalogeniden CuX (X = Cl, Br) umgesetzt. Dazu wurden die am Lehrstuhl üblichen Überschichtungstechniken eingesetzt: Eine grüne Lösung von **19a** in CH₂Cl₂ wurde mit einer farblosen Lösung von CuX (X = Cl, Br) in CH₃CN überschichtet. Im Laufe mehrerer Tage bilden sich vorwiegend an der Phasengrenze braune Kristalle die zum Teil für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es zeigt sich das **19a** mit den Kupferhalogeniden gemäß Gleichung (19) in guten Ausbeuten zu den isostrukturellen 1D-Koordinationspolymeren **50** bzw. **51** reagiert. Dabei werden ausschließlich die Verbindungen **50** und **51** gebildet, unabhängig von der Stöchiometrie der eingesetzten Edukte. Verwendet man einen Überschuss an **19a** so bleibt das nicht umgesetzte Pentaarsaferrocen als grün gelöste Substanz in der Mutterlauge übrig. Überschüssiges CuX fällt als weißer Feststoff aus der Reaktionslösung aus.

Verbindung **50** und **51** setzen sich aus monomeren Bausteinen zusammen, in denen die *cyclo*-As₅-Einheit von **19a** mit allen As-Atomen an die drei Cu-Atome eines sechsgliedrigen Cu₃X₃-Rings koordiniert. Die einzelnen Wiederholeinheiten sind über intermolekulare Cu...As Wechselwirkungen verknüpft, wie sie bereits aus [{Cu(μ-X))[Cp*(CO)₂Mo(μ,η³: η²-As)] }₂] (X = Cl, Br, I) bekannt sind.^[61]



Einmal gebildet, sind die polymeren Verbindungen **50** und **51** unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Es ist jedoch möglich, ESI-Massenspektren in CH₃CN aufzunehmen. Dabei zeigt sich, dass sich unter Depolymerisation Fragmente aus den Verbindungen **50**

und **51** herausgelöst haben, die als verschiedene Aggregate in Lösung vorliegen. Dazu gehört mit zwei Cu-Atomen das Aggregat $[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}_2\text{X}]^+$, welches bei $m/z = 1294$ bzw. 1338 mit einer sehr geringen rel. Intensität von 2 bzw. 3 % detektiert wird. Mit einer höheren rel. Intensität von 27 bzw. 10 % kann sowohl bei **50** als auch **51** ein Fragment bei $m/z = \text{ca. } 1195$ identifiziert werden, dass $[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}]^+$ zugewiesen wird. Der Basispeak schließlich wird bei beiden Verbindungen von $[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}\{\text{CH}_3\text{CN}\}\text{Cu}]^+$ bei $m/z = 670$ verursacht.

3.3.2.1 Die Molekülstruktur von $[\{\text{Cu}(\mu\text{-X})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (X = Cl (**50**), Br (**51**))

Die Verbindungen $[\{\text{Cu}(\mu\text{-X})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (X = Cl (**50**), Br (**51**)) sind im Festkörper isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen- und -winkel, Abbildung 13 zeigt die Molekülstruktur einer Wiederholeinheit der Polymere in **50** und **51** und Abbildung 14 zeigt die intermolekulare Anordnung der einzelnen Bausteine zu polymeren Strängen.

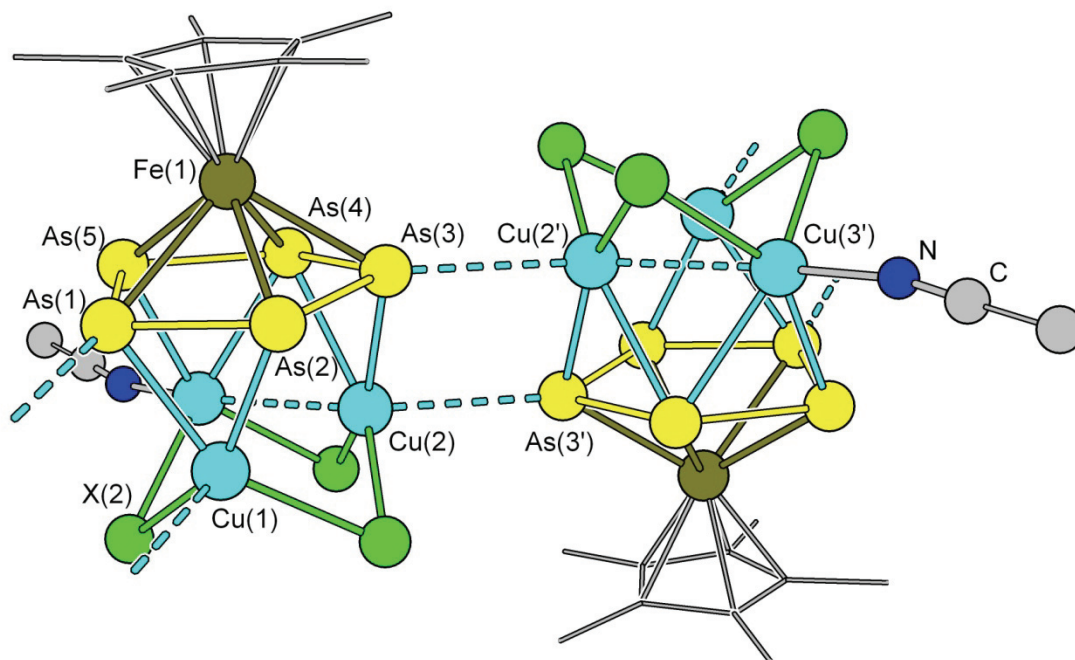


Abbildung 13: Struktur von **50** (X = Cl) bzw. **51** (X = Br) im Kristall. Gezeigt ist eine Wiederholeinheit des 1D-Polymers, das entlang der kristallographischen a -Achse verläuft. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen und die Cp*-Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Die einzelnen Bausteine in **50** und **51** bestehen aus einem $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)\}$ -Fragment, das an die drei Cu-Atome eines Cu_3X_3 -Ringes koordiniert. Alle As-Atome der *cyclo*- As_5 -Einheit sind beteiligt, wobei As(4) als einziges As-Atom mit zwei Cu-Atomen wechselwirkt. Daraus ergibt sich eine zusätzliche $\eta^2:\eta^2:\eta^2$ Koordination des As_5 -Ringes, die zu einer leichten Aufweitung des As–As Bindungen (As–As Abstände 2,36 – 2,41 Å) im Vergleich zum Edukt **19a** (As–As Abstände 2,31 – 2,32 Å) führt.^[38] Die kürzesten Bindungen werden dabei zwischen As(1)–As(5) (2,3613(11) Å (**50**); 2,3671(9) Å (**51**)) gefunden und die längsten zwischen dem zweifach koordinierenden As(4) und den benachbarten Atomen (z.B. As(3)–As(4): 2,4107(10) Å (**50**); 2,4100(9) Å (**51**)). As(4) wird durch diese zusätzliche Wechselwirkung um ungefähr 0,26 Å aus der *cyclo*- As_5 -Ebene herausgezogen, was zu einer leichten Verzerrung des vormals planaren As_5 -Rings hin zu einer *envelope* Konfiguration führt. Folglich wird auch die Fe(1)–As(4) Bindung auf 2,5538(11) Å (**50**) bzw. 2,5621(11) Å (**51**) verlängert, verglichen mit z.B. Fe(1)–As(3) (2,4660(11) Å (**50**), 2,4664(10) Å (**51**)).

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **50** und **51**.

	50 (X = Cl)	51 (X = Br)
Abstände [Å]		
As(1)–As(2)	2,3911(10)	2,3880(9)
As(1)–As(5)	2,3613(11)	2,3671(9)
As(2)–As(3)	2,3751(10)	2,3793(8)
As(3)–As(4)	2,4107(10)	2,4100(9)
As(1)–Cu(1)	2,4733(10)	2,4698(11)
As(2)–Cu(1)	2,4692(10)	2,4809(11)
As(3)–Cu(2)	2,4534(10)	2,4577(11)
As(4)–Cu(2)	2,5647(11)	2,5513(11)
As(4)–Cu(3)	2,5677(11)	2,5783(11)
As(3)⋯Cu(2')	2,8372(13)	2,9653(11)
As(1)⋯Cu(1')	2,9075(13)	2,9608(11)
Fe(1)–As(3)	2,4660(11)	2,4664(10)
Fe(1)–As(4)	2,5538(11)	2,5621(11)
Cu(1)–X(1)	2,3105(17)	2,4260(11)
Cu(2)–X(3)	2,2756(16)	2,3944(11)
Cu(3)–X(3)	2,4005(17)	2,5283(10)
Cu(2)⋯Cu(3)	2,6692(11)	2,6673(12)
Winkel [°]		
As(1)–Cu(1)–As(2)	57,87(3)	57,68(3)
Cu(2)–As(3)–Cu(2')	92,18(3)	91,25(3)

Darüber hinaus sind die Abstände zwischen As(4)–Cu(2) (2,5647(11) Å (**50**); 2,5513(11) Å (**51**)) und zwischen As(4)–Cu(3) (2,5677(11) Å (**50**); 2,5783(11) Å (**51**)) die größten zwischen der *cyclo*-As₅-Einheit und dem Cu₃X₃-Ring.

Die intermolekulare Verknüpfung der einzelnen Bausteine zu 1D-Strängen erfolgt durch eine *end-on* Koordination zweier Cu-Atome durch As-Atome der benachbarten Moleküle. Die Abstände zwischen diesen Atomen sind kleiner als die Summe der *van-der-Waals* Radien von As und Cu (3,25 Å),^[73] stellen aber mit Werten von 2,8372(13) bis 2,9075(13) Å für **50** und 2,9608(11) bis 2,9653(11) Å für **51** wohl nur schwache Wechselwirkungen dar, wie sie bereits aus [$\{\text{Cu}(\mu\text{-X})\}[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu, \eta^3: \eta^2\text{-As})]\}_2$] (X = Cl, Br, I) bekannt sind.^[61]

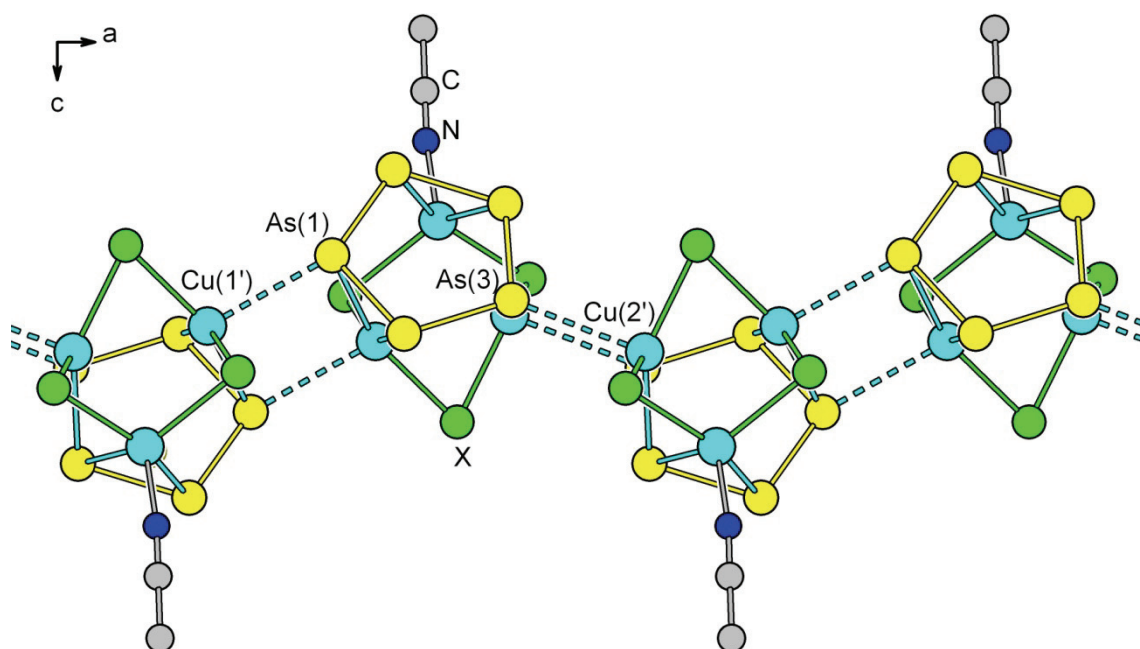


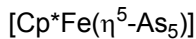
Abbildung 14: Ausrichtung der 1D-Polymerstränge in **50** und **51** entlang der kristallographischen *a*-Achse. H-Atome und Cp*Fe-Fragmente wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Betrachtet man die Koordinationssphäre der Cu-Atome, so kann man eine trigonalplanare Umgebung beschreiben: Eine Ecke stellt der Mittelpunkt einer As–As Kante dar, an den beiden anderen Ecken sitzen Halogenatome. Die Cu-Atome werden aus dieser planaren Umgebung durch eine weitere Wechselwirkung mit entweder einem CH₃CN-Molekül oder eben den As-Atomen der benachbarten Moleküle etwas ausgelenkt. Der Cu₃X₃-Ring liegt zentral unter der *cyclo*-As₅-Einheit und weist eine verzerrte Sessel-

Konfiguration auf. Die Cu–X Abstände liegen mit Werten zwischen 2,2756(16) Å bis 2,4005(17) Å (X = Cl) und 2,3944(11) Å bis 2,5283(10) Å (X = Br) in dem aus der Literatur bekannten Bereich.^[74,75] Eine Besonderheit in Verbindung **50** und **51** ist der bemerkenswert kurze Cu(2)···Cu(3) Abstand (2,6692(11) Å (**50**) bzw. 2,6673(12) Å (**51**)), der auf das Vorhandensein von Cu···Cu Wechselwirkungen schließen lässt. Cuprophile Wechselwirkungen sind in der Literatur gut beschrieben, da sie zu Photolumineszenz führen können.^[76,77] Orientierende Untersuchungen zeigten jedoch für Verbindung **50** und **51** keinerlei Lumineszenz.

3.3.3 Die Umsetzung von Pentaarsaferrocen **19a** mit Kupfer(I)iodid

Nach den Umsetzungen von **19a** mit CuCl und CuBr wurde dieses auch mit CuI umgesetzt, wobei die gleiche Überschichtungstechnik angewandt wurde. Auch hier bilden sich nach wenigen Tagen Kristalle an der Phasengrenze. Die Röntgenstrukturanalyse identifiziert das Produkt als die 1D-polymere Verbindung $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**52**). Nachdem die Kristalle aus der Reaktionslösung isoliert wurden, wurde die Mutterlauge bei –30 °C aufbewahrt. Dabei bildete sich erneut schwarzer kristalliner Feststoff, der ebenfalls mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Wie sich herausstellte, wurde als weiteres Produkt die Verbindung $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_3\{\text{CuI}\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-As}_5)\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^5:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**53**) · n CH₂Cl₂ gebildet (siehe Gleichung (20)). Verbindung **53** ist ebenfalls ein 1D-Polymer, und obwohl sie formal die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung von Pentaarsaferrocen zu CuI von 1:2 hat, unterscheidet sie sich gänzlich in ihrer Struktur und ihren Koordinationsmustern von Verbindung **52**. Leider konnte keine abschließende Aussage über die Reinheit der einzelnen Chargen getroffen werden: Eine Elementaranalyse ist aufgrund der formal gleichen stöchiometrischen Zusammensetzung nicht aussagekräftig, und da Verbindung **52** und **53** unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln sind, entfallen weitere Analysemethoden. Zersetzungsprodukte der polymeren Verbindungen konnte jedoch in ESI-Massenspektren in CH₃CN detektiert werden.



$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$



(20)

45

3.3.3.1 Die Kristallstruktur von $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**52**)

Die Verbindung $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**52**) kristallisiert in Form von schwarzen Blöcken in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Eine Darstellung der Struktur im Festkörper befindet sich in Abbildung 15, ausgewählt Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Der 1D-polymere Strang in Verbindung **52** wird durch eine $(\text{CuI})_n$ -Leiter gebildet, an die auf beiden Seiten $\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}$ -Fragmente koordinieren. Vier As-Atome der *cyclo*- As_5 -Einheit sind an der Wechselwirkung mit Cu-Atomen beteiligt, wobei jeweils zwei As-Atome *side-on* an ein Cu-Atom koordinieren, ähnlich wie es bei Verbindung **50** und **51** der Fall ist. Durch diese zusätzliche Wechselwirkung sind alle As–As Bindungen im As_5 -Ring aufgeweitet verglichen mit **19a**. Die längsten Bindungen finden sich zwischen As(2)–As(3) mit 2,392(2) Å und die kürzesten zwischen As(3)–As(4) mit 2,346(2) Å, da As(4) nicht an der Koordination an die Cu-Atome beteiligt ist. Verglichen mit Verbindung **50** und **51** ist die Planarität der *cyclo*- As_5 -Einheit weitgehend erhalten geblieben.

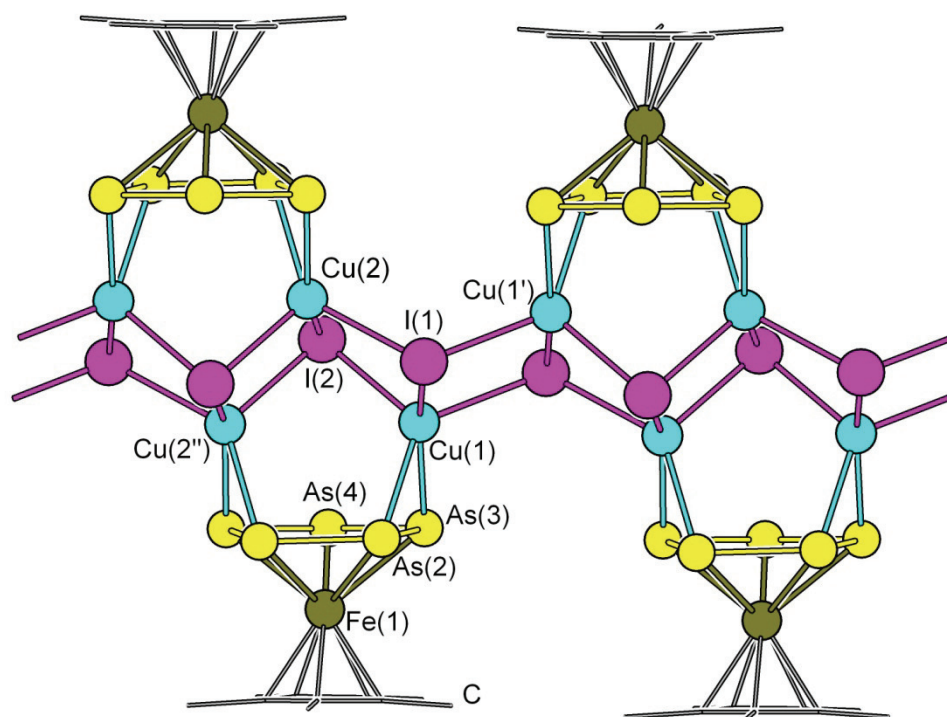


Abbildung 15: Struktur von **52** im Kristall. Gezeigt sind zwei Wiederholeinheiten des 1D-Polymers, das entlang der kristallographischen *a*-Achse verläuft. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen und die Cp^* -Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Die Cu–As Abstände befinden sich mit Werten von 2,474(2) bis 2,521(2) Å in dem aus der Literatur bekannten Bereich.^[61,78] Wie bei den Verbindungen **50** und **51** findet sich für die Cu-Atome auch hier eine tetraedrische Umgebung, bestehend aus drei Iod Atomen und dem Mittelpunkt der side-on koordinierenden As–As Kante.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **52**.

Abstände [Å]			
As(2)–As(3)	2,392(2)	Fe(1)–As(3)	2,519(2)
As(3)–As(4)	2,346(2)	I(2)–Cu(2'')	2,671(2)
As(3)–Cu(1)	2,512(2)	Cu(1)–I(1)	2,715(2)
Winkel [°]			
As(2)–Cu(1)–As(3)	57,29(6)	Cu(1)–I(2)–Cu(2'')	88,44(5)
I(1)–Cu(1)–I(1')	92,25(5)	Cu(2)–I(1)–Cu(1')	120,51(6)

Die verzerrte Leiter oder Treppenstufen-Struktur des polymeren (CuI)_n-Strang ist bereits aus der Literatur bekannt.^[79] Der Strang ist nicht gleichmäßig aufgebaut. Es wird jeweils eine (CuI)₄-Einheit auf beiden Seiten von zwei {Cp*FeAs₅}-Fragmenten koordiniert, wodurch diese „Stufen“ zusammengezogen werden, was sich in einem Cu(1)–I(2)–Cu(2'') Winkel von 88,44(5)° zeigt. Dazu benachbart liegt eine „Stufe“ die nicht von einem {Cp*FeAs₅}-Fragment überdacht ist was zu einem weiteren Winkel von 120,51(6)° (Cu(2)–I(1)–Cu(1')) führt. Die Cu–I Abstände (2,671(2) bis 2,715(2) Å) können gut mit Literaturwerten verglichen werden.^[74,79,80]

3.3.3.2 Die Kristallstruktur von [{Cu(μ-I)}₃{CuI}-



[{Cu(μ-I)}₃{CuI}{Cp*Fe(η⁵:η²:η²:η¹:η¹-As₅)}{Cp*Fe(η⁵:η⁵:η²-As₅)}]_n (**53**) kristallisiert mit einem Lösungsmittelmolekül CH₂Cl₂ pro Formeleinheit in der Elementarzelle. Die schwarzen Stäbchen weisen dabei die orthorhombische Raumgruppe *Pnma* auf. Eine Darstellung der Struktur im Festkörper befindet sich in Abbildung 16, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Die asymmetrische Einheit enthält jeweils eine halbe Wiederholeinheit des Polymers, über eine kristallographische Spiegelebene auf Höhe der Atome As(1) und As(6) und ein Inversionszentrum im Cu(1)–As(2)–Cu(1'')–As(2'')-Vierring werden die polymeren Stränge vervollständigt.

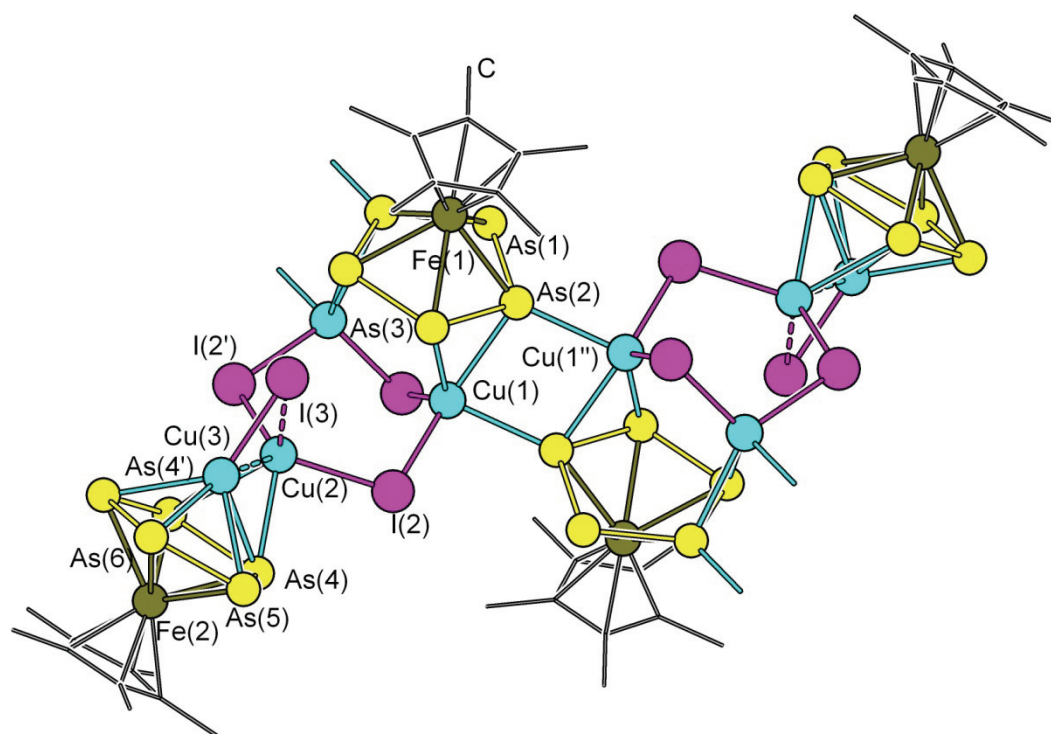


Abbildung 16: Struktur von **53** im Kristall. Gezeigt sind zwei Wiederholeinheiten des 1D-Polymers, das entlang der kristallographischen *b*-Achse verläuft. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen und die Cp*-Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Die 1D-polymere Verbindung **53** besitzt in der Reihe der Polymere aus Pentaarsaferrocen und CuX die interessanteste und vielfältigste Struktur. Neben Strukturelementen, die in den Verbindungen **50**, **51** und **52** vorkommen zeigt Verbindung **53** auch bisher unbekannte Struktur motive. Die zentrale Einheit im polymeren Strang stimmt teilweise mit Verbindung **52** überein: Der *cyclo*-As₅-Ring des {Cp*FeAs₅}-Fragments koordiniert $\eta^2:\eta^2$ an zwei Cu-Atome, die sich unterhalb der Ringebene befinden. Ein As-Atom zeigt keine Wechselwirkungen mit Cu-Atomen, die Bindungen zwischen den koordinierenden As-Atomen sind leicht aufgeweitet (z.B. As(2)–As(3): 2,3852(9) Å) und können mit den Abständen in **52** verglichen werden. Aber während in **52** das 1D-Polymer durch einen (CuI)_n-Strang aufgebaut wurde, erfolgt die Verknüpfung zum Polymer in **53** durch eine *end-on* Koordination eines As-Atoms an das Cu-Atom des nächsten Polymerbausteins. Diese Art der Verknüpfung erinnert stark an die Verbindungen **50** und **51**. Im Gegensatz zu den dort auftretenden schwachen Wechselwirkungen die zu langen As...Cu Abständen führen, liegt bei **53** eine starke σ -Wechselwirkung vor. Der Abstand As(2)–Cu(1'') ist mit

2,5694(14) Å kürzer als die Abstände der *side-on* koordinierenden As-Atome (z.B. As(2)–Cu(1): 2,6007(12) Å). Betrachtet man alle Wechselwirkungen dieser *cyclo*-As₅-Einheit, so liegt damit eine bisher nicht bekannte $\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1$ Koordination vor.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **53**.

Abstände [Å]			
As(1)–As(2)	2,3358(10)	As(4)–Cu(3)	2,6956(18)
As(2)–As(3)	2,3852(9)	As(5)–Cu(3)	2,5968(14)
As(4)–As(5)	2,3696(12)	As(6)–Cu(3)	2,4794(18)
As(5)–As(6)	2,3675(12)	Cu(1)–I(1)	2,5908(12)
As(4)–As(4')	2,3890(13)	Cu(1)–I(2)	2,6222(11)
As2–Cu(1)	2,6007(12)	Cu(2)–I(3)	2,7404(16)
As(2)–Cu(1'')	2,5694(14)	Cu(3)–I(3)	2,5237(17)
As(4)–Cu(2)	2,6631(15)	Cu(2)···Cu(3)	2,5631(2)
Winkel [°]			
As(2)–Cu(1)–As(3)	55,72(3)	Cu(1)–I(2)–Cu(2)	106,80(4)
As(4)–Cu(2)–As(4')	53,30(4)	I(2)–Cu(2)–I(2')	112,15(5)
As(4)–Cu(3)–As(4')	52,61(4)	Cu(2)–I(3)–Cu(3)	58,10(5)

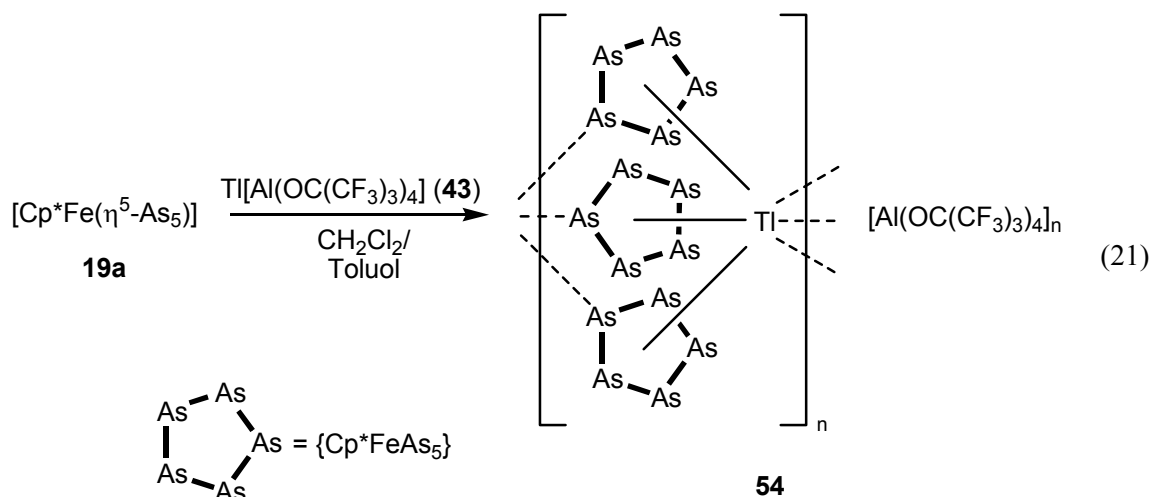
Für Cu(1) liegt auch in dieser Verbindung eine tetraedrische Koordinationsumgebung vor. Die Eckpunkte werden dabei von zwei Iod-Atomen, einem As-Atom und dem Mittelpunkt einer As–As Kante gebildet. Die Struktur der Cu₃I₃-Einheit unterhalb der As₅-Ebene kann als stark verzerrte Sessel-Konfiguration beschrieben werden. Die Cu–I Abstände liegen mit Werten von 2,5908(12) bis 2,6222(11) Å in dem aus der Literatur bekannten Bereich.^[79,81,82]

Neben dem polymeren Strang der wie beschrieben aus {Cp*FeAs₅}-Einheiten und Cu₃I₃-Sechsringen gebildet wird zeigt Verbindung **53** ein weiteres einzigartiges Strukturmotiv: Eine weiteres Molekül **19a** koordiniert mit allen As-Atomen der *cyclo*-As₅-Einheit an ein Cu-Atom einer einzelnen CuI-Einheit. Verbindung **53** ist damit eines der wenigen Beispiele, in dem ein As₅-Ring wie im Mitteldeck eines heteroleptischen Tripeldeckerkomplexes $\mu,\eta^5:\eta^5$ an zwei unterschiedliche Metallatome koordiniert.^[83] Diese {Cp*Fe($\mu,\eta^5:\eta^5$ -As₅)CuI}-Einheiten sind über eine π -Koordination der As(4)–As(4') Bindung an Cu(2), eine lange Cu(2)–I(3) Bindung von 2,77404(16) Å und eine Cu(2)···Cu(3) Wechselwirkung mit einem Abstand von 2,5631(2) Å mit dem polymeren Strang verbunden. Dadurch wird die η^5 -koordinierte CuI-Einheit in Richtung des Hauptstrangs ausgelenkt, der Winkel zur As₅-Ebene weicht mit $\approx 78^\circ$ doch deutlich

von einem idealen rechten Winkel ab. Das Cu(3)-Atom rückt aus dem Zentrum des As₅-Rings, was sich in unterschiedlichen As–Cu Abständen bemerkbar macht. Diese reichen von 2,4794(18) Å (As(6)–Cu(3)) bis 2,6956(18) Å (As(4)–Cu(3)).

3.3.4 Die Umsetzung von Pentaarsaferrocen mit Tl[Al(OC(CF₃)₃)₄] (43)

Interessante Ausgangsverbindungen zur Synthese von Koordinationspolymeren sind Verbindungen mit schwach koordinierenden Anionen. Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben wurde, zeigten die Umsetzungen von [Cp*Fe(η⁵-As₅)] (**19a**) mit Ag[Al(OC(CF₃)₃)₄] aufgrund auftretender Redoxreaktionen jedoch nicht die gewünschten Ergebnisse. Am eigenen Lehrstuhl wurden von *Stefan Welsch* weitere Salze vom Typ M^I[Al(OC(CF₃)₃)₄] synthetisiert und auch erfolgreich mit P_n-Ligandkomplexen umgesetzt.^[58,60,84] Da von diesen Verbindungen Tl[Al(OC(CF₃)₃)₄] (**43**) als wesentlich weniger redoxaktiv eingeschätzt wurde, sollte **43** mit **19a** umgesetzt werden. Es wurde die übliche Überschichtungstechnik eingesetzt. An der Phasengrenze zwischen den Lösungen von **19a** und **43** war sofort eine Farbänderung von grün zu braun zu beobachten. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur bildeten sich braune, stäbchenförmige Kristalle die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Es zeigte sich, dass Verbindung **19a** und **43** gemäß Gleichung (21) das 1D-Polymer [Tl{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η⁵:η¹-As₅)₃}]_n [Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (**54**) gebildet haben. Dabei koordinieren drei {Cp*FeAs₅}-Fragmente η⁵ an ein zentrales Tl^I-Kation. Über eine weitere σ-Koordination eines einzelnen As-Atoms aus jedem Ring werden diese Bausteine zu einer polykationischen 1D-Säule verknüpft, die von den schwach koordinierenden [Al(OC(CF₃)₃)₄][–] Anionen umgeben ist. Dies ist bisher das einzige Beispiel, in dem ein As_n-Ligandkomplex das gleiche Koordinationspolymer bildet wie sein analoger P_n-Ligandkomplex. Die Darstellung und Eigenschaften von [Tl{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η⁵:η¹-P₅)₃}]_n [Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (**44**) wurden bereits von *Welsch et al.* veröffentlicht und werden im Folgenden zu Vergleichen herangezogen.^[60]



Verbindung **54** ist sowohl in Lösung als auch im festen Zustand sehr luftempfindlich. Für Verbindung **44** wird in Lösung ein dynamisches Verhalten zwischen Aggregaten bestehend aus ein bis drei Molekülen von Verbindung **40** und Ti^+ beschrieben und u.a. mit NMR-Daten, ESI-Massenspektren und DFT-Berechnungen belegt. Ein direkter Nachweis der Koordination der As_n -Liganden an Ti^+ in Lösung ist leider bei Verbindung **54** ungleich schwieriger, da mit dem Element Arsen keine praktikable NMR-Sonde zur Verfügung steht. Das ^1H -NMR zeigt lediglich ein Singulett bei $\delta = 1,26$ ppm, d.h. in Lösung liegen nur äquivalente Cp^* -Liganden vor. Da die analoge Phosphorverbindung ebenfalls nur ein Singulett bei $\delta = 1,38$ ppm zeigt, spricht dies nicht gegen eine eventuelle Aggregation von **54** in Lösung. Im ESI-Massenspektrum von Verbindung **54** in CH_2Cl_2 wird als Signal mit einer rel. Intensität von 100 % $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}]^+$ bei $m/z = 771$ identifiziert, während bei Verbindung **44** das entsprechende Signal nur mit einer rel. Intensität von 10 % zu finden ist. Es wird sogar ein sehr schwaches Signal bei $m/z = 1337$ gefunden, dass dem 2:1 Aggregat $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2]^+$ zugewiesen werden kann. Es ist also anzunehmen, dass Verbindung **19a** ebenfalls bereits in Lösung verschiedene Koordinationsverbindungen mit Ti^+ bildet. Weitere Aussagen über die in Lösung vorliegenden Spezies, deren Aggregationsgrad und ein eventuelles dynamisches Verhalten können jedoch anhand dieser Befunde nicht getroffen werden. DFT-Berechnungen, die Antworten auf diese Fragen geben könnten, lagen zum Zeitpunkt dieser Dissertation noch nicht vor.

3.3.4.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5: \eta^5: \eta^1\text{-As}_5)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (**54**)

Die Verbindung $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5: \eta^5: \eta^1\text{-As}_5)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (**54**) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P31c$. Abbildung 17 zeigt die Struktur von **54** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse, wobei die C_{3v} -Symmetrie deutlich gemacht wird. In Abbildung 18 ist der polykationische Polymerstrang dargestellt, Tabelle 10 fasst ausgewählte Bindungslängen zusammen.

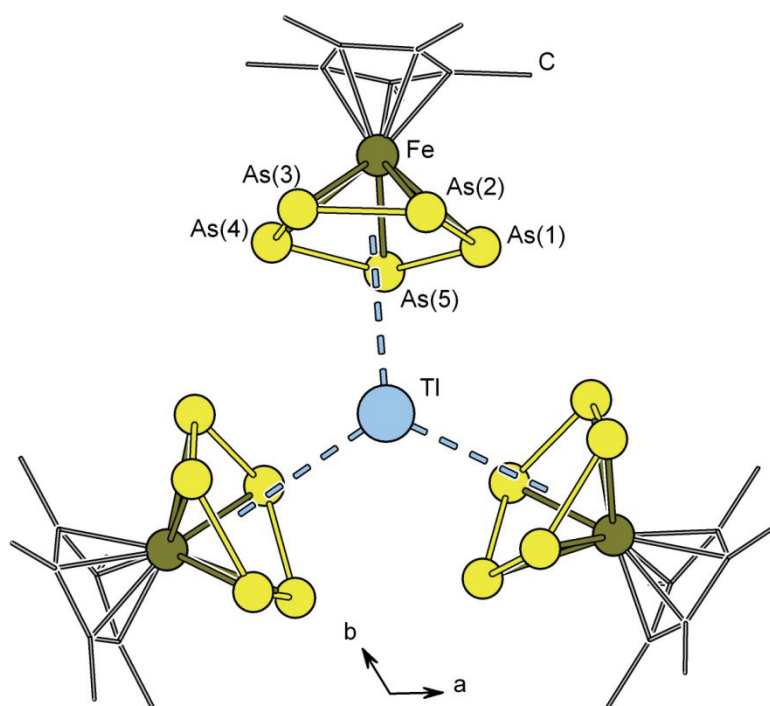


Abbildung 17: Struktur von **54** im Kristall, Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome sowie die $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ Anionen weggelassen. Außerdem wurden die Cp^* -Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Verbindung **54** ist zu Verbindung **44** annähernd isomorph. Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P31c$, die Zellkonstanten a und b stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein, lediglich die c -Gitterkonstante ist in Verbindung **54** um ca. 4 % länger. Die Strukturmotive stimmen ebenfalls überein. Das Thallium-Kation ist von drei $\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}$ -Fragmenten umgeben, wobei die asymmetrische Einheit eines dieser Fragmente enthält und die beiden anderen durch Symmetrioperationen erzeugt werden. Die *cyclo*- As_5 Ringe koordinieren η^5 an das zentrale Ti-Atom, womit Verbindung **54**

neben Verbindung **53** ein weiteres Beispiel ist, in dem ein einzelner As_5 -Ring $\mu, \eta^5: \eta^5$ an unterschiedliche Metallatome koordiniert. Darüber hinaus sind diese $\{(\text{Cp}^*\text{FeAs}_5)_3\text{Tl}\}^+$ -Bausteine durch σ -Wechselwirkung einzelner As-Atome der *cyclo*- As_5 -Einheiten zum Tl-Atom des nächsten Bausteins verknüpft und bilden so den polymeren Strang. Dies macht sich in der Struktur auch durch eine deutliche Auslenkung der Fünfringe hin zum nächsten Tl-Atom bemerkbar (siehe Abbildung 18). Die $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ Gegenionen zeigen keine Wechselwirkungen mit den Tl-Kationen und umgeben die kationischen Polymerstränge.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen in **54**.

Abstände [Å]			
As(1)–As(2)	2,336(2)	As(3)–Tl	4,038(2)
As(2)–As(3)	2,322(3)	As(4)–Tl	4,0109(19)
As(3)–As(4)	2,325(2)	As(5)–Tl	3,656(2)
As(1)–Tl	3,606(2)	(<i>cyclo</i> - As_5) _{ctr} –Tl	3,271(2)
As(2)–Tl	3,793(2)	As(5') \cdots Tl	4,1433(18)

Unterschiede in den Strukturen von Verbindung **54** und **44** zeigen sich bezüglich der Bindungslängen. Ein Grund ist natürlich der Unterschied in den *van-der-Waals*-Radien von Arsen (1,85 Å) und Phosphor (1,80 Å) der mit 0,05 Å jedoch nur sehr gering ausfällt und nicht direkt auf die Bindungsabstände übertragen werden kann.^[73] In der Literatur finden sich keine Beispiele für As–Tl Bindungsabstände, die für einen Vergleich herangezogen werden können. In der Verbindung $[\{\text{Me}_2\text{TlAs}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ werden As– Tl^{III} Bindungen mit einem Abstand von 2,743(1) Å bis 2,781(1) Å gefunden, die jedoch erwartungsgemäß kürzer als die As– Tl^{I} Bindungen in **54** sind.^[85]

Der Abstand des Zentrums der *cyclo*- As_5 -Einheiten vom zentralen Tl-Atom ist mit 3,271(2) Å nur 0,6 % größer als der Abstand der *cyclo*- P_5 Einheit in Verbindung **44**. Die einzelnen As–Tl Abstände unterscheiden sich jedoch sehr stark und reichen von 3,606(2) Å (As(1)–Tl) bis 4,038(2) Å (As(3)–Tl). Die σ -Wechselwirkung von As(5) zum Tl-Atom der nächsten $\{(\text{Cp}^*\text{FeAs}_5)_3\text{Tl}\}^+$ -Einheit ist mit 4,1433(18) Å sogar um 7,6 % länger als die $\text{P}\cdots\text{Tl}$ σ -Wechselwirkungen in Verbindung **44** mit einer Länge von 3,8487(13) Å. Sie ist um ca. 0,3 Å größer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien von Arsen und Thallium (3,81 Å), weswegen man hier allenfalls von einer sehr schwachen Wechselwirkung reden sollte.^[73] Im Vergleich zwischen Verbindung **44** und **54** sind in der Arsenverbindung die einzelnen $[\text{Tl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5: \eta^5: \eta^1\text{-As}_5)\}_3]$ -Bausteine schwächer miteinander verknüpft.

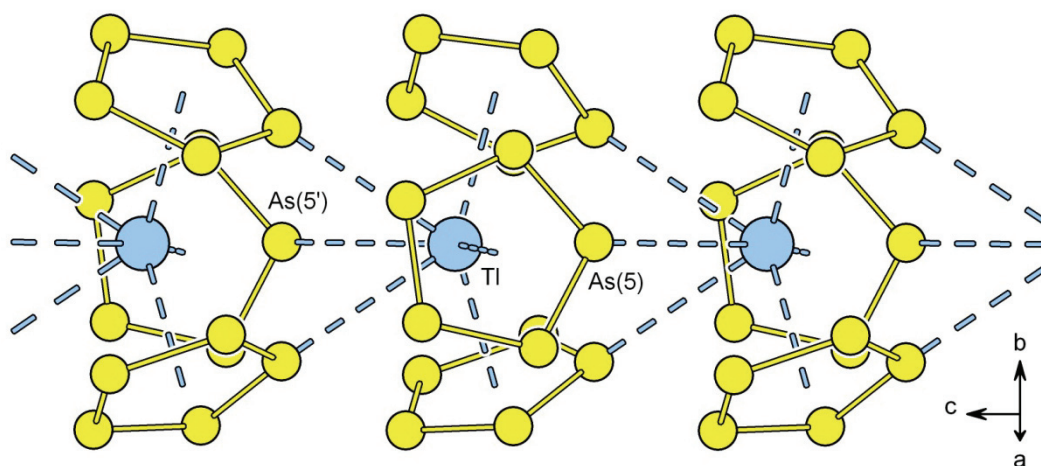


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem polykationischen Strang in **54**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die $\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}$ -Fragmente weggelassen.

3.4 Arsenhaltige Molybdänkomplexe als Liganden

Die ersten Koordinationspolymere ausgehend von As_n -Ligandkomplexen wurden bereits während der eigenen Diplomarbeit synthetisiert und die Ergebnisse später veröffentlicht.^[61] Als Ausgangsverbindung diente $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**10**), das am eigenen Lehrstuhl im Arbeitskreis *Dr. Wachter* hergestellt wurde. In der dort durchgeführten Synthese fällt als weiteres Produkt der dimere As_n -Ligandkomplex $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**11**) an.^[49] Schon während der Diplomarbeit wurde diese Verbindung ebenfalls auf ihr Koordinationsverhalten gegenüber Lewis-sauren Verbindungen untersucht, wobei jedoch als einziges Ergebnis die Kristallstruktur der Ausgangsverbindung **11** bestimmt werden konnte. Im Folgenden soll kurz ein ungewöhnliches Reaktionsprodukt beschrieben werden, dass nach sehr langer Reaktionszeit in der Umsetzung von **11** mit CuCl gebildet wurde. Da nur einige wenige Kristalle dieses Produkts isoliert wurden und die Umsetzung bisher nicht reproduziert werden konnte, sollten diese Ergebnisse als vorläufig betrachtet werden und benötigen weiterer Untersuchungen. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Reaktion von **10** mit $\text{Tl}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**43**) beschrieben. Das dabei entstandene Koordinationspolymer bietet einen guten Ausgangspunkt zum Vergleich der Eigenschaften von As_n - und P_n -Ligandkomplexen.

3.4.1 Die Umsetzung von $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**11**) mit CuCl

Wie gerade beschrieben wurde die Umsetzung von $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**11**) mit CuX (X = Cl, Br, I) unter unterschiedlichen Bedingungen mehrere Male durchgeführt. Dabei wurden immer nur die Edukte zurückerhalten. Lediglich aus einer Reaktion von **11** mit CuCl konnte als Produkt eine Koordinationsverbindung isoliert werden. Möglicherweise ist der As₂-Ligand in **11** zu einer weiteren Koordination an Lewis-Säuren nur bedingt in der Lage ist. Ob die Ursache hierfür in der Sterik liegt oder ob elektronische Gründe eine Rolle spielen, ist nicht klar. Das Verhalten von **11** entspricht auf jeden Fall nicht den Erwartungen, da ähnliche P₂-Ligandkomplexen bereits sehr oft zum Aufbau von Koordinationspolymeren oder Makromolekülen verwendet wurden.^[11]

Kristalle von der ionischen Verbindung $[\text{Cu}\{\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^2: \eta^2\text{-As}_2)\}_2][\text{CuCl}_2]$ (**55**) wurde nach annähernd einem Jahr aus einem Reaktionsansatz von $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**11**) und CuCl isoliert. Im kationischen Teil der Verbindung koordinieren zwei $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ Einheiten über ihre As₂-Hanteln *side-on* an ein zentrales Cu-Atom. Dieses ist von seinem Cl-Anion getrennt, das zusammen mit einer zweiten Formeleinheit CuCl das in dieser Verbindung nicht koordinierende lineare $[\text{CuCl}_2]^-$ Gegenion bildet. Eine solche Disproportionierung von CuCl wurde bei den eigenen Umsetzungen von As_n-Ligandkomplexen bisher nicht beobachtet, ist in der Literatur jedoch beschrieben.^[86] Die Reaktion des analogen Phosphorkomplexes $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ mit einem Cu-Salz mit nicht koordinierendem Anion führte bei *Stefan Welsch* zur Bildung von tetrameren Makromolekülen, wohingegen bei **55** nur eine Dimerisierung vorliegt.^[84]

Es konnten von **55** nur wenige Kristalle isoliert werden, so dass keinerlei weitere Charakterisierung möglich war. Da die Umsetzung von $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**11**) mit CuCl mehrere Male ohne Ergebnis durchgeführt wurde, scheint die lange Reaktionsdauer für die Entstehung von **55** ausschlaggebend zu sein. Der Reaktionsweg ist dabei völlig offen. Aufgrund der langen Reaktionszeit ist auch nicht auszuschließen, dass Verunreinigungen mit Sauerstoff oder Wasser in die Reaktion eingegriffen haben. Dass selbst nach der langen Zeit nur einige wenige Kristalle von **55** entstanden sind, spricht ebenfalls für einen ungewöhnlichen Reaktionsweg.

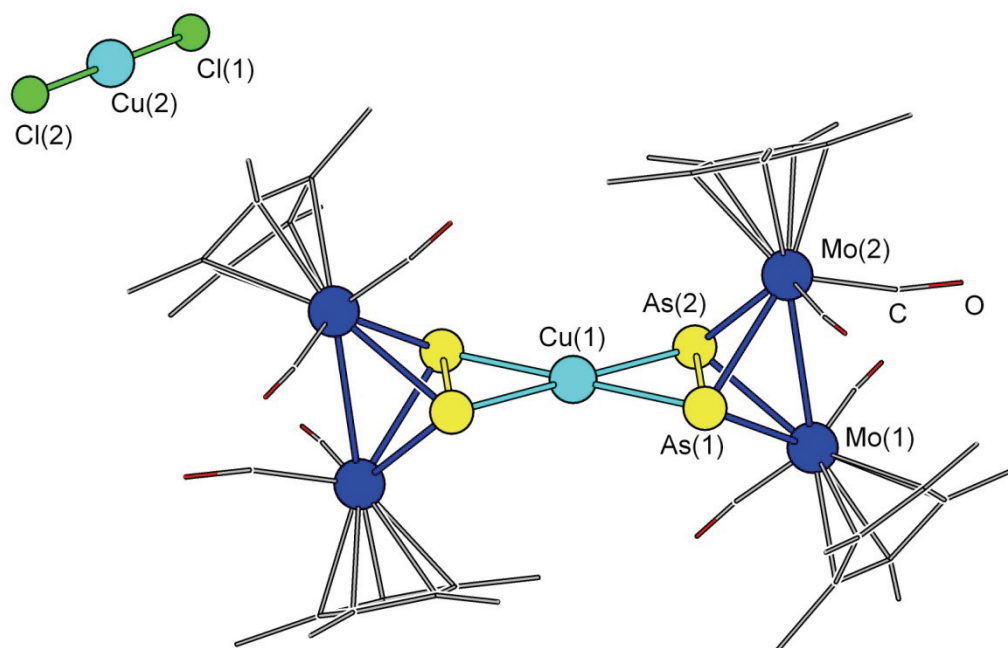


Abbildung 19: Struktur von **55** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Außerdem wurden die Cp*- sowie CO-Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Verbindung **55** kristallisiert in Form roter Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Struktur im Festkörper ist in Abbildung 19 dargestellt, eine Auflistung ausgewählter Bindungslängen und -winkel befindet sich in Tabelle 11. Die asymmetrische Einheit in **55** enthält ein $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ -Fragment sowie die Atome Cu(1), Cu(2) (auf speziellen Lagen) und Cl(1). Durch Symmetrieoperationen werden das dimere Kation $[\text{Cu}\{\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^2: \eta^2\text{-As}_2)\}_2]^+$ sowie das $[\text{CuCl}_2]^-$ Gegenion vervollständigt. Die Geometrie der $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ Einheiten bleibt weitgehend erhalten. Es gibt nur kleine Änderungen in den Bindungslängen. Die Mo–As Abstände sind mit Werten von 2,5674(4) Å (Mo(2)–As(2)) bis 2,6414(4) Å (Mo(2)–As(1)) etwas länger als in **11** (2,459(3) Å bis 2,6218(16) Å).^[62]

Erstaunlicherweise ist der As(1)–As(2) Abstand in **55** trotz der Koordination an Cu(1) mit einem Wert von 2,4106(5) Å ebenfalls kürzer als im nicht koordinierenden Edukt **11** (2,487(2) Å und 2,558(3) Å in zwei fehlgeordneten As₂-Einheiten). Das zentrale Cu(1)-Atom wird von zwei As₂-Hanteln *side-on* koordiniert, wodurch sich eine lineare Koordinationsgeometrie für Cu(1) ergibt.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in **55**:

Abstände [Å]			
Mo(1)–As(1)	2,6000(4)	As(1)–As(2)	2,4106(5)
Mo(1)–As(2)	2,5998(4)	As(1)–Cu(1)	2,3900(3)
Mo(2)–As(1)	2,6414(4)	As(2)–Cu(1)	2,4681(3)
Mo(2)–As(2)	2,5674(4)	Cu(2)–Cl(1)	2,0979(10)
Winkel [°]			
As(1)–Cu(1)–As(2)	59,47(1)	As(1)–As(2)–Cu(1)	58,65(1)

Die Tatsache, dass in **55** ein isoliertes Cu-Kation von As–As Kanten koordiniert wird, spiegelt sich nicht in den Cu–As Abständen wieder. Diese stimmen mit Werten von 2,3900(3) Å (As(1)–Cu(1)) bzw. 2,4681(3) Å (As(2)–Cu(1)) sehr gut mit den in dieser Dissertation und in der Literatur beschriebenen Abständen zwischen As–As Kanten und Cu-Atomen in (CuX)_n Einheiten überein.^[61,78] Der Cu(2)–Cl(1) Abstand von 2,0979(10) Å im linearen CuCl₂[–] Gegenion stimmt gut mit publizierten Werten überein.^[86]

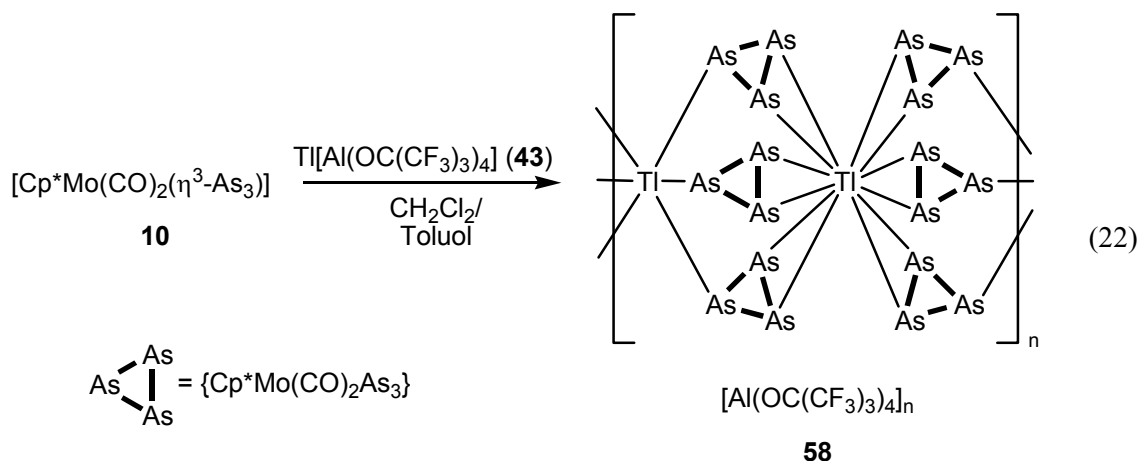
3.4.2 Die Umsetzung von [Cp*(CO)₂Mo(η³-As₃)] (**10**) mit Tl[Al(OC(CF₃)₃)₄] (**43**)

Wie in der Einleitung bereits ausgeführt wurde, sind Verbindungen vom Typ [Cp*(CO)₂M(η³-E₃)] (E = P, As) bereits zu Darstellung von Koordinationspolymeren verwendet worden. Die Umsetzung von [Cp*(CO)₂Mo(η³-As₃)] (**10**) mit den Kupferhalogeniden CuX (X = Cl, Br, I) führte zur Bildung von dimeren Bausteinen [$\{\text{Cu}(\mu\text{-X})[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu_3\eta^3:\eta^2\text{-As}_3)]\}_2$] (**45**), in denen die *cyclo*-As₃-Einheiten η² an Cu-Atome koordinieren.^[61] Durch eine weitere σ-Wechselwirkung werden diese dimeren Einheiten zu polymeren Strängen verknüpft, womit sich insgesamt für die As₃-Ringe eine μ₃,η³:η²:η¹ Koordination ergibt an der alle As-Atome beteiligt sind. Ein anderes Koordinationsmuster ergibt sich für die Produkte [Tl{CpM(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-P₃)₃}]_n [Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (M = Cr (**56**), Mo (**57**)) aus dem Umsetzungen von **43** mit Verbindungen vom Typ [Cp(CO)₂M(η³-P₃)] die am eigenen Lehrstuhl von *Stefan Welsch* durchgeführt wurden.^[84,87] Hier findet sich eine μ₃,η³:η²:η¹ Koordinationsmuster der *cyclo*-P₃-Einheit, bei der jedoch nur zwei P-Atome μ-1κP_A:1κP_B:2κP_B beteiligt sind. Aufgrund der Größe der Tl-Atome und der völligen Dissoziation von den [Al(OC(CF₃)₃)₄]-Gegenionen können sechs [Cp(CO)₂M(η³-P₃)]-Einheiten an ein

Tl⁺-Zentrum koordinieren und es ergibt sich insgesamt eine stöchiometrische Zusammensetzung von 3 : 1 ([Cp(CO)₂M(η³-P₃)] : Tl⁺).

Es zeigte sich, dass ein 1D-Polymer mit dem gleichen stöchiometrischen Verhältnis der E_n-Ligandkomplexe zu den Tl-Kationen bei der Umsetzung von [Cp*(CO)₂Mo(η³-As₃)] (**10**) mit Tl[Al(OC(CF₃)₃)₄] (**43**) gebildet wird (siehe Gleichung (22)). Die Verbindung [Tl{Cp*Mo(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-As₃)₃]₃[Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (**58**) besteht aus einem polykationischen Strang, der durch Koordination der *cyclo*-As₃-Einheiten von **10** an die Tl-Kationen gebildet wird. Die so gebildeten Stränge werden von den [Al(OC(CF₃)₃)₄]-Anionen umgeben. Jedes Tl-Atom tritt dabei in Wechselwirkung mit sechs [Cp*(CO)₂Mo(η³-As₃)]-Einheiten. Im Gegensatz zu den Verbindungen **56** und **57** zeigen dabei nicht alle Tl-Atome in **58** die gleiche koordinative Umgebung. Abwechselnd zeigt jeweils ein Tl-Atom nur π-Wechselwirkungen mit insgesamt zwölf As-Atomen, während das nächste Tl-Atom ausschließlich σ-Bindungen zu sechs As-Atomen bildet.

Um [Cp*(CO)₂Mo(η³-As₃)] (**10**) mit Tl[Al(OC(CF₃)₃)₄] (**43**) umzusetzen, wurde anfangs die übliche Überschiebungstechnik mit CH₂Cl₂ und Toluol eingesetzt. Aufgrund der relativ guten Löslichkeit des Produkts in CH₂Cl₂ konnte es jedoch erst nach der Zugabe von Hexan in Form von orangefarbenen Nadeln isoliert werden.



Die Wechselwirkung der Moleküle von **10** mit Tl⁺ im Festkörper hat Auswirkungen auf die Lage der CO-Banden im IR-Spektrum. Das Spektrum, aufgenommen als KBr-Verreibung, zeigt zwei deutliche CO-Valenzschwingungen bei 1988 bzw. 1934 cm⁻¹ sowie ein schwaches Schultersignal bei 1889 cm⁻¹. Verglichen mit den entsprechenden Signalen des Edukts bei 1964 und 1904 cm⁻¹ liegen die Signale für **58** bei deutlich höheren Wellenzahlen.^[49] Dieser Effekt konnte bei den Verbindungen **45** nicht beobachtet werden. Hier änderte sich die Lage der CO-Valenzschwingungen trotz der

Koordination von **10** an Cu-Atome nicht.^[61] Die Charakterisierung von **58** in Lösung erfolgte mittels NMR und MS-Spektroskopie. Das ¹H-NMR in CH₂Cl₂ zeigt ein Singulett bei $\delta = 2,06$ ppm, dass dem Cp*-Liganden zugewiesen werden kann. Der Wert stimmt mit dem des nicht koordinierenden Edukts **10** bei $\delta = 2,05$ ppm annähernd überein.^[62] Da keine weiteren Signale auftreten, scheinen außerdem alle Liganden im Rahmen der NMR-Zeitskala äquivalent zu sein. Dies spricht für eine Dissoziation der polymeren Verbindung **58** in Lösung. Im ¹³C-NMR-Spektrum können nur Signale für die Cp*-Liganden bei $\delta = 12,8$ ppm und 100,4 ppm identifiziert werden. Die Signale für die Kohlenstoffatome in den [Al(OC(CF₃)₃)₄] Anionen werden vermutlich aufgrund ihrer Aufspaltung durch die Kopplung mit den ¹⁹F-Kernen und der daraus resultierenden geringen Intensität nicht gefunden. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt in Übereinstimmung mit bereits bekannten Verbindungen ein Singulett bei $\delta = -75,6$ ppm, welches zum Signal des Edukts bei $\delta = 76,3$ ppm nur minimal verschoben ist.^[60,84,88] Im ESI-Massespektrum von Verbindung **58** in CH₂Cl₂ kann nur ein einziger Peak zugeordnet werden. Es findet sich mit einer rel. Intensität von 16 % ein Peak bei $m/z = 717$, der als [Tl{Cp*(CO)₂MoAs₃}]⁺ identifiziert wird. Peaks für Addukte mit größerem Molekulargewicht werden nicht gefunden.

3.4.2.1 Die Kristallstruktur von [Tl{Cp*Mo(CO)₂($\mu_3, \eta^3: \eta^2: \eta^1$ -As₃)₃]_n [Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (**58**)

Die Verbindung [Tl{Cp*Mo(CO)₂($\mu_3, \eta^3: \eta^2: \eta^1$ -As₃)₃]_n[Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (**58**) kristallisiert als orangefarbene Nadeln in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Dies ist der erste Unterschied zu den Phosphorverbindungen **56** und **57**, die beide in den höher symmetrischen hexagonalen Raumgruppen *P*6₃/*m* kristallisieren.^[84,87] Abbildung 20 zeigt die Struktur der Verbindung **58** im Festkörper mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse. Dabei ist zu beachten, dass die Atome Tl(1) und Tl(2) übereinander zu liegen kommen und die hell gezeichneten As–Tl Bindungen zu Tl (1) führen. In Abbildung 21 ist der polykationische Polymerstrang in **58** dargestellt.

In der asymmetrischen Einheit von **58** befindet sich ein [Al(OC(CF₃)₃)₄]-Anion, drei [Cp*(CO)₂Mo(η^3 -As₃)]-Einheiten sowie auf halbbesetzten speziellen Lagen die Atome Tl(1) und Tl(2). Die As₃-Ringe von **10** koordinieren unter Beteiligung aller As-Atome über eine π - und eine σ -Wechselwirkung an die Tl-Atome.

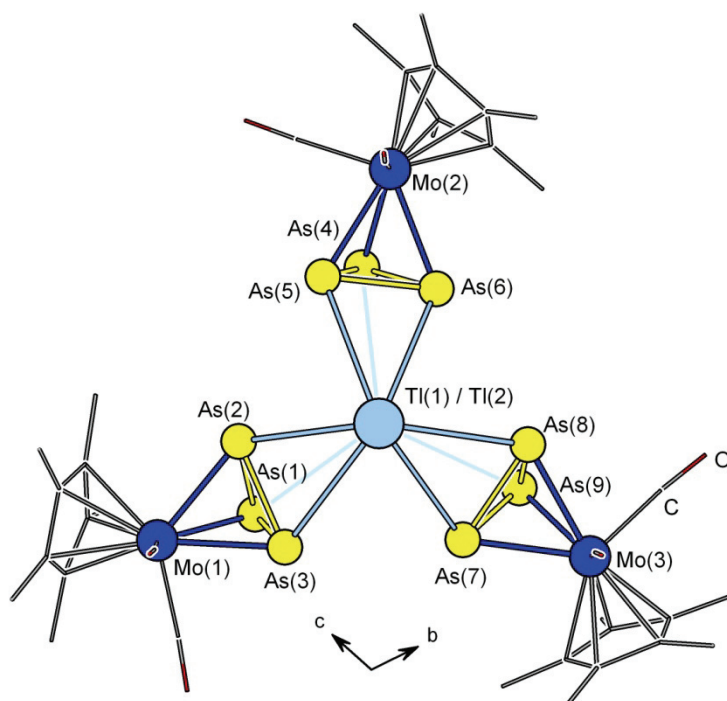


Abbildung 20: Struktur von **58** im Kristall, Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse. Die Atome Tl(1) und Tl(2) liegen übereinander, wobei Tl(1) unterhalb und Tl(2) oberhalb der Papierebene liegt. Die hell gezeichneten Tl–As Bindungen führen zu Tl(1). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome sowie die $[\text{AlO}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)_4]$ Anionen weggelassen. Außerdem wurden die Cp^* - sowie CO-Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Dabei werden die As–As Bindungen nur minimal aufgeweitet (2,3759(18) Å (As(1)–As(3)) bis 2,3943(17) Å (As(1)–As(2))) verglichen mit 2,372(2) bis 2,377(2) in **10**^[49], und es ist kein Unterschied zwischen der koordinierenden As–As Kante und den beiden anderen As–As Bindungen festzustellen.

Es finden sich zwei unterschiedliche Tl-Atome in **58**: Tl(1) wird ausschließlich über σ -Bindungen koordiniert. Diese Tl–As Abstände sind mit Werten von 3,3349(13) Å bis 3,4350(12) Å deutlich kürzer als die in **44** gefundenen σ -Wechselwirkungen zwischen Arsen und Thallium (As \cdots Tl 4,1433(18) Å). Tl(2) wiederum wird ausschließlich über π -Bindungen von den *cyclo*-As₃ Einheiten koordiniert. Die Tl–As Abstände sind mit Werten von 3,5137(13) Å bis 3,6068(13) Å deutlich länger als die σ -Bindungen, aber ebenfalls kürzer als die Abstände in **44** (3,606(2) Å bis 4,011(2) Å).

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in **58**:

Abstände [Å]			
As(1)–As(2)	2,3943(17)	Tl(1)–As(1)	3,3480(13)
As(1)–As(3)	2,3759(18)	Tl(1)–As(4)	3,4350(12)
As(2)–As(3)	2,3881(17)	Tl(1)–As(9)	3,3349(13)
As(7)–As(8)	2,392(2)	Tl(2)–As(2)	3,5137(13)
As(7)–As(9)	2,394(2)	Tl(2)–As(3)	3,5810(13)
As(8)–As(9)	2,3810(18)	Tl(2)–As(5)	3,5455(12)
Mo(1)–As(1)	2,6382(16)	Tl(2)–As(6)	3,5679(14)
Mo(1)–As(2)	2,6320(16)	Tl(2)–As(7)	3,6068(13)
Mo(1)–As(3)	2,6729(16)	Tl(2)–As(8)	3,5174(14)
Winkel [°]			
As(2)–As(1)–As(3)	60,08(5)	As(1)–As(2)–As(3)	59,58(5)

Das Atom Tl(1) befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. Die gleiche Koordinationsumgebung kann für Tl(2) postuliert werden, wenn man die Mittelpunkte der *side-on* koordinierenden As–As Kanten als Bindungspunkte betrachtet. Mit einem Abstand von 4,940(2) Å zwischen den Atomen Tl(1) und Tl(2) liegen keine Thallium-Thallium Wechselwirkungen vor.

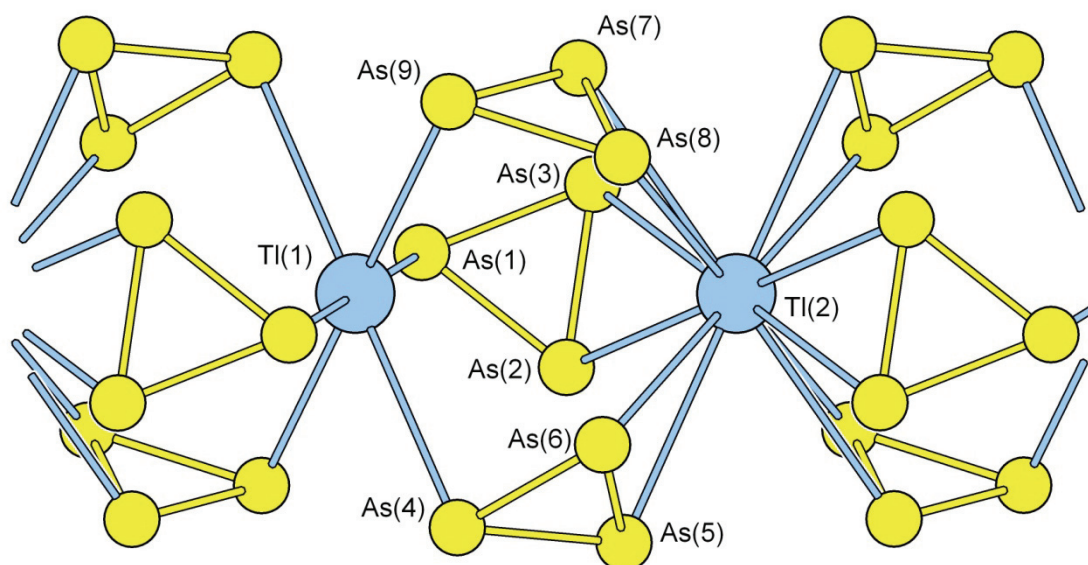


Abbildung 21: Ausschnitt aus dem entlang der kristallographischen *a*-Achse verlaufenden polykationischen Strang in **58**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die {Cp*Mo(CO)₂}-Fragmente weggelassen.

Aus der Tatsache, dass in **58** ein Tl-Atom ausschließlich *side-on* über As–As Kanten und ein Tl-Atom ausschließlich *end-on* koordiniert wird, kann folgende Schlussfolgerung gezogen werden: Energetische Gründe der As–Tl Bindungen scheinen für das Koordinationsmuster nicht ausschlaggebend zu sein, da sonst ebenfalls eine gemischte π/σ -Koordination wie in den Verbindungen **56** und **57** zu erwarten wäre. Vielmehr ist anzunehmen, dass letztendlich die Sterik der $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ -Einheiten dieses ungleiche Koordinationsmuster verursacht.

Verbindung **58** ist damit ein weiteres Beispiel dafür, dass bei As_n -Ligandkomplexen die π -Koordination zur σ -Koordination nahezu gleichwertig oder sogar bevorzugt ist, wohingegen es bei P_n -Ligandkomplexen eindeutig häufiger zu einer σ -Koordination kommt.

3.5 Untersuchungen an $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]$ (**21**)

Ein weiteres Projekt dieser Dissertation beschäftigte sich mit As_n -Tripeldeckerkomplexen, und zwar im Besonderen mit der Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]$ (**21**). Dieser Substanzklasse wird in der aktuellen Forschung wieder verstärkt Aufmerksamkeit geschenkt, wobei das Augenmerk hauptsächlich auf den magnetischen Eigenschaften liegt. Die Ergebnisse, die in dieser Hinsicht bereits mit dem phosphorhaltigen ionischen Komplex $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*][\text{A}]$ ($\text{A} = \text{SbF}_6$ (**59**), PF_6 (**60**)) erzielt wurden, stellten den Ausgangspunkt für die eigenen Untersuchungen an der arsenhaltigen Verbindung **21** dar.^[89,90] Die Darstellung von Verbindung **21** erfolgte gemäß der von *Scherer et al.* publizierten Synthese.^[34] Mit Ausbeuten von ca. 30 % konnte auf diesem Weg ausreichende Mengen von **21** für die geplanten Umsetzungen hergestellt werden. Der nächste Schritt sollte die chemische Oxidation von **21** darstellen. Da die ersten Versuche mit $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ als Oxidationsmittel scheiterten, wurden zunächst die elektrochemischen Eigenschaften von Verbindung **21** genauer untersucht (siehe Kapitel 3.5.1). Unter Verwendung des geeigneten Oxidationsmittels glückte schließlich die Synthese des gewünschten Tripeldeckerkations $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]^+$. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindung, deren Struktur sowie die Ergebnisse der magnetischen Messungen werden im zweiten Teil des Kapitels ausgeführt.

3.5.1 Die elektrochemischen Eigenschaften von [Cp*Cr(μ,η^5 -As₅)CrCp*] (**21**)

Ziel der elektrochemischen Untersuchungen waren Informationen über das Redoxverhalten von **21** und insbesondere die Bestimmung der Lage des ersten Oxidationsschritts. Für die Verbindung [Cp*Cr(μ,η^5 -P₅)CrCp*] (**61**) wurden bereits elektrochemische Untersuchungen und ausführliche Berechnungen zur Elektronenkonfiguration durchgeführt.^[91-93] Die Berechnungen ergaben, dass der 27 VE Komplex **61** sowohl leicht zu oxidieren sein sollte als auch bis zu einer Gesamtzahl von 28 VE reduziert werden kann. Die elektrochemischen Untersuchungen ergaben in Übereinstimmung dazu eine reversible Einelektronen-Oxidation bei $E'_{\text{Ox1}} = +0,07$ V und eine reversible Einelektronen-Reduktion bei $E'_{\text{Red1}} = -0,97$ V (beide gegen eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) gemessen).^[93] Für den analogen 27 VE Tripeldeckerkomplex **21** wurden ähnliche Ergebnisse erwartet.

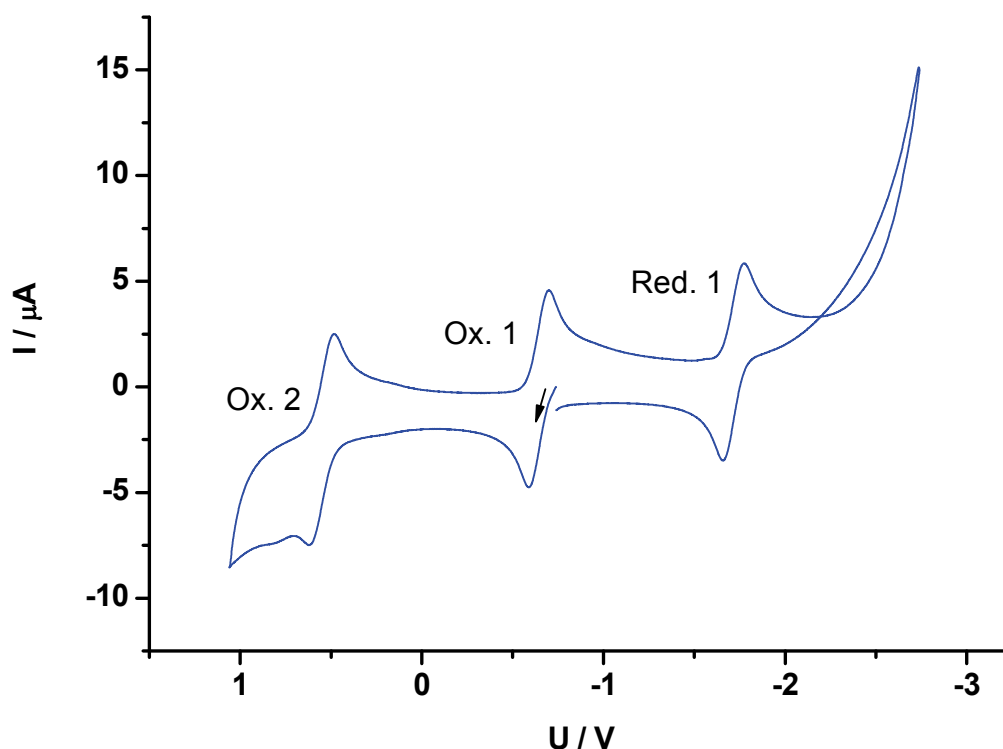


Abbildung 22: Cyclovoltammogramm von Verbindung **21** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, ca. 0,2 M) bei $v = 200$ mV/s gegen Ferrocen/Ferrocenium als interne Referenz.

Das Cyclovoltogramm von Verbindung **21** in CH_2Cl_2 zeigt sehr schön drei reversible Reaktionen an den Elektroden (siehe Abbildung 22). Es können zwei reversible

Oxidationsschritte identifiziert werden, die gegen das Redoxpaar Fc/Fc^+ als internen Standard gemessen bei $E_{\text{Ox1}} = -0,59 \text{ V}$ und $E_{\text{Ox2}} = +0,62 \text{ V}$ liegen. Die reversible Reduktion ist bei $E_{\text{Red1}} = -1,67 \text{ V}$. Der erste große Unterschied zu der Phosphorverbindung **61** ist damit das Vorliegen eines weiteren Oxidationsschrittes Ox. 2. Um die Werte E'_{Ox1} und E'_{Red1} der Verbindung **61** mit denen von Verbindung **21** zu vergleichen, müssen diese auf den Fc/Fc^+ Standard umgerechnet werden. Verwendet man den tabellierte Wert für Fc/Fc^+ vs. SCE in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ Lösungen, so ergeben sich für die Verbindung **61** Werte von $E_{\text{Ox1}} = -0,39 \text{ V}$ und $E_{\text{Red1}} = -1,43 \text{ V}$.^[70] Damit zeigt sich, dass **21** ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel als Verbindung **61** ist, da E_{Ox1} und E_{Red1} bei niedrigeren Potentialen liegen. Darüber hinaus kann es sein, dass für **61** ebenfalls ein zweiter Oxidationsschritt existiert, der von *Scherer et al.* jedoch in CH_2Cl_2 aufgrund des Lösungsmittelfensters nicht nachgewiesen werden konnte. Wie sich zeigt, ist für die nachfolgenden Untersuchungen die Information wichtig, dass **21** leichter (d.h. bei niedrigeren Potentialen) zu oxidieren ist.

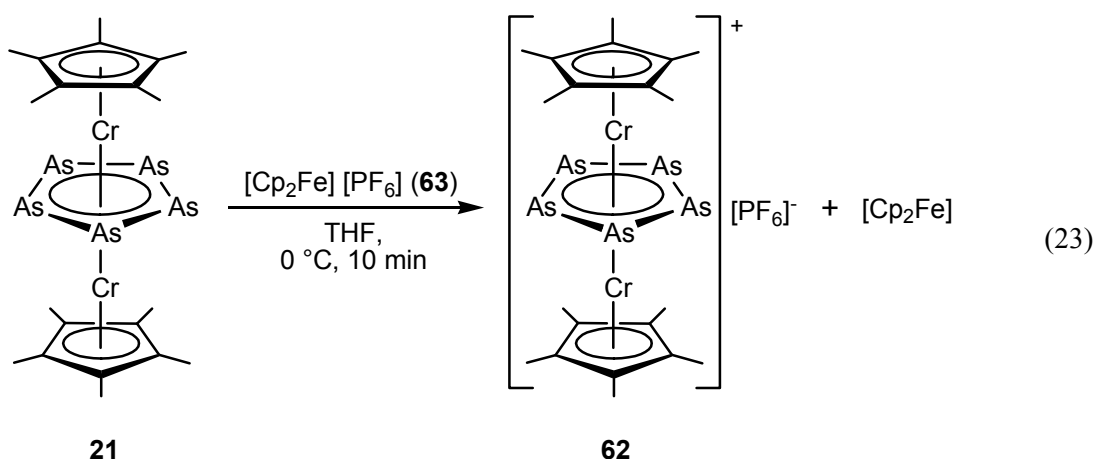
3.5.2 Der Tripeldeckerkomplex $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*][\text{PF}_6]$ (**62**)

Die Darstellung der ionischen Tripeldeckerverbindung $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*][\text{PF}_6]$ (**62**) erwies sich als schwieriger als zunächst angenommen. Vor der Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen an **21** wurden bereits erste Versuche unternommen, diese mit dem Einelektronen-Oxidationsmittel $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ in CH_2Cl_2 zum Kation zu oxidieren. Die Kenntnis von der Lage der Oxidationspotentiale von **21** lieferte dann die Erklärung, warum diese Versuche nicht von Erfolg gekrönt waren: Da Ag^+ in CH_2Cl_2 ein relativ starkes Oxidationsmittel ist ($E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = +0,65 \text{ V}$, vgl. Tabelle 6), kann es Verbindung **21** sogar bis zum Dikation oxidieren ($E_{\text{Ox2}} = +0,62 \text{ V}$). Es ist daher anzunehmen, dass bei diesen Umsetzungen eine Mischung der Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]^+$ und $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]^{2+}$ gebildet wurde. Dies wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass die Reaktionsmischung zwar anfänglich ihre Farbe von Braun auf Grün wechselt, diese Grünfärbung jedoch rasch wieder verblasst und eine braun/schwarze Lösung zurückbleibt. Diese konnte nicht weiter charakterisiert werden.

Der Wechsel auf das Oxidationsmittel $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ (**63**) brachte schließlich den Erfolg: Die braunen Lösungen von **21** verfärbten sich nach Zugabe von **63** rasch grün, ebenso wie es auch für die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*][\text{PF}_6]$ (**60**) beschrieben wurde.^[89] Trotzdem gelang es zunächst nicht, Verbindung **62** zu isolieren. Der Grund hierfür ist die

Instabilität von **62**. Die Lösungen sind wie erwartet sehr luftempfindlich, darüber hinaus zersetzt sich **62** jedoch in Lösung und als Feststoff langsam bei Raumtemperatur. Die thermische Instabilität ist ein weiterer Grund dafür, dass bei den ersten Versuchen mit $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ kein Produkt isoliert werden konnte, da anzunehmen ist dass dies für ein eventuell entstandenes Dikation $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]^{2+}$ ebenfalls gilt.

Als ideale Reaktionsbedingungen wurde schließlich eine Reaktionstemperatur von 0 °C sowie die Verwendung von THF oder CH_3CN als Lösungsmittel ausgemacht. Gemäß Gleichung (23) kann die Reaktion mit einer Ausbeute von 57 % durchgeführt werden. Eine quantitative Ausbeute von nahezu 100 %, wie sie bei Reaktionen dieses Typs häufig erreicht wird, gelingt vermutlich aufgrund der auch bei tieferen Temperaturen auftretenden Zersetzung nicht. Das bei der Reaktion entstehende Ferrocen wird mit Hexan ausgewaschen, da **62** in unpolare Lösungsmittel wie Hexan, Toluol und Diethylether nicht löslich ist. In CH_2Cl_2 und THF ist **62** mäßig löslich.



Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 findet sich ein breites, stark hochfeldverschobenes Signal bei $\delta = -33,9$ ppm mit einer Halbwertsbreite von $\omega_{1/2} \approx 95$ Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten keine Signale identifiziert werden. Für den analogen Phosphorkomplex $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*][\text{PF}_6]$ (**60**) sind keine NMR-Daten veröffentlicht. Verglichen mit dem Edukt **21**, das in CD_2Cl_2 im ^1H -NMR ein breites Signal bei $\delta = -20,9$ ppm mit $\omega_{1/2} \approx 75$ Hz zeigt, scheinen die paramagnetischen Effekte in **62** noch ausgeprägter zu sein. Im Kationenbereich des ESI-Massenspektrums in CH_2Cl_2 wurde nur ein einziger Peak bei $m/z = 749$ gefunden. Dies konnte dem Kation $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]^+$ zugewiesen werden. Erstaunlicherweise finden sich keine Peaks für Fragmente von **21** und auch kein Peak für das bei As_n -Komplexen häufig auftretende As_4^+ .

Verbindung **62** kann aus einer konzentrierten THF-Lösung auskristallisiert werden. Das so gewonnene Material enthält Lösungsmittel im Kristall, das durch Waschen mit Hexan

und anschließend extensiv trocken am Vakuum aber entfernt werden kann. Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle konnten nur aus einer THF/Toluol Mischung gewonnen werden und enthalten Toluol als Lösungsmittel im Kristallgitter.

3.5.2.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*] [\text{PF}_6] (\mathbf{62}) \cdot \frac{1}{2} \text{Toluol}$

Es konnten von der Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*] [\text{PF}_6] (\mathbf{62})$ schwarze kristalline Plättchen isoliert werden, die für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren. Die Kristalle enthalten ein halbes Molekül Toluol pro Formeleinheit und kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

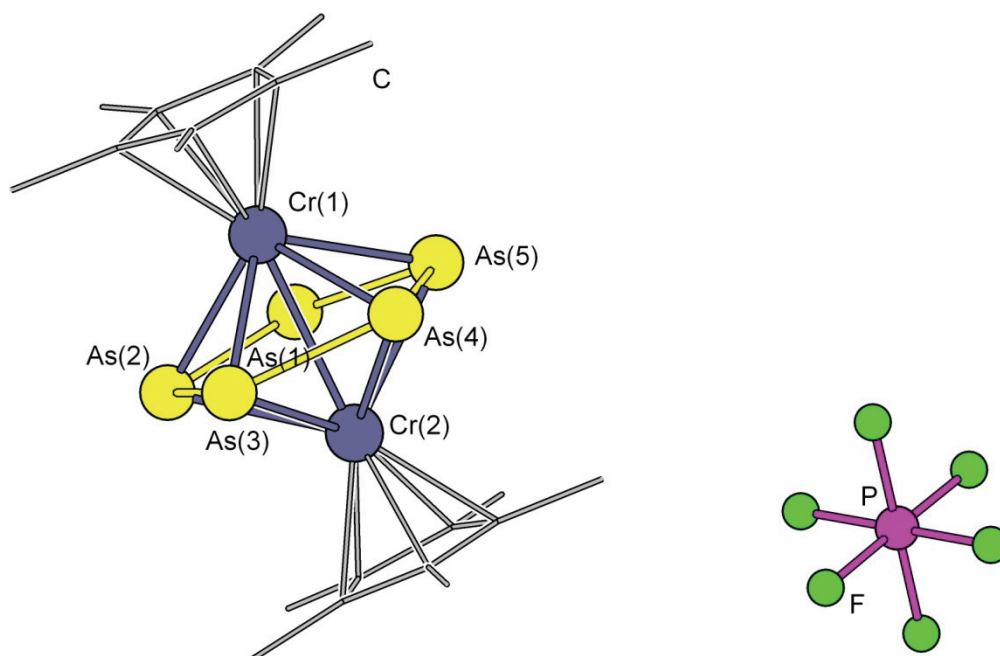


Abbildung 23: Struktur von **62** im Kristall. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Außerdem wurden die Cp*-Liganden als *wires/sticks* dargestellt.

Im Gegensatz zu der üblichen Messtemperatur von 123 K wurde die Strukturuntersuchung von **62** bei 190 K durchgeführt. Bei Temperaturen unterhalb von 170 K wurde eine Phasenumwandlung beobachtet, die zum Auftreten von Zwillingsreflexen im Beugungsbild führt. Für die Phosphorverbindung $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*][\text{SbF}_6] (\mathbf{59})$ wurde berichtet, dass sie bei einer Temperatur von

ca. 160 K eine Phasenumwandlung von der orthorhombischen Raumgruppe *Fddd* zu der monoklinen *I2/a* vollzieht.^[90] Genauere Röntgenstrukturuntersuchungen an **62** bei verschiedenen Temperaturen sind geplant, werden aber durch die Tatsache erschwert dass geeignete Kristalle von **62** bisher nur mit Lösungsmittelmolekülen im Kristall isoliert werden konnten.

Die Struktur des Tripeldeckerkomplexes **21** bleibt trotz der Oxidation im Kation von Verbindung **62** erhalten. Die As–As Bindungslängen im *cyclo*-As₅-Mitteldeck sind annähernd gleich mit Werten von 2,4039(10) Å bis 2,4218(11) Å. Damit liegt die As₅-Einheit immer noch in einem verbrückenden η^5 Koordinationsmodus vor. Diese Tatsache ist nicht selbstverständlich, da in der Literatur auch einige Beispiele von Tripeldeckerkomplexen zu finden sind bei denen das Mitteldeck unsymmetrisch koordiniert (siehe Abbildung 24).^[41,90] Die As–As Bindungen sind im Vergleich zu der neutralen Ausgangsverbindung **21** (2,415(2) Å bis 2,433(1)) geringfügig kürzer.^[34]

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen in **62**:

Abstände [Å]			
As(1)–As(2)	2,4039(10)	As(5)–Cr(1)	2,5105(11)
As(2)–As(3)	2,4094(9)	As(5)–Cr(2)	2,5071(11)
As(3)–As(4)	2,4098(9)	As(2)–Cr(2)	2,5365(11)
As(4)–As(5)	2,4170(10)	As(2)–Cr(1)	2,5430(10)
As(1)–As(5)	2,4218(11)	Cr(1)–Cr(2)	2,9287(12)

Ein Unterschied zwischen der neutralen und der oxidierten Spezies zeigt sich im Cr(1)–Cr(2) Abstand. Dieser ist im Kation in **62** mit einem Wert von 2,9287(12) Å um ca. 6 % länger als in **21** (2,773(2) Å). Die gleiche Beobachtung wurde bereits bei den analogen Phosphor-Komplexen gemacht: Hier verlängert sich die Cr–Cr Bindung von 2,727(5) Å in der neutralen Verbindung [Cp*Cr(μ , η^5 -P₅)CrCp*] (**61**) noch wesentlich stärker auf 3,185(1) Å in der ionischen Verbindung **59** (siehe Abbildung 24), was einer Zunahme um ca. 17 % entspricht.^[89,93]

In der Struktur im Festkörper von Verbindung **62** findet sich darüber hinaus keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen dem Kation und dem [PF₆][–] Anion.

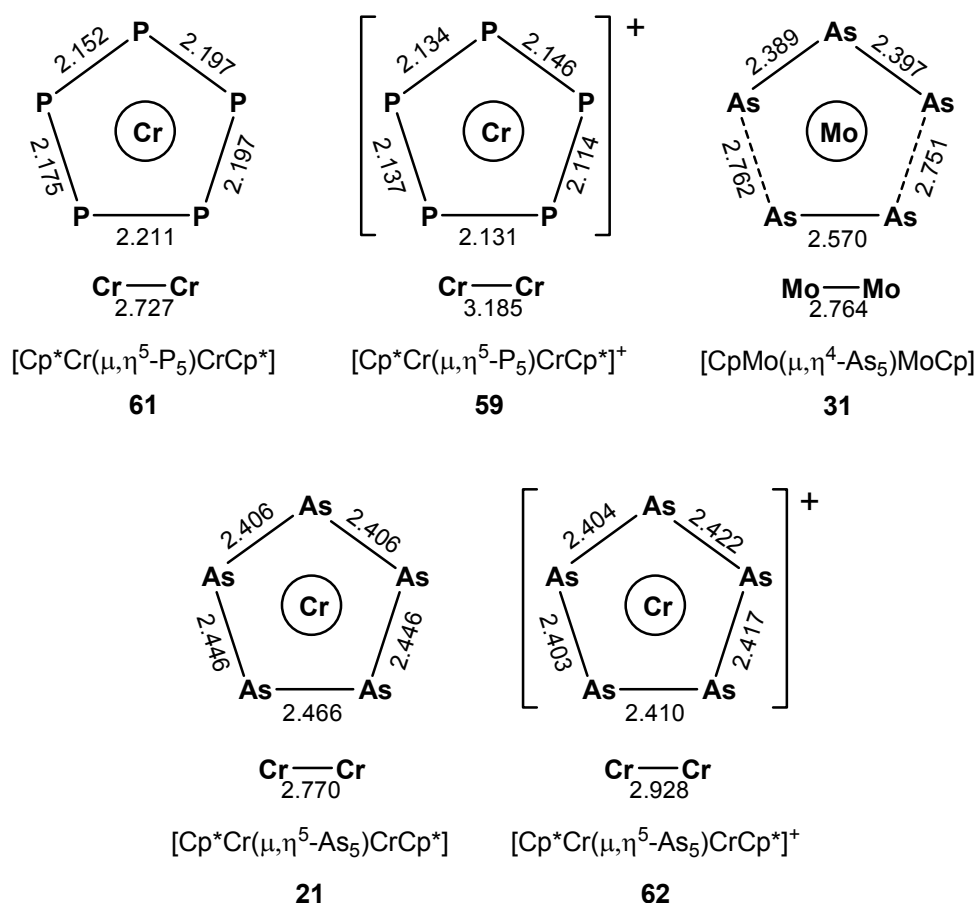


Abbildung 24: Schematische Übersicht über die Bindungsabstände in den cyclo- E_5 -Einheiten ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) sowie die Metall-Metall Abstände in ausgewählten Tripeldeckerkomplexen.

3.5.2.2 Magnetische Messungen an $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*] [\text{PF}_6]$ (**62**)

Nachdem die Struktur von Verbindung **62** im Festkörper geklärt war, sollten ihre magnetischen Eigenschaften untersucht werden. Für die Phosphorverbindungen $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*] [\text{PF}_6]$ (**60**) und $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*] [\text{SbF}_6]$ (**59**) wurde ein interessantes Phänomen, ein sogenannter Spin-Crossover, beobachtet.^[89] Bei Temperaturen von 33 K bzw. 23 K kommt es dabei zu einem raschen Abfall der magnetischen Suszeptibilität. Die vormalig paramagnetische Substanz wird bei diesen tiefen Temperaturen schlagartig diamagnetisch, was auf eine Spin-Kopplung der ungepaarten Elektronen hinweist. Es wurde vermutet, dass kooperative Effekte und strukturelle Änderungen dabei eine Rolle spielen, was später von *Goeta et al.* bestätigt wurde.^[90]

Die magnetischen Suszeptibilität χ von Verbindung **62** wurde von Dr. Yasuhiro Takabayashi am Chemistry Department der University of Durham mittels SQUID-Messungen bestimmt. Verwendet wurde dazu ein amorphe Probe von Verbindung **62**, die kein Lösungsmittel enthält (vgl. Kapitel 4.7.1). Abbildung 25 (a) zeigt die Auftragung von $\chi \cdot T$ gegen T , wobei T die Temperatur in Kelvin ist. Außerdem ist in Abbildung 25 (b) $1/\chi$ gegen T im Bereich von 100 bis 325 K aufgetragen.

Der Wert der magnetischen Suszeptibilität χ gibt die Wechselwirkung von Materie mit einem externen Magnetfeld wieder. Das magnetische Moment M einer Verbindung wird dabei gemäß $M = \chi H$ mit dem extern angelegten Magnetfeld H verknüpft.^[94] Diamagnetische Verbindungen zeigen für χ negative Werte, d.h. das magnetische Moment steht entgegen dem angelegten Magnetfeld. Für paramagnetische Verbindungen ist χ positiv und liegt üblicherweise im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$.

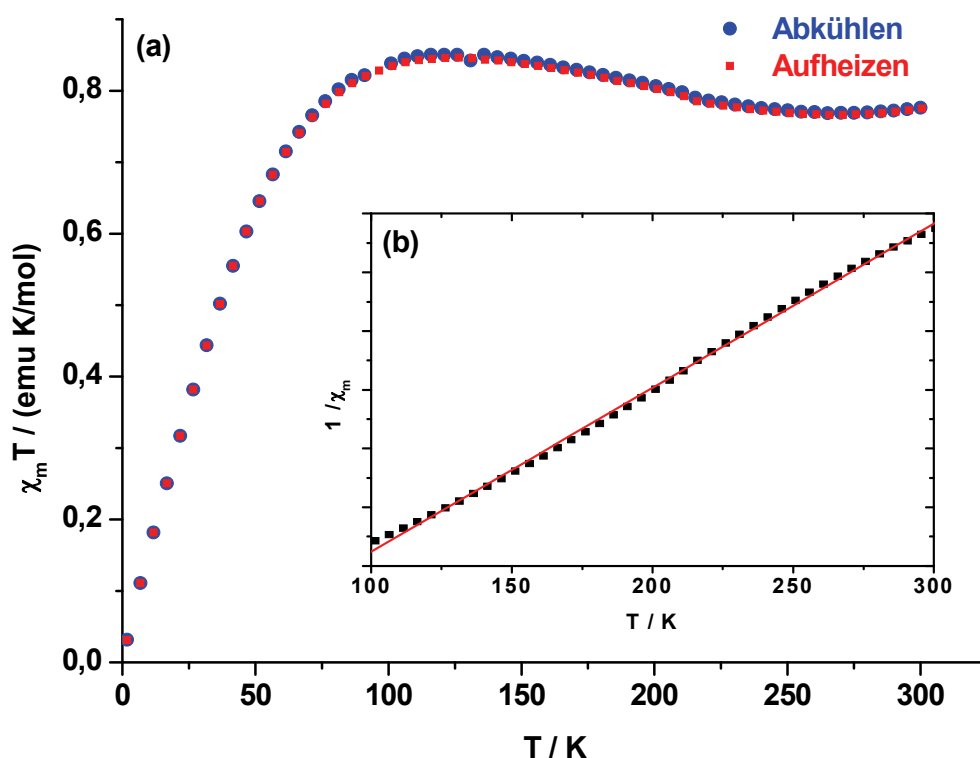


Abbildung 25: Ergebnisse der SQUID-Messungen für Verbindung **62**: (a) Auftragung von $\chi_m \cdot T$ [emu K/mol] gegen T [K] (b) Auftragung von $1/\chi_m$ gegen T [K]

Kommt es bei paramagnetischen Verbindungen zu keinerlei Wechselwirkungen der Spins, so ist χ proportional zu $1/T$ und das Curie-Gesetz findet Anwendung. Gleichung (24) zeigt den allgemeinen Ausdruck für die molare magnetische Suszeptibilität χ_m . Unter

Vernachlässigung des diamagnetischen Anteils χ_{mD} und Zusammenfassen der übrigen Konstanten mit dem effektiven magnetische Moment μ_{eff} gelangt man zu der Curie-Gleichung (25).^[94]

$$\chi_m = \chi_{mD} + \mu_b^2 \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} \quad (24) \qquad \chi_m = \frac{C}{T} \quad (25)$$

In Abbildung 25 (b) ist der Bereich für Verbindung **62** dargestellt in dem sie sich gemäß dem Curie-Gesetz verhält. Aus der Steigung der Ausgleichsgerade kann direkt der Koeffizienten C mit einem Wert von 0,72 bestimmt werden. Damit ergibt sich gemäß Gleichung (26) für Verbindung **62** ein effektives Moment in Bohrschen Magneton von $\mu_{\text{eff}} = 2,4 \mu_B$. Das effektive Moment μ_{eff} ist gemäß Gleichung (27) mit dem Gesamtspin der Verbindung verknüpft. Für Verbindung **62** ist damit $S = 0,8$ woraus sich im Schnitt ca. $1 \frac{1}{2}$ ungepaarte Elektronen ergeben.^[95] Es scheint also zumindest teilweise zu antiferromagnetischen Spinkopplungen zu kommen.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8(\chi_m T)} = \sqrt{8 \cdot C} \quad (26) \qquad \mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)} \quad (27)$$

Verglichen mit **59** und **60** zeigt **62** keinerlei Sprung in χ , d.h. ein Spin Crossover kann leider nicht beobachtet werden. Außerdem liegt $\mu_{\text{eff}} = 2,4 \mu_B$ von **62** selbst bei hohen Temperaturen bereits deutlich unter $\mu_{\text{eff}} = 4,1 \mu_B$ bei **59** und **60**. Daraus kann man schlussfolgern, dass in **62** von vornherein noch merkliche Wechselwirkungen zwischen den Cr-Zentren bestehen. Gestützt wird diese Vermutung von der Tatsache, dass die Cr–Cr Bindung in **62** aufgrund der Oxidation nur um $0,15 \text{ \AA}$ aufgeweitet wurde, wohingegen sich der Cr–Cr Abstand in **59** um $0,46 \text{ \AA}$ verlängert hat. Im Temperaturbereich unterhalb von 100 K gilt das Curie-Gesetz bei **62** nicht mehr. Die magnetische Suszeptibilität sinkt noch weiter ab, was ein Anzeichen für zunehmende antiferromagnetische Wechselwirkungen der Spins bei diesen tiefen Temperaturen ist. Dies steht im Einklang mit den bei **59** und **60** gemachten Beobachtungen, wo ebenfalls ein Absinken der magnetischen Suszeptibilität auftritt.^[89]

Es sei noch angemerkt, dass die Gegenionen einen Einfluss auf eventuelle Spin-Crossover-Effekte haben.^[96] Es wäre also möglich, dass das Kation in **62** mit einem anderen Gegenion durchaus einen Spin Crossover zeigt. Dies müssten jedoch weitere Untersuchungen zeigen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgenden Arbeitsschritte wurden mittels Schlenk-Techniken an einer Vakuumapparatur oder in einer Glove-Box unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Argon wurde mit einem Kupferkatalysator von Spuren von Sauerstoff befreit; eventuell vorhandenes Wasser wurde durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und überleiten über Orangegel entfernt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und kurz vor der Verwendung unter Schutzgasatmosphäre destilliert.

Die zur NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel wurden entgast und über ausgeheiztem Molekularsieb (CD_2Cl_2 , C_6D_6 , THF- d_8 : 4 Å; CD_3CN : 3 Å) aufbewahrt. Deuteriertes Benzol wurde über Kalium getrocknet und auf ausgeheiztes Molekularsieb (4 Å) destilliert.

4.2 Spektroskopie

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an den Geräten AVANCE 300 (^1H : 300.131 MHz; ^{13}C : 75.468 MHz; ^{19}F : 282.404 MHz; ^{31}P : 121.495 MHz) und AVANCE 400 (^1H : 400.130 MHz; ^{13}C : 100.613 MHz; ^{31}P : 161.976 MHz) der Firma Bruker BioSpin GmbH bei einer Messtemperatur von 300 K. Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala in *parts per million* (ppm) angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H -NMR, ^{13}C -NMR) bzw. auf 85% Phosphorsäure (^{31}P -NMR) oder CFCl_3 (^{19}F -NMR) als externer Standard. Die Kopplungskonstanten J werden ohne Berücksichtigung der Vorzeichen als absolute Werte in Hertz (Hz) angegeben.

Infrarotspektren wurden als KBr-Verreibungen an dem FT-IR-Spektrometer FTS-800 der Firma Digilab aufgenommen. Die Lage der Signale wird in cm^{-1} angegeben.

Die Aufnahme der Massenspektren wurde von der analytischen Abteilung der Universität Regensburg durchgeführt. Dazu standen die Geräte ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI-MS) und Finnigan MAT 95 (EI-MS) zur Verfügung. Die Zuweisung der beobachteten Fragmente wurde gemäß dem Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z) vorgenommen. Zur eindeutigen Identifizierung der Fragmente wurden die experimentellen Isotopenmuster mit simulierten Spektren verglichen.

Für die cyclovoltammetrische Messungen wurde CH_2Cl_2 als Lösungsmittel und $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ als Leitsalz verwendet. Die Lage der Potentiale beziehen sich auf das $[\text{Fc}]/[\text{Fc}]^+$ Redoxpaar als internen Standard.

Alle Elementaranalysen wurden von der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg durchgeführt.

4.3 Ausgangssubstanzen

Die Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*, \text{Cp}^+, \text{Cp}^{''}$)^[97] und $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]$ (**21**)^[34] waren vorhanden oder wurden gemäß den Literaturvorschriften synthetisiert. $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ ^[49] (**11**) und $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ ^[49] (**10**) wurden vom Arbeitskreis *Dr. Wachter* zur Verfügung gestellt. Die Verbindung $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ ^[88] (**43**) wurde von *Stefan Welsch* am eigenen Lehrstuhl zur Verfügung gestellt. Die folgenden Substanzen wurden käuflich erworben, unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt und ohne weitere Aufreinigung verwendet: Graues Arsen (ABCR), $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ (Aldrich) und $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (Merck). Die Kupferhalogenide CuCl , CuBr und CuI wurden entweder in ausreichender Reinheit gekauft oder vor ihrer Verwendung durch Umkristallisieren aus warmen CH_3CN aufgereinigt.

4.3.1 Die Darstellung von gelbem Arsen in Lösung

Zur Darstellung des instabilen gelben Arsens As_4 in Lösung wurde die in Abbildung 26 schematisch dargestellte Apparatur aufgebaut. Als Vorlage diente die von *Scherer et al.* beschriebene Vorgehensweise zu Darstellung von gelbem Arsen.^[33]

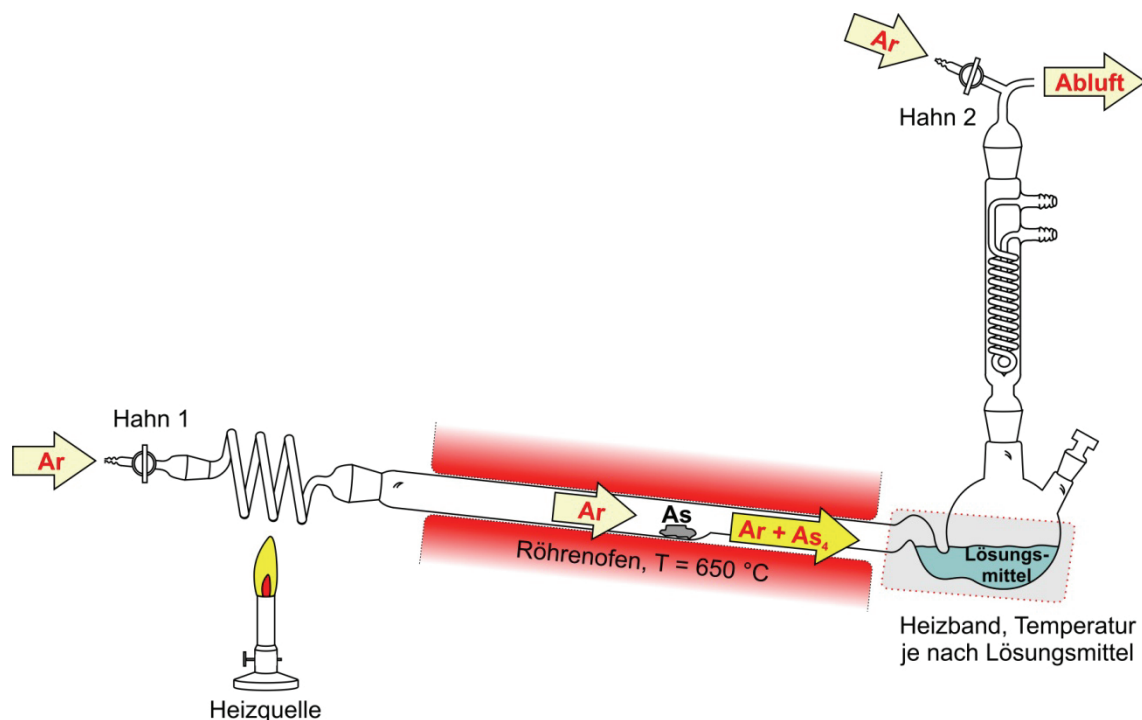


Abbildung 26: Schematischer Aufbau der Anlage zur Darstellung von gelbem Arsen.

Das Prinzip der hier dargestellten Apparatur beruht darauf, im Röhrenofen aus grauem Arsen gasförmiges gelbes Arsen herzustellen und dieses mit einem Argon-Trägerstrom in siedendes Lösungsmittel einzublasen.

Der zentrale Teil der Anlage besteht aus einem 500 ml 2-Hals-Rundkolben, an den über eine S-förmige Krümmung ein Quarzglasrohr angesetzt wurde. Davor befindet sich eine aus Quarzglas gefertigte Spirale, unter der eine Heizquelle (Bunsenbrenner, Heatgun) positioniert ist. Der Argon-Trägerstrom wird über Hahn 1 am Anfang der Spirale geregelt. Auf den NS29 Schliff des 500 ml Rundkolben wird ein Kühler gesetzt. Auf diesem befindet sich ein verzweigter Glasaufsatz der zum einen zu Hahn 2 führt und zum anderen zur Abluft. Damit das im Trägerstrom immer noch enthaltene restliche Arsen nicht direkt in die Abluft gelangt, werden noch mehrere Waschflaschen dazwischengeschaltet. Diese werden abwechselnd mit Pumpenöl und konz. Schwefelsäure befüllt. Des Weiteren empfiehlt es sich, einen Blasenähler außerhalb des

Abzugs anzubringen, damit auch während der laufenden Reaktion der Gasstrom kontrolliert werden kann.

Zur Beschickung der Anlage mit grauem Arsen werden sowohl Hahn 1 als auch Hahn 2 geöffnet und dann die Heizspirale vom Quarzrohr abgenommen. Hahn 2 sorgt dabei für den Argon-Gegenstrom aus dem Quarzrohr. Nun werden ca. 5 g graues Arsen in das Quarzrohr gelegt und bis zur Mitte des Ofens vorgeschoben. Die Anlage wird wieder zusammengesetzt und Hahn 2 geschlossen. Über den NS14,5 Schliff wird das gewünschte Lösungsmittel in den Rundkolben gefüllt. Das Heizband wird um den Rundkolben gewickelt, und auf die Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels eingestellt. Die Glasspirale wird über eine Heizquelle (Bunsenbrenner/Heatgun bei 450 °C) aufgeheizt. Unter Lichtausschluss wird nun der Ofen für 30 min. auf ca. 650 °C aufgeheizt. In dieser Zeit sollte alles graue Arsen verdampft sein. Die so entstandene As₄-Lösung kann zur weiteren Verwendung mit einem Teflonschlauch aus dem Rundkolben in das gewünschte Reaktionsgefäß überführt werden.

4.4 Umsetzungen ausgehend von [Cp^RFe(CO)₂]₂ (**47**)

4.4.1 Die Darstellung von [(Cp^{‘‘}Fe)₃As₆] (**48c**)

Ausgehend von 6 g grauem Arsen wird eine Lösung von gelbem Arsen in ca. 300 ml Decalin hergestellt. 800 mg (1,38 mmol) [Cp^{‘‘}Fe(CO)₂]₂ (**47c**) werden in einem 500 ml 2-Halskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler in wenig Decalin suspendiert. Zu dieser Suspension wird die noch heiße As₄-Lösung unter Lichtausschluss zugegeben. Es wird für 90 min am Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vollvakuum bei ca. 30 °C entfernt. Der schwarze Rückstand wird in ca. 20 ml Toluol suspendiert und auf eine kurze Säule (SiO₂, Toluol, ca. 2 x 8 cm) aufgetragen. Mit Toluol wird eine braune Bande isoliert. Aus der eingeeengten Lösung erhält man bei –30 °C **48c** als kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 176 mg (0,153 mmol) = 17 % bezogen auf eingesetztes **47c**

Analytische Daten für $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48c**):

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 1,13$ (br, $\omega_2 = 10$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 10,19 (br, $\omega_2 = 55$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)
MS (EI, CH_2Cl_2)	m/z : 1149 ($[(\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_3\text{As}_6)]^+$, 17 %), 1074 ($[(\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_3\text{As}_5)]^+$, 2 %), 999 ($[(\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_3\text{As}_4)]^+$, 1 %), 766 ($[(\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_2\text{As}_4)]^+$, 100 %), 691 ($[(\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_2\text{As}_3)]^+$, 8 %), 608 ($[(\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_1\text{As}_5)]^+$, 32 %), 458 ($[(\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_1\text{As}_3)]^+$, 41 %), 300 ($[\text{As}_4]^+$, 52 %)
Elementaranalyse	Berechnet: C: 40,77 % H: 5,53 %
$\text{As}_6\text{C}_{39}\text{Fe}_3\text{H}_{63}$	Gefunden: C: 37,17 % H: 5,27 %
$M = 1149$ g/mol	

4.4.2 Die Darstellung von $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (**36b**)

Ausgehend von 4 g grauem Arsen wird eine Lösung von gelbem Arsen in ca. 300 ml Decalin hergestellt. 810 mg (1,56 mmol) $[\text{Cp}^+\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**47b**) werden in einem 500 ml 2-Halskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler in wenig Decalin suspendiert. Zu dieser Suspension wird die noch heiße As_4 -Lösung unter Lichtausschluss zugegeben. Es wird für 90 min am Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vollvakuum bei ca. 30 °C entfernt. Der schwarze Rückstand wird in ca. 20 ml Hexan suspendiert und auf eine Säule (SiO_2 , Hexan, ca. 2 x 15 cm) aufgetragen. Mit Hexan wird eine grüne Bande von $[\text{Cp}^+\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**19b**) isoliert (98 mg, 0,17 mmol, ca. 5 % Ausbeute). Nach dem Wechsel des Laufmittels auf Toluol kann eine braune Bande isoliert werden. Das Lösungsmittel der braunen Fraktion wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und 1:3 mit Hexan versetzt. Bei – 30 °C wird ein brauner mikrokristalliner Feststoff isoliert, der jedoch eine 1:1 Mischung von $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48b**) und **36b** enthält (311 mg, jeweils ca. 0,13 mmol, ca. 13 % (**48b**) bzw. 17 % (**36b**) Ausbeute). Um **36b** weiter aufzureinigen, wird der Feststoff erneut in Toluol aufgenommen und über eine lange Chromatographiesäule (SiO_2 , Toluol, 1,5 x 25 cm) mit Toluol als Laufmittel gereinigt. Dabei zersetzt sich **48b** auf der Säule, und man erhält eine braune Lösung, aus der nach Einengen bei –30 °C **36b** als kristalliner Feststoff isoliert werden kann.

Ausbeute: 95 mg (0,071 μmol) = 9 % bezogen auf eingesetztes **47b**

Analytische Daten für $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6]$ (**48b**):

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ/ppm = 1,14 (br, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$),
2,63 (br, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
3,15 (br, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$),
4,16 (br, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$),

Analytische Daten für $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6(\text{FeAs}_3)]$ (**36b**):

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ/ppm = 0,89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$),
1,76 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$),
1,79 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$),
2,41 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

MS (EI, CH_2Cl_2) m/z : 1345 ($[\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_3\text{FeAs}_9]^+$, 10 %),
1195 ($[\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_3\text{FeAs}_7]^+$, 7 %),
1065 ($[\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_3\text{As}_6]^+$, 34 %),
710 ($[\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}_2\text{As}_4]^+$, 9 %),
580 ($[\{\text{Cp}^+\text{Fe}\}\text{As}_5]^+$, 15 %),
300 ($[\text{As}_4]^+$, 100 %),
225 ($[\text{As}_3]^+$, 7 %)

Elementaranalyse Berechnet: C: 29,46 % H: 3,82 %

$\text{As}_9\text{C}_{33}\text{Fe}_4\text{H}_{51}$ Gefunden: C: 32,24 % H: 4,36 %

$M = 1345 \text{ g/mol}$

4.4.3 Die Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe}]_2(\mu, \eta^3:\eta^3-\text{As}_3)$ $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ (**49**)

Eine Lösung von 37 mg (28 μmol) $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{\eta^3-\text{As}_3\}\text{Fe}]$ (**36a**) in 15 ml Toluol wird vorsichtig mit einer Lösung von 11 mg (10 μmol) $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**43**) in 10 ml CH_2Cl_2 überschichtet und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach der vollständigen Durchmischung haben sich schwarze Kristalle von Verbindung **49** \cdot 2 CH_2Cl_2 \cdot Toluol gebildet. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der kristalline Feststoff durch mehrmaliges Waschen mit Hexan vom ebenfalls entstandenen gelblich weißen amorphen Niederschlag befreit. Aus der Mutterlauge kann eine weitere Charge kristalliner Feststoff

durch Übersichten mit Hexan gewonnen werden. Die Chargen werden vereinigt und extensiv am Vakuum getrocknet um reines **49** zu erhalten.

Ausbeute: 23 mg (4,9 μmol) = 98 % bezogen auf eingesetztes **43**

Analytische Daten für $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-As}_3)] [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ (**49**)

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) $\delta/\text{ppm} = 4,36$ (br, $\omega_2 = 50$ Hz, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF- d_8) $\delta/\text{ppm} = -74,9$ (s, $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$)

MS (ESI, CH_2Cl_2) m/z : 1304 ($[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_3\text{As}_6\text{FeAs}_3]^+$, 15 %),
1191 ($[\{(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe}\}_2\text{As}_3]^{2+}$, 67 %),
1023 ($[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_3\text{As}_6]^+$, 100 %)

Elementaranalyse Berechnet: C: 25,60 % H: 2,10 %

$\text{Al}_2\text{As}_{15}\text{C}_{92}\text{F}_{72}\text{Fe}_8\text{H}_{90}\text{O}_8$ Gefunden: C: 25,71 % H: 3,03 %

$M = 4315$ g/mol

4.5 Umsetzungen ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**19a**)

4.5.1 Die Darstellung von $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5: \eta^2: \eta^2: \eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**50**)

Eine Lösung von 11 mg (0,11 mmol) CuCl in 5 ml Acetonitril wird vorsichtig über eine grüne Lösung von 60 mg (0,11 mmol) **19a** in 10 ml CH_2Cl_2 geschichtet. An der Phasengrenze ist sofort eine Braunfärbung zu beobachten. Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur erhält man **50** als kristallinen Feststoff. Die überstehende Mutterlauge wird abdekantiert und die zurückgebliebenen Kristalle werden zweimal mit je ca. 5 ml Hexan gewaschen. **50** fällt in Form von schwarzen, blockförmigen Kristallen an.

Ausbeute: 25 mg (0,027 mmol) = 75 % bezogen auf eingesetztes CuCl

Analytische Daten für $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**50**):

MS (ESI, CH ₃ CN)	<i>m/z</i> : 1294 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$, 2 %), 1195 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}]^+$, 27 %), 670 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}\{\text{CH}_3\text{CN}\}\text{Cu}]^+$, 100 %), 629 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}\text{Cu}]^+$, 56 %)
Elementaranalyse	Berechnet: C: 15,95 % H: 2,00 % N: 1,55 %
As ₅ C ₁₂ Cl ₃ Cu ₃ FeH ₁₈ N	Gefunden: C: 15,67 % H: 2,02 % N: 1,48 %
M = 903,7 g/mol	

4.5.2 Die Darstellung von $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**51**)

Eine Lösung von 30 mg (0,21 mmol) CuBr in 5 ml Acetonitril wird vorsichtig über eine grüne Lösung von 60 mg (0,11 mmol) **19a** in 10 ml CH₂Cl₂ geschichtet. An der Phasengrenze ist eine Braunfärbung zu beobachten. Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur erhält man **51** als kristallinen Feststoff. Die überstehende Mutterlauge wird abdekantiert und die zurückgebliebenen Kristalle werden zweimal mit je ca. 5 ml Hexan gewaschen. **51** fällt in Form von rot-braunen, plättchenförmigen Kristallen an.

Ausbeute: 53 mg (0,051 mmol) = 73 % bezogen auf eingesetztes CuBr

Analytische Daten für $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**51**):

MS (ESI, CH ₃ CN)	<i>m/z</i> : 1338 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$, 3 %), 1194 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}]^+$, 10 %), 670 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}\{\text{CH}_3\text{CN}\}\text{Cu}]^+$, 13 %)
Elementaranalyse	Berechnet: C: 13,90 % H: 1,75 % N: 1,35 %
As ₅ Br ₃ C ₁₂ Cu ₃ FeH ₁₈ N	Gefunden: C: 13,82 % H: 1,61 % N: 1,32 %
M = 1037 g/mol	

4.5.3 Die Darstellung von $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**52**) und $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_4\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-As}_5)\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^5:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**53**)

Eine Lösung von 51 mg (0,26 mmol) CuI in 10 ml Acetonitril wird vorsichtig über eine grüne Lösung von 50 mg (0,088 mmol) **19a** in 10 ml CH₂Cl₂ geschichtet. An der Phasengrenze ist eine Braunfärbung zu beobachten. Nach 8 Tagen bei Raumtemperatur erhält man **52** in Form von schwarzen, blockförmigen Kristallen. Die überstehende Mutterlauge wird abdekantiert und bei -30 °C aufbewahrt. Nach 5 Tagen wird aus dieser Lösung **53** · n CH₂Cl₂ als schwarzer kristalliner Feststoff isoliert. Um die Identität der Verbindung **53** · n CH₂Cl₂ zu überprüfen, wurden mehrere Kristalle mittels Röntgenstrukturanalyse auf ihre Zellkonstanten hin untersucht.

Ausbeute **52**: 70 mg (0,074 mmol) = 84 % bezogen auf eingesetztes **19a**

Ausbeute **53** · n CH₂Cl₂: 11 mg (5,6 µmol) = 12 % bezogen auf eingesetztes **19a**

Analytische Daten für $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (**52**):

MS (ESI, CH₃CN) m/z : 1384 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$, 6 %),
 1194 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}]^+$, 30 %),
 670 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}\{\text{CH}_3\text{CN}\}\text{Cu}]^+$, 100 %),
 629 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}\text{Cu}]^+$, 8 %)

Analytische Daten für

$[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_4\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-As}_5)\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^5:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n \cdot n \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (**53**):

MS (ESI, CH₃CN) m/z : 1384 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$, 3 %),
 1194 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2\text{Cu}]^+$, 30 %),
 670 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}\{\text{CH}_3\text{CN}\}\text{Cu}]^+$, 100 %),
 629 ($[\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}\text{Cu}]^+$, 32 %)

4.5.4 Die Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5: \eta^5: \eta^1\text{-As}_5)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (**54**)

Eine grüne Lösung von 30 mg (53 μmol) $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**19a**) in 15 ml Toluol wird vorsichtig über eine farblose Lösung von 62 mg (53 μmol) $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**43**) in 15 ml CH_2Cl_2 geschichtet. An der Phasengrenze ist sofort eine Braunfärbung zu beobachten. Nach ca. 1 Woche werden schwarze nadelförmige Kristalle an der Phasengrenze beobachtet. Um die gut lösliche Verbindung **54** möglichst quantitativ auszukristallisieren, wird der Reaktionsansatz bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Die Mutterlauge wird entfernt, der Feststoff dreimal mit wenig Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 23 mg (7,9 μmol) = 44 % bezogen auf eingesetztes **19a**

Analytische Daten für $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5: \eta^5: \eta^1\text{-As}_5)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (**54**):

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 1,26$ (s, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CH_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 11,8$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 89,4 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$)
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CH_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75,6$ (s, $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$)
MS (ESI, CH_2Cl_2)	m/z : 1337 ($[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}_2]^+$, 1 %), 771 ($[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}]^+$, 100 %), 565 ($[\text{Cp}^*\text{FeAs}_5]^+$, 24 %), 967 ($[\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$, 100 %)
Elementaranalyse	Berechnet: C: 19,26 % H: 1,58 %
$\text{AlAs}_{15}\text{C}_{46}\text{F}_{36}\text{Fe}_3\text{H}_{45}\text{O}_4\text{Ti}$	Gefunden: C: 19,23 % H: 1,43 %
$M = 2869\text{ g/mol}$	

4.6 Die Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3: \eta^2: \eta^1\text{-As}_3)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (**58**)

Eine Lösung von 50 mg (98 μmol) $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**10**) in 7 ml Toluol wird über eine Lösung von 38 mg (33 μmol) $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**43**) in 10 ml CH_2Cl_2 geschichtet. Nachdem sich die Phasen vollständig durchmischt haben, wird die Lösung mit insgesamt

ca. 35 ml Hexan versetzt und bei -30 °C aufbewahrt. Verbindung **58** kristallisiert in Form von roten Stäbchen. Das Produkt wird mit sehr wenig CH₂Cl₂ gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 36 mg (13 µmol) = 40 % bezogen auf eingesetztes **10**

Analytische Daten für [Tl{Cp*Mo(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-As₃)₃]_n [Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (**58**):

¹ H-NMR (CH ₂ Cl ₂)	δ/ppm = 2,06 (s, C ₁₀ H ₁₅)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CH ₂ Cl ₂)	δ/ppm = 12,8 (s, C ₅ (CH ₃) ₅), 100,4 (s, C ₅ (CH ₃) ₅)
¹⁹ F{ ¹ H}-NMR (CH ₂ Cl ₂)	δ/ppm = -75,6 (s, Al(OC(CF ₃) ₃) ₄)
MS (ESI, CH ₂ Cl ₂)	<i>m/z</i> : 717 ([Tl{Cp*(CO) ₂ MoAs ₃ }] ⁺ , 16 %); 967 ([Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] ⁻ , 100 %)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (CO) = 1988 cm ⁻¹ , 1934 cm ⁻¹ , 1889 cm ⁻¹
Elementaranalyse	Berechnet: C: 23,07 % H: 1,68 %
AlAs ₉ C ₅₂ F ₃₆ H ₄₅ Mo ₃ O ₁₀ Tl	Gefunden: C: 23,40 % H: 1,66 %
M = 2707 g/mol	

4.7 Umsetzungen ausgehend von [Cp*Cr(μ,η⁵-As₅)CrCp*] (**21**)

4.7.1 Die Darstellung von [Cp*Cr(μ,η⁵-As₅)CrCp*] [PF₆] (**62**)

Es werden 100 mg (133 µmol) **21** in 45 ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wird zu dieser Lösung eine Lösung von 132 mg (399 µmol) [Cp₂Fe][PF₆] (**63**) zugetropft, wobei ein rascher Farbumschlag von Braun nach Dunkelgrün zu beobachten ist. Nach 10 min. Rühren wird das Lösungsmittel bei 0 °C am Vakuum entfernt. Das entstandene Ferrocen wird durch mehrmaliges Waschen mit Toluol aus dem zurückgebliebenen Feststoff gelöst. Das Produkt wird in THF aufgenommen und durch eine weitere Filtration von eventuellen unlöslichen Verunreinigungen befreit. Nach drei Tagen bei -30 °C erhält man **62** in Form von schwarzen, würfelförmigen Kristallen. Die überstehende Mutterlauge wird abdekantiert und die zurückgebliebenen Kristalle werden zweimal mit je ca. 5ml Hexan gewaschen. Letzte Reste von Lösungsmittel werden durch gründliches Trocknen am Vakuum entfernt.

Analytische Daten für $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*] [\text{PF}_6]$ (**62**):
$$M = 894,0 \text{ g/mol}$$

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen wurden entweder auf einem OXFORD Diffraction Gemini R Ultra oder einem OXFORD Diffraction Super Nova Diffraktometer durchgeführt. Das Gemini R Ultra verwendet als Strahlungsquellen wahlweise eine Cu- K_α oder eine Mo- K_α Röntgenquelle. Als Detektor dient ein *Ruby*-CCD-Detektor. Das Super Nova verfügt über eine Microsource-Cu- K_α Röntgenquelle und einen Atlas CCD-Detektor.

Mit dem Softwarepaket *CrysAlisPro* von OXFORD Diffraction wurde die Integration und Datenreduktion der Datensätze durchgeführt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit den Programmsystemen SIR97^[98] oder SHELXS^[99]. Die Verfeinerungen wurden mit dem Programm SHELXL^[99] vorgenommen. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms Diamond 2 angefertigt.

Die Messungen und Strukturlösungen wurden entweder vom Personal der kristallographischen Abteilung, *Manfred Zabel* oder *Sabine Stempfhuber*, oder von Mitarbeitern des Lehrstuhls durchgeführt: *Michael Bodensteiner*, *Maria Eckhardt*, *Michael Seidl*, *Markus Stubenhofer* und *Stefan Welsch* sei hiermit ausdrücklich für ihre Bemühungen gedankt.

5.2 Kristallographische Daten

5.2.1 [(Cp⁺Fe)₃As₆] (48c)

Verbindung **48c** kristallisiert in Form von schwarzen Plättchen. Die Lage der C-, As- und Fe-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₉ H ₆₃ As ₆ Fe ₃
Molekulargewicht [g/mol]	1148,97
Kristalldimensionen [mm]	0,23 x 0,15 x 0,05
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Wellenlänge	1,54178 Å
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12,4138(1) Å
	<i>b</i> = 24,0436(2) Å
	<i>c</i> = 29,2262(3) Å
	β = 90,31(1)°
	<i>V</i> = 8723,09(13) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,749
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	13,137
Messbereich θ [°]	3,54 – 66,77
Gemessene Reflexe	39679
Unabhängige Reflexe	15129
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	12423
Parameter	901
GOF in <i>F</i> ²	0,991
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0382 / 0,0944
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0484 / 0,0980
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,016 / 1,720

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **48c**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
As(1)	4079(1)	3250(1)	4319(1)	25(1)
As(2)	3021(1)	3318(1)	5189(1)	23(1)
As(3)	3739(1)	2207(1)	4316(1)	24(1)
As(4)	2733(1)	2261(1)	5168(1)	22(1)
As(5)	5495(1)	2606(1)	4675(1)	26(1)
As(6)	4461(1)	2664(1)	5523(1)	24(1)
Fe(1)	4903(1)	3443(1)	5048(1)	27(1)
Fe(2)	2380(1)	2861(1)	4525(1)	23(1)
Fe(3)	4479(1)	1879(1)	5023(1)	24(1)
C(1)	743(3)	3097(2)	4584(1)	20(1)
C(2)	1293(3)	3489(2)	4299(1)	19(1)
C(3)	1684(4)	3183(2)	3920(1)	22(1)
C(4)	1392(4)	2621(2)	3968(1)	23(1)
C(5)	797(3)	2560(2)	4380(1)	21(1)
C(6)	182(4)	2042(2)	4523(2)	24(1)
C(7)	-186(4)	2079(2)	5022(2)	27(1)
C(8)	845(4)	1513(2)	4452(2)	29(1)
C(9)	-819(4)	2007(2)	4215(2)	37(2)
C(10)	1276(4)	4122(2)	4338(1)	22(1)
C(11)	2377(4)	4381(2)	4277(2)	33(2)
C(12)	823(4)	4300(2)	4799(2)	26(1)
C(13)	514(4)	4331(2)	3957(2)	32(1)
C(14)	6311(4)	3804(2)	5334(2)	28(1)
C(15)	6232(3)	3964(2)	4867(1)	20(1)
C(16)	5242(4)	4263(2)	4820(2)	24(1)
C(17)	4743(4)	4290(2)	5260(2)	24(1)
C(18)	5412(4)	4005(2)	5584(2)	26(1)
C(19)	5266(4)	4029(2)	6099(2)	29(1)
C(20)	4085(5)	3998(2)	6227(2)	41(2)
C(21)	5710(6)	4592(2)	6252(2)	48(2)
C(22)	5892(6)	3572(3)	6340(2)	51(2)
C(23)	7097(4)	3940(2)	4505(2)	32(1)
C(24)	7615(4)	4522(2)	4499(2)	44(2)
C(25)	6640(5)	3808(2)	4035(2)	40(2)
C(26)	7957(4)	3506(2)	4631(2)	40(2)
C(27)	5741(4)	1289(2)	4955(1)	23(1)
C(28)	4796(4)	1052(2)	4764(1)	23(1)
C(29)	4018(4)	1049(2)	5121(2)	22(1)
C(30)	4505(4)	1260(2)	5531(2)	23(1)
C(31)	5589(4)	1405(2)	5428(2)	23(1)
C(32)	6480(4)	1553(2)	5767(2)	32(1)
C(33)	6025(4)	1680(2)	6240(2)	36(2)
C(34)	7202(5)	1035(3)	5795(2)	47(2)
C(35)	7146(4)	2053(2)	5611(2)	40(2)
C(36)	4711(4)	768(2)	4300(2)	29(1)
C(37)	5388(5)	1069(2)	3940(2)	38(2)
C(38)	5166(5)	174(2)	4360(2)	40(2)
C(39)	3546(4)	719(2)	4140(2)	34(1)
As(7)	2213(1)	3237(1)	2227(1)	23(1)
As(8)	944(1)	3139(1)	1427(1)	23(1)
As(9)	668(1)	2796(1)	2697(1)	23(1)
As(10)	-583(1)	2707(1)	1903(1)	23(1)
As(11)	777(1)	3859(1)	2590(1)	23(1)
As(12)	-489(1)	3767(1)	1793(1)	23(1)
Fe(4)	1397(1)	3988(1)	1821(1)	24(1)
Fe(5)	1265(1)	2425(1)	1987(1)	23(1)
Fe(6)	-861(1)	3350(1)	2513(1)	23(1)

C(40)	1283(4)	1557(2)	2112(1)	21(1)
C(41)	1157(3)	1647(2)	1627(1)	19(1)
C(42)	2085(4)	1951(2)	1492(2)	22(1)
C(43)	2764(3)	2031(2)	1879(1)	21(1)
C(44)	2274(4)	1780(2)	2264(1)	23(1)
C(45)	2812(4)	1679(2)	2730(2)	26(1)
C(46)	3355(4)	2199(2)	2925(2)	29(1)
C(47)	1990(4)	1454(2)	3075(1)	29(1)
C(48)	3688(4)	1236(2)	2652(2)	34(1)
C(49)	338(4)	1379(2)	1311(1)	23(1)
C(50)	36(4)	1759(2)	911(2)	28(1)
C(51)	899(4)	856(2)	1119(2)	30(1)
C(52)	-681(4)	1197(2)	1565(2)	34(2)
C(53)	1503(4)	4866(2)	1746(2)	24(1)
C(54)	1397(4)	4623(2)	1305(1)	22(1)
C(55)	2296(4)	4266(2)	1251(2)	25(1)
C(56)	2957(3)	4297(2)	1652(1)	22(1)
C(57)	2459(4)	4671(2)	1965(1)	22(1)
C(58)	2995(4)	4904(2)	2396(2)	27(1)
C(59)	2159(4)	5217(2)	2690(2)	33(1)
C(60)	3534(4)	4459(2)	2682(2)	33(1)
C(61)	3841(4)	5329(2)	2239(2)	36(2)
C(62)	637(4)	4795(2)	923(2)	29(1)
C(63)	313(4)	4300(2)	625(2)	37(2)
C(64)	-380(4)	5074(2)	1108(2)	36(2)
C(65)	1261(5)	5217(2)	633(2)	39(2)
C(66)	-2566(3)	3404(2)	2549(2)	23(1)
C(67)	-2109(4)	3907(2)	2721(1)	24(1)
C(68)	-1452(3)	3752(2)	3100(1)	21(1)
C(69)	-1510(4)	3172(2)	3164(1)	22(1)
C(70)	-2214(4)	2950(2)	2820(1)	23(1)
C(71)	-2656(4)	2359(2)	2815(2)	30(1)
C(72)	-1763(5)	1924(2)	2865(2)	39(2)
C(73)	-3427(5)	2312(2)	3226(2)	46(2)
C(74)	-3284(5)	2243(2)	2375(2)	42(2)
C(75)	-2411(4)	4500(2)	2593(2)	27(1)
C(76)	-1428(4)	4883(2)	2590(2)	35(2)
C(77)	-2986(4)	4525(2)	2129(2)	36(2)
C(78)	-3206(4)	4697(2)	2964(2)	37(2)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **48c**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	30(1)	24(1)	20(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
As(2)	28(1)	22(1)	20(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
As(3)	30(1)	22(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
As(4)	23(1)	22(1)	21(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
As(5)	26(1)	28(1)	24(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
As(6)	26(1)	26(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
Fe(1)	31(1)	27(1)	24(1)	-1(1)	5(1)	-6(1)
Fe(2)	29(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
Fe(3)	26(1)	24(1)	22(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(1)	20(2)	17(2)	22(2)	-1(2)	-2(2)	1(2)
C(2)	23(2)	16(2)	19(2)	-1(2)	-5(2)	3(2)
C(3)	28(2)	23(2)	15(2)	0(2)	-2(2)	4(2)
C(4)	31(2)	22(2)	15(2)	-2(2)	-3(2)	2(2)
C(5)	22(2)	16(2)	24(2)	1(2)	-7(2)	3(2)
C(6)	28(2)	18(2)	25(2)	-1(2)	-4(2)	-5(2)
C(7)	27(2)	24(2)	29(2)	2(2)	5(2)	-6(2)
C(8)	37(3)	14(2)	35(2)	-4(2)	0(2)	-2(2)
C(9)	38(3)	26(2)	46(3)	-3(2)	-15(2)	-10(2)
C(10)	31(2)	16(2)	20(2)	0(2)	-2(2)	4(2)
C(11)	38(3)	19(2)	42(3)	0(2)	7(2)	-2(2)
C(12)	33(3)	19(2)	26(2)	-3(2)	-1(2)	5(2)
C(13)	43(3)	26(2)	27(2)	6(2)	1(2)	8(2)
C(14)	24(2)	29(2)	31(2)	2(2)	-7(2)	-5(2)
C(15)	18(2)	20(2)	23(2)	-1(2)	5(2)	-7(2)
C(16)	33(2)	18(2)	21(2)	5(2)	5(2)	-1(2)
C(17)	32(2)	17(2)	24(2)	-4(2)	9(2)	-2(2)
C(18)	31(2)	24(2)	22(2)	-3(2)	3(2)	-14(2)
C(19)	38(3)	30(2)	19(2)	-1(2)	-3(2)	-13(2)
C(20)	48(3)	50(3)	25(2)	-5(2)	12(2)	-16(3)
C(21)	76(4)	45(3)	23(2)	-3(2)	2(3)	-28(3)
C(22)	70(4)	51(3)	33(3)	8(3)	-15(3)	-4(3)
C(23)	29(2)	27(2)	39(3)	-1(2)	15(2)	-6(2)
C(24)	36(3)	28(3)	67(4)	6(3)	23(3)	-7(2)
C(25)	50(3)	42(3)	29(3)	1(2)	20(2)	2(3)
C(26)	27(3)	36(3)	58(3)	3(3)	14(2)	0(2)
C(27)	23(2)	25(2)	20(2)	6(2)	3(2)	6(2)
C(28)	28(2)	19(2)	21(2)	2(2)	2(2)	6(2)
C(29)	20(2)	18(2)	27(2)	1(2)	0(2)	2(2)
C(30)	26(2)	22(2)	20(2)	5(2)	0(2)	1(2)
C(31)	24(2)	23(2)	23(2)	4(2)	-2(2)	3(2)
C(32)	22(2)	41(3)	33(2)	4(2)	-6(2)	0(2)
C(33)	37(3)	46(3)	26(2)	-3(2)	-12(2)	-2(2)
C(34)	38(3)	55(3)	47(3)	-3(3)	-18(3)	16(3)
C(35)	27(3)	51(3)	42(3)	3(3)	-11(2)	-9(2)
C(36)	43(3)	23(2)	22(2)	-4(2)	-2(2)	9(2)
C(37)	58(3)	34(3)	23(2)	1(2)	11(2)	19(3)
C(38)	60(4)	29(2)	31(3)	-3(2)	-4(2)	16(3)
C(39)	51(3)	27(2)	24(2)	-6(2)	-12(2)	6(2)
As(7)	24(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
As(8)	29(1)	23(1)	18(1)	0(1)	2(1)	2(1)
As(9)	29(1)	22(1)	17(1)	0(1)	2(1)	4(1)
As(10)	25(1)	23(1)	22(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
As(11)	26(1)	21(1)	21(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
As(12)	25(1)	24(1)	20(1)	2(1)	1(1)	3(1)
Fe(4)	28(1)	23(1)	23(1)	1(1)	1(1)	0(1)
Fe(5)	29(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
Fe(6)	26(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	1(1)

C(40)	29(2)	15(2)	20(2)	0(2)	6(2)	4(2)
C(41)	27(2)	14(2)	17(2)	-3(2)	4(2)	2(2)
C(42)	25(2)	19(2)	21(2)	-6(2)	9(2)	4(2)
C(43)	20(2)	19(2)	23(2)	-4(2)	1(2)	5(2)
C(44)	31(2)	18(2)	20(2)	-2(2)	4(2)	6(2)
C(45)	37(3)	22(2)	20(2)	-1(2)	-2(2)	12(2)
C(46)	36(3)	30(2)	21(2)	-3(2)	-7(2)	8(2)
C(47)	49(3)	25(2)	14(2)	3(2)	-3(2)	8(2)
C(48)	41(3)	31(2)	30(2)	-5(2)	-4(2)	17(2)
C(49)	26(2)	23(2)	19(2)	-4(2)	4(2)	-4(2)
C(50)	34(3)	28(2)	22(2)	-3(2)	-7(2)	-2(2)
C(51)	44(3)	21(2)	25(2)	-7(2)	-1(2)	-4(2)
C(52)	32(3)	39(3)	32(2)	-5(2)	4(2)	-13(2)
C(53)	30(2)	17(2)	25(2)	0(2)	8(2)	-2(2)
C(54)	24(2)	21(2)	22(2)	7(2)	3(2)	-3(2)
C(55)	29(2)	25(2)	20(2)	3(2)	8(2)	-2(2)
C(56)	19(2)	22(2)	25(2)	1(2)	5(2)	0(2)
C(57)	27(2)	17(2)	23(2)	1(2)	6(2)	-3(2)
C(58)	29(2)	27(2)	26(2)	-3(2)	1(2)	-9(2)
C(59)	41(3)	28(2)	31(2)	-7(2)	1(2)	-5(2)
C(60)	35(3)	31(2)	32(2)	-1(2)	-12(2)	-7(2)
C(61)	37(3)	35(3)	36(3)	0(2)	2(2)	-13(2)
C(62)	36(3)	26(2)	26(2)	6(2)	-3(2)	3(2)
C(63)	42(3)	40(3)	28(2)	3(2)	-10(2)	8(2)
C(64)	34(3)	35(3)	39(3)	8(2)	-3(2)	8(2)
C(65)	45(3)	45(3)	28(2)	19(2)	-1(2)	4(3)
C(66)	17(2)	30(2)	21(2)	-1(2)	2(2)	-2(2)
C(67)	24(2)	27(2)	20(2)	-1(2)	10(2)	4(2)
C(68)	23(2)	22(2)	17(2)	-3(2)	7(2)	2(2)
C(69)	26(2)	24(2)	15(2)	1(2)	6(2)	1(2)
C(70)	24(2)	26(2)	19(2)	1(2)	8(2)	-5(2)
C(71)	37(3)	23(2)	30(2)	-1(2)	9(2)	-10(2)
C(72)	60(4)	20(2)	36(3)	3(2)	5(3)	-5(2)
C(73)	55(4)	40(3)	42(3)	-2(2)	21(3)	-23(3)
C(74)	49(3)	39(3)	39(3)	-7(2)	3(3)	-18(3)
C(75)	31(2)	24(2)	26(2)	1(2)	9(2)	10(2)
C(76)	44(3)	20(2)	42(3)	2(2)	8(2)	3(2)
C(77)	41(3)	37(3)	29(2)	7(2)	2(2)	17(2)
C(78)	41(3)	32(3)	37(3)	2(2)	16(2)	17(2)

5.2.2 [(Cp⁺Fe)₃As₆{(η³-As₃)Fe}] (36b)

Verbindung **36b** kristallisiert in Form von schwarzen Plättchen. Die Lage der C-, As- und Fe-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₃ H ₅₁ As ₉ Fe ₄
Molekulargewicht [g/mol]	1345,42
Kristalldimensionen [mm]	0,20 x 0,18 x 0,07
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Wellenlänge	1,54178 Å
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 9,8819(3) Å b = 11,8419(4) Å c = 17,4558(6) Å α = 93,909(3)° β = 94,778(3)° γ = 96,367(3)° V = 2016,84(12) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,749
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	19,695
Messbereich θ [°]	3,77 – 66,54
Gemessene Reflexe	17613
Unabhängige Reflexe	6904
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	6454
Parameter	431
GOF in F ²	1,021
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0,0436 / 0,1131
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	0,0461 / 0,1151
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,638 / 2,305

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **36b**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
As(1)	5041(1)	7351(1)	2500(1)	20(1)
As(2)	4102(1)	8886(1)	3326(1)	20(1)
As(3)	3782(1)	6819(1)	3673(1)	20(1)
As(4)	1304(1)	6094(1)	3065(1)	22(1)
As(5)	3125(1)	6859(1)	1359(1)	22(1)
As(6)	1770(1)	9106(1)	2564(1)	23(1)
As(7)	-43(1)	6029(1)	1060(1)	70(1)
As(8)	-121(1)	8011(1)	1098(1)	59(1)
As(9)	-1103(1)	6961(1)	2042(1)	51(1)
Fe(1)	1913(1)	7989(1)	3664(1)	18(1)
Fe(2)	3754(1)	8770(1)	1927(1)	19(1)
Fe(3)	3300(1)	5713(1)	2436(1)	18(1)
Fe(4)	1405(1)	7256(1)	2083(1)	22(1)
C(1)	1337(6)	7537(5)	4751(3)	22(2)
C(2)	122(6)	7754(5)	4300(3)	25(2)
C(3)	307(6)	8887(5)	4099(3)	25(2)
C(4)	1631(6)	9400(5)	4431(3)	24(2)
C(5)	2256(6)	8562(5)	4849(3)	24(2)
C(6)	1496(6)	6486(5)	5171(3)	29(2)
C(7)	984(7)	6619(6)	5967(4)	37(2)
C(8)	-1161(6)	6935(6)	4149(4)	33(2)
C(9)	-744(7)	9492(6)	3686(4)	37(2)
C(10)	2164(8)	10626(5)	4423(4)	39(2)
C(11)	3592(6)	8741(6)	5330(3)	32(2)
C(12)	5520(6)	9867(5)	1747(3)	24(2)
C(13)	4423(6)	10530(4)	1866(3)	25(2)
C(14)	3358(6)	10199(5)	1264(3)	25(2)
C(15)	3776(6)	9325(5)	772(3)	24(2)
C(16)	5115(6)	9110(5)	1069(3)	23(2)
C(17)	6872(6)	9977(5)	2218(3)	29(2)
C(18)	7887(8)	10952(7)	1998(5)	55(3)
C(19)	4437(7)	11489(5)	2468(4)	33(2)
C(20)	2113(7)	10786(6)	1123(4)	34(2)
C(21)	3046(6)	8796(5)	27(3)	29(2)
C(22)	5966(6)	8328(5)	677(4)	30(2)
C(23)	4505(6)	4614(5)	1857(3)	24(2)
C(24)	3107(6)	4230(5)	1604(3)	25(2)
C(25)	2432(6)	3948(5)	2268(3)	25(2)
C(26)	3415(6)	4131(5)	2923(3)	25(2)
C(27)	4700(6)	4530(4)	2667(3)	24(2)
C(28)	5602(6)	4886(5)	1334(4)	29(2)
C(29)	6344(8)	3853(6)	1135(5)	44(2)
C(30)	2502(7)	4058(5)	784(3)	31(2)
C(31)	974(6)	3416(5)	2257(4)	34(2)
C(32)	3184(7)	3829(5)	3727(4)	34(2)
C(33)	6038(6)	4743(5)	3158(4)	32(2)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **36b**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	18(1)	15(1)	27(1)	3(1)	8(1)	2(1)
As(2)	22(1)	16(1)	23(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
As(3)	20(1)	17(1)	23(1)	2(1)	5(1)	2(1)
As(4)	20(1)	18(1)	28(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
As(5)	24(1)	18(1)	25(1)	1(1)	7(1)	2(1)
As(6)	24(1)	21(1)	26(1)	4(1)	9(1)	6(1)
As(7)	48(1)	72(1)	82(1)	-44(1)	-30(1)	25(1)
As(8)	34(1)	73(1)	69(1)	38(1)	-12(1)	-6(1)
As(9)	22(1)	89(1)	42(1)	8(1)	4(1)	-3(1)
Fe(1)	19(1)	15(1)	20(1)	1(1)	7(1)	2(1)
Fe(2)	21(1)	15(1)	22(1)	2(1)	8(1)	3(1)
Fe(3)	18(1)	14(1)	23(1)	0(1)	7(1)	1(1)
Fe(4)	20(1)	20(1)	26(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(1)	23(3)	21(3)	22(3)	1(2)	9(2)	0(2)
C(2)	22(3)	28(3)	25(3)	0(2)	9(2)	4(2)
C(3)	30(3)	28(3)	20(3)	0(2)	10(2)	11(2)
C(4)	33(3)	21(3)	22(3)	1(2)	18(2)	6(2)
C(5)	26(3)	27(3)	19(3)	-1(2)	10(2)	0(2)
C(6)	33(3)	24(3)	30(3)	8(2)	10(2)	1(2)
C(7)	38(4)	42(4)	35(3)	17(3)	16(3)	5(3)
C(8)	19(3)	39(4)	39(3)	-4(3)	11(2)	-2(2)
C(9)	40(4)	41(4)	37(3)	7(3)	15(3)	22(3)
C(10)	56(4)	24(3)	39(4)	2(3)	23(3)	1(3)
C(11)	28(3)	41(4)	26(3)	-1(3)	7(2)	-7(3)
C(12)	28(3)	18(3)	26(3)	9(2)	10(2)	-2(2)
C(13)	33(3)	13(3)	30(3)	6(2)	11(2)	1(2)
C(14)	30(3)	19(3)	30(3)	8(2)	12(2)	8(2)
C(15)	25(3)	22(3)	25(3)	5(2)	9(2)	-1(2)
C(16)	27(3)	19(3)	24(3)	4(2)	10(2)	0(2)
C(17)	31(3)	25(3)	30(3)	3(2)	4(2)	-5(2)
C(18)	39(4)	60(5)	58(5)	30(4)	-16(3)	-23(4)
C(19)	48(4)	19(3)	32(3)	2(2)	10(3)	3(3)
C(20)	35(3)	33(3)	37(3)	15(3)	10(3)	12(3)
C(21)	33(3)	30(3)	26(3)	3(2)	6(2)	5(2)
C(22)	30(3)	27(3)	34(3)	6(3)	13(2)	5(2)
C(23)	28(3)	14(3)	33(3)	1(2)	12(2)	4(2)
C(24)	28(3)	17(3)	30(3)	-2(2)	8(2)	4(2)
C(25)	24(3)	14(3)	37(3)	3(2)	10(2)	-3(2)
C(26)	29(3)	15(3)	32(3)	3(2)	11(2)	3(2)
C(27)	23(3)	14(3)	34(3)	0(2)	6(2)	2(2)
C(28)	27(3)	22(3)	41(3)	1(2)	17(3)	1(2)
C(29)	51(4)	29(4)	57(4)	1(3)	31(4)	6(3)
C(30)	38(3)	22(3)	32(3)	-7(2)	5(3)	3(3)
C(31)	29(3)	25(3)	47(4)	-5(3)	13(3)	-6(2)
C(32)	47(4)	24(3)	32(3)	9(3)	13(3)	2(3)
C(33)	30(3)	26(3)	40(3)	1(3)	-1(3)	7(2)

5.2.3 $[((\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-As}_3)] [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2 (\mathbf{49}) \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Toluol}$

Verbindung **49** · 2 CH₂Cl₂ · Toluol kristallisiert in Form von dunkelbraunen Plättchen. Die Lage der C-, Al-, As-, F-, Fe- und O-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₁₀₁ H ₁₀₂ Al ₂ As ₁₅ Cl ₄ F ₇₂ Fe ₈ O ₈
Molekulargewicht [g/mol]	4570,13
Kristalldimensionen [mm]	0,24 x 0,21 x 0,05
Messtemperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Wellenlänge	1,54178 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 15,8183(5) Å b = 16,4249(6) Å c = 16,4420(6) Å α = 60,071(4)° β = 75,681(3)° γ = 77,103(3)° V = 3561,7(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,131
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	12,359
Messbereich θ [°]	3,13 – 66,52
Gemessene Reflexe	23891
Unabhängige Reflexe	12218
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	11179
Parameter	1081
GOF in F ²	1,024
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0,0522 / 0,1310
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	0,0567 / 0,1346
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,361 / 1,728

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **49**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
As(1)	5032(1)	869(1)	4150(1)	52(1)
As(2)	5756(1)	-590(1)	5233(1)	51(1)
As(3)	4188(1)	-257(1)	5529(1)	52(1)
As(4)	4547(1)	2239(1)	5090(1)	26(1)
As(5)	4895(1)	2555(1)	6343(1)	30(1)
As(6)	6285(1)	1416(1)	6861(1)	33(1)
As(7)	4781(1)	970(1)	7862(1)	28(1)
As(8)	4377(1)	-109(1)	7335(1)	23(1)
As(9)	6594(1)	550(1)	5855(1)	26(1)
Fe(1)	5120(1)	646(1)	5782(1)	21(1)
Fe(2)	3803(1)	1521(1)	6691(1)	22(1)
Fe(3)	5857(1)	-153(1)	7456(1)	26(1)
Fe(4)	6035(1)	2182(1)	5212(1)	29(1)
C(1)	2746(4)	2642(4)	6424(4)	32(2)
C(2)	2596(3)	2020(4)	6121(4)	29(2)
C(3)	2533(3)	1112(4)	6917(4)	24(2)
C(4)	2642(3)	1166(4)	7730(4)	29(2)
C(5)	2779(3)	2111(4)	7421(4)	32(2)
C(6)	2858(4)	2482(5)	8071(5)	45(2)
C(7)	2530(4)	388(5)	8736(4)	38(2)
C(8)	2275(4)	281(4)	6938(4)	32(2)
C(9)	2402(4)	2308(5)	5163(4)	39(2)
C(10)	2780(5)	3685(4)	5829(6)	49(2)
C(11)	7339(4)	2571(5)	4645(6)	51(2)
C(12)	6755(4)	3320(4)	4770(5)	42(2)
C(13)	6096(4)	3628(4)	4186(5)	37(2)
C(14)	6280(5)	3066(5)	3703(5)	49(3)
C(15)	7035(5)	2421(5)	3993(6)	56(3)
C(16)	7512(7)	1772(6)	3587(7)	86(3)
C(17)	5810(6)	3211(6)	2948(5)	64(3)
C(18)	5404(5)	4454(4)	4028(5)	42(2)
C(19)	6868(5)	3752(5)	5343(6)	51(2)
C(20)	8167(5)	2093(6)	5064(9)	81(4)
C(21)	5734(4)	-1237(4)	8892(5)	39(2)
C(22)	6471(4)	-752(5)	8667(4)	41(2)
C(23)	7071(4)	-885(5)	7935(5)	42(2)
C(24)	6705(4)	-1445(5)	7699(5)	43(2)
C(25)	5885(4)	-1664(4)	8291(5)	38(2)
C(26)	5325(5)	-2329(5)	8368(6)	56(3)
C(27)	7182(6)	-1835(6)	7032(6)	67(3)
C(28)	7977(5)	-573(7)	7545(6)	70(3)
C(29)	6641(6)	-289(6)	9191(5)	60(3)
C(30)	4990(5)	-1368(6)	9696(5)	54(2)
Al(1)	1146(1)	6385(1)	1492(1)	26(1)
F(1A)	1326(4)	3520(5)	3176(5)	50(2)
F(2A)	1009(9)	4320(10)	1771(9)	57(4)
F(3A)	207(13)	3353(12)	2809(15)	110(6)
F(4A)	-712(5)	5085(5)	1770(4)	48(2)
F(5A)	-1329(4)	4392(6)	3214(5)	62(2)
F(6A)	-1133(6)	5864(7)	2558(8)	58(3)
F(7A)	744(5)	4369(5)	4276(5)	42(2)
F(8A)	-607(6)	4924(6)	4296(6)	49(3)
F(9A)	-196(4)	3497(4)	4503(4)	50(2)
F(10)	2445(6)	5364(9)	2974(6)	174(6)
F(11)	3087(6)	4155(5)	2612(6)	143(4)
F(12)	3836(8)	5092(8)	2630(8)	185(6)
F(13)	4307(4)	6523(5)	792(8)	156(4)

F(14)	3124(5)	7321(5)	241(7)	157(4)
F(15)	3258(6)	6915(6)	1689(8)	145(5)
F(16)	4319(4)	4756(5)	1098(7)	132(4)
F(17)	3679(7)	5874(8)	-146(6)	163(5)
F(18)	3056(5)	4538(6)	969(7)	129(4)
F(19A)	1084(5)	6665(5)	-1633(5)	57(2)
F(20A)	1214(6)	5590(4)	-218(5)	76(3)
F(21A)	2083(5)	6707(7)	-939(5)	89(3)
F(22A)	-436(7)	6257(6)	-349(5)	66(3)
F(23A)	-462(6)	7668(6)	-1449(5)	83(3)
F(24A)	-967(4)	7384(6)	4(5)	68(3)
F(25A)	89(7)	8695(5)	-774(5)	90(3)
F(26A)	1049(7)	8434(5)	-1852(4)	83(3)
F(27A)	1513(7)	8156(8)	-579(6)	86(4)
F(28A)	337(6)	7895(6)	3538(6)	88(3)
F(29A)	1111(6)	6656(6)	3532(5)	78(3)
F(30A)	-296(7)	6968(8)	3329(9)	91(4)
F(31)	2045(3)	8091(4)	2373(4)	79(2)
F(32A)	1808(5)	8878(5)	929(5)	61(3)
F(33A)	974(6)	9343(5)	1897(8)	77(4)
F(34A)	165(6)	9107(5)	677(6)	80(3)
F(35A)	-605(4)	8878(6)	2065(7)	77(3)
F(36A)	-554(4)	7876(6)	1582(6)	69(3)
O(1)	539(3)	5562(3)	2454(3)	46(2)
O(2)	2205(3)	5914(4)	1313(6)	78(2)
O(3)	680(5)	6732(4)	511(4)	80(2)
O(4)	1098(3)	7323(3)	1681(3)	47(2)
C(32)	162(4)	4761(4)	2899(4)	28(2)
C(33A)	663(6)	3959(6)	2694(6)	35(3)
C(34A)	-770(6)	5015(7)	2616(7)	39(3)
C(35A)	20(6)	4386(7)	4015(7)	38(3)
C(36)	3051(4)	5731(4)	1362(5)	42(2)
C(37)	3140(9)	5017(12)	2438(14)	145(8)
C(38)	3444(6)	6632(9)	1026(14)	121(6)
C(39)	3552(9)	5223(10)	762(13)	115(6)
C(40)	592(5)	7183(6)	-382(5)	55(2)
C(41A)	1227(16)	6479(13)	-776(12)	87(8)
C(42A)	-359(8)	7084(10)	-556(9)	65(4)
C(43)	872(9)	8161(7)	-965(6)	88(4)
C(44)	737(4)	7861(4)	2107(5)	37(2)
C(45A)	482(10)	7345(10)	3128(10)	70(5)
C(46A)	1399(8)	8569(8)	1796(10)	56(4)
C(47A)	-85(7)	8456(10)	1570(12)	63(5)
F(1B)	177(13)	3324(16)	2809(12)	34(5)
F(2B)	-408(12)	4809(13)	1628(13)	62(5)
F(3B)	990(20)	4540(20)	1530(20)	57(8)
F(4B)	-1126(11)	4061(12)	3625(12)	63(4)
F(5B)	-787(14)	4864(16)	4126(16)	55(6)
F(6B)	-1242(16)	5561(15)	2741(16)	51(6)
F(7B)	1598(9)	3834(10)	3152(10)	49(4)
F(8B)	1009(11)	4604(12)	3967(12)	53(5)
F(9B)	465(10)	3347(10)	4246(10)	61(3)
F(19B)	1259(13)	6435(15)	-1064(19)	56(5)
F(20B)	24(16)	6130(18)	-374(18)	92(8)
F(21B)	287(10)	7459(11)	-1764(11)	68(4)
F(25B)	1278(12)	8612(13)	-562(14)	70(5)
F(26B)	602(11)	8968(12)	-1658(12)	73(4)
F(27B)	1804(11)	8025(12)	-1520(11)	72(4)
F(28B)	-3(10)	6592(11)	3604(11)	43(4)
F(29B)	1715(11)	6601(10)	3177(11)	63(4)

F(30B)	1161(11)	7661(11)	3592(11)	71(4)
F(32B)	1223(12)	9199(11)	932(11)	68(4)
F(33B)	-171(11)	9183(11)	1353(12)	60(3)
F(34B)	601(11)	9330(13)	2149(13)	58(5)
F(35B)	-513(9)	8003(9)	3323(9)	55(3)
F(36B)	-715(8)	7487(9)	2435(10)	51(3)
C(33B)	288(18)	4360(18)	2159(19)	58(6)
C(34B)	-779(18)	4839(19)	3350(20)	62(6)
C(35B)	812(14)	4124(15)	3575(15)	43(5)
C(41B)	509(15)	6860(16)	-912(16)	46(5)
C(45B)	1433(14)	7519(15)	2850(15)	43(5)
C(46B)	587(16)	8901(17)	1651(17)	53(5)
C(47B)	-145(18)	7512(18)	2864(18)	45(5)
Cl(1A)	6916(3)	6913(3)	110(3)	56(1)
Cl(1B)	7232(4)	6904(4)	-116(4)	71(1)
Cl(2A)	7136(3)	5130(3)	1880(3)	54(1)
Cl(2B)	6793(5)	5371(5)	1843(5)	101(2)
C(31A)	7355(16)	5783(16)	753(16)	72(6)
C(31B)	7685(14)	5841(13)	732(14)	57(5)
C(48)	569(8)	966(8)	5160(8)	87(3)
C(49)	294(11)	24(12)	6040(12)	62(4)
C(50)	-29(6)	-548(6)	5827(6)	60(2)
C(51)	344(12)	1071(14)	4347(14)	69(5)
C(52)	-224(9)	-376(9)	5001(10)	42(3)
F(22B)	-731(9)	7033(9)	776(10)	57(3)
F(23B)	-884(10)	8089(12)	-643(12)	71(4)
F(24B)	-379(10)	8431(11)	203(11)	68(4)
C(42B)	-400(16)	7773(16)	-52(17)	51(5)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **49**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	114(2)	25(1)	25(1)	-10(1)	-15(1)	-22(1)
As(2)	47(1)	63(1)	80(1)	-61(1)	-38(1)	28(1)
As(3)	42(1)	87(1)	60(1)	-62(1)	26(1)	-39(1)
As(4)	27(1)	21(1)	28(1)	-14(1)	4(1)	-6(1)
As(5)	26(1)	30(1)	42(1)	-27(1)	5(1)	-7(1)
As(6)	23(1)	43(1)	47(1)	-34(1)	0(1)	-7(1)
As(7)	24(1)	38(1)	32(1)	-25(1)	0(1)	-4(1)
As(8)	22(1)	24(1)	24(1)	-13(1)	0(1)	-4(1)
As(9)	21(1)	30(1)	34(1)	-22(1)	3(1)	-5(1)
Fe(1)	20(1)	21(1)	24(1)	-13(1)	2(1)	-4(1)
Fe(2)	20(1)	24(1)	26(1)	-16(1)	3(1)	-4(1)
Fe(3)	23(1)	33(1)	29(1)	-20(1)	-4(1)	-2(1)
Fe(4)	26(1)	26(1)	40(1)	-22(1)	10(1)	-11(1)
C(1)	22(3)	27(3)	44(3)	-19(3)	1(2)	3(2)
C(2)	18(3)	34(3)	32(3)	-17(2)	0(2)	1(2)
C(3)	15(2)	29(3)	29(3)	-17(2)	3(2)	-3(2)
C(4)	17(3)	42(3)	35(3)	-26(3)	3(2)	-4(2)
C(5)	18(3)	42(3)	45(3)	-32(3)	2(2)	-1(2)
C(6)	32(3)	63(4)	68(5)	-58(4)	1(3)	-2(3)
C(7)	26(3)	60(4)	29(3)	-22(3)	4(2)	-12(3)
C(8)	30(3)	34(3)	37(3)	-19(3)	-4(2)	-8(2)
C(9)	32(3)	44(4)	35(3)	-14(3)	-7(3)	-2(3)
C(10)	41(4)	27(3)	69(5)	-21(3)	-3(3)	2(3)
C(11)	30(3)	32(3)	84(6)	-30(4)	23(3)	-19(3)
C(12)	35(3)	29(3)	65(4)	-26(3)	9(3)	-17(3)
C(13)	44(4)	28(3)	40(3)	-19(3)	10(3)	-17(3)
C(14)	63(5)	39(4)	45(4)	-26(3)	29(3)	-34(3)
C(15)	55(4)	35(4)	67(5)	-32(4)	45(4)	-28(3)
C(16)	106(7)	48(5)	83(6)	-43(5)	71(6)	-38(5)
C(17)	106(7)	56(5)	41(4)	-28(4)	25(4)	-56(5)
C(18)	52(4)	33(3)	42(4)	-18(3)	-5(3)	-7(3)
C(19)	49(4)	33(3)	82(5)	-30(4)	-16(4)	-11(3)
C(20)	24(3)	46(4)	155(10)	-42(5)	11(5)	-12(3)
C(21)	43(4)	37(3)	36(3)	-16(3)	-9(3)	-2(3)
C(22)	48(4)	47(4)	32(3)	-19(3)	-15(3)	-5(3)
C(23)	28(3)	60(4)	34(3)	-18(3)	-16(3)	3(3)
C(24)	45(4)	44(4)	40(3)	-24(3)	-24(3)	23(3)
C(25)	42(4)	33(3)	42(4)	-18(3)	-20(3)	4(3)
C(26)	68(5)	29(3)	77(5)	-19(4)	-40(4)	2(3)
C(27)	85(6)	60(5)	54(5)	-37(4)	-27(4)	38(4)
C(28)	34(4)	98(7)	62(5)	-23(5)	-18(4)	-4(4)
C(29)	86(6)	72(5)	36(4)	-27(4)	-17(4)	-24(4)
C(30)	55(4)	52(4)	41(4)	-17(3)	10(3)	-10(3)
Al(1)	25(1)	23(1)	24(1)	-10(1)	1(1)	-1(1)
F(1A)	42(3)	45(3)	73(4)	-38(3)	-19(3)	12(3)
F(2A)	68(6)	63(7)	46(7)	-40(6)	6(5)	-2(5)
F(3A)	139(11)	50(5)	184(14)	-72(7)	-62(8)	-6(5)
F(4A)	47(4)	63(4)	39(4)	-20(3)	-18(3)	-11(3)
F(5A)	38(3)	78(5)	49(4)	-6(4)	-5(3)	-33(3)
F(6A)	45(4)	46(5)	77(6)	-25(5)	-24(4)	14(4)
F(7A)	51(4)	42(4)	36(4)	-15(3)	-17(3)	-10(3)
F(8A)	52(5)	57(5)	40(4)	-31(4)	3(3)	0(3)
F(9A)	69(4)	35(3)	26(3)	1(2)	-2(3)	-17(3)
F(10)	93(6)	324(15)	106(6)	-119(8)	-17(5)	20(7)
F(11)	191(8)	58(4)	134(6)	21(4)	-82(6)	-36(5)
F(12)	190(10)	204(10)	191(10)	-82(8)	-137(9)	14(8)
F(13)	42(3)	91(5)	294(12)	-72(6)	18(5)	-26(3)

F(14)	108(5)	56(4)	198(9)	37(5)	-39(6)	-33(4)
F(15)	129(6)	126(6)	262(11)	-153(8)	-31(7)	-11(5)
F(16)	58(4)	118(5)	225(9)	-107(6)	-5(5)	27(4)
F(17)	175(9)	223(11)	73(5)	-67(6)	41(5)	-67(8)
F(18)	116(5)	120(6)	219(9)	-132(6)	-41(6)	5(4)
F(19A)	85(5)	58(4)	36(3)	-29(3)	0(3)	-18(3)
F(20A)	111(6)	34(3)	55(4)	-18(3)	12(4)	6(3)
F(21A)	53(4)	148(8)	56(4)	-54(5)	5(4)	7(5)
F(22A)	98(7)	59(5)	53(4)	-32(4)	-20(5)	-10(5)
F(23A)	83(6)	102(6)	50(4)	-26(4)	-29(4)	11(5)
F(24A)	47(4)	91(5)	60(4)	-38(4)	-4(3)	3(4)
F(25A)	159(8)	29(3)	64(5)	-22(3)	-9(5)	12(4)
F(26A)	155(8)	38(3)	31(3)	-9(3)	29(4)	-35(4)
F(27A)	112(7)	91(7)	64(5)	-37(5)	17(5)	-64(6)
F(28A)	115(7)	96(6)	77(5)	-68(5)	0(5)	-7(5)
F(29A)	98(6)	73(5)	33(3)	-5(3)	-2(4)	-13(4)
F(30A)	77(7)	92(8)	104(8)	-63(7)	52(6)	-43(6)
F(31)	50(3)	110(4)	106(4)	-64(4)	-25(3)	-19(3)
F(32A)	65(5)	55(4)	58(4)	-17(3)	4(3)	-35(4)
F(33A)	67(6)	50(4)	145(9)	-67(5)	-20(6)	-7(4)
F(34A)	106(6)	59(4)	62(5)	-18(4)	-39(5)	19(4)
F(35A)	36(3)	104(6)	150(8)	-111(6)	-25(4)	24(4)
F(36A)	29(3)	98(5)	129(7)	-90(5)	-19(4)	1(3)
O(1)	45(3)	38(2)	52(3)	-20(2)	10(2)	-22(2)
O(2)	25(2)	47(3)	145(6)	-43(4)	5(3)	0(2)
O(3)	156(6)	44(3)	46(3)	-23(3)	-52(4)	23(3)
O(4)	57(3)	44(3)	53(3)	-32(2)	5(2)	-22(2)
C(32)	32(3)	24(3)	27(3)	-10(2)	-3(2)	-7(2)
C(33A)	45(5)	28(4)	30(5)	-12(4)	-9(4)	-3(4)
C(34A)	29(5)	46(6)	39(6)	-17(5)	-5(4)	-6(4)
C(35A)	41(5)	38(5)	34(5)	-16(4)	-8(4)	-1(4)
C(36)	29(3)	33(3)	58(4)	-22(3)	1(3)	-1(3)
C(37)	72(8)	120(12)	190(18)	-24(12)	-35(10)	-18(8)
C(38)	38(5)	77(8)	219(17)	-55(10)	0(7)	-11(5)
C(39)	94(9)	101(9)	160(14)	-78(10)	-20(9)	9(7)
C(40)	56(4)	68(5)	21(3)	-7(3)	-3(3)	-9(4)
C(41A)	150(20)	62(10)	38(9)	-26(8)	-30(10)	33(10)
C(42A)	53(7)	75(9)	54(7)	-25(7)	1(6)	-6(6)
C(43)	154(11)	62(6)	41(5)	-27(4)	-15(6)	4(6)
C(44)	27(3)	34(3)	56(4)	-27(3)	-6(3)	-3(2)
C(45A)	81(10)	63(8)	61(8)	-35(7)	14(8)	-14(7)
C(46A)	50(6)	43(6)	80(9)	-28(6)	-16(6)	-11(5)
C(47A)	34(6)	79(9)	123(12)	-87(10)	-20(6)	12(5)

5.2.4 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (50)

Verbindung **50** kristallisiert in Form von schwarzen Blöcken. Die Lage der C-, As-, Cl-, Cu-, Fe- und N-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{As}_5\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{FeN}$
Molekulargewicht [g/mol]	903,72
Kristalldimensionen [mm]	0,29 x 0,20 x 0,16
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	Gemini R Ultra
Strahlungsart	Mo- K_α
Wellenlänge	0,71073 Å
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 11,660(3)$ Å $b = 21,626(6)$ Å $c = 8,490(2)$ Å $\beta = 90,00(2)^\circ$ $V = 2140,8(10)$ Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,804
$\mu(\text{Mo-}\text{K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	11,647
Messbereich θ [°]	2,58 – 30,53
Gemessene Reflexe	24053
Unabhängige Reflexe	6531
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5955
Parameter	233
GOF in F^2	1,042
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0427 / 0,1015
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0464 / 0,1030
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,411 / 1,744

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **50**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
As(1)	1789(1)	10119(1)	6029(1)	13(1)
As(2)	687(1)	9709(1)	8115(1)	14(1)
As(3)	1944(1)	9281(1)	10055(1)	14(1)
As(4)	3858(1)	9490(1)	9261(1)	13(1)
As(5)	3756(1)	10102(1)	6893(1)	13(1)
Cu(1)	2557(1)	11084(1)	7318(1)	15(1)
Cu(2)	3860(1)	10616(1)	9612(1)	17(1)
Cu(3)	1471(1)	10393(1)	10188(1)	17(1)
Fe(1)	2486(1)	9149(1)	7228(1)	10(1)
Cl(1)	4079(1)	11598(1)	8699(2)	19(1)
Cl(2)	2876(1)	10630(1)	12009(2)	17(1)
Cl(3)	998(1)	11326(1)	9066(2)	16(1)
N(1)	2341(4)	11620(2)	5375(6)	18(1)
C(1)	1784(5)	8612(2)	5395(6)	14(1)
C(2)	1689(5)	8286(2)	6860(7)	16(2)
C(3)	2824(5)	8196(2)	7454(6)	15(1)
C(4)	3607(5)	8461(2)	6374(6)	14(1)
C(5)	2968(5)	8721(2)	5102(6)	12(1)
C(6)	819(6)	8753(3)	4295(7)	24(2)
C(7)	605(6)	8043(3)	7547(8)	27(2)
C(8)	3154(7)	7834(3)	8909(7)	27(2)
C(9)	4892(6)	8418(3)	6475(8)	28(2)
C(10)	3455(6)	9017(3)	3680(6)	23(2)
C(11)	2333(5)	11860(2)	4196(7)	15(1)
C(12)	2317(5)	12173(2)	2659(6)	17(1)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **50**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	18(1)	11(1)	10(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
As(2)	13(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
As(3)	20(1)	13(1)	9(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
As(4)	16(1)	11(1)	13(1)	-1(1)	-5(1)	1(1)
As(5)	15(1)	11(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
Cu(1)	19(1)	12(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
Cu(2)	25(1)	12(1)	15(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
Cu(3)	23(1)	14(1)	15(1)	-2(1)	-4(1)	1(1)
Fe(1)	14(1)	8(1)	8(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
Cl(1)	21(1)	12(1)	24(1)	2(1)	-6(1)	-1(1)
Cl(2)	22(1)	16(1)	12(1)	-3(1)	-3(1)	-1(1)
Cl(3)	19(1)	16(1)	13(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
N(1)	22(3)	12(2)	19(2)	0(2)	-1(2)	-1(2)
C(1)	16(3)	12(2)	15(2)	-4(2)	-3(2)	3(2)
C(2)	20(3)	7(2)	21(3)	-3(2)	1(2)	-4(2)
C(3)	25(3)	8(2)	13(2)	2(2)	-4(2)	2(2)
C(4)	13(3)	11(2)	17(2)	-4(2)	-4(2)	0(2)
C(5)	18(3)	7(2)	10(2)	-4(2)	-1(2)	1(2)
C(6)	23(3)	26(3)	24(3)	-10(3)	-13(2)	4(3)
C(7)	26(3)	20(3)	36(4)	-8(3)	6(3)	-14(3)
C(8)	47(4)	14(2)	20(3)	5(2)	-6(3)	0(3)
C(9)	20(3)	24(3)	39(4)	-15(3)	-8(3)	5(3)
C(10)	37(4)	20(3)	11(2)	0(2)	5(2)	-2(3)
C(11)	19(3)	9(2)	17(2)	-1(2)	-1(2)	-1(2)
C(12)	20(3)	13(2)	18(2)	3(2)	0(2)	0(2)

5.2.5 $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Br})_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n\}$ (**51**)

Verbindung **51** kristallisiert in Form von rot-braunen Plättchen. Die Lage der C-, As-, Br-, Cu-, Fe- und N-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{As}_5\text{Br}_3\text{Cu}_3\text{FeN}$
Molekulargewicht [g/mol]	1037,07
Kristalldimensionen [mm]	0,11 x 0,07 x 0,01
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu- K_α
Wellenlänge	1,54178 Å
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 11,8229(4)$ Å
	$b = 21,7908(8)$ Å
	$c = 8,6497(2)$ Å
	$\beta = 90,118(2)^\circ$
	$V = 2228,42(12)$ Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	3,091
$\mu(\text{Cu-}K_\alpha)$ [mm ⁻¹]	22,890
Messbereich θ [°]	3,74 – 65,08
Gemessene Reflexe	15185
Unabhängige Reflexe	3774
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3269
Parameter	232
GOF in F^2	1,052
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0381 / 0,0839
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0472 / 0,0889
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,102 / 1,092

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **51**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Br(1)	2101(1)	601(1)	2893(1)	19(1)
Br(2)	4064(1)	1343(1)	5919(1)	18(1)
Br(3)	846(1)	1623(1)	6306(1)	21(1)
As(1)	1150(1)	-523(1)	5804(1)	16(1)
As(2)	3033(1)	-740(1)	5005(1)	17(1)
As(3)	4291(1)	-307(1)	6873(1)	16(1)
As(4)	3216(1)	112(1)	8923(1)	16(1)
As(5)	1268(1)	95(1)	8109(1)	16(1)
Cu(1)	1184(1)	596(1)	5444(1)	21(1)
Cu(2)	3535(1)	363(1)	4813(1)	21(1)
Cu(3)	2439(1)	1080(1)	7700(1)	18(1)
Fe(1)	2515(1)	-858(1)	7793(1)	12(1)
N(1)	2644(4)	1614(2)	9598(6)	20(2)
C(1)	1419(5)	-1541(3)	8663(7)	18(2)
C(2)	2176(5)	-1806(3)	7618(7)	20(2)
C(3)	3299(5)	-1716(3)	8176(7)	22(2)
C(4)	3209(5)	-1379(3)	9602(7)	20(2)
C(5)	2052(5)	-1275(3)	9897(7)	16(2)
C(6)	139(6)	-1579(3)	8622(9)	36(2)
C(7)	1857(7)	-2173(3)	6210(8)	37(2)
C(8)	4374(7)	-1955(4)	7511(10)	40(3)
C(9)	4181(6)	-1236(4)	10641(9)	37(2)
C(10)	1574(6)	-981(3)	11295(8)	29(2)
C(11)	2669(4)	1852(3)	10775(7)	16(2)
C(12)	2702(5)	2153(3)	12272(7)	18(2)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **51**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br(1)	26(1)	17(1)	15(1)	2(1)	-2(1)	1(1)
Br(2)	20(1)	17(1)	16(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
Br(3)	21(1)	15(1)	28(1)	-2(1)	-4(1)	1(1)
As(1)	17(1)	14(1)	17(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
As(2)	22(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
As(3)	15(1)	17(1)	17(1)	1(1)	0(1)	0(1)
As(4)	20(1)	13(1)	14(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
As(5)	17(1)	14(1)	16(1)	0(1)	2(1)	1(1)
Cu(1)	30(1)	15(1)	18(1)	0(1)	1(1)	0(1)
Cu(2)	27(1)	16(1)	19(1)	1(1)	-5(1)	-1(1)
Cu(3)	21(1)	15(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Fe(1)	14(1)	11(1)	12(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
N(1)	22(3)	18(2)	19(3)	-1(2)	0(2)	1(2)
C(1)	18(3)	11(3)	25(3)	10(2)	-2(2)	-3(2)
C(2)	28(3)	10(3)	21(3)	1(2)	-6(3)	3(3)
C(3)	27(3)	17(3)	23(3)	5(3)	5(3)	5(3)
C(4)	24(3)	17(3)	19(3)	6(2)	-7(3)	-3(3)
C(5)	20(3)	14(3)	15(3)	4(2)	2(2)	-1(2)
C(6)	22(3)	33(4)	53(5)	24(3)	-11(3)	-12(3)
C(7)	66(5)	21(3)	23(4)	-7(3)	-9(3)	-4(3)
C(8)	43(4)	32(4)	45(5)	17(3)	20(3)	19(3)
C(9)	29(4)	35(4)	46(4)	11(3)	-26(3)	-7(3)
C(10)	42(4)	20(3)	26(3)	-2(3)	8(3)	6(3)
C(11)	7(3)	17(3)	25(3)	7(3)	4(2)	1(2)
C(12)	22(3)	14(3)	19(3)	-4(2)	-1(2)	-2(2)

5.2.6 $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$ (52)

Verbindung **52** kristallisiert in Form von schwarzen Blöcken. Die Lage der C-, As-, Cu-, Fe- und I-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{As}_5\text{Cu}_2\text{FeI}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	946,57
Kristalldimensionen [mm]	0,10 x 0,05 x 0,04
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu- K_α
Wellenlänge	1,54178 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 8,4256(6)$ Å
	$b = 10,9119(8)$ Å
	$c = 11,4820(9)$ Å
	$\alpha = 71,256(7)^\circ$
	$\beta = 81,825(6)^\circ$
	$\gamma = 78,273(6)$
	$V = 975,42(13)$ Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	3,223
$\mu(\text{Cu-}K_\alpha)$ [mm ⁻¹]	42,587
Messbereich θ [°]	4,08 – 51,52
Gemessene Reflexe	4805
Unabhängige Reflexe	2111
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1547
Parameter	162
GOF in F^2	0,941
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0337 / 0,0711
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0485 / 0,0727
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,143 / 1,050

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **52**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
I(1)	8624(1)	4159(1)	1432(1)	15(1)
I(2)	3913(1)	3598(1)	1471(1)	17(1)
As(1)	1370(2)	7665(1)	972(1)	17(1)
As(2)	5025(2)	6302(1)	2927(1)	21(1)
As(3)	4130(2)	7765(1)	1000(1)	18(1)
As(4)	524(2)	6203(1)	2906(1)	20(1)
As(5)	2750(2)	5475(1)	4115(1)	23(1)
Cu(1)	1205(2)	5402(2)	1044(2)	19(1)
Cu(2)	5596(2)	5550(2)	1027(2)	21(1)
Fe(1)	2304(2)	7809(2)	2879(2)	13(1)
C(1)	3152(13)	9349(10)	3211(11)	16(2)
C(2)	2507(14)	8533(10)	4327(11)	16(2)
C(3)	852(14)	8585(11)	4220(11)	16(2)
C(4)	478(13)	9408(10)	3030(11)	16(2)
C(5)	1931(13)	9863(11)	2375(11)	16(2)
C(6)	4863(13)	9650(11)	2936(11)	25(5)
C(7)	3414(13)	7843(10)	5439(10)	22(5)
C(8)	-357(13)	7942(11)	5236(10)	25(5)
C(9)	-1145(13)	9794(11)	2516(11)	28(5)
C(10)	2045(12)	10825(10)	1122(10)	15(4)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **52**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	18(1)	17(1)	12(1)	-5(1)	-3(1)	-3(1)
I(2)	22(1)	14(1)	16(1)	-6(1)	-4(1)	-2(1)
As(1)	23(1)	14(1)	15(1)	-5(1)	-8(1)	0(1)
As(2)	22(1)	23(1)	20(1)	-12(1)	-9(1)	4(1)
As(3)	21(1)	15(1)	18(1)	-8(1)	1(1)	-3(1)
As(4)	26(1)	23(1)	18(1)	-12(1)	3(1)	-11(1)
As(5)	41(1)	15(1)	12(1)	-2(1)	-5(1)	-3(1)
Cu(1)	24(1)	20(1)	18(1)	-10(1)	-5(1)	-4(1)
Cu(2)	26(1)	19(1)	19(1)	-9(1)	-3(1)	-1(1)
Fe(1)	17(1)	11(1)	12(1)	-6(1)	-2(1)	-3(1)
C(1)	14(3)	11(3)	22(4)	-10(3)	-2(3)	5(3)
C(2)	14(3)	11(3)	22(4)	-10(3)	-2(3)	5(3)
C(3)	14(3)	11(3)	22(4)	-10(3)	-2(3)	5(3)
C(4)	14(3)	11(3)	22(4)	-10(3)	-2(3)	5(3)
C(5)	14(3)	11(3)	22(4)	-10(3)	-2(3)	5(3)
C(6)	21(8)	22(8)	39(10)	-15(7)	-6(7)	-5(6)
C(7)	34(9)	18(8)	16(9)	-12(7)	0(7)	1(6)
C(8)	32(9)	30(8)	23(9)	-19(7)	-4(7)	-7(7)
C(9)	29(9)	19(8)	37(10)	-8(7)	-5(7)	-9(6)
C(10)	13(7)	16(7)	16(9)	-3(6)	-4(6)	-2(6)

5.2.7 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_3\{\text{CuI}\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-As}_5)\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^5:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n \cdot n \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**53**)

Verbindung **53** · n CH₂Cl₂ kristallisiert in Form von schwarzen Stäbchen. Die Lage der C-, As-, Cu-, Fe-, I- und Cl-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₁₁ H ₁₇ As ₅ Cl ₂ Cu ₂ FeI ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1031,50
Kristalldimensionen [mm]	0,35 x 0,02 x 0,01
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Diffraktometer	Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Wellenlänge	1,54184 Å
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zelldimensionen	a = 15,6513(2) Å
	b = 11,7371(3) Å
	c = 24,5300(5) Å
	V = 4506,18(16) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	3,041
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	39,105
Messbereich θ [°]	3,35 – 62,20
Gemessene Reflexe	10949
Unabhängige Reflexe	3650
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	2862
Parameter	231
GOF in F ²	0,985
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0,0322 / 0,0741
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	0,0464 / 0,0799
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,957 / 1,022

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **53**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
I(1)	4813(1)	7500	6056(1)	27(1)
I(2)	2599(1)	9348(1)	5566(1)	26(1)
I(3)	1462(1)	7500	4260(1)	29(1)
As(1)	6181(1)	7500	4523(1)	23(1)
As(2)	5261(1)	9067(1)	4525(1)	22(1)
As(3)	3820(1)	8503(1)	4362(1)	22(1)
As(4)	455(1)	8518(1)	5902(1)	32(1)
As(5)	-687(1)	9127(1)	5339(1)	38(1)
As(6)	-1349(1)	7500	4956(1)	41(1)
Cu(1)	4197(1)	8888(1)	5334(1)	26(1)
Cu(2)	1721(1)	7500	5365(1)	29(1)
Cu(3)	234(1)	7500	4927(1)	35(1)
Fe(1)	4992(1)	7500	3847(1)	19(1)
Fe(2)	-955(1)	7500	5960(1)	20(1)
C(1)	4315(6)	7500	3102(4)	28(4)
C(2)	4840(5)	8462(7)	3134(3)	30(3)
C(3)	5713(5)	8114(8)	3184(3)	38(3)
C(4)	3376(12)	7500	3019(6)	73(3)
C(5)	4572(8)	9665(11)	3078(4)	73(3)
C(6)	6483(8)	8846(11)	3190(4)	73(3)
C(7)	-1026(6)	7500	6820(4)	31(4)
C(8)	-1444(4)	8485(7)	6608(3)	26(3)
C(9)	-2120(4)	8112(7)	6261(3)	25(2)
C(10)	-294(7)	7500	7221(5)	43(5)
C(11)	-1241(5)	9692(9)	6749(4)	48(3)
C(12)	-2745(4)	8851(8)	5977(4)	37(3)
Cl(1)	7945(2)	1263(2)	2745(1)	61(1)
C(14)	7521(8)	2500	3051(6)	53(5)
Cl(2)	-1090(2)	8734(2)	3429(1)	64(1)
C(13)	-490(8)	7500	3333(5)	50(5)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **53**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	24(1)	28(1)	29(1)	0	-2(1)	0
I(2)	16(1)	28(1)	34(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
I(3)	19(1)	41(1)	27(1)	0	1(1)	0
As(1)	14(1)	26(1)	28(1)	0	0(1)	0
As(2)	17(1)	22(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
As(3)	16(1)	24(1)	26(1)	1(1)	0(1)	2(1)
As(4)	20(1)	37(1)	37(1)	-10(1)	6(1)	-8(1)
As(5)	30(1)	35(1)	48(1)	16(1)	15(1)	9(1)
As(6)	18(1)	77(1)	28(1)	0	-2(1)	0
Cu(1)	20(1)	31(1)	28(1)	1(1)	2(1)	0(1)
Cu(2)	22(1)	30(1)	36(1)	0	-3(1)	0
Cu(3)	18(1)	52(1)	33(1)	0	3(1)	0
Fe(1)	15(1)	20(1)	22(1)	0	0(1)	0
Fe(2)	14(1)	23(1)	24(1)	0	1(1)	0
C(1)	23(5)	33(8)	27(6)	0	2(5)	0
C(2)	63(5)	20(5)	8(3)	4(3)	-5(3)	17(4)
C(3)	33(4)	60(6)	20(4)	2(4)	3(3)	-23(4)
C(4)	100(5)	95(7)	24(3)	0	1(3)	0
C(5)	100(5)	95(7)	24(3)	0	1(3)	0
C(6)	100(5)	95(7)	24(3)	0	1(3)	0
C(7)	26(5)	39(8)	27(6)	0	4(5)	0
C(8)	27(4)	24(5)	27(4)	-5(4)	11(3)	2(4)
C(9)	21(3)	20(4)	35(4)	0(4)	13(3)	4(3)
C(10)	34(6)	73(11)	22(6)	0	-1(5)	0
C(11)	45(5)	50(7)	49(6)	-20(5)	18(4)	-11(5)
C(12)	20(4)	42(6)	50(5)	7(4)	8(4)	9(4)
Cl(1)	62(1)	55(2)	65(2)	-8(1)	-9(1)	-10(1)
C(14)	37(6)	80(12)	41(8)	0	1(6)	0
Cl(2)	80(2)	44(2)	68(2)	-7(1)	0(1)	-5(1)
C(13)	37(6)	75(11)	37(7)	0	-2(6)	0

5.2.8 [Tl{Cp*Fe($\mu_3, \eta^5: \eta^5: \eta^1$ -As₅)₃]_n [Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (54)

Verbindung **54** kristallisiert in Form von braunen Stäbchen. Die Lage der Al-, F-, O-, C-, As-, Fe- und Tl-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₄₆ H ₄₅ AlAs ₁₅ F ₃₆ Fe ₃ O ₄ Tl
Molekulargewicht [g/mol]	2868,53
Kristalldimensionen [mm]	0,10 x 0,02 x 0,02
Messtemperatur [K]	100(3)
Kristallsystem	Trigonal
Diffraktometer	Super Nova
Strahlungsart	Cu-K α
Wellenlänge	1,54178 Å
Raumgruppe	<i>P</i> 31 <i>c</i>
Zelldimensionen	a = b = 19,4039(9) Å c = 11,7951(7) Å V = 3846,0(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,477
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	16,863
Messbereich θ [°]	4,56 – 62,12
Gemessene Reflexe	5125
Unabhängige Reflexe	2469
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2305
Parameter	300
GOF in F^2	1,018
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0497 / 0,1270
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0520 / 0,1284
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1,346 / 1,996

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **54**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Al(2)	6667	3333	4911(6)	17(1)
F(1)	6263(7)	4267(7)	7821(18)	96(7)
F(2)	5377(6)	3117(7)	7251(19)	99(7)
F(3)	5827(12)	3298(11)	8959(17)	124(9)
F(4)	5114(7)	4823(7)	4377(16)	83(6)
F(5)	4745(7)	3634(8)	4909(12)	69(4)
F(6)	5596(11)	4577(10)	5893(13)	93(6)
F(7)	6210(13)	4090(14)	2233(15)	124(9)
F(8)	5892(11)	4994(10)	2485(13)	102(7)
F(9)	4990(9)	3689(10)	2753(13)	83(6)
F(10)	7335(9)	5279(9)	3540(20)	109(8)
F(11)	7159(8)	5106(7)	5205(18)	104(7)
F(12)	6695(7)	5758(6)	4425(12)	65(4)
O(1)	6667	3333	6328(17)	71(7)
O(3)	6115(6)	3735(6)	4432(15)	52(5)
C(11)	6667	3333	7440(20)	25(6)
C(12)	6025(12)	3506(12)	7880(20)	65(8)
C(13)	6037(8)	4342(9)	4079(15)	29(5)
C(14)	5365(11)	4347(12)	4839(16)	46(6)
C(15)	5753(18)	4231(19)	2861(17)	73(10)
C(16)	6804(11)	5143(10)	4270(30)	71(11)
As(1)	1789(1)	1748(1)	4056(2)	24(1)
As(2)	338(1)	2205(1)	5516(1)	25(1)
As(10)	-85(1)	1856(1)	3654(1)	22(1)
As(14)	776(1)	1513(1)	2767(1)	22(1)
As(21)	1488(1)	2135(1)	5775(1)	26(1)
Fe(20)	1365(1)	2755(1)	3974(2)	15(1)
C(1)	1896(8)	3533(7)	2600(12)	22(2)
C(2)	1349(8)	3708(8)	3153(13)	22(2)
C(3)	1636(8)	3946(7)	4273(13)	22(2)
C(4)	2321(8)	3875(7)	4420(12)	22(2)
C(5)	2489(8)	3624(8)	3363(12)	22(2)
C(6)	1894(10)	3340(9)	1350(12)	30(4)
C(7)	686(9)	3767(9)	2601(15)	31(5)
C(8)	1287(11)	4251(9)	5142(15)	41(5)
C(9)	2853(10)	4124(13)	5464(15)	48(6)
C(10)	3208(9)	3570(11)	3093(19)	47(6)
Tl(1)	0	0	9994(1)	38(1)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **54**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Al(2)	12(2)	12(2)	28(3)	0	0	6(1)
F(1)	57(7)	42(6)	212(19)	11(9)	42(10)	41(6)
F(2)	19(5)	49(7)	220(20)	28(10)	-10(8)	10(5)
F(3)	141(16)	99(13)	140(16)	20(13)	102(15)	66(13)
F(4)	48(6)	58(7)	168(16)	-54(9)	-42(8)	45(6)
F(5)	47(7)	78(8)	72(8)	21(7)	20(6)	23(6)
F(6)	116(12)	98(11)	56(9)	-33(8)	-14(9)	47(10)
F(7)	127(15)	151(18)	79(12)	-35(12)	29(11)	58(14)
F(8)	138(15)	98(11)	65(9)	36(8)	-14(10)	55(11)
F(9)	77(9)	117(11)	78(9)	-71(9)	-58(8)	66(9)
F(10)	53(8)	68(9)	200(20)	59(11)	52(11)	26(7)
F(11)	60(7)	43(7)	220(20)	-47(9)	-79(12)	34(6)
F(12)	52(6)	45(6)	102(10)	0(7)	-16(7)	27(5)
O(1)	99(13)	99(13)	15(11)	0	0	49(6)
O(3)	22(6)	13(5)	124(13)	8(7)	-10(7)	10(4)
C(11)	19(7)	19(7)	37(14)	0	0	10(3)
C(12)	43(11)	39(10)	120(20)	36(13)	49(13)	25(9)
C(13)	19(7)	21(7)	47(10)	1(7)	-7(7)	10(6)
C(14)	50(11)	65(12)	40(9)	-32(10)	-29(9)	41(11)
C(15)	110(20)	130(20)	18(9)	2(12)	6(12)	90(20)
C(16)	24(10)	21(9)	160(30)	23(12)	-17(15)	5(7)
As(1)	24(1)	21(1)	34(1)	-1(1)	-1(1)	16(1)
As(2)	27(1)	26(1)	23(1)	3(1)	8(1)	14(1)
As(10)	15(1)	19(1)	28(1)	3(1)	0(1)	6(1)
As(14)	25(1)	17(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	8(1)
As(21)	33(1)	25(1)	21(1)	2(1)	-7(1)	15(1)
Fe(20)	14(1)	12(1)	18(1)	1(1)	1(1)	6(1)
C(1)	24(3)	11(3)	26(3)	0(2)	1(3)	4(2)
C(2)	24(3)	11(3)	26(3)	0(2)	1(3)	4(2)
C(3)	24(3)	11(3)	26(3)	0(2)	1(3)	4(2)
C(4)	24(3)	11(3)	26(3)	0(2)	1(3)	4(2)
C(5)	24(3)	11(3)	26(3)	0(2)	1(3)	4(2)
C(6)	41(9)	20(7)	24(7)	7(6)	5(7)	11(7)
C(7)	32(8)	25(7)	46(9)	-9(7)	-10(7)	22(6)
C(8)	62(11)	19(7)	42(10)	-6(7)	8(9)	20(8)
C(9)	34(9)	63(12)	35(9)	-10(9)	-20(8)	16(9)
C(10)	17(7)	47(10)	74(13)	12(10)	3(9)	14(7)
Tl(1)	40(1)	40(1)	32(1)	0	0	20(1)

5.2.9 [Cu{Cp*Mo(CO)₂}₂(μ₃,η²:η²-As₂)]₂[CuCl₂] (55)

Verbindung **55** kristallisiert in Form von roten Stäbchen. Die Lage der C-, Mo-, O-, Cu- und As-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₄₈ H ₆₀ As ₄ Cl ₂ Cu ₂ Mo ₄ O ₈
Molekulargewicht [g/mol]	1646,4
Kristalldimensionen [mm]	0,26 x 0,05 x 0,04
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Wellenlänge	1,54178 Å
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen	a = 8,55410(10) Å b = 16,46210(10) Å c = 19,6117(2) Å β = 100,3520(10)° V = 2716,74(5) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,013
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	12,203
Messbereich θ [°]	3,53 – 66,69
Gemessene Reflexe	11954
Unabhängige Reflexe	4670
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	4147
Parameter	320
GOF in F ²	1,040
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0,0230 / 0,0563
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	0,0283 / 0,0582
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,536 / 0,605

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **55**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Mo(1)	8638(1)	3255(1)	10518(1)	12(1)
Mo(2)	7386(1)	4111(1)	11759(1)	13(1)
As(1)	5737(1)	3717(1)	10532(1)	15(1)
As(2)	7747(1)	4756(1)	10606(1)	15(1)
Cu(1)	5000	5000	10000	20(1)
O(1)	8944(3)	4034(1)	9100(1)	23(1)
O(2)	11990(3)	4026(2)	11071(1)	32(1)
O(3)	5353(3)	2599(1)	12018(1)	29(1)
O(4)	10531(3)	3223(2)	12362(1)	31(1)
C(1)	8774(3)	3780(2)	9627(2)	18(1)
C(2)	10741(4)	3780(2)	10880(2)	19(1)
C(3)	6130(4)	3126(2)	11888(2)	20(1)
C(4)	9374(4)	3509(2)	12064(2)	22(1)
C(5)	7443(4)	1947(2)	10346(2)	18(1)
C(6)	8213(4)	2147(2)	9781(2)	17(1)
C(7)	9885(4)	2219(2)	10044(2)	16(1)
C(8)	10129(4)	2068(2)	10775(2)	19(1)
C(9)	8638(4)	1893(2)	10953(2)	19(1)
C(10)	5743(4)	1684(2)	10291(2)	26(1)
C(11)	7434(4)	2134(2)	9032(2)	25(1)
C(12)	11187(4)	2292(2)	9626(2)	24(1)
C(13)	11721(4)	1965(2)	11239(2)	27(1)
C(14)	8399(4)	1541(2)	11630(2)	27(1)
C(15)	5887(4)	5208(2)	12091(2)	17(1)
C(16)	7418(4)	5524(2)	12044(2)	17(1)
C(17)	8562(4)	5104(2)	12533(2)	17(1)
C(18)	7732(4)	4539(2)	12892(2)	18(1)
C(19)	6073(4)	4608(2)	12617(2)	17(1)
C(20)	4340(4)	5556(2)	11716(2)	24(1)
C(21)	7701(4)	6273(2)	11652(2)	23(1)
C(22)	10300(4)	5317(2)	12710(2)	28(1)
C(23)	8445(4)	4062(2)	13525(2)	24(1)
C(24)	4758(4)	4213(2)	12912(2)	27(1)
Cu(2)	10000	10000	10000	32(1)
Cl(1)	7547(1)	9921(1)	9629(1)	41(1)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **55**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	13(1)	11(1)	12(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Mo(2)	15(1)	13(1)	12(1)	0(1)	3(1)	2(1)
As(1)	14(1)	15(1)	15(1)	0(1)	2(1)	1(1)
As(2)	18(1)	12(1)	14(1)	1(1)	4(1)	1(1)
Cu(1)	24(1)	21(1)	16(1)	2(1)	2(1)	8(1)
O(1)	23(1)	26(1)	21(1)	5(1)	9(1)	2(1)
O(2)	20(1)	32(1)	42(2)	-7(1)	2(1)	-6(1)
O(3)	38(2)	22(1)	30(1)	2(1)	12(1)	-7(1)
O(4)	32(1)	39(1)	20(1)	-3(1)	-2(1)	19(1)
C(1)	15(2)	17(1)	21(2)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(2)	20(2)	17(2)	21(2)	-1(1)	7(1)	3(1)
C(3)	26(2)	18(2)	16(2)	-2(1)	5(1)	2(1)
C(4)	27(2)	22(2)	19(2)	-4(1)	9(1)	4(1)
C(5)	23(2)	8(1)	23(2)	-2(1)	6(1)	0(1)
C(6)	22(2)	12(1)	18(2)	-4(1)	4(1)	0(1)
C(7)	21(2)	12(1)	18(2)	-2(1)	7(1)	2(1)
C(8)	23(2)	12(1)	21(2)	-1(1)	5(1)	6(1)
C(9)	28(2)	8(1)	23(2)	2(1)	8(1)	5(1)
C(10)	22(2)	19(2)	40(2)	-5(1)	11(1)	-2(1)
C(11)	27(2)	24(2)	23(2)	-5(1)	0(1)	-1(1)
C(12)	25(2)	24(2)	25(2)	-2(1)	9(1)	1(1)
C(13)	25(2)	31(2)	24(2)	-2(2)	1(1)	10(2)
C(14)	45(2)	17(2)	24(2)	8(1)	17(2)	5(2)
C(15)	21(2)	13(1)	16(1)	-5(1)	4(1)	3(1)
C(16)	23(2)	13(1)	17(2)	-6(1)	8(1)	0(1)
C(17)	20(2)	18(2)	14(1)	-5(1)	5(1)	1(1)
C(18)	20(2)	21(2)	13(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
C(19)	20(2)	17(1)	16(1)	-6(1)	6(1)	-1(1)
C(20)	24(2)	24(2)	23(2)	-4(1)	1(1)	3(1)
C(21)	33(2)	14(1)	24(2)	-1(1)	10(1)	-1(1)
C(22)	21(2)	33(2)	31(2)	-10(2)	6(1)	-6(2)
C(23)	29(2)	30(2)	15(2)	4(1)	4(1)	5(1)
C(24)	27(2)	28(2)	30(2)	-4(1)	17(1)	-1(1)
Cu(2)	43(1)	23(1)	32(1)	-2(1)	11(1)	2(1)
Cl(1)	44(1)	29(1)	51(1)	-8(1)	8(1)	3(1)

5.2.10 [Tl{Cp*Mo(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-As₃)₃]_n [Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (58)

Verbindung **58** kristallisiert in Form von orangenen Nadeln. Die Lage der C-, Al-, As-, F-, Mo-, O- und Tl-Atome wurde anisotrop verfeinert. Die Kristalle erwiesen sich als stark verwachsen. Trotz mehrerer Versuche konnte kein Kristall gefunden werden, der bessere R_1 und wR_2 -Werte ermöglicht.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₅₂ H ₄₅ AlAs ₉ F ₃₆ Mo ₃ O ₁₀ Tl
Molekulargewicht [g/mol]	2707,34
Kristalldimensionen [mm]	0,39 x 0,03 x 0,01
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Super Nova
Strahlungsart	Cu-K _α
Wellenlänge	1,54184 Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 9,8795(3)$ Å $b = 21,2817(7)$ Å $c = 21,6551(6)$ Å $\alpha = 109,326(3)^\circ$ $\beta = 97,720(2)^\circ$ $\gamma = 100,499(3)^\circ$ $V = 4130,6(2)$ Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,177
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	12,623
Messbereich θ [°]	3,70 – 73,44
Gemessene Reflexe	89133
Unabhängige Reflexe	16296
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11685
Parameter	1015
GOF in F^2	1,052
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0800 / 0,2188
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,1011 / 0,2499
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-3,537 / 2,995

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **58**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Al(1)	3718(4)	-1404(2)	1393(2)	56(1)
As(1)	-4562(1)	3416(1)	-5263(1)	55(1)
As(2)	-2300(1)	3867(1)	-4521(1)	54(1)
As(3)	-2487(1)	3366(1)	-5701(1)	56(1)
As(4)	2886(1)	3906(1)	3493(1)	58(1)
As(5)	732(1)	4248(1)	3396(1)	58(1)
As(6)	1098(1)	3544(1)	4029(1)	56(1)
As(7)	-2664(1)	-5320(1)	3546(1)	57(1)
As(8)	-1624(1)	-4120(1)	4118(1)	60(1)
As(9)	-4115(1)	-4518(1)	3762(1)	58(1)
C(1)	-2690(12)	2239(6)	-4123(6)	60(4)
C(10)	-3737(14)	3228(6)	-3432(6)	67(4)
C(11)	-3887(13)	1917(6)	-6031(6)	62(4)
C(12)	-1257(13)	2432(6)	-5124(6)	61(4)
C(13)	1225(11)	2058(6)	1903(5)	53(3)
C(14)	2203(10)	2206(5)	2488(5)	51(3)
C(15)	1425(12)	2036(5)	2957(6)	55(3)
C(16)	-56(11)	1803(5)	2636(6)	54(3)
C(17)	-168(11)	1802(5)	1981(5)	52(3)
C(18)	1595(15)	2062(8)	1233(6)	70(4)
C(19)	3774(11)	2372(7)	2610(7)	64(4)
C(2)	-3288(13)	1612(5)	-4694(6)	58(4)
C(20)	2053(12)	2017(7)	3604(6)	63(4)
C(21)	-1197(13)	1507(8)	2914(7)	74(5)
C(22)	-1459(13)	1509(7)	1453(6)	73(4)
C(23)	758(12)	3360(6)	2015(6)	61(4)
C(24)	-1390(11)	2913(6)	2627(5)	53(3)
C(25)	-2986(13)	-5376(7)	1760(6)	66(4)
C(26)	-4290(11)	-5531(6)	1979(5)	51(3)
C(27)	-4891(11)	-4974(6)	2051(5)	57(3)
C(28)	-4040(12)	-4482(7)	1879(6)	64(4)
C(29)	-2861(14)	-4730(7)	1703(5)	66(4)
C(3)	-4722(11)	1615(5)	-4929(6)	56(3)
C(30)	-2045(16)	-5866(9)	1559(7)	84(5)
C(31)	-4983(13)	-6186(7)	2024(6)	66(4)
C(32)	-6392(12)	-4960(7)	2183(7)	71(4)
C(33)	-4433(16)	-3849(7)	1798(7)	78(5)
C(34)	-1723(17)	-4388(10)	1428(8)	100(7)
C(35)	-658(13)	-4488(7)	2825(6)	63(4)
C(36)	-2333(11)	-3541(7)	3094(6)	61(4)
C(37)	1367(15)	-2577(9)	1144(8)	146(10)
C(38)	428(18)	-2280(8)	1609(9)	168(10)
C(39)	2022(18)	-3060(9)	1411(8)	239(16)
C(4)	-5029(11)	2212(6)	-4522(6)	57(3)
C(40)	490(17)	-2982(9)	442(8)	192(11)
C(41)	5519(15)	-1080(6)	2690(6)	84(5)
C(42)	6437(15)	-366(6)	2858(7)	143(9)
C(43)	6476(16)	-1564(7)	2668(8)	157(9)
C(44)	4753(17)	-1037(7)	3263(8)	184(11)
C(45)	2656(19)	-238(9)	1341(8)	143(12)
C(46)	3825(18)	351(8)	1365(9)	146(9)
C(47)	1530(20)	-428(10)	712(9)	289(17)
C(48)	1988(18)	44(9)	1936(9)	183(11)
C(49)	5334(13)	-1723(7)	349(7)	99(7)
C(5)	-3797(12)	2610(5)	-4021(5)	55(3)
C(50)	4511(14)	-1764(7)	-317(7)	159(9)
C(51)	6680(15)	-1149(8)	555(7)	156(10)

C(52)	5740(15)	-2399(8)	250(7)	180(11)
C(6)	-1305(13)	2406(8)	-3679(7)	74(5)
C(7)	-2585(16)	1039(7)	-4927(7)	76(5)
C(8)	-5781(15)	992(7)	-5487(7)	75(4)
C(9)	-6440(12)	2361(7)	-4534(7)	67(4)
F(1)	-564(18)	-1999(10)	1364(10)	214(8)
F(10)	6741(18)	-267(7)	2301(7)	183(7)
F(11)	5760(17)	143(7)	3107(7)	172(7)
F(12)	7656(15)	-151(7)	3313(7)	175(6)
F(13)	7478(18)	-1470(11)	2300(10)	239(9)
F(14)	7200(20)	-1517(10)	3269(8)	224(9)
F(15)	5730(20)	-2227(7)	2344(10)	213(8)
F(16)	4100(20)	-1677(8)	3226(10)	248(9)
F(17)	3740(20)	-690(11)	3194(10)	249(10)
F(18)	5590(20)	-696(8)	3886(6)	187(7)
F(19)	4610(30)	234(12)	882(11)	260(10)
F(2)	1060(20)	-1797(10)	2235(10)	236(10)
F(20)	3364(18)	922(7)	1360(7)	160(6)
F(21)	4810(20)	597(12)	1958(11)	264(10)
F(22)	430(30)	-937(12)	688(16)	318(12)
F(23)	2240(30)	-661(16)	214(15)	353(12)
F(24)	1040(20)	115(11)	653(10)	217(8)
F(25)	3100(20)	365(13)	2478(12)	292(11)
F(26)	1130(20)	-437(9)	2090(11)	218(9)
F(27)	1230(20)	523(9)	1947(11)	221(9)
F(28)	5125(15)	-2097(7)	-825(5)	156(6)
F(29)	3159(13)	-2137(8)	-391(8)	191(7)
F(3)	-380(20)	-2799(10)	1750(11)	259(10)
F(30)	4538(16)	-1094(7)	-261(9)	170(7)
F(31)	7332(16)	-1195(8)	22(7)	170(6)
F(32)	6500(20)	-497(9)	778(9)	220(8)
F(33)	7610(20)	-1207(12)	1055(8)	230(9)
F(34)	4565(19)	-2925(10)	-109(9)	233(9)
F(35)	6770(12)	-2519(8)	-104(7)	149(6)
F(36)	6133(15)	-2540(11)	806(7)	187(7)
F(4)	2470(20)	-2778(11)	2101(8)	240(10)
F(5)	3210(16)	-3170(9)	1172(8)	185(7)
F(6)	1200(20)	-3710(10)	1246(11)	238(9)
F(7)	1330(20)	-3322(11)	65(12)	257(10)
F(8)	-652(17)	-3429(11)	491(12)	246(9)
F(9)	90(20)	-2481(10)	243(8)	219(8)
Mo(1)	-3201(1)	2522(1)	-5056(1)	47(1)
Mo(2)	650(1)	2934(1)	2720(1)	44(1)
Mo(3)	-2706(1)	-4556(1)	2808(1)	49(1)
O(1)	-4311(9)	1555(4)	-6572(4)	67(3)
O(10)	4654(14)	-1564(10)	846(7)	175(8)
O(2)	-124(9)	2363(5)	-5144(5)	76(3)
O(3)	854(10)	3577(5)	1605(4)	73(3)
O(4)	-2575(8)	2854(5)	2544(4)	66(3)
O(5)	494(8)	-4464(5)	2768(5)	78(3)
O(6)	-2120(9)	-2947(4)	3214(5)	73(3)
O(7)	2355(12)	-2060(8)	1205(8)	182(9)
O(8)	4655(13)	-1289(8)	2135(6)	137(6)
O(9)	3130(20)	-728(7)	1431(10)	231(13)
Tl(1)	-5000	5000	5000	71(1)
Tl(2)	0	-5000	-5000	50(1)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **58**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Al(1)	69(2)	52(2)	59(2)	28(2)	21(2)	23(2)
As(1)	53(1)	52(1)	63(1)	26(1)	8(1)	12(1)
As(2)	58(1)	47(1)	49(1)	17(1)	6(1)	5(1)
As(3)	65(1)	57(1)	51(1)	26(1)	16(1)	12(1)
As(4)	49(1)	58(1)	58(1)	12(1)	10(1)	7(1)
As(5)	66(1)	51(1)	56(1)	16(1)	11(1)	20(1)
As(6)	66(1)	59(1)	41(1)	15(1)	13(1)	15(1)
As(7)	66(1)	60(1)	54(1)	32(1)	11(1)	20(1)
As(8)	62(1)	66(1)	49(1)	25(1)	0(1)	11(1)
As(9)	58(1)	74(1)	53(1)	32(1)	15(1)	23(1)
C(1)	70(6)	66(7)	58(6)	36(6)	9(5)	27(6)
C(10)	81(7)	58(7)	57(6)	18(6)	24(6)	6(6)
C(11)	74(7)	58(7)	64(7)	30(6)	16(6)	22(6)
C(12)	78(7)	60(7)	53(6)	28(5)	18(5)	19(6)
C(13)	67(6)	58(6)	47(5)	22(5)	25(5)	32(5)
C(14)	50(5)	43(5)	63(6)	20(5)	18(4)	16(4)
C(15)	69(6)	37(5)	56(6)	15(5)	8(5)	13(4)
C(16)	59(5)	35(5)	57(6)	9(5)	10(5)	2(4)
C(17)	64(6)	44(5)	41(5)	8(4)	2(4)	16(4)
C(18)	87(8)	81(9)	52(6)	27(6)	26(6)	29(7)
C(19)	56(6)	73(8)	82(8)	40(7)	30(6)	26(5)
C(2)	79(7)	43(6)	61(6)	29(5)	18(5)	15(5)
C(20)	59(6)	69(7)	70(7)	43(6)	6(5)	13(5)
C(21)	66(7)	88(10)	67(7)	32(7)	10(6)	10(6)
C(22)	70(7)	78(9)	55(6)	12(6)	0(5)	16(6)
C(23)	66(6)	59(7)	61(7)	18(6)	19(5)	25(5)
C(24)	49(5)	65(7)	45(5)	18(5)	8(4)	16(5)
C(25)	71(7)	86(9)	50(6)	34(6)	17(5)	21(6)
C(26)	65(6)	57(6)	37(5)	24(5)	10(4)	19(5)
C(27)	58(6)	65(7)	43(5)	15(5)	8(4)	12(5)
C(28)	62(6)	83(8)	51(6)	35(6)	-2(5)	20(6)
C(29)	89(8)	87(9)	38(5)	34(6)	23(5)	29(7)
C(3)	59(6)	43(5)	60(6)	17(5)	10(5)	0(4)
C(30)	97(9)	102(11)	67(8)	30(8)	36(7)	49(9)
C(31)	69(7)	68(8)	63(7)	24(6)	15(6)	19(6)
C(32)	59(6)	81(9)	66(7)	17(7)	1(5)	25(6)
C(33)	101(9)	80(9)	71(8)	47(7)	5(7)	35(8)
C(34)	101(10)	138(15)	83(10)	78(11)	34(8)	2(10)
C(35)	67(7)	65(7)	64(7)	33(6)	11(5)	15(5)
C(36)	50(5)	90(9)	57(6)	43(7)	11(5)	18(6)
C(37)	64(9)	190(20)	200(20)	150(20)	-29(12)	-37(11)
C(38)	162(17)	183(19)	160(17)	85(15)	37(15)	-2(14)
C(39)	250(30)	240(30)	220(20)	102(19)	30(19)	21(19)
C(4)	57(5)	61(7)	57(6)	34(6)	13(5)	3(5)
C(40)	181(19)	190(20)	210(20)	84(16)	69(17)	14(15)
C(41)	134(13)	54(7)	57(7)	20(6)	6(8)	14(8)
C(42)	164(16)	139(16)	145(15)	81(13)	33(13)	24(13)
C(43)	156(16)	139(16)	152(17)	32(13)	-7(13)	50(14)
C(44)	210(20)	171(19)	179(19)	94(16)	34(16)	11(15)
C(45)	250(30)	119(17)	80(11)	28(11)	15(15)	120(20)
C(46)	196(18)	117(14)	137(15)	51(12)	49(14)	47(13)
C(47)	280(30)	300(30)	280(30)	90(20)	60(20)	80(20)
C(48)	220(20)	180(20)	161(18)	83(16)	24(15)	52(17)
C(49)	84(9)	148(16)	66(8)	24(10)	32(7)	44(10)
C(5)	78(7)	45(5)	49(5)	22(5)	21(5)	14(5)
C(50)	119(14)	173(18)	160(17)	34(14)	30(13)	29(14)
C(51)	138(15)	194(19)	140(16)	61(14)	53(13)	36(14)

C(52)	192(19)	200(20)	160(18)	77(15)	64(16)	39(16)
C(6)	71(7)	93(10)	64(7)	39(7)	3(6)	20(7)
C(7)	98(9)	61(7)	85(9)	39(7)	26(7)	32(7)
C(8)	82(8)	60(7)	73(8)	21(7)	13(7)	-1(6)
C(9)	71(7)	62(7)	70(7)	26(6)	26(6)	7(6)
F(1)	161(11)	253(16)	248(16)	118(13)	40(11)	48(11)
F(10)	232(14)	122(9)	176(12)	49(9)	64(11)	-11(9)
F(11)	250(14)	98(8)	172(11)	43(8)	47(10)	59(9)
F(12)	186(11)	121(9)	155(11)	7(8)	-24(9)	9(9)
F(13)	181(13)	247(17)	270(18)	54(13)	54(13)	75(13)
F(14)	303(17)	221(15)	195(13)	112(12)	22(12)	134(13)
F(15)	285(16)	111(9)	244(16)	58(10)	72(13)	55(11)
F(16)	319(18)	207(15)	224(15)	115(12)	113(14)	-28(12)
F(17)	241(15)	280(18)	256(17)	74(13)	128(14)	124(14)
F(18)	305(16)	168(12)	100(8)	72(8)	47(10)	41(11)
F(19)	303(18)	233(17)	274(18)	70(13)	140(15)	121(14)
F(2)	259(17)	234(16)	246(17)	133(14)	28(13)	64(13)
F(20)	236(13)	111(8)	145(9)	47(7)	24(9)	82(9)
F(21)	270(17)	269(18)	289(19)	152(15)	-7(14)	104(14)
F(22)	320(20)	280(20)	330(20)	109(17)	6(17)	64(17)
F(23)	330(20)	420(20)	290(20)	66(16)	65(17)	162(19)
F(24)	209(13)	259(16)	209(14)	106(12)	-9(10)	120(12)
F(25)	310(20)	330(20)	212(17)	81(15)	49(15)	61(16)
F(26)	238(15)	155(12)	261(17)	57(11)	108(13)	43(11)
F(27)	306(17)	157(12)	245(16)	83(11)	85(13)	126(12)
F(28)	189(11)	190(12)	76(6)	35(7)	6(7)	58(10)
F(29)	151(10)	178(12)	227(14)	120(11)	-59(9)	-16(9)
F(3)	256(16)	209(15)	332(19)	126(13)	166(14)	-20(11)
F(30)	166(11)	168(12)	199(13)	72(10)	66(10)	65(9)
F(31)	183(11)	163(11)	160(11)	38(9)	102(9)	23(9)
F(32)	195(13)	239(16)	192(14)	28(12)	61(12)	54(12)
F(33)	166(12)	306(18)	196(14)	70(13)	-10(10)	78(13)
F(34)	272(17)	184(14)	253(17)	112(13)	72(14)	3(12)
F(35)	125(8)	179(11)	188(11)	96(9)	75(8)	58(8)
F(36)	165(10)	285(16)	162(11)	144(11)	24(9)	70(11)
F(4)	302(18)	251(17)	207(15)	143(13)	55(13)	53(14)
F(5)	174(11)	228(14)	200(13)	138(11)	27(10)	60(10)
F(6)	255(16)	207(14)	306(18)	154(13)	125(14)	22(12)
F(7)	238(16)	275(18)	229(16)	77(14)	47(14)	19(14)
F(8)	134(10)	269(17)	288(18)	104(14)	-10(12)	-26(11)
F(9)	230(14)	301(17)	150(11)	130(12)	-27(9)	83(13)
Mo(1)	53(1)	45(1)	44(1)	18(1)	9(1)	11(1)
Mo(2)	46(1)	48(1)	39(1)	15(1)	8(1)	13(1)
Mo(3)	49(1)	56(1)	46(1)	26(1)	8(1)	13(1)
O(1)	87(5)	56(5)	44(4)	6(4)	5(4)	11(4)
O(10)	128(11)	290(20)	113(10)	57(13)	87(9)	51(13)
O(2)	62(5)	99(7)	81(6)	45(5)	17(4)	28(5)
O(3)	97(6)	87(6)	52(4)	44(5)	15(4)	30(5)
O(4)	59(5)	85(6)	54(4)	25(4)	10(3)	19(4)
O(5)	47(4)	107(7)	98(6)	55(6)	17(4)	28(4)
O(6)	79(5)	53(5)	99(7)	39(5)	22(5)	20(4)
O(7)	99(8)	203(17)	250(20)	175(17)	-47(11)	-62(10)
O(8)	114(9)	168(14)	97(9)	35(9)	-25(7)	19(9)
O(9)	310(30)	116(13)	280(20)	71(15)	-10(20)	140(16)
Tl(1)	100(1)	59(1)	58(1)	26(1)	20(1)	19(1)
Tl(2)	55(1)	50(1)	45(1)	20(1)	8(1)	12(1)

5.2.11 [Cp*Cr(μ,η^5 -As₅)CrCp*] [PF₆] (62) · ½ Toluol

Verbindung **62** · ½ Toluol kristallisiert in Form von schwarzen Plättchen. Die Lage der C-, As-, Cr-, F- und P-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₄₇ H ₇₆ As ₁₀ Cr ₄ F ₁₂ P ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1888,22
Kristalldimensionen [mm]	0,35 x 0,27 x 0,03
Messtemperatur [K]	190(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Diffraktometer	Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K α
Wellenlänge	1,54178 Å
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	a = 14,7986(3) Å b = 14,9121(3) Å c = 27,7499(7) Å V = 6123,8(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,048
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	12,810
Messbereich θ [°]	4,37 – 61,82
Gemessene Reflexe	17652
Unabhängige Reflexe	4733
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3770
Parameter	362
GOF in F^2	1,048
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0516 / 0,1356
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0644 / 0,1478
Min./max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,722 / 1,936

Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] in **62**:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
As(1)	1914(1)	1007(1)	1101(1)	50(1)
As(2)	1568(1)	-526(1)	908(1)	47(1)
As(3)	2481(1)	-1470(1)	1418(1)	47(1)
As(4)	3405(1)	-528(1)	1923(1)	49(1)
As(5)	3050(1)	1012(1)	1730(1)	52(1)
Cr(1)	1779(1)	-97(1)	1788(1)	26(1)
Cr(2)	3203(1)	-96(1)	1055(1)	26(1)
C(1)	1161(4)	-826(4)	2397(2)	41(2)
C(2)	474(4)	-659(4)	2042(2)	39(2)
C(3)	385(4)	283(4)	1996(2)	39(2)
C(4)	1006(4)	706(4)	2318(2)	39(2)
C(5)	1482(4)	14(4)	2569(2)	38(2)
C(6)	1426(5)	-1726(5)	2591(3)	60(3)
C(7)	-92(5)	-1344(6)	1799(3)	65(3)
C(8)	-305(4)	766(6)	1691(3)	60(3)
C(9)	1075(5)	1694(5)	2403(3)	60(3)
C(10)	2166(5)	164(6)	2958(2)	59(3)
C(11)	4476(4)	-716(5)	813(2)	46(2)
C(12)	3828(4)	-803(4)	438(2)	40(2)
C(13)	3580(4)	71(4)	281(2)	39(2)
C(14)	4053(4)	705(4)	566(2)	49(2)
C(15)	4625(4)	226(5)	891(2)	54(2)
C(16)	4976(6)	-1467(7)	1052(3)	84(4)
C(17)	3504(5)	-1671(5)	224(3)	63(3)
C(18)	2955(6)	262(6)	-133(3)	67(3)
C(19)	4023(6)	1716(5)	493(3)	77(3)
C(20)	5288(5)	632(8)	1234(3)	91(4)
C(21)	-250(10)	-1137(10)	10088(6)	62(6)
C(22)	463(8)	-1241(8)	9694(4)	100(4)
C(23)	799(10)	-350(20)	9565(6)	95(11)
C(24)	508(5)	387(6)	9745(3)	59(3)
C(25)	-164(9)	462(8)	10128(5)	46(4)
P(1)	7369(1)	2539(1)	1097(1)	41(1)
F(1)	6398(3)	2694(4)	863(2)	92(2)
F(2)	7285(3)	1494(3)	984(2)	68(2)
F(3)	6905(3)	2409(3)	1606(2)	76(2)
F(4)	7467(4)	3571(3)	1208(2)	93(2)
F(5)	7834(3)	2668(3)	587(2)	75(2)
F(6)	8328(3)	2364(4)	1331(2)	82(2)

Koeffizienten U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Schwingungstensoren in **62**:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	55(1)	38(1)	57(1)	21(1)	14(1)	18(1)
As(2)	38(1)	68(1)	34(1)	-10(1)	-7(1)	-10(1)
As(3)	65(1)	21(1)	55(1)	1(1)	18(1)	1(1)
As(4)	39(1)	74(1)	32(1)	7(1)	-7(1)	13(1)
As(5)	56(1)	40(1)	59(1)	-23(1)	11(1)	-19(1)
Cr(1)	30(1)	22(1)	25(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
Cr(2)	27(1)	23(1)	27(1)	2(1)	0(1)	0(1)
C(1)	50(3)	41(3)	31(3)	10(3)	12(3)	1(3)
C(2)	38(3)	48(4)	31(3)	1(3)	8(2)	-11(3)
C(3)	32(3)	50(4)	34(3)	3(3)	7(2)	1(3)
C(4)	35(3)	45(3)	38(3)	-9(3)	10(3)	4(2)
C(5)	39(3)	47(3)	27(3)	-4(2)	6(2)	6(2)
C(6)	83(5)	51(4)	47(4)	21(3)	18(4)	15(4)
C(7)	62(4)	74(5)	58(4)	-1(4)	0(3)	-38(4)
C(8)	36(3)	84(5)	61(5)	16(4)	0(3)	15(3)
C(9)	71(4)	41(4)	67(5)	-19(3)	9(4)	11(3)
C(10)	54(4)	95(6)	29(4)	-17(3)	-6(3)	12(4)
C(11)	33(3)	60(4)	44(4)	9(3)	12(3)	12(3)
C(12)	43(3)	41(3)	36(3)	-4(3)	9(3)	7(3)
C(13)	34(3)	57(4)	25(3)	4(3)	13(2)	1(3)
C(14)	45(3)	45(4)	56(4)	4(3)	19(3)	-9(3)
C(15)	34(3)	88(5)	40(4)	-5(4)	10(3)	-17(3)
C(16)	63(5)	119(8)	69(5)	20(5)	7(4)	53(5)
C(17)	82(5)	53(4)	53(4)	-24(3)	17(4)	-1(4)
C(18)	83(5)	85(6)	33(4)	20(4)	1(4)	13(4)
C(19)	91(6)	48(4)	91(6)	10(4)	39(5)	-18(4)
C(20)	48(4)	149(9)	76(6)	-22(6)	3(4)	-44(5)
C(21)	61(9)	51(9)	75(11)	8(8)	-37(8)	-13(8)
C(22)	115(8)	88(7)	98(8)	-1(6)	-49(7)	4(7)
C(23)	43(9)	200(30)	42(10)	-28(13)	-12(8)	42(12)
C(24)	54(4)	75(6)	47(4)	20(4)	-21(4)	-10(4)
C(25)	53(7)	40(8)	46(8)	1(6)	-23(7)	1(6)
P(1)	54(1)	35(1)	33(1)	2(1)	0(1)	-7(1)
F(1)	85(3)	114(4)	76(3)	-18(3)	-27(3)	36(3)
F(2)	80(3)	39(2)	86(3)	-4(2)	12(2)	-12(2)
F(3)	88(3)	90(3)	49(2)	12(2)	24(2)	7(2)
F(4)	161(5)	42(3)	76(3)	-15(2)	9(3)	-13(3)
F(5)	110(3)	69(3)	45(2)	3(2)	20(2)	-19(2)
F(6)	61(3)	110(4)	75(3)	-11(3)	-16(2)	-6(2)

6 Zusammenfassung

6.1 Die Darstellung neuer As_n-Ligandkomplexe

Ziel des ersten Teils der Dissertation war die Synthese von As_n-Ligandkomplexen ausgehend von gelbem Arsen. Dies gelang in den Umsetzungen von As₄ mit den Komplexen $[[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**47a**), Cp^+ (**47b**), $\text{Cp}^{''}$ (**47c**)), die unterschiedlich substituierte Cp^{R} -Liganden enthalten. Die Produkte der durchgeführten Reaktionen sind in Abbildung 27 zusammengefasst.

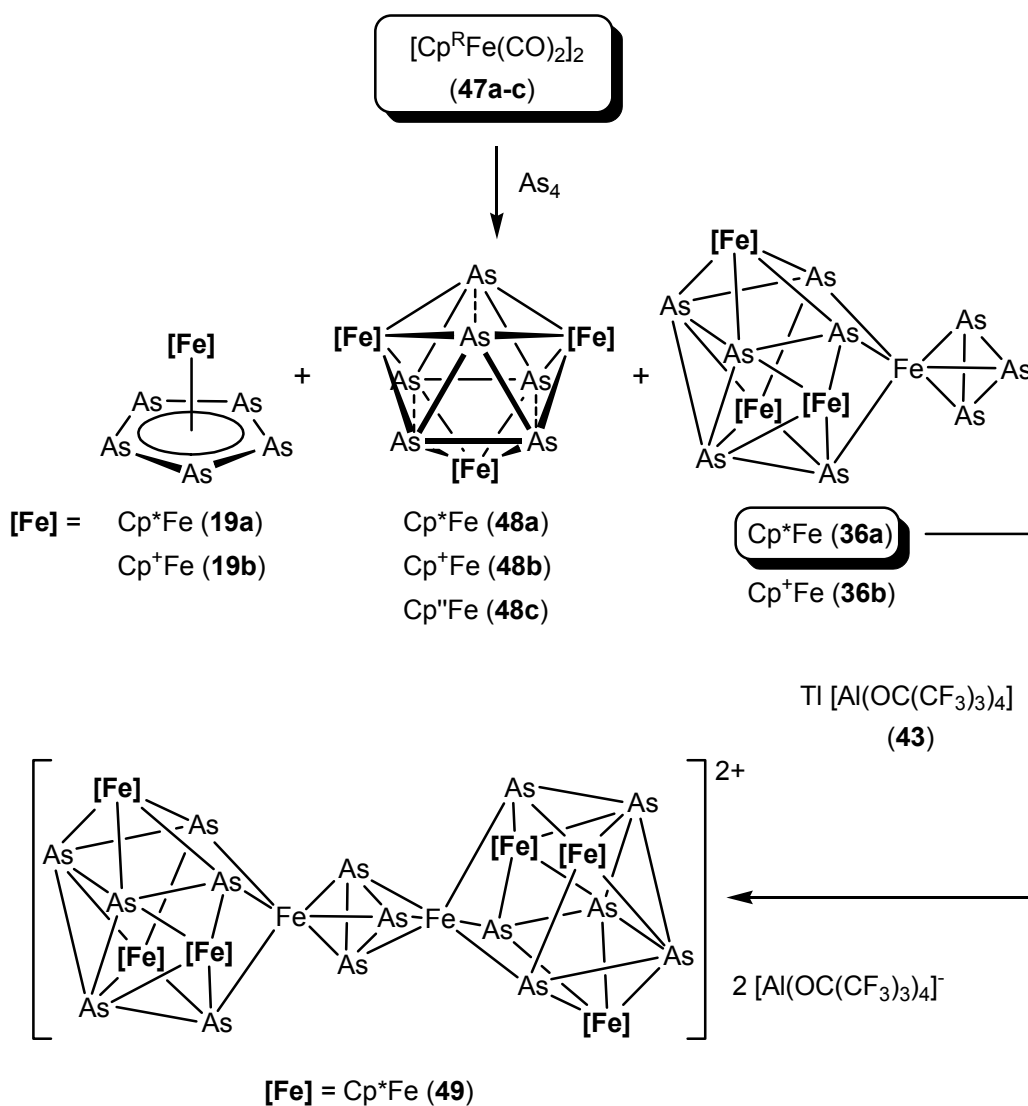


Abbildung 27: Reaktionsschema zur Darstellung von As_n-Ligandkomplexen ausgehend von $[[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**47a**), Cp^+ (**47b**), $\text{Cp}^{''}$ (**47c**)) und gelbem Arsen.

Wie bereits bekannt war, werden bei der Umsetzung von **47a,b** mit gelbem Arsen die Pentaarsaferrocene $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**19a**), Cp^+ (**19b**)) gebildet. Es gelang hier jedoch zum ersten Mal, in den Umsetzungen von **47a-c** mit As_4 die Verbindungen $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**48a**), Cp^+ (**48b**), $\text{Cp}^{\text{''}}$ (**48c**)) und $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{\eta^3\text{-As}_3\text{Fe}\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$ (**36a**), Cp^+ (**36b**)) darzustellen. Bei den Komplexen **48a-c** handelt es sich um Käfigverbindungen mit einem Fe_3As_6 -Clusterkern, die in dieser Form noch nicht beschrieben wurden. Der Fe_4As_9 -Cluster **36a** wurde bereits ausgehend von einer anderen Arsenquelle synthetisiert, die Verwendung von As_4 als Edukt führt jedoch zu höheren Ausbeuten. Außerdem wurde auf diesem Reaktionsweg erstmals die Cp^+ -substituierte Verbindung **36b** dargestellt.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass der Reaktionsverlauf vom Substitutionsmuster der Cp-Liganden abhängt. Bei Verwendung des Cp^* -substituierten Edukts **47a** wird **36a** als Hauptprodukt in 65 % Ausbeute gebildet. Geht man von der Cp^+ -substituierten Verbindung **47b** aus, so entstehen die Komplexe **19b**, **36b** und **48b** in vergleichbaren Ausbeuten zwischen 9 % und 17 %. Die Reaktion des $\text{Cp}^{\text{''}}$ -substituierten Edukts **47c** mit As_4 führt zu einem einzigen Produkt, der Verbindung **48c**, in 17 % Ausbeute.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab für **48c** eine Clusterstruktur mit einem As_6 -Prisma und drei überdachenden Eisenatomen. Mit 21 Elektronen im Clusterkern schließt **48c** die Lücke zwischen den bekannten Verbindungen $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{E}_6]^+$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit 20 Gerüstelektronen und $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co})_3\text{As}_6]^{2+}$ sowie $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\text{Cp}^*\text{Co})\text{As}_6]$ mit 22 Gerüstelektronen.

Die Struktur der Verbindung **36b** im Festkörper wurde bestimmt und mit der des Cp^* -substituierten Komplexes **36a** verglichen. Dabei zeigte sich, dass der Cp-Ligand keinen Einfluss auf die Geometrie des Fe_4As_9 -Clusterkerns hat.

Im Zuge von Reaktivitätsuntersuchungen am Cluster **36a** wurde ein weiterer As_n -Ligandkomplex dargestellt. In Gegenwart von $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**43**) entsteht die Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe})_2(\mu, \eta^3\text{-}\eta^3\text{-As}_3)] [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ (**49**) (siehe Abbildung 27). Der Aufbau der Verbindung kann vereinfacht als Kopplung zweier Eduktmoleküle **36a** unter Verlust einer *cyclo*- As_3 -Einheit beschrieben werden. Damit besteht das Dikation in **49** aus insgesamt sechs Eisenatomen und 15 Arsenatomen. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt sich ein einziges paramagnetisch verschobenes Signal für die Protonen der Cp^* -Liganden.

6.2 Die Eigenschaften von As_n-Ligandkomplexen

Im zweiten Teil der Dissertation wurden die koordinationschemischen Eigenschaften von As_n-Ligandkomplexen untersucht, sowie die elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften ausgewählter As_n-Ligandkomplexe bestimmt. Um das Koordinationsverhalten von Pentaarsaferrocen [Cp*Fe(η⁵-As₅)] (**19a**) zu untersuchen, wurde dieses mit CuX (X = Cl, Br, I) sowie Tl[Al(OC(CF₃)₃)₄] (**43**) umgesetzt (siehe Abbildung 28). Dabei gelang es zum ersten Mal, Koordinationspolymere darzustellen, die durch Lewis-Säure/Lewis-Base Wechselwirkungen zwischen nackten As_n-Liganden und M^I-Atomen (M^I = Cu^I, Tl^I) gebildet werden.

Setzt man **19a** mit CuX (X = Cl, Br) um, so werden die 1D-Polymere [{Cu(μ-X)}₃(CH₃CN){Cp*Fe(η⁵:η²:η²:η²-As₅)}]_n (X = Cl (**50**), Br (**51**)) gebildet. Die Wiederholeinheiten in **50** bzw. **51** bestehen aus {Cp*Fe(η⁵-As₅)}-Fragmenten, die an Cu-Atome von (Cu₃X₃)-Sechsringen (X = Cl, Br) koordinieren. Die Verknüpfung der Bausteine zum polymeren Strang erfolgt durch schwache Cu–As Wechselwirkungen.

Die Reaktion von **19a** mit CuI ergibt zwei Produkte mit gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung, aber unterschiedlichen Strukturen. In der Verbindung [{Cu(μ₃-I)}₂{Cp*Fe(η⁵:η²:η²-As₅)}]_n (**52**) wird das 1D-Polymer durch eine (CuI)_n-Leiter gebildet. Diese wird durch die π-Koordination der Cu-Atome durch zwei As–As Kanten von {Cp*Fe(η⁵-As₅)}-Fragmenten stabilisiert. Die Verbindung [{Cu(μ-I)}₃{CuI}{Cp*Fe(η⁵:η²:η²:η¹:η¹-As₅)} {Cp*Fe(η⁵:η⁵:η²-As₅)}]_n (**53**) kombiniert Strukturelemente der Verbindungen **50-52**. Die *cyclo*-As₅-Einheit eines {Cp*Fe(η⁵-As₅)}-Fragments koordiniert wie in Verbindung **52** mit zwei As–As Kanten *side-on* an Cu-Atome. Der 1D-polymere Strang wird jedoch durch σ-Wechselwirkung aufgebaut, wie sie in den Verbindungen **50** bzw. **51** beobachtet wurden, wobei die Wechselwirkungen in **53** deutlich stärker sind. Als einzigartiges Strukturelement enthält **53** ein zusätzliches {Cp*Fe(η⁵-As₅)}-Fragment, das mit allen Arsenatomen η⁵ an ein Cu-Atom koordiniert.

Neben den Kupferhalogeniden wurde auch das Tl^I-Salz **43** mit Verbindung **19a** umgesetzt. Bei dieser Reaktion wird das 1D-Polymer [Tl{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η⁵:η¹-As₅)}₃]_n [Al(OC(CF₃)₃)₄]_n (**54**) gebildet. Die einzelnen Wiederholeinheiten bestehen aus Tl^I-Kationen, die jeweils von drei {Cp*Fe(η⁵-As₅)}-Fragmenten η⁵ koordiniert werden. Durch σ-Koordination dreier weiterer *cyclo*-As₅-Einheiten an Tl^I wird der polykationische Strang aufgebaut. Dieser wird von den nicht-koordinierenden [Al(OC(CF₃)₃)₄]-Anionen umgeben.

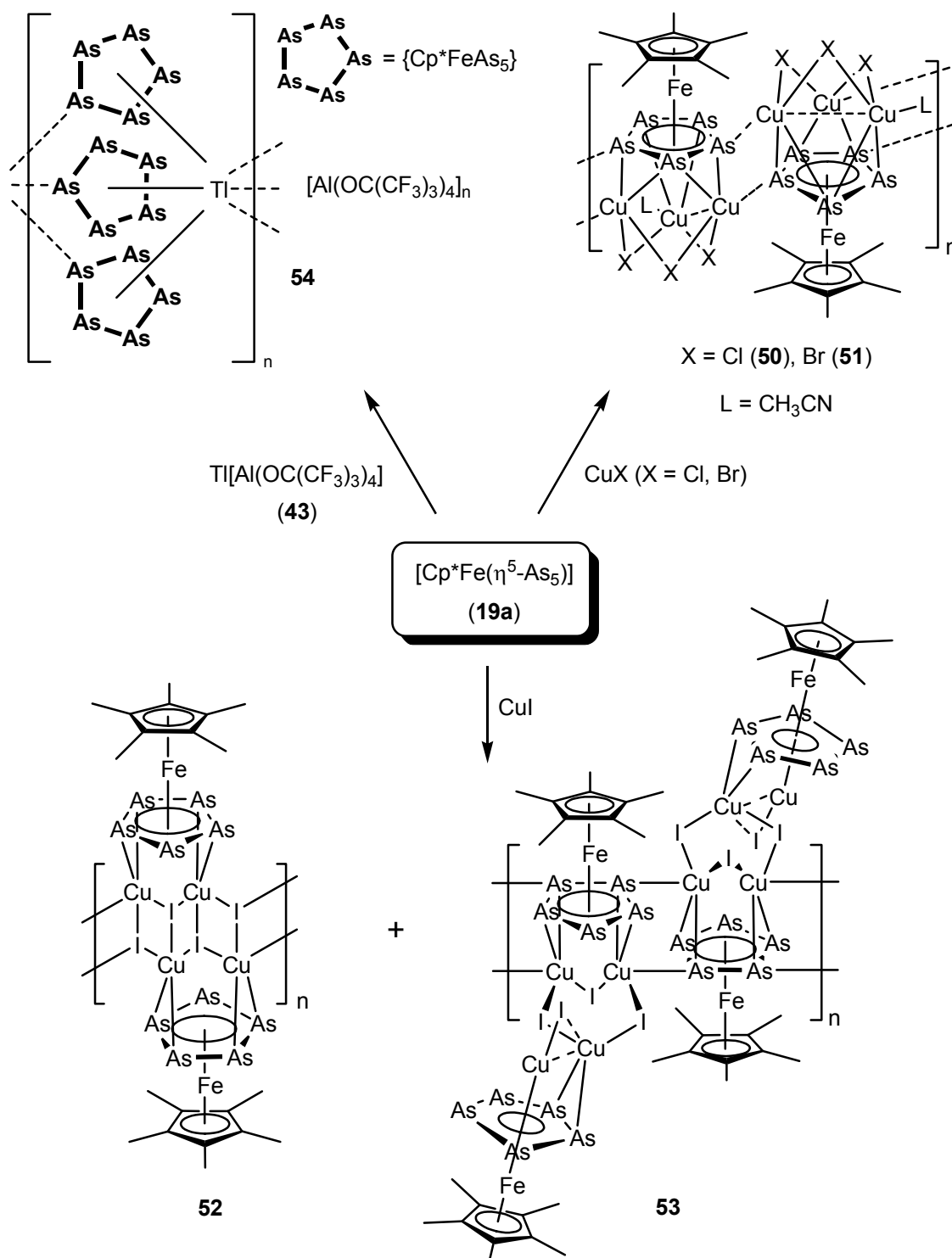


Abbildung 28: Schema der Umsetzungen ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**19a**).

Fasst man die in den Verbindungen **50-54** gefundenen Koordinationsmuster der *cyclo*- As_5 -Einheiten zusammen, so wird die Vielseitigkeit von **19a** als Ligand in Koordinationsverbindungen deutlich (siehe Abbildung 29). Zusätzlich zu der η^5 -Koordination an die Fe-Atome findet sich in den Verbindungen **50** und **51**

Koordinationsmuster **A** mit drei π - und zwei schwachen σ -Bindungen. Koordinationstyp **B** liegt in Verbindung **52** vor und zeigt zwei π -Bindungen. In Verbindung **53** werden zwei unterschiedliche Koordinationsmuster gefunden. Ein $\{\text{Cp}^*\text{FeAs}_5\}$ -Fragment koordiniert über zwei π - und zwei σ -Wechselwirkungen (**C**), ein anderes η^5 mit allen Arsenatomen und über eine π -Wechselwirkung (**D**). Schließlich liegt in Verbindung **54** Koordinationsmuster **E** vor, das sich von **D** durch Austauschen einer π -Bindung mit einer σ -Bindung ableiten lässt.

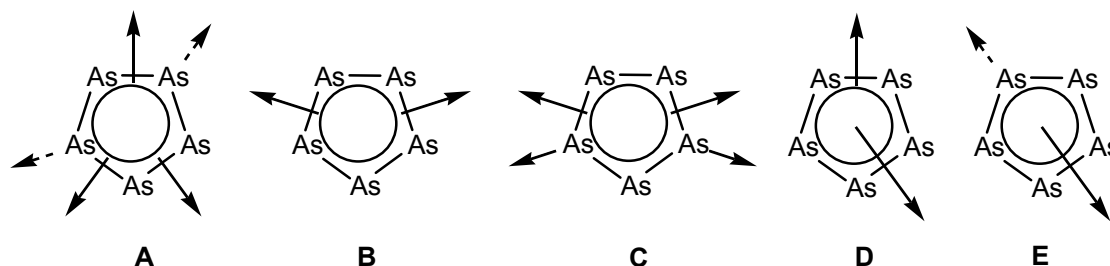


Abbildung 29: Koordinationsmuster der *cyclo*-As₅-Einheiten in den Verbindungen **50-54**. Die η^5 -Koordination der As₅-Ringe an das Fe-Atom wurde nicht dargestellt.

Neue Koordinationsverbindungen konnten auch ausgehend von den molybdänhaltigen As_n-Ligandkomplexen $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**11**) und $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**10**) dargestellt werden (siehe Abbildung 30).

Die Reaktion von Verbindung **11** mit CuCl führte zur dimeren Verbindung $[\text{Cu}\{\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^2\text{-}\eta^2\text{-As}_2)\}_2][\text{CuCl}_2]$ (**55**). Das Kation in **55** besteht aus zwei $\{\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)\}$ -Fragmenten, die mit ihren As₂-Liganden *side-on* an ein isoliertes Cu-Atom koordinieren. Das vom Cu^I-Kation abgespaltene Chlorid-Ion bildet zusammen mit einer weiteren Formeleinheit CuCl das $[\text{CuCl}_2]^-$ -Gegenion in **55**. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen ist die Dissoziation von CuCl ungewöhnlich und wurde in vergleichbaren Umsetzungen bisher nicht beobachtet.

Die Verbindung $[\text{Tl}\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-P}_3)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$ (**58**) wurde ausgehend von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**10**) und **43** dargestellt. Ähnlich wie in Verbindung **54** werden auch in **58** die zentralen Tl^I-Kationen von sechs Molekülen eines As_n-Ligandkomplexes koordiniert. Dies führt zur Ausbildung von polykationischen Strängen, die von nicht koordinierenden Gegenionen umgeben sind. Im Gegensatz zu **54** liegen die Tl-Atome in **58** jedoch in zwei unterschiedlichen koordinativen Umgebungen vor. Eines der Tl-Atome tritt ausschließlich über σ -Bindungen, das andere ausschließlich über π -Bindungen mit den *cyclo*-As₃-Einheiten von **10** in Wechselwirkung.

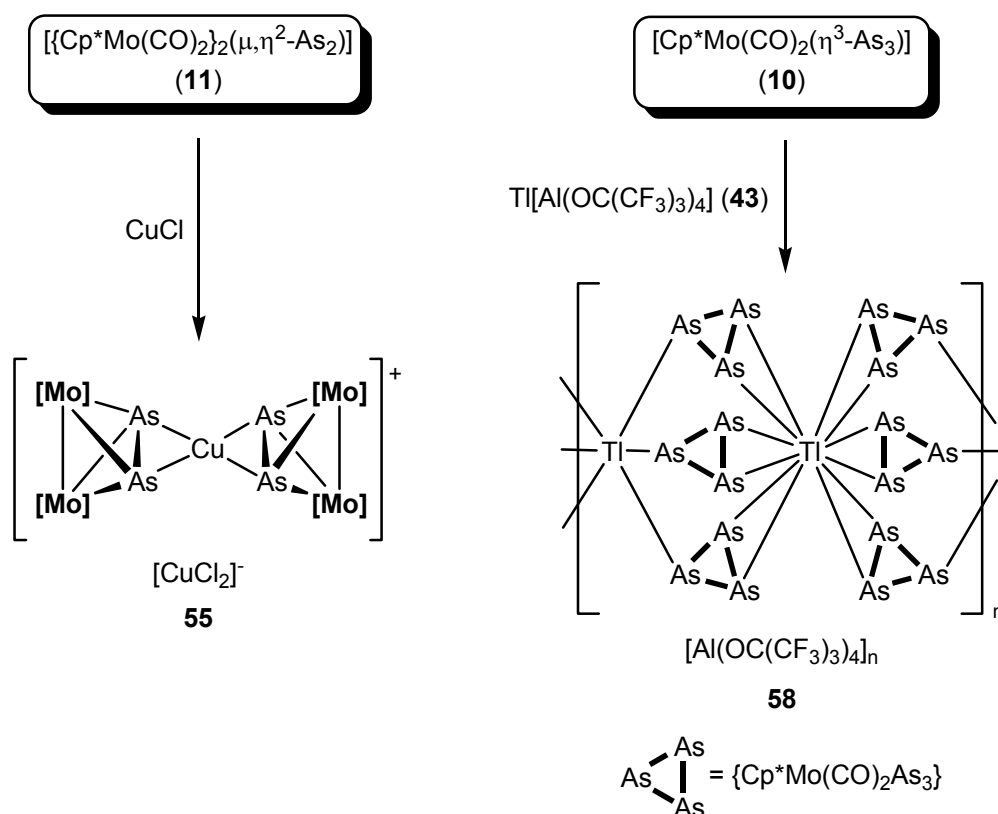


Abbildung 30: Schema der Umsetzungen ausgehend von $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (**11**) und $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (**10**).

Anhand der dargestellten Verbindungen konnte gezeigt werden, dass sich As_n -Ligandkomplexe und P_n -Ligandkomplexe in ihrem Koordinationsverhalten grundsätzlich unterscheiden. Die nackten As_n -Liganden zeigen eine weitaus ausgeprägtere Tendenz zur Ausbildung von π -Bindungen. Dies kam vor allem bei den CuX -haltigen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Polymeren zum Tragen. Nur in den Umsetzungen mit dem Ti^{I} -Salz **43** wurden ähnliche Produkte erzielt, wie sie bereits von den analogen P_n -Ligandkomplexen bekannt waren. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die großen Ti^{I} -Kationen prinzipiell eine π -Koordination der E_n -Liganden ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) begünstigen.

Um einen besseren Einblick in das Reaktionsverhalten von As_n -Ligandkomplexen zu gewinnen, sollten elektrochemische Untersuchungen an ausgewählten Komplexen durchgeführt werden. Dazu wurden die Cyclovoltagramme der Komplexe **19a** und $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]$ (**21**) aufgenommen. Die Messung der Potentiale erfolgte in CH_2Cl_2 gegen Ferrocen/Ferrocenium als interne Referenz, die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$, ca. 0,2 M, vs. Fc/Fc^+).

	$[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (19a)	$[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]$ (21)
Oxidation 2	-	+ 0,62 V
Oxidation 1	+ 0,24 V	- 0,59 V
Reduktion	- 2,14 V	- 1,67 V

Die Verbindung **19a** zeigt eine reversible Oxidation bei $E_{\text{Ox1}} = +0,24$ V und eine irreversible Reduktion bei $E_{\text{Red}} = -2,14$ V. Das elektrochemische Verhalten ist vergleichbar mit dem des analogen Phosphorkomplexes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**40**).

Für den Chrom-Tripeldeckerkomplex **21** wurden zwei reversible Oxidations- und ein reversibler Reduktionsschritt gefunden. Die Oxidationen finden bei relativ niedrigen Potentialen $E_{\text{Ox2}} = +0,62$ V und $E_{\text{Ox1}} = -0,59$ V statt. Die Reduktion liegt bei $E_{\text{Red}} = -1,67$ V.

Das Oxidationspotential der Verbindungen **19a** und **21** war für die geplanten Folgereaktionen von besonderem Interesse. Verbindung **19a** sollte mit Ag^{I} -Verbindungen im Rahmen koordinationschemischer Untersuchungen umgesetzt werden. Stattdessen kommt es aufgrund des niedrigen Oxidationspotentials von **19a** zu ungewollten Redoxreaktionen, die das Entstehen von Koordinationsverbindungen verhindern.

Im Gegensatz dazu war die Oxidation der Verbindung **21** zum kationischen Komplex $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]^+$ gewünscht. Basierend auf E_{Ox1} wurde $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ (**63**) als geeignetes Oxidationsmittel gewählt und zur Darstellung der neuen Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*][\text{PF}_6]$ (**62**) verwendet.

Verbindung **62** besteht aus einem kationischen *cyclo*- As_5 -Tripeldeckerkomplex und einem $[\text{PF}_6]$ -Anion. Die Struktur im Festkörper wurde mittels Einkristallstrukturuntersuchung bestimmt. Im Vergleich zu der neutralen Ausgangsverbindung **21** ist die Cr–Cr Bindung im Kation ca. 6 % länger. Bei den literaturbekannten analogen Phosphorkomplexen $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*]$ (**61**) und $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*]^+$ wurde eine Verlängerung der Cr–Cr Bindung um ca. 17 % beobachtet.

In der Literatur wurde zudem für die Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*][\text{SbF}_6]$ ($[\text{A}^-] = [\text{SbF}_6]$ (**59**), $[\text{PF}_6]$ (**60**)) ein Spin-Crossover beschrieben. Das anfängliche effektive magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 4,1 \mu_{\text{B}}$ sinkt beim Verringern der Temperatur langsam ab. Bei 23 K (Verbindung **59**) bzw. 33 K (Verbindung **60**) wird jedoch eine

sprunghafte Änderung in der magnetischen Suszeptibilität beobachtet, die auf eine einsetzende antiferromagnetische Kopplung der Spins zurückzuführen ist.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Dr. A. E. Goeta* (University of Durham, UK) wurden die magnetischen Eigenschaften der analogen arsenhaltigen Verbindung **62** untersucht. Anhand der SQUID-Experimente wurde für Verbindung **62** paramagnetisches Verhalten mit einem effektivem magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2,4 \mu_{\text{B}}$ bei $T > 100 \text{ K}$ bestimmt (siehe Abbildung 31). Das magnetische Moment ist deutlich niedriger als das der Verbindungen **59** und **60**, d.h. es liegen bereits bei Raumtemperatur antiferromagnetische Wechselwirkungen vor. Dies steht im Einklang mit dem geringeren Unterschied in der Cr–Cr Bindungslänge der Verbindungen **21** und **62**. Ein schlagartiges Absinken der magnetischen Suszeptibilität, wie es bei **59** und **60** beobachtet wurde, tritt in **62** selbst bei sehr tiefen Temperaturen nicht auf.

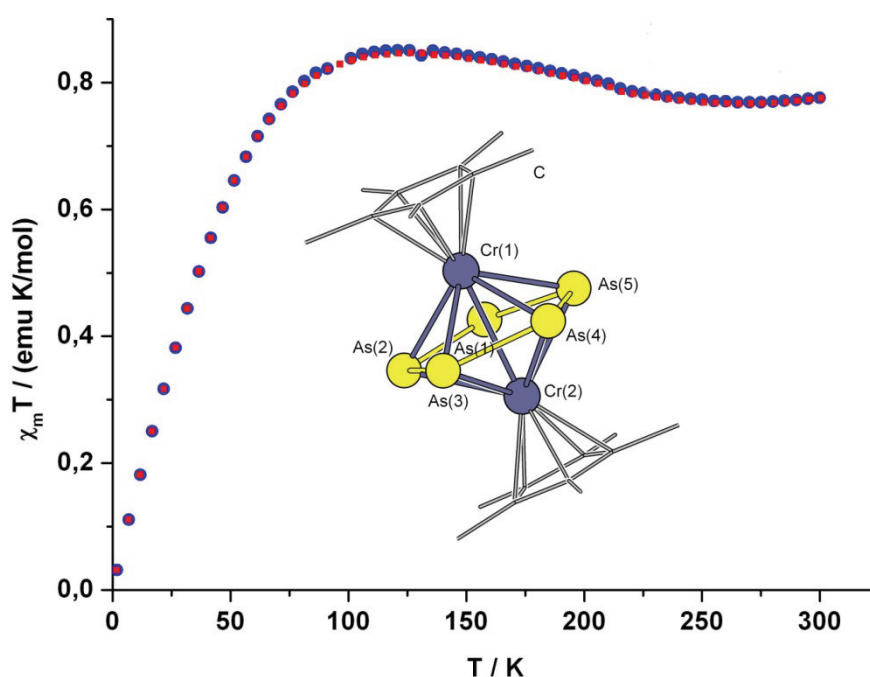


Abbildung 31: SQUID-Messungen und Struktur des Kations in Verbindung **62**.

7 Anhang

7.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

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

br	= breit	
Bu	= Butyl	-C ₄ H ₉
Cp	= Cyclopentadienyl	η^5 -C ₅ H ₅
Cp*	= Pentamethylcyclopentadienyl	η^5 -C ₅ (CH ₃) ₅
Cp [“]	= 1,3-Di-tertiär-butylcyclopentadienyl	η^5 -C ₅ (C ₄ H ₉) ₂ H ₃
Cp ⁺	= Ethyltetramethylcyclopentadienyl	η^5 -C ₅ (C ₂ H ₅)(CH ₃) ₄
Cp ^{Me}	= Methylcyclopentadienyl	η^5 -C ₅ (CH ₃)H ₄
crypt	= 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan	
d	= Dublett	
Et	= Ethyl	-C ₂ H ₅
Fc	= Ferrocen	
Kap.	= Kapitel	
konz.	= konzentriert	
Me	= Methyl	-CH ₃
Ph	= Phenyl	-C ₆ H ₅
ppm	= parts per million	
q	= Quartett	
rel.	= relativ	
s	= Singulett	
SCE	= gesättigte Kalomelelektrode	
t	= Triplett	
THF	= Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
VE	= Valenzelektronen	
$\omega/2$	= Halbwertsbreite in Hertz	

7.2 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$
- 2 $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$
- 3 $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$
- 4 $[\text{CpCr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$
- 5 $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^3\text{-As}_3)]$
- 6 $[\{\text{CpCr}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$
- 7 $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$
- 8 $[\{\text{CpW}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$
- 9 $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2]$
- 10 $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$
- 11 $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$
- 12 $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^3\text{-As}_3)]$
- 13 $[\text{Cp}^+(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^3\text{-As}_3)]$
- 14 $[(\text{triphos})\text{Co}(\mu, \eta^3\text{-As}_3)\text{Co}(\text{triphos})]$
- 15 $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Nb}(\eta^4\text{-As}_4)]$
- 16 $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$
- 17 $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-As}_4)]$
- 18 $[\text{Cp}^*\text{Co}(\mu, \eta^{4:1:1}\text{-As}_4)\text{Co}(\text{CO})\text{Cp}^*]$
- 19a $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$
- 19b $[\text{Cp}^+\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$
- 19c $[\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$
- 20 $[\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^{\text{Me}}]$
- 21 $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*]$
- 22 $[\text{Cp}^+\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^+]$
- 23 $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu, \eta^6\text{-As}_6)\text{MoCp}^*]$
- 24 $[\text{Cp}^+\text{Mo}(\mu, \eta^6\text{-As}_6)\text{MoCp}^+]$
- 25 $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$
- 26 $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$
- 27 M_3As_7
- 28 *cyclo*-(MeAs)₅
- 29 *cyclo*-(PhAs)₆

- 30 $[\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-As}_3)]$
- 31 $[\{\text{CpMo}\}_2(\mu, \eta^4\text{-As}_5)]$
- 32 AsCl_3
- 33 $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$
- 34 $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3(\mu_3, \eta^2\text{-As}_2)]$
- 35 $[\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$
- 36a $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$
- 36b $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$
- 36c $[(\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$
- 37 $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6][\text{FeCl}_3(\text{THF})]$
- 38 $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3][(\text{Rb} \cdot \text{crypt})_3]$
- 39 $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$
- 40 $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$
- 41 $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$
- 42 $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$
- 43 $\text{Ti}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$
- 44 $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-P}_5)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$
- 45 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-X})[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu, \eta^3:\eta^2\text{-As}_3)]\}_2] \text{ (X = Cl, Br, I)}$
- 46 $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu, \eta^3:\eta^2\text{-As}_3)\}_2\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu, \eta^3:\eta^2:\eta^2\text{-As}_3)\}_2]\text{-}$
 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)_4)_2]$
- 47a $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$
- 47b $[\text{Cp}^+\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$
- 47c $[\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$
- 48a $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6]$
- 48b $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6]$
- 48c $[(\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Fe})_3\text{As}_6]$
- 49 $[\{(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\text{Fe}\}_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-As}_3)] [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$
- 50 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$
- 51 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_3(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$
- 52 $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$
- 53 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_3\{\text{CuI}\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-As}_5)\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^5:\eta^2\text{-As}_5)\}]_n$
- 54 $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-As}_5)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$
- 55 $[\text{Cu}\{\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^2:\eta^2\text{-As}_2)\}_2][\text{CuCl}_2]$
- 56 $[\text{Ti}\{\text{CpCr}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3:\eta^2:\eta^1\text{-P}_3)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$

- 57** $[\text{Ti}\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3: \eta^2: \eta^1\text{-P}_3)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$
- 58** $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3: \eta^2: \eta^1\text{-As}_3)\}_3]_n [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_n$
- 59** $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*] [\text{SbF}_6]$
- 60** $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*] [\text{PF}_6]$
- 61** $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{CrCp}^*]$
- 62** $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}^*] [\text{PF}_6]$
- 63** $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$

8 Literaturverzeichnis

- [1] http://www.nasa.gov/home/hqnews/2010/nov/HQ_M10-167_Astrobiology.html.
- [2] F. Wolfe-Simon, J. S. Blum, T. R. Kulp, G. W. Gordon, S. E. Hoefft, J. Pett-Ridge, J. F. Stolz, S. M. Webb, P. K. Weber, P. C. W. Davies, A. D. Anbar, R. S. Oremland, *Science* **2010**, 02.12.2010 (10.1126/science.1197258).
- [3] M. I. Fekry, P. A. Tipton, K. S. Gates, *ACS Chem. Biol.* **2011**, 6, 127.
- [4] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5631.
- [5] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5633.
- [6] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2082.
- [7] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 403.
- [8] A. J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 169.
- [9] O. J. Scherer, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 374.
- [10] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751.
- [11] M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 4372.
- [12] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4178.
- [13] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4164.
- [14] A. J. Bradley, *Philos. Mag.* **1924**, 47, 657
- [15] H. Stöhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 242, 138.
- [16] H. Krebs, W. Holz, K. H. Worms, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 1031.
- [17] P. M. Smith, A. J. Leadbetter, A. J. Apling, *Philos. Mag.* **1975**, 31, 57
- [18] I. V. Berman, N. B. Brandt, *JETP Lett.* **1969**, 10, 55.
- [19] C. Reale, *Vacuum* **1978**, 28, 1.
- [20] G. Linck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 881.
- [21] J. W. Retgers, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 4, 403.
- [22] M. Simecková, A. Hrubý, *Mater. Res. Bull.* **1977**, 12, 65.

- [23] G. N. Greaves, S. R. Elliott, E. A. Davis, *Adv. Phys.* **1979**, 28, 49
- [24] O. Bostanjoglo, *Phys. Status Solidi A* **1981**, 65, 595.
- [25] A. Bettendorff, *Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 144, 110.
- [26] H. Erdmann, M. v. Unruh, *Z. Anorg. Chem.* **1902**, 32, 437.
- [27] A. Stock, W. Siebert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 966.
- [28] A. Rodionov, R. Kalendarev, J. Eiduss, Y. Zhukovskii, *J. Mol. Struct.* **1996**, 380, 257.
- [29] J. Eiduss, R. Kalendarev, A. Rodionov, A. Sazonov, G. Chikvaidze, *Phys. Status Solidi B* **1996**, 193, 3.
- [30] N. Gokcen, *J. Phase Equilib.* **1989**, 10, 11.
- [31] L. Y. Goh, R. C. S. Wong, W. H. Yip, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1991**, 10, 875.
- [32] M. L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber, T. Zahn, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 159.
- [33] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 77.
- [34] O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 3.
- [35] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 676.
- [36] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, C35.
- [37] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2367.
- [38] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, C21.
- [39] O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, C11.
- [40] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 214.
- [41] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4727.
- [42] A. L. Rheingold, M. R. Churchill, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 165.
- [43] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, C5.
- [44] D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1740.

- [45] C. von Haenisch, D. Fenske, F. Weigend, R. Ahlrichs, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1494.
- [46] C. von Haenisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 367.
- [47] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem.Eur.J.* **1996**, *2*, 238.
- [48] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1081.
- [49] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 428.
- [50] J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 820.
- [51] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808.
- [52] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781.
- [53] M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4023.
- [54] M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem.Eur.J.* **2010**, *16*, 2092.
- [55] S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471.
- [56] M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386.
- [57] M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148.
- [58] S. Welsch, M. Bodensteiner, M. Dušek, M. Sierka, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13041.
- [59] L. J. Gregoriades, B. K. Wegley, M. Sierka, E. Brunner, C. Gröger, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1578.
- [60] S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323.
- [61] L. J. Gregoriades, H. Krauss, J. Wachter, A. V. Virovets, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 4189.
- [62] H. Krauss, *Diplomarbeit, Universität Regensburg* **2006**.
- [63] G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershaeuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1478.
- [64] M. Detzel, K. Pfeiffer, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 936.

- [65] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 141.
- [66] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311.
- [67] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1.
- [68] H. Krauss, G. Balazs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, 337.
- [69] R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **1999**, 18, 1827.
- [70] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
- [71] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [72] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, 37, 785.
- [73] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [74] A. Schindler, M. Zabel, J. F. Nixon, M. Scheer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2009**, 64b, 1429
- [75] C. Ganesamoorthy, M. S. Balakrishna, P. P. George, J. T. Mague, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 848.
- [76] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3625.
- [77] Z. Mao, H.-Y. Chao, Z. Hui, C.-M. Che, W.-F. Fu, K.-K. Cheung, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2885.
- [78] J. Besinger, J. Treptow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 512.
- [79] P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat, R. D. Bailey, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5121.
- [80] E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, P. C. Ford, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4077.
- [81] A. Biegerl, E. Brunner, C. Gröger, M. Scheer, J. Wachter, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9270.
- [82] D. M. Haddleton, D. J. Duncalf, A. J. Clark, M. C. Crossman, D. Kukulj, *New J. Chem.* **1998**, 22, 315.
- [83] B. Rink, O. J. Scherer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1011.
- [84] S. Welsch, *Dissertation, Universität Regensburg* **2010**.
- [85] F. Thomas, S. Schulz, H. Mansikkamäki, M. Nieger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 5641.
- [86] R. Ahuja, M. Nethaji, A. G. Samuelson, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1144.

- [87] S. Welsch, *Diplomarbeit, Universität Regensburg* **2007**.
- [88] M. Gonsior, I. Krossing, N. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1821.
- [89] A. K. Hughes, V. J. Murphy, D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 163.
- [90] A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Hughes, D. O'Hare, R. C. B. Copley, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 485.
- [91] W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2030.
- [92] E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* **1988**, 7, 1561.
- [93] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 349.
- [94] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201.
- [95] J. L. Deutsch, S. M. Poling, *J. Chem. Educ.* **1969**, 46, 167.
- [96] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 26.
- [97] M. Scheer, K. Schuster, K. Schenzel, E. Herrmann, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 109.
- [98] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- [99] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.

Danken möchte ich...

- Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer für die interessante Aufgabenstellung und die fortwährende und jederzeit hilfreiche Unterstützung meiner Arbeit
- Dr. Gabor Balász für all die Tipps, Ideen, die quantenchemischen Berechnungen und nicht zuletzt für das Korrekturlesen dieser Arbeit
- Den Mitarbeitern der kristallographischen Abteilung, Herrn Dr. Zabel und Frau Stempfhuber
- Michael Bodensteiner für die ungezählten Stunden, die er zusammen mit meinen Kristallen im reziproken Raum verbracht hat
- Der nächsten Generation an Kristallographen: Dank an Maria Eckhardt, Michael Seidl, Markus Stubenhofer und Stefan Welsch für die durchgeführten Strukturuntersuchungen
- Herrn Dr. Burgemeister, Herrn Kastner, Frau Schramm und Frau Stühler aus der NMR-Abteilung für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn Söllner und Herrn Kiermaier für die Aufnahme der Massenspektren
- Dem mikroanalytischen Labor mit Herrn Schüller, Frau Krutina und Frau Baumann
- Allen Mitarbeitern der Glasbläser-, Elektronik- und Feinmechanikwerkstätten
- Markus Pichlmaier und Philipp Mücke für die Unterstützung beim Aufnehmen der CV-Messungen
- All meinen Praktikanten und Bachelorstudenten für ihren Arbeitseinsatz und ihr Engagement
- Herrn Dr. Goeta und Herrn Dr. Takabayashi (beide University of Durham, UK) für die Durchführung der SQUID-Messungen
- Dem gesamten AK Wachter: Herr Dr. Wachter, Andreas Biegerl, Michael Pronold und Patrick Schwarz. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit und besonders für das zur Verfügung stellen der Molybdän/Arsen-Komplexe.
- Den Mitarbeitern Karin Kilgert, Thomas Schottenhammer, Elisabeth Ederer, Walter Meier, Manfred Muschiol, Naziha Muschiol und Barbara Treitinger, die immer geholfen haben und alle dafür sorgen, dass der Lehrstuhl funktioniert.

- Ganz besonders meinen Laborkolleginnen und -kollegen Petra Lugauer, Andreas Biegerl und Bastian Hiltl für die sehr entspannte Atmosphäre, gute Gespräche und dafür, dass sie meine Musik ertragen haben.
- Allen Ex-Karlsruhern: Wegen euch habe ich mich sofort an diesem Lehrstuhl wohlfühlt. Danke Ari, Kalle, Kunzi, Laurence, Roger, Shining und Ulf!
- Meinen Kollegen für das exzellente Arbeitsklima, all die Tipps und die schöne Zeit (ungefähr in Laborreihenfolge): die Arsenatoren Christoph Schwarzmaier „SMMÜ“ und Christian Grassl „Küken“, Daddy Cool Fabian Dielmann, Sebastian Heidl „Kathl“, die gute Seele unseres Labors Petra Lugauer, mein Admin-Nachfolger Bastian Hiltl „Wascht“, der Scho-Schöne Andreas Biegerl „Biegi“, Claudia Heindl, Andrea Schindler, Sabine Scheuermayer und ihre Linkshändermaus, add some colour to a grey day Christine Thoms „Thomsi“, Patrick Schwarz, Michael Pronold, Susanne Bauer, die Damen die von Anfang an da waren Cornelia Dreher „Conny“ und Miriam Eberl, Maria Eckhardt „Mia“, Christian Eisenhut, Karin Kilgert, der ChemCupCoach Stefan Almstätter „Oime“, Markus Stubenhofer „Stubi“, Michael Seidl, Andreas Stauber „Wurzel“ (Admin: Root-Password?!), Bianca Attenberger, Michael Bodensteiner „Bodi“ (noch ein Admin, nebenbei), Stefan Welsch „Welschi“, Mikhail Butovsky, Gabor Balász, Thomas Schottenhammer „Schotti“

Nicht zuletzt geht mein Dank auch an die, die mich außerhalb der Universität unterstützt und für den nötigen Rückhalt gesorgt haben: Meine Familie, meine Freunde und meine Freundin Christa, mein Sonnenschein wenn alles andere finster ist...