

**Reaktivitätsuntersuchungen an $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$
und
neue Synthesewege zu Übergangsmetalltelluridclustern**

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



vorgelegt von

ALEXANDER EBNER

aus Achslach

2005

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H. Brunner

Promotionsgesuch eingereicht am: 22. November 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 2005

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Liefländer

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. A. Mannschreck

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2003 bis August 2005 am Lehrstuhl Prof. Dr. H. Brunner (seit April 2004 Prof. Dr. M. Scheer), Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem geschätzten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Henri Brunner

danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank ***Herrn Dr. Joachim Wachter*** für die Themenstellung, die vielen wertvollen fachlichen und privaten Diskussionen und die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Für meine Eltern und Anita

*„ I try in my prints to testify that we
live in a beautiful and orderly world,
not in a chaos without norms, even
though that is how it sometimes
appears.“*

M. C. ESCHER

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Untersuchungen zur Reduktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ (1).....	9
2.1	Einführung.....	9
2.2	Untersuchung der Reaktion von 1 mit Methyllithium	10
2.2.1	^1H -NMR-spektroskopische Studien.....	10
2.2.2	Präparative Studien.....	13
2.2.3	Spektroskopische Charakterisierung der Gemische 3 und 4	14
2.2.4	Diskussion	20
2.3	Die Reduktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ (1) mit Cäsium.....	21
2.3.1	Durchführung in Tetrahydrofuran (THF)	21
2.3.2	Durchführung in flüssigem Ammoniak	22
2.3.3	Elektrochemische Untersuchungen.....	22
2.3.4	Diskussion	23
3	Untersuchungen zur Darstellung von Cobalttelluridclustern.....	25
3.1	Einführung.....	25
3.2	Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 65 °C.....	26
3.2.1	Präparative Ergebnisse	26
3.2.2	Analytische und spektroskopische Daten der Produkte 11-15	27
3.2.3	Diskussion der Strukturen.....	35
3.2.4	Salzmetathesereaktionen.....	41
3.2.4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	41
3.2.4.2	Metathesereaktion von 13 mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$	42
3.2.4.3	Metathesereaktion von 14 mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ und $[\text{PPN}]\text{Cl}$	43
3.2.5	Elektrochemische Untersuchungen von $[\text{Kat}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ ($\text{Kat} = [\text{Ph}_4\text{P}]^+$, $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+$)	49

3.3	Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{CH}_3\text{Li}$ und die Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur	51
3.3.1	Präparative Ergebnisse	51
3.3.2	Spektroskopische Daten von 19	51
3.3.3	Umsetzung von 19 mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$	52
3.3.4	Metathesereaktion von 20 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$	52
3.4	Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{CH}_3\text{Li}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und die anschließende Reaktion mit Methyljodid	53
3.4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	53
3.4.2	Präparative Ergebnisse	53
3.4.3	Analytische und spektroskopische Daten der Produkte 23 und 24	55
3.4.4	Molekül- und Kristallstruktur von 24	56
3.5	Vergleich der Reaktionen $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{CH}_3\text{Li}$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 65 °C, Raumtemperatur und nach Zugabe von Methyljodid	63
3.6	Untersuchungen zur Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit reduziertem $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	64
3.6.1	Allgemeine Vorbemerkungen	64
3.6.2	Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{Natriumamalgam}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$	64
3.6.2.1	Präparative Ergebnisse	64
3.6.2.2	Analytische und spektroskopische Daten von 27	66
3.6.2.3	Elektrochemische Untersuchung von 27	66
3.6.2.4	Metathesereaktion von 27 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$	67
3.6.3	Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{Cäsium}$ und die Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	69
3.6.3.1	Präparative Ergebnisse	69
3.6.3.2	Spektroskopische Daten der Produkte 32 und 33	70
3.6.3.3	Diskussion der Strukturen von 32 und 33	71
3.6.3.4	Metathesereaktion von 33 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$	72
3.6.4	Diskussion	73

4	Untersuchungen zur Darstellung von Nickeltelluridclustern	74
4.1	Einführung.....	74
4.2	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	75
4.2.1	Darstellung von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ 35	75
4.2.2	Analytische und spektroskopische Daten von 35	76
4.2.3	Kristallstruktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ 35	77
4.3	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	81
4.3.1	Darstellung von $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ 36	81
4.3.2	Analytische und spektroskopische Daten von 36	81
4.3.3	Kristallstruktur von $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ 36	82
4.3.4	Diskussion	84
5	Experimenteller Teil.....	86
5.1	Allgemeines	86
5.1.1	Arbeitsbedingungen	86
5.1.2	Analytik	86
5.1.3	Darstellung und Herkunft der Ausgangsverbindungen	88
5.2	Darstellung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).....	89
5.3	Untersuchungen zur Reduktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ (1)	90
5.3.1	Die Reaktion von 1 mit Methyllithium.....	90
5.3.1.1	^1H -NMR spektroskopische Studien.....	90
5.3.1.2	Präparative Studien.....	90
5.3.1.3	Kristallisationsversuch mit 12-Krone-4.....	91
5.3.2	Die Reduktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ (1) mit Cäsium.....	92
5.3.2.1	Durchführung in Tetrahydrofuran	92
5.3.2.2	Durchführung in flüssigem Ammoniak	92
5.4	Untersuchungen zur Darstellung von Cobalttelluridclustern	93
5.4.1	Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Methyllithium und seine Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 65 °C.....	93

5.4.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	93
5.4.1.2	Metathesereaktion von 13 mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$	95
5.4.1.3	Metathesereaktion von 14 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$	96
5.4.2	Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Methyllithium und die Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur	97
5.4.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	97
5.4.2.2	Umsetzung von 20 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$	98
5.4.3	Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Methyllithium/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und die anschließende Reaktion mit Methyliodid.....	98
5.4.4	Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Natriumamalgam und seine Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	101
5.4.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	101
5.4.4.2	Metathesereaktion von 27 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$	102
5.4.5	Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Cäsium und die Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	103
5.4.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	103
5.4.5.2	Metathesereaktion von 33 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$	104
5.5	Untersuchungen zur Darstellung von Nickeltelluridclustern.....	105
5.5.1	Vorbemerkungen.....	105
5.5.2	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	105
5.5.3	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	106
6	Zusammenfassung	108
7	Literaturverzeichnis	116
8	Anhang	121

1 Einleitung

„Chemie schafft neue Strukturen“ - unter diesem Motto stand eine kürzlich abgehaltene Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker [1]. Darin liegt der Schwerpunkt nicht nur in der klassischen chemischen Sichtweise, neue stoffliche Zusammensetzungen und Veränderungen zu finden und zu erforschen, sondern auch neue Strukturen in Forschung und Lehre zu realisieren. Dies zeigt sich vor allem im gegenwärtigen Reformprozess der universitären Ausbildung in Europa und in der zunehmenden Globalisierung der Forschung. So haben auch interdisziplinäre Forschungsarbeiten in den letzten Jahren ein immer stärkeres Gewicht erhalten, und die alten Forschungsstrukturen wurden aufgebrochen. Doch als Wissenschaft bleibt die Chemie das Wissen um stoffliche Zusammensetzung und um stoffliche Veränderungen [2].

Neue Strukturen zu schaffen - auch interdisziplinär - diese Thematik findet man in der Chemie zurzeit vor allem bei der Darstellung und Erforschung neuer Materialien mit faszinierenden strukturellen und anwendungsbezogenen Eigenschaften. So hat sich in den letzten 25 Jahren die supramolekulare Chemie mit einer enormen Geschwindigkeit entwickelt [3]. „Chemistry beyond the molecule“ [4] ist so alt wie das Leben und wird in der Natur vor allem durch die DNA mit ihren Wasserstoffbrückenbindungen und den Enzymen mit ihren selektiv arbeitenden aktiven Zentren verkörpert.

In den letzten zwei Jahrzehnten wurde versucht, die von der Natur vorgegebenen Strukturen mit ihren Funktionen und Eigenschaften nachzuahmen. Das wissenschaftliche Interesse an diesen Systemen kommt vor allem aus Chemie, Biologie und den Materialwissenschaften. In der Tat verwischen in der supramolekularen Chemie die traditionellen Grenzen zwischen den verschiedenen Naturwissenschaften. Sie stellt daher ein wirklich interdisziplinäres Forschungsgebiet dar [3].

Auch innerhalb der metallorganischen Chemie gewinnt die supramolekulare Chemie immer mehr an Bedeutung. So dienen Übergangsmetallkomplexe und -cluster als Bausteine für zwei- und dreidimensionale Netzwerke [5, 6]. Besonderes Augenmerk wird darauf verwendet, die intermolekularen Kräfte zu identifizieren und zu verstehen, sowie die Aggregation der Moleküle in der festen Phase zu untersuchen. Diese Wechselwirkungen sollen beim so genannten „*crystal engineering*“ [7, 8] ausgenutzt werden, um neue Materialien mit vorhersehbaren und kontrollierbaren physikalischen Eigenschaften zu erstellen. Dabei ist es wünschenswert, dass sich die Molekülverbände selbstorganisiert bilden und gleichzeitig eine hohe Ordnung besitzen, wobei der Aufbau durch die Wahl von geeigneten Brückenliganden, Lösungsmitteln oder Metallzentren gesteuert werden kann.

Supramolekulare Netzwerke werden entweder durch kovalente Bindungen, z. B. Brückenliganden (Linker) und koordinative Bindungen, oder schwache Wechselwirkungen, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte und π - π -Wechselwirkungen, gebildet [9, 10]. Durch Kenntnis von verschiedenen Bindungstypen und Moleküleigenschaften kann eine molekulare „Baustein-Bibliothek“ erstellt werden, mit deren Hilfe Supramoleküle [9] „nach Maß“ - ähnlich dem Lego[®]-Stein-Prinzip [7] - synthetisiert werden können. So entstandene Aggregate können sich unter anderem auch im kristallinen Festkörper durch schwache Wechselwirkungen in Schichten stapeln und somit wiederum neue interessante Strukturen bilden. Die in Abbildung 1 gezeigte zeolith-artige Anordnung könnte so zum Beispiel in der Festkörperkatalyse Anwendung finden [9].

Bausteine für oben genannte supramolekulare Aggregate sind Übergangsmetall-chalkogenidcluster [6], wie der oktaedrische Cluster $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) [6, 11]. Dieser bildet ausgedehnte dreidimensionale, dem Berliner Blau analoge Strukturen (Abb. 2) [12]. Die Cyanidliganden dienen hierbei als vernetzende Einheit.

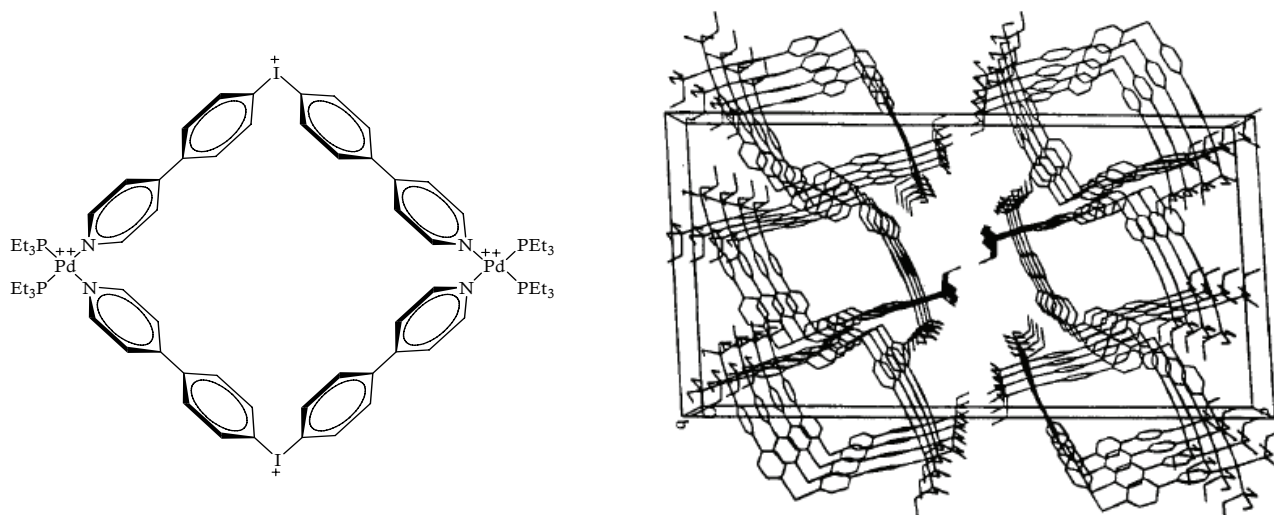


Abb. 1. Beispiel eines Supramoleküls aus *cis*-(PEt₃)₂Pd(OSO₂CF₃)₂ und Bis[4-(4'-pyridyl)phenyl]iodoniumtriflat (links) und seine Integration in ein supramolekulares Netzwerk (rechts) [9].

Ein anderer Typ von Supramolekülen sind chalkogenidverbrückte Nanomoleküle der Münzmetalle [13]. Beispiele sind bis in den nanoskaligen Bereich reichende molekulare Kupfertelluridcluster, welche FENSKE und Mitarbeiter durch die Tellurübertragungsreagenzien Te(SiMe₃)₂ und R'Te(SiMe₃) (R' = Ph, *t*-Bu, *n*-Bu) herstellen konnten [14].

Die Darstellung von Übergangsmetalltelluridclustern war lange Zeit wegen des Mangels an geeigneten Tellur-Übertragungsreagenzien limitiert [15]. Erst durch deren Verfügbarkeit rückte das höhere Homologe des Schwefels immer mehr in das Interesse der Forschung. Voraussetzung für die oben genannten Übertragungsreagenzien ist eine labile Tellur-Element-Bindung, wie sie in Te=PR₃ vorliegt. So gelang STEIGERWALD und Mitarbeitern unter anderem die Synthese von Clustern des Typs Ni₉Te₆(PR₃)₈ und Ni₂₀Te₁₈(PR₃)₁₂ [16, 17].

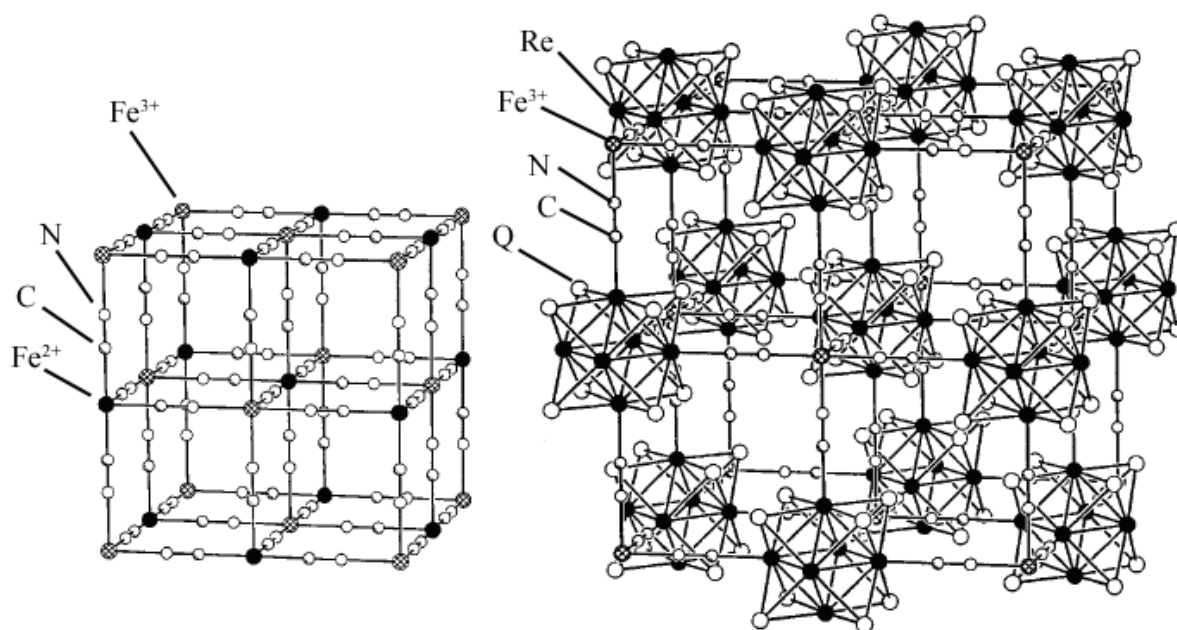
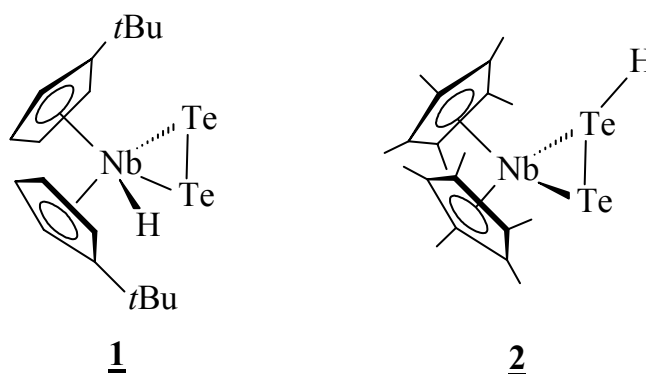


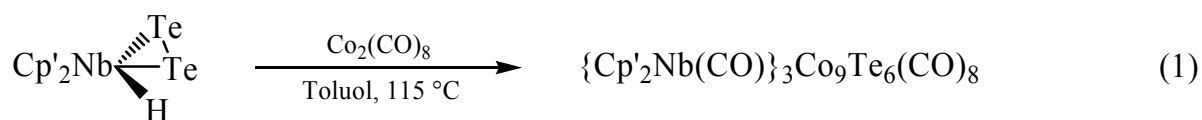
Abb. 2. Vergleichende Darstellung der Elementarzellen von Berliner Blau $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ [12] (links) und $Fe_4[Re_6Q_8(CN)_6]_3$ (Q = S, Se, Te) [12].

Unserer Arbeitsgruppe stehen mit $Cp'_2Nb(Te_2)H$ **1** [18] und $Cp^*_2Nb(Te_2H)^{[a]}$ **2** [19] zwei neuartige Tellur-„Lieferanten“ für die Synthese von homo- und heterometallischen Telluridkomplexen und -clustern mit Übergangsmetallcarbonylen [20] zur Verfügung. Je nach Art des Cyclopentadienylliganden werden zwei verschiedene Strukturtypen unterschieden: Bei **1** ist der Wasserstoff direkt am Niob gebunden, während bei **2** ein Hydrogentelluridligand vorhanden ist.

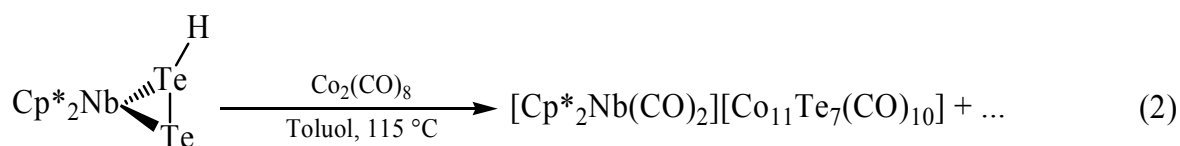


^[a] Verwendete Abkürzungen: Cp^* ($\eta^5-C_5Me_5$); Cp' ($\eta^5-tBuC_5H_4$); Cp ($\eta^5-C_5H_5$).

Beide Komplextypen zeigen bei ihren Reaktionen mit Übergangsmetallcarbonylen unterschiedliche Reaktivitäten. Deutlich werden diese Unterschiede zum Beispiel bei der von WANNINGER durchgeführten Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Komplex **1** reagiert mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in siedendem Toluol zu dem neutralen Produkt $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_3\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ (Gl. 1). Das Grundgerüst des Clusters besteht aus einem Co_8 -Würfel mit einem innenzentrierten Co-Atom und sechs μ_4 -Telluratomen über den Würfelflächen (Abb. 3). Drei $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Einheiten sind als Eielektronenliganden jeweils an Tellurbrücken koordiniert [21].



Im Vergleich dazu zeigte STUBENHOFER, dass $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter den gleichen Bedingungen zu einer Serie von salzartigen Produkten reagiert, denen das Kation $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ gemeinsam ist (Gl. 2). Das Hauptprodukt enthält ein $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^-$ -Clusteranion, das aus einem innenzentrierten pentagonalen Prisma aus Co-Atomen besteht, dessen Flächen durch fünf μ_4 - und zwei μ_5 -Telluratome überbrückt sind (Abb. 3) [22]. Von den chemischen Eigenschaften des Clusteranions ist eine ausgeprägte Redoxchemie erwähnenswert.



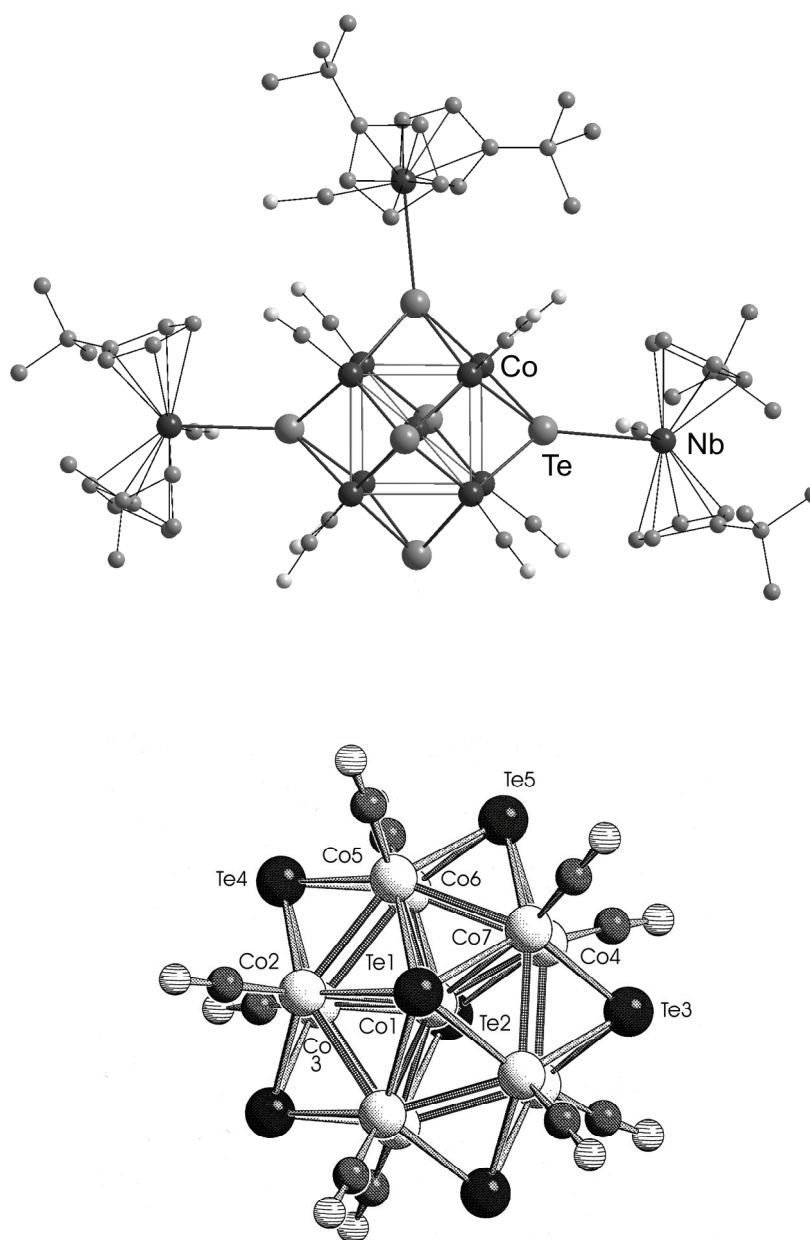


Abb. 3. Der Cluster $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_3\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ (oben) und das $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^-$ -Anion (unten).

Die Rolle des Wasserstoffs in diesen Reaktionen konnte bisher nicht geklärt werden.

In meiner Diplomarbeit sollte die Reaktion von **1** mit Methyllithium, gefolgt von der sofortigen Umsetzung der Reaktionslösung analog zu WANNINGER [21] mit

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$, untersucht werden [23]. Diese Reaktion war unerwartet kompliziert. Es konnten in den Produkten zwar Cluster vom Typ $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{n-}$ ($n = 1, 2$) nachgewiesen werden [24], der vorgeschaltete Reaktionsverlauf blieb jedoch völlig unklar. Die Umkristallisation der Cluster aus THF lieferte eine Art supramolekulares Netzwerk von $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ (Abb. 4). Hierfür werden elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen, die in etwa gleiche Radien besitzen, verantwortlich gemacht.

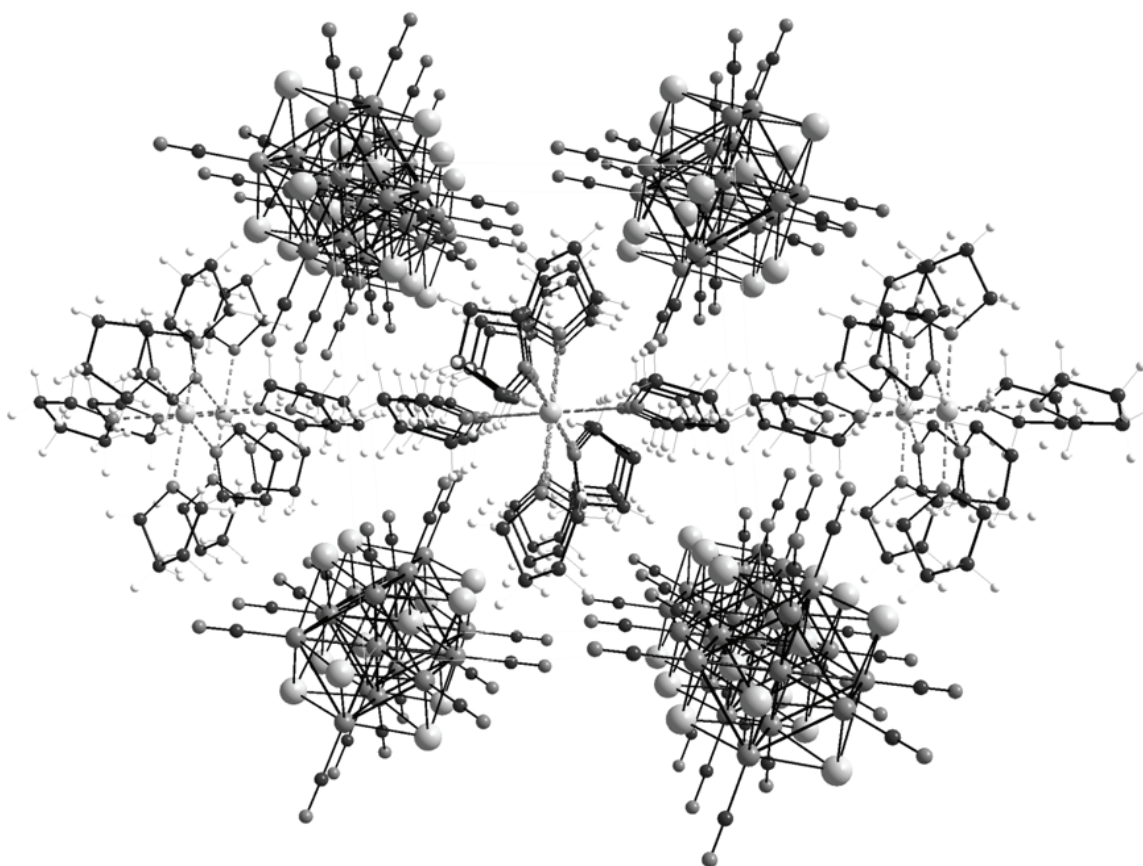


Abb. 4. Projektion der Kristallpackung von $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ in Richtung der a -Achse.

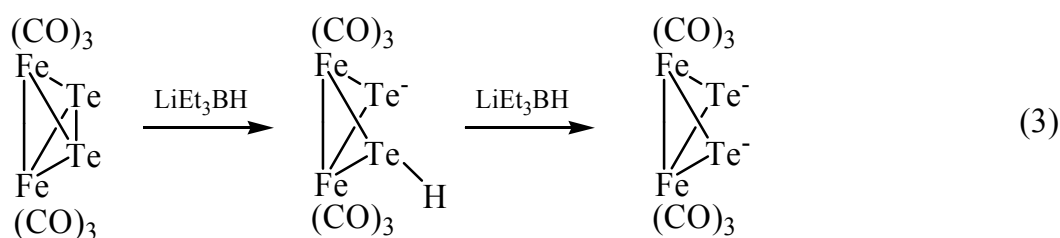
Vorrangiges Ziel dieser Arbeit sollte sein, die bei der Reaktion des Niobocentellurids 1 mit Methyllithium bereits an ihrer intensiven Rotviolettffärbung kenntliche, entstandene reaktive Zwischenstufe aufzuklären. Dies sollte durch spektroskopische Untersuchungen und verschiedene Kristallisationsversuche geschehen. Des Weiteren soll ihre Bedeutung für die Clusterbildung untersucht werden. Die Reaktion von 1 sollte auch auf die Alkalimetalle Natrium und Cäsium ausgeweitet werden, um die Unterschiede beziehungsweise Gemeinsamkeiten zwischen den beiden Reaktionswegen herauszuarbeiten.

Im abschließenden Teil der Arbeit sollten die von BRANDL begonnenen Untersuchungen der Reaktionen von 1 bzw. 2 mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) in Gegenwart von Bis(diphenylphosphanyl)methan zur Darstellung von Nickeltelluridclustern [25] fortgeführt werden. Da diese Ergebnisse nicht reproduzierbar waren, sollte nun die Gloveboxtechnik zum Einsatz kommen.

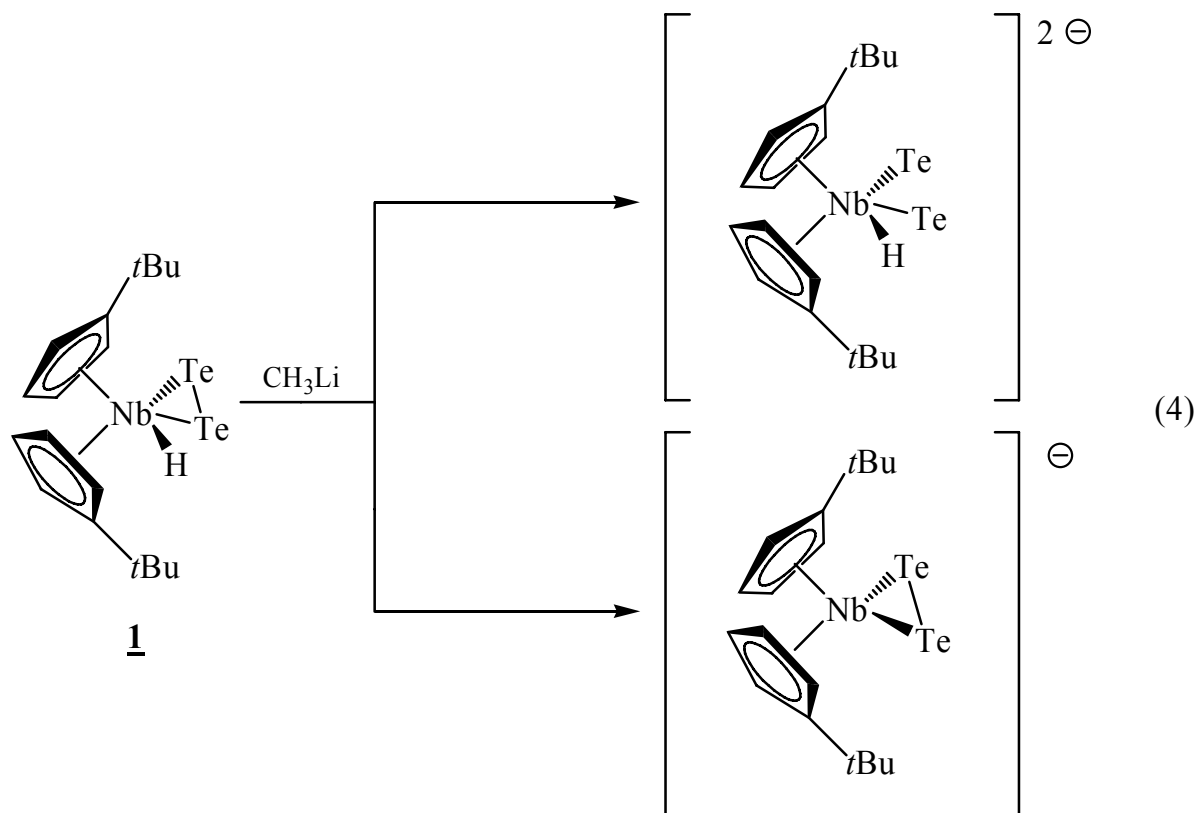
2 Untersuchungen zur Reduktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ (**1**)

2.1 Einführung

Beispiele für gewinkelte Metallocenderivate mit Dichalkogenidliganden beschränken sich auf Metalle der 4. und 5. Nebengruppe [26]. Versuche, die Chalkogen–Chalkogen-Bindungen reduktiv zu spalten, sind von diesen Verbindungen unseres Wissens nicht bekannt. Als Vorbildreaktion für die Spaltung der Te–Te-Bindung von **1** wählten wir die von MATHUR veröffentlichte Umsetzung des Eisencarbonylditellurids $\text{Fe}(\mu_2\text{-Te}_2)(\text{CO})_6$ mit zwei Moläquivalenten LiEt_3BH . Diese Reaktion verläuft in zwei Schritten: Zuerst wird das Anion und später das Dianion gebildet, was durch Farbänderung von blau nach rot deutlich wird (Gl. 3). Das erhaltene Dianion $[\text{Fe}(\text{Te})_2(\text{CO})_6]^{2-}$ ist so reaktiv, dass es anschließend erfolgreich mit Übergangsmetallhalogeniden umgesetzt werden konnte [27].



Vorarbeiten mit LiEt_3BH und **1** ließen keine sichtbare Farbänderung der Reaktionslösung erkennen. Deshalb wurde Methyllithium verwendet, da hier eine Reaktion der Edukte optisch wahrnehmbar war. Beim Übertragen der obigen Reaktion auf Komplex **1** würde dies die Bildung eines Dianions bedeuten. Denkbar wäre auch die Abspaltung des Wasserstoffs in Form von Methan (Gl. 4).



Im Folgenden wird die Reaktion von **1** mit Methyllithium präparativ und spektroskopisch untersucht und auf Cäsium als Reduktionsmittel ausgeweitet. Cäsium wurde aufgrund seiner guten Reduktionseigenschaften (Standardpotential $E_0 = -2.923 \text{ V}$ [28]) gewählt. Durch den niedrigen Schmelzpunkt von ca. 28°C sollte eine bessere Verteilung im Reaktionsmedium möglich sein.

2.2 Untersuchung der Reaktion von **1** mit Methyllithium

2.2.1 ^1H -NMR-spektroskopische Studien

Die Lösung von **1** in THF-d_8 wurde auf -70°C abgekühlt und ^1H -NMR-spektroskopisch (Abb. 5a) vermessen. Zu der orangefarbenen Lösung von **1** wurden zwei Moläquivalente Methyllithium (5 %ige Lösung in Diethylether) zuge-

tropft. Dabei färbte sich die Reaktionslösung für einen kurzen Moment kräftig grün, änderte die Farbe aber sofort in einen braungrünen Ton. Die Lösung wurde sodann schrittweise erwärmt und bei den jeweiligen Farbumschlägen ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht (Tabelle 1). Die charakteristische rotviolette Farbe bildete sich bereits ab $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 1. Beobachtete Farbumschläge der Reaktion von **1** mit Methyllithiumlösung bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Abb.	Farbe	Probenentnahmezeit [min]
$-70\text{ }^\circ\text{C}$	4b	kurz grün, später braungrün	0
$-60\text{ }^\circ\text{C}$	4c	gelblich braungrün	10
$-35\text{ }^\circ\text{C}$	4d	bräunlich violett	50
$27\text{ }^\circ\text{C}$	4e	rotviolett	90

Das Spektrum bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt vier Multipletts der aromatischen Wasserstoffe mit gleichen Intensitäten bei 6.65, 5.29, 4.96 und 4.35 ppm. Die Methylgruppen der *t*-Butylreste liefern ein Singulett bei 1.31 ppm, das Hydrid Nb–H ein Singulett bei -3.67 ppm (Abb. 5a) [18].

Nach Zugabe der Methyllithiumlösung entsteht ein neues, zusätzliches Hydridsignal bei -2.73 ppm , welches bei steigender Temperatur wieder verschwindet. Dafür entsteht ab $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ein neues Signal bei -0.84 ppm mit ^{125}Te -Satelliten [$^2J(\text{H}-\text{Te}) = 106.69\text{ Hz}$]. Dieses ist andeutungsweise schon bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erkennbar. Die Integration des Signals ergibt ein Verhältnis 1.6 : 1 im Vergleich mit dem Eduktpeak bei -3.67 ppm . Dieses Verhältnis bleibt auch nach erneutem Abkühlen der Reaktionsmischung auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ konstant (Abb. 5f), jedoch lässt sich neben dem Temperaturshift eine Signalverbreiterung feststellen.

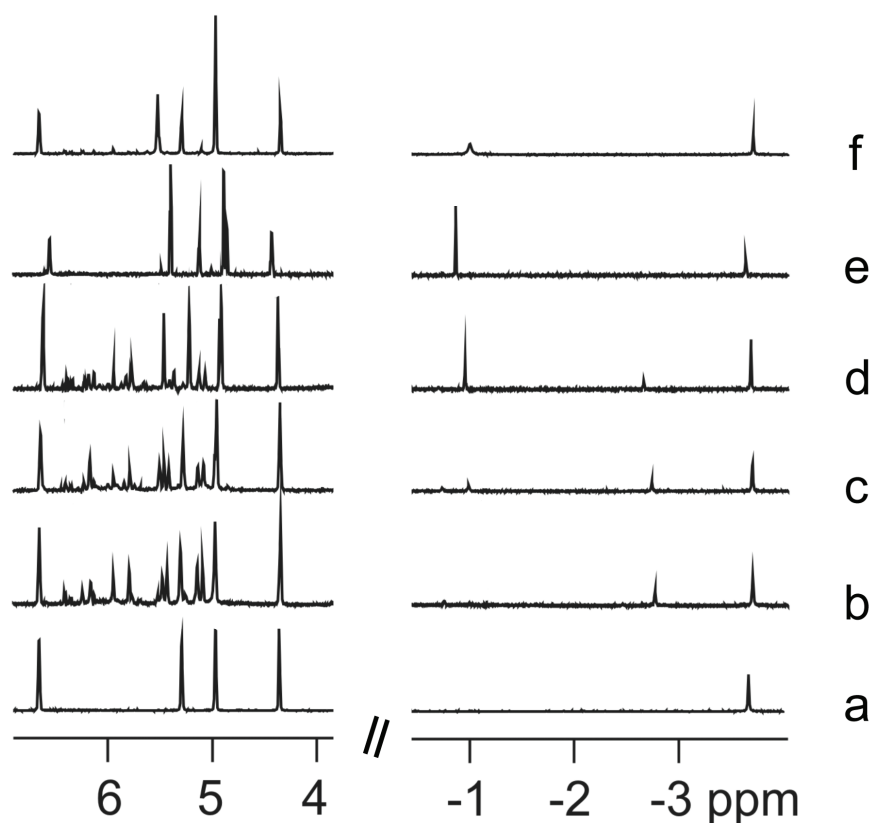


Abb. 5. ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **1** mit CH_3Li in THF-d_8 bei verschiedenen Temperaturen (b–f). (a) zeigt das Eduktspektrum bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Die *t*-Bu-Resonanzen wurden aufgrund von Lösungsmittelüberlagerungen nicht abgebildet. C_5H_4 -Signale (links) und die Resonanzen im Hydridbereich (rechts) bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (c), $-35\text{ }^\circ\text{C}$ (d) und $27\text{ }^\circ\text{C}$ (e). (f) enthält das Spektrum der auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlten Probe nach beendeter Reaktion.

Wie man in Abbildung 5 sehen kann, entstehen im Aromatenbereich nach Zugabe von Methyllithiumlösung zunächst eine Vielzahl von nicht zuordenbaren Signalen, wobei die Eduktsignale dominant bleiben. Der Grund könnte die Aufhebung der Symmetrie im Niobocenfragment sein, bedingt durch die Reaktion des Diteluridliganden mit Methyllithium. Bei höherer Temperatur treten zwei Multipletts bei 5.40 (Integration: 4H) und 4.89 ppm (4H) neben den Eduktsignalen in den Vordergrund. Diese Signale scheinen mit dem Hydridsignal bei -0.84 ppm (2H) und ebenso mit weiteren Signalen bei 1.53 ppm (Te-CH_3 , 3H) und 1.29 ppm (*t*-Bu, 18H) zu korrelieren. Die letzteren liegen aber im Bereich der Lösungsmittel-

resonanzen und werden erst in Kapitel 2.2.3 (Abbildung 6) bei Verwendung von C_6D_6 als Lösungsmittel zugeordnet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reaktion von **1** mit Methyllithiumlösung ein komplexes Produktgemisch liefert und damit komplizierter als erwartet verläuft. Zielsetzung der beiden folgenden Kapitel ist es, dieses Gemisch soweit als möglich zu charakterisieren.

2.2.2 Präparative Studien

Die Reaktion der orangefarbenen Lösung von **1** in THF bei Raumtemperatur mit zwei Moläquivalenten Methyllithiumlösung resultierte in einem sofortigen Farbumschlag nach rotviolett. Nach 1 h Rühren und anschließendem Entfernen des Solvens wurde ein dunkler, öliges Rückstand **3** erhalten. Dieses knoblauchartig riechende Gemisch wurde ^1H -NMR- und massenspektroskopisch untersucht. Der Geruch könnte auf eine tellurorganische Verbindung hinweisen.

Durch Zugabe von 12-Krone-4 zur rotvioletten Reaktionsmischung von **1** und Methyllithiumlösung in THF sollte versucht werden, das vermutlich gebildete Li^+ -Ion zu komplexieren und dadurch ein größeres Gegenion zu erhalten. Dies sollte die Kristallisationseigenschaften verbessern, da direkte Kristallisationsversuche aus der Reaktionslösung bislang keinen Erfolg hatten. Der Kronenether 12-Krone-4 (Innenraumradius $r = 0.6\text{--}0.75 \text{ \AA}$) ist spezifisch für Li^+ -Ionen ($r = 0.73 \text{ \AA}$) und komplexiert diese selektiv [29, 30]. Leider konnte bisher kein brauchbares kristallines Material erhalten werden.

Die Chromatographie der eingeeengten, oben beschriebenen rotvioletten Reaktionslösung mit Toluol an silanisiertem Kieselgel lieferte nur eine einzige grün gefärbte Zone. Der ölige Rückstand **4** dieser Zone ist nach Abziehen des Lösungsmittels ebenfalls grün gefärbt. Der Rückstand, welcher wiederum nach Knoblauch riecht, wurde spektroskopisch untersucht. Es fiel weiter auf, dass bei der chromatographischen Aufarbeitung die rotviolette Farbe der Lösung beim Einlaufen in

die stationäre Phase verloren ging. Auf der Säule verblieb ein brauner Rückstand, der auch mit polaren Lösungsmitteln nicht eluiert werden konnte.

2.2.3 Spektroskopische Charakterisierung der Gemische 3 und 4

Bei den **massenspektroskopischen Analysen** der Gemische 3 und 4 kam die FD-MS-Methode zur Anwendung, da beide in Toluol löslich waren und somit aus unpolaren Verbindungen bestehen sollten. Im FD-MS-Spektrum beider Gemische ließen sich ähnliche Verbindungen detektieren, aber mit unterschiedlichen Intensitäten (Tabelle 2). Im NI- und im PI-ESI-Spektrum von 3 konnten jedoch keine brauchbaren tellurhaltigen Verbindungen gefunden werden. Die EI-MS-Methode (Toluol, 70 eV) für 4 brachte kein Ergebnis.

Wie man in Tabelle 2 sehen kann, ist ein nicht unbedeutender Anteil von 1 in beiden Gemischen vorhanden. Den anderen Massenzahlen lassen sich mindestens vier neue Verbindungen zuordnen, wobei Verbindung 7 nur im Gemisch 3 enthalten ist und im Gemisch 4 ein noch nicht zuordenbarer Peak bei m/z 513 (37 %) gefunden wurde.

Bei der **¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung** der Reaktionslösung in THF-d₈ wird wohl nur Gemisch 3 vermessen. Neben dem Eduktspektrum ließen sich Signalgruppen von zwei neuen Verbindungen finden (Abb. 5). Zu Vergleichszwecken werden NMR-Spektren von 3 und der chromatographierten Probe 4 in C₆D₆ aufgenommen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 3 zeigt die bereits bekannten Signale für 1 [18]. Diese lassen sich ebenfalls im Spektrum von 4 nachweisen. Auch die bei 3 detektierten Signale der Verbindungen 8 und 9 finden sich, wobei die Signalintensitäten der Verbindungen 1 und 8 gegenüber Verbindung 9 um den Faktor 2.5 geringer sind als im Spektrum von 3. Für Verbindung 8 lassen sich vier Multipletts der aromatischen Wasserstoffe mit gleichen Intensitäten im Spektrum von 3 nachweisen (Ta-

belle 3). Die *t*-Butylreste und die am Niob gebundene Methylgruppe liefern je ein Singulett bei 1.41 beziehungsweise 1.77 ppm.

Tabelle 2. Massenspektroskopische Untersuchung (FD-MS, Toluol) der Gemische 3 und 4 mit Angabe der gefundenen Peaks und möglicher Produktvorschläge (die formalen Oxidationszahlen der Niobzentren werden angegeben).

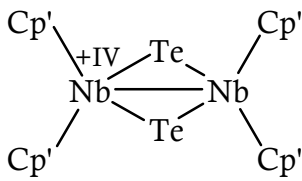
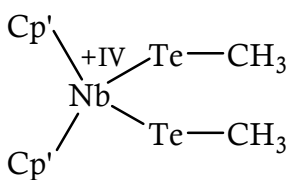
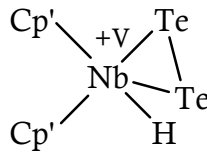
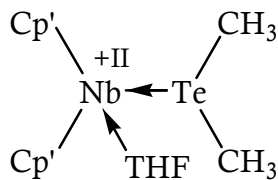
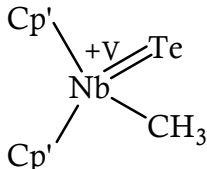
Produktvorschlag	m/z	Intensitäten [%]	
		<u>3</u>	<u>4</u>
<p><u>5</u></p> 	926	100	4
<p><u>6</u></p> 	621	82	19
<p><u>1</u></p> 	591	90	45
<p><u>7</u></p> 	495	12	—
<p><u>8</u></p> 	480	8	100

Tabelle 3. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **1** (◇) [18], **8** (○) und **9** (*) im Gemisch **3** (C₆D₆, 300 MHz, 24 °C). Die Zuordnung der Symbole erfolgt in Abb. 6.

	δ(Cp–H)	δ(Cp–C(CH ₃) ₃)	δ(Nb–H)	δ(Te–CH ₃)	δ(Nb–CH ₃)
1	6.38 (m, 2 H), 4.40 (m, 2 H), 4.02 (m, 2 H), 3.87 (m, 2 H)	1.14 (s, 18 H)	–3.71 (s, 1 H)		
8	5.76 (m, 2 H), 5.49 (m, 2 H), 5.46 (m, 2 H), 5.34 (m, 2 H)	1.41 (s, 18 H)			1.77 (s, 3 H)
9	4.88 (m, 4 H), 4.51 (m, 4 H)	1.22 (s, 18 H)	–0.71 (s, 2 H) ^[a]	2.06 (s, 3 H)	

^[a] ²J(H–Te) = 108.13 Hz

In den ¹H-NMR-Spektren von **3** und **4** findet man für Verbindung **9** zwei Multipletts mit gleicher Intensität im Aromatenbereich. Im vorher beschriebenen THF-d₈-Spektrum konnte keine Aufspaltung der zwei Multipletts bei -70 °C in mehrere Signale beobachtet werden (Abbildung 5). Die *t*-Butylgruppen und die Methylgruppe am Tellur liefern in C₆D₆ je ein Singulett bei 1.22 und 2.06 ppm. Die Te–CH₃-Resonanz liegt im zu erwartenden Bereich [18, 31]. Zusätzlich tritt ein Hydridsignal (2 H) mit ¹²⁵Te-Satelliten bei -0.71 ppm [²J(H–Te) = 108.13 Hz] auf.

Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich für Verbindung **9** die in Schema 1 angegebene Struktur formulieren. Der Strukturvorschlag ist auch mit den Daten in Abbildung 6 vereinbar. Das geforderte AA'BB'-Spinsystem für die aromatischen Wasserstoffe lässt sich nicht beobachten, da die Te–CH₃-Einheit in Lösung wahrscheinlich rasch invertiert.

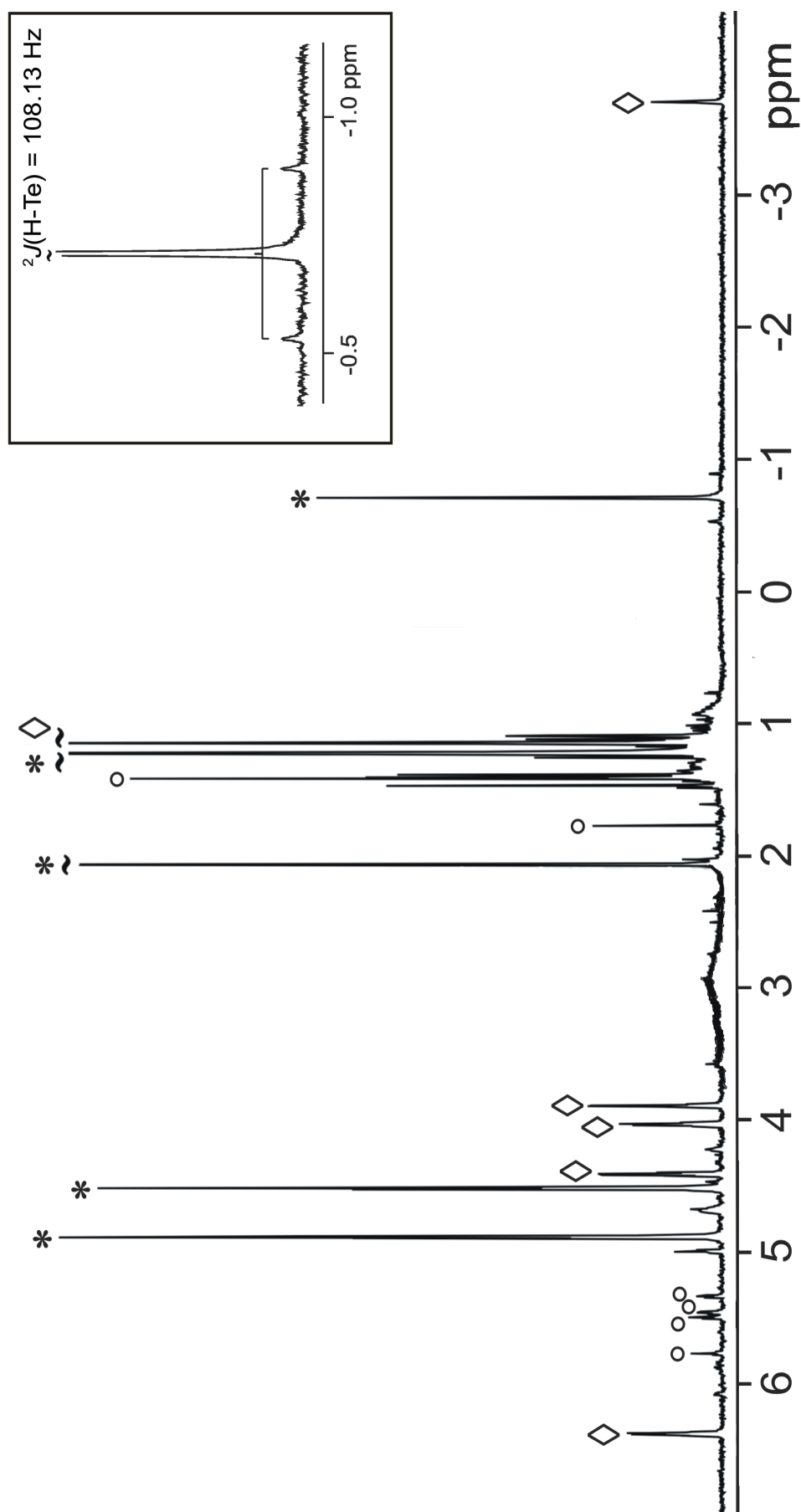
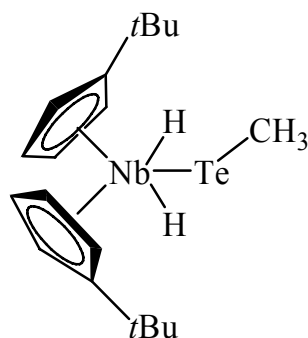


Abb. 6. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **3** (C_6D_6). Zuordenbare Verbindungen wurden wie folgt markiert: $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** (◇), $\text{Cp}'_2\text{NbTeCH}_3$ **8** (○), $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)(\text{H})_2$ **9** (*).

Eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)(\text{H})_2$ wurde aber bei der massenspektroskopischen Analyse der Gemische 3 und 4 nicht detektiert. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte wiederum die Verbindung 5 nicht nachgewiesen werden, obwohl der Massenpeak mit der FD-MS-Methode gefunden wurde. Verbindung 5 kann eindeutig über NMR-Signale zugeordnet werden [18, 32].

Eine zusammenfassende Bewertung der Befunde macht deutlich, dass trotz der verschiedenen Analysemethoden noch keine definitive Aussage über die Zusammensetzung der Gemische 3 und 4 gemacht werden kann.



Schema 1. Strukturvorschlag für 9.

Die **ESR-spektroskopische Untersuchung** einer frisch hergestellten Lösung von 3 in THF liefert ein für Niob (Kernspin $I = 9/2$) typisches 10-Linien-Spektrum ($A_{\text{Nb}} = 75 \text{ G}$, $g = 2.057$) (Abb. 7), das durch weitere Signale überlagert wird.

Im Spektrum von 3 erkennt man ab ca. 3500 G eine Verstärkung der Signalintensitäten. Dies weist auf die Existenz einer zweiten paramagnetischen Verbindung mit anderem Kernspin hin. In Frage käme eine ^7Li -haltige Verbindung ($I = 3/2$). Aufgrund der Signalverbreiterungen und der erkennbaren Feinstruktur ist ebenso eine zweite paramagnetische Niobspezies in geringerer Konzentration erkennbar. Denkbare ESR-aktive Produkte der Reaktion von 1 mit Methyllithium sind in

Schema 2 dargestellt. Darunter sind auch die Verbindungen 6 und 7, die massenspektroskopisch gefunden wurden.

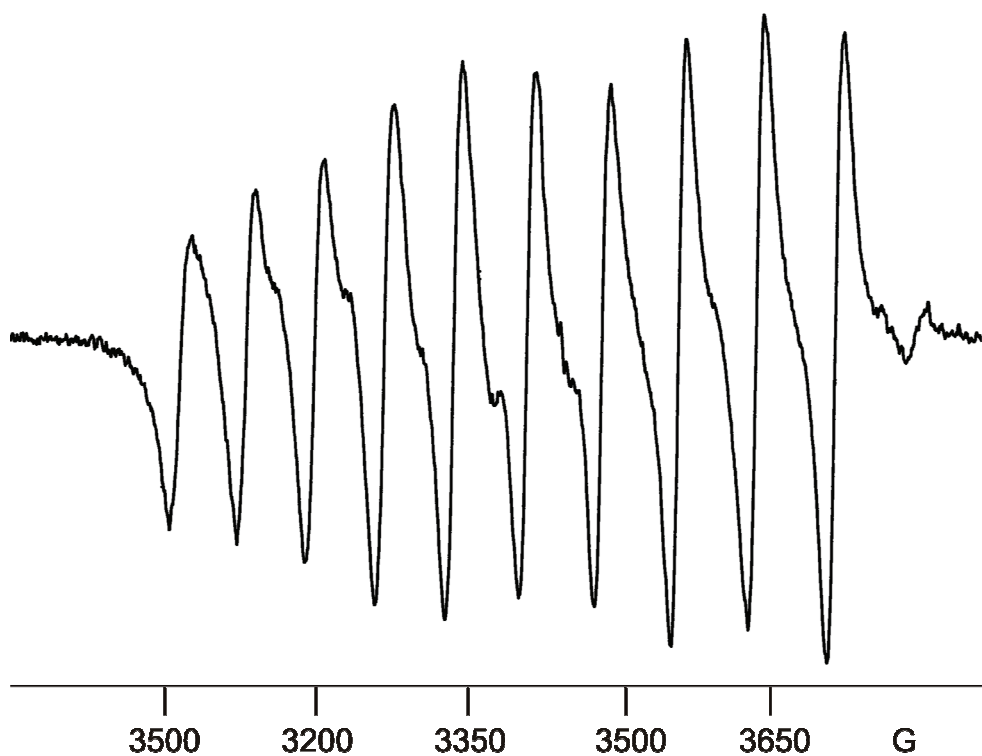
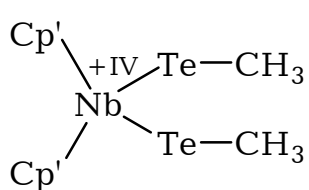
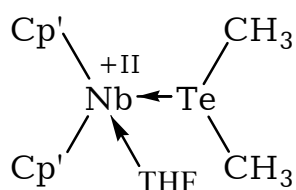


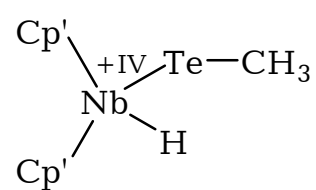
Abb. 7. ESR-Spektrum von 3 (THF, $A_{\text{Nb}} = 75 \text{ G}$, $g = 2.057$).



6



7



Schema 2. Strukturvorschläge für paramagnetische Verbindungen bei der Reaktion von 1 mit CH_3Li .

2.2.4 Diskussion

Nach der Analyse der erhaltenen Ergebnisse lässt sich folgendes festhalten: Die in Kapitel 2.1 formulierte Zielsetzung, die Te–Te-Bindung reduktiv durch Methyllithium zu spalten, um ein reaktives Dianion zu erhalten, konnte anscheinend nicht verwirklicht werden. Zwar lässt sich nicht ausschließen, dass nicht doch eine Spaltung der Bindung stattgefunden hat – einige Produkte würden dafür sprechen – aber Methyllithium greift stärker in die Reaktion ein, als vorher erwartet wurde.

Man stellt zum Beispiel am knoblauchartigen Geruch der entstandenen Verbindungen fest, dass sich tellurorganische Verbindungen gebildet haben müssen. Auch bleibt die Identität der rotvioletten Färbung weiter im Verborgenen. Sie scheint eine nicht unwesentliche Rolle im ab Kapitel 3 beschriebenen Clusterbildungsprozess zu haben, da die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit der chromatographierten Lösung **4**, die grün ist, andere Ergebnisse liefert, als die Reaktion mit der rotvioletten Lösung **3**.

Es könnte sich bei dem rotvioletten Farbträger auch um Polytelluridanionen ($[\text{Te}_2]^{2-}$, $[\text{Te}_3]^{2-}$, usw.) handeln, dies kann aber aufgrund der ESI-MS-Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der Reaktion mit Methyllithium führten dazu, die Reaktion auf das Alkalimetall Cäsium auszuweiten. Dadurch sollten eventuell störende Nebenreaktionen ausgeschlossen werden. Die Reaktion von **1** mit Natriumamalgam wurde dagegen nur in Verbindung mit der anschließenden Umsetzung der erhaltenen Lösung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ untersucht (Kapitel 3.6.2).

2.3 Die Reduktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ (**1**) mit Cäsium

2.3.1 Durchführung in Tetrahydrofuran (THF)

Die Reaktion von elementarem Cäsium mit **1** in THF führte nach einer Stunde bei Raumtemperatur zu einer merklich dunkelrot gefärbten Lösung. Die rotviolette Farbe stellte sich, im Gegensatz zur Reaktion mit Methyllithium, erst nach ca. 15 h ein. Nach Entfernen des Solvens wurde ein dunkler Feststoff **10** erhalten, der ^1H -NMR- und massenspektroskopisch untersucht werden konnte.

Das ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) sowie FD-MS (Toluol) lieferten nur Hinweise auf den Eduktkomplex **1**. Die spektroskopischen Untersuchungen der rotvioletten Reaktionslösung in polaren Lösungsmitteln zeigten ein anderes Bild. Zwar traten im ^1H -NMR-Spektrum (THF-d_8) auch Eduktssignale von relativ starker Intensität auf, aber es ließen sich weitere zahlreiche Signale im aromatischen Bereich der Cp-Wasserstoffe und der *t*-Bu-Gruppen detektieren. Bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ spalten die Multipletts der aromatischen Protonen auf und die Singulets der *t*-Bu-Gruppen verbreitern sich. Dies weist auf das beginnende Einfrieren eines dynamischen Prozesses hin. Die Signale lassen sich aber aufgrund der derzeitigen Befundlage keinen Verbindungen zuordnen, da auch ESI-massenspektroskopische Untersuchungen in THF/ CH_3CN keine neuen Erkenntnisse lieferten. So enthält das PI-ESI-Spektrum das Cs^+ -Kation und zwei tellurhaltige Spezies (m/z 943.2, 959.2), aber keine passenden Anionen im NI-ESI-Spektrum. Auch ist die rotviolette Lösung im Gegensatz zu **3** nicht ESR-aktiv, weshalb man paramagnetische Verbindungen ausschließen kann.

Bei der chromatographischen Aufarbeitung der Lösung von **10** in Toluol an Kieselgel verschwindet die rotviolette Farbe beim Einlaufen in die stationäre Phase. Man eluiert nur etwas Edukt **1**. Der auf der Säule verbleibende unlösliche Rest konnte nicht charakterisiert werden. Ähnlich wie bei der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Reaktion von **1** mit Methyllithium geht auch hier die rotviolette Farbe verloren. Kristallisationsversuche von **10** in THF lieferten auch nach Zugabe von 18-Krone-6 bislang keine Kristalle.

2.3.2 Durchführung in flüssigem Ammoniak

Die Lösung von Cäsium in flüssigem Ammoniak ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) liefert Ammoniakate, die die Kristallisation der späteren Produkte verbessern sollte. Andererseits erhält man durch das gelöste Cäsium und die solvatisierten Elektronen ein sehr reaktives Reduktionsmittel.

Zur blauen Lösung von Cäsium in Ammoniak wurde der in THF gelöste Komplex **1** gegeben. Die erhaltene türkisgrüne Lösung wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Erst nach vier Tagen war die Lösung rotviolett gefärbt. Da kein kristallines Material erhalten werden konnte, wurde etwas [2.2.2]Kryptand zur Lösung gegeben. Dieser sollte durch Komplexierung des Cs^+ -Ions ein voluminöseres Gegenion bilden, welches die Kristallisation verbessern sollte. Die ausgeschiedenen Kristalle sind jedoch bis jetzt für röntgenspektroskopische Untersuchungen noch nicht geeignet.

2.3.3 Elektrochemische Untersuchungen

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wurde versucht, die Reduktion von **1** elektrochemisch zu fassen. Vorläufige Untersuchungen wurden am Laboratoire d'Electrosynthèse Organométallique in Dijon von der Arbeitsgruppe von Prof. Y. Mugnier durchgeführt.

Die Cyclovoltammetrie der Lösung von **1** in THF zeigt eine Zweielektronenreduktion bei -1.58 V (Abb. 8). Dieser Vorgang ist teilreversibel. Allerdings treten bei der Rückoxidation der reduzierten Spezies zwei weitere Stufen A'_1 und A'_2 auf, und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag an der Elektrode ab. Aus diesem Grund konnte die Untersuchung auch nicht quantitativ durchgeführt werden. Abschließend lässt sich festhalten, dass Verbindung **1** auf elektrochemischem Weg reduziert werden kann, aber innerhalb der cyclovoltammetrischen Zeitskala nicht stabil ist, sondern sich zersetzt.

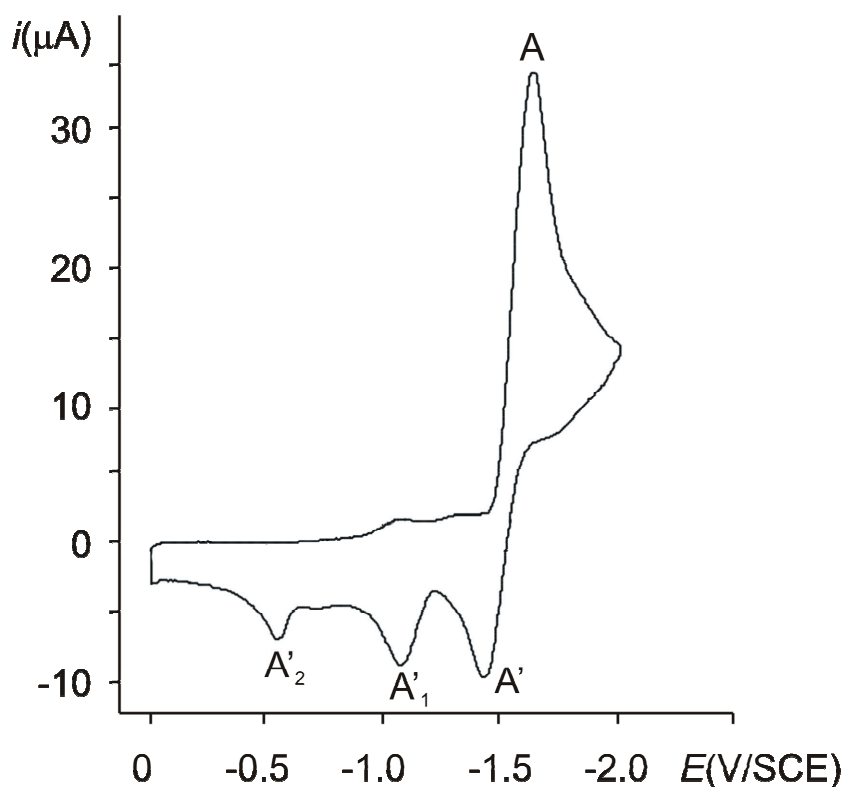


Abb. 8. Cyclovoltammogramm von 1 in THF/ NBu_4PF_6 an Graphitelektrode.

2.3.4 Diskussion

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten, dass eine Reduktion von 1 möglich ist. Aber auch durch den Einsatz von Cäsium konnten sowohl die Reaktion als auch die Produkte der Reduktion von 1 nicht vollständig charakterisiert werden. Wie vorher abzusehen war, verläuft diese Reaktion anders als mit Methylolithium, da hier keine störenden Gruppen vorhanden waren. Die ebenfalls rotviolett gefärbte Reaktionslösung zeigt aber bei der nachfolgenden Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ein anderes Verhalten (Kap. 3.6.3).

Bei den spektroskopischen Untersuchungen war auffallend, dass sowohl in der Reaktionslösung als auch in der chromatographierten Lösung der Eduktkomplex 1

in relativ großer Menge nachweisbar war, obwohl mit einem Überschuss an Reduktionsmittel gearbeitet wurde. Daraus könnte man schließen, dass innerhalb der vorgegebenen Zeit Verbindung 1 noch nicht vollständig abreagiert hat, oder sich unter den vorherrschenden Reaktions- oder Messbedingungen der Komplex 1 zurückbildet. Der für die Rückbildung von 1 benötigte Wasserstoff könnte vom Lösungsmittel zur Verfügung gestellt werden. Eine ähnliche Beobachtung konnte bei der Umsetzung von $\text{Cp}'_2\text{NbCl}_2$ mit K_2Te_4 gemacht werden [23]. Hierbei wurde auch der Komplex 1 gewonnen, obwohl auf hydridhaltige Edukte verzichtet wurde.

3 Untersuchungen zur Darstellung von Cobalttelluridclustern

3.1 Einführung

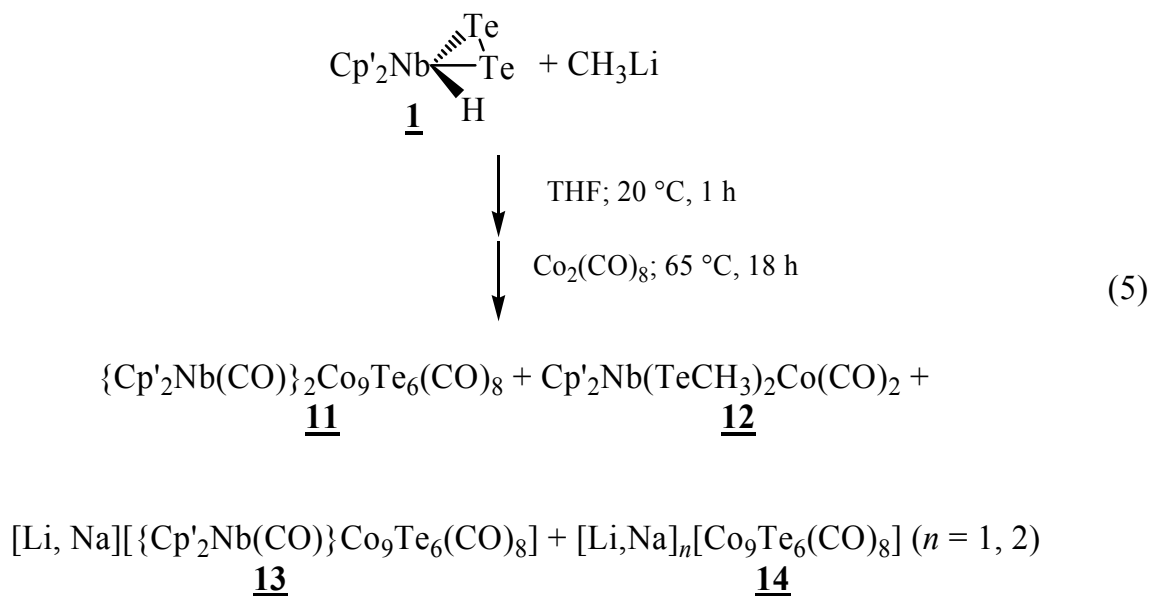
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, steht mit dem Niobocentellurid $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** unserer Arbeitsgruppe ein vielversprechendes Tellurübertragungsreagenz zur Verfügung. Dies zeigt sich vor allem bei Synthesen von heterometallischen Telluridkomplexen und Metalltelluridclustern mit Übergangsmetallcarbonylen [20]. So konnte in der Dissertation von WANNINGER [33] gezeigt werden, dass bei Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ der Cobalttelluridcluster $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_3\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ entsteht (Gl. 1, Abb. 3). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten erst nach der Umsetzung des Clusters mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ erhalten werden [21].

In meiner Diplomarbeit [23] konnte berichtet werden, dass durch Umsetzung von **1** mit Methyllithium in THF eine reaktive Zwischenstufe entsteht. Weitere Versuche dazu wurden im Laufe dieser Arbeit durchgeführt und sind in Kapitel 2.2 beschrieben. Bei weiterer Reaktion dieser reaktiven Lösung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erhält man unter anderem anionische Cluster vom Typ $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{n-}$ ($n = 1, 2$) [24]. Im Rahmen dieser Arbeit soll die vollständige Aufklärung der Reaktion, sowie die spektroskopische und elektrochemische Untersuchung der Produkte durchgeführt werden. Des Weiteren wird diese clusterbildende Reaktion auf andere Reaktionsbedingungen ausgeweitet. Ferner sollten anstelle von Methyllithium Alkalimetalle eingesetzt werden, um Methylierungsreaktionen an den Te-Liganden auszuschließen.

3.2 Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 65 °C

3.2.1 Präparative Ergebnisse

Die dunkelorange Lösung von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** und zwei Äquivalenten Methyllithium reagierte mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in siedendem THF (18 h) zu einem komplex zusammengesetzten, dunklen Gemisch aus mehreren Verbindungen (Gl. 5). Die chromatographische Aufarbeitung an SiO_2 mit Toluol/Aceton (2:1) und Aceton lieferte eine rotbraune (I), dunkelrote (II) und dunkelbraune (III) Zone, wobei erstere nochmals mit Toluol als Laufmittel chromatographiert werden musste. Es wurden schließlich die verschieden gefärbten Produkte **11-13** und ein Gemisch aus den Salzen $[\text{Li}, \text{Na}]_n[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ ($n = 1, 2$) **14** erhalten (Tabelle 4).



Die Produkte **11-13** konnten aufgrund fehlender Einkristalle nur durch analytische und spektroskopische Ergebnisse charakterisiert werden. Durch Umkristallisation von **14** aus THF war es dagegen möglich, einige Kristalle von $[\text{Na}(\text{THF})_6]\text{[Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **15** aus dem Gemisch zu isolieren, vollständig zu charakterisieren und elektrochemisch zu untersuchen (Kap. 3.2.5). Die Herkunft des Natriums

konnte noch nicht geklärt werden. Es könnte aber aufgrund von Verunreinigung der Methyllithiumlösung oder durch Basenangriff aus dem Glas der Reaktionsgefäße in das System gelangt sein.

Tabelle 4. Chromatographische Aufarbeitung, Farben und Ausbeuten der Produkte 11-14.

Verb.	Zone	Laufmittel	Farbe	Ausbeute [%]
<u>11</u>	I	Toluol	braun	2
<u>12</u>	I	Toluol	rotbraun	38
<u>13</u>	II	Toluol/Aceton 2:1	dunkelrot	15
<u>14</u>	III	Aceton	dunkelbraun	^[a]

^[a] Keine Angabe möglich, da ölig.

3.2.2 Analytische und spektroskopische Daten der Produkte 11-15

Elementaranalysen konnten, wegen des Fehlens kristalliner Substanz, nur von 11 und 15 erstellt werden. Der gefundene C-Wert für 11 stimmt mit der oben vorgeschlagenen Zusammensetzung überein, der H-Wert konnte aufgrund der geringen Ausbeute und schlechten Kristallisationseigenschaften noch nicht verbessert werden. Verbindung 12 ist für eine Analyse zu luftempfindlich und zersetzt sich unter den vorherrschenden Bedingungen. Von 13 konnte geeignetes mikrokristallines Material erst nach Salzmetathese mit Tetraphenylphosphoniumchlorid ([Ph₄P]Cl) erhalten werden (Kap. 3.2.4.2). Auf die Zusammensetzung von 14 konnte wegen seiner öligen Natur nur auf indirekte Weise durch Kristallisation von 15 und Austausch der Kationen gegen [PPN]⁺ (Kap. 3.2.4.3) geschlossen werden. Durch die Reaktion mit CH₃Li muss auch Li⁺ als Gegenion in Betracht gezogen werden. Durch Trocknen der Kristalle von 15 für die Elementaranalyse im Hochvakuum verliert der Komplex fünf Lösungsmittelmoleküle (THF), bezogen auf die Kristallstrukturanalyse.

Bei den **massenspektroskopischen Untersuchungen** kam bei Verbindung **12** die FD-MS-Methode zur Anwendung. Bei den anderen Substanzen wurde die ESI-Massenspektroskopie eingesetzt, da es sich um salzartige Verbindungen handelt. Bei der unpolaren Verbindung **11** lieferte ESI-MS gegenüber FD-MS interpretierbare Ergebnisse. Bei der ESI-MS-Methode muss beachtet werden, dass CO-Moleküle aus den Clustern austreten können, was zur Änderung der Massenzahlen führt und die Interpretation der Spektren erschwert, wenn der Molekülpeak fehlt. Der Verlust der Zweielektronendonator-Liganden kann auch zur Umwandlung der Clusterstruktur durch Ausbildung neuer Metall–Metall-Bindungen führen [34]. Es muss auch bemerkt werden, dass, bedingt durch die hohe Anzahl von Isotopen des Elements Tellur, sich keine scharfen Peaks, sondern nur genäherte Gaußkurven, deren Maxima im entsprechenden Bereich liegen, detektieren lassen.

Im PI-ESI-Massenspektrum von **11** findet man bei m/z 363.0 (Intensität = 34 %) den Peak für $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})]^+$. Unter den Messbedingungen bildet sich auch das Addukt $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ des Lösungsmittels CH_3CN mit dem Kation, welches bei m/z 404.1 (100 %) detektiert werden kann. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass die $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragmente unter dem Einfluss von CH_3CN und den vorherrschenden Messbedingungen vom Clusterkern dissoziieren. Ein weiterer Peak bei m/z 397.1 (43 %) kann einem Kation der rechnerischen Zusammensetzung $[\text{Cp}'_2\text{Nb}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\}]^+$ zugeordnet werden, dessen Herkunft unklar ist. Das NI-ESI-Spektrum zeigt bei m/z 761.2 (100 %) einen Peak, der aufgrund enger Linienabstände einem Dianion entspricht. Hierbei kann es sich nur um den halben Wert der Masse des Clusteranions $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ handeln, dessen Peak bei m/z 1522.1 (24 %) detektiert wurde. Neben diesem Peak zeigen sich weitere Signale bei kleineren Massenzahlen, die sich als sukzessiver Verlust von CO-Gruppen aus dem Clusteranion interpretieren lassen. Dieser Vorgang endet erst mit dem Verlust sämtlicher CO-Gruppen und führt zu einem Peak bei m/z 1298.1 (8 %).

Von Verbindung **12** findet man im FD-Massenspektrum nur den Molekülpeak, der gut mit der Simulation übereinstimmt (Abb. 9).

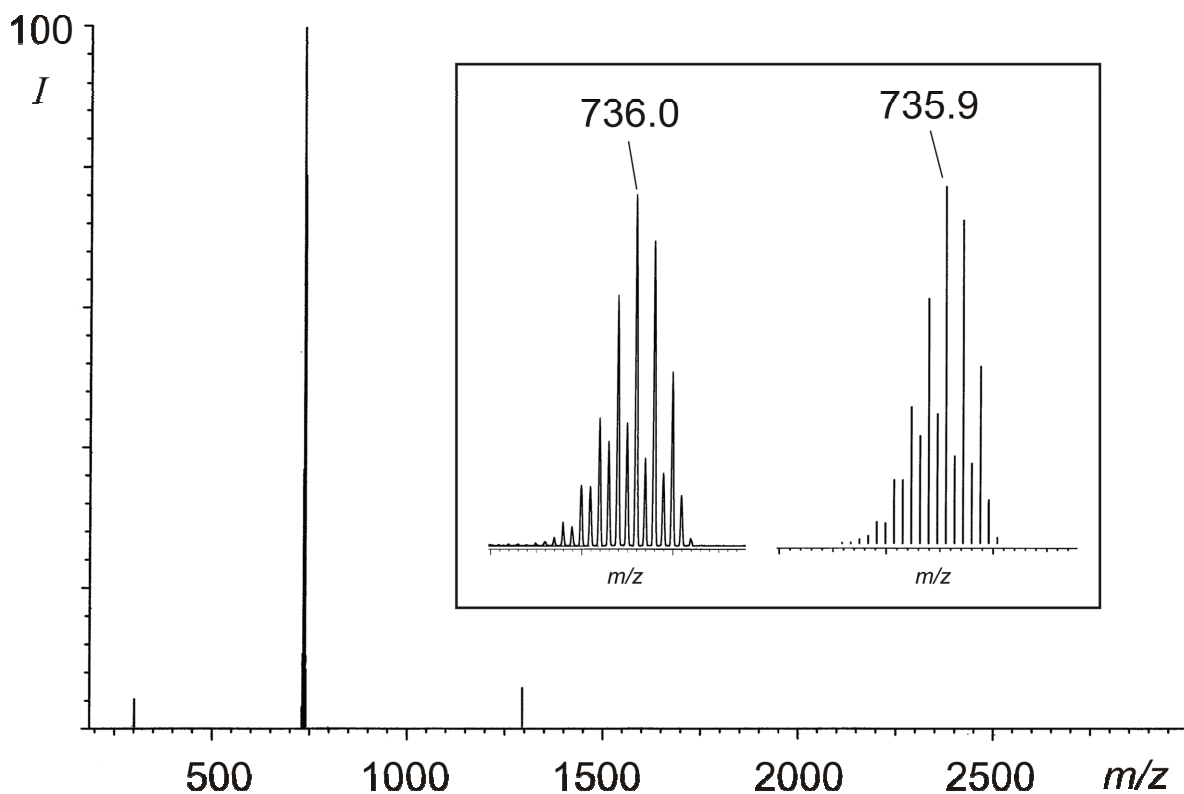


Abb. 9. FD-MS-Spektrum von **12** in Toluollösung, Messbereich bis m/z 3000. Ausschnitt: Peaks von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ ($M = 735.53$); links experimentell bestimmt, rechts simuliert.

Im PI-ESI-Massenspektrum von **13** wird bei m/z 363.0 (34 %) der Peak des aus dem Clusterkern dissoziierten Fragments $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ detektiert und ebenso dessen Addukt mit dem Lösungsmittel CH_3CN (m/z 404.1, 100 %). Es handelt sich hierbei um dieselbe Beobachtung, die auch bei Verbindung **11** gemacht wurde. Im NI-ESI-Spektrum wurde überdies der Peak für den $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ -Clusterkern plus koordiniertem $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragment bei m/z 1883.2 (4 %) gefunden. Auch zeigt das Spektrum einen Peak bei m/z 1520.1 (100 %) für $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ und den Peak seines Dianions (m/z 759.1, 18 %).

Bei Verbindung **15** konnten das Anion $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ (m/z 1522.1, 100 %) und weitere Peaks, die dem Austritt von einem bis zu fünf Molekülen CO entsprechen, im NI-ESI-Spektrum gefunden werden. Im PI-ESI-Spektrum wurden keine Peaks detektiert.

Die **Infrarotspektren** werden von CO-Absorptionen dominiert. Sie liegen alle im Bereich terminaler CO-Gruppen zwischen 2000 und 1850 cm^{-1} . Bei den Verbindungen **11** und **13** erwartet man CO-Absorptionen für den $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Clusterkern und der CO-Gruppe im Niobocenligand. Letztere werden aber durch die breiten CO-Banden der Cluster überlagert, was durch die Schulter im Spektrum von **11** angedeutet wird (Tabelle 5). Das IR-Spektrum von **12** zeigt die zwei zu erwartenden CO-Absorptionen des $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Fragments. Im Spektrum des chromatographierten Rohprodukts **14** findet man eine CO-Bande bei 1956 und eine Schulter bei 1908 cm^{-1} . Dabei handelt es sich um die Absorptionen des Mono- und Dianions von $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{n-}$ ($n = 1, 2$). Die Abhängigkeit der CO-Absorption von der Clusterladung ist bekannt [22]. Weiter wird in den Spektren von **11**, **12** und **13** der typische Cp'-Bandenbereich bei ca. 2960 und 1365 cm^{-1} detektiert, während bei **15** die Absorptionen des im Kristall eingeschlossenen Lösungsmittels THF bei $\nu(\text{C-O-C})$ 1478 und 1385 cm^{-1} beobachtet werden.

Tabelle 5. IR-Daten von **11-15**.

	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
11 ^[a]	1952 (vs, sh), 1927 (vs, br)
12 ^[a]	1902 (vs), 1850 (vs)
13 ^[a]	1940 (vs, br)
14 ^[a]	1956 (vs), 1908(vs, sh)
15 ^[a]	1971 (vs)
15 ^[b]	1961 (vs)

^[a] In KBr; ^[b] in THF.

Für die Verbindungen **11** und **13-15** scheidet die **¹H-NMR-Spektroskopie** als spektroskopische Methode aus. Gründe hierfür sind womöglich Paramagnetismus im $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ -Clusterkern, der zu Linienverbreiterungen führen könnte und die große Molmasse der Cluster, mit der damit verbundenen geringen Protonenkonzentration in den Analyselösungen.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 -Lösung sind bei Raumtemperatur zwei Gruppen von Signalen in definierten Integrationsverhältnissen vorhanden. Diese lassen sich je einem möglichen *trans*- und *cis*-Isomer im Verhältnis 1:1.6 zuordnen. Im Bereich von 5.50 bis 4.18 ppm werden zwei verschiedene Gruppen von Multipletts für C_5H_4 -Protonen gefunden (Abb. 10, Tabelle 6), es werden jedoch Signale von Lösungsmittelresonanzen überlagert. Für die $\text{Te}-\text{CH}_3$ -Gruppen lässt sich je ein Singulett für das *trans*- (1.97 ppm, 6H) und das *cis*-Isomer (1.91 ppm, 6H) zuordnen. Ebenso können von den drei Singulets der *t*-Bu-Gruppen im Bereich von 1.41 – 1.31 ppm eines dem *trans*- (1.41 ppm, 18H) und zwei dem *cis*-Isomer (1.38 und 1.31 ppm, je 9H) zugeordnet werden.

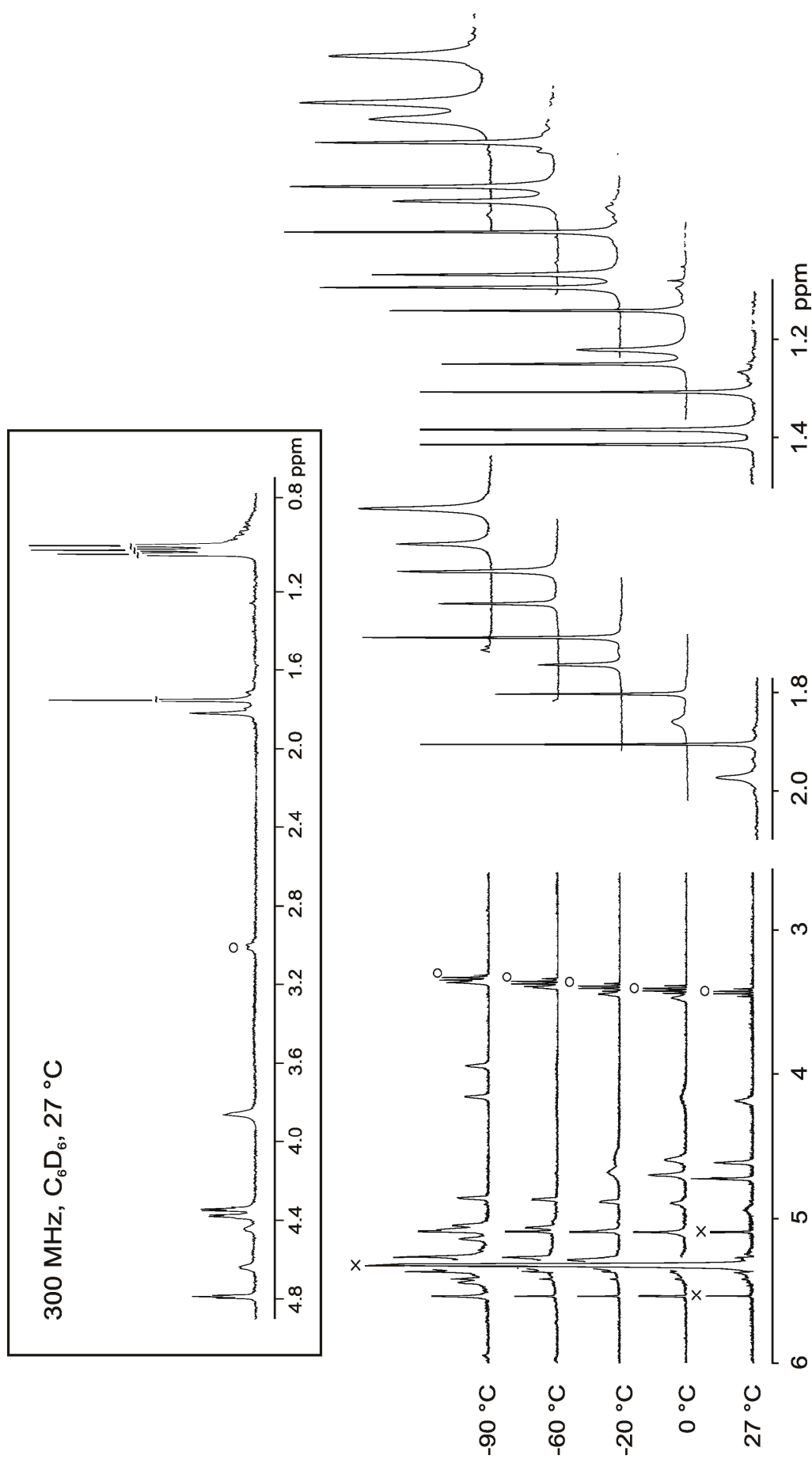


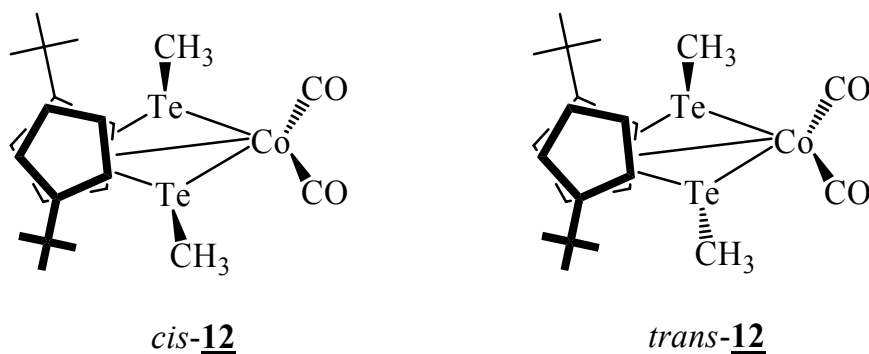
Abb. 10. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) von **12** bei verschiedenen Temperaturen (x = Lösungsmittel, Seitenbanden; O = Verunreinigung). C_5H_4^- (links), TeCH_3^- (Mitte) und $t\text{-Bu-Resonanzsignale}$ (rechts). Im Kasten: Vergleichsspektrum in C_6D_6 (300 MHz) bei 27°C .

Beim Abkühlen auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ spalten die Multipletts im aromatischen Bereich in mehrere Signale auf, von denen einige durch Lösungsmittelresonanzen überlagert sind, was eine Zuordnung erschwert. Es finden sich aber wieder zwei Gruppen von Multipletts mit jeweils gleichen Integrationen, deren Verschiebungen im Bereich von 5.50 bis 3.37 ppm in Tabelle 6 für die entsprechenden Isomere angegeben sind. Die Integrationsverhältnisse bleiben gegenüber dem Raumtemperaturspektrum für alle Signale unverändert. Die *t*-Bu-Gruppen (*trans*-Isomer: 1.28 ppm, 18H, *cis*-Isomer: 1.31 und 1.19 ppm, je 9H) und Te-CH₃-Signale (*trans*-Isomer: 1.88 ppm, 6H, *cis*-Isomer: 1.81 ppm, 6H) erleiden zusätzlich einen Temperaturschift. Die Signalverbreiterungen weisen auf einen dynamischen Prozess hin.

Wegen Lösungsmittelüberlagerungen im aromatischen Bereich des CD₂Cl₂-Spektrums ist zum Vergleich in Abbildung 10 auch das Raumtemperaturspektrum in C₆D₆ abgebildet. In diesem werden für das *cis*-Isomer vier Multipletts der Cp-Wasserstoffe im Bereich von 4.79 bis 3.86 ppm (je 2H) gefunden (Tabelle 6). Dagegen werden für das *trans*-Isomer nur zwei Multipletts bei 4.63 und 4.44 ppm (je 4H) detektiert. Die Integrationen der *t*-Bu- und Te-CH₃-Gruppen für beide Isomere stehen zueinander im Verhältnis *trans/cis* 1:2.1. Die Signallagen sind, abgesehen vom Lösungsmittelschift, ähnlich wie die im CD₂Cl₂-Spektrum.

Eine Zuordnung der Signale wird mit Hilfe der in Schema 3 gezeigten Molekülstrukturen von **12** versucht. Es lässt sich ein NbTe₂Co-Vierring formulieren, dessen Telluratome methyliert sind. Aufgrund der Stellung dieser Methylgruppen erhält man ein mögliches *cis*- und *trans*-Isomer von **12**. Der Torsionswinkel zwischen den *t*-Bu-Gruppen und den Mittelpunkten der betroffenen Cp'-Liganden in Niobocenkomplexen liegt im Kristall statistisch gesehen überwiegend zwischen 160° und 200° [35]. Deswegen wird für **12** die in Schema 3 dargestellte Orientierung der Cp'-Liganden angenommen. Das *trans*-Isomer besitzt als Symmetrieelement eine C₂-Achse durch die Nb-Co-Bindung. Entsprechend würde man für die C₅H₄-Protonen von *trans*-**12** ein AA'BB'-Spinsystem erwarten. Leider können bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht alle vier Multipletts wegen Lösungsmittelüberlagerung gefunden werden. Bei Raumtemperatur findet man für die aromatischen Wasserstoffe zwei Multipletts

und je ein Singulett für die *t*-Bu-Gruppen am Cp-Ring und die Methylgruppen am Tellur.



Schema 3. Mögliche Anordnung der Methylgruppen am Tellur für **12**.

Beim *cis*-Isomer geht die Äquivalenz der Cp'-Ringe verloren. Daher werden zwei Signale für die *t*-Bu-Gruppen erhalten. Von den acht möglichen Resonanzsignalen der C₅H₄-Protonen sind bei -90 °C fünf Signale durch Lösungsmittelresonanzen überlagert. Im Vergleich dazu findet man im Raumtemperaturspektrum von *cis*-**12** in C₆D₆ vier Multipletts. Die für dieses Isomer zu erwartenden zwei Singulett für Te-CH₃ sind auch bei -90 °C nicht zu detektieren. Eine Verbreiterung der Signale beim Abkühlen deutet jedoch auf das Einfrieren der Rotation um die Cp'-Nb-Bindung hin.

Zur weiteren Klärung des Sachverhalts sind Untersuchungen in Toluol-d₈ oder THF-d₈ geplant, die aus Zeitgründen im Verlauf dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Tabelle 6.Daten der ^1H -NMR-Spektren von **12**.

	Solvens	$\delta(\text{Cp-H})$	$\delta(\text{Te-CH}_3)$	$\delta(\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_3)$	T
<i>cis</i> - 12 ^[a]	CD_2Cl_2	4.15 (m, 1H), 3.94 (m, 1H),	1.81 (s, 6H)	1.31 (s, 9H), 1.19 (s, 9H)	-90 °C
<i>cis</i> - 12 ^[a]	CD_2Cl_2	4.94 (m, 2H), 4.18 (m, 2H)	1.91 (s, 6H)	1.38 (s, 9H), 1.31 (s, 9H)	27 °C
<i>trans</i> - 12 ^[a]	CD_2Cl_2	4.86 (m, 2H), 3.37 (m, 2H)	1.88 (s, 6H)	1.28 (s, 18H)	-90 °C
<i>trans</i> - 12 ^[a]	CD_2Cl_2	4.73 (m, 4H), 4.62 (m, 4H)	1.97 (s, 6H)	1.41 (s, 18H)	27 °C
<i>cis</i> - 12 ^[b]	C_6D_6	4.79 (m, 2H), 4.38 (m, 2H), 4.37 (m, 2H), 3.86 (m, 2H)	1.75 (s, 6H)	0.99 (s, 9H), 0.97 (s, 9H)	27 °C
<i>trans</i> - 12 ^[b]	C_6D_6	4.63 (m, 4H), 4.44 (m, 4H)	1.82 (s, 6H)	1.01 (s, 18H)	27 °C

^[a] 400 MHz, Protonen von C_5H_4 teilweise durch Lösungsmittelsignale überlagert;^[b] 300 MHz.

3.2.3 Diskussion der Strukturen

Auf Basis der ESI-Massenspektren kann die Verbindung **11** als $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_2\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ formuliert werden. Dies wird auch durch den C-Wert der Elementaranalyse gestützt. Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung wurde von WANNINGER einmal bei der Reaktion von **1** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ beobachtet. Die begonnene Röntgenstrukturanalyse konnte aber wegen schlechter Kristallqualität nicht zu Ende geführt werden [36]. Die Struktur von **11** kann wohl auf der Grundlage dieser Ergebnisse als gesichert angenommen werden (Abb. 11). Zentrales Merkmal der Verbindung ist demnach ein würfelförmiger $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Kern, an

den zwei $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragmente über zwei μ_4 -Tellurbrücken koordiniert sind. Die Geometrie des $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Kerns, der ein innenzentriertes Co-Atom enthält, ist analog zur weiter unten beschriebenen Struktur des Anions $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ in **15**. In $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_2\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ fungieren die zwei Niobocencarbonyleinheiten jeweils als Einelektronenliganden. Für den zentralen $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Kern resultiert daraus eine Metallvalenzelektronenzahl (MVE) [37] von 123 $[(9 \times 9 \text{ für Co}) + (2 \times 5 \text{ für } \mu_5\text{-Te}) + (4 \times 4 \text{ für } \mu_4\text{-Te}) + (8 \times 2 \text{ für CO})]$.

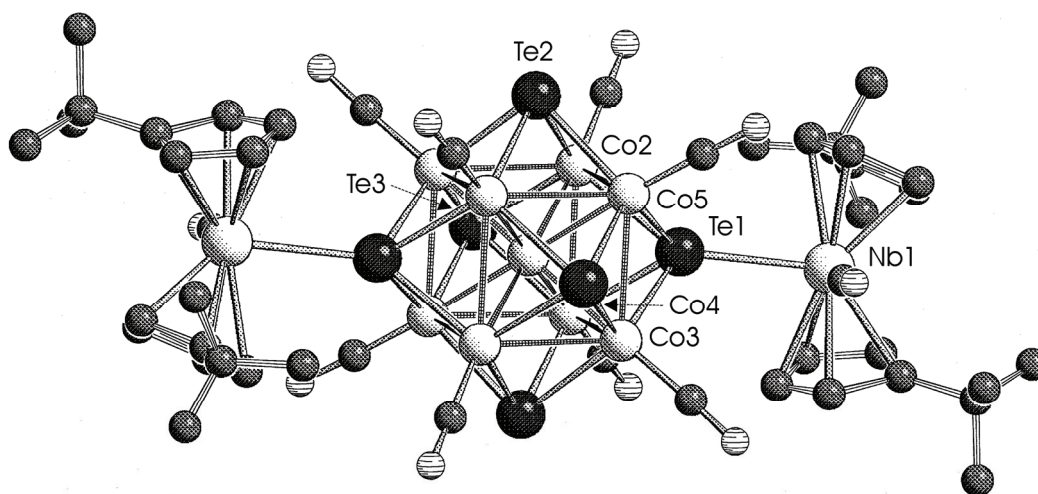


Abb. 11. Struktur von $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_2\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ [36], die wahrscheinlich auch für **11** anzunehmen ist (Schkal-Plot).

Die bei der Umkristallisation von **12** erhaltenen feinen Nadeln waren für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Die Struktur der Verbindung (Abb. 12) kann aber anhand ihrer spektroskopischen Daten beschrieben werden. Sie besitzt als zentrales Merkmal einen NbTe_2Co -Vierring. Am Cobalt sitzen zwei endständig gebundene CO-Gruppen, an den Telluratomen befindet sich je eine Methylgruppe. Durch deren Stellung im Molekül erhält man ein *cis*- und ein *trans*-Isomer der Verbindung. Die Positionen der *t*-Bu-Gruppen im Niobocenfragment werden wie in Schema 3 dargestellt angenommen [35]. Da das Molekül diamagnetisch ist, dürfte eine Nb–Co-Bindung vorliegen.

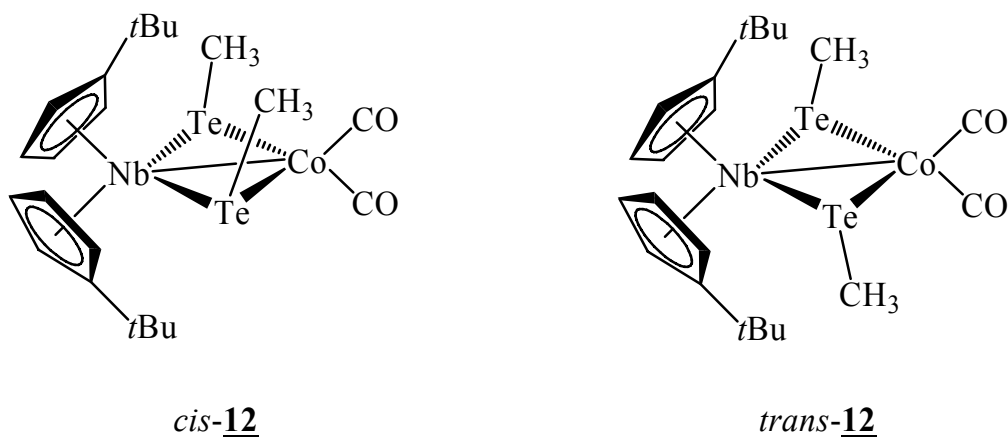


Abb. 12. Strukturvorschläge für *cis*- und *trans*-**12**.

Auf Basis der ESI-Massenspektren kann die ionische Verbindung **13** als $[\text{Li,Na}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ formuliert werden. Die Elementaranalyse nach der Salzmetathese mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ (Kap. 3.2.4.2) bekräftigt dies. Aufgrund der Lage der sehr starken CO-Absorption bei ca. 1940 cm^{-1} enthält das Salz ein Monoanion. Die Struktur von **13** dürfte damit ähnlich der der oben beschriebenen Verbindung **11** (Abb. 11) sein, dass heißt am kubischen $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Kern ist ein $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragment über eine μ_4 -Tellurbrücke koordiniert.

Aus dem öligen Gemisch **14**, das die Mono- und Dianionen $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{n-}$ ($n = 1, 2$) enthält, wurden durch Umkristallisation aus THF einige schwarze Prismen von **15** erhalten. Von **15** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Die Elementarzelle enthält einen anionischen $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ -Cluster und ein $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+$ -Kation. Die Cluster liegen auf den Kantenmitten der *a*-Achsen und sind entlang dieser Achse übereinander gestapelt. Im Zentrum der durch die *b*- und *c*-Achse aufgespannten Fläche liegt das oktaedrisch von sechs THF-Molekülen umgebene Na^+ -Kation [$d(\text{Na}-\text{O})$ 2.34-2.43 Å]. Die Kationen sind ebenso wie die Clusteranionen entlang der *a*-Achse gestapelt (Abb. 13). Die Durchmesser der kationischen und anionischen Polyeder sind in etwa gleich und liegen bei etwa 10.5 Å. Das Packungsmuster der Ionen kann als verzerrte CsCl-Struktur beschrieben werden. Es dürfte durch attraktive $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ Wechselwirkun-

gen zwischen den Wasserstoffatomen der Lösungsmittelmoleküle und Sauerstoffatomen der CO-Liganden im Bereich zwischen 2.49 und 2.89 Å begünstigt sein. Die Bedeutung solcher Wechselwirkungen für das Packungsmuster von metallorganischen Verbindungen im Kristall ist bekannt [8, 38].

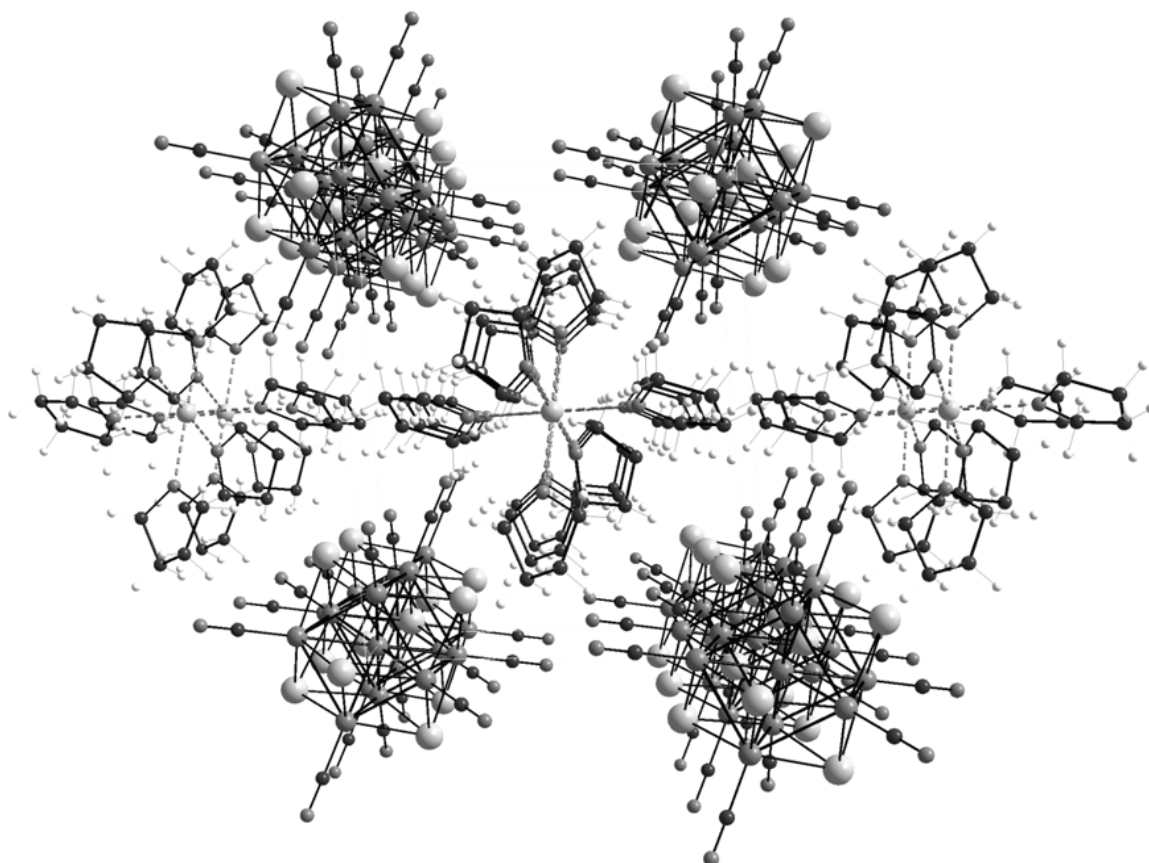


Abb. 13. Projektion der Kristallpackung von **15** in Richtung der *a*-Achse.

Die Struktur des Clusteranions kann beschrieben werden als Co₈-Würfel mit einem zusätzlichen raumzentrierten Co-Atom (Abb. 14). An dessen Ecken befinden sich acht terminale CO-Gruppen. Die sechs Würfelflächen sind zudem durch je einen μ_4 -Te-Liganden überdacht. Der Cluster enthält als kristallographisches Symmetrieelement ein Inversionszentrum.

Die Co–Co-Bindungsabstände lassen sich in zwei deutlich unterscheidbare Gruppen einordnen (Tabelle 7). Die Abstände der Co-Atome an den Würfecken zum zentralen Co(1)-Atom betragen durchschnittlich 2.40 Å, während die Würfelkanten, z. B. Co(2)–Co(3), im Mittel 2.77 Å lang sind. Die Te–Co-Abstände sind mit 2.984(1) Å [Te(1)–Co(1)] und 2.525(1) Å [Te(1)–Co(5)] ebenfalls in zwei Gruppen aufgeteilt.

Die Te–Co-Bindungslängen sind vergleichbar mit denen in den Dianionen $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{2-}$ [22] und **17**, d. h. die Bindungsparameter werden von den unterschiedlichen Ladungen nicht oder nur wenig beeinflusst (Tabelle 8). In dem neutralen Cluster $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_3\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8 \cdot 3\text{Cr}(\text{CO})_5$ sind die Abstände der einzelnen μ_4 -Tellurbrücken zu den Eckpunkten des zentralen $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Käfigs um durchschnittlich 0.03 Å kürzer als in **15** [21]. Damit verringern sich auch die Abstände der Telluratome zum zentralen Co-Atom um ca. 0.03 Å. Die Co–Co-Abstände sind in beiden Fällen mit denen in **15** identisch.

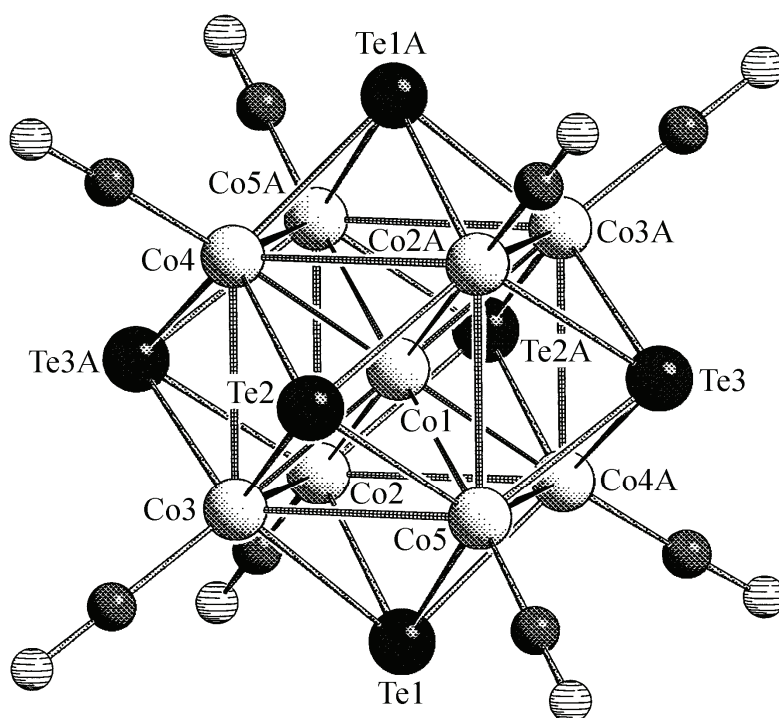


Abb. 14. Struktur von $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ in **15** (Schakal-Plot).

Das Anion $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ gehört zur Familie der metallzentrierten $[\text{M}_9(\mu_4\text{-E})_6\text{L}_8]$ -Cluster ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$; $\text{E} = \text{GeEt}, \text{As}, \text{Te}$) und besitzt 122 MVE $[(9 \times 9 \text{ für Co}) + (6 \times 4 \text{ für } \mu_4\text{-Te}) + (8 \times 2 \text{ für CO}) + (1 \text{ für Ladung})]$. Der Wert liegt in dem für diesen Clustertyp zu erwartenden Bereich von 120-130 MVE [39].

Tabelle 7. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von **15**.

Te(1)–Co(1)	2.984(1)	Co(2)–Te(1)–Co(5)	101.9(1)
Te(1)–Co(2)	2.526(1)	Co(2)–Te(1)–Co(4A)	66.5(1)
Te(1)–Co(4A)	2.528(1)	Co(2A)–Co(1)–Co(5)	70.8(1)
Te(1)–Co(5)	2.525(1)	Co(3A)–Co(1)–Co(5)	109.7(1)
Te(2)–Co(1)	2.979(1)	Te(2)–Co(1)–Te(2A)	180.0
Te(2)–Co(5)	2.520(1)	Co(5)–Co(1)–Co(5A)	180.0
Te(3)–Co(1)	2.969(1)	Te(1A)–Co(1)–Co(5)	125.4(1)
Te(3)–Co(2A)	2.521(1)	Co(2A)–Te(3)–Co(5)	67.1(1)
Co(1)–Co(2)	2.402(1)	Co(2A)–Te(3)–Co(4A)	102.3(1)
Co(1)–Co(4)	2.407(1)	Co(4)–Te(2)–Co(5)	102.2(1)
Co(2)–Co(4A)	2.769(1)	Co(3)–Te(2)–Co(5)	66.6(1)
Na(1)–O(6)	2.340(4)	O(5)–Na(1)–O(5A)	180.0
Na(1)–O(7)	2.416(4)	O(5)–Na(1)–O(6)	91.8(1)
Na(1)–O(5)	2.436(4)	O(5)–Na(1)–O(7)	90.0(1)

Tabelle 8. Vergleich der wichtigsten Bindungslängen [Å] von **15**, [PPN]₂-[Co₉Te₆(CO)₈] **17**, [PPN][Co₉Te₆(CO)₈] **18** und {Cp'Nb(CO)}₃-Co₉Te₆(CO)₈·3Cr(CO)₅ [21].

	{Cp'Nb(CO)} ₃ - Co ₉ Te ₆ (CO) ₈ ·3Cr(CO) ₅	15	17	18
μ ₄ -Te-Co	2.477(5)-2.505(5)	2.520(1)-2.531(1)	2.525(1)-2.539(1)	2.519(2)-2.538(2)
Te-Co _{tz} ^[a]	2.925(4)-2.956(5)	2.969(1)-2.984(1)	2.979(1)-2.999(1)	2.980(2)-2.981(2)
Co-Co	2.741(8)-2.778(11)	2.769(1)-2.786(2)	2.759(1)-2.793(1)	2.773(2)-2.793(3)
Co-Co _{tz} ^[a]	2.381(6)-2.408(5)	2.401(1)-2.408(1)	2.399(1)-2.405(1)	2.401(2)-2.414(2)

^[a] Raumzentriertes Co-Atom.

3.2.4 Salzmetathesereaktionen

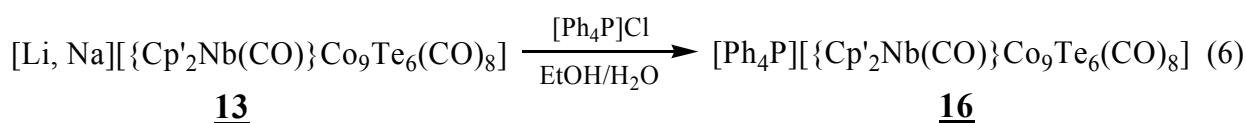
3.2.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Hinter den Salzmetathesereaktionen steht die Intention, die kleinen Kationen Li⁺ und Na⁺ durch voluminösere auszutauschen und dadurch die Kristallisationseigenschaften der Clustersalze oder auch ihre Stabilität in Lösung zu verbessern. Dadurch sollte brauchbares kristallines Material für weitergehende analytische Untersuchungen erhalten werden. Für die Reaktionen wird Tetraphenylphosphoniumchlorid ([Ph₄P]Cl) bzw. Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid ([PPN]Cl) verwendet. Es handelt sich hierbei um voluminöse Kationen, deren gute Kristallisationseigenschaften bekannt sind [40].

Die Metathesereaktionen wurden wie folgt ausgeführt: Zu den ethanolischen Lösungen der Clustersalze wurde im Überschuss in H₂O gelöstes [Ph₄P]Cl bzw. [PPN]Cl gegeben, wobei sofort ein dunkler Niederschlag ausfiel. Dieser wurde filtriert, gewaschen und getrocknet.

3.2.4.2 Metathesereaktion von **13** mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$

Bei der Umkristallisation des durch die Metathesereaktion von **13** mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ erhaltenen dunklen Niederschlags (Gl. 6) aus Aceton konnte bislang nur mikrokristallines Material von $[\text{Ph}_4\text{P}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **16** erhalten werden. Die Kristalle konnten analytisch und spektroskopisch untersucht werden, für eine röntgenographische Untersuchung waren sie jedoch nicht geeignet.



Die gefundenen C,H-Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung überein. Bei der massenspektroskopischen Analyse konnte im PI-ESI-Spektrum nur ein Peak für das $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kation (m/z 339.0) gefunden werden. Das NI-ESI-Spektrum enthält ein Signal für das Anion bei m/z 1883.2 (54 %) und Signale für $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ (m/z 1520.1, 10 %) und sein Dianion (m/z 759.1, 100 %). Dieser Befund ist vergleichbar mit dem Massenspektrum der Verbindung **13**.

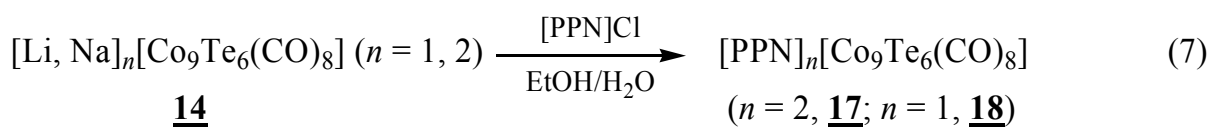
Im IR-Spektrum findet man eine starke, aber breite CO-Absorption bei 1916 cm^{-1} . Die Bande ist somit gegenüber **13** zu niedriger Wellenzahl verschoben (Tabelle 9). Eine definierte $\nu(\text{CO})$ -Frequenz für das $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragment ist trotzdem nicht erkennbar. Sie dürfte wohl unter der intensiven und sehr breiten Absorption der Cluster-CO-Gruppen verborgen sein.

Die Struktur des Clusteranions wurde bereits in Kapitel 3.2.3 für **13** beschrieben und dürfte auch für **16** anzunehmen sein.

3.2.4.3 Metathesereaktion von 14 mit [Ph₄P]Cl und [PPN]Cl

Bei der chromatographischen Aufarbeitung der Reaktion von 1/CH₃Li/Co₂(CO)₈ wurde das dunkle, ölige Produkt 14 erhalten (Gl. 5). Daher wurde versucht, durch Metathesereaktion von 14 mit [Ph₄P]Cl geeignetes Material für weitere Untersuchungen zu erhalten. Es konnte aber nur mikrokristallines Material erhalten werden, das aufgrund der schlechten Auswaschbarkeit des überschüssigen [Ph₄P]Cl nicht für eine Elementaranalyse brauchbar war. Deshalb wurde [PPN]Cl für die folgenden Salzmetathesen verwendet.

Die Metathesereaktion des Gemisches 14 aus Mono- und Dianion [Co₉Te₆(CO)₈]ⁿ⁻ (*n* = 1, 2) mit [PPN]Cl lieferte einen ebenfalls dunklen Niederschlag, der laut IR-Spektrum aus einem Salzgemisch [PPN]_{*n*}[Co₉Te₆(CO)₈] (*n* = 1, 18; *n* = 2, 17) (Gl. 7) besteht. Dies geht aus den CO-Absorptionen hervor, deren Signalintensitäten im Verhältnis 17 [ν(CO) = 1885 cm⁻¹]/18 [ν(CO) = 1935 cm⁻¹] = 2:1 stehen. Versuche, die beiden Salze chromatographisch zu trennen, scheiterten. Durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂ konnten nur ein einziges Mal in der schwerer löslichen Kristallfraktion Nadeln des 2:1-Salzes 17 erhalten und röntgenspektroskopisch untersucht werden.



Aus der Mutterlauge kristallisiert vor allem das 1:1-Salz 18 in etwa 28 % Ausbeute (bezogen auf Te in 1) aus. Die genaue Bestimmung der Ausbeute ist schwierig, da auch nach Monaten immer noch kristallines Material ausfällt. Die reproduzierbare Verbindung 18 konnte im Gegensatz zu 17 vollständig charakterisiert werden.

Die Elementaranalyse von 18 lieferte C,H-Werte, die gut mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung übereinstimmen. Verbindung 17 konnte mangels Substanz noch nicht analytisch untersucht werden.

Die IR-Spektren der Verbindungen **17** und **18** werden von CO-Absorptionen der kubischen Clusteranionen dominiert (Tabelle 9). Im Rohprodukt nach der Salzmetathese liegen diese noch im Verhältnis 1:1-Salz/2:1-Salz = 1:2 vor. Nach Umkristallisation erhält man jedoch fast ausschließlich das 1:1-Salz. Gleiches wurde auch bei der Metathesereaktion von **14** mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ beobachtet. Auch ist in den verschiedenen Salzen eine Verschiebung der Wellenzahlen beim Austausch der Gegenionen erkennbar.

Tabelle 9. Vergleich der IR-Daten von **13-14** mit ihren Kristallisations- und Metatheseprodukten **16** bzw. **15-18** in KBr.

	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
13	1940 (vs, br)
16	1916 (vs, br)
14	1956 (vs), 1908(vs, sh)
15	1971 (vs)
17	1884 (vs)
18	1935 (vs)

Eine mögliche Erklärung wären eventuell, vor allem im festen Zustand, unterschiedliche Wechselwirkungen der Kationen mit den Clusteranionen, zum Beispiel H-Brücken wie später im Kristall diskutiert. Dies konnte auch bei *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{Piperidin})_2$ beobachtet werden [41].

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung von **18** findet man im NI-ESI-Spektrum die typischen Peaks für beide Clusteranionen $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{n-}$ ($n = 1$, $n = 2$) bei m/z 1520.1 (100 %) bzw. 760.7 (44 %). Bei m/z 538.2 wurde im PI-ESI-Spektrum nur das Signal des $[\text{PPN}]^+$ -Kations detektiert. Da massenspektroskopisch auch das Dianion neben dem Monoanion gefunden wurde, widerspricht dieser Befund dem Ergebnis der röntgen- und IR-spektroskopisch bestimmten Struk-

tur von $[\text{PPN}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **18**. Es scheint, dass dies ein Produkt der Bedingungen der Massenspektroskopie ist. Daher können allein durch diese Methode keine Aussagen über Ladungen und Zusammensetzungen von Salzen getroffen werden. Ähnliche Beobachtungen können auch bei den massenspektroskopischen Untersuchungen anderer Salze gemacht werden.

Durch Umkristallisation des Metatheseprodukts von **14** mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$ konnten bisher nur einmal Einkristalle des 2:1-Salzes $[\text{PPN}]_2[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **17** erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse liefert als Ergebnis eine monokline Zelle, die aus zwei molekularen Einheiten aufgebaut ist. Jede enthält je ein Paar aus zwei $[\text{PPN}]^+$ -Kationen und einem $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{2-}$ -Anion (Abb. 15).

Es wird somit eine Art supramolekulares Netzwerk von wellenförmigen Schichten parallel zur *bc*-Ebene erhalten. In dieser sind die Clusteranionen in einer sich ebenfalls wellenförmig fortpflanzenden Schicht der Kationen eingepackt. Der Kristallverband wird durch $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der PPN-Ionen und Sauerstoffatomen der CO-Liganden zusammengehalten. Diese liegen im Bereich von 2.5-2.8 Å (Abb. 17 oben). Im $[\text{PPN}]^+$ -Kation liegt ein P–N–P-Winkel von 141° vor, die Phenylgruppen sind ekliptisch angeordnet. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit für attraktive intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen der Kationen [40]. Die Struktur des Clusteranions wurde bereits in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Die Bindungsparameter im Clusterkern sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit denen in $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **15** (Tabelle 8).

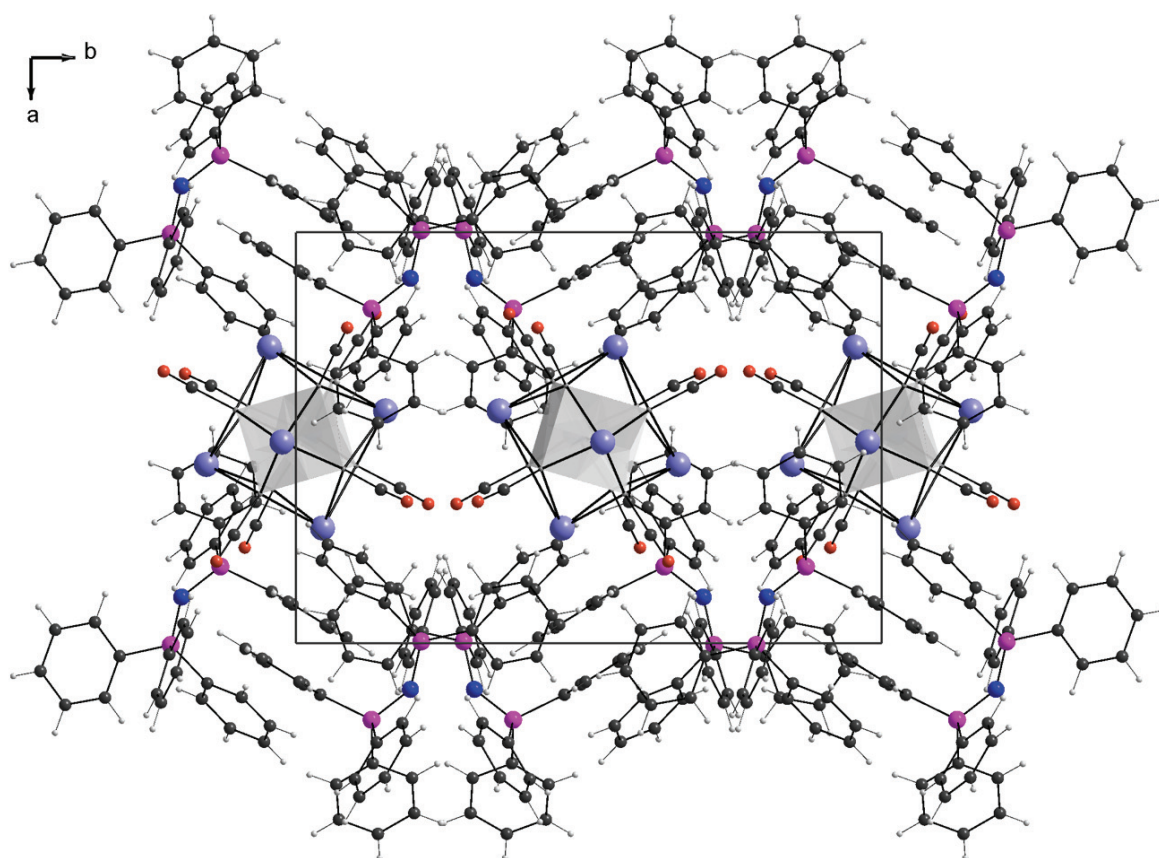


Abb. 15. Projektion der Kristallpackung von $[\text{PPN}]_2[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **17** entlang der c -Achse. Die grauen Würfel symbolisieren die $\text{Co}@\text{Co}_8$ -Polyeder. Blau = Te, rot = O, schwarz = C, dunkelblau = N, violett = P.

Aus der Mutterlauge kristallisiert in ca. 28 %iger Ausbeute das Clustersalz $[\text{PPN}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **18** in teilweise einkristalliner Qualität. Laut Kristallstrukturanalyse enthält die triklinische Zelle eine molekulare Einheit von je einem $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ -Anion und einem $[\text{PPN}]^+$ -Kation (Abb. 16). Die Kristallpackung ist vergleichbar mit der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Struktur von $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **15**. In beiden Fällen liegt ein verzerrtes CsCl-Gitter vor. Die Struktur dürfte wieder durch die ähnlichen Durchmesser der Ionen ($[\text{PPN}]^+ = 12.6\text{--}12.8\text{ \AA}$; $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^- = 10.6\text{ \AA}$), elektrostatischen und $\text{C-H}\cdots\text{O}$ Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der PPN-Moleküle und Sauerstoffato-

men der CO-Liganden begünstigt sein. Diese liegen im Bereich von 2.5-2.8 Å (Abb. 17 unten).

Entscheidend für die kolumnare Struktur dürfte aber auch die lineare P–N–P-Anordnung (180.0°) im $[\text{PPN}]^+$ -Kation und die gestaffelte Anordnung der Phenylgruppen sein. Daraus resultiert eine optimale Raumerfüllung des Kations.

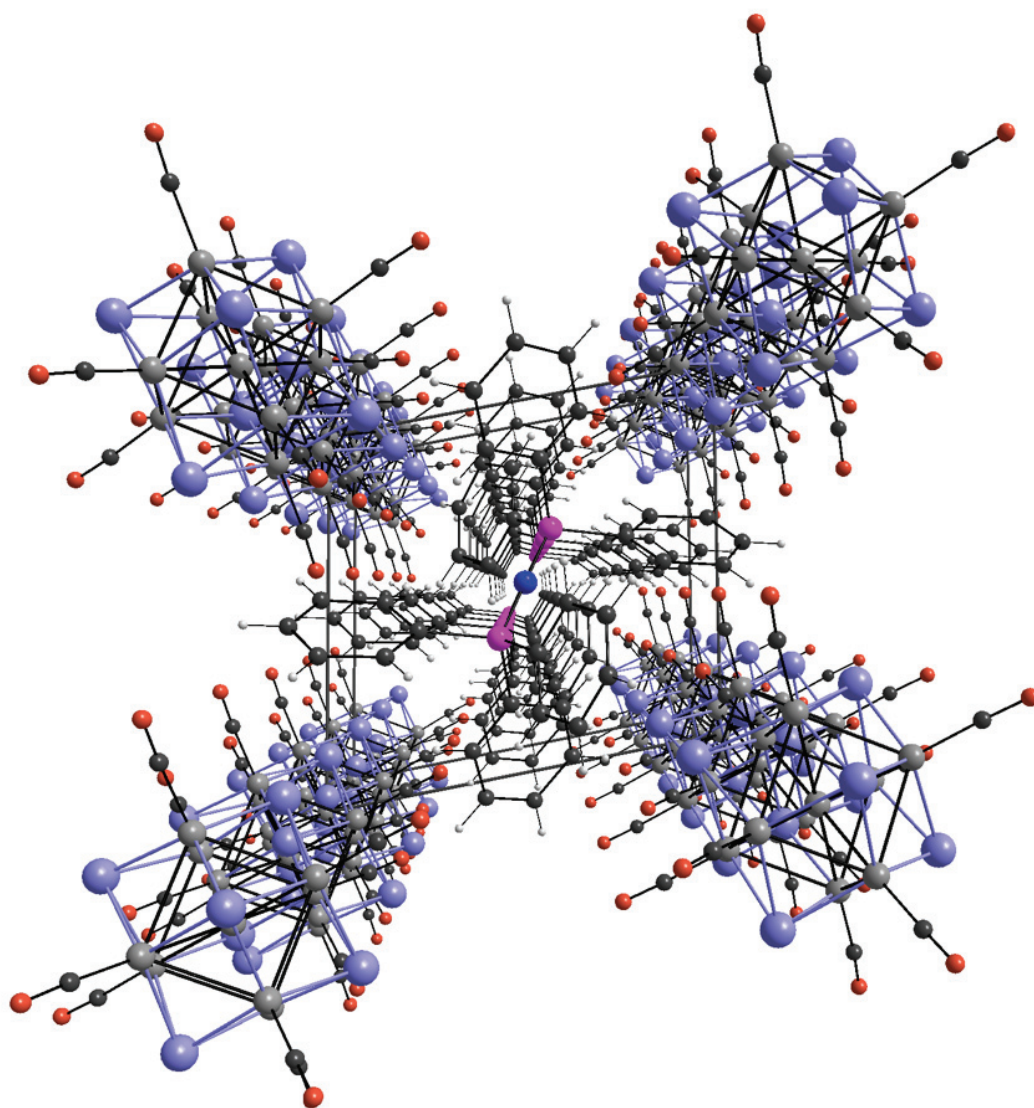


Abb. 16. Perspektivische Ansicht von $[\text{PPN}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **18** entlang der a -Achse. Grau = Co, blau = Te, rot = O, schwarz = C, dunkelblau = N, violett = P.

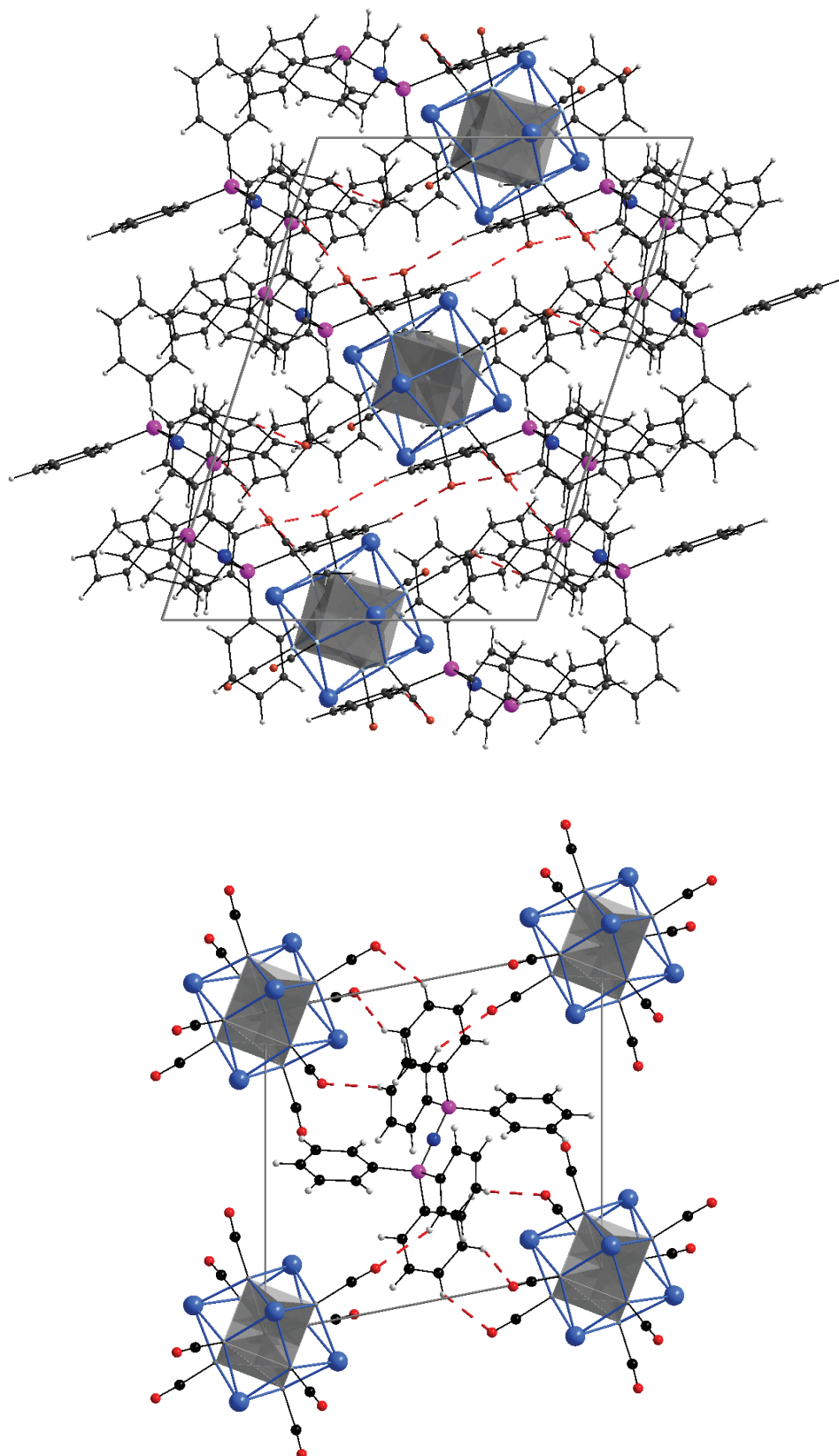


Abb. 17. Projektion der Elementarzellen von $[\text{PPN}]_2[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **17** entlang der a -Achse (oben) und $[\text{PPN}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **18** entlang der a -Achse (unten). $\text{O}\cdots\text{H}$ -Bindungen im Bereich von 2.50 bis 2.80 Å sind durch rot gestrichelte Linien dargestellt.

Unterschiedliche Konformationen der $[\text{PPN}]^+$ -Kationen bezüglich P–N–P-Winkel und Anordnung der Phenylgruppen, wie sie in den Verbindungen **17** und **18** auftreten, wurden bislang in PPN-Salzen mit identischen Anionen noch nicht beobachtet. Aufgrund der Untersuchungen von 752 Kristallstrukturen, die $[\text{PPN}]^+$ enthalten, in der Cambridge Structural Database durch LEWIS et. al. [40] spielt auch die Ladung der Anionen keine Rolle bei der Anordnung und Konformation der $[\text{PPN}]^+$ -Kationen. So sollte die Kristallstruktur in diesen Salzen nur durch das Kation, nicht aber durch das dazugehörige Anion bestimmt werden. Die Strukturen von **17** und **18** stellen damit einen Sonderfall innerhalb der $[\text{PPN}]$ -Kristallchemie dar.

3.2.5 Elektrochemische Untersuchungen von $[\text{Kat}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$

($\text{Kat} = [\text{Ph}_4\text{P}]^+, [\text{Na}(\text{THF})_6]^+$)

Im Laufe dieser Arbeit konnten Verbindungen, die Mono- und Dianionen des $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ -Bausteins enthalten, gezielt hergestellt und charakterisiert werden. Aufgrund dieser Befunde liegt es nahe, die elektrochemischen Eigenschaften dieses Clustertyps näher zu erforschen. Die entsprechenden Untersuchungen wurden am Laboratoire d'Electrosynthèse Organométallique in Dijon von der Arbeitsgruppe von Prof. Y. Mugnier durchgeführt.

Die Cyclovoltammetrie des Monoanions $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ mit den Gegenionen $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+$ und $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ in THF an der Graphitelektrode liefert die drei reversiblen Systeme A_1/A'_1 , A_2/A'_2 und A_3/A'_3 . Diese Einelektronenübergänge liegen in beiden Salzen bei -0.38 , -1.16 und -1.43 V. Im Fall des Salzes $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ erhält man noch die Stufe für die Reduktion des Kations $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ \text{ C/C'}$ (Abb. 18).

Zusammenfassend kann man folgern, dass die anionischen Cluster $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{n-}$ ($n = 1-4$) auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala stabil sind. Ein möglicher Ablauf der Reduktion ist in Gleichung 8 skizziert. Man erhält dadurch Cluster mit 122-125 MVE $[(9 \times 9 \text{ für Co}) + (6 \times 4 \text{ für } \mu_4\text{-Te}) + (8 \times 2 \text{ für CO}) + (1, 2, 3$

oder 4 für Ladungen)]. Es handelt sich hierbei erstmals um einen $M@M_8$ -Cluster mit gleichen Bausteinen, der über vier Ladungsstufen stabil ist. Er erfüllt damit das von LONGONI postulierte Kriterium eines Elektronenschwamms [42].

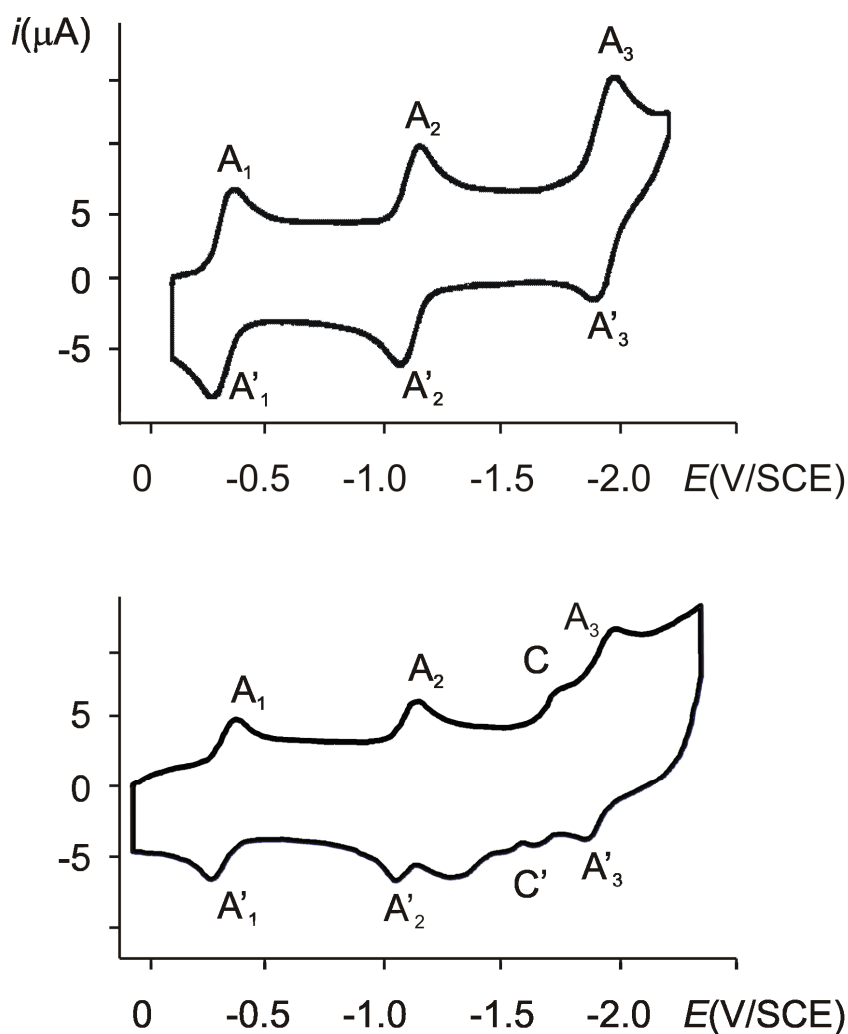
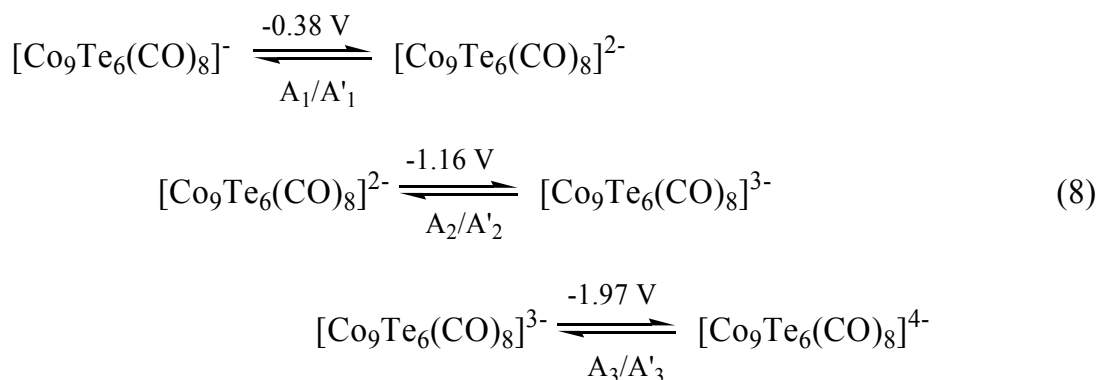
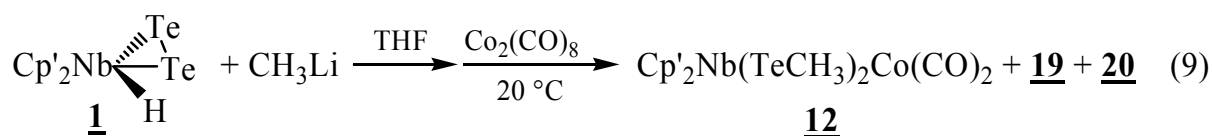


Abb. 18. Cyclovoltammogramme der Salze $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **15** (oben) und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ (unten) in THF.

3.3 Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{CH}_3\text{Li}$ und die Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur

3.3.1 Präparative Ergebnisse

Die Reaktion wurde ähnlich der in Kapitel 3.2 beschriebenen Umsetzung durchgeführt. Das heißt, die rotviolette Reaktionslösung von 1/ CH_3Li wurde mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur 18 h gerührt (Gl. 9). Nach chromatographischer Aufarbeitung an SiO_2 konnte das bereits bekannte Produkt $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ 12 erhalten werden, was sich aus dem Vergleich der spektroskopischen Daten ergab. Kristallisationsversuche von 19 und 20 aus diversen Lösungsmitteln schlugen bislang fehl. Da 20 von öliger Natur war, war es auch nicht möglich, das Produkt analytisch und spektroskopisch zu untersuchen.



3.3.2 Spektroskopische Daten von 19

Die massenspektroskopische Untersuchung von 19 liefert im NI-ESI-Spektrum den Peak einer tellurhaltigen Spezies bei m/z 1116, sowie zwei weitere dazugehörige Peaks bei m/z 1088 und 1060 für den Verlust von einer bzw. zwei CO-Gruppen. Des Weiteren konnte ein Peak bei m/z 602 detektiert werden, der durch Simulation einem $[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$ -Fragment zugeordnet werden konnte. Im PI-ESI-Spektrum findet man Peaks für $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})]^+$ (m/z 363) und dessen CH_3CN -Adukt bei m/z 404. Dies würde auf einen Cluster der Zusammensetzung $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6$ hindeuten.

Tatsächlich wurden die Verbindungen $\{\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6$ ($\text{Cp}^\# = \text{Cp}^*$ oder $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) von STUBENHOFER bei der Reaktion von $\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ mit

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 0 °C erhalten [22]. Sie sind thermisch sehr empfindlich und bei höheren Temperaturen nicht mehr nachweisbar. Es ist also denkbar, dass auch bei der Reaktion von **1** mit CH_3Li und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur dieser Komplex typ entsteht.

Im IR-Spektrum von **19** findet man je ein Signal für terminale und μ_2 -verbrückte CO-Gruppen bei 1980 und 1808 cm^{-1} . Dieses Muster ist aber mit der von STUBENHOFER gefundenen Struktur nicht vereinbar. Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2) liefert ein Singulett bei 1.51 ppm für die *t*-Bu-Gruppen, die C_5H_4 -Protonen werden vom Grundrauschen des Spektrums überdeckt.

3.3.3 Umsetzung von **19** mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$

Um die Kristallisationseigenschaften von **19** zu verbessern, wurde versucht, die Verbindung mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ umzusetzen und somit ein $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukt darzustellen. Beispiele für die Lewis-Basizität von Te-Brücken sind bekannt (z. B. [18]).

Nach chromatographischer Aufarbeitung und Umkristallisation des Produkts aus Aceton erhielt man einige schwarz glänzende Kristalle von $\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$ **21**. Diese wurden anhand einer Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Die Struktur und das IR-Spektrum stimmen mit der bereits von DAHL charakterisierten Verbindung überein [43]. Es handelt sich hierbei um eine tetragonal-bipyramidale Struktur, in welcher das Co_4 -Rechteck mit zwei Te-Atomen überbrückt ist. Jedes Co-Atom besitzt zwei terminal gebundene CO-Gruppen. Die restlichen zwei CO-Gruppen überbrücken je eine gegenüberliegende Seite des Co-Rechtecks. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass sich kein Addukt von **19** mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ gebildet hat. Vielmehr muss eine Zersetzung oder Umwandlung von **19** stattgefunden haben.

3.3.4 Metathesereaktion von **20** mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$

Von der öligen Verbindung **20** wurde versucht, durch Salzmetathesereaktion mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$ geeignetes kristallines Material zu erhalten. Der durch die Reaktion er-

haltene dunkelbraune Niederschlag wurde aus Aceton umkristallisiert. Nach längerer Zeit konnten einige farblose Prismen, die röntgenographisch untersucht wurden, erhalten werden. Es handelt sich hierbei um $[\text{PPN}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ **22**. Der P–N–P-Winkel beträgt in dieser Verbindung 138° . Die CO-Absorption im IR-Spektrum liegt bei 1879 cm^{-1} (vs, br). Im ESI-Massenspektrum konnte nur das Signal des $[\text{PPN}]^+$ -Kations (m/z 538) gefunden werden. Es bleibt unklar, ob **22** ein Zersetzungsprodukt oder Teil eines Gemischs ist. Das Hellerwerden der Mutterlauge deutet auf ersteres hin. Bislang konnten keine weiteren Kristalle anderer Verbindungen erhalten werden.

3.4 Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{CH}_3\text{Li}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und die anschließende Reaktion mit Methyljodid

3.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die wesentlichen Arbeiten in diesem Kapitel wurden bereits in meiner Diplomarbeit zusammengefasst [23, 44]. Da damals vor allem negativ geladene Produkte erwartet wurden, sollte durch den Einsatz von Methyljodid versucht werden, die ionischen Verbindungen zu alkylieren. Der folgende Abschnitt soll die Ergebnisse dieser Reaktion zusammenstellen und neue Erkenntnisse aufnehmen, die im Zusammenhang mit den vorhergehenden Kapiteln stehen und damit von Interesse sind.

3.4.2 Präparative Ergebnisse

Die dunkelorange Lösung von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** in THF wurde nach Gleichung 4 mit zwei Äquivalenten Methyllithium zu der in Kapitel 2.2 beschriebenen rotvioletten Mischung umgesetzt. Zu dieser wurden zwei Äquivalente $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegeben und 18 h in siedendem THF gerührt. Nach Abkühlen der Mischung wurden zwei Äquivalente Methyljodid zugesetzt und noch 1 h bei Raumtemperatur ge-

rührt. Nach Entfernen des Solvens blieb ein ölig schwarzer Rückstand, der ein komplexes Produktgemisch enthielt, zurück (Gl. 10).

Bereits die Aufarbeitung verlief anders als bei der Reaktion ohne Zusatz von Methyljodid (Kapitel 3.2.1). Durch Extraktion des Rückstandes mit Toluol, CH_2Cl_2 und dann Aceton wurden drei verschiedene Fraktionen erhalten, welche chromatographisch an SiO_2 gereinigt wurden. Nach der in Tabelle 10 angegebenen Verfahrensweise wurden die Verbindungen 23-25, sowie die bereits bekannten Verbindungen 11, 13 und 14 erhalten.

Das Produkt 25 konnte noch nicht vollständig charakterisiert werden. Für die Verbindungen 11 und 13 gelang die Zuordnung durch Vergleich ihrer analytischen und spektroskopischen Daten mit den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verbindungen. Bei 14 wurde zusätzlich die Elementarzelle eines aus THF gezogenen Einkristalls bestimmt. Dadurch konnte das Produkt als 14 verifiziert werden. Verbindung 23 konnte nur durch analytische und spektroskopische Untersuchungen bestimmt werden. Die Zusammensetzung von 24 folgt aus Elementaranalyse, Massenspektren und Röntgenstrukturanalyse.

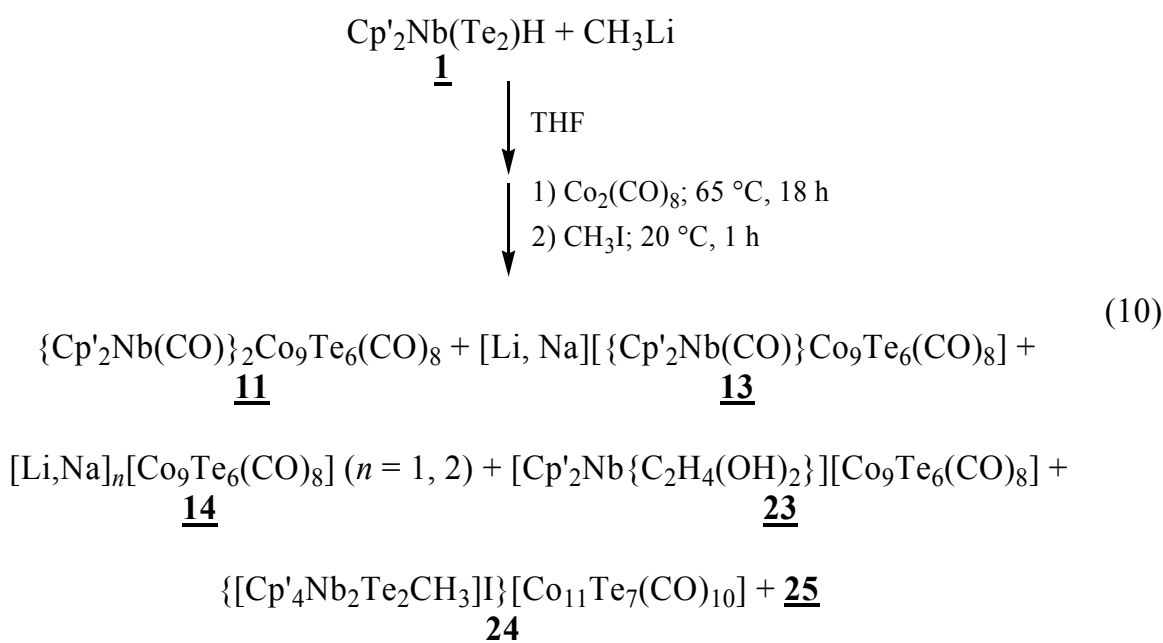


Tabelle 10. Chromatographische Aufarbeitung, Farben und Ausbeuten der Produkte 11, 13, 14 und 23-25.

Fraktion	Laufmittel	Produkt	Farbe	Ausbeute [%]
Toluol	Toluol	<u>11</u>	rotbraun	1.2
CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ /Toluol 1:1	<u>23</u>	dunkelbraun	4.3
	CH ₂ Cl ₂	<u>24</u>	rotbraun	6-12
Aceton	Toluol/Aceton 1:1	<u>25</u>	schwach rotbraun	—
	Toluol/Aceton 1:1	<u>13</u>	dunkelrot	1.7-2.6
	Aceton	<u>14</u>	schwarz	28

3.4.3 Analytische und spektroskopische Daten der Produkte 23 und 24

Die C,H-Werte von 23 liegen mit einem C-Wert von 16.23 % bzw. einem H-Wert von 1.65 % in der Größenordnung von [Cp'₂Nb{C₂H₄(OH)₂}] [Co₉Te₆(CO)₈] mit den berechneten Werten C = 17.54 % und H = 1.68 %. Der gefundene C-Wert für 24 stimmt mit der kristallographisch ermittelten Zusammensetzung überein, der H-Wert ist noch verbesserungswürdig.

Das PI-ESI-Massenspektrum von 23 zeigt einen scharfen Peak bei m/z 397.1 (Intensität 100 %), der rechnerisch dem Fragment [Cp'₂Nb{C₂H₄(OH)₂}]⁺ entspricht. Der gleiche Peak konnte bei 11 (Kap. 3.2.2) gefunden, aber die Herkunft nicht geklärt werden. Im NI-ESI-Spektrum findet man den Basispeak bei m/z 1382.1, der auf das Anion [Co₉Te₆(CO)₈][−] nach Verlust von fünf CO-Gruppen hinweist. Der Peak des eigentlichen Anions kann bei m/z 1522.2 (1.2 %) detektiert werden. Höhere Intensitäten zeigen die Peaks zwischen m/z 1438.2 und 1298.2 im Abstand von je 28 Massenzahlen, die für den sukzessiven Verlust von drei bis acht CO-Gruppen aus dem Clusteranion stehen.

Im PI-ESI-Massenspektrum von 24 findet man den Peak für [Cp'₄Nb₂Te₂CH₃]⁺ bei m/z 941.2. Im Negativ-Spektrum sieht man die aus CO-Gruppen-Abspaltung resultierenden Peaks des ionisierten Clusters Co₁₁Te₇(CO)₁₀. Ein Beispiel hierfür

ist das Signal für $[M - 7CO]^-$ bei m/z 1628.3 in 10 % Intensität. Des Weiteren können Peaks bis zum Verlust aller zehn CO-Gruppen detektiert werden. Der Basispeak im NI-ESI-Massenspektrum liegt bei m/z 1382.2. Dieser weist, wie in den vorangegangenen Spektren bereits beschrieben, auf das Clusteranion $[Co_9Te_6(CO)_8]^-$ nach dem Verlust von fünf CO-Gruppen hin. Ferner treten intensive Signale bei weiteren Massenzahlen im Abstand von je 28 amu auf.

Erklärung für das für diesen Clustertyp bisher einmalige Verhalten könnte sein, dass sich der zunächst neutrale Cluster $Co_{11}Te_7(CO)_{10}$ nach seiner Ionisierung unter den angewandten Messbedingungen in das offensichtlich stabilere Clusteranion $[Co_9Te_6(CO)_8]^-$ umwandelt. Der Umbau des Clustergerüsts als Folge von CO-Verlust unter den Bedingungen der Massenspektroskopie ist am Beispiel $[Pt_3Ru_{10}C_2(CO)_{32}]^{2-}$ quantitativ untersucht worden [34].

Die Infrarotspektren werden von Absorptionen terminaler CO-Gruppen im Bereich von 1941 (**24**) und 1925 cm^{-1} (**23**) dominiert. Von beiden Verbindungen wurden auch die typischen Banden für Cp'-Liganden im Bereich von 1370 bis 1350 cm^{-1} gefunden.

Die Aufnahme von 1H -NMR-Spektren wird durch die geringen Mengen an analytisch reinem Material erschwert.

3.4.4 Molekül- und Kristallstruktur von **24**

Durch Umkristallisation von **24** aus CH_2Cl_2 konnte ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten werden. Die Kristallstruktur besteht aus zwei molekularen Einheiten in der triklinen Zelle. Jede der Einheiten enthält einen $Co_{11}Te_7(CO)_{10}$ -Cluster, ein $[Cp'_4Nb_2Te_2CH_3]^+$ -Kation und zwei Iodidionen (jedes 50 % fehlgeordnet). Da in der Elementarzelle auf einen Cluster je ein Kation $[Cp'_4Nb_2Te_2CH_3]^+$ und ein Anion I^- kommen, lässt sich folgern, dass die Cluster ungeladen sein müssen.

Die Struktur des neutralen Clusters $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ in **24** kann am besten durch ein pentagonales Prisma aus zehn Co-Atomen mit einem zusätzlichen, raumzentrierten Co-Atom beschrieben werden (Abb. 19). Die Flächen des Prismas werden durch zwei μ_5 - und fünf μ_4 - Te^{2-} -Liganden überbrückt.

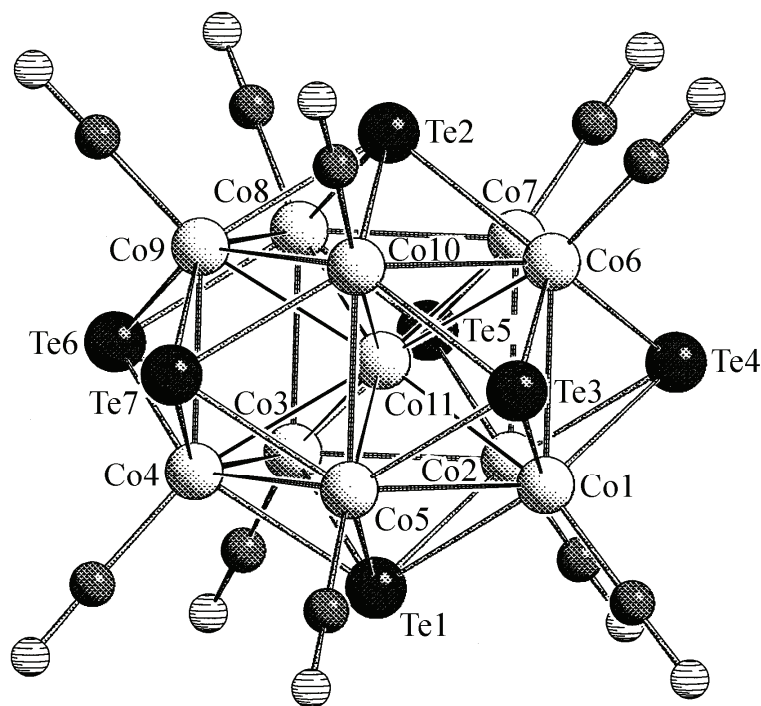


Abb. 19. Struktur des $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ -Clusters in **24** (Schakal-Plot). Es ist die Ansicht senkrecht zur fünfzähligen Achse $\text{Te}(2)\text{--Co}(11)\text{--Te}(1)$ wiedergegeben.

Bei Verbindung **24** handelt es sich um eine neutrale Verbindung mit 147 Metallvalenzelektronen $[(11 \times 9 \text{ für Co}) + (7 \times 4 \text{ für Te}) + (10 \times 2 \text{ für CO})]$. Dieser ungewöhnliche Cluster [22] wurde in Verbindung **24** erstmals im ungeladenen und unsubstituierten Zustand stabilisiert. Ein Vergleich der Bindungsparameter von $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ in **24** mit denen von $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_5$ [45], $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^-$ [22] und $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ [46] zeigt, dass sich die Bindungslängen nur im Bereich der Fehlergrenzen der Röntgenstrukturanalyse unterscheiden (Tabelle 11). Dies verdeutlicht, dass die Änderung der MVE im Clustergerüst durch die Abnahme der Gesamtladung oder das Anwachsen der Elektronendichte mit Hilfe von

σ -Donorliganden, wie im Falle von $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_5$, keine signifikanten Auswirkungen auf das Gesamtbindungssystem hat.

Tabelle 11. Vergleich der wichtigsten Bindungslängen [\AA] von $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ in **24**, $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_5$ [45], $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^-$ [22] und $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$ [46].

	$\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ in 25	$\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_5$ - (PMe_2Ph) ₅	$[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^-$	$[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{2-}$
MVE	147	147	148	149
$\mu_4\text{-Te-Co}$	2.508(1)-2.535(1)	2.499(2)-2.545(2)	2.498(3)-2.523(3)	2.510 ^[b]
$\mu_5\text{-Te-Co}$	2.574(1)-2.680(1)	2.550(2)-2.599(2)	2.552(3)-2.581(3)	2.569 ^[b]
Te-Co_{Tz} ^[a]	2.583(1), 2.671(1)	2.646(2), 2.673(2)	2.631(3), 2.649(3)	2.642(2), 2.647(2)
Co-Co	2.568(2)-2.650(2)	2.546(2)-2.655(2)	2.522(4)-2.612(4)	2.602 ^[b]
Co-Co _{Tz} ^[a]	2.556(2)-2.569(2)	2.532(2)-2.583(2)	2.544(4)-2.572(3)	2.558 ^[b]
Co-C ^[b]	1.78	1.75(1)	1.75(2)	1.76(1)

^[a] Raumzentriertes Co-Atom, ^[b] Durchschnittswerte.

Die Struktur des Kations ist in Abb. 20 dargestellt. Sie konnte rechentechnisch nur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ bestimmt werden. Dadurch bedingt, liegt ein Inversionszentrum der Elementarzelle im Zentrum der durch Nb(1)–Te(8)–Nb(1A)–Te(8A) aufgespannten Raute. Bei der Strukturlösung kann daher nicht unterschieden werden, an welchem der beiden Te-Atome die Methylgruppe gebunden ist. Daraus ergibt sich für C(29) eine Besetzungswahrscheinlichkeit von je 0.5 für die beiden möglichen Positionen. Für das Iodid existieren ebenfalls zwei mögliche Aufenthaltsorte, die zu je 0.5 besetzt sind.

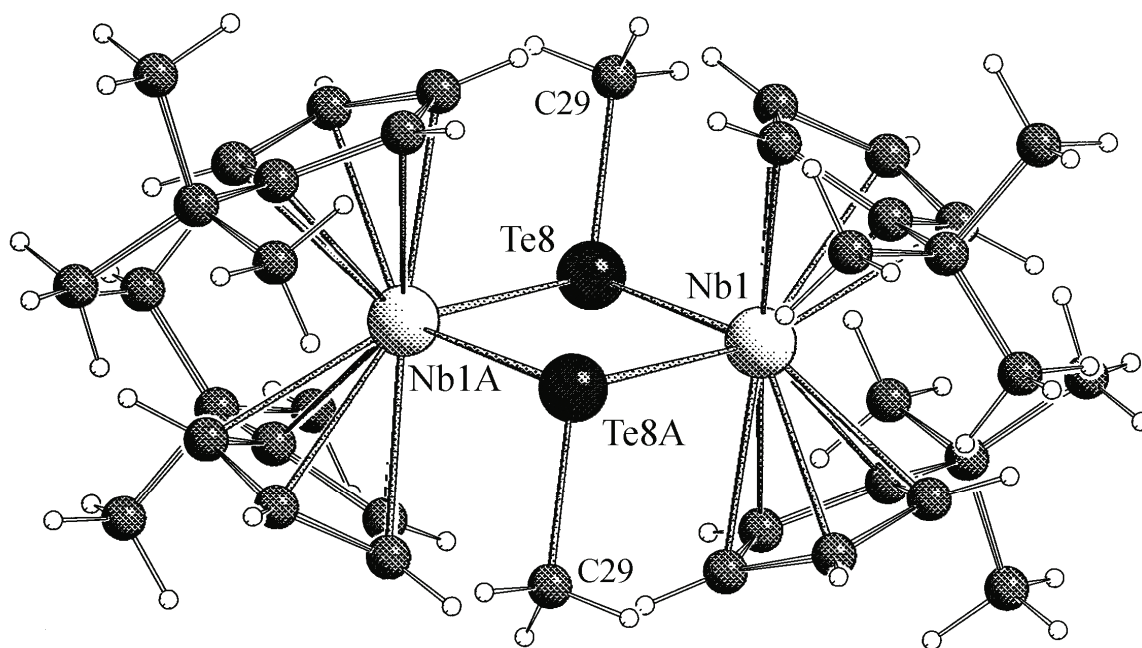


Abb. 20. Struktur von $[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]^+$ in **24** (Schkal-Plot). Die Methylgruppen C(29) sind zu je 50 % besetzt.

Charakteristisches Merkmal des Kations ist die vollständig planare, rautenförmige Nb_2Te_2 -Einheit. Die *tert*-Butylgruppen der in typischer Niobocenkonfiguration gebundenen Cp' -Liganden sind im Kristall transoid angeordnet. Die Te–Nb-Abstände liegen im üblichen Bereich für Te–Nb-Einfachbindungen [47]. Der Winkel $\text{Te}(8)\text{--Nb}(1)\text{--Te}(8\text{A})$ ist um ca. 15° gegenüber $\text{Nb}(1)\text{--Te}(8)\text{--Nb}(1\text{A})$ aufgeweitet. Aus dieser Geometrie resultieren die deutlich nichtbindenden $\text{Te}\cdots\text{Te}$ - und $\text{Nb}\cdots\text{Nb}$ -Abstände. Es liegen weder direkte Te–Te- noch Nb–Nb-Wechselwirkungen vor.

Vergleicht man die Bindungslängen des monomethylierten Kations in **24** mit denen der methylfreien Verbindung $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2$ [18] und dem dimethylierten Dikation $[\text{Cp}_4\text{Nb}_2\text{Te}_2(\text{CH}_3)_2]^{2+}$ [18] (Tabelle 12), so stellt man fest, dass sich die nichtbindenden $\text{Nb}\cdots\text{Nb}$ -Abstände der methylierten Verbindungen ähneln, während die $\text{Te}\cdots\text{Te}$ -Abstände von $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2$ und $[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]^+$ in etwa gleich lang sind.

Die Bindungslänge des μ_2 -Te-Liganden zum Nb nimmt mit dem Methylierungsgrad der Verbindung zu.

Tabelle 12. Vergleich der wichtigsten Bindungslängen [Å] von $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2$ [18], $[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]^+$ in **24** und $[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2(\text{CH}_3)_2]^{2+}$ [18].

	$\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2$	$[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]^+$ in 24	$[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2(\text{CH}_3)_2]^{2+}$
$\mu_2\text{-Te-Nb}$	2.797(1)-2.813(1)	2.829(2)	2.838(3)-2.876(4)
$\text{Nb}\cdots\text{Nb}$	3.647	3.726	3.707
$\text{Te}\cdots\text{Te}$	4.262	4.263	4.349

Im Kristall bilden die Cluster parallele Stapel in Richtung der *a*-Achse, die im Gitter eine wellenförmige Schicht bilden. Diese kolumnaren Strukturen sind zwischen zwei Schichten eingebettet, die aus dem $[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]^+$ -Kation und den Lösungsmittelmolekülen CH_2Cl_2 gebildet werden (Abb. 21). Die Inversionszentren der Kationen liegen in der *ac*-Ebene, ebenfalls die der fehlgeordneten I^- -Anionen. Diese sind aber um *b*/2 verschoben.

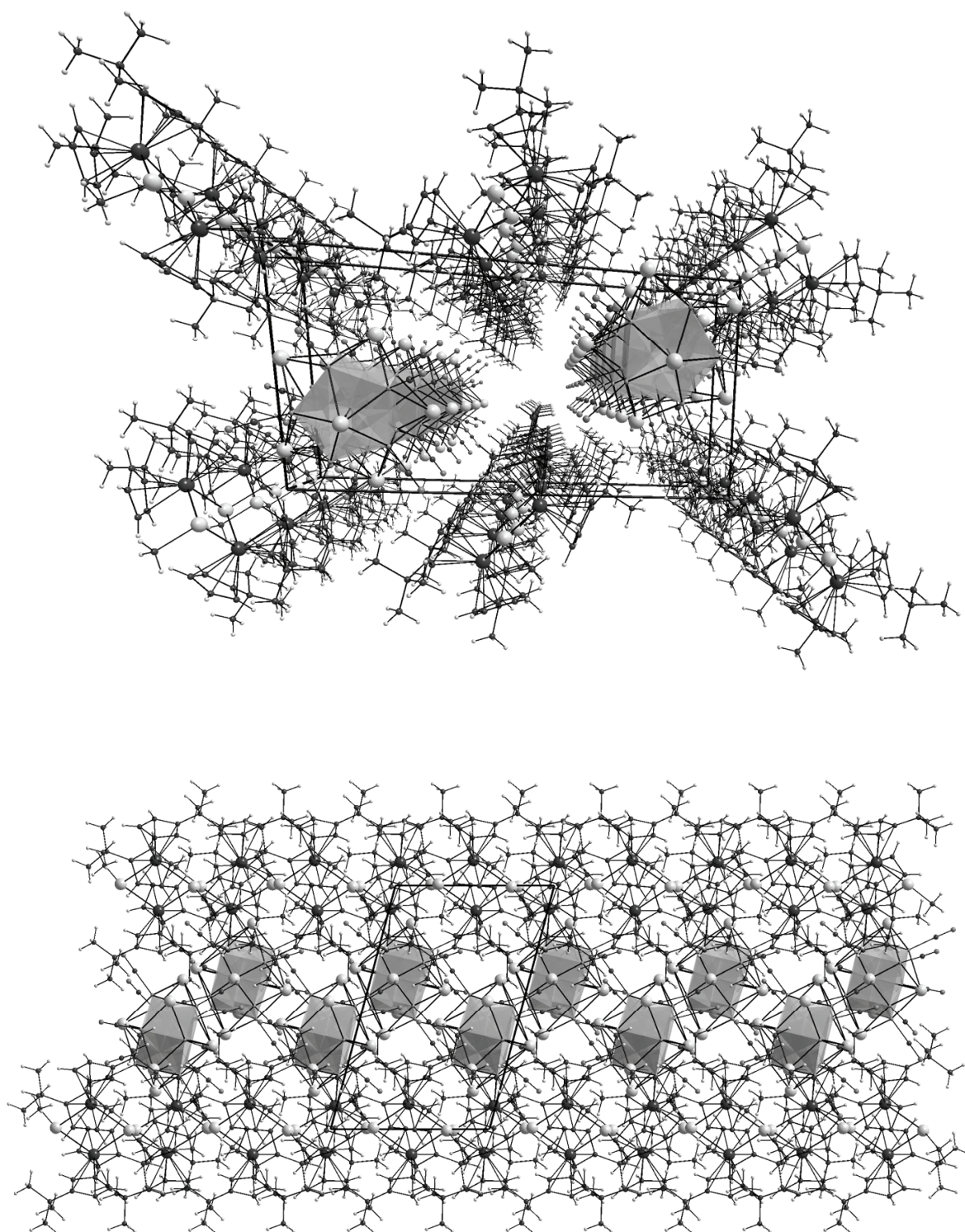


Abb. 21. Perspektivische Ansicht von $\{[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]\text{I}\}[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$ **24** entlang der *a*-Achse (oben) und Projektion der Kristallstruktur entlang der *c*-Achse (unten). Die grauen Polyeder symbolisieren die $\text{Co}@\text{Co}_{10}$ -Clusterkerne. Die Iodidionen im zentralen Kanal zwischen den Clusterstapeln und die Lösungsmittelmoleküle (CH_2Cl_2) zwischen den Kationen werden nicht gezeigt.

Wie bei den in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen supramolekularen Netzwerken (Kap. 3.2.3 und 3.2.4.3) lassen sich auch bei dieser Struktur C–H···O Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Kationen und Sauerstoffatomen der CO-Liganden, die im Bereich von 2.50 bis 2.85 Å liegen, formulieren (Abb. 22).

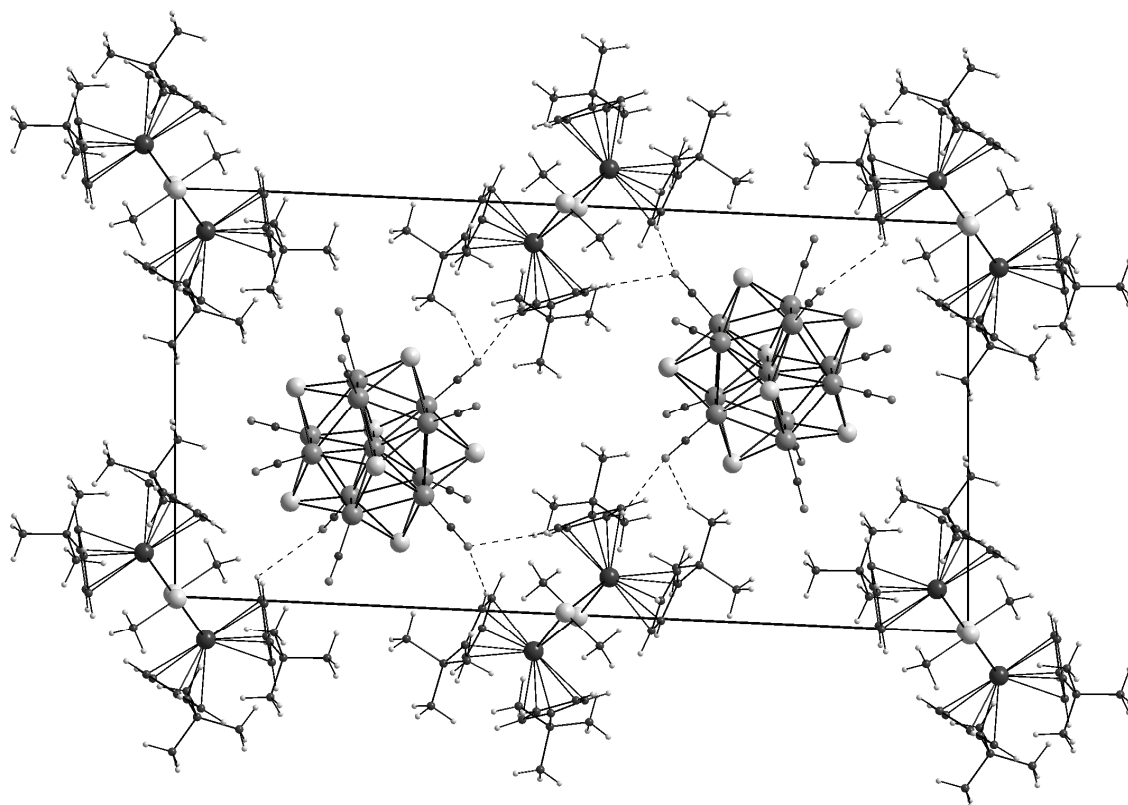


Abb. 22. Projektion einer Elementarzelle von $\{[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]\text{I}\}[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$ **24** entlang der *a*-Achse. O···H-Bindungen im Bereich von 2.50 bis 2.85 Å sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Iodidionen und Lösungsmittelmoleküle (CH_2Cl_2) werden nicht gezeigt.

3.5 Vergleich der Reaktionen $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{CH}_3\text{Li}$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 65 °C, Raumtemperatur und nach Zugabe von Methyljodid

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, liefern die drei Systeme 1/Methylolithium/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 65 °C, Raumtemperatur und nach Zugabe von Methyljodid verschiedene Ergebnisse. Am größten erscheint der Unterschied zwischen den beiden Reaktionen bei 65 °C (Kap. 3.2 und 3.4) und dem Ansatz bei Raumtemperatur (Kap. 3.3). In den erstgenannten findet man vor allem Produkte, die den $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Clusterkern als Hauptbestandteil gemeinsam haben. Dagegen bildet sich bei der Raumtemperaturreaktion keine Verbindung dieses Typs. Hier wurden jedoch durch massenspektroskopische Untersuchungen Hinweise auf CoTe-Verbindungen mit kleineren Massen gefunden. Daraus lässt sich folgern, dass im System 1/ $\text{CH}_3\text{Li}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die Bildung größerer Cobalttelluridcluster bei höheren Temperaturen begünstigt ist. Die gleichen Beobachtungen konnten schon im System 1/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gemacht werden. Hier erhält man bei 0 °C die Produkte $\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$ 21 und $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6$ [33], in siedendem Toluol (110 °C) jedoch nur $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_3\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ [21]. In beiden Reaktionen ohne Methyljodid wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 65 °C der Komplex 12 in unterschiedlichen Ausbeuten gefunden.

Beim Vergleich der Reaktionen ohne und mit Zusatz von Methyljodid bei 65 °C stellt man fest, dass den beiden Reaktionen das unpolare Produkt 11 und die polaren Verbindungen 13 und 14 gemeinsam sind. Es fällt jedoch auch auf, dass die Zugabe von Methyljodid das Verhältnis der Ausbeuten der Produkte beeinflusst. So sind diese bei 11 und 13 niedriger als bei der Reaktion ohne Methyljodid. Verbindung 14 kann aufgrund ihrer öligen Konsistenz in beiden Reaktionen nicht verglichen werden. Im „ CH_3I -System“ findet man mit $\{[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]\text{I}\}[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$ 24 einen weiteren Clustertyp, aber nur in geringer Ausbeute. Das Kation $[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]^+$ könnte, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, aus den Produkten der Reaktion von 1 mit CH_3Li stammen. Da sich dieses Kation aber nur bei der Reaktion mit Methyljodid bildet, scheint es eher wahrscheinlich, dass es sich

um ein Methylierungsprodukt handelt. Als mögliches Edukt käme $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2(\mu\text{-Te})_2$ in Frage, das immer wieder als Nebenprodukt in den diskutierten Reaktionen auftritt, sich jedoch eindeutigen Charakterisierungen (außer Massenspektren) entzieht. Die Methylierung von $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2(\mu\text{-Te})_2$ durch CH_3I ist bereits von WANNINGER eingehend untersucht worden [18].

3.6 Untersuchungen zur Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit reduziertem $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$

3.6.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Aufgrund der in Kapitel 2.2 beschriebenen Ergebnisse im System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1**/ CH_3Li wurde versucht, den mittels Cäsiummetall reduzierten Komplex **1** zu untersuchen (Kap. 2.3), um störende Nebenreaktionen des Methylolithiums ausschließen zu können. Bei dieser Reaktion konnten aber keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden. So wurde zum Beispiel im System **1**/Cäsium immer wieder mittels präparativer und spektroskopischer Methoden der Eduktkomplex **1** in beträchtlichen Mengen gefunden. Um den Verdacht von Hydridübertragungen zu widerlegen, soll im folgenden Kapitel die Umsetzung des mit Natriumamalgam bzw. Cäsium reduzierten Komplexes **1** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ untersucht und mit den bereits bekannten Clusterbildungsreaktionen verglichen werden.

3.6.2 Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Natriumamalgam/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

3.6.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** mit Natriumamalgam in THF lieferte nach 1 h bei 20 °C eine dunkelrote Lösung. Diese Lösung wurde anschließend mit

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in siedendem THF (18 h) umgesetzt, wobei ein dunkles Gemisch aus mehreren Verbindungen entstand (Gl. 11). Nach Chromatographie an SiO_2 wurden die verschieden gefärbten Produkte **13**, **26** und **27** isoliert (Tabelle 13).

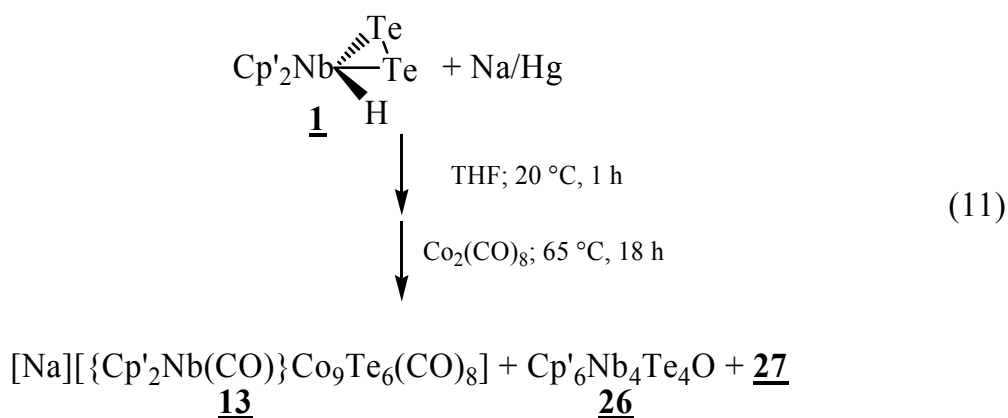


Tabelle 13. Chromatographische Aufarbeitung, Farben und Ausbeuten der Produkte **13**, **26** und **27**.

Verb.	Laufmittel	Farbe	Ausbeute [%]
13	Toluol/Aceton 2:1	rotbraun	4
26	Toluol/Aceton 2:1	dunkelrot	22
27	Aceton	dunkelbraun	ölig

Verbindung **26** wurde massenspektroskopisch eindeutig als die bereits bekannte Verbindung $\text{Cp}'_6\text{Nb}_4\text{Te}_4\text{O}$ [18] identifiziert. Der Komplex **26** entsteht normalerweise aufgrund von Sauerstoffverunreinigungen bei der Synthese von **1** als Nebenprodukt. Es ist denkbar, dass bei der Herstellung von Natriumamalgam Spuren von Sauerstoff in das System eingeschleppt wurden, was die Entstehung von **26** begünstigen könnte. Verbindung **13** ist aufgrund der spektroskopischen Daten identisch mit der in Kapitel 3.2 dargestellten und näher beschriebenen Verbindung. Das Produkt **27** wurde aus THF umkristallisiert. Die erhaltenen schwarzen Stäb-

chen waren für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet, konnten aber spektroskopisch und elektrochemisch untersucht werden.

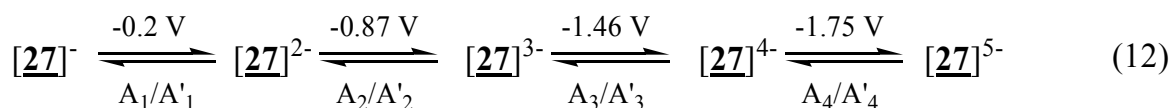
3.6.2.2 Analytische und spektroskopische Daten von 27

Eine Elementaranalyse konnte wegen des Fehlens von genügend mikrokristallinem Material noch nicht erstellt werden.

Im NI-ESI-Massenspektrum findet man Peaks für die Mono- und Dianionen von $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{-, 2-}$ (m/z 1822 und 911), $[\text{Co}_{11}\text{Te}_5(\text{CO})_{15}]^{-, 2-}$ (m/z 1705 und 852) und $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{-, 2-}$ (m/z 1520 und 760). Der Peak von $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{-, 2-}$ kann aufgrund des Umbaus des $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ -Clustergerüsts als Folge von CO-Verlust unter den Bedingungen der Massenspektroskopie [34] entstanden sein. Dieses Phänomen wurde auch bei Verbindung 24 beobachtet (Kap. 3.4.3).

3.6.2.3 Elektrochemische Untersuchung von 27

Das bei der Umkristallisation von 27 aus THF erhaltene kristalline Material konnte elektrochemisch untersucht werden. Die Cyclovoltammetrie in THF an der Graphitelektrode beschreibt vier reversible Systeme A_1/A'_1 , A_2/A'_2 , A_3/A'_3 und A_4/A'_4 . Diese vier Einelektronenübergänge bei -0.2 , -0.87 , -1.46 und -1.75 V (Abb. 23) werden versuchsweise dem Redoxsystem einer unbekannten Verbindung zugeordnet (Gl. 12).



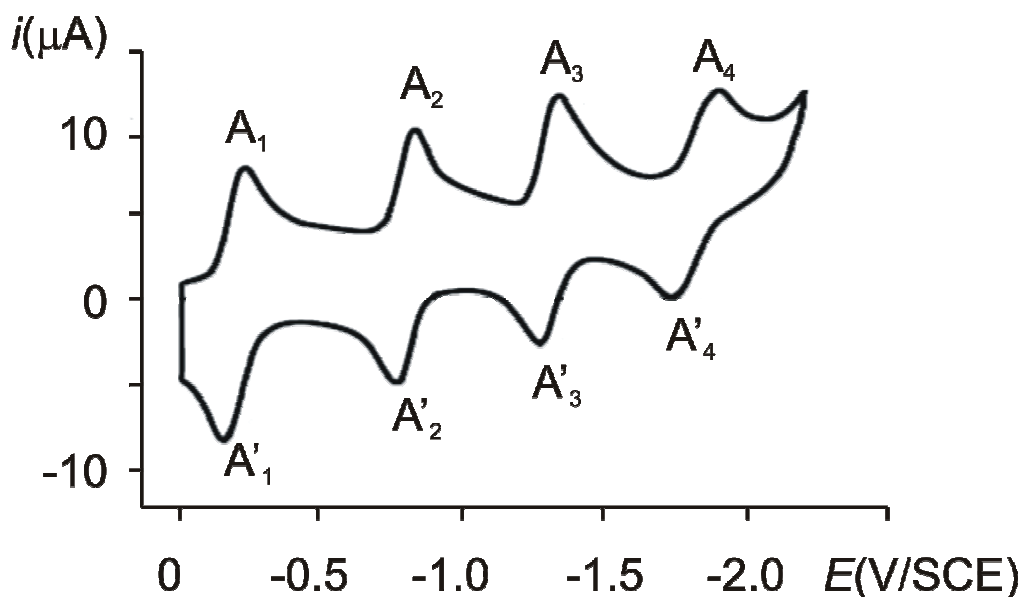


Abb. 23. Cyclovoltammogramm von 27 in THF an der Graphitelektrode [48].

Aufgrund der elektrochemischen Untersuchungen von 27 kann man folgern, dass die bekannten Clusteranionen $[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{n-}$ (Kap. 3.2.5), $[\text{Co}_{11}\text{Te}_5(\text{CO})_{15}]^{n-}$ [49] ($n = 1, 2$) und $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ [22] nicht Bestandteil der Verbindung sein können, da die entsprechenden Elektronenübergänge nicht gefunden wurden, und dass 27 von einheitlicher Natur ist.

3.6.2.4 Metathesereaktion von 27 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$

Präparative Ergebnisse

Die Salzmetathesereaktion des öligen Gemisches 27 wurde analog der in Kapitel 3.2.4.1 beschriebenen Reaktionen mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$ durchgeführt. Ziel sollte es sein, ein trennbares und damit besser charakterisierbares Gemisch zu erhalten. Der entstandene dunkelbraune Niederschlag 28 wurde chromatographisch an SiO_2 aufgearbeitet. Mit CH_2Cl_2 wurde das dunkelbraune Produkt 29 und die dunkelrotbraun gefärbte Verbindung 30 isoliert. Mit Aceton konnte noch ein dunkelbraunes Produkt 31 eluiert werden. Die Rohprodukte wurden nach der Chromatographie spektroskopisch untersucht. Durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 konnten bis jetzt

nur von **31** einige schwarz glänzende Kristalle von $\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$ **21**, wahrscheinlich einem Zersetzungsprodukt, erhalten werden.

Spektroskopische Daten der Produkte **28-31**

Elementaranalysen von **28-31** konnten wegen des Fehlens mikrokristalliner Substanz nicht erstellt werden.

Vom Rohprodukt **28** wurde kein Massenspektrum angefertigt. In den PI-ESI-Massenspektren der Verbindungen **29-31** findet man nur den Molekülpeak von $[\text{PPN}]^+$ bei m/z 538. Im NI-ESI-Spektrum von **29** tritt neben dem Basispeak m/z 1522 ($[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$, 100 %) noch das Signal für das Dianion bei m/z 761 (44 %) auf. Ebenso kann man die Peaks für das Mono- und Dianion von $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^{-, 2-}$ bei m/z 1824 (8 %) und 912 (7 %) detektieren.

Das NI-ESI-Massenspektrum von **30** liefert einen Peak bei m/z 601 (100 %) ($[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$) und zwei weitere Peaks bei m/z 573 (17 %) und 545 (12 %), die den Verlust von ein bzw. zwei CO-Gruppen anzeigen. Des Weiteren lassen sich Signale für das Mono- und Dianion einer noch unbekannten Verbindung bei m/z 2164 (3 %), bzw. 1083 (45 %) identifizieren. Ein Peak bei m/z 1069 (21 %) lässt sich als CO-ärmeres Fragment dieses Dianions interpretieren.

Im NI-ESI-Spektrum von **31** lassen sich Peaks für das Mono- und Dianion von $[\text{Co}_{11}\text{Te}_5(\text{CO})_{15}]^{-, 2-}$ bei 1705 (2 %) und 853 (100 %) detektieren. Man findet im Spektrum noch Signale für $[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$ bei m/z 601 (84 %) und zwei weitere Peaks noch unbekannter Dianionen bei m/z 1026 (34 %) und 968 (14 %).

Die Infrarotspektren werden von CO-Absorptionen dominiert. Sie liegen alle im Bereich terminaler und μ_2 -verbrückter CO-Gruppen (Tabelle 14). In allen Spektren wurden auch Absorptionen für die Phenylgruppen im $[\text{PPN}]^+$ -Kation bei ca. 3000 und 740-680 cm^{-1} gefunden.

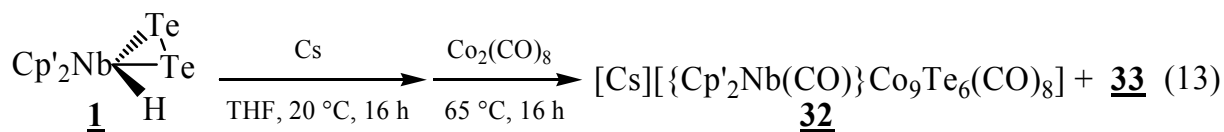
Tabelle 14. IR-Daten von **28-31** in KBr.

	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
28	1962 (vs), 1923 (vs), 1884 (vs), 1810 (s, br)
29	1931 (vs)
30	1998 (vs), 1820 (vs, br)
31	1970 (vs, br), 1890 (vs), 1815 (s, br)

3.6.3 Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Cäsium und die Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

3.6.3.1 Präparative Ergebnisse

Die rotviolette Reaktionslösung von **1** mit Cäsium in THF (siehe Kap. 2.3.1) lieferte nach Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 65 °C ein dunkles Produktgemisch, das chromatographisch an SiO_2 aufgearbeitet wurde (Gl. 13). Dies lieferte verschieden gefärbte Lösungen von $[\text{Cs}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **32** (Toluol/Aceton 1:1, rotbraun) und ein dunkelbraunes Produkt **33** (Aceton), von dem noch nicht klar ist, ob es sich um eine Reinsubstanz oder ein Gemisch handelt.



Kristallisationsversuche aus THF und CH_2Cl_2 schlugen bislang fehl. Da auch kein mikrokristallines Material erhalten werden konnte, wurden nur die Rohprodukte nach der Chromatographie untersucht.

3.6.3.2 Spektroskopische Daten der Produkte 32 und 33

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung der erhaltenen Produkte kam die ESI-MS-Methode zur Anwendung. Im PI-ESI-Massenspektrum von 32 findet man bei m/z 363 (Intensität 5 %) den Peak für $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})]^+$ und bei m/z 404 (100 %) das Signal für sein Addukt mit dem Lösungsmittel CH_3CN . Im NI-ESI-Spektrum lässt sich der Peak für $[\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$ bei m/z 1884 (11 %) detektieren. Man findet auch das Signal des nackten Clusteranions bei m/z 1522 (100 %) und zwei weitere Peaks, die sich als $[\text{Co}_6\text{Te}_4(\text{CO})_6]^-$ (m/z 1116, 20 %) und $[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$ (m/z 600, 83 %) interpretieren lassen.

Bei Verbindung 33 konnte im PI-ESI-Massenspektrum neben dem Peak von $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})]^+$ (m/z 363, 12 %) und seinem Lösungsmitteladdukt $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 404, 58 %) auch ein Signal bei m/z 391 (100 %), das noch nicht zugeordnet werden konnte, detektiert werden. Im NI-ESI-Spektrum findet man den Peak für $[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$ bei m/z 600 (100 %). Es wird auch das Signal eines noch unbekannten tellurhaltigen Dianions bei m/z 1198 (5 %) detektiert, was einer Clustermasse von 2396 amu entsprechen würde. Ebenso können Peaks bei m/z 1142 (6 %), 1086 (48 %) und 1030 (7 %) identifiziert werden, die für den Verlust von 4, 8 und 12 CO-Molekülen des Dianions stehen.

Im Infrarotspektrum der Verbindung 32 findet sich eine intensive und breite Absorption bei 1955 cm^{-1} im Bereich terminaler CO-Gruppen und der typische Cp'-Bandenbereich bei ca. 2960 und 1365 cm^{-1} . Im Spektrum von 33 lässt sich die terminale CO-Absorption bei höheren Wellenzahlen detektieren. Zusätzliche Absorptionen um 1800 cm^{-1} lassen sich μ_2 -verbrückten CO-Gruppen zuordnen (Tabelle 15). Aufgrund des Fehlens mikrokristallinen Materials konnten von den Verbindungen keine Elementaranalysen erhalten werden.

3.6.3.3 Diskussion der Strukturen von **32** und **33**

Auf Basis der ESI-Massenspektren kann die Verbindung **32** als $[\text{Cs}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ formuliert werden. Sie lässt sich damit mit der bereits in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Verbindung $[\text{Li},\text{Na}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **13** vergleichen.

Aufgrund der in den Massenspektren von **33** gefunden Peaks von $[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$ und $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})]^+$ lässt sich als Hauptbestandteil von **33** die Verbindung $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6$ formulieren. Hinweise auf diesen Strukturtyp lieferte bereits die Reaktion von **1**/Methylolithium/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur (Kap. 3.3). Die Verbindung $\{\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6$ ($\text{Cp}^\# = \text{Cp}^*$ oder $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) konnte von STUBENHOFER [22]/WANNINGER (Cp' -Analogon, [33]) bei der Reaktion von $\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ bzw. **1** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 0°C erhalten werden. Es handelt sich hierbei um eine trigonal bipyramidale Struktur mit ausschließlich terminalen CO-Gruppen an den Co-Atomen. An eine der Te-Brücken ist die Niobocencarbonyleinheit als ein Einelektronenligand gebunden (Abb. 24). Das IR-Spektrum von **33**, das eindeutig $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen im Brückenbereich aufweist, ist mit dieser Struktur allerdings nicht vereinbar.

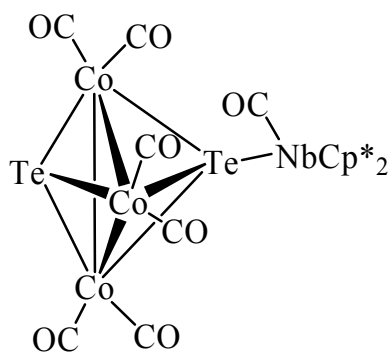


Abb. 24. Struktur von $\{\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6$ [22].

3.6.3.4 Metathesereaktion von **33** mit [PPN]Cl

Der aus der Umsetzung der ethanolischen Lösung von **33** mit in H₂O gelöstem [PPN]Cl erhaltene dunkle Niederschlag **34** wurde nur spektroskopisch untersucht, da Kristallisationsversuche aus CH₂Cl₂ und CH₂Cl₂/Et₂O bislang kein Ergebnis brachten.

Im PI-ESI-Massenspektrum von **34** konnte nur der Molekülpeak des [PPN]⁺-Kations bei m/z 538 (Intensität 100 %) gefunden werden. Das NI-ESI-Spektrum liefert Signale für [Co₃Te₂(CO)₆][−] (m/z 600, 100 %) und dessen Peaks für den Verlust von 1, 2 und 3 CO-Gruppen bei m/z 572 (34 %), 544 (27 %) und 516 (8 %). Das im PI-ESI-Spektrum von **33** gefundene Signal für das [Cp'Nb(CO)]⁺-Fragment konnte in **34** nicht mehr detektiert werden, was für die Dissoziation der Niobocencarbonyleinheit aus dem Clusterverband spricht. Es könnte sich daher die ionische Verbindung [PPN][Co₃Te₂(CO)₆] gebildet haben.

Das Infrarotspektrum von **34** liefert Signale für terminale und μ_2 -verbrückte CO-Gruppen (Tabelle 15), ist jedoch mit einer trigonal bipyramidalen Struktur wie in Abbildung 24 nicht vereinbar.

Tabelle 15. IR-Daten von **32-34** in KBr.

	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
32	1955 (vs, br)
33	1993 (vs), 1837 (m), 1794 (m, br)
34	1964 (vs, br), 1884 (vs), 1808 (s, br)

3.6.4 Diskussion

Die Reaktionen des alkalireduzierten (Natrium bzw. Cäsium) Komplexes $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ konnten in der vorliegenden Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden. Dabei mangelte es nicht an der Reproduzierbarkeit der Reaktionen. Vielmehr waren die schlechten Kristallisationseigenschaften der Produkte, die Nichttrennbarkeit der gebildeten Gemische und eventuell sogar geringe Stabilität der Lösungen für die Schwierigkeiten verantwortlich.

Dennoch scheint hier ein viel versprechendes System vorzuliegen. Bei der Umsetzung mit Natriumamalgam konnte mit Verbindung **27** ein hochreversibles Redoxsystem erhalten werden. Die im Massenspektrum gefundenen Massenzahlen deuten auf neue, größere Cluster und machen es lohnenswert, diese Reaktion weiter zu untersuchen.

Gleiches gilt auch für die Reaktion mit Cäsium, bei der ebenfalls interessante Befunde gesammelt werden konnten. Hier scheint das Produktgemisch aber nicht so kompliziert aufgebaut zu sein, wie bei der Natriumamalgamumsetzung. Allerdings könnten auch Folgereaktionen die Bildung von ursprünglich vorhandenen Clustersystemen überdecken. In diesem System wurden nach chromatographischer Aufarbeitung an SiO_2 geringe Mengen des Eduktkomplex **1** gefunden.

In Kapitel 2.3.4 wurde die Rückbildung von **1** unter den Bedingungen der Reaktion oder Aufarbeitung diskutiert. Dies steht nicht in Einklang mit den Ergebnissen im vorliegenden Kapitel. So konnte WANNINGER bei der Reaktion von **1** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei höheren Temperaturen nur die Verbindung $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_3\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ [21] (Gl. 1, Abb. 3) erhalten. Da dieser Clusterkomplex im System **1**/ $\text{Cs}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nicht beobachtet wurde, kann man schließen, dass reines Edukt **1** für die Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nicht zur Verfügung stand.

4 Untersuchungen zur Darstellung von Nickeltelluridclustern

4.1 Einführung

Zur Darstellung von Nickeltelluridclustern wurde bereits eine Reihe von Synthesewegen untersucht. So konnte STEIGERWALD mit Mitarbeitern, neben $\text{Ni}_{20}\text{Te}_{18}(\text{PEt}_3)_{12}$, auch den zum in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Clustertyp analogen Cluster $\text{Ni}_9\text{Te}_6(\text{PEt}_3)_8$ herstellen [16]. Hier ist das kubische $\text{Ni}@\text{Ni}_8$ -Gerüst anstatt durch CO-Gruppen durch sterisch anspruchsvolle PEt_3 -Liganden stabilisiert. Die Synthese dieser Nickeltelluridcluster gelang durch die Umsetzung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ mit PEt_3 und dem Tellurübertragungsreagenz $\text{Et}_3\text{P}=\text{Te}$.

BRANDL erreichte durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$, Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) und $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** im Verhältnis 2:1:1 die Darstellung der Nickeltelluridcluster $\text{Ni}_4\text{Te}_2(\text{dppm})_2(\text{PPh}_2)_2$ und $\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppm})_3$ [25]. In einem weiteren Produkt wurden Hinweise auf einen Cluster der Zusammensetzung $\text{Cp}^*_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ erhalten, konnten aber wegen der schlechten Kristallqualität nicht abgesichert werden. Keines der erhaltenen Ergebnisse war reproduzierbar, da jeder Versuch anders verlief.

Bei Umsetzungen im Verhältnis Ni/Nb 1:1 ohne und mit dppm konnte der Komplex $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ reproduzierbar in Ausbeuten von 20 % hergestellt werden. Die Umsetzungen von Komplex **1** mit $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}$ in verschiedenen Verhältnissen wurden von BRANDL ebenfalls untersucht, brachten jedoch kein verwertbares Ergebnis.

Im vorliegenden Kapitel sollen die Untersuchungen von BRANDL fortgeführt und durch Einsatz der Gloveboxtechnik reproduzierbar gemacht werden. Hierzu wurden Ansätze in den Systemen $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}/\textbf{1}$ bzw. **2** je im Verhältnis 2:1:1 durchgeführt. Ferner wurden verschiedene Techniken zur Aufarbeitung bzw. Reinigung der Reaktionslösungen getestet.

4.2 Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$

4.2.1 Darstellung von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ **35**

Die mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und einem halben Äquivalent dppm in Toluol erhaltene orangefarbene Lösung wurde mit ebenfalls einem halben Äquivalent $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** umgesetzt und 18 h refluxiert. Die resultierende schwarze Lösung wurde eingengt und über trockenes Kieselgur filtriert. Nach Überschichten des Filtrats mit derselben Menge an Pentan kristallisierten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in mehreren Fraktionen schwarze Kristalle des Produkts $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ **35** in insgesamt 11 % Ausbeute.

Durch chromatographische Aufarbeitung obiger Reaktionslösung an SiO_2 wurden mit Lösungsmittel verschiedener Polarität drei Zonen eluiert. In allen drei Produkten konnte durch FD-massenspektroskopische Untersuchung ein Ion mit der Zusammensetzung $[\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppm})_3]^+$ detektiert werden. Hierbei scheint es sich um ein Zersetzungsprodukt zu handeln. Die Aufarbeitung durch Chromatographie an SiO_2 erweist sich folglich als ungeeignet. Kristalle der Verbindung wurden noch nicht erhalten.

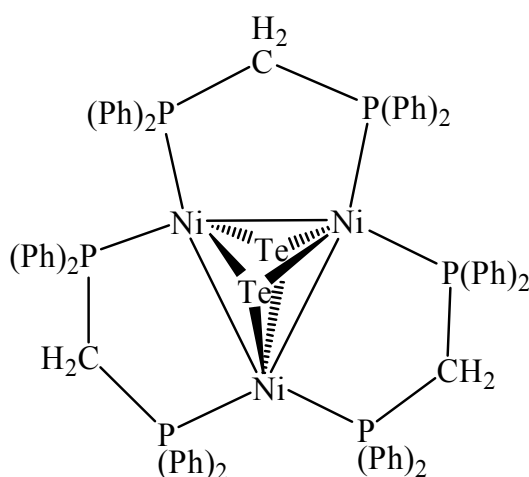


Abb. 25. Struktur von $\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppm})_3$ [25].

BRANDL konnte einmal aus der Reaktion von **2** mit Ni(COD)_2 und dppm Kristalle von $\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppm})_3$ erhalten. Laut Kristallstrukturanalyse enthält das Molekül eine trigonale Bipyramide von Ni_3Te_2 . Die Seiten des Ni_3 -Dreiecks sind von je einem dppm-Ligand überbrückt [25] (Abb. 25).

4.2.2 Analytische und spektroskopische Daten von **35**

Die C,H-Analyse von **35** stimmt gut mit der Zusammensetzung $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2 \cdot 2\text{Toluol}$, wie von der Röntgenstrukturanalyse gefordert, überein. Bei der massenspektroskopischen Untersuchung konnte der Molekülpeak von **35** zunächst nicht detektiert werden (Abb. 26). Der Grund war, dass bei der FD-MS-Methode die Ionisation der Moleküle relativ rasch erfolgt. Daher muss bei einem großen Messbereich, der für Cluster dieser Größe nötig ist, das Spektrum möglichst schnell gescannt werden. Das hat den Nachteil, dass der Detektor dadurch unempfindlicher wird.

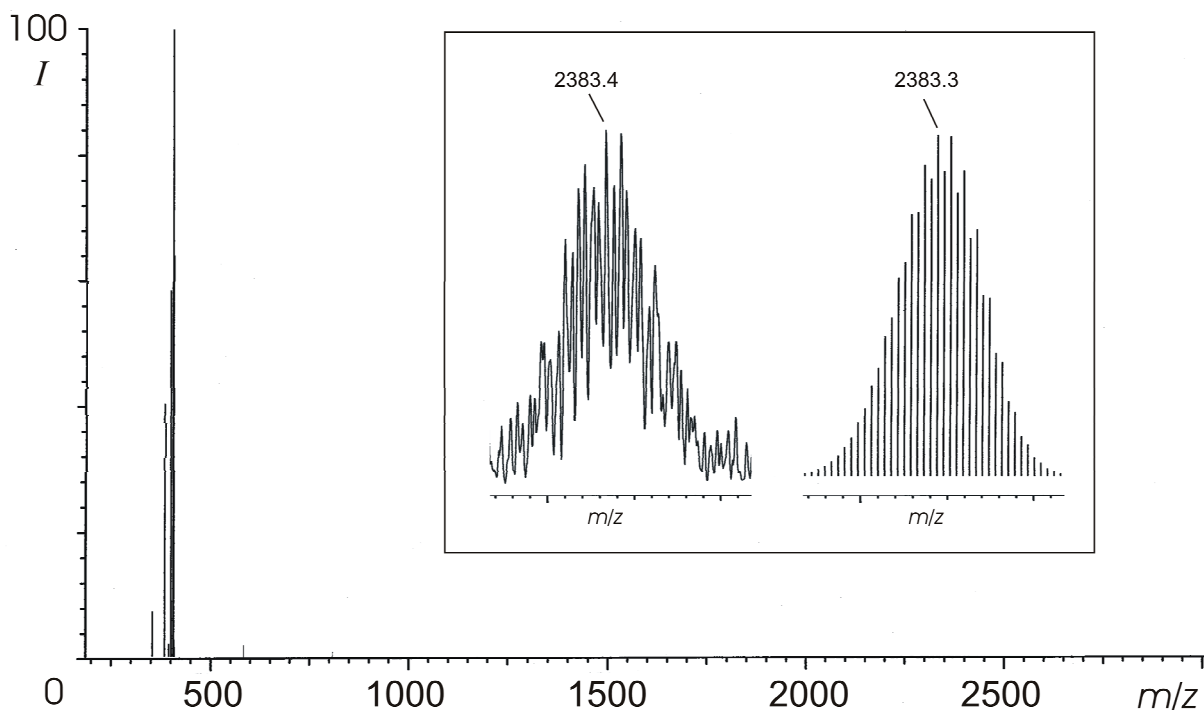


Abb. 26. FD-MS-Spektrum von **35** (CH_2Cl_2), Messbereich bis m/z 3000. Im Kasten: Ausschnitt des Spektrums mit Scan-Bereich ± 50 amu; Molekülpeak von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ ($M = 2383.66$) experimentell (links) und simuliert (rechts).

Zur Messung des Molekülions von **35** wurde der Messbereich daher auf ± 50 Massenzahlen der Molmasse des Clusters begrenzt, was nach der erfolgreichen Lösung der Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse relativ einfach war. Daher war es möglich, relativ langsam über den Bereich zu scannen und den Peak samt Profildaten des Molekülions bei m/z 2383.4 zu detektieren [50] (Abb. 26).

Von **35** konnten keine zufriedenstellenden ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren erhalten werden. Grund hierfür dürfte die hohe Molmasse des Clusters und seine geringe Löslichkeit sein.

4.2.3 Kristallstruktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ **35**

Die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur lässt sich am besten durch eine zentrale tetragonale Pyramide aus fünf Nickelatomen beschreiben, deren Grundfläche durch zwei kurze (2.637 Å) und zwei lange (3.540 Å) Ni–Ni-Abstände definiert wird (Abb. 27). Sechs Kanten der Nickel-Pyramide werden von Tellurliganden überbrückt. Sie bilden zwei Dreiecksflächen, die den beiden Niob-Zentren als Koordinationsstellen dienen (Abb. 28). Das übrige Telluratom Te(1) überbrückt die Grundfläche der Nickel-Pyramide als μ_4 -Ligand. Alternativ kann es auch als Spitze einer Te_5 -Pyramide gesehen werden, die invers zur Ni_5 -Pyramide steht. Das Molekül wird durch zwei dppm-Liganden, welche die beiden längeren Ni–Ni-Kanten der rechteckigen Nickel-Grundfläche überbrücken, komplettiert.

Die Kombination von Niob- und Nickelatomen in einer polymetallischen Struktur wie **35** ist unserem Wissen nach einzigartig. Das strukturelle Motiv der tetragonalen Pyramide ist für d(10)-Metalle sehr selten. Sie konnte bis jetzt nur in $\text{Pd}_5\text{Se}_5(\text{PPh}_3)_5$ [51] und $[\text{Ni}_5\text{S}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_5]^+$ [52] realisiert werden.

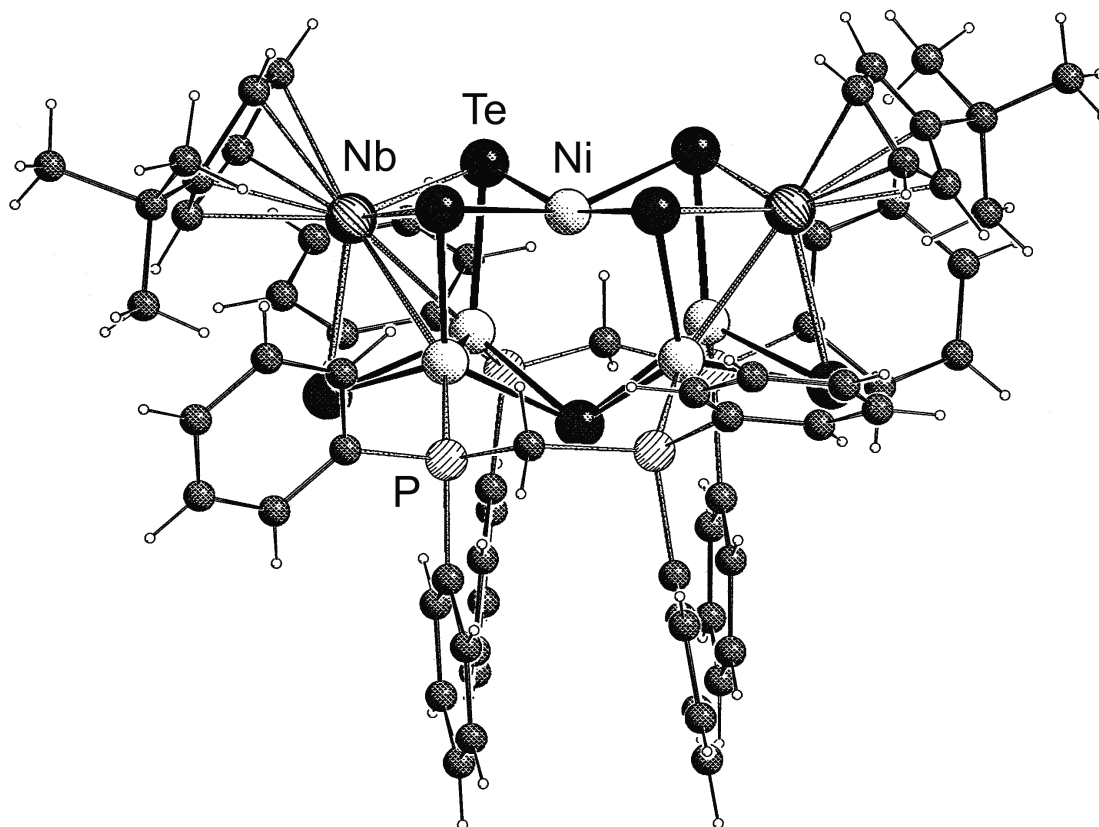


Abb. 27. Struktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ **35**. Ansicht des kompletten Moleküls (Schakal-Plot). Die Codierung der Schweratome folgt aus Abb. 28.

Der Clusterkern von **35** enthält drei verschiedene Ni–Ni-Abstände in den Größenordnungen von 2.64 [Ni(2)–Ni(4), Ni(3)–(5)], 2.80 [Ni(1)–Ni(2-5)] und 3.53 Å [Ni(2)–Ni(4), Ni(3)–Ni(5)] (Tabelle 16). Eine große Zahl von Ni–Ni-Abständen (2.49–2.87 Å) ist in der Literatur für Ni_{10} - und Ni_{11} -Polyeder beschrieben [53, 54]. Wegen des kleinen Kovalenzradius von Nickel (1.15 Å) sollten Ni(2)–Ni(4) und Ni(3)–Ni(5) keine bindende Wechselwirkungen sein. Andererseits sind die Ni–Nb-Abstände mit 2.80 Å im Mittel um 0.2 Å kürzer als in der weiter unten beschriebenen Verbindung **36**, in der mittels vorläufiger DFT-Rechnungen das Vorliegen von Ni–Nb-Bindungen bestätigt wurde [55].

Nimmt man an, dass es in Verbindung **35** sechs Ni–Ni- und vier Ni–Nb-Bindungen gibt, erfüllen alle Metallzentren die 18-Elektronen-Regel. Es ergibt sich somit für den gesamten Cluster eine closed-shell-Struktur mit 106 Valenzelektronen $[7(\text{Metalle}) \times 18e^- - 10(\text{M–M-Bindungen}) \times 2e^-]$. Diese Tatsache dürfte der Grund für seine relative Stabilität sein.

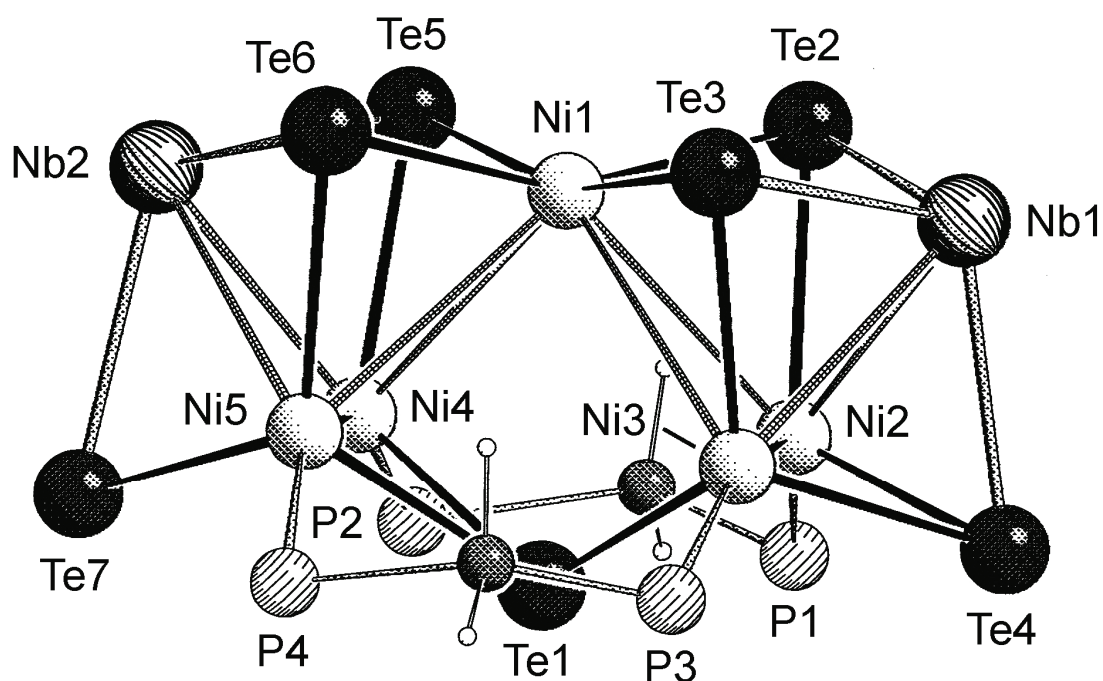


Abb. 28. $\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{P}_2\text{CH}_2)_2$ -Kern von **35** (Schakal-Plot).

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **35**.

Ni(1)–Te(2)	2.563(6)	Ni(4)–Ni(5)	2.644(7)	Nb(2)–Te(6)	2.722(4)
Ni(1)–Te(3)	2.700(6)	Ni(4)–Nb(2)	2.820(5)	Nb(2)–Te(7)	2.676(5)
Ni(1)–Te(5)	2.551(6)	Ni(4)–Te(1)	2.559(5)	Ni(1)–Ni(2)	2.948(6)
Ni(1)–Te(6)	2.634(6)	Ni(4)–Te(5)	2.487(5)	Ni(1)–Ni(3)	3.000(6)
Ni(2)–Ni(3)	2.631(7)	Ni(4)–Te(7)	2.519(5)	Ni(1)–Ni(4)	2.988(6)
Ni(2)–Nb(1)	2.832(6)	Ni(4)–P(2)	2.079(10)	Ni(1)–Ni(5)	2.937(6)
Ni(2)–Te(2)	2.529(5)	Ni(5)–Nb(2)	2.806(6)	Ni(2)···Ni(4)	3.530(6)
Ni(2)–Te(1)	2.549(5)	Ni(5)–Te(1)	2.482(5)	Ni(3)···Ni(5)	3.530(6)
Ni(2)–Te(4)	2.570(5)	Ni(5)–Te(6)	2.551(5)	Ni(1)···Te(1)	3.184
Ni(2)–P(1)	2.120(10)	Ni(5)–Te(7)	2.436(5)	Te(2)···Te(3)	4.019
Ni(3)–Nb(1)	2.793(6)	Ni(5)–P(4)	2.252(10)	Te(2)···Te(5)	3.213
Ni(3)–Te(1)	2.457(5)	Nb(1)–Te(2)	2.640(4)	Te(3)···Te(6)	3.228
Ni(3)–Te(4)	2.469(5)	Nb(1)–Te(3)	2.686(4)	Te(5)···Te(6)	4.027
Ni(3)–Te(3)	2.527(5)	Nb(1)–Te(4)	2.699(4)		
Ni(3)–P(3)	2.224(10)	Nb(2)–Te(5)	2.629(4)		
Ni(2)–Te(1)–Ni(3)	63.4(2)	Nb(2)–Te(7)–Ni(5)	66.4(2)		
Ni(2)–Te(1)–Ni(4)	87.4(2)	Ni(4)–Te(7)–Ni(5)	64.5(2)		
Ni(2)–Te(1)–Ni(5)	121.6(2)	Te(2)–Nb(1)–Te(3)	97.9(2)		
Nb(1)–Te(2)–Ni(1)	79.4(2)	Te(2)–Nb(1)–Te(4)	108.2(2)		
Nb(1)–Te(2)–Ni(2)	66.4(2)	Ni(2)–Nb(1)–Ni(3)	55.8(2)		
Nb(1)–Te(3)–Ni(1)	76.2(2)	Te(5)–Nb(2)–Te(6)	97.5(2)		
Ni(1)–Te(3)–Ni(3)	70.0(2)	Te(5)–Nb(2)–Te(7)	107.3(2)		
Nb(1)–Te(4)–Ni(2)	65.0(2)	Ni(4)–Nb(2)–Ni(5)	56.1(2)		
Nb(1)–Te(4)–Ni(3)	65.3(2)	Te(2)–Ni(1)–Te(3)	99.5(2)		
Ni(2)–Te(4)–Ni(3)	62.9(2)	Te(2)–Ni(1)–Te(5)	77.8(2)		
Nb(2)–Te(5)–Ni(1)	78.6(2)	Te(2)–Ni(1)–Te(6)	158.1(2)		
Nb(2)–Te(5)–Ni(4)	66.8(2)	Te(3)–Ni(1)–Te(5)	163.3(2)		
Nb(2)–Te(6)–Ni(1)	75.5(2)	Te(3)–Ni(1)–Te(6)	74.5(2)		
Nb(2)–Te(6)–Ni(5)	64.2(2)	Te(5)–Ni(1)–Te(6)	101.8(2)		
Nb(2)–Te(7)–Ni(4)	65.7(2)	Te(1)–Ni(2)–P(1)	98.7(3)		
Te(2)–Ni(2)–P(1)	107.1(3)	Te(4)–Ni(3)–P(3)	112.6(3)		
Te(4)–Ni(2)–P(1)	113.2(3)	Nb(1)–Ni(3)–P(3)	138.6(3)		
Nb(1)–Ni(2)–P(1)	145.1(3)	P(1)–C(1)–P(2)	126.7(10)		
Te(1)–Ni(3)–P(3)	100.9(3)	P(3)–C(2)–P(4)	110.4(7)		
Te(3)–Ni(3)–P(3)	97.8(3)				

4.3 Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$

4.3.1 Darstellung von $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ **36**

Eine Lösung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in Toluol wurde mit jeweils einem halben Äquivalent dppm und $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **2** versetzt und 18 h bei 110 °C gerührt. Die dunkle Reaktionslösung wurde auf zwei verschiedene Arten aufgearbeitet, mit dem Ziel, den von BRANDL unzulänglich charakterisierten Cluster $\text{Cp}^*_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ [25] zu bestätigen.

Durch Einengen der Reaktionslösung, Filtration über trockenes Kieselgur und vorsichtigem Überschichten mit Pentan wurden bei -20 °C einige schwarze Rechtecke von $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ **36** erhalten. Diese Verbindung konnte durch kristallographische Untersuchungen gesichert werden.

In einer zweiten Variante ließ sich nach Entfernen des Solvens und Lösen des dunklen Rückstands in Toluol/Pentan (2:1) durch Filtration über SiO_2 mit demselben Lösungsmittel eine schwarzviolette Zone eluieren, die $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ **36** in einer Rohausbeute von 24 % enthielt. Die Zusammensetzung von **36** konnte massenspektroskopisch bestätigt werden. Die Umkristallisation erfolgte aus Toluol/Pentan (1:1) bei -20 °C. Mit Aceton/Toluol (2:1) konnte weiter eine dunkelbraune Zone eluiert werden, die aber bislang nicht charakterisierbar war.

4.3.2 Analytische und spektroskopische Daten von **36**

Die C,H-Analyse von **36** stimmt mit der Zusammensetzung $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ gut überein. Im FD-Massenspektrum konnte nur der Molekülpeak bei m/z 1295.9 erhalten werden. Bei Verbindung **36** handelt es sich um den Komplex $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ der bereits von BRANDL vollständig charakterisiert werden konnte [25]. Dieser wurde von ihm aber nur in Umsetzungen mit dem Verhältnis Ni/Nb 1:1 in einer Ausbeute von 20 % erhalten.

4.3.3 Kristallstruktur von $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ **36**

Verbindung **36** kristallisiert in monoklinen schwarzen Rechtecken. Ihre Molekülstruktur lässt sich als verzerrter NiTe_4 -Tetraeder, an den zwei zueinander senkrecht stehende Nioboceneinheiten gebunden sind, beschreiben (Abb. 29). Die Nb–Ni–Nb-Anordnung ist nahezu linear, mit Metall–Metall-Abständen von 3.100(1) und 3.147(1) Å. Die Ni–Te-Abstände liegen in der Größenordnung von 2.467(1) bis 2.481(1) Å, wobei die Nb–Te-Abstände von 2.757(1) bis 2.774(1) Å etwas länger sind (Tabelle 17).

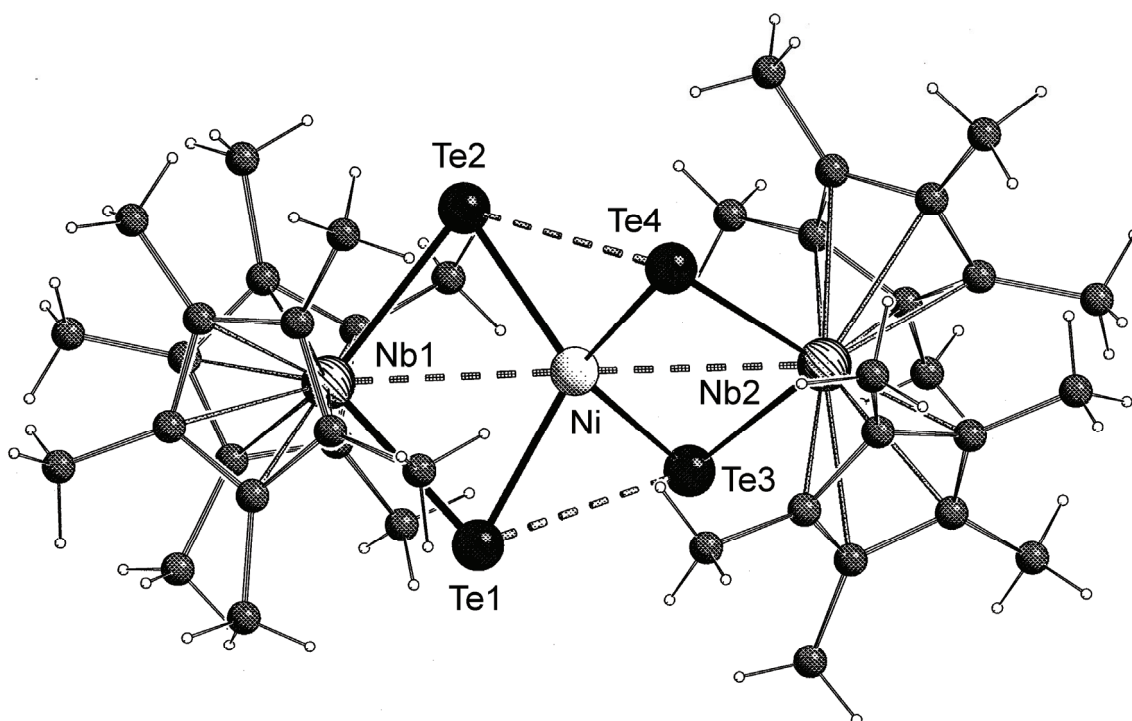


Abb. 29. Struktur von $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ **36** (Schakal-Plot).

Eine nähere Analyse der Te–Te-Abstände um Ni(1) ergibt, dass die Abstände zwischen den benachbarten (interannularen) Telluratomen der beiden NbNiTe_2 -Ringe signifikant kürzer sind als die intraannularen Te–Te-Abstände. Die Abstände in der Größenordnung von 3.16 Å für $\text{Te}(1)\cdots\text{Te}(3)$ und $\text{Te}(2)\cdots\text{Te}(4)$ sind noch vergleichbar mit einer Te–Te-Bindung, während Werte von 4.169(1) für $\text{Te}(3)\cdots\text{Te}(4)$

und 4.212(1) für Te(1)⋯Te(2) definitiv keinen bindenden Charakter haben. Zum Vergleich: Die Bindungslängen bei Te₂-Liganden betragen in {(triphos)Ni}₂(μ-Te)₂ 2.802(1) Å [56] bzw. 3.052(5) Å in {(C₅HiPr₄)Ni}₂(μ-Te)₂ [57] und sind somit nur knapp kürzer als die interannularen Te–Te-Abstände in **36**. Der verzerrte Tetraeder in **36** lässt sich auch durch zwei sehr unterschiedliche Gruppen der Te–Ni–Te-Winkel beschreiben (Tabelle 17).

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **36**.

Ni(1)-Te(1)	2.4811(5)	Te(1)-Nb(1)-Te(2)	99.2(1)
Ni(1)-Te(2)	2.4754(5)	Te(3)-Nb(2)-Te(4)	97.8(1)
Ni(1)-Te(3)	2.4696(5)	Te(1)-Ni(1)-Te(2)	116.4(1)
Ni(1)-Te(4)	2.4754(6)	Te(1)-Ni(1)-Te(3)	78.2(1)
Nb(1)-Te(1)	2.7661(4)	Te(1)-Ni(1)-Te(4)	138.2(1)
Nb(1)-Te(2)	2.7658(4)	Te(2)-Ni(1)-Te(3)	139.2(1)
Nb(2)-Te(3)	2.7740(4)	Te(2)-Ni(1)-Te(4)	80.6(1)
Nb(2)-Te(4)	2.7573(4)	Te(3)-Ni(1)-Te(4)	115.0(1)
Nb(1)-C(1-5) ^[a]	2.507	Nb(1)-Ni(1)-Nb(2)	178.6(1)
Nb(1)-C(11-15) ^[a]	2.507	Nb(1)-Te(1)-Ni(1)	72.2(1)
Nb(2)-C(21-25) ^[a]	2.504	Nb(1)-Te(2)-Ni(1)	72.3(1)
Nb(2)-C(31-35) ^[a]	2.501	Nb(2)-Te(3)-Ni(1)	73.5(1)
Te(1)-Te(3)	3.122(1)	Nb(2)-Te(4)-Ni(1)	73.7(1)
Te(2)-Te(4)	3.201(1)		
Ni(1)⋯Nb(1)	3.100(4)		
Ni(1)⋯Nb(2)	3.147(4)		
Te(1)⋯Te(2)	4.212(1)		
Te(3)⋯Te(4)	4.169(1)		

^[a] Mittelwert

4.3.4 Diskussion

Mit der Glovebox-Methode und einer verbesserten Schlenktechnik (Stockapparaturen) konnten in den Systemen $\text{Ni(COD)}_2/\text{dppm}/\underline{1}$ und $\underline{2}$ reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Verbindung $(\text{Cp}^*_2\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ 36 wurde zwar bereits von BRANDL reproduzierbar erhalten, aber während er nur schwache Hinweise auf die Existenz des Cp^* -Analogen von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ 35 hatte, gelang in dieser Arbeit erstmals die vollständige Charakterisierung und reproduzierbare Darstellung des neuen heterometallischen Clusters 35.

Versuche zur chromatographischen Aufarbeitung von 35 an SiO_2 und silanisier-tem SiO_2 erwiesen sich schnell als ungeeignet. Auch die Variation der Stöchiometrien im System $\text{Ni(COD)}_2/\text{dppm}/\underline{1}$ im Verhältnis 2:2:1 und 2:1:2 brachte keine neuen, verwertbaren Ergebnisse.

Ein Experiment, den von STEIGERWALD beschriebenen zum $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Clustertyp analogen Cluster $\text{Ni}_9\text{Te}_6(\text{PEt}_3)_8$ [16] mit Hilfe des Tellurübertragungsreagenzes 1, Ni(COD)_2 und PEt_3 herzustellen, schlug fehl.

Es gelang aber mit den vorher beschriebenen Systemen der Einstieg in die Chemie neuartiger gemischtmetallischerer Nb/Ni/Te-Cluster. Mit Verbindung 36 konnte darüber hinaus das erste Tetratelluronickelat-Derivat charakterisiert werden. Verbindungen, die MTe_4 -Einheiten enthalten, sind sehr selten. In $(\text{Cp}'_2\text{Nb})_2\text{WTe}_4\cdot\text{W(CO)}_4$ [32] liegt eine zentrale Tetratellurowolframat-Einheit vor, an die jeweils zwei Niobocenliganden koordiniert sind. Zusätzlich werden zwei Telluratome des WTe_4 -Tetraeders durch ein W(CO)_4 -Fragment überbrückt. Daneben sind noch strukturell ähnliche Verbindungen bekannt, die sich von Schwefel und Selen ableiten und ein zentrales Cr-, Mo-, Fe- oder Co-Atom enthalten [58, 59].

Mit dem Nb/Ni/Te-Cluster 35 gelang die Erweiterung auf das Strukturmotiv der tetragonalen Nickel-Pyramide. Diese konnte unseres Wissens nur noch bei $[\text{Ni}_5\text{S}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_5]^+$ [52] verwirklicht werden. Die gängigen Struktur motive

in der Nickelcluster-Chemie sind unter anderem kubisch-raumzentrierte Ni@Ni₈-Cluster, wie Ni₉Te₆(PEt₃)₈ [16], und Ni₁₀-, Ni₁₁-Ikosaeder [53], wie [NEt₄]₃[Ni₁₀Sb₂(μ₁₂-Ni)(CO)₁₈] [54]. Diese Verbindung besteht aus einem Ni₁₀Sb₂-Ikosaeder mit einem innenzentrierten μ₁₂-Ni-Atom.

Diese Ergebnisse eröffnen Möglichkeiten, in zukünftigen Arbeiten die Reaktionsbedingungen im Hinblick auf Stöchiometrie, Edukte oder Temperaturen zu ändern, um neue Nickeltelluridcluster zu erhalten. So sollte der Einfluss anderer Phosphine auf den Reaktionsablauf untersucht werden. Ebenso könnten durch den Austausch von Ni(COD)₂ durch Ni(CO)₄ neue Verbindungen erhalten werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtheitsausschluss in Gegenwart von gereinigtem Stickstoff oder Argon als **Schutzgas** nach der Schlenk- [60] und Gloveboxtechnik durchgeführt. Die Absolutierung und Stickstoffsättigung der Lösungsmittel wurde in Umlaufapparaturen [60] nach gängigen Methoden bewerkstelligt. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach maximal drei Wochen neu absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. THF wurde in einem speziellen Teflonspindelkolben aufbewahrt. Alle Umkristallisationen fanden bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ im jeweils angegebenen Lösungsmittel statt. Substanzen für die Elementaranalysen wurden nach der Umkristallisation noch 10 h im Hochvakuum getrocknet.

Bei der **Säulenchromatographie** fand Kieselgel Geduran[®] Si 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm) und Kieselgel Si 60 silanisiert (Korngröße 0.063-0.200 mm) der Firma VWR International, als feste Phase Anwendung. Das Kieselgel wurde vor Verwendung 8 h im Ölpumpenvakuum von anhaftenden Gasen und oberflächengebundenem Wasser befreit und mit Stickstoff beschickt. Die jeweiligen Säulendimensionen sind an den entsprechenden Stellen angegeben.

Die **Photolysen** wurden in einem Schlenkrohr, welches in ca. 2 cm Entfernung parallel zur wassergekühlten Bestrahlungsquelle montiert war, durchgeführt (externe Bestrahlung). Eine Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Firma Heraeus diente als Bestrahlungsquelle.

5.1.2 Analytik

Die **C,H-Analysen** wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg mit dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

Die **Kristallstrukturanalysen** wurden in der Betriebseinheit „Zentrale Analytik“ der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg von Dr. M. Zabel an einem STOE-IPDS-Diffraktometer erstellt. Die ausführlichen kristallographischen Daten der bereits veröffentlichten Verbindungen $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **15** und $\{[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]\text{I}\}[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$ **24** können im Cambridge Crystallographic Data Center abgerufen werden. Die Abkennummern lauten: CCDC-224840 für **15** und CCDC-248624 für **24**.

Zur Aufnahme der **IR-Spektren** kamen folgende Geräte zum Einsatz: BIO-RAD FT-IR FTS 155 und Varian-Digilab Scimitar FTS 800. Die Intensitäten der IR-Banden werden wie folgt abgekürzt: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, br = breit, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter. Als Referenzabsorptionen wurden die Cp^* -, bzw. Cp' -Banden bei 1385, 1390 bzw. 1365 cm^{-1} verwendet, die als „mittel“ definiert werden.

Für die **^1H -NMR-Spektroskopie** wurden deuterierte Lösungsmittel der Firmen Sigma-Aldrich und Deutero verwendet. Für die Messungen kamen die Geräte Avance 300 (300 MHz, 21 °C) und Avance 400 (400 MHz, 21 °C) der Firma Bruker zum Einsatz. Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

Die **ESR-Spektren** wurden am Institut für Biophysik und physikalische Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät III – Biologie und Vorklinische Medizin der Universität Regensburg von Prof. Dr. E. Lang an einem Bruker ER 200 D LR ESR-Spektrometer erstellt.

Die Aufnahme der **Massenspektren** erfolgte an folgenden Geräten: Finnigan MAT 95 Spektrometer (FD-MS) und ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI-MS). Die dafür verwendeten stickstoff- oder argongesättigten Lösungsmittel sind an den entsprechenden Stellen angegeben. Die Felddesorptionsmassenspektrometrie (FD-MS) ist geeignet für neutrale Verbindungen bzw. für die Kationen von Salzen. Als weitere Messmethode für Salze wurde die ESI-MS-Methode (electrospray ionization mass spectroscopy) verwendet. Die ESI-Spektren sind für

die positiv geladenen Ionen als „PI-ESI-MS“ (Solvens) und für die Anionen als „NI-ESI-MS“ (Solvens) angegeben. In Klammern werden die Intensitäten, bezogen auf das stärkste Signal, angegeben. Die Berechnung der Massen erfolgte durch Addition der Atommassen der enthaltenen Elemente. Sämtliche Isotopenmassen wurden [61] entnommen. Bei komplizierten Isotopenmustern wurden zur zweifelsfreien Bestimmung die entsprechenden Massen zusätzlich simuliert. Die dazu notwendige Software ist im Internet unter folgender Adresse zugänglich:

„<http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>“.

Nur wenn die beiden Isotopenmuster gut übereinstimmen, kann die Summenformel als gesichert angenommen werden. Die Schwerpunkte wurden dann aus den simulierten Spektren entnommen und zusammen mit denen aus den gemessenen Massenspektren angegeben.

5.1.3 Darstellung und Herkunft der Ausgangsverbindungen

$\text{Cp}'_2\text{NbCl}_2$	[62]
$\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$	[62]
$\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	[18]
$\text{Cp}^*_2\text{NbCl}_2$	[63]
$\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$	[63]
$\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$	[19, 64]
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$	[65]
Cäsium.....	[66]

NbCl_5 wurde von der Firma VWR International in der Reinheit von 99.9 % bezogen und vor der Verwendung durch Sublimation im Hochvakuum von NbOCl_3 befreit. Handhabung und Lagerung erfolgten unter Argon.

Methylolithium wurde von der Firma VWR International als 5 %ige Lösung in Diethylether bezogen und ausschließlich in dieser Form verwendet.

Tetraphenylphosphoniumchlorid ($[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$) wurde von der Firma Merck-Schuchardt in der Reinheit von 98 % bezogen.

Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid ($[\text{PPN}]\text{Cl}$) wurde von der Firma Strem in der Reinheit von 97 % bezogen.

Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) wurde von der Firma Strem in der Reinheit von 97 % bezogen.

Tellurpulver wurde von der Firma Acros in der Reinheit von 99.8 % bezogen.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde von der Firma Strem bezogen.

12-Krone-4 und 18-Krone-6 wurden von der Firma Fluka in der Reinheit von 98 % bezogen.

5.2 Darstellung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel-(0)

Die Darstellung von $\text{Ni}(1,5\text{-COD})_2$ erfolgte aus Nickel(II)-acetylacetonat, Cyclooctadien und anschließende Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid in THF. In Abwandlung zur Literaturvorschrift [67] wurde das Produkt nach dem Ausfällen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über Filterflocken filtriert, mit Ether gewaschen und anschließend in Toluol gelöst. Beim Einengen dieser Lösung auf ca. 10 ml fällt bereits kristallines, gelbes $\text{Ni}(\text{COD})_2$ aus, das durch Filtration abgetrennt und mit Ether gewaschen wird. Aus der Mutterlauge der Filtration kann nach ein paar Tagen bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ noch mikrokristallines Produkt isoliert werden. Dieses muss aber nochmals aus Toluol umkristallisiert werden, um braune Verunreinigungen zu entfernen. Die Gesamtausbeute beträgt 70 %.

5.3 Untersuchungen zur Reduktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ (**1**)

5.3.1 Die Reaktion von **1** mit Methyllithium

5.3.1.1 ^1H -NMR spektroskopische Studien

In einem 30-ml-Schlenkrohr, mit angeschlossenem Quecksilberüberdruckventil, löst man 150 mg (0.25 mmol) **1** in 15 ml THF- d_8 . Die dunkelorange Lösung wird anschließend mittels einer Aceton/Trockeneis-Kältemischung auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zur Messung wird bei der jeweiligen Temperatur eine Probe von 1 ml entnommen und in ein entsprechend vorgekühltes NMR-Röhrchen gefüllt. Die NMR-Spektren werden in einem ebenfalls auf die entsprechende Temperatur vorgekühlten Spektrometer (400 MHz Spektrometer Bruker Avance 400) gemessen.

Nach der Messung des Eduktspektrums bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ tropft man zur verbliebenen Lösung bei der selben Temperatur mittels einer Mikroliterspritze 0.32 ml (0.5 mmol) CH_3Li -Lösung zu. Die Reaktionslösung färbt sich für einen kurzen Augenblick kräftig grün, ändert die Farbe aber sofort in einen braungrünen Ton. Nach der Probenentnahme erwärmt man die Lösung auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (Farbe der Lösung: gelblich braungrün) und misst ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum. Die restlichen Messungen werden bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ (bräunlich violett) und $27\text{ }^\circ\text{C}$ (rotviolett) vorgenommen.

5.3.1.2 Präparative Studien

Die dunkelorange Lösung von 130 mg (0.22 mmol) **1** in THF wird bei Raumtemperatur in einem 100-ml-Rundkolben mit 0.27 ml (0.44 mmol) CH_3Li -Lösung versetzt. Man lässt die nunmehr rotviolette Lösung 1 h rühren und entfernt dann das Solvens im Ölpumpenvakuum. Der dunkle, ölige Rückstand **3** wird in Toluol aufgenommen. Die knoblauchartig riechende Lösung, die wiederum rotviolett gefärbt ist, wird massenspektroskopisch untersucht und an silanisiertem SiO_2 (Säule 5 cm, \varnothing 3 cm) chromatographiert.

Bei der Chromatographie geht die rotviolette Farbe der Lösung beim Einlaufen in die stationäre Phase verloren. Man eluiert schließlich eine grün gefärbte Zone, die nach Entfernen des Lösungsmittels die ölige, grüne Verbindung **4** enthält. Auf der Säule verbleibt ein brauner Rückstand, der auch mit polaren Laufmitteln nicht eluiert werden kann.

3:

FD-MS (Toluol): m/z 926 ($[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2]^+$, 100 %), 621 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)_2]^+$, 82 %), 592 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}]^+$, 90 %), 495 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}(\text{CH}_3)_2)]^+$, 12 %), 480 ($\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te})\text{CH}_3]^+$, 8 %)

4:

FD-MS (Toluol): m/z 926 ($[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2]^+$, 4 %), 621 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)_2]^+$, 19 %), 592 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}]^+$, 45 %), 513.2 (37 %), 480 ($\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te})\text{CH}_3]^+$, 100 %)

5.3.1.3 Kristallisationsversuch mit 12-Krone-4

Zur rotvioletten Reaktionslösung aus 370 mg (0.63 mmol) **1**, 0.78 ml (1.26 mmol) CH_3Li -Lösung und 100 ml THF werden nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur 0.2 ml (1.26 mmol) 12-Krone-4 zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird die Lösung im Ölpumpenvakuum auf ein Volumen von ca. 10 ml eingengt. Man filtriert über eine Fritte, wobei ein gelbgrüner Rückstand auf der Fritte verbleibt. Das Filtrat ist dunkelgrün gefärbt. Kristallisationsversuche der knoblauchartig riechenden Lösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ brachten bislang kein Ergebnis.

Der Rückstand wird mit 3×2 ml THF gewaschen und massenspektroskopisch als $[\text{Na}, \text{Li}][12\text{-Krone-4}]^+$ identifiziert.

5.3.2 Die Reduktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ (**1**) mit Cäsium

5.3.2.1 Durchführung in Tetrahydrofuran

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden 80 mg (0.6 mmol) Cäsium vorgelegt. Dazu tropft man über einen Teflonschlauch die dunkelorange Lösung von 178 mg (0.3 mmol) **1** in 50 ml THF. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur ist die Lösung dunkelrot, nach weiteren 15 h dunkelrotviolett gefärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen dunklen Feststoff **10**, der NMR- und massenspektroskopisch untersucht wurde. Umkristallisation aus THF brachte keinen Erfolg. Auch Zugabe von zwei Moläquivalenten 18-Krone-6 und nachfolgende Abkühlung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte kein kristallines Material.

In einem weiteren Versuch wurde die Lösung von **10** in Toluol an SiO_2 (Säule 6 cm, \varnothing 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol konnte nur etwas Edukt **1** eluiert werden. Der auf der Säule verbliebene Rest konnte auch mit polaren Laufmittel nicht eluiert werden.

5.3.2.2 Durchführung in flüssigem Ammoniak

In einer ausgeheizten H-Rohr-Apparatur mit G3-Fritte [68] werden im Produktschenkel 58 mg (0.44 mmol) Cäsium vorgelegt und in flüssigem Ammoniak ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) gelöst. Im Eduktschenkel werden 131 mg (0.22 mmol) **1** in 30 ml THF gelöst. Diese Lösung wird durch die Fritte zur dunkelblauen Lösung von Cäsium und flüssigem Ammoniak in den Produktschenkel gedrückt. Es bildet sich eine türkisgrüne Lösung, die bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt wird. Nach vier Tagen ist die Lösung rotviolett gefärbt. Da kein kristallines Material erhalten wird, wird etwas [2.2.2]Kryptand zur Lösung gegeben. Die ausgeschiedenen Kristalle sind jedoch für röntgenspektroskopische Untersuchungen nicht geeignet.

5.4 Untersuchungen zur Darstellung von Cobalttelluridclustern

5.4.1 Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Methylolithium und seine Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 65 °C

5.4.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eingesetzte Stoffmengen: 315 mg (0.53 mmol) $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1**

0.67 ml (1.06 mmol) CH_3Li in Diethylether

364 mg (1.06 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Die angegebene Stoffmenge von **1** wird in ca. 100 ml THF gelöst. Nach Zugabe von zwei Moläquivalenten Methylolithiumlösung schlägt die Farbe der Mischung sofort von dunkelorange nach rotviolett um. Man lässt noch 1 h bei Raumtemperatur rühren und gibt dann zur Lösung zwei Moläquivalente $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, wobei eine Gasentwicklung feststellbar ist. Anschließend wird 18 h unter Rühren refluxiert (65 °C). Die Ölbadtemperatur wird hierbei auf 80 °C eingestellt.

Nach dem Abkühlen wird das Solvens im Ölpumpenvakuum abgezogen, der Rückstand in Toluol/Aceton (2:1) gelöst und an SiO_2 (Säule 20 cm, Ø 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol/Aceton (2:1) eluiert man zuerst eine rotbraune Zone, die nochmals chromatographiert werden muss, und eine dunkelrote Zone, die 144 mg (15 %, bezogen auf Nb in **1**) $[\text{Li}, \text{Na}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **13** enthält. Mit Aceton eluiert man eine dunkelbraune Zone. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 242 mg leicht öliges Produkt **14**, das sich aus $[\text{Li}, \text{Na}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ und etwas Diacetonalkohol zusammensetzt.

Erneute Chromatographie der rotbraunen Zone mit Toluol an SiO_2 (Säule 20 cm, Ø 3 cm) trennt diese in eine braune Zone, die nach Abzug des Solvens 27 mg (2 %, bezogen auf Nb in **1**) $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_2\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ **11** enthält, und eine rotbraune Zone. Diese ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels 151 mg (38 %, bezogen auf Nb in **1**) der knoblauchartig riechenden Verbindung $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ **12**.

Umkristallisation von **14** aus THF liefert schwarze Nadeln von $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **15**, die laut Röntgenstrukturanalyse sechs Moleküle THF pro Komplex enthalten. Durch Trocknen der Kristalle von **15** für die Elementaranalyse im Hochvakuum verliert der Komplex fünf Lösungsmittelmoleküle. Umkristallisation von **11**, **12** und **13** aus Toluol/Pentan bzw. THF ergab nur geringe Mengen an mikrokristallinem Material.

$\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_2\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ **11**:

$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Co}_9\text{O}_8\text{Te}_6$ (2302.74)

$M(\text{A}) (\text{A} = [\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-) = 1522$

IR (KBr, cm^{-1}): 1952 (vs, sh), 1927 (vs, br)

ESI-MS (CH_3CN): NI-ESI: m/z 1522.1 ($[\text{A}]^-$, 24 %), 1438.1 ($[\text{A} - 3\text{CO}]^-$, 9 %), 1382.1 ($[\text{A} - 5\text{CO}]^-$, 16 %), 1298.1 ($[\text{A} - 8\text{CO}]^-$, 8 %), 761.2 ($[\text{A}]^{2-}$, 100 %)

PI-ESI: m/z 404.1 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 100 %), 363.0 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})]^+$, 34 %)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 24.59 %	H: 2.33 %
	gefunden:	C: 25.11 %	H: 3.57 %

$\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ **12**:

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{CoNbO}_2\text{Te}_2$ (735.53)

IR (KBr, cm^{-1}): 1902 (vs), 1850 (vs)

FD-MS (Toluol): m/z 735.8 ($[\text{M}]^+$, 100 %)

[Li, Na][{Cp'₂Nb(CO)}Co₉Te₆(CO)₈] **13**:

C₂₇H₂₆Co₉LiNbO₉Te₆ (1890.3)

M(A) (A = [{Cp'₂Nb(CO)}Co₉Te₆(CO)₈]⁻) = 1883.4

IR (KBr, cm⁻¹): 1940 (vs, br)

ESI-MS (CH₃CN): NI-ESI: *m/z* 1883.2 ([A]⁻, 2 %), 1520.1 ([Co₉Te₆(CO)₈]⁻, 100 %), 759.1 ([Co₉Te₆(CO)₈]²⁻, 18 %)

PI-ESI: *m/z* 404.1 ([Cp'₂Nb(CO)(CH₃CN)]⁺, 100 %), 363.0 ([Cp'₂Nb(CO)]⁺, 9 %)

[Na(THF)₆][Co₉Te₆(CO)₈] **15**:

C₃₂H₄₈Co₉NaO₁₄Te₆ (1975.71)

M(A) (A = [Co₉Te₆(CO)₈]⁻) = 1522

IR (KBr, cm⁻¹): 1971 (vs)

IR (THF, cm⁻¹): 1961 (vs)

ESI-MS (CH₃CN): NI-ESI: *m/z* 1522.1 ([A]⁻, 100 %), 1494.1 ([A – CO]⁻, 71 %), 1466.1 ([A – 2CO]⁻, 26 %), 1438.1 ([A – 3CO]⁻, 30 %), 1382.1 ([A – 5CO]⁻, 48 %)

Elementaranalyse:	ber.: [Na(THF)₆][Co₉Te₆(CO)₈]	C: 19.45 %	H: 2.45 %
	ber.: [Na(THF)][Co₉Te₆(CO)₈]	C: 8.92 %	H: 0.50 %
	gef.:	C: 9.35 %	H: 1.01 %

5.4.1.2 Metathesereaktion von **13** mit [Ph₄P]Cl

Zu der rotbraunen Lösung von 215 mg **13** in 15 ml Ethanol werden 424 mg (1.13 mmol, berechnet auf [Na][{Cp'₂Nb(CO)}Co₉Te₆(CO)₈]) in 15 ml H₂O gelöstes [Ph₄P]Cl, das vorher wechselweise im Ölpumpenvakuum von Gasen befreit und dann mit Stickstoff beschickt wurde, zugefügt. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung 0.5 h bei Raumtemperatur rühren. Es fällt ein dunkler Niederschlag aus, wobei die überstehende Lösung klar wird. Man filtriert über eine Fritte

und wäscht den zurückgebliebenen schwarzgrauen Niederschlag mit 5×10 ml H_2O . Anschließend wäscht man mit 2×5 ml Ether und trocknet auf der Fritte im Ölpumpenvakuum. Die Umkristallisation aus Aceton bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte bislang nur mikrokristallines Material an **16**.

$[\text{Ph}_4\text{P}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **16**:

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{Co}_9\text{NbO}_9\text{PTe}_6$ (2222.79)

$M(\text{A}) (\text{A} = [\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-) = 1883.4$

IR (KBr, cm^{-1}): 1916 (vs, br)

ESI-MS (CH_3CN): NI-ESI: m/z 1883.2 ($[\text{A}]^-$, 54 %), 1520.1 ($[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$, 10 %), 759.1 ($[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{2-}$, 100 %)

PI-ESI: m/z 339.0 ($[\text{Ph}_4\text{P}]^+$, 100 %)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 27.56 %	H: 2.09 %
	gefunden:	C: 26.97 %	H: 2.11 %

5.4.1.3 Metathesereaktion von **14** mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$

Der leicht ölige Rückstand von **14** (242 mg) wird in 30 ml Ethanol gelöst. Dazu gibt man in 30 ml H_2O gelöstes $[\text{PPN}]\text{Cl}$ (270 mg, 0.5 mmol). Es fällt sofort ein brauner Niederschlag aus. Man lässt 1 h bei Raumtemperatur rühren und filtriert über eine Fritte. Das Produkt wird mit 5×15 ml H_2O und 2×5 ml Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 362 mg eines Gemisches, das $[\text{PPN}]_n[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ ($n = 1, n = 2$) enthält. Durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man nach ca. 1 d einige Kristalle des 2:1-Salzes **17**, während aus der Mutterlauge ca. 100 mg (28 %, bezogen auf Te in **1**) des 1:1-Salzes **18** kristallisieren.

[PPN]₂[Co₉Te₆(CO)₈] **17**:

C₈₀H₆₀Co₉N₂O₈P₄Te₆ (2597.23)

IR (KBr, cm⁻¹): 1884 (s)

[PPN][Co₉Te₆(CO)₈] **18**:

C₄₄H₃₀Co₉NO₈P₂Te₆ (2058.66)

M (A) (A = [Co₉Te₆(CO)₈]⁻) = 1522

IR (KBr, cm⁻¹): 1935 (vs)

ESI-MS (CH₃CN): NI-ESI: *m/z* 1520.1 ([A]⁻, 100 %), 760.7 ([A]²⁻, 91 %)

PI-ESI: *m/z* 538.2 ([PPN]⁺, 100 %)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 25.67 %	H: 1.47 %
	gefunden:	C: 25.68 %	H: 1.92 %

5.4.2 Das System Cp'₂Nb(Te₂)H/Methylolithium und die Umsetzung mit Co₂(CO)₈ bei Raumtemperatur

5.4.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eingesetzte Stoffmengen: 300 mg (0.5 mmol) Cp'₂Nb(Te₂)H **1**

0.65 ml (1.0 mmol) CH₃Li in Diethylether

350 mg (1.0 mmol) Co₂(CO)₈

Die angegebene Stoffmenge an **1** wird in ca. 100 ml THF gelöst. Nach Zugabe von zwei Moläquivalenten Methylolithiumlösung ist ein sofortiger Farbumschlag von dunkelorange nach rotviolett beobachtbar. Man lässt noch 1 h bei Raumtemperatur rühren und gibt dann zwei Moläquivalente Co₂(CO)₈ zur Lösung, wobei eine Gasentwicklung feststellbar ist. Anschließend wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum chromatographiert man an SiO_2 (Säule 20 cm, \varnothing 3 cm). Mit Toluol/Aceton (2:1) eluiert man eine breite rotbraune Zone, die 60 mg (16 %, bezogen auf Nb in 1) $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ 12 enthält. Zwei folgende dünne Zonen, grün bzw. braun gefärbt, zersetzen sich auf der Säule. Mit demselben Lösungsmittel eluiert man noch eine breite, rotbraune Zone, die 470 mg eines nicht trennbaren Gemisches 19 enthält, und sodann mit Aceton eine dunkelbraune Zone, die nach Entfernen des Lösungsmittels 50 mg öliges Produkt 20 enthält. Umkristallisation von 19 und 20 brachte bisher kein Ergebnis, ebenso analytische Untersuchungen von 20.

5.4.2.2 Umsetzung von 20 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$

50 mg des öligen Produkts 20 werden in 20 ml Ethanol gelöst. Dazu gibt man im Überschuss 90 mg (0.157 mmol) in 20 ml H_2O gelöstes $[\text{PPN}]\text{Cl}$. Der ausgefallene dunkelbraune Niederschlag wird nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur über eine Fritte filtriert, mit 5×15 ml H_2O und 2×5 ml Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird in wenig Aceton gelöst und bei -20°C umkristallisiert. Aus der dunklen Lösung erhält man einige farblose Prismen von $[\text{PPN}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 22, die IR- und massenspektroskopisch identifiziert wurden.

5.4.3 Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Methylolithium/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und die anschließende Reaktion mit Methyljodid

Eingesetzte Stoffmengen: 350 mg (0.6 mmol) $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ 1

0.8 ml (1.3 mmol) CH_3Li in Diethylether

400 mg (1.2 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Die Reaktion wird zunächst wie in Kap. 5.4.1.1 beschrieben in THF bei 65°C durchgeführt. Dann lässt man die Lösung abkühlen, tropft 0.1 ml (1.6 mmol) CH_3I zu und rührt noch 1 h bei Raumtemperatur. Nach Reaktionsende wird das

Solvens im Ölpumpenvakuum abgezogen und der ölig schwarze Rückstand in Toluol suspendiert. Die Suspension wird über Filterflocken filtriert. Durch anschließende Extraktion des Rückstands im Reaktionskolben und auf den Filterflocken mittels CH_2Cl_2 und dann Aceton erhält man einschließlich des toluollöslichen Filtrats drei verschiedene Fraktionen, die jeweils einmal chromatographiert werden.

Chromatographie der eingeeengten Toluollösung mit Toluol (SiO_2 , Säule 20 cm, \varnothing 3 cm) gibt eine rotbraune Zone, die nach Entfernen des Lösungsmittels 16 mg (1.2 %, bezogen auf Nb in 1) $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_2\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ 11 enthält. Eine nachlaufende, schwach rosabraune Zone wird wegen zu geringer Menge verworfen.

Der CH_2Cl_2 -Extrakt wird an SiO_2 (Säule 20 cm, \varnothing 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol/ CH_2Cl_2 (1:1) wird zunächst eine dunkelbraune Zone eluiert, die aus 50 mg (4.3 %, bezogen auf Nb in 1) $[\text{Cp}'_2\text{Nb}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ 23 besteht, und mit CH_2Cl_2 eine rotbraune Zone, welche 25-50 mg [6-12 %, bezogen Nb in 1] $\{[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]\text{I}\}[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$ 24 enthält. Mit Aceton eluiert man eine weitere schwarze Zone, die mit der Acetonlösung aus der Extraktion vereinigt wird.

Chromatographie der vorgenannten Aceton-Fraktionen mit Toluol/Aceton (1:1) an SiO_2 (Säule 20 cm, \varnothing 3 cm) liefert eine schwache, rotbraune Bande, die 10-15 mg einer noch unbekannten Verbindung 25 enthält, und eine von der ersten Zone gut abgegrenzte rotbraune Zone, welche aus 20-30 mg (1.7 – 2.6 %, bezogen auf Nb in 1) $[\text{Li}, \text{Na}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ 13 besteht. Nach Zugabe von Aceton eluiert man eine weitere sehr dunkel gefärbte Zone. Sie besteht aus 88 mg (28 % bezogen auf 1) $[\text{Li}, \text{Na}][\text{Co}_9(\text{CO})_8\text{Te}_6]$ 14, was durch röntgenographische Überprüfung der Elementarzelle eines aus THF gezogenen Einkristalls verifiziert wurde. Die Umkristallisationen von 13, 14, 23 und 25 erfolgten aus THF, die von 24 aus CH_2Cl_2 .

$[\text{Cp}'_2\text{Nb}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **23**:

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Co}_9\text{NbO}_{10}\text{Te}_6$ (1917.45)

$M(\text{A})$ ($\text{A} = [\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$) = 1522

IR (KBr, cm^{-1}): 1925 (vs)

ESI-MS (CH_2Cl_2): NI-ESI: m/z 1438.3 ($[\text{A} - 3\text{CO}]^-$, 6 %), 1410.2 ($[\text{A} - 4\text{CO}]^-$, 10 %), 1382.1 ($[\text{A} - 5\text{CO}]^-$, 100 %), 1354.2 ($[\text{A} - 6\text{CO}]^-$, 62 %), 1326.2 ($[\text{A} - 7\text{CO}]^-$, 10 %), 1298.2 ($[\text{A} - 8\text{CO}]^-$, 16 %)

PI-ESI: m/z 397.1 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\}]^+$, 100 %)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 17.54 %	H: 1.68 %
	gefunden:	C: 16.23 %	H: 1.65 %

$\{[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]\text{I}\}[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$ **24**:

$\text{C}_{47}\text{H}_{55}\text{Co}_{11}\text{INb}_2\text{O}_{10}\text{Te}_9$ (2889.33)

$M(\text{M}_1)$ ($\text{M}_1 = [\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]$) = 1822

IR (KBr, cm^{-1}): 1941 (vs)

ESI-MS (CH_2Cl_2): NI-ESI: m/z 1628.3 ($[\text{M}_1 - 7\text{CO}]^-$, 10 %), 1598.3 ($[\text{M}_1 - 8\text{CO}]^-$, 11 %), 1570.2 ($[\text{M}_1 - 9\text{CO}]^-$, 5 %), 1542.2 ($[\text{M}_1 - 10\text{CO}]^-$, 2 %)

PI-ESI: m/z 941.2 ($[\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{CH}_3]^+$, 100 %)

Elementaranalyse (24 · CH_2Cl_2):	berechnet:	C: 19.38 %	H: 1.93 %
	gefunden:	C: 19.73 %	H: 2.73 %

5.4.4 Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Natriumamalgam und seine Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

5.4.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eingesetzte Stoffmengen: 380 mg (0.6 mmol) $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1**

30 mg (1.2 mmol) Na

260 mg (1.2 mmol) Hg

340 mg (1.2 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Aus den angegebenen Mengen Natrium und Quecksilber wird Natriumamalgam hergestellt. Zu diesem wird in THF gelöstes **1** über einen Teflonschlauch zuge-
tropft. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann lässt man das ü-
berschüssige Natriumamalgam absitzen und überführt die überstehende dunkle
Lösung über einen Teflonschlauch in einen Rundkolben. Nach Zugabe von
 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wird 18 h bei 65 °C gerührt.

Nach dem Abkühlen und Abziehen des Solvens im Ölpumpenvakuum nimmt
man den Rückstand in Toluol/Aceton (2:1) auf und chromatographiert an SiO_2
(Säule 20 cm, Ø 3 cm). Mit Toluol/Aceton (2:1) wird zunächst eine dunkelrote
Zone, die 54 mg (22 %, bezogen auf Nb in **1**) $\text{Cp}'_6\text{Nb}_4\text{Te}_4\text{O}$ **26** [18] enthält, und
dann eine rotbraune Zone eluiert, die 47 mg (4.1 %, bezogen auf Nb in **1**)
 $[\text{Na}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **13** enthält. Mit Aceton eluiert man eine dun-
kelbraune Zone, die 285 mg eines öligen Gemisches **27** enthält.

Verbindung **26** wurde massenspektroskopisch identifiziert. Die Umkristallisation
von **13** aus THF lieferte nur mikrokristallines Material, dessen Untersuchung mit-
tels ESI-MS mit dem in Kap. 5.4.1.1 beschriebenen Salz **13** vergleichbare Ergeb-
nisse liefert. Von **27** wurden aus THF einige schwarze Stäbchen erhalten, die aber
für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren.

27:

IR (KBr, cm^{-1}): 2050-1950 (vs, br)

$M_1(\text{A}_1)$ ($\text{A}_1 = [\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^-$) = 1822

$M_2(\text{A}_2)$ ($\text{A}_2 = [\text{Co}_{11}\text{Te}_5(\text{CO})_{15}]^-$) = 1706

ESI-MS (CH_3CN): NI-ESI: m/z 1822.9 ($[\text{A}_1]^-$, 25 %), 1705.3 ($[\text{A}_2]^-$, 3 %), 1520.0 ($[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$, 100 %), 911.0 ($[\text{A}_1]^{2-}$, 8 %), 852.7 ($[\text{A}_2]^{2-}$, 28 %), 760.8 ($[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{2-}$, 14 %)

5.4.4.2 Metathesereaktion von 27 mit [PPN]Cl

Es werden 258 mg 27 in 30 ml Ethanol aufgenommen und mit 280 mg (0.5 mmol) in 30 ml H_2O gelöstem [PPN]Cl versetzt. Es fällt sofort ein dunkler Niederschlag 28 aus. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, über eine Fritte filtriert, mit 5×15 ml H_2O und 2×5 ml Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 354 mg eines dunkelbraunen Niederschlags. Dieser wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und an SiO_2 (Säule 20 cm, \varnothing 3 cm) chromatographiert. Man eluiert mit CH_2Cl_2 eine dunkelbraune Zone (48 mg 29), eine dunkelrotbraune Zone (75 mg 30) und anschließend mit Aceton eine dunkelbraune Zone. Letztere enthält 133 mg 31. Die Umkristallisationen der Rohprodukte erfolgten aus CH_2Cl_2 . Von 31 konnten nach ca. vier Monaten einige Kristalle von $\text{Co}_4\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$ 21, wahrscheinlich einem Zersetzungsprodukt, erhalten werden. Die unten angegebenen analytischen Daten stammen von den Rohprodukten nach der Chromatographie.

29:

IR (KBr, cm^{-1}): 1931 (vs)

$M(\text{A})$ ($\text{A} = [\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^-$) = 1822

ESI-MS (CH_3CN): NI-ESI: m/z 1824.0 ($[\text{A}]^-$, 8 %), 911.6 ($[\text{A}]^{2-}$, 7 %), 1521.9 ($[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$, 100 %), 761.0 ($[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^{2-}$, 44 %)
PI-ESI: m/z 538.2 ([PPN] $^+$, 100 %)

30:

IR (KBr, cm^{-1}): 1998 (vs, br), 1820 (vs, br)

ESI-MS (CH_3CN): NI-ESI: m/z 2164.1 ($[\text{M}_1]^-$, 3 %), 1083.0 ($[\text{M}_1]^{2-}$, 45 %), 1069.0 ($[(\text{M}_1 - \text{CO})]^{2-}$, 21 %), 600.5 ($[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$, 100 %), 572.5 ($[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6 - \text{CO}]^-$, 17 %), 544.5 ($[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6 - 2\text{CO}]^-$, 12 %),
PI-ESI: m/z 538.2 ($[\text{PPN}]^+$, 100 %)

31:

IR (KBr, cm^{-1}): 1970 (vs, br), 1890 (vs), 1815 (s, br)

M_l (A) (A = $[\text{Co}_{11}\text{Te}_5(\text{CO})_{15}]^-$) = 1706

ESI-MS (CH_3CN): NI-ESI: m/z 1705.3 ($[\text{A}]^-$, 2 %), 1025.7 ($[\text{M}_2]^{2-}$, 34 %), 968.2 ($[\text{M}_3]^{2-}$, 14 %), 853.7 ($[\text{A}]^{2-}$, 100 %), 600.6 ($[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$, 84 %)
PI-ESI: m/z 538.2 ($[\text{PPN}]^+$, 100 %)

5.4.5 Das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ /Cäsium und die Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

5.4.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eingesetzte Stoffmengen: 96 mg (0.16 mmol) $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1**

43 mg (0.32 mmol) Cäsium

110 mg (0.32 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Die dunkelorange Lösung von **1** in THF wird, wie in Kap. 5.3.2.1 beschrieben, über einen Teflonschlauch zu zwei Moläquivalenten Cäsium getropft. Das Gemisch wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein langsamer Farbwechsel von dunkelrot zu rotviolett bei Reaktionsende stattfindet. Zur Reaktionslösung

gibt man anschließend die oben angegebene Menge an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und rührt 16 h bei 65 °C. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum chromatographiert man an SiO_2 (Säule 20 cm, Ø 3 cm). Toluol/Aceton 2:1 liefert eine orangebraune Lösung, die aus **1** besteht. Mit Toluol/Aceton 1:1 eluiert man eine rotbraune Zone, die 31 mg (7 %) $[\text{Cs}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **32** enthält, und schließlich mit Aceton noch 35 mg der dunkelbraunen Verbindung **33**. Kristallisationsversuche aus THF und CH_2Cl_2 schlugen bislang fehl.

$[\text{Cs}][\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **32**:

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Co}_9\text{CsNbO}_9\text{Te}_6$ (2016.3)

$M(\text{A}) (\text{A} = [\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-) = 1883$

IR (KBr, cm^{-1}): 1955 (vs, br)

ESI-MS (CH_3CN): NI-ESI: m/z 1884.7 ($[\text{A}]^-$, 11 %), 1522.2 ($[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]^-$, 100 %), 1116.6 ($[\text{Co}_6\text{Te}_4(\text{CO})_6]^-$, 20 %), 600.7 ($[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$, 83 %)
PI-ESI: m/z 404.2 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 100 %), 363.0 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})]^+$, 5 %)

33

IR (KBr, cm^{-1}): 1993 (vs, br), 1837 (m), 1794 (m, br)

ESI-MS (CH_3CN): NI-ESI: m/z 1198.5 ($[(\text{M})]^{2-}$, 5 %), 1142.5 ($[(\text{M} - 4\text{CO})]^{2-}$, 6 %), 1086.5 ($[(\text{M} - 8\text{CO})]^{2-}$, 48 %), 1030.5 ($[(\text{M} - 12\text{CO})]^{2-}$, 7 %), 600.7 ($[\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$, 100 %)
PI-ESI: m/z 404.2 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 58 %), 391.1 (100 %), 363.0 ($[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})]^+$, 12 %)

5.4.5.2 Metathesereaktion von **33 mit $[\text{PPN}]\text{Cl}$**

Zu 20 ml einer ethanolischen Lösung von 45 mg **33** werden 87 mg (0.15 mmol) in 20 ml H_2O gelöstes $[\text{PPN}]\text{Cl}$ gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der braune Niederschlag wird über eine Fritte filtriert, mit 5×15 ml H_2O und 2×5 ml

Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 61 mg der Verbindung **34**. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bzw. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ brachte bislang kein Ergebnis.

34

$M(\text{A})$ ($\text{A} = [\text{Co}_3\text{Te}_2(\text{CO})_6]^-$) = 600

IR (KBr, cm^{-1}): 1964 (vs, br), 1884 (vs), 1808 (s, br)

ESI-MS (CH_3CN): NI-ESI: m/z 600.7 ($[\text{A}]^-$, 100 %), 572.7 ($[\text{A} - \text{CO}]^-$, 34 %), 544.7 ($[\text{A} - 2\text{CO}]^-$, 27 %), 516.7 ($[\text{A} - 3\text{CO}]^-$, 8 %)

PI-ESI: m/z 538.2 ($[\text{PPN}]^+$, 100 %)

5.5 Untersuchungen zur Darstellung von Nickeltelluridclustern

5.5.1 Vorbemerkungen

Die nachfolgenden Versuche wurden in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt, um Feuchtigkeitsreste auszuschließen. Da das Verschleppen von Sauerstoff in Reaktionsgefäße vermieden werden sollte, wurde auf den Einsatz von Pipetten verzichtet. Stattdessen sollten Teflonschläuche mit Septen verwendet werden um Lösungsmittel oder Reaktionslösungen in Glasgeräte zu überführen bzw. zu entnehmen.

5.5.2 Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$

Zur orangefarbenen Lösung von 150 mg (0.55 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 104 mg (0.27 mmol) dppm in 100 ml Toluol gibt man 160 mg (0.27 mmol) **1**, gelöst in 20 ml Toluol. Die entstandene dunkle Mischung wird anschließend 18 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird sie auf 20 ml eingeeengt und über eine Fritte mit trockenem Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig mit 20 ml Pentan überschichtet und auf -20 °C abgekühlt. Man erhält nach einigen Tagen ca.

35 mg (11 % bezogen auf Nb in **1**) für die Röntgenstrukturanalyse geeignete dunkelbraune Kristalle **35**.

$\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ **35**:

$\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{P}_4\text{Te}_7$ (2383.66)

FD-MS (CH_2Cl_2): m/z 2383.4 = $[\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2]$

Elementaranalyse ($35 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$):	berechnet:	C: 38.35 %	H: 3.38 %
	gefunden:	C: 37.54 %	H: 3.34 %

5.5.3 Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppm}/\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$

161 mg (0.58 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 112 mg (0.29 mmol) dppm werden in 100 ml Toluol gelöst. Zur orangen Lösung gibt man 181 mg (0.29 mmol) $\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** und rührt 18 h bei 110 °C. Die Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen auf zwei verschiedene Arten aufgearbeitet:

Filtration über SiO_2

Nachdem das Solvens im Ölpumpenvakuum entfernt wurde, nimmt man den Rückstand in Toluol/Pentan (2:1) auf und filtriert über SiO_2 (Säule 5 cm, Ø 3 cm). Mit Toluol eluiert man eine schwarzviolette Zone, die 182 mg [24 % bezogen auf $\text{Ni}(\text{COD})_2$] $(\text{Cp}^*\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ **36** enthält. Mit Aceton/Toluol (2:1) erhält man eine dunkelbraune Zone, die bislang noch nicht charakterisiert werden konnte. Die Umkristallisation von **36** erfolgt aus Toluol/Pentan (1:1) bei -20 °C.

Filtration über Kieselgur

Die Lösung wird auf 20 ml eingengt und über ausgeheiztes Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig mit 20 ml Pentan überschichtet und bei -20 °C kristallisiert. Man erhält einige schwarze Rechtecke von $(\text{Cp}^*\text{Nb})_2\text{NiTe}_4$ **36**, die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnten.

(Cp*₂Nb)₂NiTe₄ **36**:

C₄₀H₆₀Nb₂NiTe₄ (1295.82)

FD-MS (Toluol): m/z 1295.9 = [(Cp*₂Nb)₂NiTe₄]

Elementaranalyse (36 ·2C ₇ H ₈):	berechnet:	C: 43.85 %	H: 5.18 %
	gefunden:	C: 43.54 %	H: 5.11 %

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist in drei Themenschwerpunkte gegliedert. Zuerst wurden die Reaktionen des Tellurübertragungsreagenzes $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ ($\text{Cp}' = t\text{-BuC}_5\text{H}_4$) **1** mit verschiedenen Reduktionsmitteln untersucht, mit dem Ziel ein reaktives Dite lluridanion darzustellen. Durch anschließende Umsetzung der erhaltenen Lösungen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entstanden Cobalttelluridcluster, die im Festkörper zu supramolekularen Netzwerken aggregieren. Der dritte Schwerpunkt liegt in der Darstellung und Charakterisierung neuer heterometallischer Cluster aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$, Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) und den Niobocentelluriden **1** oder $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) **2**.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden frühere Untersuchungen zur Umsetzung von **1** mit Methyllithium fortgeführt, um die in der rotvioletten Reaktionslösung vermutete reaktive Zwischenstufe zu charakterisieren. Hierzu sollte durch geeignete Reduktionsmittel die Te–Te-Bindung von **1** gespalten werden, um das Dianion von **1** zu erhalten.

Dies wurde anfangs mit Methyllithium (CH_3Li) versucht. Trotz zeitaufwendiger Kristallisationsversuche, u. a. mit Kronenether, und Chromatographien konnten keine charakterisierbaren Substanzen isoliert werden. Anhand ^1H -NMR- und massenspektroskopischer Analyse der rotvioletten Reaktionslösung und ihrer chromatographierten grünen Lösung konnten vor allem die methylierten Produkte **8** und **9** identifiziert werden (Schema 4). Untersuchungen beider Lösungen lieferten ähnliche Ergebnisse. In der rotvioletten Reaktionslösung konnten mittels ESR-Spektroskopie Hinweise auf noch unbekannte paramagnetische Niobverbindungen erhalten werden.

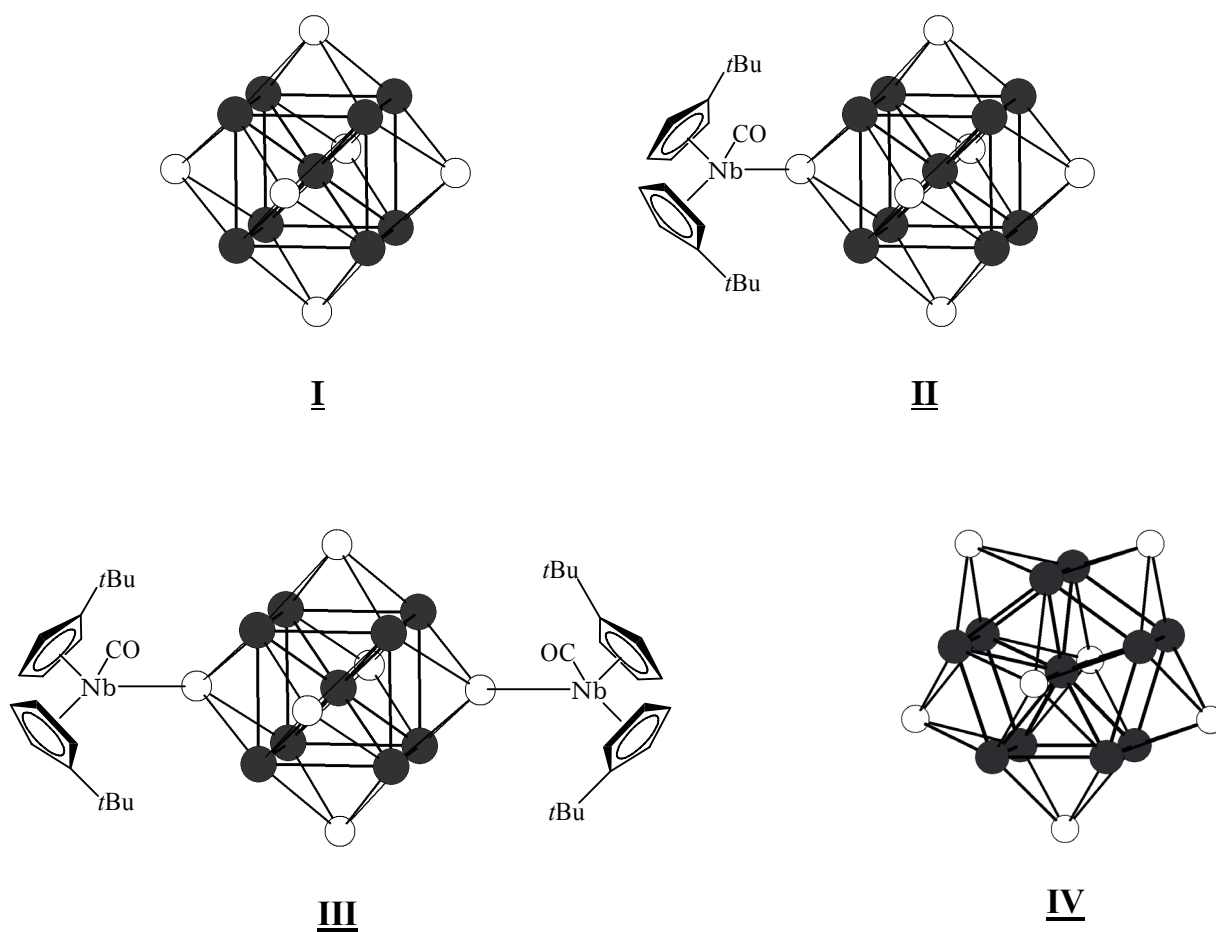
Die Natur der rotvioletten Substanz, die für die im zweiten Teil der Arbeit beschriebenen Clusterbildungen verantwortlich sein dürfte, konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Denkbare Polytelluridanionen wurden durch ESI-massenspektroskopische Untersuchungen ausgeschlossen.



Schema 4. Strukturvorschläge für die durch ^1H -NMR- und FD-Massenspektroskopie identifizierten Verbindungen 8 und 9 im System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ 1/ CH_3Li .

Die Reaktion von 1 mit Cäsium liefert ebenfalls eine rotviolette Reaktionslösung. Diese ist ESR-inaktiv, enthält aber laut spektroskopischen Untersuchungen vor allem den Eduktkomplex 1, der auch durch chromatographische Aufarbeitung, wenn auch nicht quantitativ, zurückgewonnen wurde. Grund dafür könnte die Rückbildung des postulierten Ditelluridanions zu 1 unter den vorherrschenden Bedingungen gewesen sein. Elektrochemische Untersuchungen von 1 zeigen aber, dass eine Zweielektronen-Reduktion durch Alkalimetalle gut möglich sein sollte. Untersuchbares kristallines Material konnte bislang noch nicht erhalten werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die Darstellung und Charakterisierung von Cobalttelluridclustern. Hierzu wurden die oben erwähnten reaktiven Reaktionslösungen von 1 mit CH_3Li , Na/Hg oder Cs mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei verschiedenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Auffallend ist, dass sich bei 65°C vor allem Produkte mit dem kubisch raumzentrierten Clusterkern $\text{Co}@\text{Co}_8$ bilden (Schema 5). Bei 20°C bildet sich vor allem die Verbindung $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ 12, die mit Hilfe ^1H -NMR- und massenspektroskopischer Untersuchungen charakterisiert werden konnte. Durch Auswertung der ^1H -NMR-Spektren konnten zwei Isomere von 12 vorgeschlagen werden (Abb. 30).



Schema 5. Grundgerüste der beschriebenen neutralen oder negativ geladenen Cobalttelluridcluster $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ **I**, $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ **II**, $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_2\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ **III** und $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ **IV** (dunkelgraue Kugeln = $\text{Co}(\text{CO})$, weiße Kugeln = Tellur).

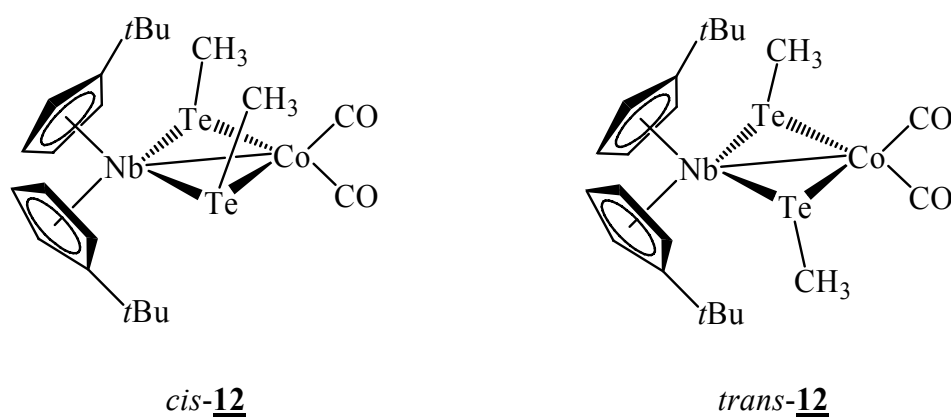


Abb. 30. Strukturvorschläge für *cis*- und *trans*-**12**.

In den verschiedenen Reaktionen des reduzierten Eduktkomplexes **1** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 65 °C wurden neutrale Produkte mit dem Clusterkern **III**, sowie salzartige Verbindungen mit den Grundgerüsten **I** und **II** gefunden. Die Clustertypen **I-III** besitzen als zentrales Merkmal einen kubisch raumzentrierten $\text{Co}@\text{Co}_8$ -Kern, dessen Seitenflächen von sechs μ_4 -Telluratomen überbrückt sind. An **II** sind überdies zwei $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragmente über μ_4 -Tellurbrücken koordiniert, während **III** ein $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragment enthält. Die anschließende Reaktion mit Methyljodid liefert zusätzlich ein Nebenprodukt, das den neutralen Clustertyp **IV** enthält (Tabelle 18). Der Struktur von **IV** liegt ein pentagonales Prisma aus Co-Atomen mit einem raumzentrierten Co-Atom zugrunde.

Tabelle 18. In den Systemen **1**/ $\text{CH}_3\text{Li}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$, **1**/ $\text{Na}(\text{Hg})/\text{Co}_2(\text{CO})_8$, und **1**/ $\text{Cs}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gefundene Clustertypen nach Schema 5.

System	Reaktionsbedingung	Clustertypen nach Schema 5
1 / $\text{CH}_3\text{Li}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$	65 °C ^[a]	III , [III] [−] , [I] ^{n−} ($n = 1, 2$)
	65 °C/ CH_3I	III , [III] [−] , [I] ^{n−} ($n = 1, 2$), IV
	20 °C ^[a]	^[b]
1 / $\text{Na}(\text{Hg})/\text{Co}_2(\text{CO})_8$	65 °C	[III] [−] , Hinweise auf [IV] [−]
1 / $\text{Cs}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$	65 °C	[II] [−]

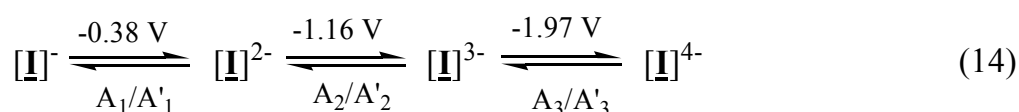
^[a] Als wesentliches Produkt bildet sich $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{TeCH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ **12**.

^[b] Keine Hinweise auf die Clustertypen **I**, **II**, **III** und **IV**.

Ein Vergleich mit der Chemie des analogen Niobocenditellurids $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** zeigt, dass von diesem noch keine Reduktion bekannt ist. Ferner liefert die Reaktion von **2** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei höheren Temperaturen vor allem Salze von $\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}$ -Anionen (**IV**) mit $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2^+$ -Kationen als Gegenionen, während $\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8$ -Clusteranionen (**I**) eine untergeordnete Rolle spielen. Bei allen oben aufgeführten Reaktionen von **1** konnte bislang kein Cp'-Analoges zum

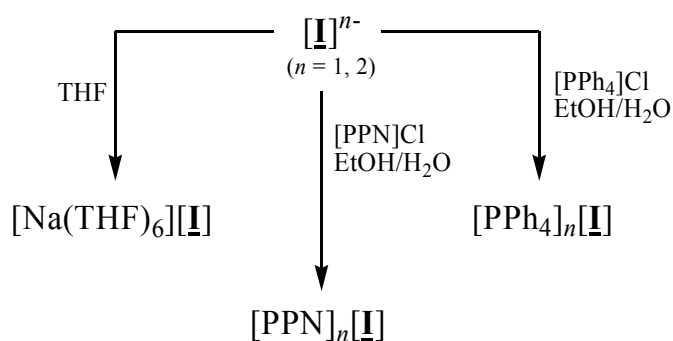
$\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2^+$ -Kation nachgewiesen werden. Stattdessen wurden nur an die Clusterkerne koordinierte $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragmente identifiziert.

Durch elektrochemische Studien an $[\text{Na}(\text{THF})_6][\mathbf{I}]$ **15** wurde die Existenz von vier Ladungsstufen in der Serie $[\mathbf{I}]^{n-}$ ($n = 1-4$) nachgewiesen (Gl. 14). Diese Art von Cluster, die aufgrund ihrer Eigenschaften in der Literatur als Elektronenschwämme bezeichnet werden, könnten in Zukunft als Kondensatoren zur Entwicklung neuer Speichermedien auf molekularer Basis Verwendung finden.



In den Reaktionen des alkalireduzierten (Natrium bzw. Cäsium) Komplexes **1** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ konnten interessante Ergebnisse gesammelt werden, die auch in Zukunft weiter verfolgt werden sollten. So wurde zum Beispiel im Natrium-System ein neuartiges, hochreversibles Redoxsystem gefunden.

Das Clusteranion $[\mathbf{I}]^{n-}$ ($n = 1, 2$) konnte durch Kristallisation und Salzmetathesereaktionen mit verschiedenen Gegenionen erhalten werden (Schema 6). Die Salze der Zusammensetzung $[\text{PPN}]_n[\mathbf{I}]$ ($n = 1, 2$) haben im Festkörper die Struktur supramolekularer Netzwerke von $[\text{PPN}]^+$ -Kationen und Clusteranionen. Das 2:1-Salz $[\text{PPN}]_2[\mathbf{I}]$ bildet wellenförmige Schichten parallel zur bc -Ebene (Abb. 31), während das 1:1-Salz $[\text{PPN}][\mathbf{I}]$ eine verzerrte CsCl-Struktur hat, in der die Ionen entlang der a -Achse gestapelt angeordnet sind (Abb. 32).



Schema 6. Produkte der Umkristallisation und Salzmetathesereaktionen von $[\mathbf{I}]^{n-}$ ($n = 1, 2$).

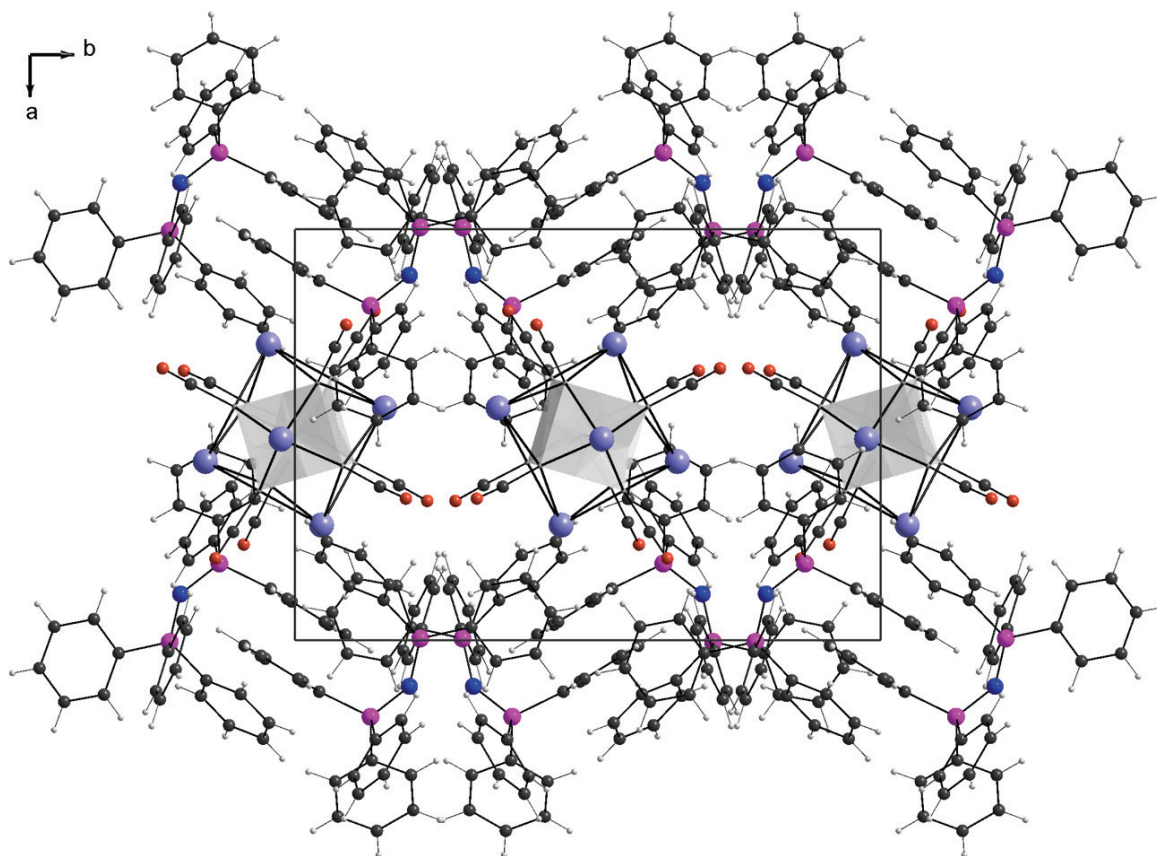


Abb. 31. Projektion der Kristallpackung von $[\text{PPN}]_2[\mathbf{I}]$ entlang der c -Achse. Die grauen Würfel symbolisieren die $\text{Co}@\text{Co}_8$ -Polyeder.

Als Triebkraft zur Bildung der beschriebenen Netzwerke werden elektrostatische Wechselwirkungen, attraktive $\text{O}\cdots\text{H}$ -Bindungen (Abb. 32), in etwa gleiche Ionen-durchmesser sowie Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen der $[\text{PPN}]^+$ -Kationen diskutiert. Zum ersten Mal wird für das $[\text{PPN}]^+$ -Kation ein unterschiedlicher P–N–P-Winkel (141° bzw. 180°) in Salzen mit gleichen Clusteranionen, aber unterschiedlicher Ladung beobachtet.

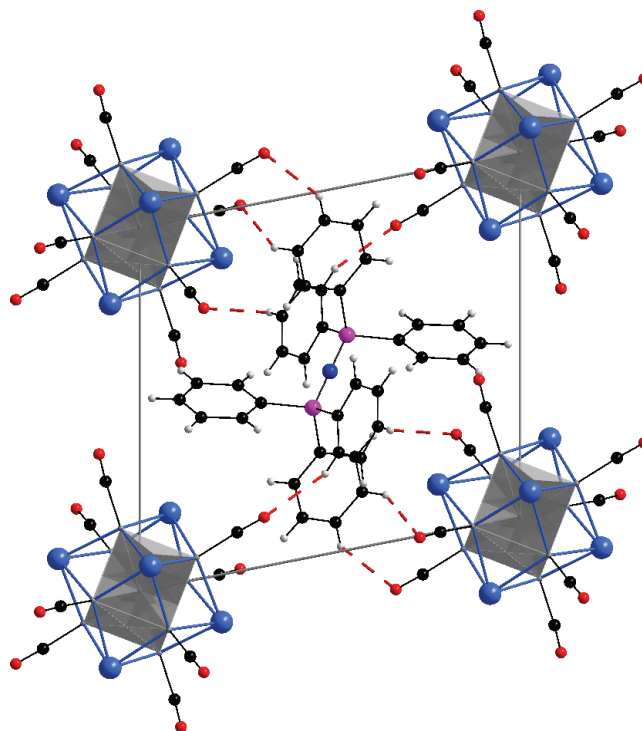


Abb. 32. Projektion der Elementarzelle von [PPN][I] entlang der *a*-Achse. Die O···H-Bindungen im Bereich von 2.50 bis 2.80 Å sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Die grauen Würfel symbolisieren die Co@Co₈-Polyeder.

Der dritte Abschnitt der Arbeit ist Nickeltelluridcluster-Verbindungen gewidmet. Die Versuche wurden mit Ni(COD)₂ unter Zusatz des Chelatphosphans dppm bei absolutem Luftausschluss durchgeführt. Hierbei gelang die Synthese von Cp'₂Nb₂Ni₅Te₇(dppm)₂ **35** (Abb. 33) aus Ni(COD)₂, dppm und **1** im Molverhältnis 2:1:1 in siedendem Toluol. Bemerkenswert an diesem Cluster ist sowohl die bisher einzigartige Kombination von Niob- und Nickelatomen in einer polymetallischen Struktur als auch das strukturelle Motiv der tetragonalen Ni₅-Pyramide.

Die analoge Reaktion von Ni(COD)₂, dppm und Cp*₂Nb(Te₂H) **2** im Molverhältnis 2:1:1 liefert nur die bereits bekannte Verbindung (Cp*₂Nb)₂NiTe₄ **36**. In dieser ist das zentrale Nickelatom verzerrt tetraedrisch von vier Telluratomen umgeben.

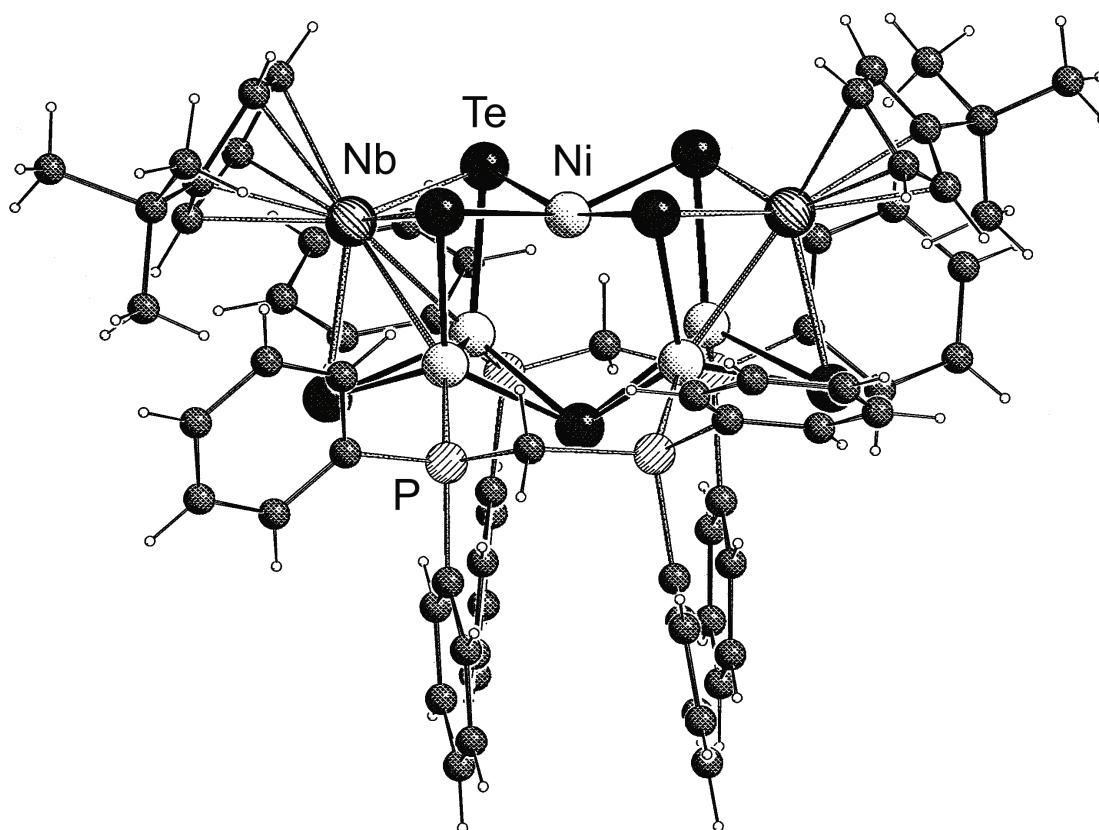


Abb. 33. Struktur von $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ **35** (Schakal-Plot).

Wie diese Arbeit zeigt, liegt mit dem reduzierten Niobocentellurid $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** eine reaktive Spezies vor, die noch weiter untersucht werden sollte. Dies betrifft vor allem die alkalireduzierten Komplexe und ihre Folgeumsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Mit der Reaktion von **1** und $\text{Ni}(\text{COD})_2$ gelang der Einstieg in die Chemie polymetallischer Nb/Ni/Te-Cluster.

7 Literaturverzeichnis

- [1] GDCh-Jahrestagung, Düsseldorf, 11. – 14. September 2005.
- [2] H. Hopf, GDCh-Presskonferenz, Düsseldorf, 12. September 2005, www.gdch.de.
- [3] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* 113, **2001**, 2076.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1995**, 2.
- [5] (a) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* 34, **2001**, 759; (b) R. L. Bain, D. F. Shriver, D. E. Ellis, *Inorg. Chim. Acta* 325, **2001**, 171; (c) N. Prokopuk, C. S. Weinert, D. P. Siska, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Angew. Chem.* 112, **2000**, 3450; (d) S. Jin, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* 14, **2002**, 3448.
- [6] H. Zhou, C. S. Day, A. Lachgar, *Chem. Mater.* 16, **2004**, 4870.
- [7] C. V. K. Sharma, *J. Chem. Educ.* 78, **2001**, 617.
- [8] G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3745.
- [9] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* 30, **1997**, 502.
- [10] (a) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* 35, **2002**, 972; (b) H. M. Keizer, R. P. Sijbesma, *Chem. Soc. Rev.* 34, **2005**, 226.
- [11] (a) S. B. Artemkina, N. G. Naumov, A. V. Virovets, S. A. Gromilov, D. Fenske, V. E. Fedorov, *Inorg. Chem. Commun.* 4, **2001**, 423; (b) Y. Kim, S. K. Choi, S.-M. Park, W. Nam, S.-J. Kim, *Inorg. Chem. Commun.* 5, **2002**, 612.
- [12] M. V. Bennett, L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 123, **2001**, 8022.
- [13] M. D. Morse, *Chem. Rev.* 86, **1986**, 1049.
- [14] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279.

-
- [15] L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* 93, **1993**, 1037.
- [16] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* 111, **1989**, 9240.
- [17] Z. Nomikou, B. Schubert, R. Hoffmann, M. L. Steigerwald, *Inorg. Chem.* 31, **1992**, 2201.
- [18] H. Brunner, H. Cattey, D. Evrard, M. M. Kubicki, Y. Mugnier, E. Vigier, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1315.
- [19] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 109, **1997**, 361.
- [20] J. Wachter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1367.
- [21] H. Brunner, A. C. Stückl, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Angew. Chem.* 113, **2001**, 2529.
- [22] H. Brunner, D. Lucas, T. Monzon, Y. Mugnier, B. Nuber, B. Stubenhofer, A. C. Stückl, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* 6, **2000**, 493.
- [23] A. Ebner, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **2003**.
- [24] A. Ebner, J. Wachter, M. Zabel, *J. Cluster Science* 15, **2004**, 163.
- [25] M. Brandl, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2003**, 39-58.
- [26] P. Royo, E. Ryan, in: A. Togni, R. L. Haltermann (Hrsg.), *Metallocenes*, Vol. 1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**, 321-414.
- [27] P. Mathur, V. D. Reddy, *J. Organomet. Chem.* 385, **1990**, 363.
- [28] F. A. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie/Hollemann-Wiberg*, 100. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**, 954.
- [29] F. A. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie/Hollemann-Wiberg*, 101. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**, 1185.

-
- [30] S. Maleknia, J. Brodbelt, *J. Am. Chem. Soc.* 114, **1992**, 4295.
- [31] Y. Nishibayashi, H. Imajima, G. Onodera, M. Hidai, S. Uemura, *Organometallics* 23, **2004**, 26.
- [32] H. Brunner, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1151.
- [33] R. Wanninger, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2000**, 64.
- [34] C. P. G. Butcher, P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, T. Khimyak, J. S. McIndoe, *Chem. Eur. J.* 9, **2003**, 944.
- [35] M. Kubicki, O. Blacque, E. Vigier-Juteau, persönliche Mitteilung.
- [36] M. Zabel, persönliche Mitteilung.
- [37] R. Gautier, J.-F. Halet, J.-V. Saillard, in: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Hrsg.), *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 3, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1999**, 1643.
- [38] D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *J. Organomet. Chem.* 548, **1997**, 33.
- [39] E. Furet, A. Le Beuze, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Am. Chem. Soc.* 117, **1995**, 4936.
- [40] G. R. Lewis, I. Dance, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 299.
- [41] P. Braunstein, J.-P. Taquet, O. Siri, R. Welter, *Angew. Chem.* 116, **2004**, 6048.
- [42] G. Longoni, C. Femoni, M. C. Iapalucci, P. Zanello, in: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Hrsg.), *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1999**, 1137-1141.
- [43] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97, **1975**, 6904.
- [44] H. Brunner, A. Ebner, J. Wachter, M. Zabel, *C. R. Chimie* 8, **2005**, 1856.

- [45] H. Brunner, H. Cattey, W. Meier, Y. Mugnier, A. C. Stückl, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* **9**, **2003**, 3796.
- [46] R. Seidel, R. Kliss, S. Weissgräber, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2791.
- [47] a) W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1836; b) H. Kleinke, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1999**, 1175; c) W. Chen, L. Y. Goh, E. Sinn, *Organometallics* **7**, **1988**, 2020.
- [48] Y. Mugnier, persönliche Mitteilung.
- [49] J. Wachter, Manuskript in Vorbereitung.
- [50] W. Söllner, persönliche Mitteilung.
- [51] D. Fenske, H. Fleischer, H. Krautscheid, J. Magall, C. Oliver, S. Weisgerber, *Z. Naturforsch.* **40B**, **1991**, 1384.
- [52] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *Inorg. Chem. Commun.* **3**, **2000**, 276.
- [53] (a) D. F. Rieck, J. A. Gavney Jr, R. L. Norman, R. K. Hayashi, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, **1992**, 10369; (b) D. F. Rieck, R. A. Montag, T. S. McKechnie, L. F. Dahl, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1986**, 1330; (c) P. D. Mlynek, L. F. Dahl, *Organometallics* **16**, **1997**, 1655; (d) A. Ceriotti, F. Demartin, B. T. Heaton, P. Ingallina, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, N. Masciocchi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 786; (e) A. J. Kahai-an, J. B. Thoden, L. F. Dahl, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 353; (f) V. G. Albano, F. Demartin, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 497; (g) J. P. Zebrowski, R. K. Hayashi, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, **1993**, 1142.
- [54] V. G. Albano, F. Demartin, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **593-594**, **2000**, 325.

-
- [55] M. Kubicki, persönliche Mitteilung.
- [56] M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 374.
- [57] H. Sitzmann, D. Saurens, G. Wolmershäuser, A. Klein, R. Boese, *Organometallics* **20**, **2001**, 700.
- [58] H. Brunner, M. M. Kubicki, G. Gehart, E. Lehl, D. Lucas, W. Meier, Y. Mugnier, B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **510**, **1996**, 291.
- [59] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, D. Lucas, W. Meier, Y. Mugnier, B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **564**, **1998**, 71.
- [60] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in: G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band III, 3. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, 1799.
- [61] A. H. Wapstra, N. B. Gove, *Nuclear Data* **9**, **1971**, 267.
- [62] H. J. Bach, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **1990**.
- [63] R. A. Bell, S. A. Cohen, N. M. Doherty, R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *Organometallics* **5**, **1986**, 972.
- [64] B. Stubenhofer, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1997**.
- [65] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **102**, **1969**, 3608.
- [66] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **11**, **1928**, 1003.
- [67] D. J. Krysan, P. B. Mackenzie, *J. Org. Chem.* **55**, **1990**, 4229.
- [68] N. Korber, *Dissertation*, Universität Bonn, **1992**.

8. Anhang

Tabelle 18. Kristallographische Daten für $[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **15** [24], $[\text{PPN}]_2[\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **17** und $[\text{PPN}][\text{Co}_9\text{Te}_6(\text{CO})_8]$ **18**.

	15	17	18
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Co}_9\text{NaO}_{14}\text{Te}_6$	$\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{Co}_9\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{Te}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Co}_9\text{NO}_8\text{P}_2\text{Te}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	1975.66	2767.0	2228.5
Kristallgröße (mm^3)	$0.30 \times 0.20 \times 0.08$	$0.48 \times 0.16 \times 0.09$	$0.24 \times 0.16 \times 0.04$
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
a (Å)	9.0824(9)	13.678(1)	9.300(1)
b (Å)	11.0588(12)	18.570(2)	12.701(2)
c (Å)	13.3436(15)	18.482(1)	13.194(2)
α (°)	93.902(13)	90	100.5(0)
β (°)	90.733(13)	107.9(0)	92.2(0)
γ (°)	101.321(13)	90	101.2(0)
V (Å ³)	1310.6(3)	4467.7(6)	1498.8(4)
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Z	1	2	1
Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3})	2.503	2.057	2.469
Instrument	STOE IPDS	STOE-IPDS	STOE-IPDS
Temperatur (K)	173(1)	173	173
λ [$\text{MoK}\alpha$, mm^{-1}]	0.71073	0.71073	0.71073
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	keine
Durchlässigkeit	0.5882/0.3186	0.728/0.508	0.808/0.349
Messbereich	$3.03 < \Theta < 25.79$	$1.91 < \Theta < 25.86$	$2.06 < \Theta < 25.67$
Gemessene Reflexe	9871	37945	10870
Beobachtete Reflexe ($I > 2.0\sigma(I)$)	3793	6948	3108
Zahl der LS- Parameter	283	526	346
Restelektronendichte ($\text{e}/\text{\AA}^3$)	1.036/-0.863	1.415/-0.769	2.226/-1.597
R_1	0.0444	0.029	0.063
wR_2	0.0957	0.057	0.168

Tabelle 19. Kristallographische Daten für $\text{Cp}'_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ **35**

	35
Summenformel	$\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{P}_4\text{Te}_7, 2\text{C}_7\text{H}_8$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	2568.0
Kristallgröße (mm^3)	$0.24\times 0.12\times 0.08$
Kristallsystem	orthorombisch
a (Å)	16.156(2)
b (Å)	21.695(2)
c (Å)	23.568(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	8260.6(2)
Raumgruppe	$Pc2_1n$
Z	2
Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3})	2.065
Instrument	STOE IPDS
Temperatur (K)	123
λ [$\text{MoK}\alpha$, mm^{-1}]	0.71073
Absorptionskorrektur	analytisch
Durchlässigkeit	0.5882/0.3186
Messbereich	$2.34<\Theta<25.87$
Gemessene Reflexe	83476
Beobachtete Reflexe ($I>2.0\sigma(I)$)	6321
Zahl der LS- Parameter	416
Restelektronendichte ($\text{e}/\text{\AA}^3$)	1.548/-0.854
R_1	0.053
wR_2	0.110

DANK

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

- Meinen Laborkollegen Dr. Andreas Lange und Walter Meier für die gute Zusammenarbeit und das ausgezeichnete Laborklima
- Meinen Schwerpunktpraktikanten Kathrin Altendorfer, Martin Almstetter und Patrick Schwarz für ihr Interesse und engagiertes Mitwirken an den präparativen Arbeiten
- Herrn Dr. K. K. Mayer, Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren
- Herrn Dr. M. Zabel und Frau S. Stempfhuber für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen
- Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn H. Schüller, Frau B. Baumann und Frau W. Krutina für die Durchführung der Elementaranalysen
- Herrn Prof. Dr. E. Lang für die Aufnahme der ESR-Spektren
- Herrn Prof. Y. Mugnier und Frau Dr. H. Cattey für die Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen
- Herrn Florian Kraus für das Überlassen und Präparieren des Cäsiums
- Meinen langjährigen Studienfreunden Frau Dr. Natascha Naarmann, Dr. Stefan Miltschitzky und Thomas Schmidt für ihre Freundschaft und viele Unternehmungen

Mein außerordentlicher Dank gebührt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mir dieses Studium durch ihre großzügige Unterstützung ermöglicht haben und mir den notwendigen Rückhalt in all den Jahren gaben.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei meiner Freundin Anita bedanken, die mir ein Übermaß an Geduld entgegengebracht hat und mir durch ihre Liebe ein starker Beistand war.