

Synthese und Charakterisierung von potentiellen Einkomponentenvorstufen für Übergangsmetall- und Hauptgruppenpnictogenid-Nanopartikel

Zur Erlangung eines

DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg



DISSERTATION

von Diplom-Chemikerin

Susanne Stephanie Bauer

aus Regensburg

Regensburg 2014

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer

Promotionsgesuch eingereicht am: 20.11.2014

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2014

Vorsitzender: Prof. Dr. Oliver Tepner

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Henri Brunner

Prof. Dr. Frank-Michael Matysik



Universität Regensburg

Eidesstattliche Erklärung

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

Susanne Bauer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2010 bis November 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

C. Hunger, W.-S. Ojo, S. Bauer, S. Xu, M. Zabel, B. Chaudret, L.-M. Lacroix, M. Scheer, C. Nayral, F. Delpech: Stoichiometry-controlled FeP nanoparticles synthesized from a single source precursor, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11788 - 11790.

S. Bauer, C. Hunger, M. Bodensteiner, W.-S. Ojo, A. Cros-Gagneux, B. Chaudret, C. Nayral, F. Delpech, M. Scheer: Transition-Metal Complexes Containing Parent Phosphine or Phosphinyl Ligands and Their Use as Precursors for Phosphide Nanoparticles, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11438-11446.

for Christian

„Die Wissenschaft ist der Verstand der Welt, die Kunst ihre Seele.“

Maksim Gorki

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nanopartikel	1
1.2	Synthese von Nanopartikel	2
1.2.1	Verwendung von Mehrkomponentenvorstufen für die Synthese von Metallphosphid-Nanopartikel unter Einsatz verschiedener Phosphorquellen	2
1.2.2	Verwendung von Einkomponentenvorstufen für die Synthese von Metallphosphid-Nanopartikel	6
1.3	Potentielle Einkomponentenvorstufen und deren Synthese	7
1.3.1	Überblick der Übergangsmetallphosphid- und arsenidverbindungen	7
1.3.2	Cobaltphosphidcarbonyl-Cluster – Eigenschaften und Synthese	10
1.3.3	Verbindungen der Elemente Gallium und Indium mit β -Diketiminatoliganden	14
2	Aufgabenstellung	17
3	Ergebnisse und Diskussion	19
3.1	Darstellung von Übergangsmetallphosphiden und - arseniden	19
3.1.1	Umsetzungen des zweikernigen Komplexes $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)]_2$ (12)	19
3.1.2	Darstellung und Charakterisierung von einkernigen Übergangsmetallkomplexe des Phosphors und des Arsens	26
3.1.3	Darstellung von Übergangsmetallpnictogenid-Nanopartikeln	29
3.2	Untersuchung der Reaktivität der einkernigen Carbonylkomplexe des Phosphors und des Arsens gegenüber Dicobaltoctacarbonyl	38
3.2.1	Charakterisierung von $\{[M(CO)_5]\{Co(CO)_3\}_3E\}$ mit $M = Cr$, $E = P$ (36) und $M = W$, $E = As$ (37)	38
3.2.2	Charakterisierung von $\{[Fe(CO)_4]\{Co(CO)_3\}_3P\}$ (42)	41
3.3	Untersuchungsreihe des Reaktionsverhaltens von weißem Phosphor gegenüber Dicobaltoctacarbonyl	43
3.3.1	Charakterisierung von $\{[Co_4(CO)_{11}]\{Co(CO)_3\}_3P\}$ (44)	43
3.3.2	Charakterisierung von $[Co_8(CO)_{16}(\mu-CO)_4P]$ (45)	45
3.3.3	Charakterisierung der Cluster $[Co_9(CO)_{24}(\mu_4-P)_3]$ (16) und $[Co_9(CO)_{21}P_3]$ (46)	48
3.3.4	Charakterisierung von $[Co_{10}(CO)_{24}(\mu-CO)_2(\mu_5-P)_2(\mu_6-P_2)]$ (48)	52
3.3.5	Charakterisierung des Clusters $[Co_{16}(CO)_{30}P_6]$ (49)	55
3.3.6	Neue Synthesewege der bekannten Cobaltphosphid- und arsenid-Cluster $[Co_8(CO)_{18}(\mu-CO)P_2]$ (22), $[Co_{10}(CO)_{18}(\mu-CO)_6P_2]$ (24), $[Co_9(CO)_{24}(\mu_4-As)_3]$ (38) und $\{[Co_4(CO)_{11}]\{Co(CO)_3\}_3As\}$ (50)	59
3.4	β -Diketiminatoverbindungen des Galliums und Indiums mit Phosphanid- bzw. Arsanidliganden	66
3.4.1	Charakterisierung von $[(Dmp_2NacNac)MCl_2]$ ($M = Ga, In$) (51, 52)	66

3.4.2	Synthese und Charakterisierung der Verbindungen [(Dipp ₂ NacNac)M{E(SiMe ₃) ₂ }Cl] mit M = Ga, In und E = P, As	69
3.4.3	Synthese und Charakterisierung von [(Dipp ₂ NacNac)Ga(PH ₂) ₂] (57), [(Dipp ₂ NacNac)In(PH ₂) ₂] (58) und [(Dipp ₂ NacNac)Ga(AsH ₂) ₂] (59)	73
3.5	[In{1,2,4-P ₃ C ₂ ^t Bu ₂ }] (60) als Einkomponentenvorstufe für die Zersetzung zu Indiumphosphid-Nanopartikel	78
3.5.1	Synthese der Einkomponentenvorstufe [In{1,2,4-P ₃ C ₂ ^t Bu ₂ }] (60)	78
3.5.2	Voruntersuchungen	78
3.5.3	Synthese und Charakterisierung der Indiumphosphid-Nanopartikel	79
4	Experimentalteil	88
4.1	Allgemeiner Teil	88
4.1.1	Arbeitsmethoden	88
4.1.2	Charakterisierungsmethoden	88
4.1.3	Ausgangsmaterialien	89
4.2	Darstellung der Übergangsmetallphosphan und –arsan Komplexe	90
4.2.1	Darstellung von [(CO) ₄ Cr(μ-PH ₂) ₂ Cr(CO) ₃ (PH ₃)] (33)	90
4.2.2	Charakterisierung der Chromzwischenstufe [(CO) ₄ Cr{μ-P(SiMe ₃) ₂ }] ₂ (34)	91
4.2.3	Darstellung von [Cr(CO) ₅ (AsH ₃)] (35)	91
4.2.4	Darstellung von [W(CO) ₅ (AsH ₃)] (32)	92
4.2.5	Darstellung von [Fe(CO) ₄ (PH ₃)] (1)	93
4.3	Umsetzungen der Übergangsmetallphosphane und -arsane mit Dicobaltoctacarbonyl	93
4.3.1	Darstellung von [{Cr(CO) ₅ }{Co(CO) ₃ }] ₃ P (36)	93
4.3.2	Darstellung von [{W(CO) ₅ }{Co(CO) ₃ }] ₃ As (37)	94
4.3.3	Darstellung von [{Fe(CO) ₄ }{Co(CO) ₃ }] ₃ P (42)	95
4.4	Darstellung der Cobalt–Phosphor-Clusterverbindungen	96
4.4.1	Darstellung von [{Co ₄ (CO) ₁₁ }{Co(CO) ₃ }] ₃ P (44)	96
4.4.2	Darstellung von [Co ₈ (CO) ₁₆ (μ-CO) ₄ P] (45)	96
4.4.3	Darstellung von [Co ₉ (CO) ₂₁ P ₃] (46)	97
4.4.4	Darstellung von [Co ₉ (CO) ₂₄ (μ ₄ -P) ₃] (16)	98
4.4.5	Darstellung von [Co ₁₀ (CO) ₂₄ (μ-CO) ₂ (μ ₅ -P) ₂ (μ ₆ -P ₂)] (48)	99
4.4.6	Darstellung von [Co ₁₆ (CO) ₃₀ P ₆] (49)	99
4.4.7	Neue Synthesewege der bekannten Cobaltphosphid und –arsenid– Cluster [Co ₈ (CO) ₁₈ (μ-CO)P ₂] (22), [Co ₁₀ (CO) ₁₈ (μ-CO) ₆ P ₂] (24), [Co ₉ (CO) ₂₄ (μ ₄ -As) ₃] (38) und [{Co ₄ (CO) ₁₁ }{Co(CO) ₃ }] ₃ As (50)	100
4.5	Darstellung der β-Diketiminat Verbindungen des Galliums und Indiums mit phosphor- bzw. arsenhaltigen Liganden	103
4.5.1	Darstellung von [(Dmp ₂ NacNac)GaCl ₂] (51)	103
4.5.2	Darstellung von [(Dmp ₂ NacNac)InCl ₂] (52)	103
4.5.3	Darstellung von [(Dipp ₂ NacNac)Ga{P(SiMe ₃) ₂ }Cl] (53)	104
4.5.4	Darstellung von [(Dipp ₂ NacNac)In{P(SiMe ₃) ₂ }Cl] (54)	104

4.5.5	Darstellung von [(Dipp ₂ NacNac)Ga{As(SiMe ₃) ₂ }Cl] (55)	105
4.5.6	Darstellung von [(Dipp ₂ NacNac)In{As(SiMe ₃) ₂ }Cl] (56)	106
4.5.7	Darstellung von [(Dipp ₂ NacNac)Ga(PH ₂) ₂] (57)	106
4.5.8	Darstellung von [(Dipp ₂ NacNac)In(PH ₂) ₂] (58)	107
4.5.9	Darstellung von [(Dipp ₂ NacNac)Ga(AsH ₂) ₂] (59)	108
4.6	Synthese der Indiumphosphid-Nanopartikel	108
4.6.1	Synthese im Fisher-Porter Schlenk	108
4.6.2	„Hot injection“ Methode	109
5	Kristallographischer Teil	110
5.1	Allgemeines	110
5.2	Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen	111
5.2.1	[(CO) ₄ Cr(μ-PH ₂) ₂ Cr(CO) ₃ (PH ₃)] (33)	111
5.2.2	[Cr(CO) ₅ (AsH ₃)] (35)	112
5.2.3	[W(CO) ₅ (AsH ₃)] (32)	113
5.2.4	[Fe(CO) ₄ (PH ₃)] (1)	114
5.2.5	[[Cr(CO) ₅]{Co(CO) ₃ } ₃ P] (36)	115
5.2.6	[[W(CO) ₅]{Co(CO) ₃ } ₃ As] (37)	116
5.2.7	[[Fe(CO) ₄]{Co(CO) ₃ } ₃ P] (42)	117
5.2.8	[[Co ₄ (CO) ₁₁]{Co(CO) ₃ } ₃ P] (44)	118
5.2.9	[Co ₈ (CO) ₁₆ (μ-CO) ₄ P] (45)	119
5.2.10	[Co ₉ (CO) ₂₁ P ₃] (46)	120
5.2.11	Kokkristalliat [[Cr(CO) ₅]{Co(CO) ₃ } ₃ P] und [Co ₄ (CO) ₁₂] (47)	121
5.2.12	[Co ₉ (CO) ₂₄ (μ ₄ -P) ₃] (16)	122
5.2.13	[Co ₁₀ (CO) ₂₄ (μ-CO) ₂ (μ ₅ -P) ₂ (μ ₆ -P ₂)] (48)	123
5.2.14	[Co ₁₀ (CO) ₂₄ (μ-CO) ₂ (μ ₅ -P) ₂ (μ ₆ -P ₂)]·C ₆ H ₁₄ (48·C ₆ H ₁₄)	124
5.2.15	[Co ₁₆ (CO) ₃₀ P ₆] · 2 C ₇ H ₈ (49· 2 C ₇ H ₈)	125
5.2.16	Neue Polymorphe der Cobalt–Phosphor- und Cobalt–Arsen-Cluster	126
5.2.17	[(Dmp ₂ NacNac)GaCl ₂] (51)	132
5.2.18	[(Dmp ₂ NacNac)InCl ₂] (52)	133
5.2.19	[(Dipp ₂ NacNac)Ga{P(SiMe ₃) ₂ }Cl] (53)	134
5.2.20	[(Dipp ₂ NacNac)In{P(SiMe ₃) ₂ }Cl] (54)	135
5.2.21	[(Dipp ₂ NacNac)Ga{As(SiMe ₃) ₂ }Cl] (55)	136
5.2.22	[(Dipp ₂ NacNac)In{As(SiMe ₃) ₂ }Cl] (56)	137
5.2.23	[(Dipp ₂ NacNac)Ga(PH ₂) ₂] (57)	138
5.2.24	[(Dipp ₂ NacNac)In(PH ₂) ₂] (58)	139
6	Zusammenfassung	140
6.1	Übergangsmetallcarbonylverbindungen mit phosphor- und arsenhaltigen Liganden	140
6.2	Neue Cobalt–Phosphor-Cluster	142

6.3	Phosphanid- und arsanidhaltige Gruppe 13 Verbindungen mit β -Diketiminatoliganden	145
6.4	Darstellung von Indiumphosphid-Nanopartikel ausgehend von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (60)	146
7	Anhang	148
7.1	Liste der verwendeten Abkürzungen	148
7.2	Liste der nummerierten Verbindungen	150
7.3	Literaturverzeichnis	152
7.4	Danksagung	155

1 Einleitung

1.1 Nanopartikel

Die Größenangabe „Nano“ ist Namensgeber einer der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts, der Nanotechnologie.^[1] Nanomaterialien gehören zu den vielversprechendsten Materialien unserer Zeit. Zu diesen zählen alle Materialien, die zwischen einem und 100 nm groß sind. 80 % der Nanomaterialien sind Nanopartikel. Die restlichen 20 % bestehen aus Nanostäbchen und Nanoplättchen.^[2,3] Ein Nanometer ist $1 \cdot 10^{-9}$ m. Das ist der millionste Teil eines Millimeters. In diesem Punkt am Ende des Satzes würden circa zehn Milliarden Nanopartikel Platz finden.^[4] Das enorme Anwendungspotential beruht auf der Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Oberfläche, Form und Größe der Partikel, welche in vielen Fällen individuell eingestellt werden können. Dies führt zu einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten hinsichtlich katalytischer, optischer und magnetischer Eigenschaften.^[5,6] Die größenabhängigen Eigenschaften der Partikel können durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen variiert werden. Ziel ist es, möglichst einheitliche monodisperse Partikel mit einer gewünschten Größenverteilung zu synthetisieren. Weitere wichtige Charakteristika von Nanopartikel sind ihre zu meist gänzlich unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu ihren makroskopischen Vertretern.^[4]

Die Nanotechnologie umfasst eine Vielzahl von verschiedenen Fachgebieten wie der Medizin, der Pharmazie, der Physik und der Chemie. Heute findet man zum Beispiel Silbernanopartikel aufgrund ihrer antibakteriellen Eigenschaften in Socken und Funktionswäsche. Die Silbernanopartikel haben im Vergleich zu makroskopischem Silber aufgrund ihrer extrem großen Oberfläche eine weitaus bessere Wirkung gegen Bakterien als ein Stück Silber. Auch die Lebensmittelindustrie hat die Nanotechnologie für sich entdeckt. In Form von Nanoverkapselungen wird Ascorbinsäure als Oxidationsschutz für Speiseöle und Milchprodukte derzeit lebensmittelrechtlich geprüft.^[7] Die Pharmazie nutzt sie, indem sie Arzneistoffe in Nanokapseln an den gewünschten Wirkungsort transportiert und dort kontrolliert freisetzt. Hierdurch werden Nebenwirkungen drastisch reduziert.^[8] Ein anderes Beispiel ist das meist eingesetzte Weißpigment Titandioxid. Nanopartikel aus Titandioxid kommen in Fassadenfarben als schmutzabweisende und selbstreinigende Oberfläche, als UV-Filter in Sonnenschutzmittel, in Kosmetika und Medikamenten zur Anwendung.^[1,2,4] Wenn es um magnetische und katalytische Eigenschaften geht, stehen vor allem die Metallphosphid-Nanopartikel im Fokus des Interesses.^[9,10] Auch hohe thermische und chemische Stabilität sowie Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation, Feuchtigkeit und verdünnten Säuren sind charakteristisch für diese Materialien. Eine dünne Schicht aus einem Übergangsmetallphosphid ist als potentielle Oberflächenschutzschicht von Materialien einsetzbar.^[10,11]

1.2 Synthese von Nanopartikel

Zur Darstellung von Nanopartikeln gibt es mehrere Herangehensweisen. Die Partikel können in der Gasphase, in der Flüssigphase oder durch Zerkleinerung hergestellt werden. Bei Letzterem werden die Ausgangsstoffe mit Hilfe einer Hochenergie-Kugelmühle in einem Mahlprozess pulverisiert. Hier ist eine gezielte Kontrolle der Partikelgröße jedoch schwierig. Auch können die Partikel durch Abrieb der Mahlkörper verunreinigt werden. Diese Methode fällt unter die sogenannte „Top-Down“ Strategie, in der man von größeren Ausgangsstoffen ausgeht und diese zerkleinert.^[3] Die bedeutendste Gasphasendarstellung ist das CVD-Verfahren (CVD = Chemical Vapor Deposition bzw. Chemische Gasphasenabscheidung). Hierzu werden die Edukte im Vakuum verdampft, wobei sich die Ausgangsstoffe als feiner Film auf einer meist beheizten Oberfläche abscheiden und anschließend miteinander reagieren.^[2] Für Flüssigphasenprozesse werden im Vergleich zur Synthese in der Gasphase weitaus geringere Temperaturen benötigt.^[2] Beim Flüssigphasenprozess werden die Ausgangsverbindungen, die sogenannten Einkomponentenvorstufen oder Präkursoren, in Lösung gebracht und thermolysiert. Durch geeignete Liganden bzw. Stabilisatoren werden die dabei entstehenden Folgeprodukte stabilisiert. Dies ermöglicht eine bessere Kontrolle von Größe und Form. Nach Aufreinigung können die Partikel getrocknet und isoliert werden. Sowohl die Darstellung in der Gas-, wie auch in der Flüssigphase zählen zu der sogenannten „Bottom-Up“ Methode. Hier werden die Partikel gezielt aus kleinen Bausteinen wie Atomen oder Molekülen aufgebaut.^[3]

1.2.1 Verwendung von Mehrkomponentenvorstufen für die Synthese von Metallphosphid-Nanopartikel unter Einsatz verschiedener Phosphorquellen

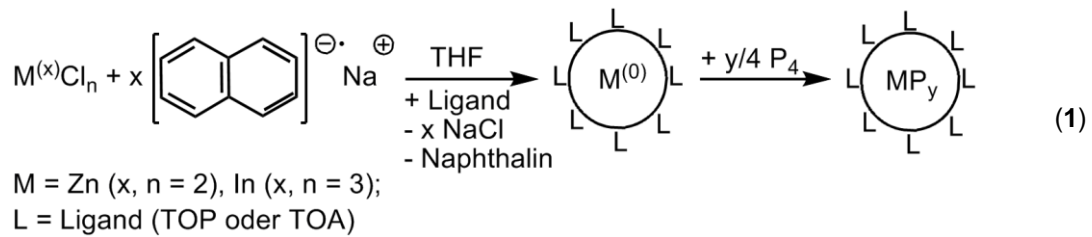
Exkurs: Phosphor - Fluch und Segen

„Ihr hattet nie die leiseste Vorstellung davon, was passiert, wenn Bomben auf eine Stadt fallen. [...] Die ganze Stadt in Flammen. Sogar die Pfützen auf den Straßen brennen. Es sind Pfützen aus geschmolzenem Phosphor. Er klebt an den Schuhen wie glühender Hundedreck – ich muß es immer wieder abkratzen – als hätten Höllenhunde die Straßen besudelt. Du hättest bestimmt gelacht – meine Schuhe fangen immer wieder an zu brennen. Um mich herum, nehme ich an, sitzen Menschen in der Falle, Menschen in verschiedenen Stadien des Verbrennungstodes.“^[12] Dieses Zitat stammt von Werner Heisenberg aus dem ersten Akt des Theaterstückes *Kopenhagen* und macht die verheerenden Auswirkungen des Einsatzes der Phosphorbomben im Zweiten Weltkrieg deutlich. Entflammbarkeit und Toxizität sind die beiden Eigenschaften des weißen Phosphors, die für diese Schrecken verantwortlich sind.^[13] Elementarer, weißer Phosphor entzündet sich spontan an Luft und muss deshalb unter Wasser aufbewahrt werden. Auch ist Phosphor in seiner Giftigkeit nicht zu unterschätzen. Während die meisten Menschen bei Giften

zuerst an Arsen denken, steht das leichtere Homologe Phosphor dem Arsen in seiner Giftigkeit in nichts nach. Bereits 0.1 g weißer Phosphor führen nach oraler Aufnahme zum Tod.^[14] Aufgrund von vielen Todesfällen durch den Verzehr von Streichholzköpfen im 19. Jahrhundert, sei es durch Unwissenheit, oder bewusst zur Selbsttötung und der bei den Arbeitern in den Streichholzfabriken gefürchteten Phosphornekrose,^[15] geriet Phosphor immer stärker in Verruf. Als der Phosphor dann schließlich in beiden Weltkriegen in Form von Phosphorbrandbomben zum Einsatz kam, hatte dieser den traurigen Höhepunkt seiner Berühmtheit erreicht. Ausgerechnet die Stadt Hamburg, in der Hennig Brand im Jahre 1669 den weißen Phosphor entdeckte, wurde 1943 mit Hilfe eben dieses Elements unter dem Codename „Operation Gomorrha“ zerstört.^[16] Jedoch dürfen die positiven Eigenschaften des Phosphors nicht außer Acht gelassen werden. Vor allem der Einsatz von phosphathaltigen Düngemitteln und Pestiziden führte dazu, dass es möglich war, die immer größer werdende Bevölkerung zu ernähren. Zudem erleichtert der Einsatz von phosphorhaltigen Haushalts- und Arzneimittel das tägliche Leben wesentlich.^[13] Am bedeutendsten erscheint jedoch die überragende Rolle des Elements Phosphor als fundamentaler Bestandteil aller lebenden Organismen. Vor allem Muskeln, Nerven und Gehirn, sowie die Knochen und Zähne des Menschen bestehen zu einem großen Anteil aus Phosphorverbindungen. Aus phosphorhaltigen Nukleotiden ist der genetischen Code des Lebens, die DNA, in der die gesamte Erbinformation gespeichert ist, aufgebaut.^[17,18] Ohne Phosphor ist kein Leben möglich. Somit gehört Phosphor zu den essentiellsten Elementen des Lebens.

Synthese von Metallphosphid-Nanopartikeln ausgehend von Mehrkomponentenvorstufen

Zur Darstellung von Metallphosphid-Nanopartikeln im Flüssigphasenprozess stehen diverse Phosphorquellen zur Verfügung. Einige der wichtigsten sind P_4 , PH_3 , PPh_3 , TOPO (Trioctylphosphinoxid) und $P(SiMe_3)_3$. Ausgehend von einer Metallverbindung als Metallquelle und der jeweiligen Phosphorquelle können mit Hilfe von stabilisierenden Liganden Nanopartikel erhalten werden. Vor allem die Arbeitsgruppe um Mézailles nutzte verstärkt weißen Phosphor als eine ihrer Vorstufen für die Synthese von diesen. Mézailles *et al.* ging von Metallsalzen aus, die sie mit Natriumnaphthalenid und einem Liganden wie Trioctylphosphan (TOP) oder -amin (TOA) umsetzten, wobei hochreaktive Metall(0)-Nanopartikel entstanden sind. Diese Partikel wurden weiter mit weißem Phosphor versetzt und der Reaktionsverlauf mittels $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet. Am Ende der Reaktion konnte im NMR-Spektrum kein Signal für P_4 detektiert werden (Gleichung 1).^[19] Die hohe Reaktivität des weißen Phosphors erlaubt überdies die Synthese der Partikel bei relativ niedrigen Temperaturen, wodurch die Herstellungsmethode vereinfacht wird.^[20]



Weitere Untersuchungen gehen von weißem Phosphor als „single source of P“ in der Darstellung von Nickelphosphid-Nanopartikel aus. Die zuvor aus $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) synthetisierten und mit TOPO und OIA (Ölsäure) stabilisierten Nickelnanopartikel wurden mit P_4 in Toluol bei 100 °C gerührt. Nach Aufreinigung konnten Ni_2P -Nanopartikel isoliert und mittels TEM-Aufnahmen (TEM = Transmissionselektronenmikroskopie) und Pulverdiffraktometrie charakterisiert werden.^[21]

Ein weiteres Anwendungsgebiet für weißen Phosphor als Quelle ist die Synthese von Palladiumphosphid-Nanopartikel mit der allgemeinen Summenformel Pd_xP_y . Dazu wurden weißer Phosphor und Palladium(0)-Nanopartikel miteinander umgesetzt. Mézailles *et al.* veröffentlichten 2013 die Darstellung von PdP_2 -Nanopartikel, in der sie Palladiumnanopartikel mit P_4 in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen und bei unterschiedlichen Temperaturen erhitzen. Je nach angewandten Reaktionsbedingungen entstanden Pd_3P -Partikel in amorpher Form und kristalline Pd_5P_2 -Partikel. Weiter wurden die Pd_3P - bzw. Pd_5P_2 -Partikel erneut mit P_4 versetzt und erhitzt, wobei in beiden Fällen PdP_2 -Nanopartikel zugänglich gemacht werden konnten (Abbildung 1).^[22]

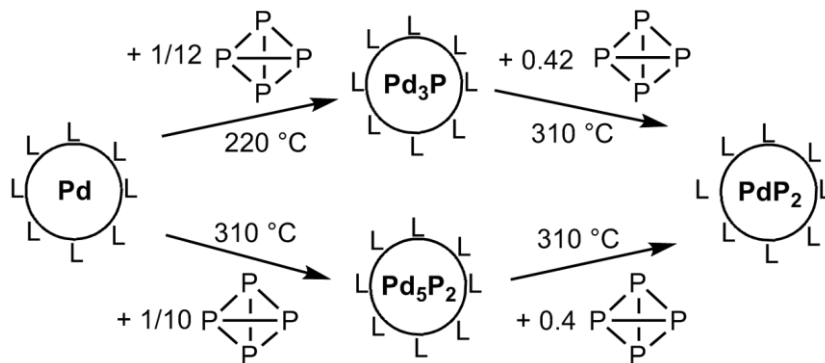
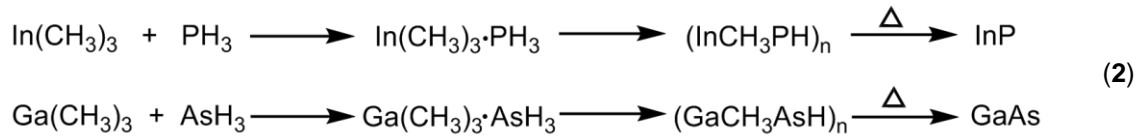


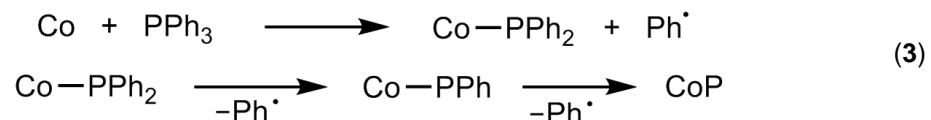
Abbildung 1: Synthese von Pd_xP_y - ($x = 1, 3, 5$; $y = 1, 2$) Nanopartikel mit Hilfe der Liganden L (OIA (Ölsäure), ODE (1-Octadecen), TOPO (Trioctylphosphinoxid)).^[20]

Literaturbekannt ist nicht nur der Einsatz von weißem Phosphor, sondern auch die Verwendung von gasförmigen Verbindungen wie Phosphan (PH_3). PH_3 wurde bereits in den frühen 1960er-Jahren von den Arbeitsgruppen um Toeniskoetter und Harrison zur Synthese von Metallphosphiden der Elemente der Gruppe 13 verwendet. Vor allem Gallium- und Indiumphosphid, sowie die arsenanalogen Gallium- und Indiumarsenide, sind schon lange Ziel der Materialforschungen, um sie gezielt in der Halbleiterindustrie einzusetzen. Zur Darstellung

von InP bzw. GaAs gingen beide Forschungsgruppen von zwei unterschiedlichen Edukten, den Trimethylindium und PH_3 bzw. Trimethylgallium und Arsan (AsH_3) aus. Nach mehreren aufwändigen Reaktionsschritten erhielten sie nach der Thermolyse der Zwischenprodukte die gewünschten Verbindungen GaAs bzw. InP (Gleichung 2).^[23,24]

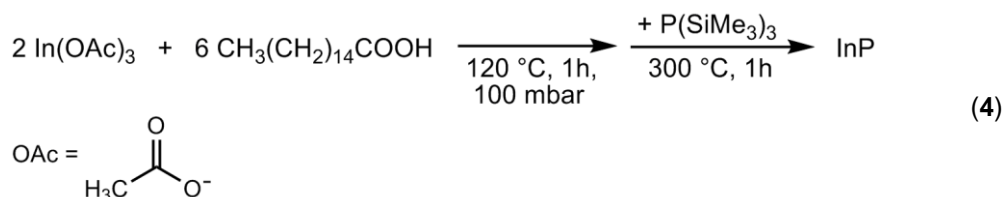


Neben P_4 und PH_3 eignen sich weitere Phosphorverbindungen zur Synthese von Metallphosphid-Nanopartikel. Die Arbeitsgruppen um Yang und Robinson verwendeten PPh_3 und TOPO zur Darstellung von Cobaltphosphid-Nanopartikel. Yang *et al.* wogen Cobaltpulver und PPh_3 in eine Quarzampulle ein und erhitzen sie auf 385°C . Dabei bildeten sich durch eine neue Variante der klassischen Ullmann-Reaktion CoP-Nanopartikel (Gleichung 3).^[25]



Daneben konnten Robinson *et al.* Cobaltphosphid-Nanopartikel synthetisieren, indem sie TOPO nicht nur als Phosphorquelle, sondern auch als Lösungsmittel verwendeten. Hierzu setzten sie Präkursoren wie $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ (acac = Acetylaceton), $[\text{Co}(\text{OIA})_2]$ und $[\text{Co}(\text{OIA})_n(\text{acac})_{2-n}]$ ($n = 1.5, 1.8$) mit TOPO unter verschiedenen Reaktionsbedingungen um und konnten Co_2P -Nanopartikel in unterschiedlicher Reinheit erhalten.^[26]

Eine weitere wichtige und oft eingesetzte Verbindung, die Phosphor zugänglich macht, ist das kostspieligere Tris(trimethylsilyl)phosphan ($\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$). Vor allem die Arbeitsgruppen um Peng und Chaudret arbeiten verstärkt mit dieser Phosphorquelle und stellten erfolgreich Nanopartikel der Elemente der 13. und 15. Gruppe her. Beide gingen dazu von den Präkursoren Indiumacetat und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ aus und setzten beides in Hexadecansäure und ODE (1-Octadecen) um, wobei Indiumphosphid-Nanopartikel erhalten werden konnten (Gleichung 4).^[26-29] Eine ähnliche Syntheseroute verfolgte die Arbeitsgruppe um Peng zur Darstellung von InAs, indem sie die arsenanalogue Verbindung $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ verwendeten und mit einem Indium(III)salz thermolisierten.^[30]



1.2.2 Verwendung von Einkomponentenvorstufen für die Synthese von Metallphosphid-Nanopartikel

Bei den im vorherigen Kapitel beschriebenen Darstellungsmethoden von Metallphosphid-Nanopartikeln wurden mehrere Komponenten als Vorstufen (engl.: Multi-Source-Precursor) verwendet. Jedoch ist die Verwendung von Einkomponentenvorstufen (engl.: Single-Source-Precursor) zur Synthese von Nanopartikel effektiver, da in ihr bereits alle für die Nanopartikel gewünschten Komponenten enthalten sind und diese in einer definierten Stöchiometrie vorliegen. Denn eine der größten Herausforderungen bei der Darstellung von Nanopartikeln ist die Kontrolle des Verhältnisses der Elemente zueinander in den Partikeln.^[31] Die Stöchiometrie der Elemente beeinflusst die Eigenschaften der Partikel grundlegend und kann durch den Einsatz geeigneter Einkomponentenvorstufen variiert werden.^[11,32] Auch ist es möglich, unter vergleichbar milderen Reaktionsbedingungen und mit geringerem Syntheseaufwand in einer sogenannten „one-pot“ Synthese Nanopartikel darzustellen. Einkomponentenvorstufen liegen meist als Feststoffe vor und sind oft weniger empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, weniger flüchtig, weniger toxisch oder weniger brennbar als die für die Synthese der gewünschten Partikel eingesetzten Mehrkomponentenvorstufen.^[33] Durch die Verwendung von Einkomponentenvorstufen wird die Aufreinigung der Nanopartikel erleichtert, da meistens Partikel mit wenigen bis keinen Verunreinigungen erhalten werden können. Die bei der Darstellung entstandenen Nebenprodukte liegen meist gasförmig vor und lassen sich durch Anlegen eines Vakuums einfach entfernen.

Im eigenen Arbeitskreis und in Kooperation mit dem Arbeitskreis um Chaudret war es möglich, Nanopartikel ausgehend von einer Einkomponentenvorstufe darzustellen. Durch Verwendung des Übergangsmetallkomplexes $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ (**1**) konnten mit den stabilisierenden Liganden OIA und HDA (Hexadecylamin) bei 150 °C Eisenphosphid-Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 3.4 nm erhalten und isoliert werden (Abbildung 2).^[34]

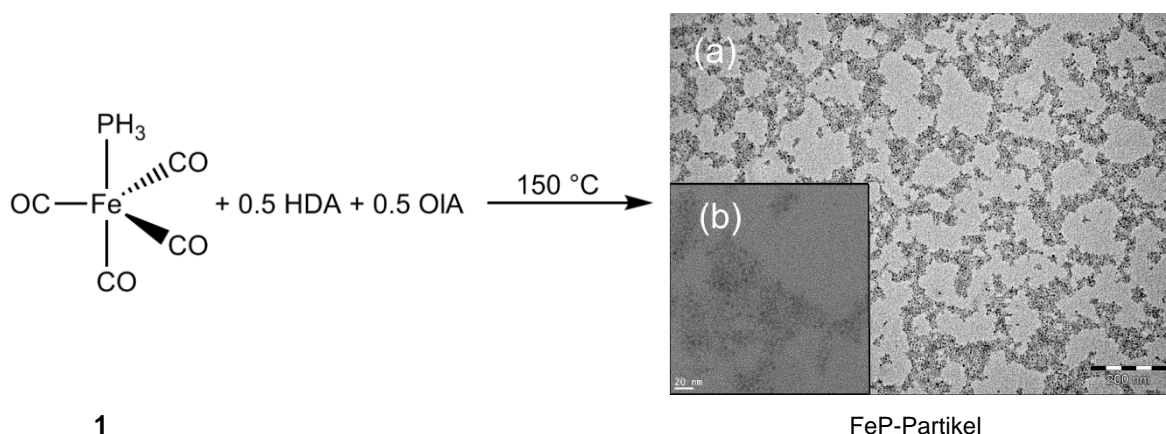
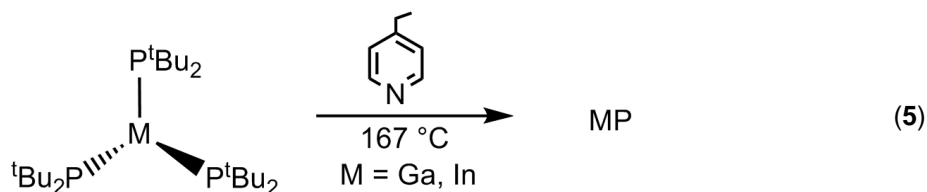


Abbildung 2: Schematische Darstellung von (a) TEM- und (b) HRTEM-Aufnahme (HRTEM = Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie) der Zersetzungsprodukte der Thermolyse der Einkomponentenvorstufe $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$ (**1**) stabilisiert mit HDA und OIA.^[34]

Ein weiteres Beispiel für die Verwendung von Einkomponentenvorstufen zur Darstellung von Übergangsmetallphosphid-Nanopartikel sind die von O'Brien *et al.* synthetisierten Cobaltphosphid-Nanopartikel. Hierzu wurde der Präkursor $[\text{Co}(\text{Se}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2]$ eingesetzt und durch Variation der Reaktionszeit gelang es, Cobaltphosphid-Partikel mit unterschiedlicher Stöchiometrie (Co_2P und CoP) zu erhalten.^[35] Die Arbeitsgruppe um O'Brien arbeitete überdies an der Darstellung von Gruppe 13/15 Verbindungen. Es gelang ihnen, durch das Refluxieren der Präkursoren $\text{Ga}(\text{P}^t\text{Bu}_2)_3$ bzw. $\text{In}(\text{P}^t\text{Bu}_2)_3$ in 4-Ethylpyridin gezielt GaP- bzw. InP-Partikel zugänglich zu machen (Gleichung 5).^[36,37]



1.3 Potentielle Einkomponentenvorstufen und deren Synthese

1.3.1 Überblick der Übergangsmetallphosphid- und arsenidverbindungen

Wie bereits im eigenen Arbeitskreis und in der vorhergegangenen Diplomarbeit der Autorin gezeigt wurde, eignen sich P–H-funktionelle Carbonylkomplexe als Einkomponentenvorstufen für die Darstellung von Nanopartikel.^[34,38,39] Durch die Verwendung von Einkomponentenvorstufen vereinfacht sich die Synthese von Nanopartikel erheblich, da es möglich ist, mit einer vorab definierten Stöchiometrie der Elemente sowie bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen zu arbeiten. Da das bei der Zersetzung entstehende CO leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann, führt diese Methode zu besonders reinen Partikeln.

Carbonylkomplexe, mit terminalen Phosphan- bzw. Arsanliganden, wurden in der Literatur nur selten beschrieben. Vor allem zweikernige Komplexe mit verbrückenden PH_2 -Liganden sind nur wenig bekannt. Vahrenkamp *et al.* publizierten 1978 die Komplexe $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Cr, V}$) mit PMe_2 -verbrückenden Liganden (Abbildung 3).^[40] Dazu ließen sie beispielsweise die Ausgangsverbindungen HPMe_2 und $[\text{V}(\text{CO})_6]$ miteinander reagieren und erhielten die Vanadiumverbindung $[(\text{CO})_4\text{V}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$. Weitere zweikernige Beispiele der Übergangsmetalle Chrom und Mangan wurden ebenfalls von Vahrenkamp *et al.* beschrieben. Der Unterschied in den Molekülstrukturen besteht in den geänderten elektronischen Verhältnissen. Dies resultiert in einem neuen Komplex, in dem die 18-Valenzelektronenregel eine V–V-Doppelbindung (Abbildung 3) fordert.^[40]

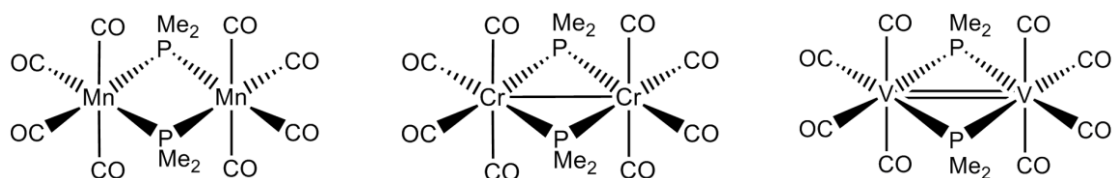


Abbildung 3: PMe₂-verbrückte Verbindungen [(CO)₄M(μ-PMe₂)₂] (M = Mn, Cr, V).^[40]

Schäfer *et al.* gelang es, weitere zweikernige und sogar dreikernige Komplexe des Mangans ($[(\text{CO})_4\text{MnPH}_2]_2$ (**2**) und $[(\text{CO})_4\text{MnPH}_2]_3$ (**3**)) ohne direkte Metall–Metall-Bindung zu synthetisieren und röntgenographisch zu charakterisieren. Dabei beschrieben sie die erste Ringverbindung mit PH₂-Gruppen als Ringbestandteilen (Abbildung 4).^[41,42]

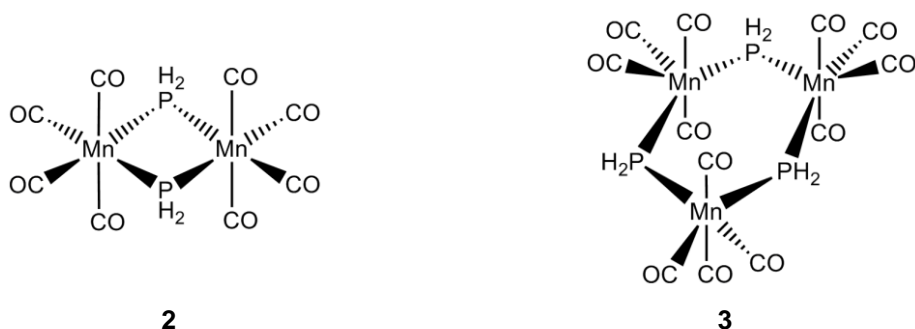


Abbildung 4: PH₂-verbrückte Manganverbindungen $[(\text{CO})_4\text{MnPH}_2]_2$ (**2**) und $[(\text{CO})_4\text{MnPH}_2]_3$ (**3**).^[41,42]

Neben Mangankomplexen wurden P–H-funktionelle einkernige Komplexe des Chroms und Wolframs ausführlich in der Literatur diskutiert.^[43] Im eigenen Arbeitskreis gelang es, diesen interessanten Komplextyp durch zweikernige PH₂-verbrückende Verbindungen mit und ohne endständigen PH₃-Liganden zu erweitern (Abbildung 5).^[39,44] Die Verbindungen des Wolframs $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**4**) und $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (**5**) mit einem bzw. zwei endständigen PH₃-Liganden wurden durch die Bestrahlung von $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**6**) mit P(SiMe₃)₃ in THF und anschließender Methanolyse dargestellt. Auf diesem Syntheseweg entsteht als Hauptprodukt Verbindung **4**. Zudem war es möglich, die zweikernigen Verbindungen **4** und **5** auch durch die Bestrahlung von $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ zu synthetisieren, wobei bevorzugt Verbindung **5** entsteht. Setzt man zwei Äquivalente $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ mit einem Äquivalent P₂(SiMe₃)₄ um und methanolisiert anschließend das Reaktionsgemisch, erhält man Verbindung $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**7**), in der die P₂H₄-Gruppe von zwei W(CO)₅-Gruppen koordiniert wird (Abbildung 5). Diese Synthesewege vermeiden den Einsatz des schwierig handhabbaren und giftigen Monophosphans PH₃ bzw. Diphosphans P₂H₄ und erleichtern die Einstellung der Reaktionsverhältnisse, da man das Arbeiten mit gasförmigen bzw. leicht zur Disproportionierung neigenden Verbindungen vollständig umgeht.

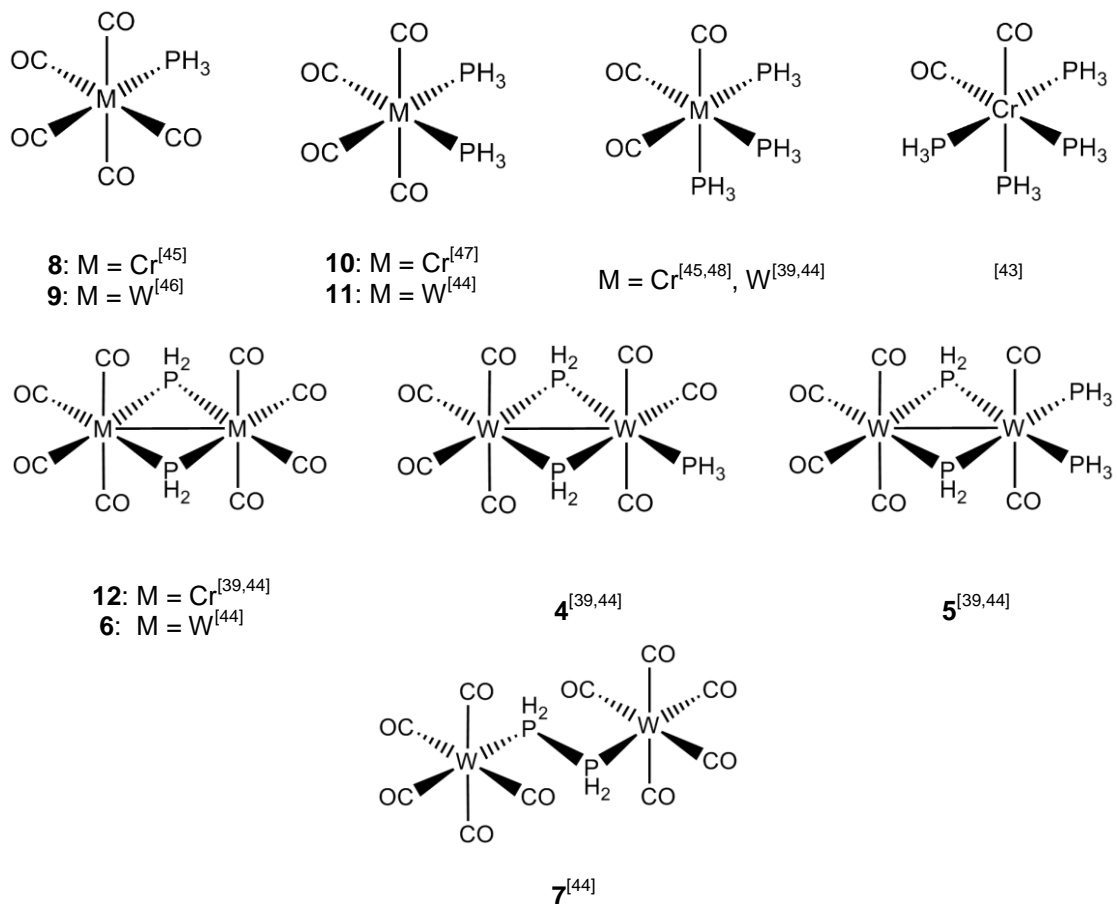


Abbildung 5: Überblick aller Carbonylkomplexe des Chroms und Wolframs mit terminalen PH_3 -Liganden.

Neben den phosphorhaltigen Carbonylkomplexen sind auch Komplexe mit anderen Liganden der Elemente der Gruppe 15 von Bedeutung. Insbesondere sind die arsenanalogen Komplexe bei Weitem weniger bekannt als die des Phosphors. Es gibt nur wenige in der Literatur beschriebenen Verbindungen mit terminalen Arsanliganden. Die Arbeitsgruppe um Vahrenkamp konnte Dimethylarsan- und Methylarsan-Komplexe synthetisieren. Dazu setzte sie die reaktiven $[M(CO)_5(thf)]$ ($M = Cr, Mo, W$) Derivate, mit $HAsMe_2$ bzw. H_2AsMe um und isolierten die Verbindungen $[(CO)_5M(AsHMe_2)]^{[49]}$ und $[(CO)_5M(AsH_2Me)]^{[50]}$ (Abbildung 6). Bereits ein paar Jahre zuvor synthetisierten Fischer *et al.* Arsancarbonylkomplexe mit der Summenformel $[M(CO)_5AsH_3]$ ($M = Cr, Mo, W$) in Ausbeuten von 8-14 % (Abbildung 6). Jedoch wurde die Darstellung dieser Verbindungen erschwert, da diese mit dem äußerst giftigen und gasförmigen Edukt, dem Arsan (AsH_3), durchgeführt wurde, wodurch sich exakte stöchiometrische Verhältnisse schwer einstellen ließen. Kristallographische Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.^[51]

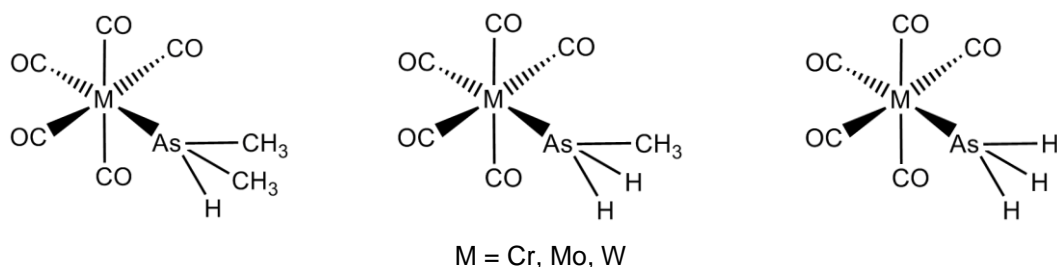
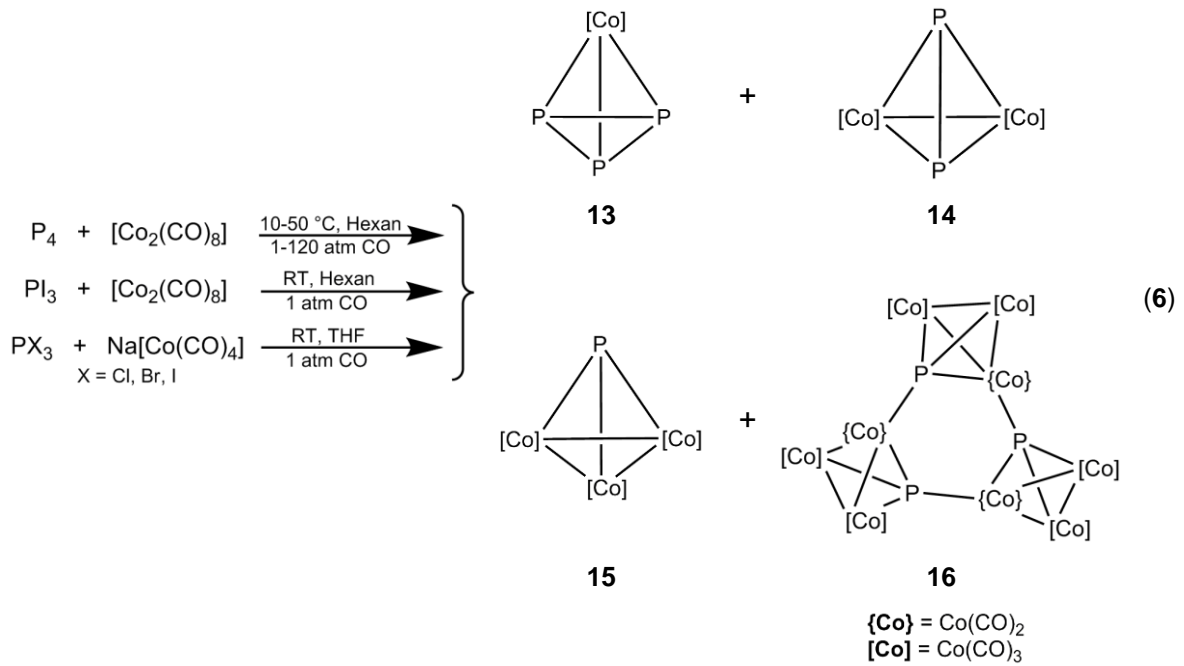


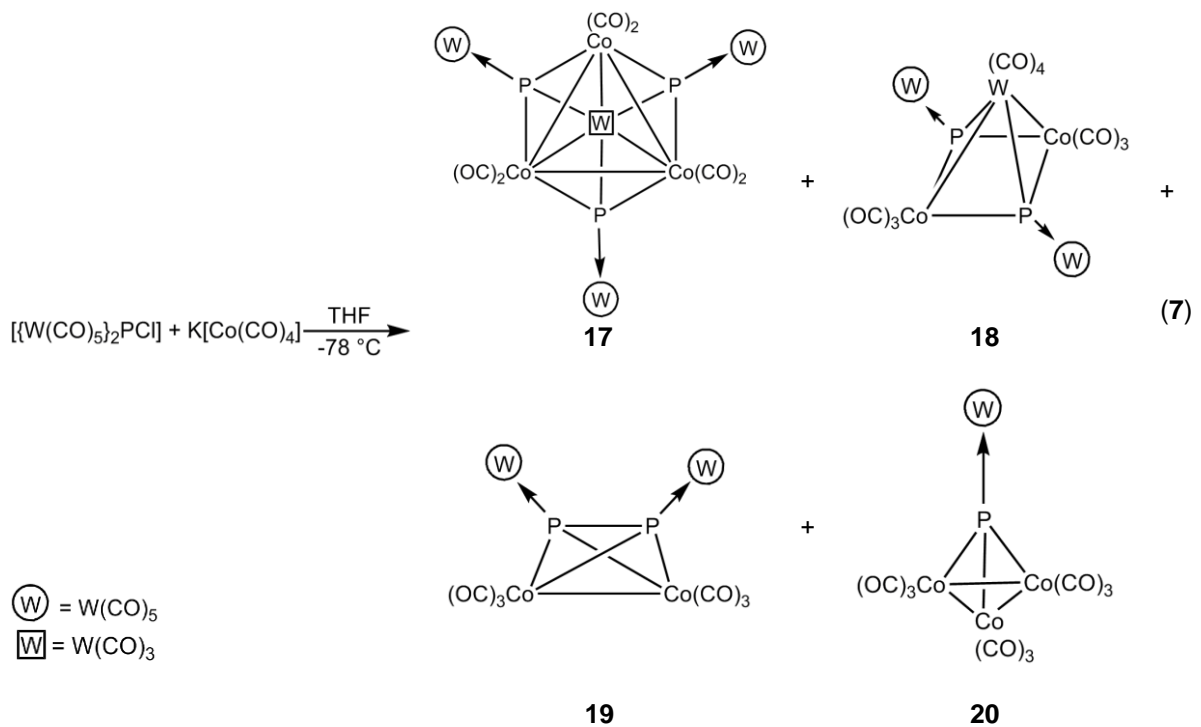
Abbildung 6: Arsankomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs. ^[49-51]

1.3.2 Cobaltphosphidcarbonyl-Cluster – Eigenschaften und Synthese

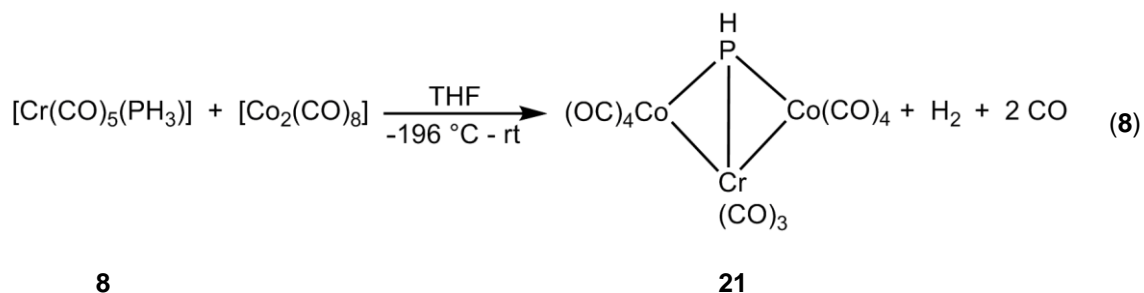
Wie bereits erwähnt, haben Übergangsmetallphosphid-Materialien einige Besonderheiten. Dazu gehören eine hohe katalytische Aktivität, interessante magnetische und elektronische Eigenschaften, hohe thermische Stabilität, Härte sowie Beständigkeit gegenüber Oxidation, Wasser und verdünnten Säuren.^[11,32,35] Jedoch sind nicht nur Metallphosphide der Übergangsmetalle Chrom, Molybdän und Wolfram von großem wissenschaftlichem Interesse. Bereits in den 70er Jahren wurden einige Arbeiten zur Synthese von Cobaltphosphidcarbonyl-Clustern veröffentlicht. Interessante Ergebnisse auf dem Gebiet der Pnictogenderivate der Cobaltcarbonyle erzielten vor allem Markó *et al.* Durch Umsetzung von weißem Phosphor oder den Phosphor(III)halogeniden mit Dicobaltoctacarbonyl bzw. Natriumtetracarbonylcobaltat unter CO-Atmosphäre war es möglich, vier Cobalt-Phosphor-Komplexe mit der Summenformel $P_n[Co(CO)_3]_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$) zu erhalten ($[CoP_3(CO)_3]$ (**13**), $[Co_2P_2(CO)_6]$ (**14**), $[Co_3P(CO)_9]$ (**15**), $[Co_3P(CO)_8]_3$ (**16**)) (Gleichung 6). Alle Verbindungen entstehen nebeneinander, wobei durch unterschiedliche Verhältnisse von Cobalt zu Phosphor die Hauptproduktbildung variiert werden kann. Die dreikernige Verbindung **15** ist das instabilste, nicht isolierbare Produkt dieser Reihe, während es sich bei der zweikernigen Verbindung **14** um das stabilste Produkt handelt.^[52]



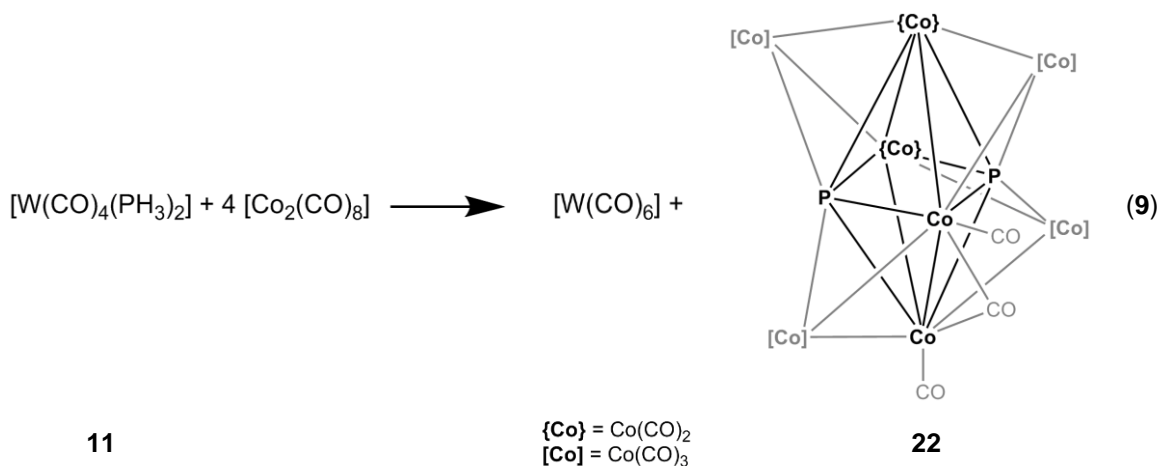
Im Jahre 2005 wurden im eigenen Arbeitskreis neue Übergangsmetallkomplexe mit Elementen der Gruppe 15, vor allem des Phosphors, synthetisiert. Dazu wurde die Chlorophosphinidenverbindung $[W(CO)_5]_2PCl$ mit Kaliumtetracarbonylcobaltat umgesetzt und es konnten die neuen Produkte $[WCo_3(CO)_{12}\{\mu_3-PW(CO)_5\}_3]$ (**17**) und $[(CO)_4WCo_2(CO)_6\{\mu_3-PW(CO)_5\}_2]$ (**18**), ebenso wie die bereits von Huttner *et al.* und Vahrenkamp *et al.* beschriebenen Produkte $[Co_2(CO)_6(\mu, \eta^2-P_2\{W(CO)_5\}_2)]$ (**19**)^[53] und $[Co_3(CO)_9(\mu_3-P\{W(CO)_5\})]$ (**20**)^[54] (Gleichung 7) synthetisiert werden.^[55] Die Komplexe **19** und **20** konnten auch durch die Umsetzung von $[W(CO)_5]_2PCl_3$ mit $K[Co(CO)_4]$ hergestellt und isoliert werden.^[55]



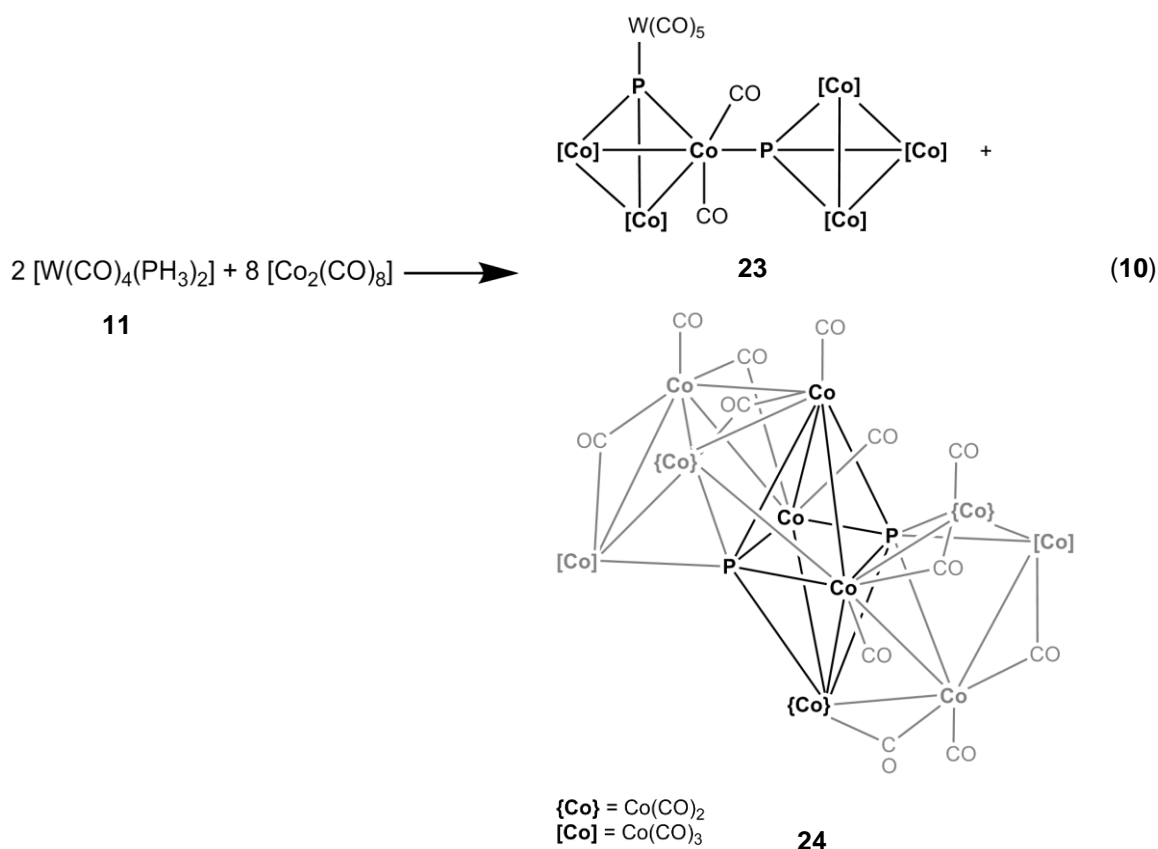
Bereits 20 Jahre zuvor veröffentlichte der Arbeitskreis um Vahrenkamp einen anderen Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$ (**20**).^[54] Hierzu setzten sie den PH_3 -funktionellen Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**9**) mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ um. Urry *et al.* arbeiteten bereits mit ähnlichen Startverbindungen, indem sie $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Lösung immer wieder auf -196 °C kühlten und unter Vakuum auftauen ließen („Freeze-Pump-Thaw“), wobei Verbindung $[\text{HPCo}_2\text{Cr}(\text{CO})_{11}]$ (**21**) isoliert werden konnte (Gleichung 8).^[56]



Im eigenen Arbeitskreis war es möglich, Cobaltcarbonyl-Cluster mit semi-interstiellen Phosphoratomen darzustellen. Dies gelang durch die Umsetzung der Wolframphosphanverbindung $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ (**11**) mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in unterschiedlicher Stöchiometrie. Durch die eingesetzte Stöchiometrie von **11** zu $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ von 1:1 konnte Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**) synthetisiert werden (Gleichung 9).^[57]

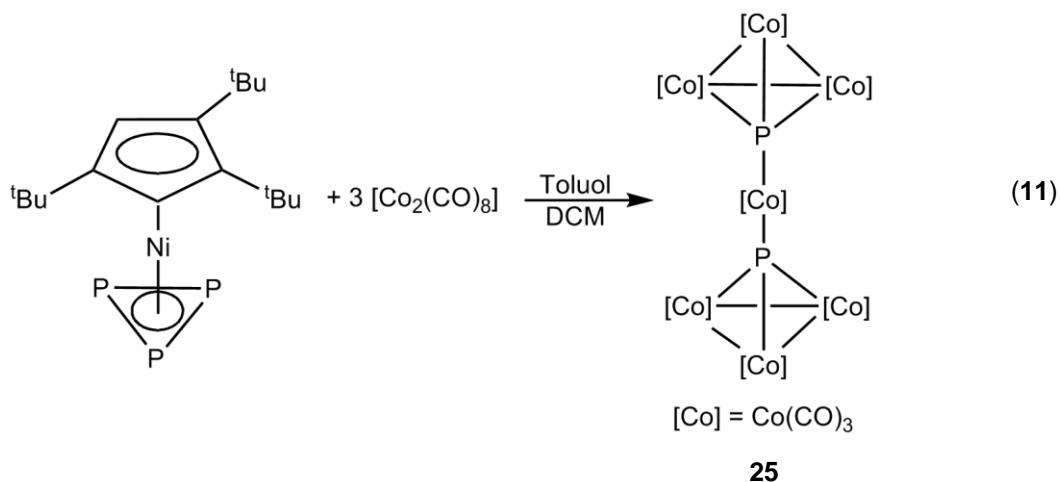


Ändert man die Stöchiometrie von $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{PH}_3)_2]$ (**11**) zu $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ nach 1:4, werden zwei weitere Verbindungen $[\{\text{Co}_3(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-PW}(\text{CO})_5\}\}\{\mu_4\text{-P}\}\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ (**23**) und $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (**24**) zugänglich (Gleichung 10).^[57]



Verbindung **23** zeigt zwei miteinander verbundene Co_3P -Tetraeder, wobei eine W(CO)_5 -Gruppe an ein Phosphoratom koordiniert. Zentrales Strukturmotiv der beiden Cobalt-Phosphor Verbindungen **22** und **24** ist ein Co_4P_2 -Oktaeder, dessen Flächen von mehreren Cobaltatomen überdacht werden (Gleichung 10).^[57]

Ein weiterer Cobalt-Phosphor-Cluster konnte ebenfalls im eigenen Arbeitskreis durch die Überschichtung einer Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in CH_2Cl_2 mit einer Lösung von $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ in Toluol synthetisiert werden. Dabei konnte das Reaktionsprodukt $[\text{Co(CO)}_3(\eta^1\text{-P}\{\text{Co(CO)}_3\}_2)]$ (**25**) in sehr geringen Ausbeuten isoliert werden (Gleichung 11).^[58]



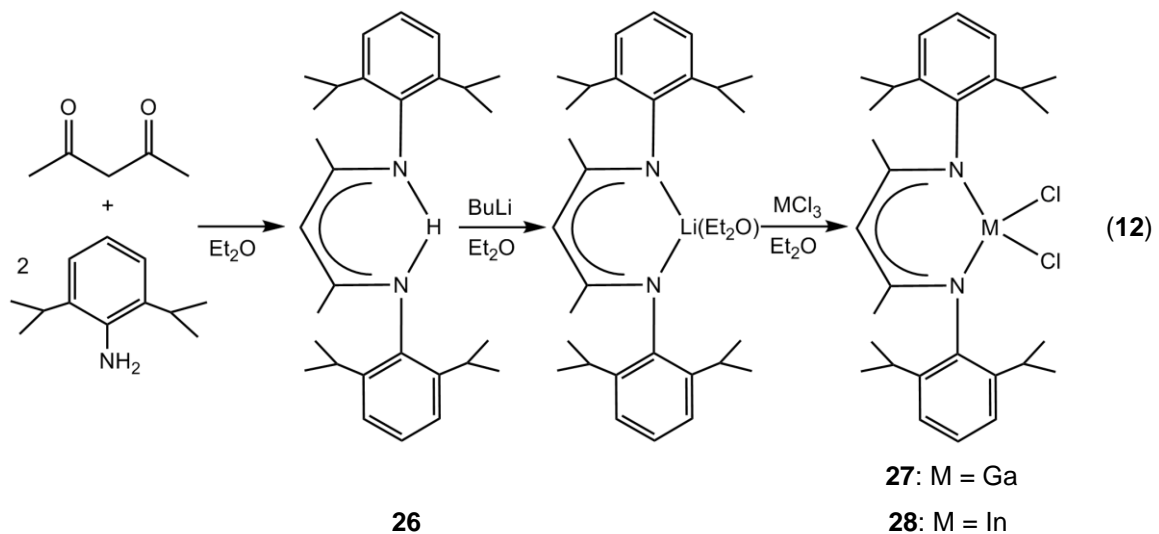
Das Strukturmotiv von **25** entspricht zwei Co₃P-Tetraedern, die über ein [Co(CO)₃]-Fragment miteinander verknüpft sind.

1.3.3 Verbindungen der Elemente Gallium und Indium mit β -Diketiminatoliganden

Neben Übergangsmetallphosphid- und -arsenid-Materialien werden in den letzten Jahren vermehrt Verbindungen der Gruppe 13/15 erforscht, die in der Halbleitertechnologie von entscheidender Bedeutung sind. Vor allem die optischen Eigenschaften von III-V-Halbleitermaterialien wie GaP, InP, GaAs und InAs sind von großem Interesse für Wirtschaft und Forschung. Durch die immer stärker werdende Nachfrage nach nachhaltiger Energie sowie energieeffizienten Beleuchtungen kommen III-V-Halbleitermaterialien vermehrt zum Einsatz. Zum Beispiel werden sie in lichtemittierenden Dioden (LEDs), die 5 % der Energie einer Glühlampe verbrauchen, oder in der Photovoltaik verwendet.^[59] Intel entwickelte sogenannte Hybrid-Silicium-Laser, bei denen es gelang, durch eine dünne Schicht aus InP die Lichterzeugung des Lasers zu verbessern.^[60,61]

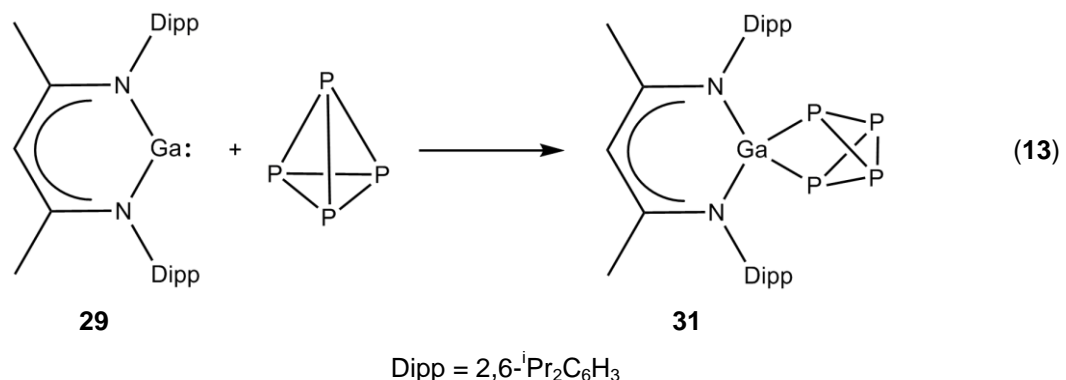
Um die Vorstufen solcher Materialien wie GaP, GaAs, InP und InAs zu synthetisieren, benötigt man stabile Verbindungen. Durch die Verwendung geeigneter Liganden ist es möglich, entsprechende Vorstufen zu erhalten. Ein solcher Ligand ist der β -Diketiminatoligand (β -Diketiminat oder NacNac = -HC[C(Me)N]₂), der für die Synthese einer Vielzahl von Metallkomplexen verwendet wird. β -Diketiminatoliganden haben einen stabilisierenden Effekt für Metalle in niedrigen Oxidationsstufen.^[62] Die Darstellung dieser β -Diketiminatoverbindungen ist vergleichsweise einfach und die anfallenden Kosten sind gering. Beispielsweise wurden von Power *et al.* Gruppe 13 Derivate des Galliums und Indiums mit β -Diketiminatoliganden synthetisiert. Dabei setzten sie [(Dipp)₂NacNac)H] (**26**)^[63] zu [(Dipp)₂NacNac)Li(Et₂O)]^[63]

(Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) um, um anschließend die Verbindung mit ECl_3 zu $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{ECl}_2]$ ($\text{E} = \text{Ga}$ (**27**), In (**28**)) reagieren zu lassen (Gleichung 12).^[64]



Weitere β -Diketiminatoverbindungen der Elemente Gallium und Indium in der seltenen Oxidationsstufe +1 wurden von Power *et al.* und Hill *et al.* synthetisiert und charakterisiert.^[65,66] Dazu wurde $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Li}]$ nacheinander mit „Gal“ und Kalium versetzt. Nach Aufarbeitung konnte die gewünschte Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}]$ (**29**) erhalten werden.^[66] Die indiumanaloge Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}]$ (**30**) konnte durch die Umsetzungen von $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{H}]$ (**26**) und InI erhalten werden.^[65] Verbindung **29** und **30** repräsentieren Carbenanaloga.

Die Aktivierung von P_4 durch $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}]$ (**29**) gelang der Arbeitsgruppe um Fischer, indem sie **29** mit P_4 im stöchiometrischen Verhältnis umsetzten. Dabei konnte eine der P–P-Bindungen des weißen Phosphors mit **29** aktiviert werden und Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaP}_4]$ (**31**) mit einem P_4 „butterfly“ Strukturmotiv wurde erhalten (Gleichung 13). Dies ist das erste literaturbekannte Beispiel für einen einzelnen Einschub einer monovalenten Gruppe 13 Elementverbindung in eine P–P-Bindung des P_4 Tetraeder.^[67] Somit können einwertige β -Diketiminatometallkomplexe auch zur Aktivierung kleinerer Moleküle genutzt werden.^[62]



Dass die zuvor beschriebenen Verbindungsklassen der Gruppe 13 Metalle mit β -Diketiminatoliganden auch als Einkomponentenvorstufen denkbar wären, bekräftigten die Beobachtungen von Hill *et al.* Die von ihnen synthetisierte und charakterisierte Verbindung [(Dipp₂NacNac)In] (**30**) ist photolabil sowie instabil in aromatischen Lösungsmitteln. Jedoch kann Verbindung **30** als Feststoff unter Lichtausschluss aufbewahrt oder als Lösung in Hexan gelagert werden. Die Aufbewahrung der Indiumverbindung **30** in aromatischen Lösungsmitteln unter Ausschluss von Licht führt zur Abscheidung von elementarem Indium bereits innerhalb von 48 Stunden.^[65] Dennoch scheinen solche Verbindungen ein Potential als Vorstufen für die Synthese von Nanomaterialien zu haben.

2 Aufgabenstellung

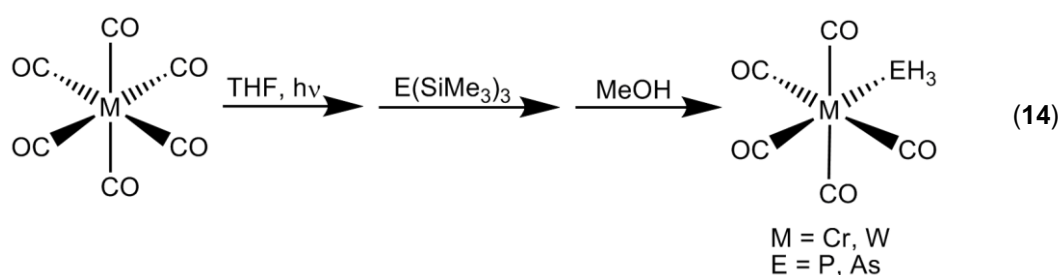
Die vorliegende Arbeit teilt sich in mehrere Themengebiete auf und beschäftigt sich vor allem mit der Synthese und Charakterisierung von möglichen Einkomponentenvorstufen für die weitere Umsetzung zu Übergangsmetallphosphid-Nanopartikeln bzw. Nanopartikeln der Elemente der 13. und 15. Gruppe. Im Detail sollten dazu folgende Ziele verfolgt werden:

- Anknüpfend an die vorangegangene Diplomarbeit der Autorin, Darstellung und Charakterisierung von Übergangsmetallcarbonylphosphanen und -arsanen und weitere Reaktivitätsuntersuchungen der erhaltenen Verbindungen durch die Umsetzung mit Dicobaltoctacarbonyl zur Synthese neuer Übergangsmetallphosphid- bzw. arsenid-Cluster
- Intensivere Untersuchung und Charakterisierung der in der vorangegangenen Diplomarbeit dargestellten Chromphosphid-Nanopartikel
- Synthese und Charakterisierung von neuen Cobalt-Phosphor-Clustern und Untersuchung ihrer Synthesebedingungen
- Einführung von phosphor- und arsenhaltigen Liganden in β -Diketiminatoverbindungen des Galliums und Indiums
- Verwendung von $[\text{In}\{\text{P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ als Einkomponentenvorstufe für die Darstellung von Indiumphosphid-Nanopartikeln

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung von Übergangsmetallphosphiden und -arseniden

Durch die Verwendung der im eigenen Arbeitskreis entwickelten Eintopfsynthese zur Darstellung der einkernigen Verbindungen $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**9**) und $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**32**)^[46] (Gleichung 14), ist es möglich, Carbonylkomplexe mit endständigen phosphor- bzw. arsenhaltigen Liganden, sowie PH_2 -verbrückende zweikernige Verbindungen mit und ohne endständigen PH_3 -Liganden, vereinfacht darzustellen. Hierzu wird der Hexacarbonylmetallkomplex in THF photolysiert, wobei eine Carbonylgruppe durch den schwächeren THF Liganden substituiert wird. Gibt man nun einen stärkeren Liganden wie $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ zur Reaktionslösung, kann dieser wiederum den schwächeren THF Liganden verdrängen. Bei der anschließenden Methanolyse des Zwischenprodukts und der darauffolgenden Aufreinigung durch Sublimation oder säulenchromatographischer Trennung, wird das gewünschte Produkt erhalten. Insbesondere können die einkernigen PH_3 - und AsH_3 -Ligandkomplexe in guten Ausbeuten erhalten werden.

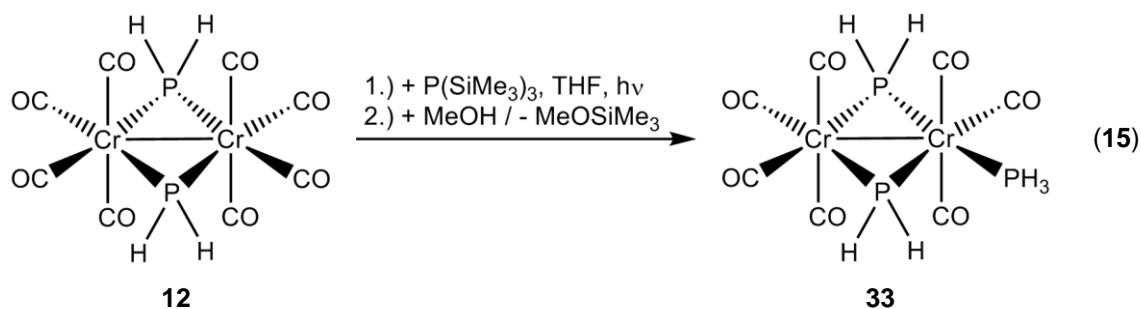


3.1.1 Umsetzungen des zweikernigen Komplexes $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**)

3.1.1.1 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**)

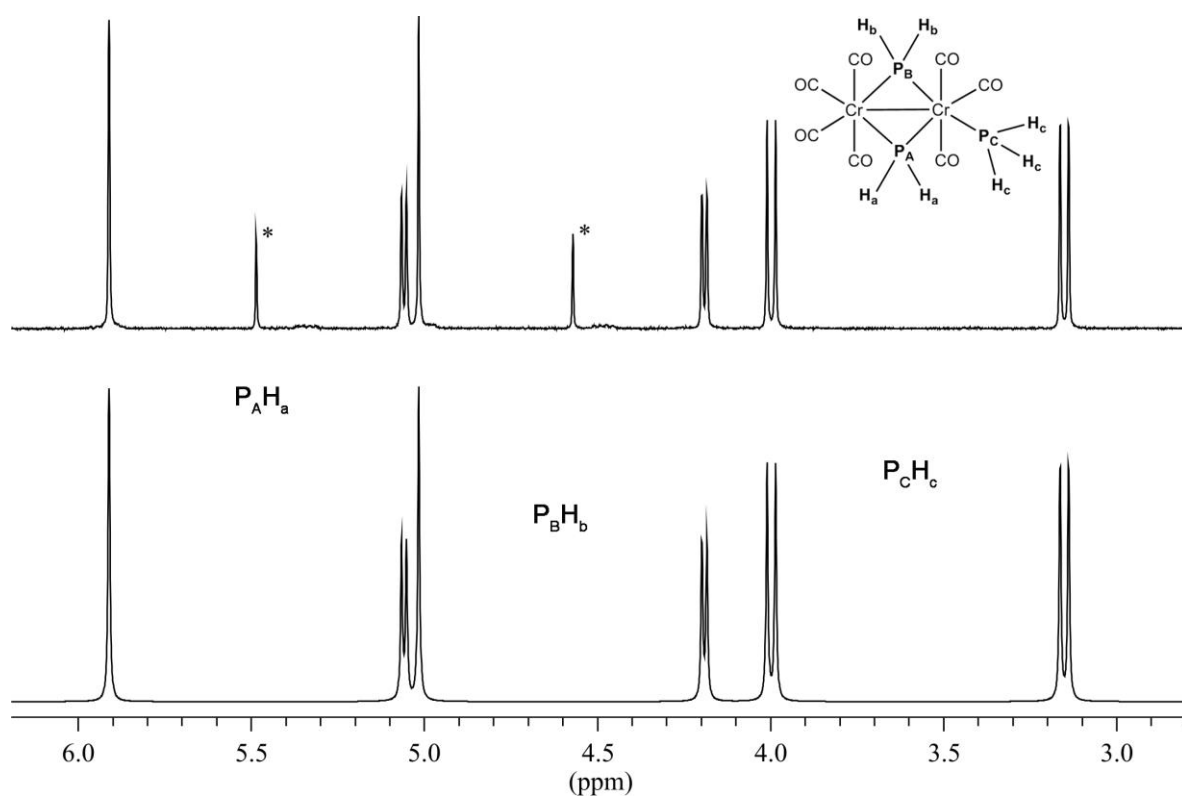
Im eigenen Arbeitskreis konnten bereits phosphanverbrückte Metallkomplexe erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden.^[39,44] Diese Verbindungen besitzen neben PH_2 -Brücken nur Carbonylgruppen als endständige Liganden. Es ist jedoch auch möglich, diese Carbonylgruppen durch PH_3 -Gruppen zu ersetzen. So eine Wolframverbindung mit einer $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**4**) bzw. zwei $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$ (**5**) endständigen PH_3 -Gruppen wurde von C. Dreher dargestellt.^[39,44] In der vorhergegangenen Diplomarbeit der Autorin ist es bereits gelungen, die zu **4** analoge Chromverbindung mit einer endständigen PH_3 -Gruppe zu synthetisieren und mittels NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Bis zu diesem Zeitpunkt war es nicht möglich, $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**) zu kristallisieren und röntgenographisch zu untersuchen. Zur Darstellung der Verbindung **33** wird $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) zusammen mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ in THF, mit Hilfe einer Quecksilberdampfampe photolysiert und

anschließend methanolisiert (Gleichung 15).



Verbindung **33** ist in der zweiten grünen Fraktion enthalten, wobei zunächst durch Erhöhung der Polarität des Laufmittels das Edukt $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**), gefolgt vom Produkt $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**), eluiert wird. Geringfügige Verunreinigungen von **12** werden mit dem Produkt **33** eluiert.

Verbindung $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**) ist gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie THF und mäßig löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann bei einer chemischen Verschiebung von 3.57 ppm ein Dublett von Dubletts aufgrund von zwei P–H-Kopplungen ($^1J_{\text{PH}} = 339.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 9.9$ Hz) beobachtet werden, welches der endständigen $\text{P}_\text{C}\text{H}_3$ -Gruppe zugeordnet werden kann (Abbildung 7). Die H_c -Atome koppeln sowohl mit ihrem benachbarten P_C -Atom, als auch mit dem P_B -Atom der verbrückenden $\text{P}_\text{B}\text{H}_2$ -Gruppe, wodurch die Aufspaltung des Signals in ein Dublett von Dubletts erfolgt. Ein weiteres Dublett von Dubletts ($^1J_{\text{PH}} = 347.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz) bei 4.62 ppm ist charakteristisch für die beiden Protonen (H_b) der verbrückenden $\text{P}_\text{B}\text{H}_2$ -Gruppe, welche cis zur endständigen $\text{P}_\text{C}\text{H}_3$ -Gruppe steht. Hier koppeln die H_b -Atome mit ihrem direkt benachbarten P_B -Atom sowie dem endständigen P_C -Atom, was die Multiplizität erklärt. Dem Dublett bei 5.46 ppm, mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 358.3 Hz, können die H_a -Protonen der verbrückenden $\text{P}_\text{A}\text{H}_2$ -Gruppe zugewiesen werden. Diese Protonen koppeln nur mit ihrem direkt benachbarten P_A -Atom und spalten das Signal in ein Dublett auf (Abbildung 7).



5.46 ppm (d)	$^1J_{H_a P_A} = 358.3$ Hz	
4.62 ppm (dd)	$^1J_{H_b P_B} = 347.7$ Hz,	$^3J_{H_b P_C} = 5.7$ Hz
3.57 ppm (dd)	$^1J_{H_c P_C} = 339.2$ Hz,	$^3J_{H_c P_B} = 9.9$ Hz

Abbildung 7: Experimentelles (C_6D_6 , oben) und simuliertes (unten) 1H -NMR-Spektrum von $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)_2Cr(CO)_3(PH_3)]$ (**33**) (Simulation des Spektrums wurde mit dem Programm WIN DAISY^[68] durchgeführt; *: Signale, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, sind der Verunreinigung mit $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)_2]$ (**12**) zuzuordnen; Verhältnis **33:12** = 8:1; Buchstaben in Klammern entsprechen der Multiplizität).

Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum können drei Signalgruppen bei einer chemischen Verschiebung von 120.3, 96.1 und -108.5 ppm detektiert werden. Das Signal bei -108.5 ppm spaltet infolge der Kopplung zu den beiden anderen Phosphoratomen (P_A , P_B) in ein Dublett von Dubletts mit einer $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante von 56 und 23 Hz auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet dieses Signal weiter in ein Quartett von Dubletts von Dubletts von Triplets. Zwei weitere Kopplungskonstanten mit 339 Hz ($^1J_{PH}$) und 5 Hz ($^3J_{PH}$) werden beobachtet. Hier koppelt das Phosphoratom P_C mit seinen direkt gebundenen Protonen H_c und mit den beiden Protonen der verbrückenden P_BH_2 -Gruppe. Dies bewirkt die zusätzliche Aufspaltung in ein Quartett und Triplett. Bei den beiden übrigen Signalen bei 96.1 und 120.3 ppm handelt es sich jeweils um ein Dublett. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 96.1 ppm zeigt eine P–P-Kopplung mit einer

$^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante von 56 Hz. Bei 120.3 ppm kann für die P–P-Kopplung ein Wert von 23 Hz ermittelt werden. Aufgrund der cis- bzw. trans-Stellung der Phosphoratome P_A bzw. P_B zum endständigen P_C -Atom können die Signale mit Hilfe der jeweiligen $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten zugeordnet werden. Aufgrund der Kopplung eines P-Atoms von 56 Hz zu der trans-ständigen $P_C H_3$ -Gruppe, muss das Signal bei 96.1 ppm der verbrückenden $P_B H_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Dieses Signal spaltet im 1H -gekoppelten Spektrum weiter in ein Triplett von Dubletts von Quartetts auf. Zusätzliche P–P- und P–H-Kopplungskonstanten mit 348 ($^1J_{PH}$), 56 ($^2J_{PP}$) und 10 Hz ($^3J_{PH}$) werden detektiert. Die Aufspaltung in ein Triplett wird durch eine P–H-Kopplung des P_B -Atoms zu seinen direkt benachbarten Protonen H_b erklärt. Weiter spaltet dieses Signal, infolge einer $^2J_{PP}$ -Kopplung (56 Hz) zum trans-ständigen P_C -Atom, in ein Dublett auf. Aufgrund der P–H-Kopplung zu den drei Protonen (H_c) des endständigen P_C -Atom zeigt sich eine zusätzliche Aufspaltung des Signals in ein Quartett. Zuletzt spaltet das Dublett Signal im 1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum bei 120.3 ppm, infolge der P–H-Kopplung des P_A -Atoms zu seinen direkten Protonen H_a , in ein Triplett auf. Dieses Signal spaltet weiter, aufgrund der P–P-Kopplung zum cis-ständigen Phosphoratom P_C , in ein Dublett auf. Hier kann erneut die kleinere $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante mit einem Wert von 23 Hz, sowie eine $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstante mit 359 Hz detektiert werden. Dieses Signal ist charakteristisch für die $P_A H_2$ -Gruppe (Abbildung 8).

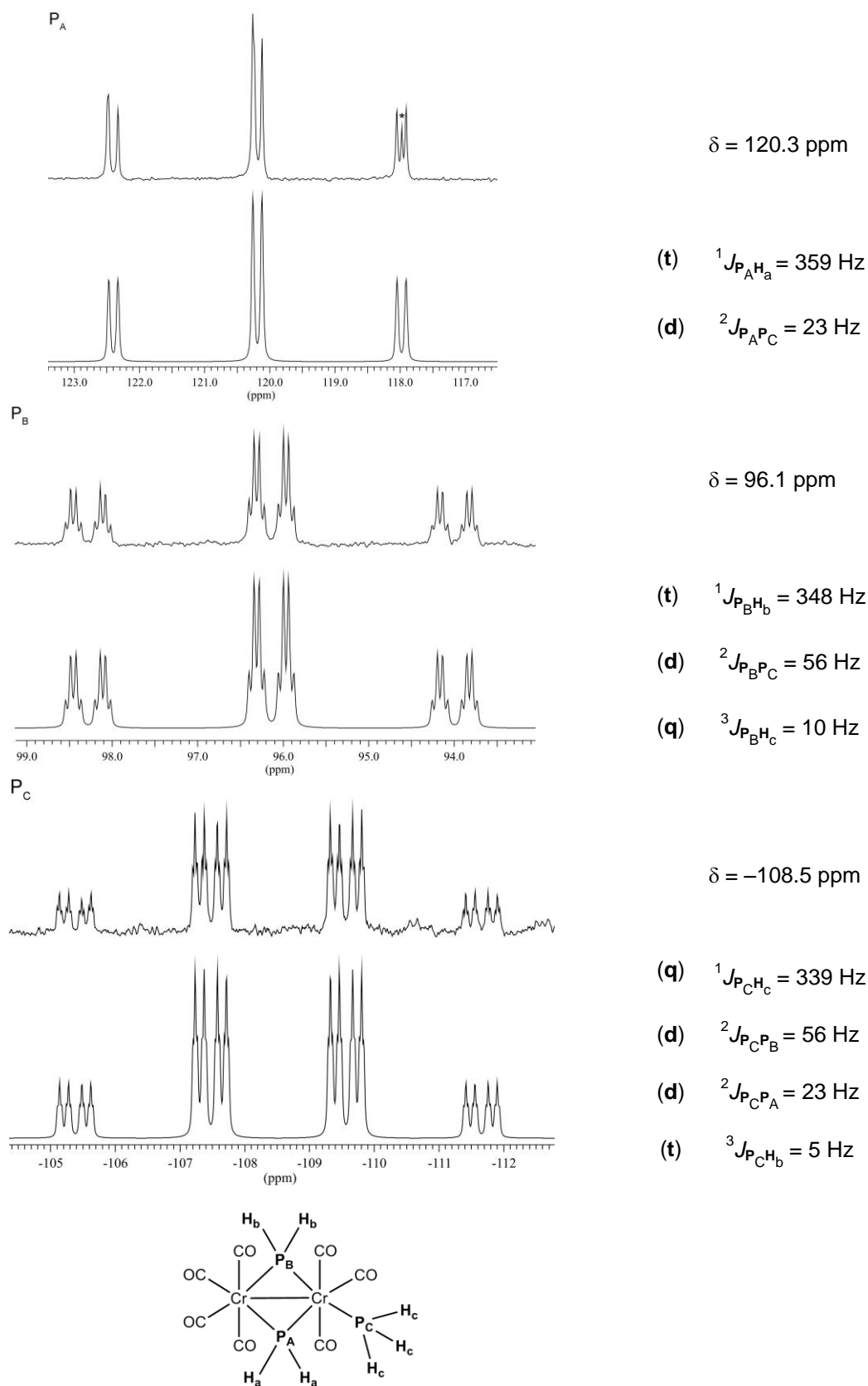


Abbildung 8: Ausgewählte Bereiche aus dem experimentellen (C_6D_6 , oben) und simulierten (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)_2Cr(CO)_3(PH_3)]$ (**33**) (Simulation des Spektrums wurde mit dem Programm WIN DAISY^[68] durchgeführt; *: Signale, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, sind der Verunreinigung mit $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)]_2$ (**12**) zuzuordnen; Buchstaben in Klammern entsprechen der Multiplizität).

Im FD-Massenspektrum einer Toluollösung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**) erhält man den Molekülionenpeak bei einem m/z von 399.7. Im EI-Massenspektrum einer Toluollösung von **33** kann neben dem Molekülionenpeak bei einem m/z von 399.8 zuerst der Fragmentpeak der Abspaltung der endständigen PH_3 -Gruppe, gefolgt von den Fragmentpeaks der sukzessiven Abspaltung aller sieben CO-Gruppen und der Abspaltung der vier Wasserstoffatome beobachtet werden (Abbildung 9). Daneben wird der Molekülionenpeak der Verunreinigung $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2]$ (**12**) bei einem m/z von 393.8 beobachtet. Bei **12** wird zuerst eine Carbonylgruppe abgespalten. Anschließend erfolgt die sukzessive Abspaltung von sieben weiterer Carbonylgruppen und vier Wasserstoffatome, analog der Abspaltung in **33**. Das IR-Spektrum zeigt sechs CO-Valenzbanden bei 2044 (s), 2024 (s), 2000 (vs), 1938 (vs), 1916 (vs), 1880 (m sh) cm^{-1} und zwei Banden für die P-H-Streckschwingung bei 2354 (w) und 2350 (w) cm^{-1} . Die analytischen Daten sind mit der literaturbekannten Verbindung $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**4**) vergleichbar.^[39,44]

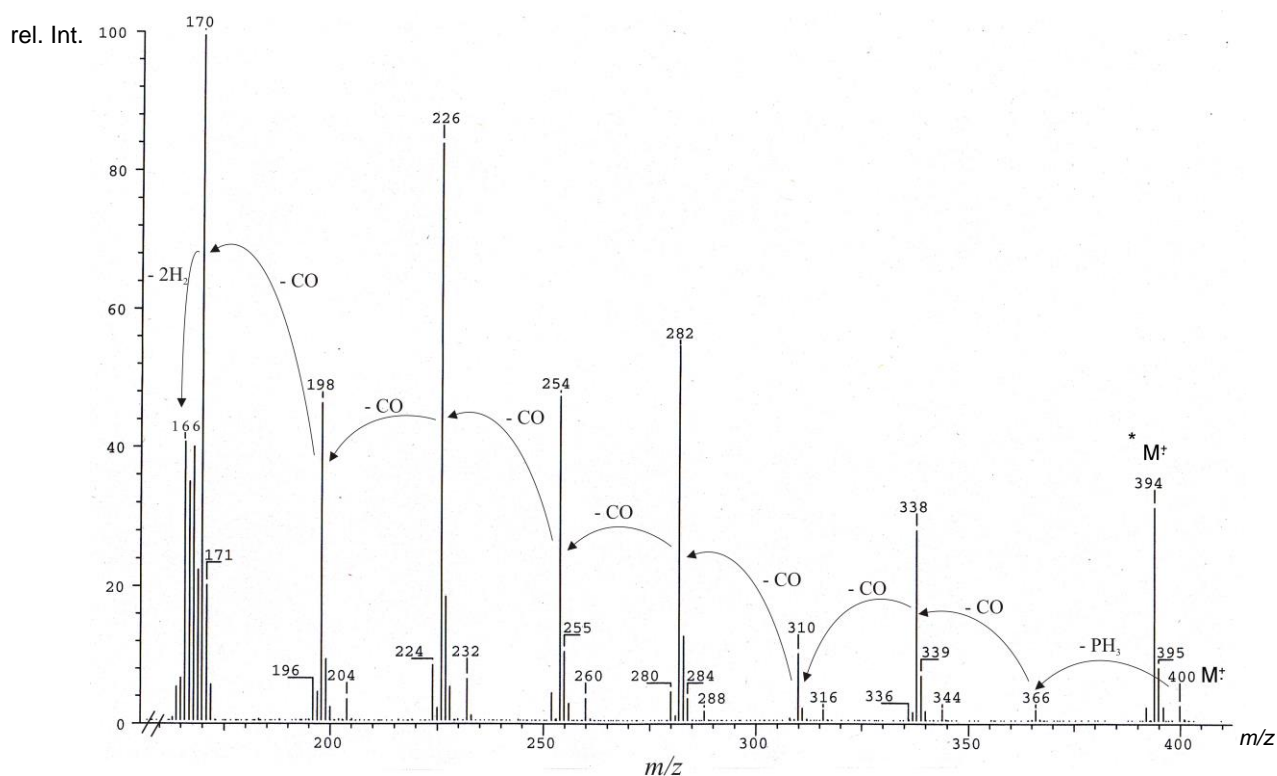


Abbildung 9: EI-Massenspektrum von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**) (*:Signale, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, sind der Verunreinigung mit $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2]$ (**12**) zuzuordnen)

Strukturbeschreibung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**)

Aus einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung können Kristalle von **33**·0.5 THF in Form von dunkelgrünen Nadeln erhalten werden. Verbindung **33**·0.5 THF kristallisiert in der Raumgruppe

$P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**) ist in Abbildung 10 gezeigt. Der planare Cr_2P_2 -Vierring ist das zentrale Strukturmotiv von **33** und zeigt eine Winkelsumme von 360° sowie einen Torsionswinkel von $0.000(47)^\circ$. Die gegenüberliegenden Winkel sind gleich groß und haben einen Wert von $79.33(3)$ und $100.67(3)^\circ$, so dass der Cr_2P_2 -Vierring als Raute zu beschreiben ist. Vergleichbar verhalten sich die Bindungswinkel in **12** ($78.5(1)$, $101.4(9)^\circ$).^[39,44] Die beiden Chromatome sind durch eine Metall–Metall-Bindung verbunden. Der Abstand beträgt $2.949(1)$ Å und ist etwas länger als der Cr–Cr-Abstand in **12** ($2.9293(5)$ Å).^[39,44] An ein Chromatom sind vier terminale CO-Gruppen gebunden. An das zweite Chromatom wurde eine CO-Gruppe durch eine PH_3 -Gruppe substituiert. Beide Chromatome werden durch PH_2 -Liganden verbrückt, die einen Cr–P1-Abstand von $2.311(1)$ und $2.3087(9)$ Å zeigen. Im Vergleich zu **12** (Cr–P $2.3146(5)$ Å) sind die Cr–P-Bindungen in **33** infolge des trans-Einflusses der terminalen PH_3 -Gruppe unterschiedlich lang. Während **12** eine D_{2h} Symmetrie besitzt, wird in **33** die Symmetrie durch den PH_3 -Liganden aufgebrochen, wodurch die Punktgruppe C_s resultiert. Der Abstand des terminalen P-Atoms zum Cr-Atom ist mit $2.265(6)$ Å kürzer als der Abstand der verbrückenden P-Atome zu den Cr-Atomen.

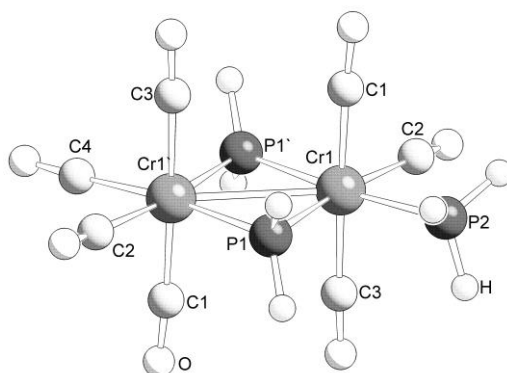


Abbildung 10: Molekülstruktur von **33** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–Cr1' $2.949(1)$, Cr1–P1 $2.311(1)$, Cr1–P1' $2.3087(9)$, Cr1–P2 $2.265(6)$, Cr1–C1 $1.885(4)$, Cr1–C2 $1.88(2)$, Cr1–C3 $1.902(4)$, Cr1–C4 $1.91(2)$, Cr1'–P1'–Cr1 $79.33(3)$, P1'–Cr1'–P1 $100.67(3)$.

3.1.1.2 Charakterisierung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**34**)

Bei der Umsetzung des in THF bestrahlten Chromhexacarbonyls mit $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ gelang es, die zweikernige Zwischenstufe mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie zu charakterisieren. Wie erwartet handelt es sich bei dieser Verbindung um den mit je einer $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe verbrückten Komplex $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**34**). In Abbildung 11 ist ein Strukturvorschlag angegeben. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 165.3 ppm detektiert werden. Dieses Signal spaltet im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum aufgrund der P–H-Kopplungen ($^3J_{\text{PH}} \sim 3$ Hz) der Phosphoratome zu den Protonen der Trimethylsilylgruppen in ein verbreitertes Multipllett mit einer Halbwertsbreite von

25 Hz auf. Das EI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung zeigt den Molekülionenpeak bei einem m/z von 682.9, gefolgt von den Fragmentpeaks der sukzessiven Abspaltung aller acht Carbonylgruppen und einer Trimethylsilylgruppe.

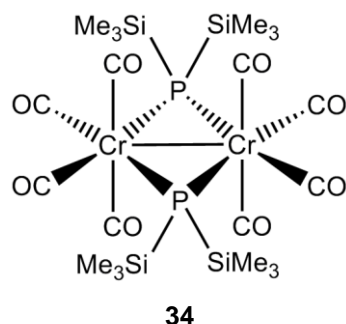
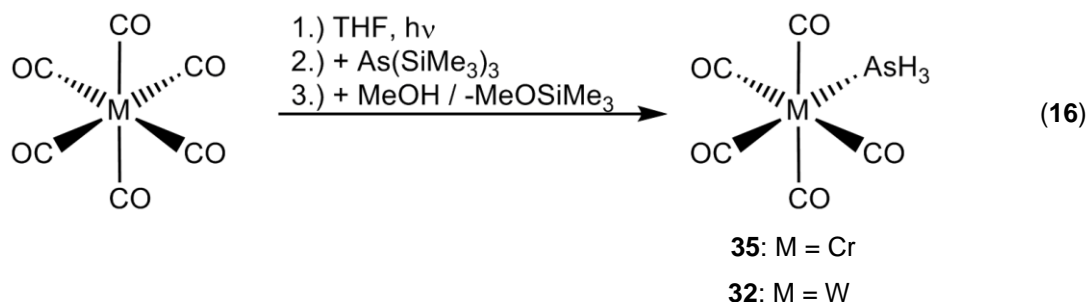


Abbildung 11: Strukturvorschlag der zweikernigen Zwischenstufe $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**34**).

3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von einkernigen Übergangsmetallkomplexe des Phosphors und des Arsens

Übergangsmetallphosphan- und -arsankomplexe des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{EH}_3)]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) wurden bereits in den sechziger und siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts von Fischer *et al.* dargestellt.^[69] Allerdings wurde die Synthese mit den hochgiftigen Ausgangsstoffen Phosphan (PH_3) und Arsan (AsH_3) durchgeführt, was die Handhabung äußerst schwierig macht. Schäfer *et al.* entwickelten eine alternative Darstellungsmethode, indem sie zuerst die trimethylsilylierten Edukte $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2]\text{ML}_m$ ($\text{ML}_m = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{Mo}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5$) darstellten und diese mittels Alkohololyse weiter zu $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\mu\text{-PH}_2)\text{ML}_m$ reagieren ließen.^[70] Im eigenen Arbeitskreis war es möglich, eine Eintopfsynthese zu entwickeln und somit die Metallphosphan und -arsankomplexe in guten Ausbeuten zu erhalten.^[46] Durch die Umsetzung von $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ und anschließender Methanololyse konnten die Verbindungen $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**35**) und $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**32**) synthetisiert (Gleichung 16) und röntgenographisch charakterisiert werden.



Die Verbindungen $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**35**) und $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**32**) sind gut löslich in polaren Lösungsmitteln. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **35** kann ein Singulett bei einer

chemischen Verschiebung von 1.44 ppm ermittelt werden, welches den drei Protonen des AsH_3 -Liganden zugeordnet werden kann. Analog dazu erhält man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **32** ebenfalls ein Singulett bei 1.56 ppm. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren zeigen je ein Singulett bei 221.4 (**35**) bzw. 198.1 ppm (**32**) und ein Singulett bei 215.9 ppm (**35**) bzw. 195.7 ppm (**32**). Das Signal bei 215.9 ppm (**35**) bzw. 195.7 ppm (**32**) ist charakteristisch für die cis-ständigen CO-Gruppen, während das zweite Singulett Signal jeweils der trans-ständigen CO-Gruppe zugeordnet werden kann. Ferner werden bei **32** für das Singulett Signal bei 195.7 ppm zusätzlich Wolframsatelliten mit einer Kopplungskonstante von 125.6 Hz detektiert. Im EI-Massenspektrum von **35** und **32** wird je der Molekülionenpeak bei einem m/z von 269.9 bzw. 401.8, sowie Fragmentpeaks der sukzessiven Abspaltung der Carbonylgruppen und Wasserstoffatome beobachtet. Das IR-Spektrum einer KBr-Verreibung von **35** zeigt drei charakteristische Banden für die CO-Streckschwingungen bei 2072 (m), 1993 (m), 1908 (vs br) cm^{-1} , eine As–H-Streckschwingung bei 2192 (w) cm^{-1} und eine As–H-Deformationsschwingung bei 905 (s) cm^{-1} . Im IR-Spektrum der analogen Wolframverbindung **32** können ebenfalls die charakteristischen CO- und As–H-Streckschwingungen, sowie die As–H-Deformationsschwingung bei vergleichbaren Werten (2196 (m), 2079 (s), 1990 (m), 1908 (vs br), 903 (s) cm^{-1}) beobachtet werden. Die erhaltenen analytischen Daten stimmen teilweise mit den literaturbekannten Daten überein. Fischer *et al.* veröffentlichten eine zusätzliche vierte Bande für die CO-Streckschwingung der Carbonylverbindungen **35** und **32**.^[69]

Strukturbeschreibungen von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**35**) und $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**32**)

Von Verbindung **35** und **32** konnten durch Sublimation geeignete, blassgelbe (**35**) bis fast farblose (**32**) Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindungen **35** und **32** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit jeweils vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **35** und **32** im Festkörper sind in Abbildung 12 dargestellt. Die zentralen Metallatome Chrom bzw. Wolfram werden von jeweils fünf CO- und einem AsH_3 -Liganden oktaedrisch koordiniert. In **35** wurde die Cr–As-Bindung mit 2.4616(4) Å bestimmt und ist somit etwas kürzer als die Bindung in der von Hambley *et al.* synthetisierten Verbindung $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsPh}_3)]$ (2.4972(5) Å).^[71] Die W–As-Bindung in $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**32**) ist 2.595(2) Å lang und somit aufgrund der Wasserstoffatome am Arsenatom erneut kürzer als die Bindung in $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsPh}_3)]$ mit 2.617(1) Å.^[71] Die Bindungswinkel in **35** und **32** sind alle nahezu 90° bzw. 180°. Dies entspricht einer idealen oktaedrischen Anordnung um das Zentralatom.

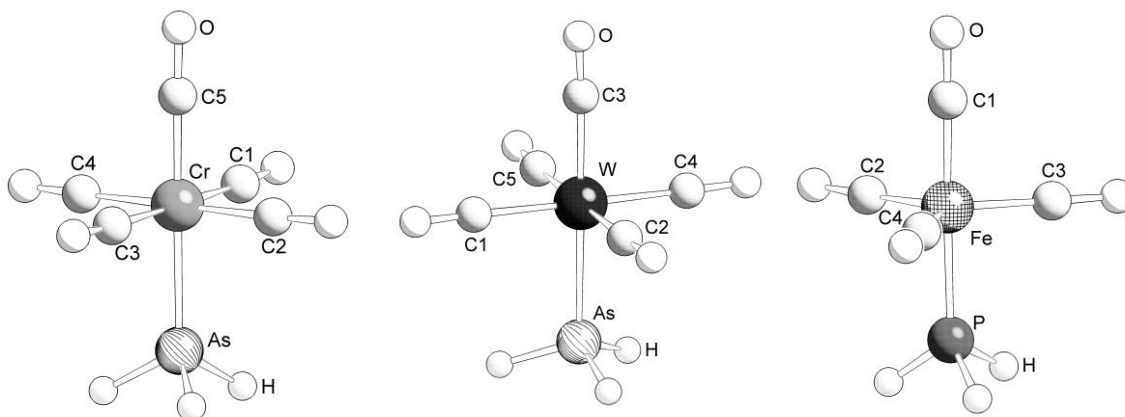


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**35**), $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**32**) und $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)]$ (**1**) (von links nach rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**35**) Cr–As 2.4616(4), As–Cr–C5 178.93(8), As–Cr–C4 90.01(8), (**32**) W–As 2.595(2), As–W–C3 179.2(4), As–W–C4 90.2(4), (**1**) Fe–P 2.222(2), Fe–C1 1.801(11), Fe–C2 1.792(8), Fe–C3 1.792(8), Fe–C4 1.789(6), P–Fe–C1 178.6(3), P–Fe–C2 88.2(3), P–Fe–C4 88.9(3).

Neben den bekannten Carbonylkomplexen der Elemente Chrom und Wolfram ist auch eine phosphorhaltige Eisenverbindung literaturbekannt. Die Arbeitskreise um Fischer und Whitmire synthetisierten die Eisenphosphanverbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)]$ (**1**).^[69,72] Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **1** durchgeführt, die im kristallographischen Teil (Kap. 5.2.4) näher beschrieben wird. Da bereits der Großteil der analytischen Daten von **1** literaturbekannt ist, werden im Folgenden nur die NMR-Spektren sowie die Molekülstruktur von **1** diskutiert. Im ^1H -NMR-Spektrum erhält man ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 2.79 ppm, das aufgrund der P–H-Kopplung eine 1J -Kopplungskonstante von 365.3 Hz zeigt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein charakteristisches Singulett bei –108.2 ppm, das im ^1H -gekoppelten Spektrum aufgrund der P–H-Kopplung ($^1J_{\text{PH}} = 369$ Hz) mit drei Protonen in ein Quartett aufspaltet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Dublett Signal bei 212.7 ppm mit einer $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 21.6 Hz ermittelt.

Strukturbeschreibung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)]$ (**1**)

Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **1** im Festkörper ist in Abbildung 12 dargestellt. Das Eisenatom wird von vier Carbonylliganden und einem PH_3 -Ligand in einer trigonal bipyramidalen Anordnung umgeben. Der PH_3 -Ligand ist in einer axialen Position angeordnet. Die Fe–P-Bindungslänge beträgt 2.222(2) Å und ist mit der von Woollins *et al.* dargestellten Verbindung $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_3][\text{BF}_4]$ vergleichbar. Hier hat die Fe–P-Bindung einen Wert von 2.226(1) Å und ist somit nur marginal länger als in **1**.^[73]

3.1.3 Darstellung von Übergangsmetallpnictogenid-Nanopartikeln

P–H-funktionelle Carbonylkomplexe, vor allem die des Chroms, eignen sich als Einkomponentenvorstufen für die Darstellung von Chromphosphid-Nanopartikel. Anknüpfend an die vorangegangene Diplomarbeit wurden die besten Ergebnisse der Zersetzungsreihe der mit HDA und OIA stabilisierten Verbindungen $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) und $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) näher untersucht. Die Darstellungen der Chromphosphid-Nanopartikel bei einer Zersetzungstemperatur von 180 °C wurden bereits in der vorhergegangenen Diplomarbeit beschrieben.^[38] Ergänzend dazu wurden hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie Aufnahmen des Zersetzungsproduktes von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA angefertigt (Abbildung 14). Auf den TEM- und HRTEM-Aufnahme in Abbildung 13 und Abbildung 14 sind gleichmäßig verteilte Partikel mit einer einheitlichen und runden Form zu sehen. Die Nanopartikel haben eine durchschnittliche Größe von 4.3(0.7) nm (Abbildung 13).^[39]

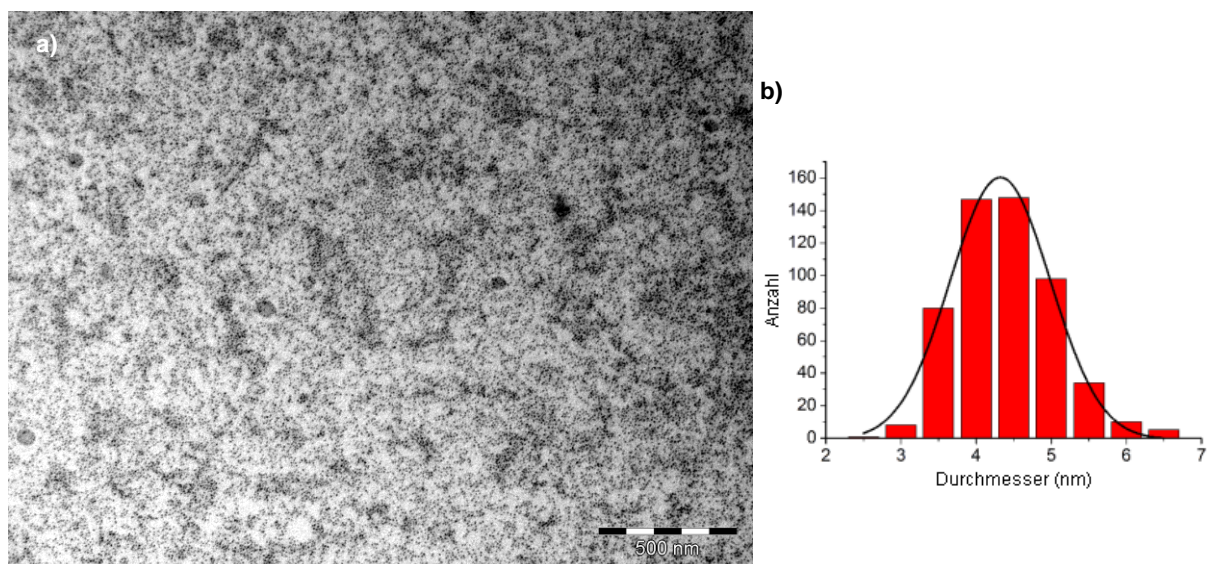


Abbildung 13: TEM-Aufnahme (a) sowie die Größenverteilung der Partikel (b) erhalten durch Thermolyse von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 180 °C.

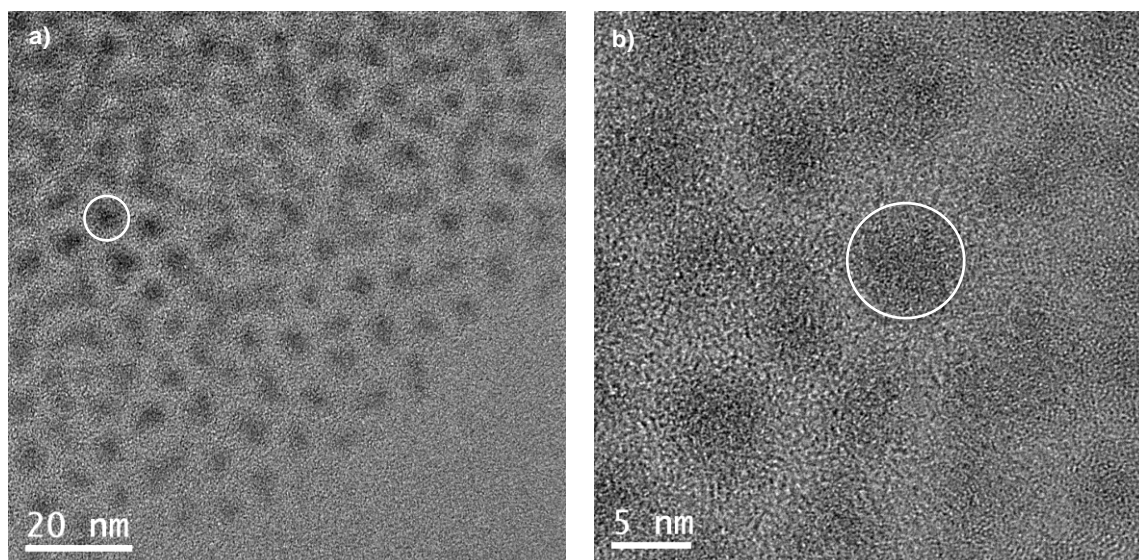


Abbildung 14: HRTEM-Aufnahmen (200.000 (a) bzw. 600.000 (b) fache Vergrößerung) der Zersetzungsprodukte durch Thermolyse von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2]$ (**12**) stabilisiert einem Äquivalent HDA und OIA bei 180 °C (zur Verdeutlichung sind einzelne Partikel mit einem Kreis umgeben).

Das Röntgendiffraktogramm einer XRD-Analyse (XRD = X-ray diffraction) zeigt, dass die Partikel amorph sind (Abbildung 15). Die ICP-MS-Analyse (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma) hat ergeben, dass das Material zu 19.9 % aus Chrom und Phosphor besteht und in einem Verhältnis von 1 zu 0.98 vorliegt (Tabelle 1). Bei den restlichen 80.1 % handelt es sich um die stabilisierende Hülle aus den Liganden HDA und OIA. Die Aufnahme eines EDX Spektrums (EDX = Energiedispersive Röntgenspektroskopie) bestätigt das Ergebnis der ICP-MS-Analyse und detektiert ein Verhältnis von Chrom zu Phosphor von 1 zu 0.97 (Abbildung 16). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum (MAS = magic angle spinning) der gewaschenen und getrockneten Nanopartikel zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -267 ppm sowie drei sich teilweise überlagernde Signale im ^1H -MAS-NMR-Spektrum bei 5.9, 1.8 und 0.7 ppm (Abbildung 17). Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie kann das Verhältnis der stabilisierenden Liganden HDA und OIA bestimmt werden. Dazu wird das Signal der Alkenprotonen (OIA) bei einer chemischen Verschiebung von 5.36 ppm und das Signal der Methylprotonen (HDA) bei 0.90 ppm integriert (Abbildung 18). Als Ergebnis kann ein Verhältnis von 1:0.94, welches nahe am eingesetzten Verhältnis von OIA zu HDA von 1:1 liegt, ermittelt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum in Lösung sowie das ^1H -MAS-NMR-Spektrum sind in guter Übereinstimmung.^[39,74,75]

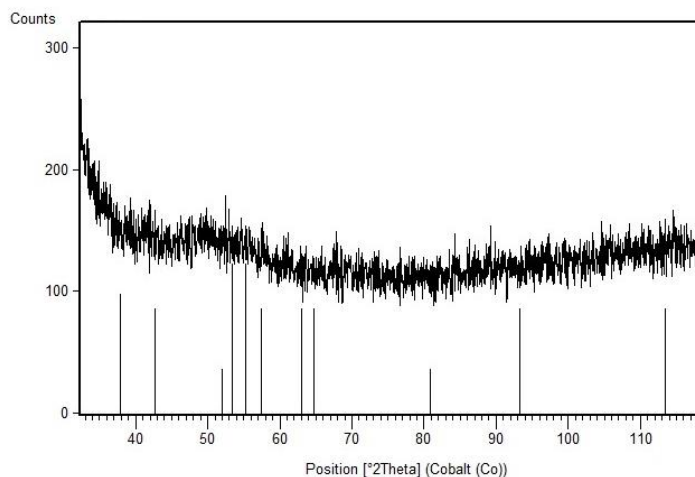


Abbildung 15: XRD-Analyse der Chromphosphid-Nanopartikel synthetisiert aus $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) in der Anwesenheit von einem Äquivalent HDA und OIA.

Tabelle 1: ICP-MS-Analyse der Chromphosphid-Nanopartikel synthetisiert aus der Einkomponentenvorstufe $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA.

Element	m [mg]	M [g/mol]	n [mmol]	Unsicherheit	Verhältnis
Cr	1.27	51.9961	0.0244	0.03	1
P	0.74	30.9737	0.0239	0.01	0.98

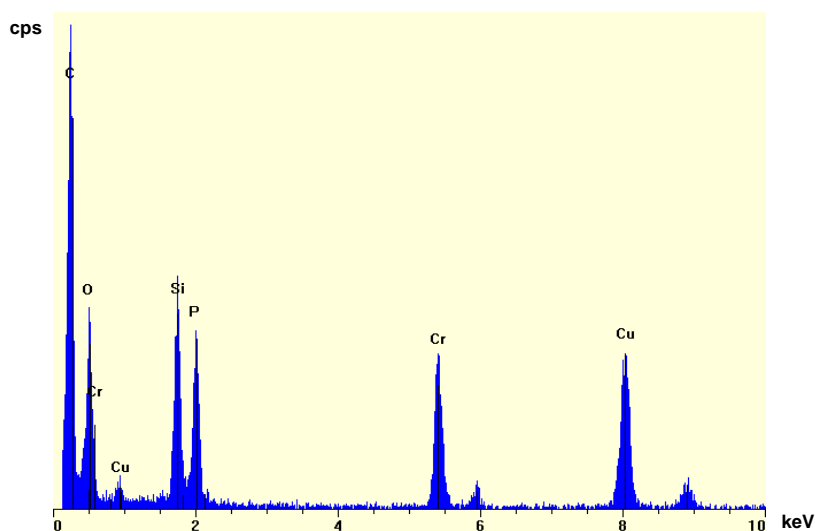
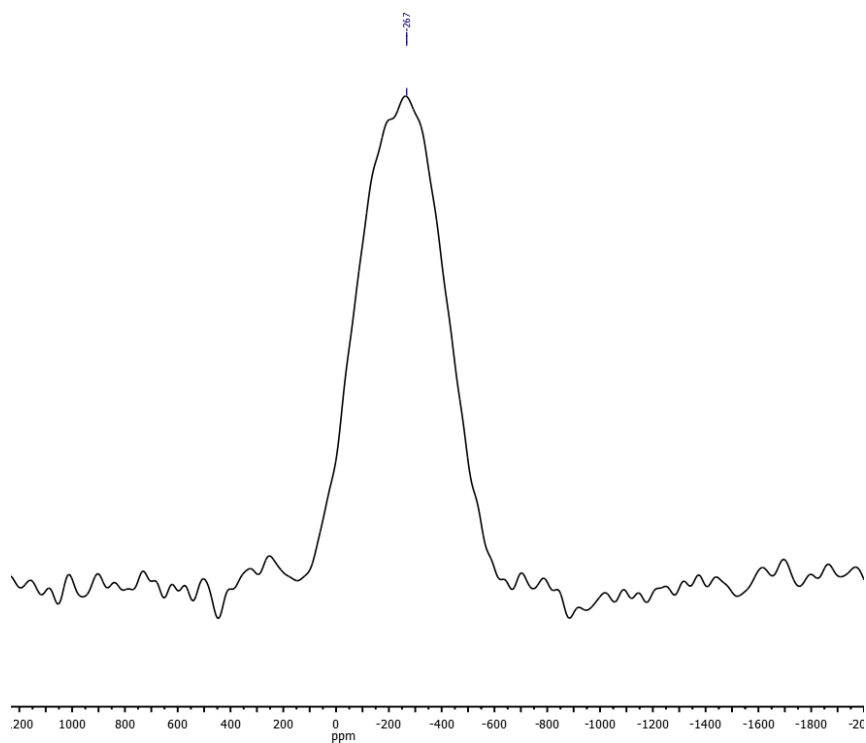


Abbildung 16: EDX-Spektrum der Chromphosphid-Nanopartikel synthetisiert aus $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) in der Anwesenheit von einem Äquivalent HDA und OIA.

a)



b)

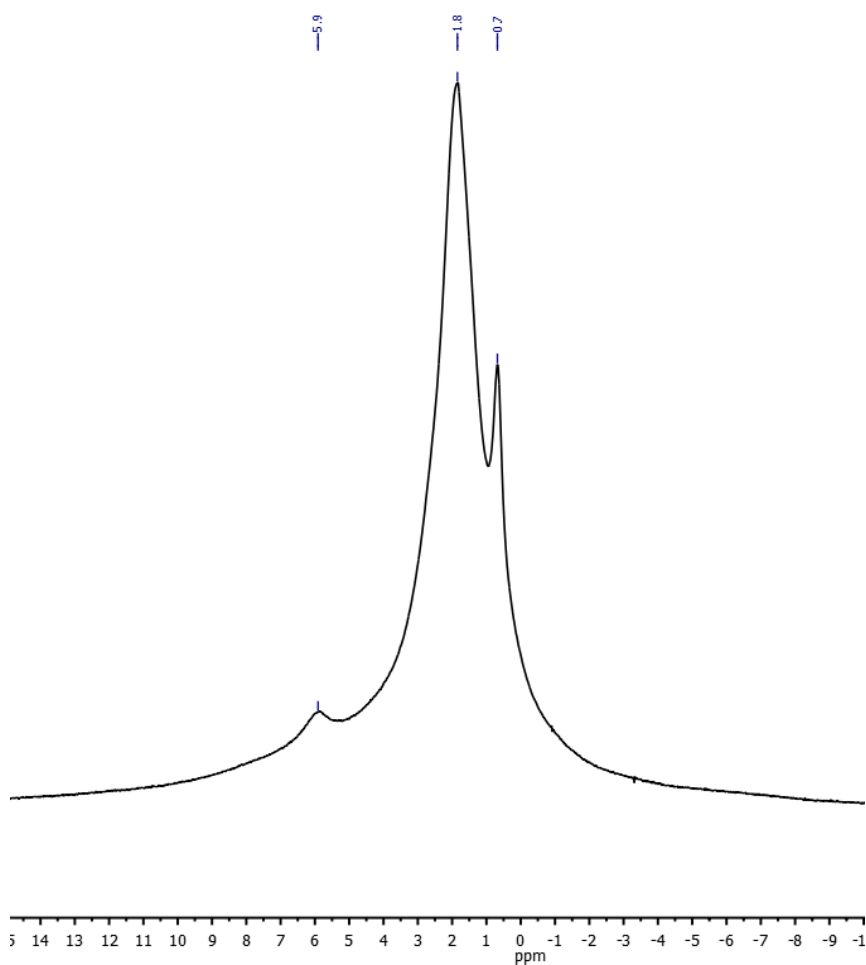


Abbildung 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS- (a) und ^1H -MAS-NMR-Spektren (b) der Chromphosphid-Nanopartikel synthetisiert aus der Einkomponentenvorstufe $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2]$ (**12**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 180 °C.

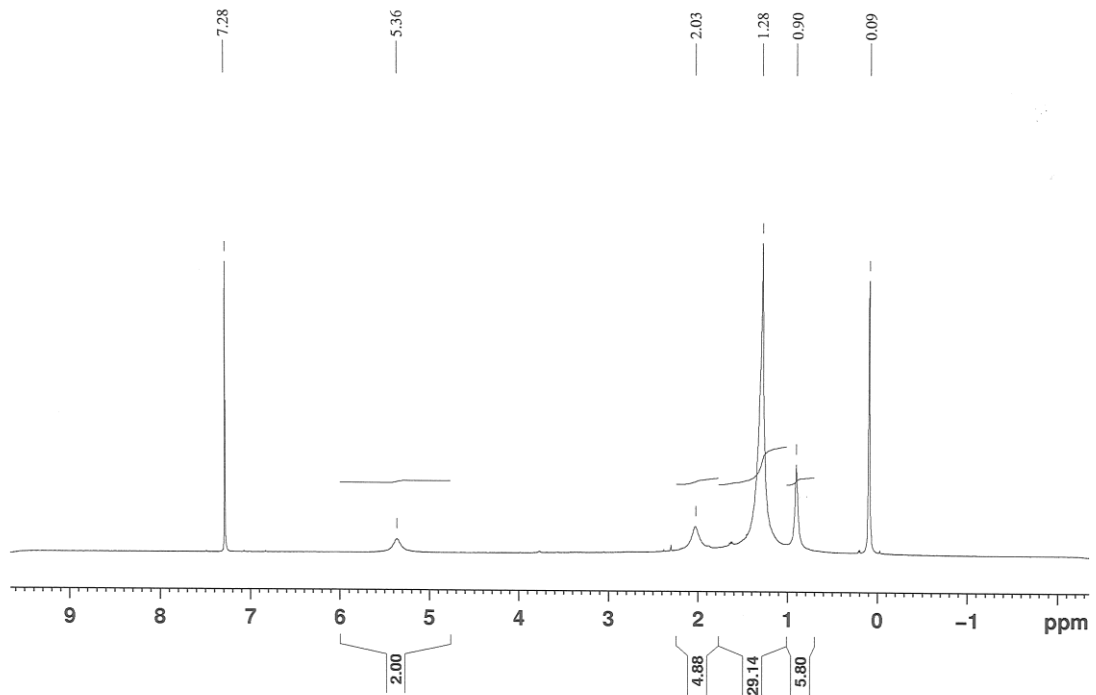


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 der Chromphosphid-Nanopartikel synthetisiert aus der Einkomponentenvorstufe $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA.

Durch die Thermolyse der Einkomponentenvorstufe **12** bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ anstelle der zuvor beschriebenen Thermolyse bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ mit den Stabilisatoren HDA und OIA im Verhältnis 1:1:1 konnten nur Nanopartikel mit unregelmäßiger Form erhalten werden. Trotz TGA-Analyse von Verbindung **12**, in welcher die Abspaltung aller Carbonylgruppen und Wasserstoffatome bereits bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ beendet ist, eignen sich geringere Temperaturen als $180\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zur Synthese gleichmäßiger strukturierter Partikel (Abbildung 19).^[39]

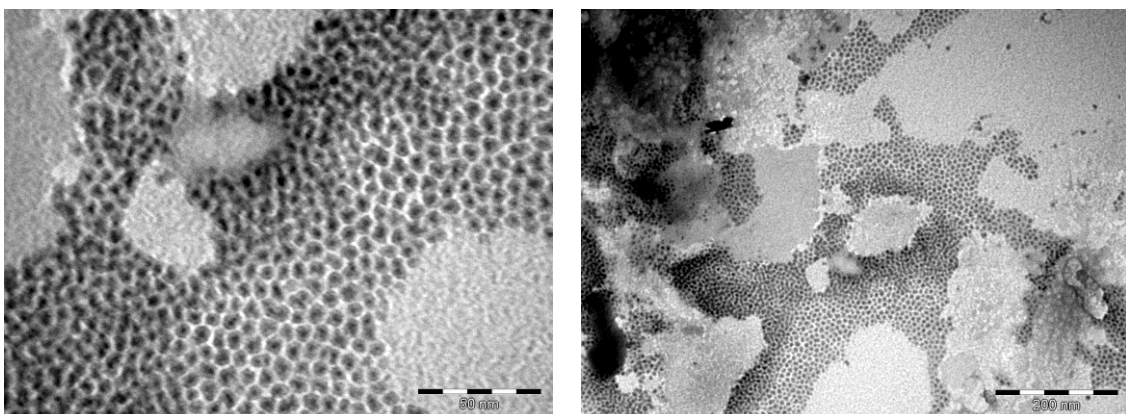


Abbildung 19: TEM-Aufnahmen der Zersetzungsprodukte der Thermolyse der Einkomponentenvorstufe **12** stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei $150\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.3.1 Hochtemperatur-NMR-Untersuchung der Synthese von Chromphosphid-Nanopartikel ausgehend von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**)

Die Bildung der zuvor beschriebenen Chromphosphid-Nanopartikel wurde durch die Aufnahme von Hochtemperatur-NMR-Spektren, ausgehend von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**), verfolgt. Dabei wurden die gleichen Reaktionsbedingungen eingestellt wie bei der Synthese der Partikel, indem die Einkomponentenvorstufe **12** mit je einem Äquivalent der Liganden HDA und OIA in Mesitylen umgesetzt wurde. Diese Reaktionslösung wurde zwischen 300 K und 413 K, in Schritten von jeweils 20 K mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 20 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gezeigt. Ab einer Temperatur von 353 K kann die Entstehung von PH_3 durch ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -242 ppm detektiert werden, welche mit steigender Temperatur zunimmt. Ab 393 K kann als weiteres Nebenprodukt die Verbindung $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) als Singulett bei -132 ppm beobachtet werden. Jedoch wurde **8** nur in äußerst geringen Mengen detektiert. Das Singulett des Edukts **12** bei 120 ppm nimmt mit zunehmender Temperatur ab, da der Zersetzungsgrad dieser Verbindung zunimmt und die Bildung der Partikel einsetzt. Die bei der Partikelsynthese entstehenden Nebenprodukte PH_3 , **8** und $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ sind eine Erklärung für die geringe Ausbeute an Partikeln von nur 15 %. Die Sublimation von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ wird während der Untersuchung beobachtet.

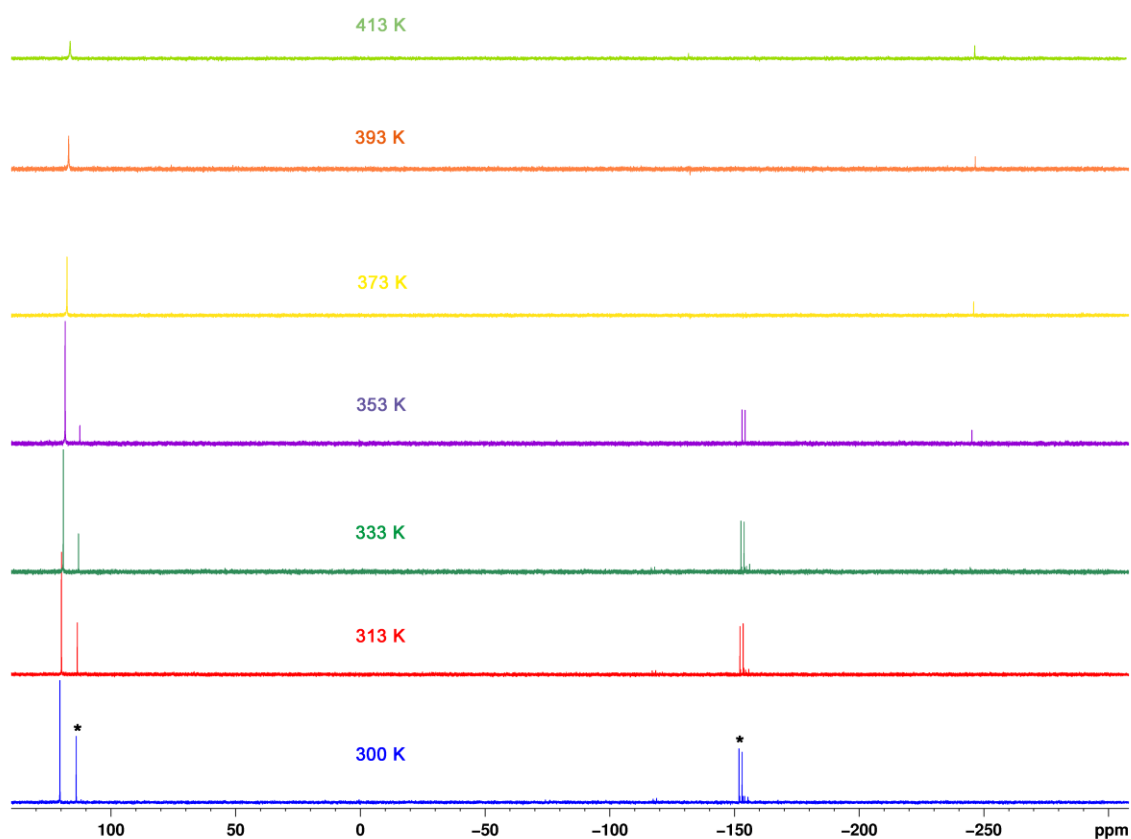


Abbildung 20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Zersetzung der Einkomponentenvorstufe $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) mit den Stabilisatoren HDA und OIA bei unterschiedlichen Temperaturen [K] (*:Signale, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, sind der Verunreinigung mit $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$ (**12**) zuzuordnen).

Diese Hochtemperatur-NMR-Untersuchung zeigt, dass sich Verbindung **12** durch Zugabe der Stabilisatoren HDA und OIA in Mesitylen nicht sofort zersetzt. Die Zersetzung der Einkomponentenvorstufe beginnt erst mit steigender Temperatur. Auch scheint der Zersetzungsgrad mit steigender Temperatur zuzunehmen und parallel dazu beginnt die Bildung der Partikel, da sich die Reaktionslösung dunkel färbt.

3.1.3.2 Versuche zur Eignung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) und $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ (**10**) als Einkomponentenvorstufen zur Darstellung von Chromphosphid-Nanopartikel

$[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) als Einkomponentenvorstufe

Weiter wurde das Zersetzungsprodukt der Thermolyse von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) stabilisiert mit HDA im Verhältnis 10:1 bei 180 °C untersucht. Die ICP-MS-Analyse ergab ein Verhältnis von Chrom zu Phosphor von 1.48:1 (Tabelle 2), welches sich vom vorgegebenen Elementverhältnis von Chrom zu Phosphor in der Einkomponentenvorstufe **8** unterscheidet. TEM-Aufnahmen (Abbildung 21) zeigen Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von gerade einmal 2 nm. Jedoch agglomerieren die Partikel zu größeren Partikelverbunden.

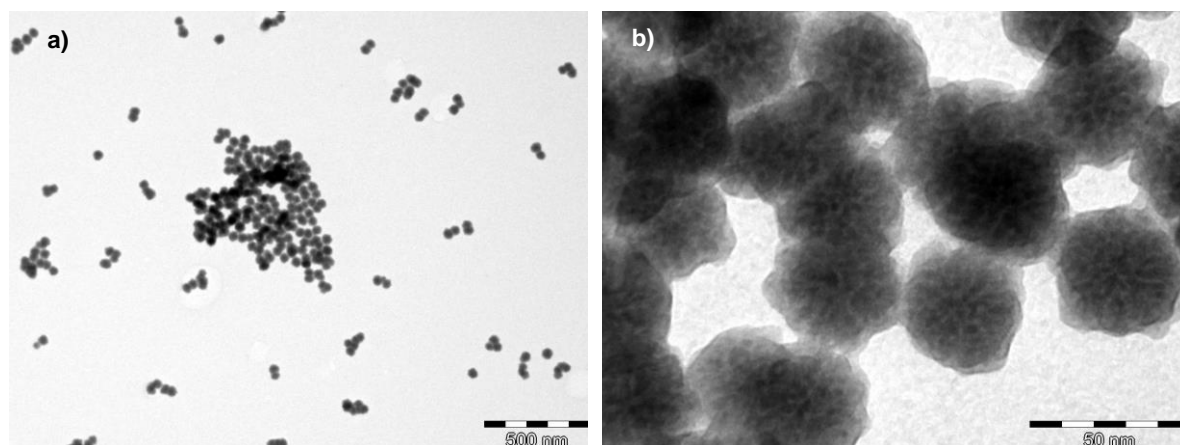


Abbildung 21: TEM-Aufnahmen der Zersetzungsprodukte von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) stabilisiert mit 0.1 Äquivalent HDA bei 180 °C.^[38]

Tabelle 2: ICP-MS-Analyse der Chromphosphid-Nanopartikel synthetisiert aus der Einkomponentenvorstufe $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) stabilisiert mit HDA im Verhältnis 10:1.

Element	m [mg]	M [g/mol]	n [mmol]	Unsicherheit	Verhältnis
Cr	1.35	51.9961	0.0260	0.03	1.48
P	1.19	30.9737	0.0384	0.01	1

[Cr(CO)₄(PH₃)₂] (**10**) als Einkomponentenvorstufe

Neben den Verbindungen **12** und **8** wurde im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Chromverbindung auf die Tauglichkeit als Einkomponentenvorstufe für die Synthese von Chromphosphid-Nanopartikel untersucht. Dabei handelt es sich um Verbindung [Cr(CO)₄(PH₃)₂] (**10**), in der die Elemente Chrom und Phosphor im Verhältnis von 1:2 vorgegeben sind. HDA und OIA wurden als stabilisierende Liganden verwendet. Die Verhältnisse der Einkomponentenvorstufe zu den Stabilisatoren sowie die Zersetzungstemperatur wurden variiert. Das beste Ergebnis konnte erzielt werden, indem **10** mit je einem Äquivalent HDA und OIA bei 165 °C zersetzt wurde. Die TEM-Aufnahmen zeigen wenige, unregelmäßig verteilte Partikel mit homogener Form, die eine durchschnittliche Größe von 5.6 nm besitzen (Abbildung 22). Jedoch ist dieses Ergebnis nicht vergleichbar mit den aus [(CO)₄Cr(μ-PH₂)₂] (**12**) dargestellten Partikeln (Abbildung 13). Hier sind die Nanopartikel gleichmäßiger in Größe und Form und haben eine durchschnittliche Größe von gerade einmal 4.3 nm, weshalb der Einsatz von **10** als Einkomponentenvorstufe nicht weiter verfolgt wurde.

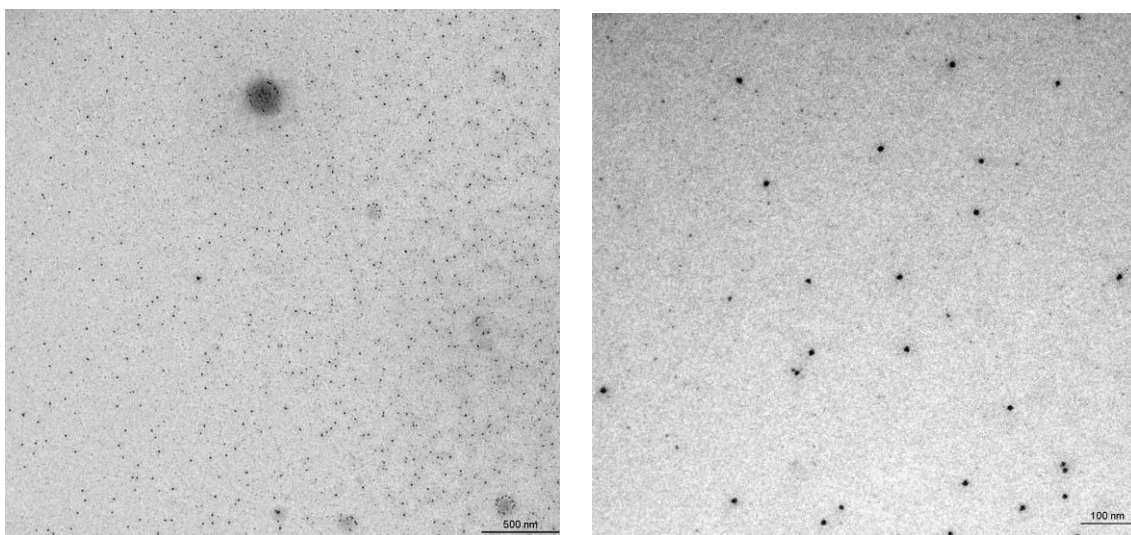
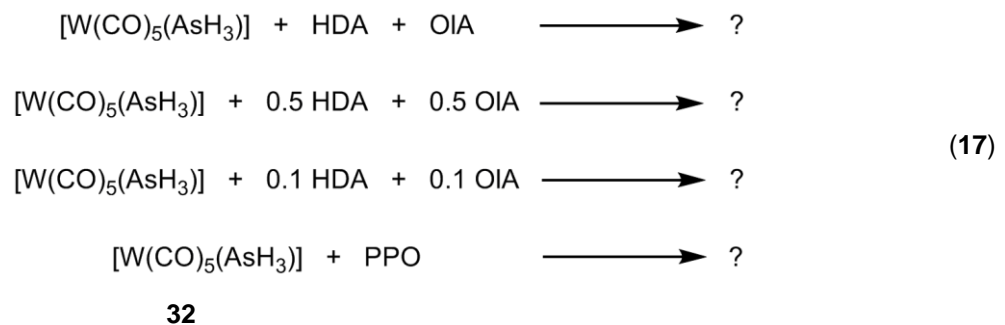


Abbildung 22: TEM-Aufnahmen der Zersetzungsprodukte der Verbindung [Cr(CO)₄(PH₃)₂] (**10**) stabilisiert mit HDA und OIA im Verhältnis 1:1:1 bei 165 °C.

Zusammenfassend eignet sich die zweikernige Einkomponentenvorstufe **12** besser zur Darstellung von Chromphosphid-Nanopartikel als die einkernigen Einkomponentenvorstufen **8** oder **10**. Mit der Verwendung von Verbindung [(CO)₄Cr(μ-PH₂)₂] (**12**) ist es möglich, Nanopartikel mit einem Elementverhältnis von Chrom zu Phosphor von nahezu 1:1 zu synthetisieren, welches dem exakten Elementverhältnis des Präkursors entspricht. Somit erlaubt der Einsatz von **12** als Einkomponentenvorstufe eine exakte stöchiometrische Kontrolle. Die dabei entstandenen Chromphosphid-Nanopartikel agglomerieren nicht, sind gleichmäßig in Größe und Verteilung und haben eine Durchschnittsgröße von 4.3(0.7) nm.

3.1.3.3 Versuch der Synthese von Wolframarsenid-Nanopartikel mit Hilfe der Einkomponentenvorstufe $[W(CO)_5(AsH_3)]$ (**32**)

Da neben Übergangsmetallphosphid-Nanopartikel auch großes Interesse an Übergangsmetallarsenid-Materialien besteht, wurde untersucht, ob es möglich ist, mit Hilfe der Einkomponentenvorstufe $[W(CO)_5(AsH_3)]$ (**32**), Wolframarsenid-Nanopartikel zu synthetisieren. Dazu wurde die Verbindung **32** mit den Stabilisatoren HDA und OIA in unterschiedlichen Verhältnissen bzw. mit Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylen) (PPO) in Mesitylen in einem Fisher-Porter Schlenk auf 115 °C erhitzt (Gleichung 17).



Untersuchungen der Zersetzungsprodukte mit Hilfe von TEM-Aufnahmen haben ergeben, dass sich ausgehend von der Einkomponentenvorstufe **32** keine Wolframarsenid-Nanopartikel gebildet haben. Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 23a, b, c) der Untersuchungsreihe zeigen ausschließlich undefinierte Zersetzungsprodukte und liefern keinen Hinweis auf die Bildung stabilisierter Nanopartikel. Nur Abbildung 23d gibt einen Hinweis auf die Bildung sehr großer und inhomogener Partikel mit einer Größe von durchschnittlich 19 nm.

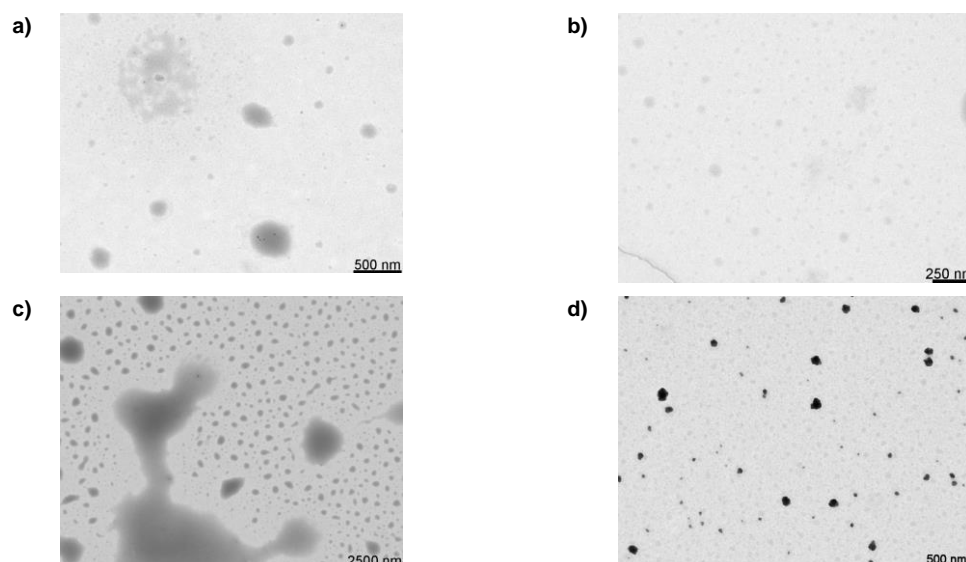


Abbildung 23: Zersetzungsprodukte der Verbindung $[W(CO)_5(AsH_3)]$ (**32**) stabilisiert mit HDA und OIA im Verhältnis 1:1:1 (a), 1:0.5:0.5 (b) und 1:0.1:0.1 (c), sowie PPO im Verhältnis 1:1 (d).

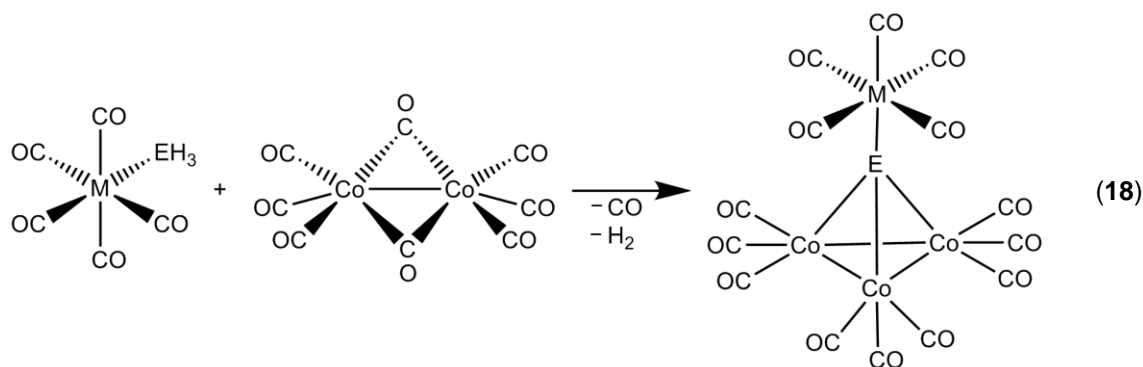
3.2 Untersuchung der Reaktivität der einkernigen Carbonylkomplexe des Phosphors und des Arsens gegenüber Dicobaltoctacarbonyl

Im Jahre 1981 berichtete die Arbeitsgruppe um Markó von einigen Übergangsmetallclustern, die durch die Photolyse von Metallcarbonylen mit $[P_2Co_2(CO)_6]$ dargestellt werden konnten. Neben der postulierten Verbindung $[Co_9(CO)_{24}(\mu_4-P)_3]$ (**16**), auf welche in Kapitel 3.3.3 näher eingegangen wird, entstand Verbindung $[[Cr(CO)_5]\{Co(CO)_3\}_3P]$ (**36**) in geringer Ausbeute von 5 %. Verbindung **36** wurde mit Hilfe von Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.^[76] Einige Jahre später veröffentlichten Vahrenkamp *et al.* die Umsetzungen der PH_3 -Komplexe $[M]-PH_3$ ($[M] = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, MnCp(CO)_2$) mit Dicobaltoctacarbonyl und erhielten die Übergangsmetallverbindungen $[[M]-\{PCo_3(CO)_9\}]$ ($[M] = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, MnCp(CO)_2$), welche mittels Infrarot- und Elementaranalysen, sowie teilweise mit Massenspektrometrie charakterisiert wurden.^[54]

Infolge des Literaturstandes wurde das Ziel verfolgt, mögliche Einkomponentenvorstufen für die Synthese von Nanopartikel darzustellen, in denen neben Cobalt noch ein weiteres Übergangsmetall, sowie ein Element der 15. Gruppe, vorliegt. Ferner ist es von Vorteil, wenn an diese Komplexe nur Liganden koordinieren, die mittels Thermolyse leicht abgespalten werden können.

3.2.1 Charakterisierung von $[[M(CO)_5]\{Co(CO)_3\}_3E]$ mit $M = Cr, E = P$ (**36**) und $M = W, E = As$ (**37**)

In der vorliegenden Arbeit war es möglich, Verbindung **36** in besseren Ausbeuten darzustellen und geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu isolieren. Auch gelang es, **36** durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie näher zu beschreiben. Zur Synthese von **36** wurde eine Lösung von Dicobaltoctacarbonyl mit einem leichten Überschuss an $[Cr(CO)_5(PH_3)]$ (**8**) in THF versetzt und mehrmals gekühlt und unter Vakuum aufgetaut. Die Darstellung von **36** kann auch analog zur eben beschriebenen Syntheseroute bei Raumtemperatur durchgeführt werden (Gleichung 18). Daneben konnte auch Verbindung $[[W(CO)_5]\{Co(CO)_3\}_3As]$ (**37**) synthetisiert werden. Dies gelang durch die Umsetzung von $[W(CO)_5(AsH_3)]$ (**32**) mit Dicobaltoctacarbonyl bei Raumtemperatur (Gleichung 18). Verbindung **37** wurde bereits von Markó *et al.* dargestellt und durch IR-Spektroskopie charakterisiert. Dazu wurde $[As_3Co(CO)_3]$ mit $[Co_2(CO)_8]$ und $[W(CO)_6]$ bestrahlt und man erhielt drei Verbindungen: $[As_2Co_2(CO)_6]$ (1-2 %), $[Co_9(CO)_{24}(\mu_4-As)_3]$ (**38**) (5-10 %) und $[[W(CO)_5]\{Co(CO)_3\}_3As]$ (**37**) (2-3 %).^[76] Ein weiterer Reaktionsweg, der von der Arbeitsgruppe um Markó vorgeschlagen wurde, war die Photolyse von $[AsCo_3(CO)_9]$ mit $[W(CO)_6]$ in THF. Dabei konnte Verbindung **37** in Ausbeuten von 16 % isoliert werden.^[77] Eine Kristallstrukturanalyse von **37** wurde nicht durchgeführt. Im Verlauf dieser Arbeit war es möglich, $[[W(CO)_5]\{Co(CO)_3\}_3As]$ (**37**) in besseren Ausbeuten und auf einem neuen Syntheseweg darzustellen und vollständig zu charakterisieren.



8: M = Cr, E = P

32: M = W, E = As

35: M = Cr, E = As

36: M = Cr, E = P

37: M = W, E = As

41: M = Cr, E = As

Verbindung **36** und **37** sind gut löslich in THF und Toluol. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **36** kann ein Singulett mit einer Halbwertsbreite von 113 Hz bei 697.9 ppm detektiert werden. Die beiden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen je ein breites Singulett bei 197.5 ppm ($\omega_{1/2} = 43$ Hz) (**36**) bzw. 197.0 ppm ($\omega_{1/2} = 35$ Hz) (**37**), die den Carbonylkohlenstoffatomen des Co_3P -Tetraeders zugeordnet werden können. Bei 214.7 ppm wird für **36** aufgrund der C–P-Kopplung ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 13.7 Hz erhalten, während für **37** ein Singulett bei 195.4 ppm detektiert wird. Diese Signale können für die cis-ständigen Kohlenstoffatome der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmente (M = Cr, W) beobachtet werden. Das erwartete Signal für die trans-ständige CO-Gruppe konnte nicht lokalisiert werden. In den EI-Massenspektren von **36** und **37** werden neben dem jeweiligen Molekülionenpeak bei einem m/z von 651.7 (**36**) bzw. 827.8 (**37**) die sukzessiven Abspaltungen aller CO-Gruppen registriert. Zusätzlich werden im EI-Massenspektrum von **36** Peaks für eine Chrom- und eine Cobaltabspaltung beobachtet, während bei **37** zwei Cobaltatome abgespalten werden. Beide IR-Spektren einer KBr-Verreibung zeigen acht CO-Streckschwingungen bei 2113 (s), 2085 (vs sh), 2053 (vs), 2031 (s), 2000 (w), 1990 (m), 1963 (s sh) und 1944 (vs) cm^{-1} (**36**) bzw. 2110 (w), 2079 (m), 2057 (vs), 2038 (m), 2032 (m), 2018 (w), 1992 (w) und 1937 (vs) cm^{-1} (**37**). Diese Daten sind vergleichbar mit den literaturbekannten Daten für die Verbindungen **36** und **37**.^[77]

Strukturbeschreibungen von $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**36**) und $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (**37**)

Verbindung **36** kristallisiert in der Raumgruppe Cc des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, während **37** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Die Molekülstrukturen von **36** und **37** im Festkörper sind in Abbildung 24 gezeigt. Das zentrale Strukturmotiv ist ein leicht verzerrter Co_3P - bzw. Co_3As -Tetraeder, wobei an jedes Cobaltatome drei CO-Gruppen gebunden sind. Eine $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Gruppe (M = Cr, W) wird von dem jeweiligen Co_3P - bzw. Co_3As -Fragment über das P- bzw. As-Atom koordiniert, wobei das jeweilige Metallatom

oktaedrisch umgeben ist. Die Cr–P-Bindung zählt mit 2.293(3) Å zu den kürzeren Cr–P-Bindungen und ist im Vergleich zu den Cr–P-Bindungen in $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3]$ (2.346(3) Å)^[45] und in der von Sacconi *et al.* synthetisierten Verbindung $[(\text{Triphos})\text{Co}(\mu\text{-}\eta^3\text{-P}_3)\{\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\}]$ (**39**) (Triphos = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPH}_2)_3$) (2.435(4) Å)^[78,79] kürzer. Der W–As-Abstand in **37** beträgt 2.5276(5) Å und ist somit kürzer, als der Abstand in $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**32**) (W–As 2.595(2) Å). Die Co–Co-Bindungen beider Verbindungen liegen mit 2.550(2) bis 2.569(1) Å im Rahmen des literaturbekannten Durchschnitts und sind mit den Abständen in $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-As})_3]$ (**38**) (2.546(6) bis 2.599(6) Å) vergleichbar.^[80] Auch sind die Co–As-Bindungen in **37** mit 2.2725(8) bis 2.2936(9) Å mit den analogen Bindungen in **38** vergleichbar. Die Co–P-Abstände in **36** liegen zwischen 2.177(3) Å und 2.191(3) Å und sind ähnlich den Bindungen in der analogen Wolframverbindung $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**40**).^[54] Die Übergangsmetalle haben eine Koordinationszahl von sechs. Die 18-Valenzelektronenregel ist für jedes Übergangsmetallatom erfüllt.

Daneben konnte die zu **37** analoge Chromverbindung $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (**41**) auf einem neuen Reaktionsweg und in besserer Ausbeute (24 % bzg. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**35**) bzw. 36 % bzg. auf $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$), analog der Synthese der Verbindungen **36** und **37**, dargestellt werden. Dazu wurde **35** mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ bei Raumtemperatur umgesetzt (Gleichung 18). Huttner *et al.* untersuchten die Reaktivität von $[\text{NaCo}(\text{CO})_4]$ mit $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{AsCl}$ und erhielten Verbindung **41** in Ausbeuten von 10 %.^[81] Der Arbeitsgruppe um Markó gelang es, **41** auf einem anderen Syntheseweg darzustellen, indem sie $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ mit $[\text{AsCo}_3(\text{CO})_9]$ bestrahlten und **41** in Ausbeuten von 10 % erhielten.^[77]

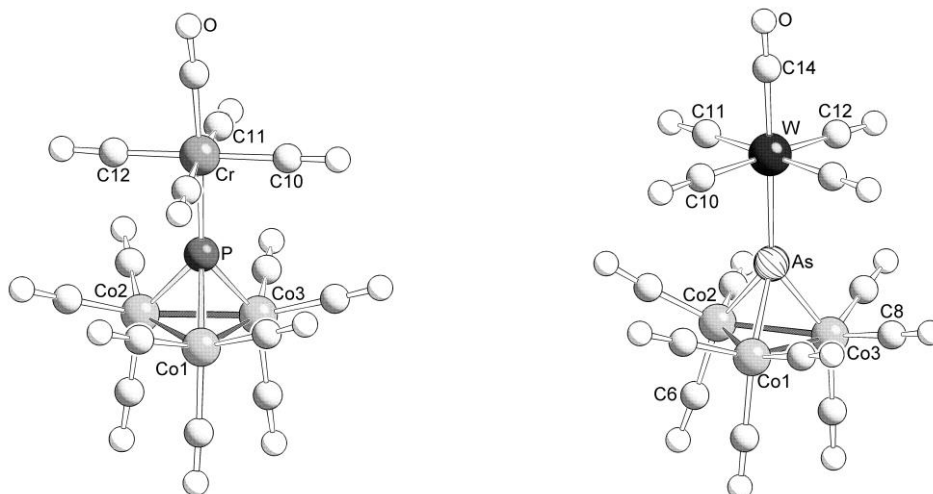
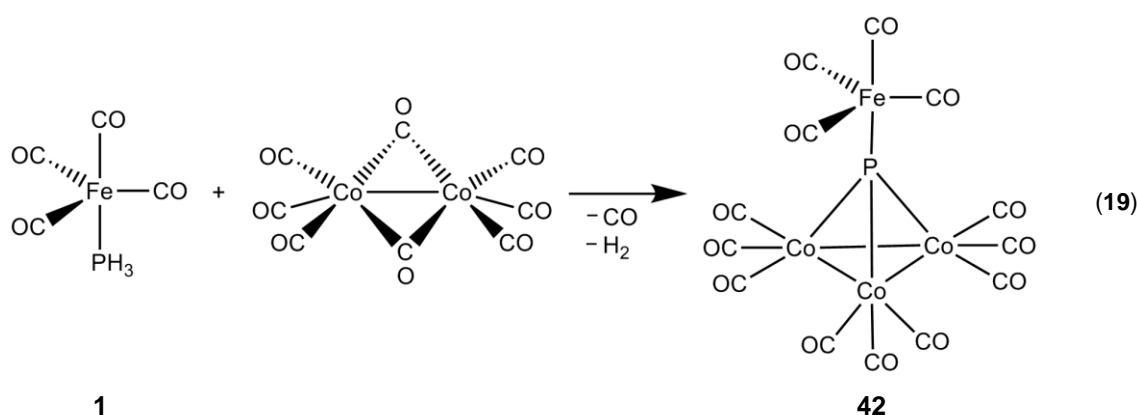


Abbildung 24: Molekülstruktur von $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**36**) und $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (**37**) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**36**) Co1–Co2 2.544(3), Co1–Co3 2.545(3), Co2–Co3 2.550(2), Co1–P 2.179(3), Co2–P 2.177(3), Co3–P 2.191(3), Cr–P 2.293(3), Co1–Co2–Co3 59.96(7), Co1–Co3–Co2 59.91(7), Co2–Co1–Co3 60.13(7), Co1–P–Co2 71.5(1), Co1–P–Co3 71.3(1), Co2–P–Co3 71.4(1), C10–Cr–C11 89.9(5), C10–Cr–C12 179.7(6), (**37**) Co1–As 2.2725(8), Co2–As 2.2936(9), Co3–As 2.2865(8), Co1–Co2 2.569(1), Co1–Co3 2.557(1), Co2–Co3 2.552(1), W–As 2.5276(5), W–C12 2.055(5), W–C14 2.036(5), Co1–Co2–Co3 59.89(3), Co1–Co3–Co2 60.38(3), Co2–Co1–Co3 59.73(3), Co1–As–Co2 68.47(3), Co1–As–Co3 68.22(3), Co2–As–Co3 67.73(3), C10–W–C11 91.9(2), C10–W–C12 178.9(2).

3.2.2 Charakterisierung von $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**42**)

Vizi-Orosz synthetisierte im Jahre 1976 die instabile Verbindung $[\text{Co}_3\text{P}(\text{CO})_9]$ (**15**), indem sie $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit PI_3 umsetzte. Verbindung **15** wurde mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ umgesetzt und es konnte $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**42**) in geringen Ausbeuten erhalten und mit Hilfe der IR-spektroskopischen Untersuchung und Elementaranalyse charakterisiert werden.^[52] Im Verlauf dieser Arbeit ist es gelungen, Verbindung **42** in besseren Ausbeuten und auf einem neuen Syntheseweg darzustellen. Hierzu wird $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)]$ (**1**) mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Toluol gerührt und anschließend wird **42** mit Hexan extrahiert (Gleichung 19). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer konzentrierten Hexanlösung erhalten und **42** wurde mittels massenspektrometrischen Untersuchung und NMR-Spektroskopie näher charakterisiert.



Verbindung **42** ist gut löslich in Hexan und in polaren Lösungsmitteln. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 677.5 ppm mit einer Halbwertsbreite von 175 Hz detektiert werden. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt infolge der C–P-Kopplung ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 18.8 Hz bei 212.0 ppm für die cis-ständigen CO-Gruppen. Ein Signal für die trans-ständige CO-Gruppe konnte nicht lokalisiert werden. Ein breites Singulett bei 197.0 ppm mit einer Halbwertsbreite von 46 Hz wird für die C-Atome der CO-Gruppen des Co_3P -Tetraeders detektiert. Das EI-Massenspektrum einer Hexanlösung zeigt einen Molekülionenpeak bei einem m/z von 627.7 und Peaks für die sukzessiven CO-Abspaltungen. Im IR-Spektrum einer KBr-Verreibung von **42** werden acht CO-Valenzbanden bei 2115 (m), 2080 (s sh), 2055 (vs), 2033 (s), 2020 (m), 1984 (m), 1952 (m) und 1941 (s) cm^{-1} registriert. Im IR-Spektrum einer Hexanlösung können ebenfalls acht Banden für die CO-Streckschwingung bei vergleichbaren Werten beobachtet werden.

Strukturbeschreibung von $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**42**)

$[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**42**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **42** im Festkörper ist in Abbildung 25 dargestellt. In **42** zeigt sich, wie bereits in Verbindung $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**36**) ein Co_3P -Tetraeder als zentrales Strukturmotiv mit jeweils drei CO-Gruppen pro Cobaltatom.

Die Bindungswinkel unterstreichen die leicht verzerrte tetraedrische Anordnung. Eine $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Gruppe koordiniert mit einem Fe–P-Abstand von 2.180(2) Å an das Phosphoratom. Diese Bindungslänge ist kürzer als der Fe–P-Abstand in $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)]$ (**1**) mit 2.222(2) Å. Das Eisenatom ist trigonal bipyramidal von vier Carbonylliganden und einem Phosphoratom umgeben. Die Co–Co-Abstände haben eine Länge von 2.536(1) bis 2.554(1) Å und sind mit den Abständen in der von Huttner *et al.* synthetisierten Verbindung $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-P})\text{MnCp}(\text{CO})_2]$ (**43**) (2.533(5) bis 2.544(5) Å)^[81] vergleichbar sowie mit den Co–Co-Abständen in Verbindung **36**. Die Co–P-Abstände liegen zwischen 2.166(1) und 2.1693(2) Å und sind etwas kürzer als die Bindungslängen in **36** (2.177(3) bis 2.191(3) Å) und den Co–P-Bindungslängen in **43** (2.189(4) bis 2.211(4) Å).^[81] Formal ist für alle Übergangsmetallatome die 18-Valenzelektronenregel erfüllt.

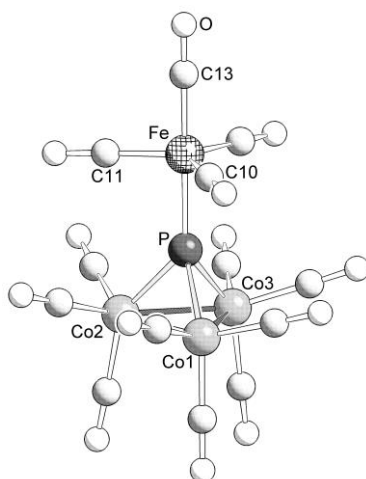


Abbildung 25: Molekülstruktur von $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}]$ (**42**) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–P 2.167(1), Co2–P 2.166(1), Co3–P 2.1693(2), Co1–Co3 2.536(1), Co1–Co2 2.554(1), Co2–Co3 2.551(1), Fe–P 2.180(2), Co1–Co2–Co3 59.612(2), Co2–Co3–Co1 60.213(2), Co3–Co1–Co2 60.175(2), Co1–P–Co3 71.599(3), Co2–P–Co3 72.152(3), Co1–P–Co2 72.246(3), C11–Fe–C10 119.147(4), C11–Fe–C13 91.704(4).

3.3 Untersuchungsreihe des Reaktionsverhaltens von weißem Phosphor gegenüber Dicobaltoctacarbonyl

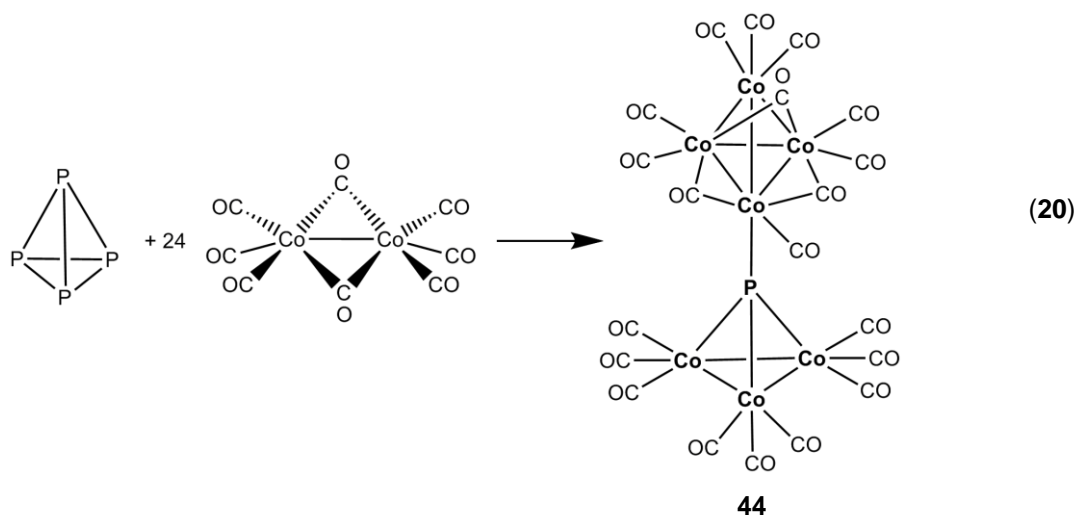
Cobaltcarbonyl-Cluster mit semi-interstitiellen Phosphoratomen wurden in früheren Arbeiten unserer Gruppe gezielt dargestellt. Dazu wurde die Übergangsmetallphosphidverbindung $[W(CO)_4(PH_3)_2]$ (**11**) mit $[Co_2(CO)_8]$ in verschiedenen Verhältnissen umgesetzt und man erhielt die neuen Cobalt-Phosphor-Cluster $[Co_8(CO)_{18}(\mu-CO)P_2]$ (**22**), $[[Co_3(CO)_8\{\mu_4-PW(CO)_5\}-(\mu_4-P)Co_3(CO)_9]]$ (**23**) und $[Co_{10}(CO)_{18}(\mu-CO)_6P_2]$ (**24**).^[57]

In Weiterführung dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob es möglich ist, neue phosphorhaltige Cobaltcarbonyl-Cluster darzustellen. Durch das vorgegebene Elementverhältnis in diesen Clustern ist es denkbar, sie als Einkomponentenvorstufen für die Synthese von Cobaltphosphid-Nanopartikel mit der allgemeinen Summenformel Co_xP_y zu verwenden.

Durch die Umsetzung von weißem Phosphor mit $[Co_2(CO)_8]$, sowie die Variation des Verhältnisses der eingesetzten Edukte und der Reaktionsbedingungen, ist es gelungen, mehrere Cobalt-Phosphor-Cluster darzustellen, auf welche im Folgenden näher eingegangen werden soll. Dabei wurde eine Untersuchungsreihe durchgeführt, wobei sich die Bildung der verschiedenen Cobalt-Phosphor-Carbonyl-Cluster als abhängig von den verwendeten Verhältnissen der Edukte und den Reaktionsbedingungen erwies. Auch spielt die CO-Atmosphäre, sowie die Kristallisationszeit und -temperatur, eine wesentliche Rolle bei der Darstellung der Cluster.

3.3.1 Charakterisierung von $[Co_4(CO)_{11}\{Co(CO)_3\}_3P]$ (**44**)

Durch die Umsetzung von weißem Phosphor mit einem Überschuss an $[Co_2(CO)_8]$ in Toluol bei Raumtemperatur kann Verbindung $[Co_4(CO)_{11}\{Co(CO)_3\}_3P]$ (**44**) in geringen Ausbeuten dargestellt werden (Gleichung 20).



$[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**44**) ist löslich in gängigen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Toluol. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 666.4 ppm mit einer Halbwertsbreite von 114 Hz detektiert werden. Das EI-Massenspektrum einer Toluol-Lösung zeigt einen Molekülionenpeak bei einem m/z von 1003.4, sukzessiv gefolgt von Fragmentpeaks, die durch die Abspaltung der 20 Carbonylgruppen erhalten wurden. Ferner wird im IR-Spektrum einer KBr-Verreibung die CO-Valenzbanden der terminalen CO-Gruppen bei 2053 (vs), 2037 (vs) und 1896 (m) cm^{-1} und eine Bande für die verbrückenden CO-Gruppen bei 1848 (s) cm^{-1} detektiert.

Strukturbeschreibung von $[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**44**)

Verbindung **44** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur des Clusters **44** im Festkörper ist in Abbildung 26 gezeigt. In **44** koordiniert ein Co_3P -Tetraeder, mit jeweils drei CO-Gruppen pro Cobaltatom, an ein Co_4 -Fragment. Weitere CO-Liganden koordinieren an den Co_4 -Tetraeder, wovon an drei Cobaltatomen jeweils ein verbrückender CO-Ligand gebunden ist. Diese Cobaltatome haben eine Koordinationszahl von sieben. Die Koordinationszahl der übrigen Cobaltatome beträgt sechs, die des Phosphoratoms vier. Die Co–Co-Abstände im Co_3P -Tetraeder liegen zwischen 2.5481(6) und 2.5596(6) Å und sind mit den Abständen in der von Huttner *et al.* charakterisierten Verbindung $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-P})\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ (**43**) (2.533(5) bis 2.544(5) Å)^[81] vergleichbar. Im Unterschied dazu sind die Co–Co-Bindungslängen im Co_4 -Tetraeder von **44** mit 2.4442(6) bis 2.5285(6) Å kürzer. Die Co–P-Abstände in **44** finden sich im literaturbekannten Bereich wieder, wobei der Abstand zwischen dem P- und Co_4 -Atom mit 2.1581(9) Å der kürzeste Co–P-Bindungsabstand in dieser Verbindung ist. Bis auf diesen Co_4 –P-Abstand sind die Bindungslängen ebenfalls mit den Abständen in Verbindung **43** (2.189(4) bis 2.211(4) Å) vergleichbar.^[81] Wie schon in den zuvor beschriebenen Clustern $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**36**), $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (**37**) und $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**42**), handelt es sich in **44** ebenfalls um einen leicht verzerrten Co_3P -Tetraeder. Hingegen ist der Co_4 -Tetraeder nur minimal verzerrt. **44** ist ein elektronenpräziser Cluster, bei dem formal für jedes Cobaltatom die 18-Valenzelektronenregel erfüllt ist.

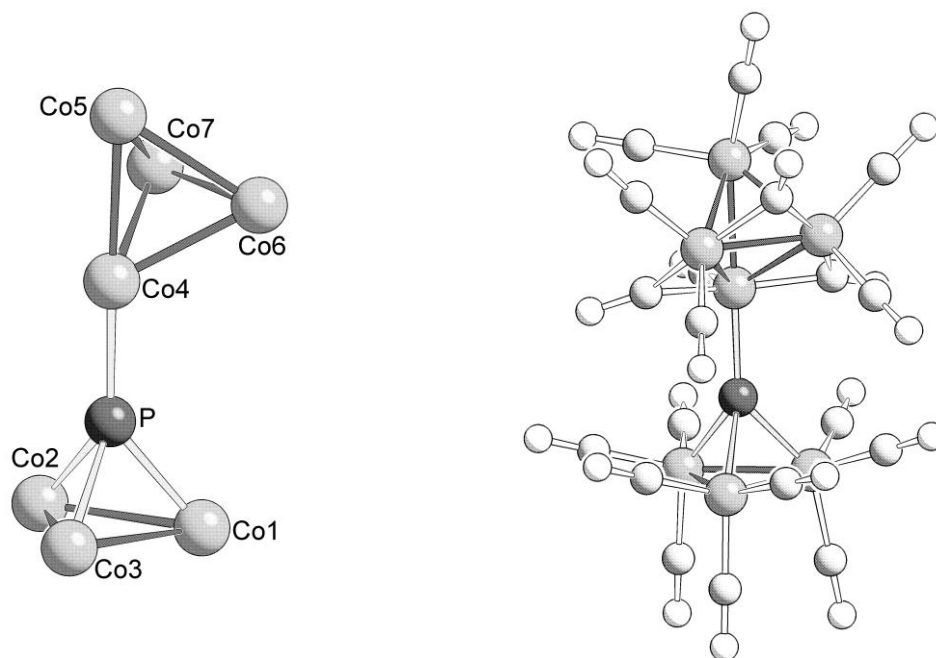
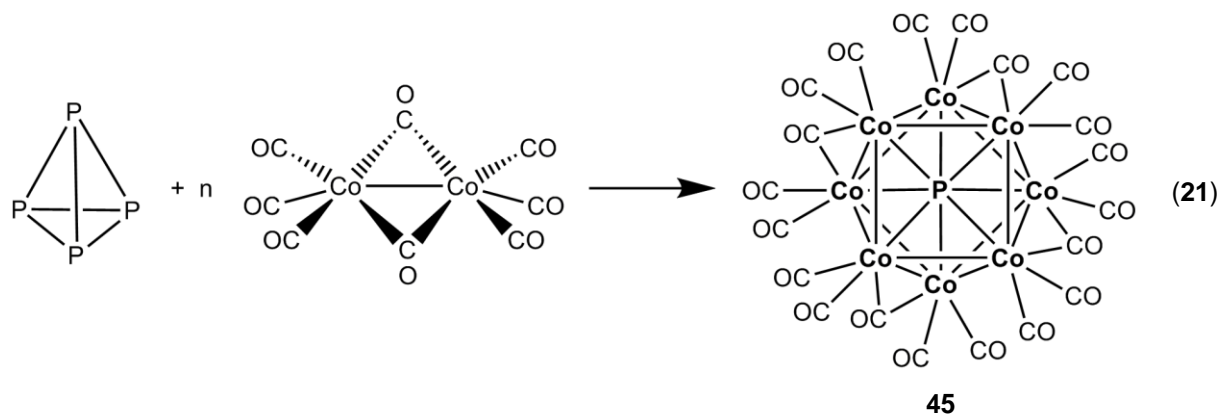


Abbildung 26: Molekülstruktur von $[\{Co_4(CO)_{11}\}\{Co(CO)_3\}_3P]$ (**44**) im Festkörper (im rechten Strukturbild wurden zur Übersicht die Carbonylgruppen nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–Co2 2.5596(6), Co1–Co3 2.5481(6), Co4–Co5 2.5285(6), Co6–Co7 2.4442(6), Co1–P 2.1755(8), Co4–P 2.1581(9), Co1–Co3–Co2 60.29(2), Co5–Co7–Co6 61.24(2), Co7–Co5–Co6 58.0(2), Co2–P1–Co3 71.65(3).

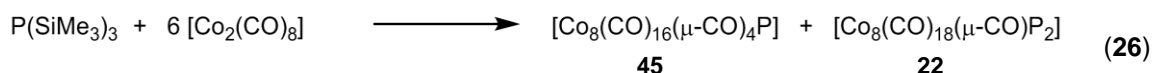
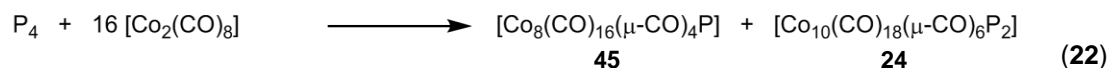
3.3.2 Charakterisierung von $[Co_8(CO)_{16}(\mu-CO)_4P]$ (**45**)

Setzt man nun weißen Phosphor mit einem großen Überschuss an Dicobaltoctacarbonyl um, so kann Verbindung $[Co_8(CO)_{16}(\mu-CO)_4P]$ (**45**) nach längerer Kristallisationszeit in Form von schwarzen Plättchen, Brocken oder Nadeln in geringen Ausbeuten isoliert werden (Gleichung 21-24).



Bei der Umsetzung von 16 Äquivalenten $[Co_2(CO)_8]$ mit weißem Phosphor kann neben dem Cobalt-Phosphor-Cluster **45** Verbindung **24** nach längerer Kristallisationszeit und in sehr geringer Ausbeute isoliert werden. Eine andere Darstellungsmöglichkeit für **45** ist die Umsetzung von

Dicobaltoctacarbonyl mit $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ (**10**), in welcher Verbindung **45** in besserer, jedoch immer noch geringer Ausbeute, isolierbar ist (Gleichung 25). Neben diesen beiden Reaktionswegen gibt es noch einen weiteren Syntheseweg, indem $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ umgesetzt wird und neben Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**) auch einige Kristalle von **45** erhalten werden können (Gleichung 26). Somit ist es möglich, **45** aus der Umsetzung von drei unterschiedlichen Phosphorquellen mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ zu erhalten, wobei die Kristallisationszeiten unterschiedlich lange sind.



Es war jedoch nicht möglich, $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**) durch säulenchromatographische Aufarbeitung von den Nebenprodukten zu trennen, da **45** in nahezu allen gängigen Lösungsmitteln schwer bis gar nicht löslich ist. Aufgrund des Paramagnetismus von **45** ist es nicht möglich, ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen. Auch konnte nach mehreren Versuchen kein Massenspektrum von Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**) erhalten werden. Einzig der Molekülionenpeak von Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**) bei einem m/z von 1065.3, sowie die sukzessive Abspaltung aller 19 CO-Gruppen, gefolgt von der Abspaltung eines Cobaltatoms, konnte im EI-Massenspektrum detektiert werden (vgl. Kap. 3.3.6.1). Offensichtlich zersetzt sich **45** in Lösung in den stabileren Cluster **22**.

DFT-Rechnungen zu $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**)

DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/def-SVP Niveau zeigen, dass der 117 Valenzelektronen Komplex $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**) im Grundzustand als Dublett mit einem ungepaarten Elektron vorliegt. Der Quartett Spinzustand ist mit $25.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher in der Energie. Auch die Funktionale BP86, PBE0 und OLYP bevorzugen den Dublettgrundzustand gegenüber dem Quartett, jedoch variieren die Energieunterschiede zwischen $25.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für B3LYP und $72.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für BP86. Die Mulliken Populationsanalyse (B3LYP) zeigt, dass das ungepaarte Elektron ungleich auf alle acht Cobaltatome verteilt ist (Abbildung 27). Weiterhin bestätigen die Rechnungen, dass die im Festkörper vorhandenen halbverbrückenden CO-Liganden auch in der Gasphase vorhanden sind. Dies wird durch die lokalisierten Molekülorbitale beeindruckend gezeigt. Die am Kohlenstoffatom lokalisierten Orbitale überlappen mit den d-Orbitalen des

benachbarten Cobaltatoms und bilden schwache Wechselwirkungen aus. Es findet eine π -Rückbindung statt. Dies zeigt sich in den teilweise nicht linear angeordneten CO-Gruppen (Abbildung 27b).

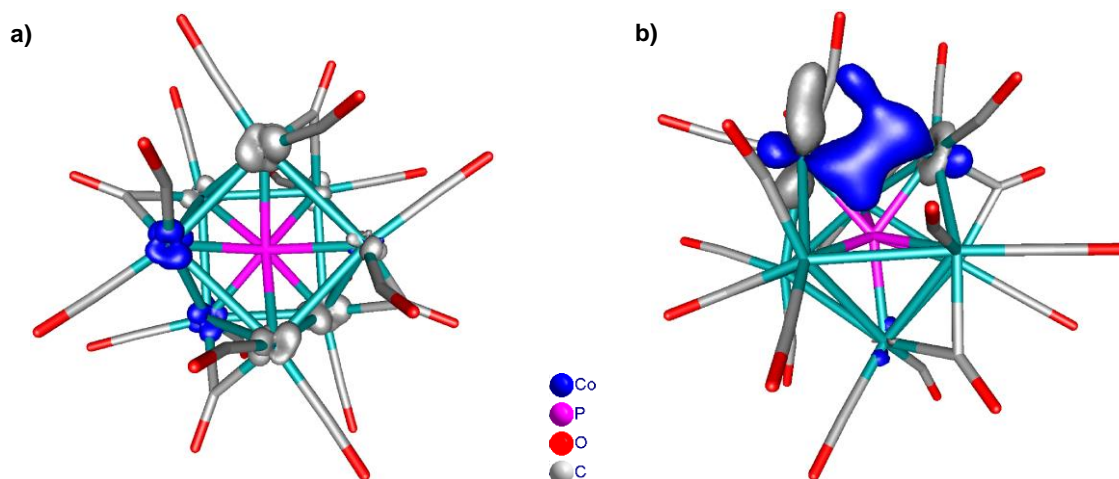


Abbildung 27: (a) Spindichtenverteilung und (b) ausgewähltes lokalisiertes Molekülorbital von $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**) in Dublett Grundzustand, berechnet auf dem B3LYP/def-SVP Niveau.

Strukturbeschreibung von $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**)

Verbindung **45** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das zentrale Gerüst besteht aus acht Cobaltatomen, die ein quadratisches Antiprisma bilden, in dem die Winkel nur geringfügig von 60 bzw. 90° abweichen. Das einzige Phosphoratom ist interstitiell von acht Cobaltatomen umgeben und besitzt somit formal die seltene Koordinationszahl acht (Abbildung 28, links). An jedes Cobaltatom koordinieren zwei terminale und eine verbrückende Carbonylgruppe (Abbildung 28, rechts) sowie vier weitere Cobaltatome, so dass jedes Cobaltatom eine Koordinationszahl von acht besitzt. Die Co–Co-Abstände in **45** liegen zwischen 2.602(1) und 2.787(2) Å und sind länger als die Abstände in der von Scherer *et al.* beschriebenen Verbindung $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}\}_4\text{P}_4]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_5^t\text{Bu}_{2-1.3}$) (2.5176(4) und 2.5246(4) Å)^[82] sowie die Co–Co-Abstände der in dieser Arbeit vorgestellten Cobaltcluster. Die Abstände der Cobaltatome zum interstitiellen Phosphoratom liegen zwischen 2.216(2) und 2.245(2) Å. Sie sind mit den Abständen in den Cobaltverbindungen $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}\}_4\text{P}_4]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_5^t\text{Bu}_{2-1.3}$) (2.2051(7) bis 2.2759(7) Å)^[82] und $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**) (z.B. 2.2377(9) Å) vergleichbar.^[57]

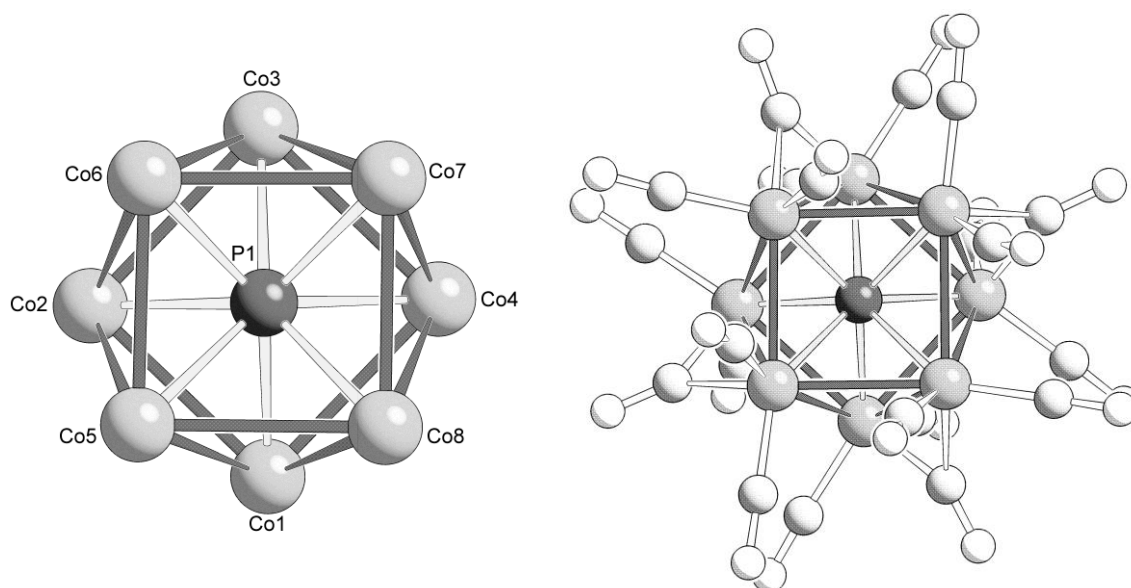
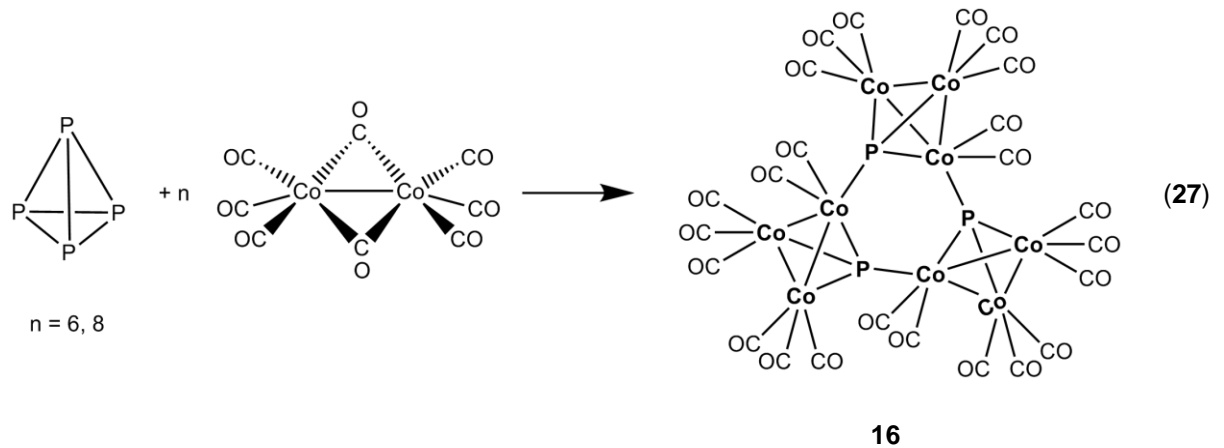


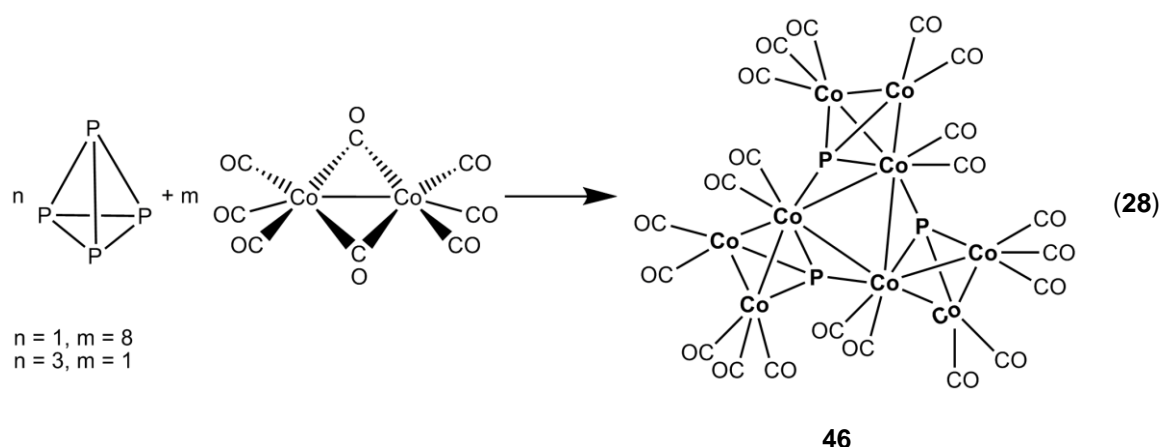
Abbildung 28: Molekülstruktur von Verbindung **45** im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind die Carbonylgruppen in der linken Abbildung nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Co5–Co6 2.759(2), Co6–Co7 2.735(2), Co7–Co8 2.787(2), Co5–Co8 2.773(2), Co4–Co7 2.602(1), Co3–Co7 2.651(1), Co2–Co6 2.690(2), Co6–P1 2.216(2), Co7–P1 2.245(2), Co3–C36 1.949(8), Co3–C32 1.799(8), Co1–Co4–Co3 89.88(5), Co2–Co3–Co4 90.14(5), Co6–Co5–Co8 89.05(5), Co7–Co6–Co5 91.53(5), Co5–Co1–Co2 57.49(4), Co1–Co5–Co2 62.943(1), Co5–Co2–Co1 59.56(4).

3.3.3 Charakterisierung der Cluster $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**) und $[\text{Co}_9(\text{CO})_{21}\text{P}_3]$ (**46**)

Markó *et al.* und Vizi-Orosz berichteten im Jahre 1976 von verschiedenen Cobalt–Phosphor–Carbonyl-Clustern, die auf mehreren Syntheserouten dargestellt werden konnten. Dazu setzten sie weißen Phosphor mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, Phosphor(III)iodid mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ oder Phosphor(III)halogeniden (PX_3 mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ unter Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre um und konnten jeweils die Clusterverbindungen $[\text{P}_3\text{Co}(\text{CO})_3]$, $[\text{P}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ und $[\text{PCo}_3(\text{CO})_9]$, sowie $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**) in einer Ausbeute von 10 % isolieren.^[52,83] Vizi-Orosz beschrieb, dass sich als Zwischenprodukt die instabile Verbindung $[\text{PCo}_3(\text{CO})_9]$ (**15**) bildet, bevor nach wenigen Minuten, durch zyklische Trimerisierung, das Produkt $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**) entsteht.^[52] Bei Verbindung **16** handelt es sich um einen Cluster, der aus drei miteinander koordinierten Co_3P -Tetraedern besteht. An die Cobaltatome koordinieren insgesamt vierundzwanzig Carbonylgruppen (Abbildung 30, rechts). In der Literatur wurde Verbindung **16** mittels IR-spektroskopischer Untersuchung und Elementaranalyse charakterisiert.^[83] Durch die Umsetzung von weißem Phosphor mit sechs bzw. acht Äquivalenten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Hexan ist es gelungen, $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**) darzustellen und geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Gleichung 27).



Ein weiterer Cobalt-Phosphor-Cluster entsteht durch die Reaktion von weißem Phosphor mit einem Überschuss an $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Toluol und anschließendes Ersetzen des Lösungsmittels durch Hexan, wobei schwarze Blöcke von $[\text{Co}_9(\text{CO})_{21}\text{P}_3]$ (**46**) isoliert werden können (Gleichung 28). Daneben kann **46** auch durch die Umsetzung von einem großen Überschuss an P_4 mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Hexan synthetisiert werden. Eine weitere Darstellungsmethode, in der Verbindung **46** isoliert werden kann, ist die Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ mit vier Äquivalenten von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. Durch anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung kann neben den Verbindungen $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**) und dem Kokristallisat von $\{[\text{Cr}(\text{CO})_5]\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}\}$ und $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**47**) Verbindung **46** in äußerst geringen Ausbeuten mit Toluol eluiert werden. Die Entstehung von **46** kann, ähnlich wie die von $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**), formal als Kondensation von drei Co_3P -Tetraedern beschrieben werden. Hierzu werden formal von Verbindung **16** Carbonylgruppen abgespalten und zusätzlich neue Co-Co-Bindungen gebildet. Somit kann vermutet werden, dass **46** durch die Eliminierung von drei CO-Gruppen aus Verbindung **16** entsteht.



Verbindung **16** und **46** sind relativ gut löslich in den gängigen Lösungsmitteln wie Toluol und THF. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **16** und **46** kann je ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 667.3 ppm ($\omega_{1/2} = 362$ Hz) (**16**) bzw. 658.2 ppm ($\omega_{1/2} = 205$ Hz) (**46**), das den Phosphoratomen zugeordnet werden kann, detektiert werden. Die EI-Massenspektren von **16** und

46 zeigen neben den Molekülionenpeak bei einem m/z von 1267.7 (**16**) bzw. 1211.2 (**46**) die sukzessive Abspaltung aller Carbonylgruppen, wobei je ein Fragment mit einer hohen Intensität bei einem m/z von 623.4 verbleibt, was dem Clustergerüst „Co₉P₃“ entspricht (Abbildung 29). Diese experimentellen Daten geben einen Hinweis auf die Eignung von **16** und **46** als Einkomponentenvorstufe für die Darstellung von Cobaltphosphid-Nanopartikel mit der Zusammensetzung „Co₉P₃“ bzw. „Co₃P“. Beide IR-Spektren einer KBr-Verreibung zeigen stark überlagernde CO-Valenzbanden. Im IR-Spektrum von **16** kann eine breite CO-Valenzbande bei 2050 (s br) und eine Bande bei 2038 (s sh) cm⁻¹ detektiert werden. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit dem literaturbekannten Ergebnis überein. Hier werden sieben CO-Valenzbanden detektiert.^[83] Das IR-Spektrum von **46** zeigt nur eine breite CO-Valenzbande bei 2034 cm⁻¹, welche den 21 terminalen Carbonylgruppen zugeordnet werden kann.

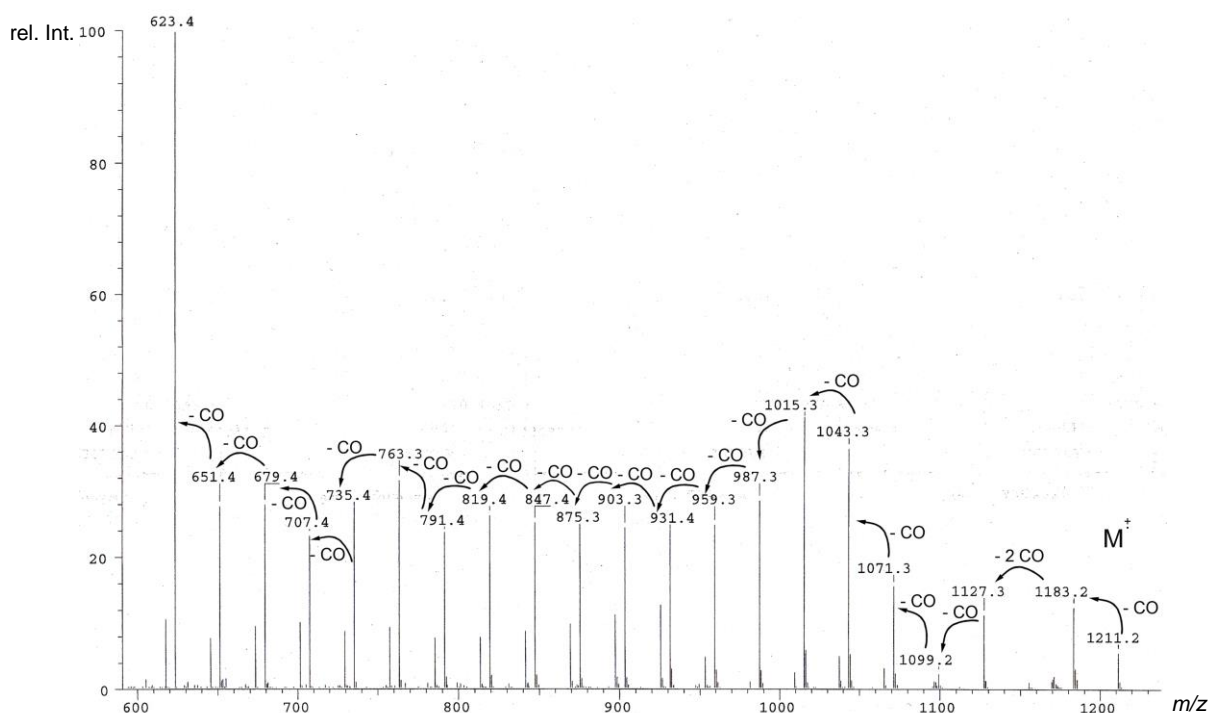


Abbildung 29: Abbildung des EI-Massenspektrum (70 eV) von [Co₉(CO)₂₁P₃] (**46**).

Strukturbeschreibungen von [Co₉(CO)₂₄(μ₄-P)₃] (**16**) und [Co₉(CO)₂₁P₃] (**46**)

Verbindung **16** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, während **46** in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ des orthorhombischen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Beide Cluster sind aus drei leicht verzerrten Co₃P-Tetraedern aufgebaut, die über Co–P-Bindungen miteinander verknüpft sind. In **46** sind zur Verknüpfung der Co₃P-Tetraeder zusätzlich drei weitere Co–P-Bindungen und drei Co–Co-Bindungen ausgebildet. Die drei zusätzlichen Co–Co-Bindungen bilden ein nahezu gleichseitiges Dreieck. Darüber hinaus werden bei der

Bildung von **16** bzw. **46**, ausgehend von je drei $[\text{PCo}_3(\text{CO})_9]$ -Einheiten, drei bzw. sechs Carbonylgruppen abgespalten. Die Co–Co-Abstände liegen mit 2.5301(8) bis 2.5838(8) Å (**16**) im erwarteten Bereich. Die Co–Co-Abstände in **46** sind mit 2.536(4) bis 2.637(4) Å etwas aufgeweitet. Die Co–P-Bindungslängen in den Co_3P -Tetraedern haben einen Wert von 2.153(1) bis 2.200(1) Å (**16**) bzw. von 2.144(5) bis 2.245(5) Å (**46**). Im Vergleich dazu sind die Co–P-Bindungen in **16** bzw. **46**, welche die Tetraeder miteinander verknüpfen, im Bereich der zuvor diskutierten Bindungen (**16**) bzw. in einem Bereich von 2.127(5) bis 2.517(5) Å (**46**). Die jeweiligen Phosphoratome besitzen in **16** die Koordinationszahl vier und in **46** die Koordinationszahl fünf. Beide Cluster können als elektronenpräzise Cluster beschrieben werden.

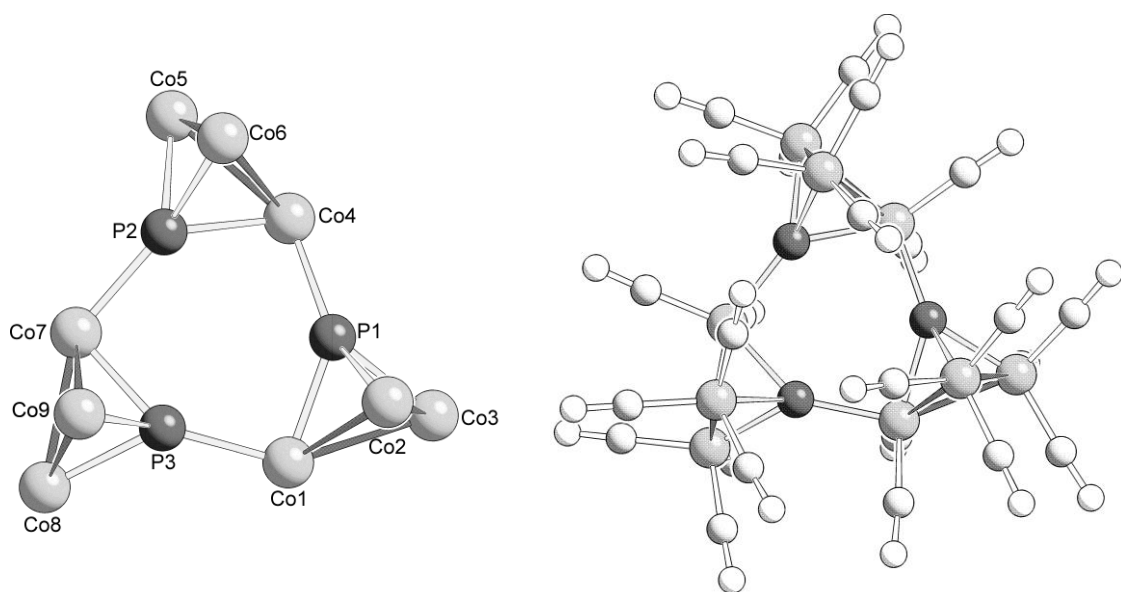


Abbildung 30: Molekülstruktur von $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**) im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind die Carbonylgruppen in der linken Abbildung nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Co1–Co2 2.5517(8), Co1–Co3 2.5727(8), Co2–Co3 2.5349(8), Co7–Co8 2.5838(8), Co8–Co9 2.5301(8), Co1–P1 2.153(1), Co2–P1 2.180(1), Co3–P1 2.200(1), Co4–P1 2.169(1), Co4–P2 2.164(1), Co5–P2 2.196(1), Co6–P2 2.194(1), Co7–P2 2.183(1), Co1–P3 2.184(1), Co2–Co1–Co3 59.29(2), Co4–Co5–Co6 59.67(3), Co4–P2–Co5 76.62(4), Co2–P1–Co3 70.73(4), Co1–P1–Co4 139.80(5), Co4–P2–Co7 136.90(6), Co1–P3–Co7 134.33(5), P1–Co4–P2 94.13(5), P1–Co1–P3 96.37(4), P2–Co7–P3 96.85(4).

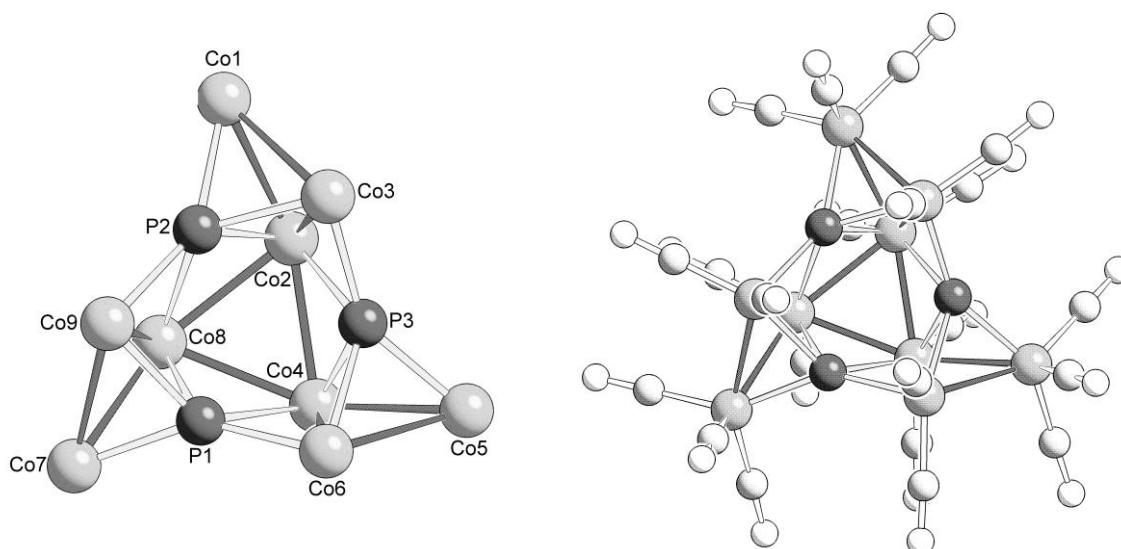
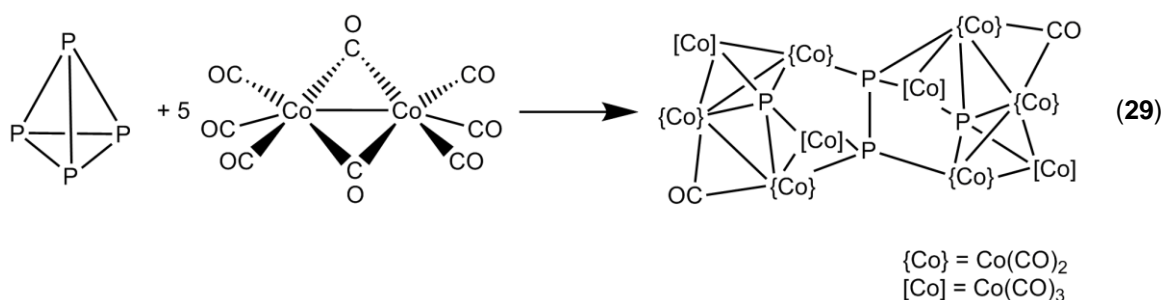


Abbildung 31: Molekülstruktur von $[\text{Co}_9(\text{CO})_{21}\text{P}_3]$ (**46**) im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind die Carbonylgruppen in der linken Abbildung nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Co1–Co2 2.637(4), Co1–Co3 2.539(4), Co2–Co3 2.536(4), Co2–Co4 2.597(4), Co2–Co8 2.613(3), Co4–Co8 2.615(3), Co1–P2 2.144(5), Co2–P2 2.245(5), Co3–P2 2.172(4), Co2–P3 2.517(5), Co3–P3 2.127(5), Co4–P1 2.466(5), Co6–P1 2.132(4), Co6–P3 2.183(5), Co4–Co2–Co8 60.3(1), Co1–Co2–P2 51.4(1), Co2–P2–Co1 73.8(2), P2–Co1–Co2 54.8(1), Co1–Co2–Co3 58.7(1), Co2–Co3–Co1 62.6(1), Co3–Co1–Co2 58.7(1).

3.3.4 Charakterisierung von $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**)

Auch mit Hilfe von Diffusionsreaktionen ist es möglich, neue Cobalt–Phosphor–Carbonyl-Cluster mit den bereits verwendeten Edukten P_4 und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ zu synthetisieren. Durch die Überschichtung einer Lösung von fünf Äquivalenten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Toluol, mit einem Äquivalent P_4 in Hexan, können rautenförmige Kristalle von Verbindung $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**) in Ausbeuten von bis zu 75 % erhalten werden (Gleichung 29).



48

Neben der Diffusionsreaktion kann Verbindung **48** auch unter Rühren dargestellt werden, indem P_4 mit einem Überschuss an $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ versetzt wird. Durch kurzes Evakuieren der

Reaktionslösung wird Kohlenmonoxid aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Dieser Syntheseweg liefert den Cluster **48** jedoch nur in sehr geringen Ausbeuten.

$[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**) ist äußerst luftempfindlich. Elementaranalysen der Proben in jeweils separaten und verschlossenen Gefäßen, welche nacheinander zu unterschiedlichen Zeiten gemessen wurden, ergaben, dass sich Verbindung **48** sogar in Schnappdeckelgläsern unter Schutzgas zersetzt und seine Carbonylgruppen verliert. Sogar die Aufbewahrung der Messprobe für eine Woche in einer verschlossenen Zinnkapsel, welche sich in zwei weiteren Gefäßen unter Schutzgas befand, hielt die Zersetzung des Clusters **48** nicht auf. Eine sofortige Hitzeentwicklung der Probengefäße und Funkenbildung bei Luftkontakt waren zu beobachten.

Verbindung **48** ist nahezu unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum kann ein breites Singulett mit einer Halbwertsbreite von ca. 2800 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 684 ppm detektiert werden. Im IR-Spektrum einer KBr-Verreibung erhält man eine breite Region sich überlappender CO-Valenzbanden für die terminalen Carbonylgruppen bei 2043 (vs br) cm^{-1} und eine weitere breite CO-Valenzbande für die verbrückenden Carbonylgruppen bei 1832 (m br) cm^{-1} . Bei genauerer Betrachtung können folgende CO-Valenzbanden für die terminalen Carbonylgruppen ermittelt werden: 2110 (vw), 2064 (s sh), 2054 (s sh), 2043 (vs br), 2032 (s sh), 2025 (s sh), 2001 (m sh), 1958 (w sh) cm^{-1} .

Strukturbeschreibung von $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**)

Verbindung **48** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weiter war es möglich, Kristalle eines weiteren Polymorphs von **48** zu erhalten und röntgenographisch zu charakterisieren. Sie kristallisieren mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $I41/a$ des tetragonalen Kristallsystems. Das zentrale Clustergerüst besteht aus vier Phosphor- und zehn Cobaltatomen (Abbildung 32, oben). In **48** findet sich eine direkte P–P-Bindung mit einer Bindungslänge von 2.265(1) Å, die im Vergleich zu einer P–P-Einfachbindung in P_4 etwas verlängert ist. Für die P–P-Bindungslänge in P_4 wurde mittels Elektronenbeugung ein Wert von 2.212(2) Å bestimmt.^[84] DFT-Rechnungen ergaben eine Bindungslänge zwischen 2.186(1) und 2.194(1) Å.^[85] Der P–P-Abstand in **48** ist im Vergleich zu literaturbekannten Cobalt–Phosphor-Verbindungen wie $[(\text{Triphos})\text{Co}(\mu\text{-}\eta^3\text{-P}_3)]\{\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\}$ (**39**) (2.124(4) bis 2.145(6) Å)^[78,79] und $[\{\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\}_{\mu, \eta^{2,2}}\text{-P}_2}]$ (2.019(9) Å).^[86,87] länger. Dieser Cobalt–Phosphor-Cluster ist der einzige, in dieser Arbeit beschriebene Cluster, mit einer direkten P–P-Bindung. Zwischen den Phosphoratomen P2 und P2' liegt ein Inversionszentrum. Der Cluster besitzt 24 terminale und zwei verbrückende CO-Gruppen. Auch hier findet sich der zuvor in Verbindungen $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**), $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**36**) und $[\text{Co}_9(\text{CO})_{21}\text{P}_3]$ (**46**) beschriebene Co_3P -Tetraeder wieder. Ebenfalls haben die Co_3P -Tetraeder in **48** eine leicht verzerrte tetraedrische Anordnung mit Bindungswinkel von 60.2(1)° und 71.45(2)° und unterscheiden sich nur marginal von den Bindungswinkel in **36**. Die Co–Co-Abstände liegen zwischen 2.5707(5) und

2.6245(6) Å und sind teilweise etwas länger als die durchschnittlichen Co–Co-Abstände in den Co_3P -Tetraedern in **36**. Die Co–P-Bindungen in **48** liegen mit 2.1468(8) bis 2.3075(8) Å im Bereich einer Einfachbindung, wobei die Co–P-Bindungen außerhalb der Co_3P -Tetraeder länger sind als die Co–P-Bindungen in den Co_3P -Tetraedern. Die Phosphoratome P1 und P1' des Co_3P -Tetraeders besitzen die Koordinationszahl fünf, während die beiden Phosphoratome P2 und P2' eine Koordinationszahl von vier aufweisen. Es handelt sich um einen elektronenpräzisen Cluster.

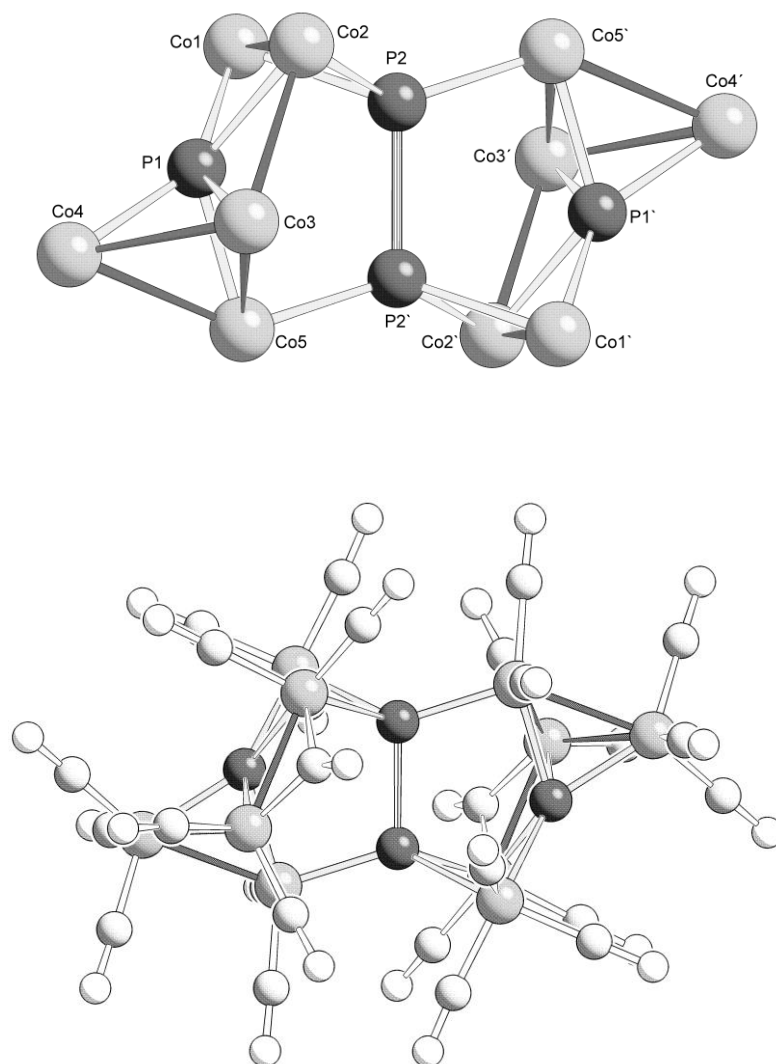
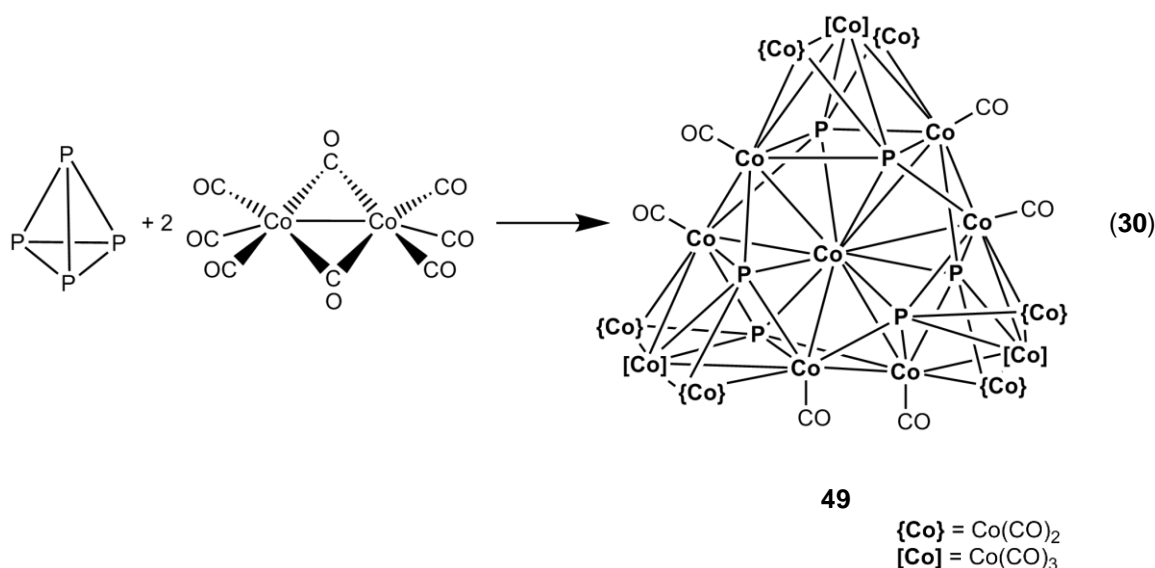


Abbildung 32: Molekülstruktur von $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**) im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind die Carbonylgruppen in der oberen Abbildung nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: P2–P2' 2.265(1), Co3–P1 2.2457(8), Co4–P1 2.1468(8), Co1–P2 2.3075(8), Co5–P2 2.2063(8), Co2–Co3 2.6240(5), Co3–Co4 2.6245(6), Co3–Co5 2.5707(5), Co4–Co5 2.6057(6), Co4–Co3–Co5 60.2(1), Co3–P1–Co5 71.45(2).

3.3.5 Charakterisierung des Clusters $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (**49**)

Durch längere Kristallisationszeiten ist es gelungen, neben bereits beschriebenen Cobalt-Phosphor-Clustern auch eine neue Verbindung als Nebenprodukt zu erhalten. Setzt man weißen Phosphor mit zwei Äquivalenten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ein und rührt die Reaktionsmischung in Toluol bei Raumtemperatur, bilden sich neben der zuvor beschriebenen Verbindung $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**), nach längerer Kristallisationszeit von ungefähr sechs Monaten, wenige würfelförmige Kristalle von Verbindung $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (**49**) (Gleichung 30).



Verbindung $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (**49**) ist nahezu unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, weshalb von **49** nur wenige analytische Daten aus einer Lösung erhalten werden konnten. Jedoch konnte Verbindung **49** mit Hilfe eines IR-Spektrums einer KBr-Verreibung näher charakterisiert werden. Die CO-Valenzschwingungen der terminalen CO-Gruppen zeigen breite Banden bei 2080 (m sh), 2060 (vs), 2039 (s sh) und 1994 (m) cm^{-1} .

Strukturbeschreibung von $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (**49**)

49. $2 \text{ C}_7\text{H}_8$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Clusterkern besteht aus insgesamt 16 Cobalt- und sechs Phosphoratomen, wovon ein Cobaltatom interstitiell von insgesamt sechs Phosphor- und sechs Cobaltatomen umgeben ist und somit eine formale Koordinationszahl von zwölf besitzt. Die übrigen Cobaltatome haben entweder eine Koordinationszahl von sechs oder acht. Jedes Phosphoratom ist von sechs Cobaltatomen umgeben und besitzt somit die formale Koordinationszahl sechs. Betrachtet man einzelne Ausschnitte des zentralen Clustergerüsts, an

dem sechs überdachte Cobaltatome weggedacht werden, kann dieser Ausschnitt als drei Co_4P_2 -Oktaeder beschrieben werden, die über ein zentrales Atom, dem interstitiellen Cobaltatom, miteinander verknüpft sind (Abbildung 33a). Das Strukturelement des Co_4P_2 -Oktaeders wurde bereits in früheren Arbeiten am eigenen Arbeitskreis in zwei Cobalt-Phosphor-Clustern $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**) und $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (**24**) beschrieben.^[57] Werden nun Co-Co-Bindungen zwischen Co3 und Co5, Co3' und Co5' sowie Co8 und Co8' ausgebildet, nähert man sich der Struktur von **49**. Dieser Teilausschnitt (ohne Co1, Co7 und Co7') kann als hexagonales Antiprisma mit interstitiellem Cobaltatom (Abbildung 33b) beschrieben werden. Die in der Abbildung 33b nicht dargestellten Cobaltatome binden nun entweder η^6 (Co1, Co7, Co7') bzw. η^3 (Co2, Co2', Co6, Co6', Co9, Co9') an das hexagonale Antiprisma. Weitere überdachende Cobaltatome sind in Abbildung 33c gezeigt und komplementieren den Cluster. An jedes Cobaltatom, außer dem zentralen Atom, koordinieren zwischen einer und drei terminale CO-Gruppen, wodurch sich insgesamt 30 CO-Gruppen ergeben (Abbildung 34). Auffällig in **49** ist, dass der zuvor bereits beschriebene Co_3P -Tetraeder aus Verbindung $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**), $[\text{Co}_9(\text{CO})_{21}\text{P}_3]$ (**46**) und $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**) auch hier beobachtet werden kann, jedoch in einer anderen Koordination. In **49** hat die kürzeste Co-Co-Bindung einen Wert von 2.5029(8) Å, die längste einen Wert von 2.6735(8) Å, womit sie mit den Bindungen der zuvor beschriebenen Cluster sowie den literaturbekannten Co-Co-Bindungen vergleichbar sind. Die Abstände des interstitiellen Cobaltatoms zu den Phosphoratomen liegen zwischen 2.349(1) und 2.375(1) Å und sind etwas länger als die übrigen Co-P-Abstände, welche zwischen 2.216(1) und 2.331(1) Å liegen. Allgemein sind die Co-P-Bindungen etwas länger als die Bindungen der zuvor diskutierten Cluster. Die Bindungswinkel um das interstitielle Cobaltatom liegen zwischen 55.91(3)° und 73.98(5)°. Die Bindungswinkel in den Co_4P_2 -Clusterausschnitten zeigen drei verzerrte Oktaeder (Abbildung 33). Der Cluster zählt zu den elektronenpräzisen Clustern.

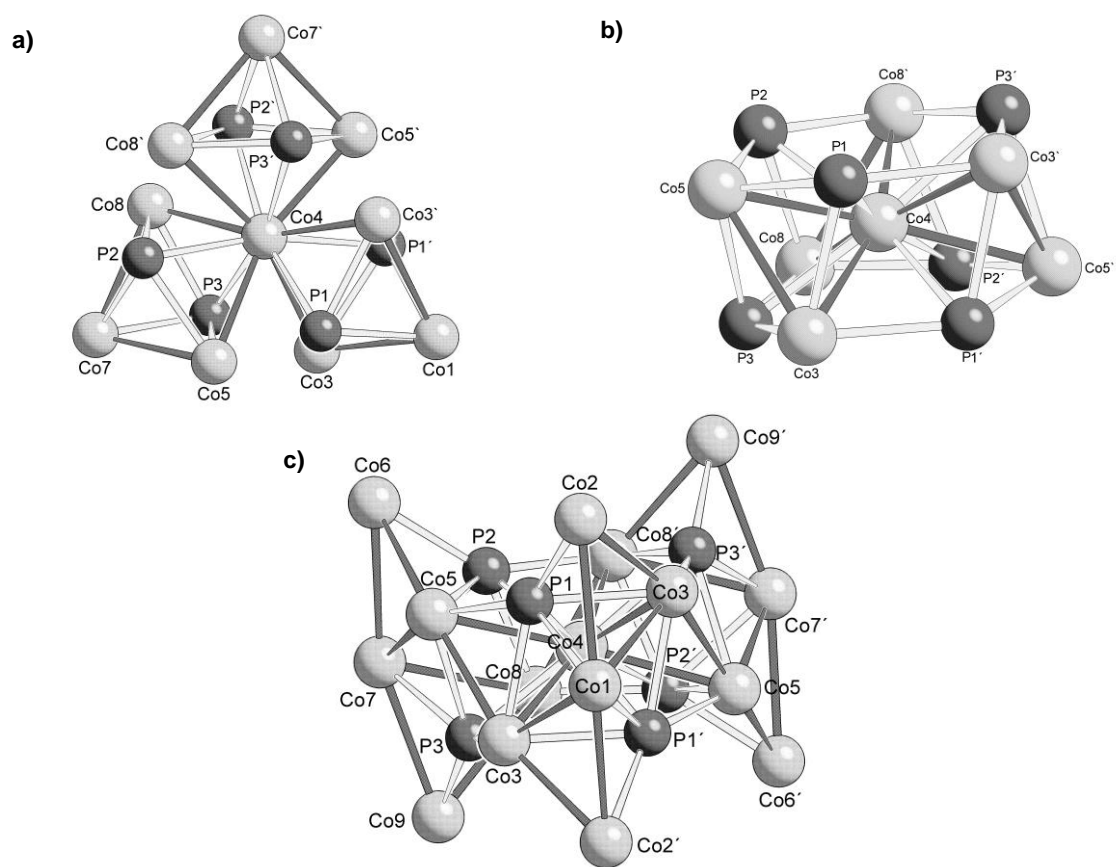


Abbildung 33: Grundgerüste der Molekülstruktur von $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (**49**) im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind die Carbonylgruppen und einzelne Cobaltatome nicht abgebildet).

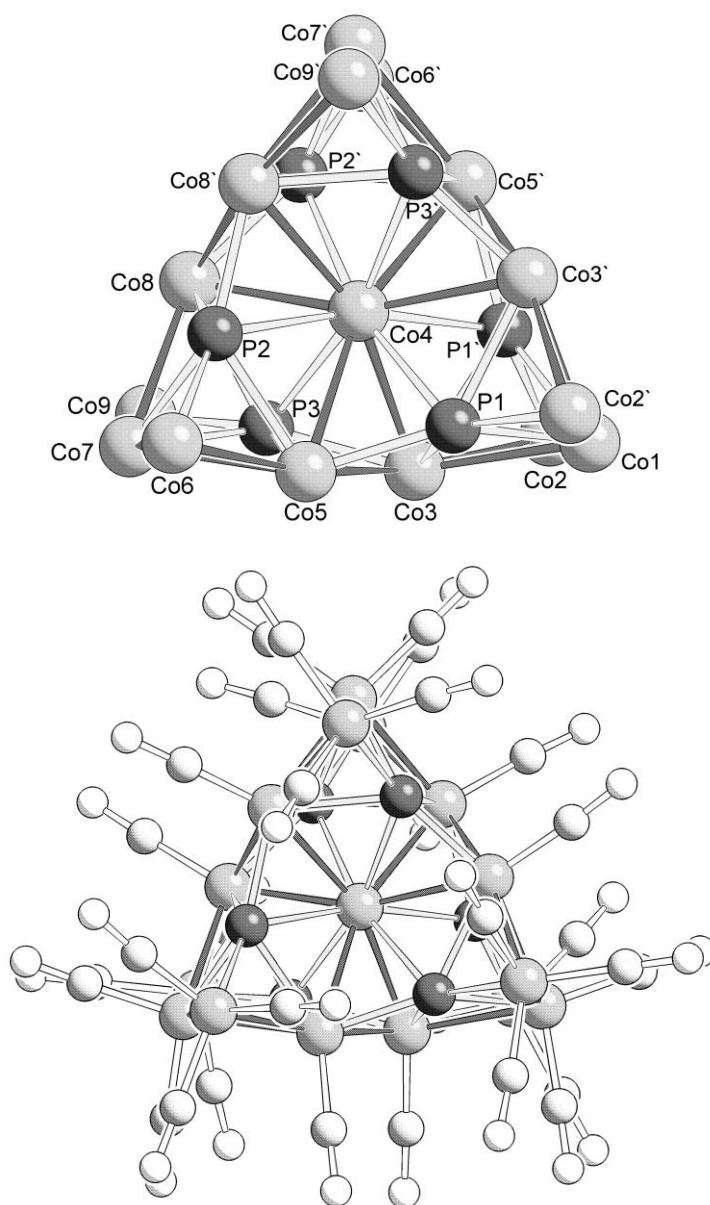


Abbildung 34: Molekülstruktur von $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (**49**) im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind die Carbonylgruppen in der oberen Abbildung nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Co1–Co2 2.6660(6), Co3–Co5 2.5029(8), Co5–Co6 2.5360(8), Co6–Co7 2.6735(8), Co7–Co9 2.6694(9), Co3–P1 2.216(1), Co4–P1 2.349(1), Co4–P2 2.375(1), Co4–P3 2.365(1), Co5–P1 2.331(1), Co3–Co4–P3 56.20(3), Co4–Co5–P1 57.52(3), Co8–Co4–P2 55.91(3), Co3–Co4–Co5 59.33(2), Co8–Co4–Co8' 59.27(3), P1–Co4–P2 73.56(4), P3–Co4–P3' 73.98(5), Co5–Co7–P2 55.59(3), P2–Co8–P1 76.03(4), Co5–Co7–Co8 87.88(2), Co5–P2–Co8 104.20(4).

3.3.6 Neue Synthesewege der bekannten Cobaltphosphid- und arsenid-Cluster $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**), $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (**24**), $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-As})_3]$ (**38**) und $\{[\text{Co}_4(\text{CO})_{11}]\{[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}]\}_3\}$ (**50**)

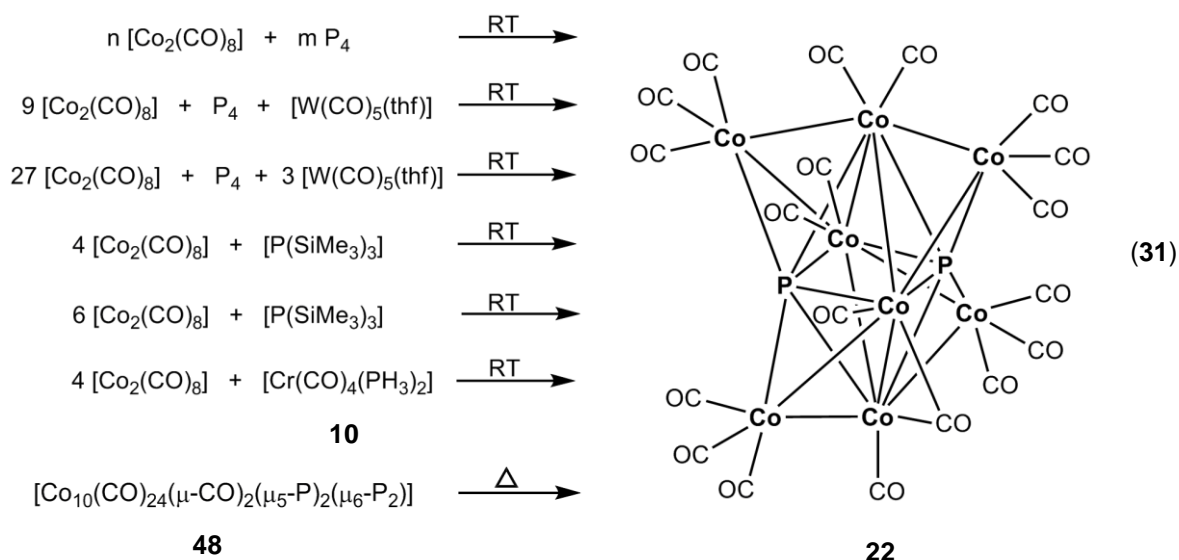
Durch den Einsatz der Edukte weißer Phosphor bzw. gelbes Arsen und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ konnten die bereits bekannten und teilweise am eigenen Arbeitskreis dargestellten Cobalt–Phosphor bzw. Cobalt–Arsen-Carbonyl-Cluster auf einem neuen Syntheseweg dargestellt werden. Daneben war es möglich, durch den Einsatz anderer Phosphor- bzw. Arsenquellen, die bekannten Verbindungen darzustellen. Teilweise wurden neue Polymorphe erhalten. Die Synthesewege werden im Folgenden kurz beschrieben.

3.3.6.1 Neue Synthesewege zur Darstellung von $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**)

Durch die Umsetzung von P_4 bzw. $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit einem Überschuss an $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ war es möglich, die bereits von C. Dreher^[57] synthetisierte Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**) auf einem neuen Weg darzustellen. Auch durch den Einsatz der Edukte P_4 und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Anwesenheit von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ konnte der Cluster **22** erhalten werden. Bei beiden Synthesevarianten konnte Verbindung **22** jedoch nur in geringen Ausbeuten 1 % isoliert werden. Analog der Synthese am eigenen Arbeitskreis^[57] konnte durch die Umsetzung einer anderen Phosphorquelle, $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ (**10**), mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ Verbindung **22** in Ausbeuten von 15 % erhalten werden. Daneben war es möglich, durch das Refluxieren des zuvor beschriebenen Clusters $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**) Verbindung **22** in Ausbeuten von 22 % zu erhalten (Gleichung 31). Die Ergebnisse mit den besten Ausbeuten erzielt man mit den beiden letzten Synthesewegen. Kristalle von Verbindung **22** wurden röntgenographisch charakterisiert, wobei **22** in einem neuen Kristallsystem kristallisiert.

Ergänzend zu den literaturbekannten Daten konnte im EI-Massenspektrum von **22** neben dem Molekülionenpeak bei einem m/z von 1065.3 die Fragmentenpeaks der sukzessiven Abspaltung aller CO-Gruppen, sowie die Abspaltung eines Cobaltatoms detektiert werden. Auch war es möglich, ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einem breiten Singulett Signal bei 474.6 ppm und einer Halbwertsbreite von 738 Hz zu erhalten. Daneben sind die IR-Daten sowie die Elementaranalyse mit den literaturbekannten Ergebnissen vergleichbar.^[57]

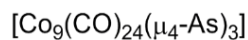
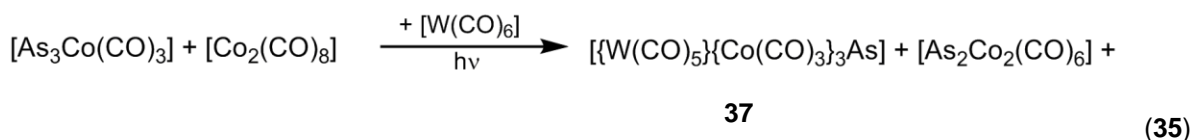
Verbindung **22** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, während die literaturbekannte Verbindung in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit hierzu verschiedenen Zellparametern kristallisiert. Die Bindungslängen in der neuen Kristallform von Verbindung **22** unterscheiden sich nur marginal von denen in der Literatur.^[57] Die Co–Co-Bindungen in **22** liegen zwischen 2.3852(4) und 2.6765(4) Å, die Co–P-Bindungen zwischen 2.1377(7) und 2.3427(6) Å. Im Vergleich dazu, haben diese Bindungen im literaturbekannten Polymorph ähnlichen Werte. Die Co–Co-Bindungen liegen zwischen 2.401(4) und 2.689(9) Å, die Co–P-Bindungen zwischen 2.1530(8) und 2.3554(8) Å.^[57]



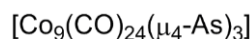
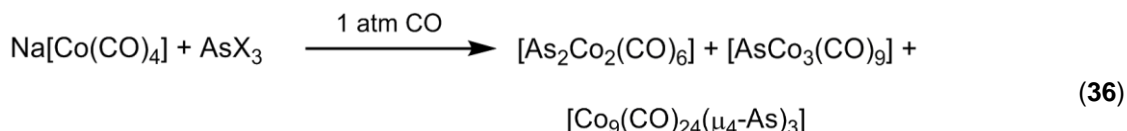
Die Gesamtheit der Untersuchungen weisen darauf hin, dass es sich bei **22** um eine der stabilsten Verbindungen der hier diskutierten Cobalt-Phosphor-Cluster handelt. **22** bildet sich wiederholt als Nebenprodukt bei der Synthese der beschriebenen Cobalt-Phosphor-Cluster. Auch durch Refluxieren des Clusters $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**) ist es möglich, Verbindung **22** zu erhalten. Dies zeigt, dass Verbindung **22** eine gewisse thermische Stabilität besitzt.

3.3.6.2 Neuer Syntheseweg von $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (**24**)

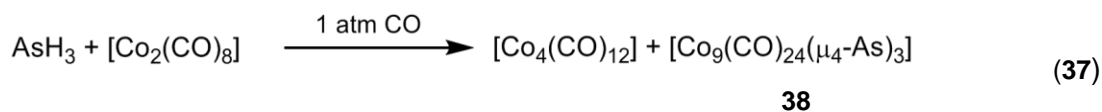
Lässt man weißen Phosphor mit 16 Äquivalenten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Hexan reagieren, so entstehen, neben der zuvor ausführlich beschriebenen Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**), schwarz-braune Nadeln, welche mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Gleichung 32). Es handelt sich um die bekannte Verbindung $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (**24**), die bereits in früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe beschrieben wurde. Dabei wurde $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ (**11**) mit vier Äquivalenten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Toluol umgesetzt und anschließend wurde Verbindung **24** mit Hexan extrahiert.^[57] Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, einen neuen Syntheseweg einzuschlagen und Polymorphe von **24** ohne Solvatmolekül im Kristallgitter zu erhalten, die mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde. Im Kristallographischen Teil der Arbeit werden die Daten der Röntgenstrukturanalyse wiedergegeben. Ändert man das Verhältnis von Cobalt zu Phosphor und setzt P_4 mit acht statt 16 Äquivalenten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ um, erhält man nach längerer Kristallisationszeit schwarze Plättchen einer neuen Kristallform von Verbindung $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (**24**) in geringen Ausbeuten. Daneben entstehen ebenfalls Kristalle von $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**) sowie zusätzlich $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**) und $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**) in geringen Ausbeuten (Gleichung 33). Bei diesen Umsetzungen spielt die Dauer der Kristallisation eine wichtige Rolle, da Verbindung **24** jeweils erst nach längerer Zeit und nur in geringen Ausbeuten zugänglich gemacht werden kann.



38

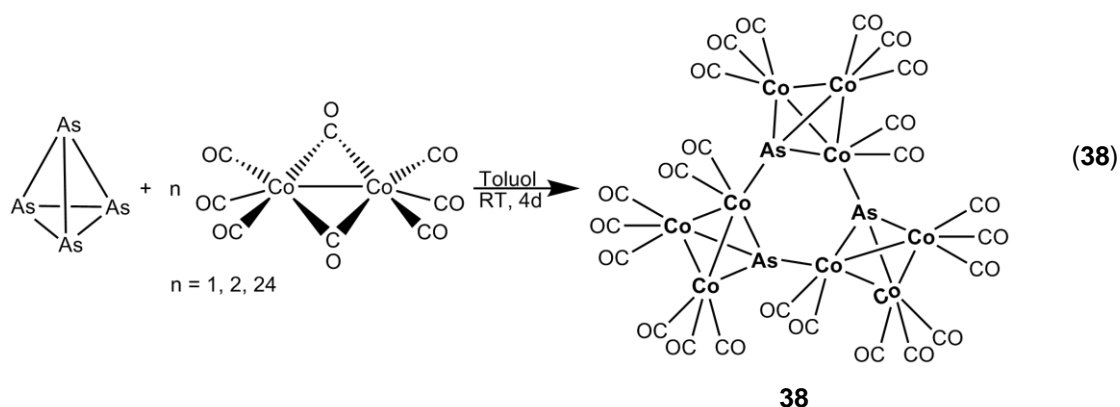


38



38

Gibt man eine frisch dargestellte Lösung von gelbem Arsen zu einer Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ im Verhältnis von 1:24, 1:1 oder 1:2 und lässt die Reaktionsmischung für vier Tage rühren, können schwarze Kristalle von Verbindung **38** in vergleichsweise guten Ausbeuten erhalten werden (Gleichung 38). Bei den Kristallen handelt es sich um zwei neue Polymorphe, die mit Hilfe kristallographischer Messungen näher analysiert wurden. Verbindung **38** stellt die analoge Arsenverbindung zu **16** dar und besteht ebenfalls aus drei miteinander verknüpften Co_3E -Tetraedern (E = P, As). Durch massenspektrometrische Bestimmungen wurde der Cobalt–Arsen-Cluster weiter charakterisiert, wobei neben dem Molekülionenpeak bei m/z von 1427.1 Fragmentpeaks der sukzessiven Abspaltung aller 24 Carbonylgruppen detektiert werden. Die Elementaranalyse bestätigt, dass Verbindung **38** rein darstellbar ist. Die analytischen Daten wurden durch IR-Spektroskopie einer KBr-Verreibung ergänzt (2089 (s), 2070 (vs), 2026 (vs), 2055 (s sh), 2008 (s) cm^{-1}). Die CO-Streckschwingungen des IR-Spektrums einer Hexanlösung stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[83]



Eine weitere neue Darstellungsmethode von Verbindung **38** ist die Umsetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ in Hexan. Auf diesem Weg konnte allerdings nur mittels massenspektrometrischer

Tabelle 4: Bindungslängen in den Polymorphen von **50**.^[81]

Bindungslängen	50 [Å]	50 ^[81] [Å]
Co–Co _{max} (Co ₄ -Tetraeder)	2.504(3)	2.5227(6)
Co–Co _{mini} (Co ₄ -Tetraeder)	2.436(3)	2.4513(6)
Co–Co _{max}	2.575(3)	2.5762(6)
Co–Co _{mini}	2.563(3)	2.5605(6)
Co–As _{max}	2.279(2)	2.2838(5)
Co–As _{mini}	2.261(2)	2.2687(5)

Auf den oben beschriebenen Reaktionswegen war es jedoch nicht möglich, analog zu den Umsetzungen von P₄ bzw. P(SiMe₃)₃ mit [Co₂(CO)₈], weitere Cobalt–Arsen-Cluster darzustellen. Auch durch Variation der stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte As₄ bzw. As(SiMe₃)₃ und [Co₂(CO)₈], konnten keine neuen Cobalt–Arsen-Carbonyl-Cluster synthetisiert werden. Einzig Verbindung [Co₉(CO)₂₄(μ₄-As)₃] (**38**) konnte auf allen vier Syntheserouten erhalten werden. Neben Verbindung **38** entstand nach längerer Kristallisationszeit der Cobalt–Arsen-Cluster [{Co₄(CO)₁₁}{Co(CO)₃}₃As] (**50**).

Zusammenfassend war es möglich, durch die Reaktion der Edukte weißer Phosphor bzw. gelbes Arsen und Dicobaltoctacarbonyl unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen eine Vielzahl neuer, sowie zwei literaturbekannte Cobalt–Phosphor-Cluster und zwei Cobalt–Arsen-Cluster darzustellen. Teilweise wurden neue Polymorphe der literaturbekannten Verbindungen erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die stöchiometrischen Verhältnisse der Elemente Cobalt und Phosphor in den eingesetzten Edukten. Es fällt auf, dass diese oft nicht dem Verhältnis im Produkt entsprechen. Jedoch müssen weitere Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Kristallisationszeit sowie CO-Atmosphäre, bei der Synthese berücksichtigt werden. Da alle Verbindungen neben den Elementen Cobalt und Phosphor bzw. Arsen nur von Carbonylgruppen koordiniert werden, scheint der Einsatz dieser Verbindungen als Einkomponentenvorstufen für die milde Synthese von reinen Co_xP_y- bzw. Co_xAs_y-Nanopartikel äußerst vielversprechend. Hinweis dafür gab neben den EI-Massenspektren, in denen sukzessive alle Carbonylgruppen abgespalten wurden, Verbindung [Co₁₀(CO)₂₄(μ-CO)₂(μ₅-P)₂(μ₆-P₂)] (**48**), deren Carbonylgruppenverlust bereits bei geringster Abweichung von inerten Bedingungen beobachtet werden konnte.

Tabelle 5: Abhängigkeit der synthetisierten Cobalt-Phosphor-Carbonyl-Cluster vom vorgegebenen stöchiometrischen Reaktionsverhältnis von Cobalt zu Phosphor in den Edukten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und P_4 .

Produkt	Co:P (Produkt)	Stöchiometrisches Verhältnis der Elemente Co und P in den Edukten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und P_4				
$[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (44)	7:1	12:1				
$[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (45)	8:1	8:1	8:2	12:1	16:1	32:1
$[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (22) ^[57]	8:2	8:1	8:2	10:4	12:1	14:1
$[\text{Co}_9(\text{CO})_{21}\text{P}_3]$ (46)	9:3	1:6		8:2		
$[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (16)	9:3	8:2		9:3		
$[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (24) ^[57]	10:2	8:1				
$[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (48)	10:4	1:1	10:4		14:1	
$[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (49)	16:6	1:1				

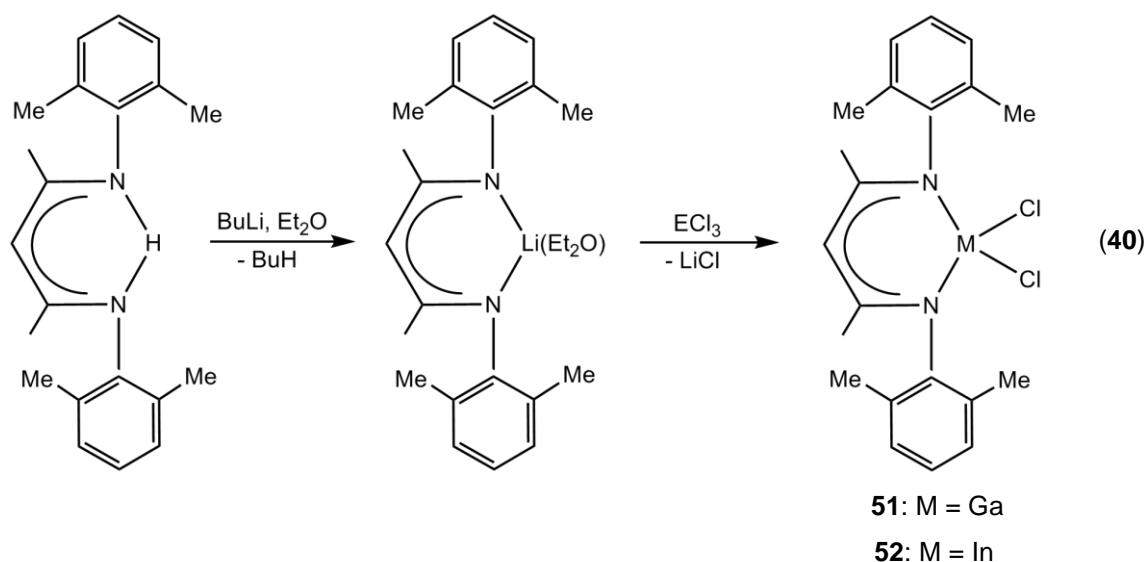
3.4 β -Diketiminatoverbindungen des Galliums und Indiums mit Phosphanid- bzw. Arsanidliganden

Liganden wie β -Diketiminate werden als sogenannte Hilfsliganden für die Synthese vieler Metallkomplexe verwendet. Dabei wirken die Liganden stabilisierend auf die unterschiedlichen Oxidationsstufen der Metalle. Durch Verwendung verschiedener Substituenten (2,6-Di(*iso*-Propyl)phenyl (Dipp), 2,6-Dimethylphenyl (Dmp)), die an den Stickstoffatomen des NacNac-Fragments (NacNac = $-\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}]_2$ bzw. β -Diketiminate) koordinieren, können die sterischen und elektronischen Eigenschaften der β -Diketiminatoliganden variiert werden.^[62,88] Außerdem sind β -Diketiminatoliganden relativ leicht und kostengünstig in ihrer Herstellung und können in hoher Ausbeute und rein isoliert werden.

Metallkomplexe mit β -Diketiminatoliganden könnten sich als mögliche Einkomponentenvorstufen für die Synthese von attraktiven Materialien, wie zum Beispiel Nanopartikel der Elemente der Gruppe 13 und 15, eignen. Diese Annahme wurde durch die Instabilität von Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}]$ (**30**) bestärkt. Verbindung **30** zersetzt sich photolytisch und in aromatischen Lösungsmitteln unter Abscheidung von elementarem Indium.^[65] Infolgedessen wurde das Ziel verfolgt, Phosphanid- bzw. Arsanidliganden an Metallkomplexe der Elemente Gallium und Indium mit β -Diketiminatoliganden zu koordinieren.

3.4.1 Charakterisierung von $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{MCl}_2]$ (M = Ga, In) (**51**, **52**)

Zur Verfügung standen verschiedene NacNac-Verbindungen mit unterschiedlich großen Resten wie 2,6-Dimethylphenyl und 2,6-Di(*iso*-Propyl)phenyl. NacNac-Verbindung mit den Elementen Gallium und Indium können durch die Umsetzung von $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{H}]$ mit $^n\text{BuLi}$ in Et_2O und der darauffolgenden Reaktion mit MCl_3 (M = Ga, In) erhalten werden. Nach Aufreinigung können die Verbindungen $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{GaCl}_2]$ (**51**) und $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{InCl}_2]$ (**52**) isoliert werden (Gleichung 40).



Beide Verbindungen (**51**, **52**) sind gut löslich in gängigen Lösungsmitteln wie THF, Toluol und CH_2Cl_2 . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **51** und **52** wird ein Singulett bei 6.91 bzw. 6.87 ppm detektiert, welches den Protonen am Aromaten zugeordnet werden kann. Ein weiteres Singulett bei 4.72 bzw. 4.62 ppm wird dem CH-Proton am NacNac-Rückgrat zugeordnet. Daneben folgt ein weiteres Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2.33 bzw. 2.29 ppm für die je 12 H-Atome der am Aromaten der Dmp-Reste lokalisierten Methylgruppen. Bei 1.36 bzw. 1.33 wird ein Singulett für die beiden Methylgruppen am NacNac-Liganden beobachtet. Diese analytischen Daten sind mit den literaturbekannten Daten für $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{MCl}_2]$ (M = Ga (**27**), In (**28**)) vergleichbar, wobei die Signale in **51** und **52** leicht hochfeldverschoben sind.^[64] In den EI-Massenspektren von **51** und **52** können neben den jeweiligen Moleküllionenpeak bei einem m/z von 446.0 bzw. 490.1 Fragmentpeaks der Abspaltung der beiden Chlor- und des Metallatoms (Abbildung 35: 1 und 2) sowie der Abspaltung einer CH_3 -Gruppe (Abbildung 35: 3) beobachtet werden. Dieser Fragmentpeak wird gefolgt von der Abspaltung eines $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}$ -Fragments (Abbildung 35: 4) und eines HCCCH_3 -Fragments (Abbildung 35: 5). Zuletzt wird in beiden EI-Massenspektren der Peak des $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}$ -Fragments mit einer Intensität von 100 % detektiert.

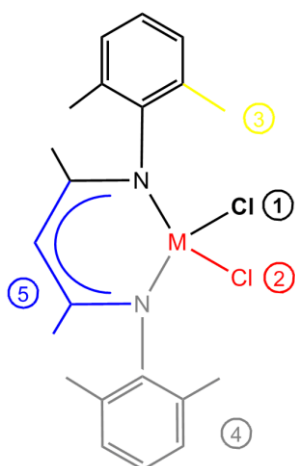


Abbildung 35: Abspaltung einzelner Fragmente (in der Reihe 1-5) im EI-Massenspektren von Verbindung **51** (M = Ga) und **52** (M = In).

Strukturbeschreibungen von $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{GaCl}_2]$ (**51**) und $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{InCl}_2]$ (**52**)

Kristalle von **51** bzw. **52** werden aus einer konzentrierten THF- bzw. CH_2Cl_2 -Lösung erhalten. **51**·THF bzw. **52** kristallisiert in der $P2_1$ bzw. $Pbcn$ Raumgruppe des monoklinen bzw. orthorhombischen Kristallsystems mit zwei bzw. vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das zentrale Metallatom Gallium bzw. Indium ist von einem β -Diketiminatoliganden mit 2,6-Dimethylphenylresten sowie zwei Chloratomen (Abbildung 36) tetraedrisch koordiniert, sodass sich für die Metallatome eine Oxidationszahl von +3 ergibt. Der zentrale $\text{C}_3\text{N}_2\text{M}$ -Ring (M = Ga, In) des NacNac-Liganden beider Moleküle ist nahezu planar. Mit $100.0(2)$ (M = Ga (**51**)) bzw. $94.7(1)^\circ$ (M = In (**52**)) ist der N1–M–N2-Winkel der kleinste Winkel im $\text{C}_3\text{N}_2\text{M}$ -Ring. Diese Winkel entsprechen beinahe den Winkeln in den literaturbekannten Verbindungen $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{MCl}_2]$ mit $100.2(1)$ (M = Ga (**27**)) bzw. $92.5(1)^\circ$ (M = In (**28**)).^[64] Vergleicht man diesen Winkel mit der von Power *et al.* synthetisierten Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}]$ (**29**), so fällt auf, dass der N–Ga–N-Winkel in **29** mit $87.56(6)^\circ$ wesentlich kleiner ist als der Winkel in **51**.^[66] Die übrigen Bindungswinkel im $\text{C}_3\text{N}_2\text{M}$ -Ring liegen zwischen 120 bis 129° (M = Ga) und 121 bis 133° (M = In). Die Ga–N-Abstände in **51** sind mit $1.904(7)$ und $1.909(6)$ Å minimal unterschiedlich und kleiner als die Ga–N-Abstände in **29** ($2.054(2)$ Å).^[66] Die In–N-Abstände in **52** sind mit je $2.102(2)$ Å gleich lang und marginal kürzer als die In–N-Abstände in **28** ($2.123(3)$ und $2.111(3)$ Å).^[64]

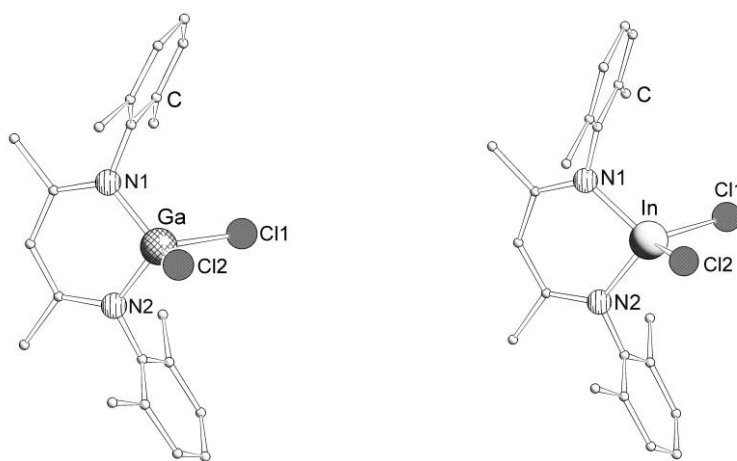
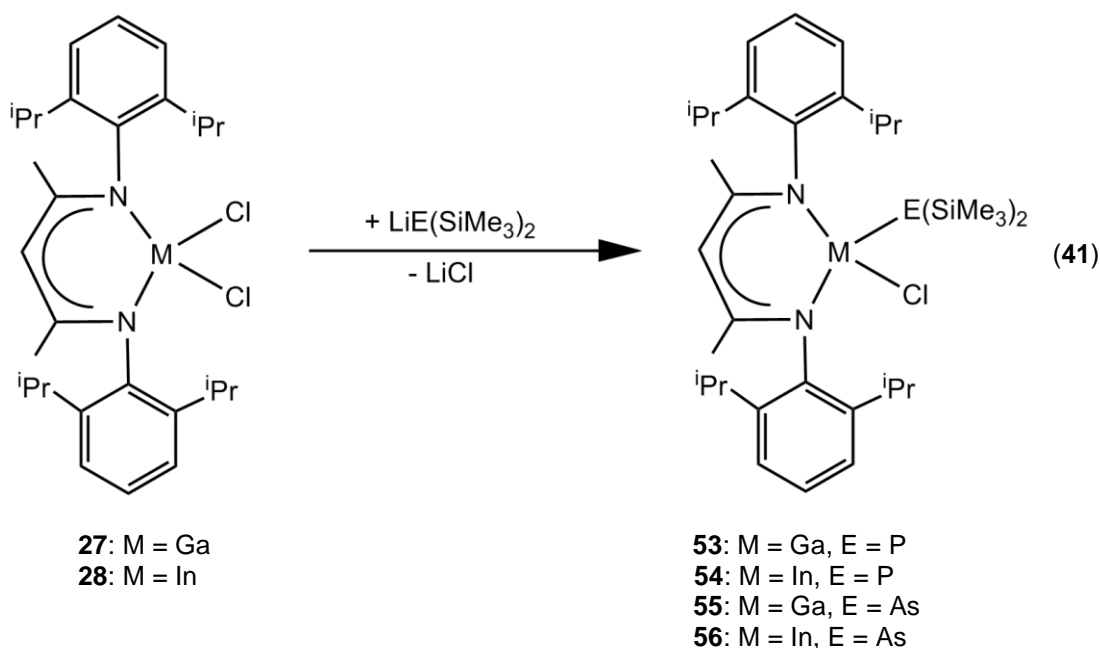


Abbildung 36: Molekülstruktur von $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{GaCl}_2]$ (**51**) (links) und $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{InCl}_2]$ (**52**) (rechts) im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: (**51**) Ga–Cl1 2.189(1), Ga–Cl2 2.170(1), Ga–N1 1.904(7), Ga–N2 1.909(6), Cl1–Ga–Cl2 105.68(4), N1–Ga–N2 100.0(2), Cl1–Ga–N1 113.0(2), Cl1–Ga–N2 112.3(2), Cl2–Ga–N2 113.4(2), Cl2–Ga–N1 112.8(2), Cl1–Ga–N1, (**52**) In–Cl1 2.3429(8), In–Cl2 2.3429(8), In–N1 2.102(2), In–N2 2.102(2), Cl1–In–Cl2 104.76(5), N1–In–N2 94.7(1), Cl1–In–N1 115.26(7), Cl2–In–N1 113.62(6), Cl1–In–N2 113.62(6), Cl2–In–N2 115.26(7).

3.4.2 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{M}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ mit $\text{M} = \text{Ga}$, In und $\text{E} = \text{P}$, As

Da es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen ist, phosphor- bzw. arsenhaltigen Liganden in Gallium- bzw. Indium-NacNac-Verbindungen mit Dmp-Resten darzustellen, wurde statt des vergleichsweise kleinen Rests die sterisch anspruchsvollere Dipp-Gruppe gewählt. Setzt man $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (**27**), In (**28**)) mit Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid bzw. -arsanid in Toluol um, so können farblose Kristalle von $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{M}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ (mit $\text{M} = \text{Ga}$ (**53**), In (**54**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$ (**55**), In (**56**) und $\text{E} = \text{As}$) erhalten werden (Gleichung 41). Durch die LiCl-Salzeliminierung wird je ein Chloratom abgespalten und durch einen phosphor- bzw. arsenhaltigen Substituenten ersetzt. Aufgrund der sterischen Hinderung der Isopropylgruppen des Eduktes, sowie der räumlichen Größe der Trimethylsilyl-Gruppen, war es nicht möglich, beide Chloratome zu substituieren, auch wenn $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ im großen Überschuss eingesetzt wurden.



Die Verbindungen **53-56** sind gut in Toluol löslich. Im Folgenden werden nur die Bereiche der chemischen Verschiebung sowie der Kopplungskonstanten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **53-56** angegeben. Eine detaillierte Übersicht über die erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Daten ist in Tabelle 6 gegeben. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller vier Verbindungen wird ein Multiplett bei 7.1 ppm detektiert, welches den jeweiligen Protonen der Aromaten zugeordnet werden kann. Je ein Singulett im Bereich von 4.95 bis 4.81 ppm ist charakteristisch für das CH-Proton des NacNac-Liganden. Für die beiden Protonen der Isopropyl-Reste am Aromaten zeigt sich je ein

Septett im Bereich von 3.80 bis 3.78 ppm bzw. von 3.48 bis 3.37 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante zwischen 6.7 und 6.9 Hz. Die Protonen der Methylgruppen im NaCNac-Rückgrat zeigen ein Singulett Signal im Bereich von 1.52 und 1.50 ppm. Je vier Dubletts können für die Methylprotonen der Isopropylreste im Bereich von 1.49 bis 1.46 ppm sowie von 1.21 bis 1.02 ppm mit einer $^2J_{\text{HH}}$ Kopplungskonstante zwischen 6.6 und 7.0 Hz detektiert werden. In den ^1H -NMR-Spektren von **53** und **54** können Dubletts für die Protonen der Trimethylsilylgruppen mit Siliciumsateiliten ($^2J_{\text{SiH}} = 11.4$ Hz) bei einer chemischen Verschiebung von 0.09 bzw. 0.02 ppm mit einer $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von je 4.6 Hz beobachtet werden. Im Vergleich dazu, zeigen die Spektren von **55** und **56** je ein Singulett mit Siliciumsateiliten (ca. $^2J_{\text{SiH}} = 6$ Hz) bei 0.06 bzw. 0.07 ppm. Die ^1H -NMR-Spektren aller vier Verbindungen sind mit den literaturbekannten ^1H -NMR-Spektren für $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{MCl}_2]$ (M = Ga (**27**), In (**28**)) vergleichbar.^[64] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **53** und **54** zeigen je ein Singulett bei -255.0 ppm bzw. -252.9 ppm. Das Signal von **53** spaltet im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Multiplett mit einer $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 4.6 Hz und einer Halbwertsbreite von 29 Hz auf, während das Signal von **54** ein breites Singulett mit einer Halbwertsbreite von 41 Hz zeigt. Die EI-Massenspektren von **53-56** zeigen je einen Molekülionenpeak bei m/z von 700.2, 744.1, 742.3 bzw. 788.1 gefolgt von den Peakfragmenten der sukzessiven Abspaltungen der Bis(trimethylsilyl)phosphid- bzw. arsenid-Gruppen. Bei Verbindung **54** und **56** kann zusätzlich die Abspaltung des Chloratoms detektiert werden.

Tabelle 6: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{M}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ mit $\text{M} = \text{Ga}$ (**53**), In (**54**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$ (**55**), In (**56**) und $\text{E} = \text{As}$.

		53		54		55		56	
Multiplizität	H-Atome	δ [ppm]	$^n J_{\text{xy}}$ [Hz]	δ [ppm]	$^n J_{\text{xy}}$ [Hz]	δ [ppm]	$^n J_{\text{xy}}$ [Hz]	δ [ppm]	$^n J_{\text{xy}}$ [Hz]
m	C_6H_3	7.14		7.15		7.14- 7.06		7.12- 7.06	
s	CH	4.95		4.84		4.89		4.81	
sept	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.78	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.8	3.80	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.7	3.79	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.8	3.79	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.7
sept	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.48	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.9	3.37	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.9	3.45	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.8	3.39	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.8
s	$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$	1.46		1.52		1.50		1.51	
d	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.50	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.6	1.49	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.6	1.47	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.8	1.49	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.8
d	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.49	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.6	1.48	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.6	1.46	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.8	1.48	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.8
d	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.20	$^2 J_{\text{HH}}$, 7.0	1.21	$^2 J_{\text{HH}}$, 7.0	1.18	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.8	1.20	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.9
d	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.07	$^2 J_{\text{HH}}$, 7.0	1.10	$^2 J_{\text{HH}}$, 7.0	1.02	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.8	1.10	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.8
d	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.09	$^3 J_{\text{PH}}$, 4.6	0.02	$^3 J_{\text{PH}}$, 4.6				
bzw.			$^2 J_{\text{SiH}}$, 11.4		$^2 J_{\text{SiH}}$, 11.4				
s	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$					0.06	$^2 J_{\text{SiH}}$, 5.9	0.07	$^2 J_{\text{SiH}}$, 6.8

Strukturbeschreibungen von $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{M}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (53**), In (**54**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$ (**55**), In (**56**) und $\text{E} = \text{As}$)**

Die Verbindungen **53-56** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit je zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von Verbindung **53** und **54** sind in Abbildung 37 gezeigt, die von Verbindung **55** und **56** in Abbildung 38. Das zentrale Metallatom ist tetraedrisch von einer $\text{Dipp}_2\text{NacNac}$ -Gruppe, einem Chloratom und einer Bis(trimethylsilyl)phosphid- bzw. arsanid-Gruppe koordiniert. Die Metallatome liegen in der Oxidationsstufe +3 vor. Der zentrale $\text{C}_3\text{N}_2\text{M}$ -Ring ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) der vier NacNac -Verbindungen ist nicht planar. Der kleinste Bindungswinkel im $\text{C}_3\text{N}_2\text{M}$ -Ring ist jeweils der N-M-N -Winkel ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) mit $96.1(1)$ (**53**) bzw. $95.96(8)^\circ$ (**55**) für die Galliumverbindungen und $90.28(9)$ (**54**) bzw. $90.23(9)^\circ$ (**56**) für die Indiumverbindungen, wobei deutlich wird, dass die Indiumverbindungen die kleineren Winkel aufweisen. Vergleicht man die N-M-N -Bindungswinkel mit den zuvor beschriebenen Verbindungen $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{MCl}_2]$ (für $\text{M} = \text{Ga}$ (**51**): $100.0(2)^\circ$, $\text{M} = \text{In}$ (**52**):

94.7(1)°) so fällt auf, dass die Winkel in **53-56** deutlich kleiner sind, jedoch der N–Ga–N-Bindungswinkel auch in **51** und **52** größer ist, als der N–In–N-Winkel. Die Metall–N-Bindungen aller vier Verbindungen sind jeweils gleich lang. Der Ga–P-Bindungsabstand in **53** beträgt 2.3310(9) Å und ist kleiner als der Ga–As-Abstand in **55** mit 2.4200(4) Å. Ähnlich verhalten sich die Abstände in den indiumanalogen Verbindungen [(Dipp₂NacNac)In{P(SiMe₃)₂}Cl] (**54**) und [(Dipp₂NacNac)In{As(SiMe₃)₂}Cl] (**56**). In **54** beträgt der In–P-Abstand 2.4808(8) Å. Der In–As-Abstand in **56** kann mit 2.5638(3) Å detektiert werden. Vergleichbares gilt für die M–Cl-Abstände (M = Ga, In). Sie liegen im Bereich von 2.211(1) bis 2.4003(7) Å, wobei der kürzeste Abstand (in **53**) der Ga–Cl-Abstand ist und der längste Bindungsabstand, der In–Cl-Abstand (in **56**) ist.

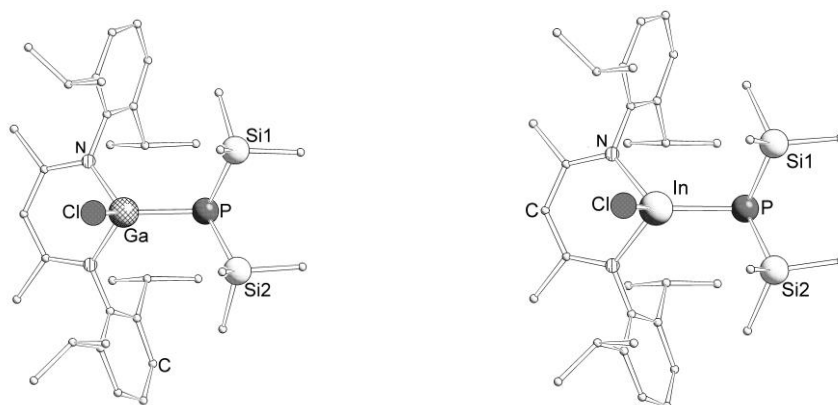


Abbildung 37: Molekülstruktur von [(Dipp₂NacNac)M{P(SiMe₃)₂}Cl] (M = Ga (**53**) (links) und In (**54**) (rechts)) im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: (**53**) Ga–P 2.3310(9), Ga–Cl 2.211(1), Ga–N 1.973(2), Cl–Ga–P 118.06(4), P–Ga–N 116.76(6), N–Ga–N 96.1(1), (**54**) In–P 2.4808(8), In–Cl 2.3965(7), In–N 2.163(2), Cl–In–P 120.47(3), P–In–N 119.20(5), N–In–N 90.28(9).

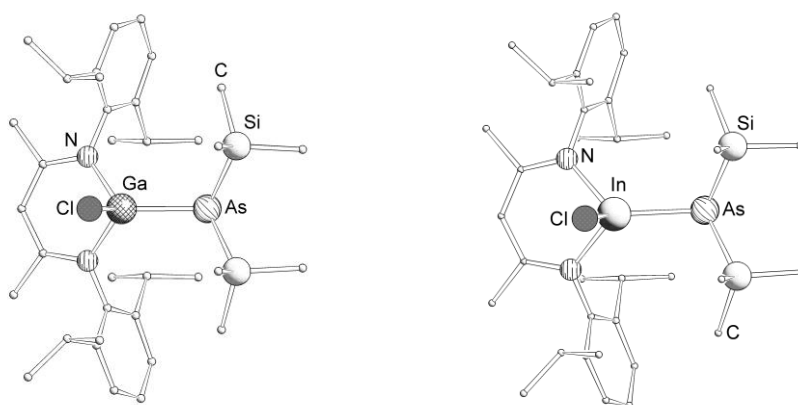
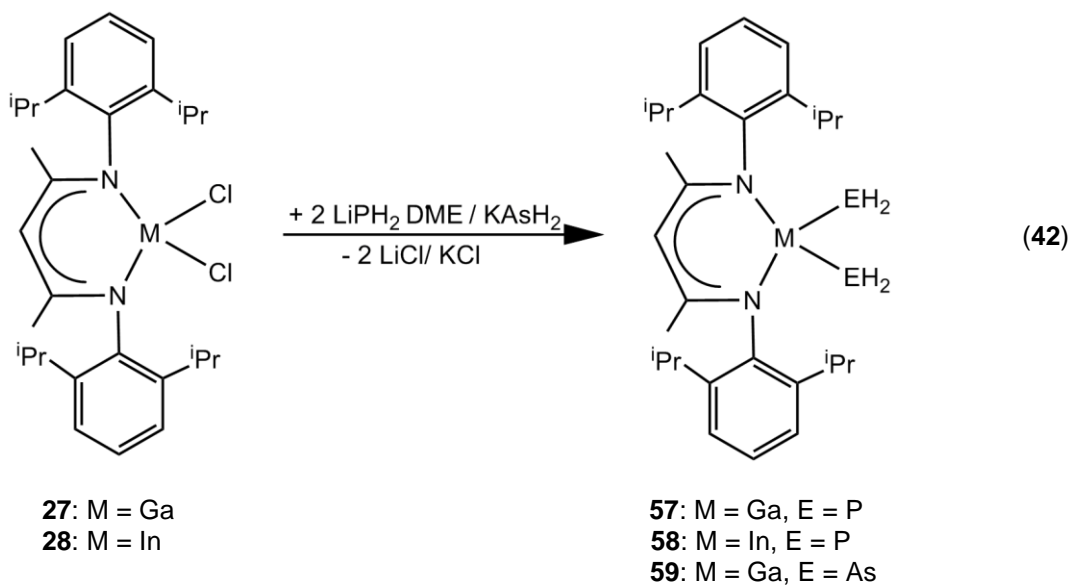


Abbildung 38: Molekülstruktur von [(Dipp₂NacNac)M{As(SiMe₃)₂}Cl] (M = Ga (**55**) (links) und M = In (**56**) (rechts)) im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: (**55**) Ga–As 2.4200(4), Ga–Cl 2.2195(7), Ga–N1 1.973(1), Ga–N2 1.973(1), As–Ga–Cl 118.80(3), As–Ga–N 116.16(6), N1–Ga–N2 95.96(8), (**56**) In–As 2.5638(3), In–Cl 2.4003(7), In–N1 2.162(2), In–N2 2.162(2), As–In–Cl 121.59(2), As–In–N1 118.67(5), As–In–N2 118.66(5), N1–In–N2 90.23(9).

3.4.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}(\text{PH}_2)_2]$ (**57**), $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}(\text{PH}_2)_2]$ (**58**) und $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}(\text{AsH}_2)_2]$ (**59**)

Da es aufgrund der sterischen Hinderung der Bis(trimethylsilyl)phosphid- bzw. arsanid-Gruppe in den Verbindungen $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{M}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (**53**), In (**54**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$ (**55**), In (**56**) und $\text{E} = \text{As}$) nicht möglich war, beide Chloratome zu ersetzen, wurde ein sterisch weniger anspruchsvolles Edukt, das $\text{LiPH}_2\cdot\text{DME}$ bzw. KAsH_2 , ausgewählt. Lässt man $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (**27**), In (**28**)) mit zwei Äquivalenten $\text{LiPH}_2\cdot\text{DME}$ in Diethylether reagieren, bilden sich unter einer doppelten Salzabspaltung die Verbindungen $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}(\text{PH}_2)_2]$ (**57**) bzw. $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}(\text{PH}_2)_2]$ (**58**) (Gleichung 42). Setzt man hingegen $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (**27**), In (**28**)) mit zwei Äquivalenten KAsH_2 um, so kann nur Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}(\text{AsH}_2)_2]$ (**59**) erhalten werden. Obwohl bei der Umsetzung von **28** mit KAsH_2 unter Lichtausschluss gearbeitet wurde, trat eine schnelle Dunkelfärbung der Lösung auf, wobei sich ein schwarzer Niederschlag und ein Indiumspiegel bildeten. Nach Filtration erhält man eine farblose Lösung, welche mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Dabei handelt es sich um das in Lösung vorliegende Ausgangsprodukt $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{H}]$ (**26**).



Die Verbindungen **57-59** sind gut löslich in Toluol und CH_2Cl_2 . Im Folgenden werden nur die Bereiche der chemischen Verschiebung sowie der Kopplungskonstanten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **57-59** angegeben. Eine detaillierte Übersicht über die erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Daten ist in Tabelle 7 gegeben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **57-59** zeigen charakteristische Signale für die entsprechenden β -Diketiminatoliganden. Im Bereich von 7.08 bis 7.10 ppm wird ein Singulett für die Protonen am Aromaten detektiert. Je ein weiteres Singulett im Bereich von 4.75 bis 4.86 ppm kann dem CH-Proton des NacNac-Liganden zugeordnet werden. Ein Septett mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 6.7 bis 6.9 Hz gehört zu den CH-Protonen der Isopropylreste, während die Methylgruppen der Isopropylreste jeweils in zwei Dubletts aufspalten. Das erste Dublett wird in einem Bereich zwischen 1.32 bis 1.38 ppm mit einer $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von

von 6.8 (**59**) bzw. 7.0 Hz (**57**, **58**). Das zweite Dublett kann in einer Bereich zwischen 1.11 und 1.15 ppm detektiert werden und zeigt dieselben $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten (6.8 bzw. 7.0 Hz). Den Methylgruppen des NacNac-Liganden kann ein Singulett Signal bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von 1.52 bis 1.56 ppm zugeordnet werden. Zusätzlich spalten die Protonen der PH_2 -Gruppen jeweils in ein Dubett von Dubletts auf, welche aber aufgrund der nicht vorhandenen Planarität des $\text{C}_3\text{N}_2\text{M}$ -Rings als AB-Spinsysteme erscheinen. Die Signale werden bei einer chemischen Verschiebung von 1.03 bzw. 0.90 ppm detektiert. Verbindung **58** und **59** zeigen eine P–H-Kopplung mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 175.7 bzw. 168.0 Hz, sowie eine weitere P–H-Kopplung mit 5 Hz ($^3J_{\text{PH}}$). Diese Kopplungskonstanten finden sich jeweils in den entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren wieder. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -262.1 (**57**) bzw. -285.5 ppm (**58**) detektiert werden. Diese Signale spalten im ^1H -gekoppelten Spektrum jeweils in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 178 bzw. 168 Hz auf. Die Triplets zeigen eine weitere Feinstruktur, die jedoch nicht weiter aufgelöst werden konnte. Für Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}(\text{AsH}_2)_2]$ (**59**) wird im ^1H -NMR-Spektrum wie erwartet ein Singulett bei 0.65 ppm für die Protonen der AsH_2 -Gruppe beobachtet. Im Folgenden werden nur die Bereiche der chemischen Verschiebung von **57-59** angegeben. Eine detaillierte Übersicht über die erhaltenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ist in Tabelle 8 gegeben. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **57-59** werden jeweils drei Singulett Signale für die Isopropylgruppen bei einer chemischen Verschiebung zwischen 23.9 und 28.9 ppm detektiert. Daneben finden sich vier weitere Singuletts zwischen 124.7 und 127.6 ppm, sowie zwischen 140.3 und 144.5 ppm, die den aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Bei einer chemischen Verschiebung um 24.7, 97.0 und 171.0 ppm wird jeweils ein Singulett für die Kohlenstoffatome der β -Diketiminatoliganden detektiert. Das FD-Massenspektrum von **57** einer THF-Lösung zeigt das Fragment $\text{M}^+ - \text{PH}_2$ bei einem m/z von 519.4. Im EI-Massenspektrum von **57** kann neben dem Fragmentpeak $\text{M}^+ - \text{H}$ bei einem m/z von 551.2 die Abspaltung der PH- bzw. der PH_2 -Gruppe, gefolgt von einer Methylabspaltung detektiert werden. Das EI-Massenspektrum von **59** zeigt neben dem Fragmentpeak $\text{M}^+ - \text{AsH}_2$ bei einem m/z von 563.1, die weitere Abspaltung der AsH_2 -Gruppe. Daneben wird ein Molekülionenpeak bei einem m/z von 418.4, was der eingesetzten Ausgangsverbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{H}]$ (**26**) entspricht, beobachtet. Von Verbindung **58** kann aufgrund ihrer Licht- und Luftempfindlichkeit kein Massenspektrum erhalten werden. Es können nur Zersetzungsprodukte wie $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{H}]$ (**26**) mit einem m/z von 418.4 detektiert werden. Auch wird **26** als Nebenprodukt in den ^1H -NMR-Spektren von **57-59** detektiert. Von diesen eben beschriebenen Verbindungen ist **57** die Stabilste. Alle Verbindungen **57-59** zersetzen sich unter Lufteinwirkung in **26** und unbekannte Produkte. Ferner kommt hinzu, dass die Indiumverbindung **58** äußerst lichtempfindlich ist und Lösungen bei Lichteinwirkung trüb werden. Infolge dieser hohen Empfindlichkeit war es nicht möglich, die zu **59** analoge Indiumverbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}(\text{AsH}_2)_2]$ zu synthetisieren. Neben Verbindung **26** sowie einem dunklen, teilweise metallisch glänzendem Niederschlag konnte kein Hinweis auf die Entstehung von $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}(\text{AsH}_2)_2]$ registriert werden.

Tabelle 7: ^1H -NMR-Daten von $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{MEH}_2]$ (mit $\text{M} = \text{Ga}$ (**57**), In (**58**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{E} = \text{As}$ (**59**)) (*: bei der mit diesem Signal gekennzeichneten Multiplizität handelt es sich um ein AB-Spinsystem).

		57		58		59	
Multiplizität	H-Atome	δ [ppm]	$^n J_{\text{xy}}$ [Hz]	δ [ppm]	$^n J_{\text{xy}}$ [Hz]	δ [ppm]	$^n J_{\text{xy}}$ [Hz]
s	C_6H_3	7.09		7.08		7.10	
s	CH	4.83		4.75		4.86	
sept	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.42	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.7	3.41	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.9	3.44	$^3 J_{\text{HH}}$, 6.8
s	$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$	1.52		1.56		1.53	
d	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.37	$^2 J_{\text{HH}}$, 7.0	1.32	$^2 J_{\text{HH}}$, 7.0	1.38	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.8
d	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.11	$^2 J_{\text{HH}}$, 7.0	1.15	$^2 J_{\text{HH}}$, 7.0	1.12	$^2 J_{\text{HH}}$, 6.8
dd*	PH_2	1.03	$^1 J_{\text{PH}}$, 175.7	0.90	$^1 J_{\text{PH}}$, 168.0		
bzw.			$^3 J_{\text{PH}}$, 5.1		$^3 J_{\text{PH}}$, 4.6		
s	PH_2					0.65	

Tabelle 8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{MEH}_2]$ (mit $\text{M} = \text{Ga}$ (**57**), In (**58**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{E} = \text{As}$ (**59**)).

		57		58		59	
Multiplizität	C-Atome	δ [ppm]		δ [ppm]		δ [ppm]	
s	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	23.9		24.3		24.0	
s	$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$	24.8		24.6		24.8	
s	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	25.9		25.3		26.1	
s	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	28.8		28.7		28.9	
s	$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$	97.6		96.4		97.9	
s	C_6H_3	124.7		124.8		124.7	
s	C_6H_3	127.4		127.6		127.4	
s	C_6H_3	141.0		140.3		141.2	
s	C_6H_3	144.5		143.6		144.5	
s	$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$	169.3		172.7		169.3	

Strukturbeschreibungen von [(Dipp₂NacNac)Ga(PH₂)₂] (**57**) und [(Dipp₂NacNac)In(PH₂)₂] (**58**)

[(Dipp₂NacNac)Ga(PH₂)₂] (**57**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, während [(Dipp₂NacNac)In(PH₂)₂] (**58**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Die Molekülstrukturen für Verbindung **57** und **58** im Festkörper sind in Abbildung 39 gezeigt. Wie in den zuvor diskutierten Verbindungen koordiniert auch in **57** und **58** ein Dipp₂NacNac-Ligand an das zentrale Metallatom. Daneben binden zwei PH₂-Gruppen an das Metallatom, wodurch sich eine Oxidationszahl von +3 für das jeweilige Trielatom ergibt. Der zentrale C₃N₂M-Ring (M = Ga, In) ist auch hier nicht planar aufgebaut. Der kleinste Winkel im C₃N₂M-Ring von 95.80(5) bzw. 89.06(6)° wird von den N1–Ga–N2- bzw. N1–In–N2-Atomen gebildet. Die übrigen Bindungswinkel befinden sich zwischen 118–129° (**57**) bzw. 107–131° (**58**) und entsprechen nicht den für einen planaren Ring erwarteten Werten von 120°. Die M–N-Abstände sind nicht gleich lang und liegen in **57** bei 1.965(1) und 1.980(1) Å. In Verbindung **58** zeigen die In–N-Bindungen Werte von 2.189(2) und 2.166(2) Å. In Vergleich zu den zuvor beschriebenen Verbindungen **53–56** ist auffällig, dass die M–N-Abstände (M = Ga, In) in **53–56** exakt gleich lang sind, während sie sich entgegen den Erwartungen in **57** und **58** unterscheiden. Diese Beobachtung kann mit den fehlenden Planarität der C₃N₂M-Ringe (M = Ga, In) erklärt werden. Auch haben die M–P-Abstände in **57** und **58** unterschiedliche Werte (2.3286(5), 2.3532(5) Å (**57**); 2.5255(7), 2.5053(6) Å (**58**)). Diese Werte sind vergleichbar mit den Bindungslängen in **53** und **54** (Ga–P 2.3310(9) Å (**53**), In–P 2.4808(8) Å (**54**)).

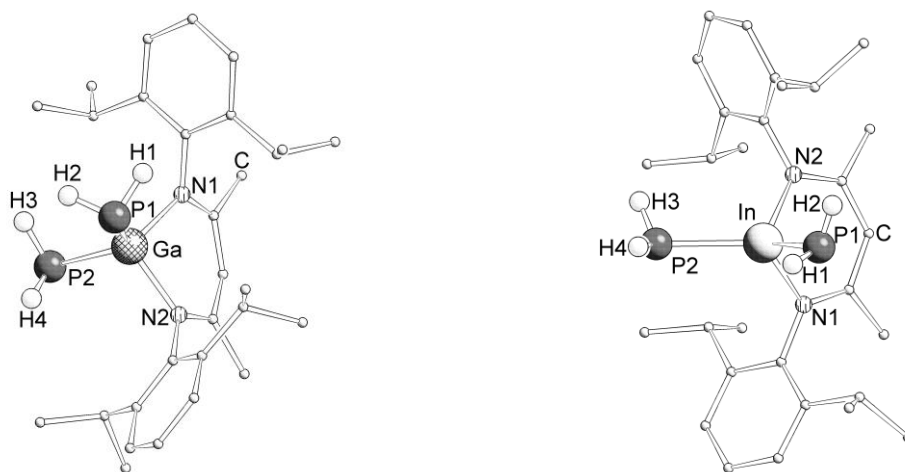


Abbildung 39: Molekülstrukturen von [(Dipp₂NacNac)Ga(PH₂)₂] (**57**) (links) und [(Dipp₂NacNac)In(PH₂)₂] (**58**) (rechts) im Festkörper (zur Übersichtlichkeit sind nicht alle Wasserstoffatome abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: (**57**) Ga–P1 2.3286(5), Ga–P2 2.3532(5), Ga–N1 1.965(1), Ga–N2 1.980(1), P1–H1 1.23(2), P1–H2 1.22(2), P2–H3 1.27(2), P2–H4 1.18(2), P1–Ga–P2 118.89(2), P1–Ga–N1 111.11(4), P1–Ga–N2 113.43(4), N1–Ga–N2 95.80(5), (**58**) In–P1 2.5255(7), In–P2 2.5053(6), In–N1 2.189(2), In–N2 2.166(2), P1–H1 1.0618(8), P1–H2 1.0626(6), P2–H3 1.1858(6), P2–H4 1.1860(6), P1–In–P2 122.55(2), P1–In–N1 105.89(4), P1–In–N2 111.32(5), N1–In–N2 89.06(6).

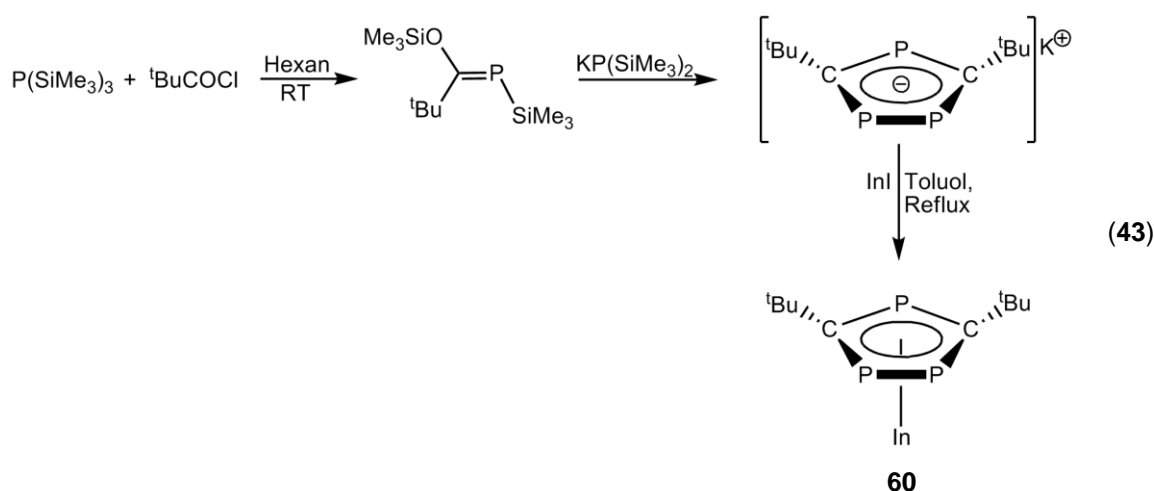
Aus den Umsetzungen von $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (**27**), In (**28**)) mit phosphor- bzw. arsenhaltigen Edukten konnten neue Metallkomplexe mit β -Diketiminatoliganden der Elemente der 13. und 15. Gruppe synthetisiert werden. Diese Verbindungen könnten sich als Einkomponentenvorstufen für die Darstellung von Nanopartikeln mit der allgemeinen Zusammensetzung M_xE_y ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}; \text{E} = \text{P}, \text{As}$) eignen.

3.5 [In{1,2,4-P₃C₂^tBu₂}] (60) als Einkomponentenvorstufe für die Zersetzung zu Indiumphosphid-Nanopartikel

Indiumphosphid-Materialien zählen zu den Halbleitermaterialien mit besonders vielversprechenden Eigenschaften. Vor allem ihre Verwendung in LEDs und Laserdioden haben einen positiven Beitrag zur nachhaltigen Energie geleistet. Zusammen mit der Arbeitsgruppe um Bruno Chaudret aus Toulouse wurden Untersuchungen zur Darstellung von Indiumphosphid-Nanopartikel durchgeführt. Dazu wurden die Einkomponentenvorstufen synthetisiert und mit den stabilisierenden Liganden thermolysiert. Die weiten Untersuchungen der Nanopartikel wurden vor allem durch Dr. Fabien Delpech und Dr. Wilfried-Solo Ojo am Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets in Toulouse durchgeführt.

3.5.1 Synthese der Einkomponentenvorstufe [In{1,2,4-P₃C₂^tBu₂}] (60)

Die Synthese der Indium-1,2,4-Triphospholylverbindung [In{1,2,4-P₃C₂^tBu₂}] (**60**) wurde 1999 von Nixon *et al.* veröffentlicht.^[89-91] Dazu erhitzen sie KP(SiMe₃)₂ und ^tBuC(OSiMe₃)=PSiMe₃ für 48 Stunden bei 50 °C in einer Ampulle und erhielt nach Aufarbeitung [K{1,2,4-P₃C₂^tBu₂}]⁻. Diese Verbindung wurde mit Indium(I)iodid umgesetzt, wobei **60** isoliert werden konnte (Gleichung 43).^[91] Diese Synthese wurde nachvollzogen, wobei **60** in Ausbeuten von 21 % erhältlich war.



3.5.2 Voruntersuchungen

Die Indium-1,2,4-Triphospholylverbindung [In{1,2,4-P₃C₂^tBu₂}] (**60**) wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) näher untersucht (Abbildung 40). Dabei stellte sich heraus, dass vermutlich zuerst die Molekülgruppen ^tBuCP und Isobuten abgespalten werden, gefolgt von einer HCP Abspaltung. Ab 325 °C beginnt sich Verbindung **60** so weit zu zersetzen, dass InP entsteht. In Lösung genügen jedoch weitaus geringere Temperaturen zur Zersetzung von Verbindung **60**, wie im Folgenden gezeigt wird.

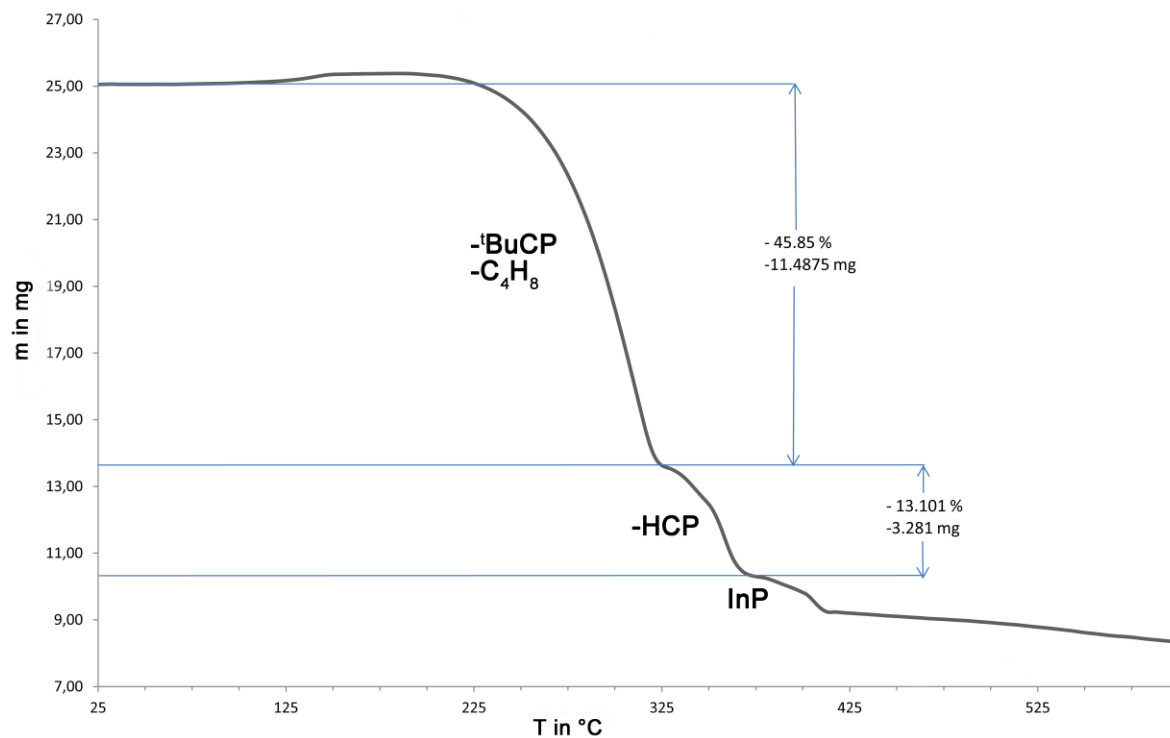


Abbildung 40: TGA Untersuchung der Verbindung $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**).

3.5.3 Synthese und Charakterisierung der Indiumphosphid-Nanopartikel

3.5.3.1 Synthese in einem Fisher-Porter Schlenk bei 290° C

Die Einkomponentenvorstufe $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) wird mit den stabilisierenden Liganden HDA und OIA in Mesitylen bei 290 °C für eine Stunde in einem Fisher-Porter Schlenk gerührt. Die anfänglich gelbe Lösung wird schwarz und es setzt sich ein sehr feines, schwarzes Pulver ab. Die Analyse der Partikel wird im Folgenden näher beschrieben. Die in den TEM- und HRTEM-Aufnahmen (Abbildung 41 und 42) gezeigten Partikel wurden mit Hilfe des Programms *ImageJ*^[92] ausgemessen und mit einer durchschnittlichen Größe von 6.5 nm bestimmt. Die Partikel sind gleichmäßig in Größe, Form und Verteilung.

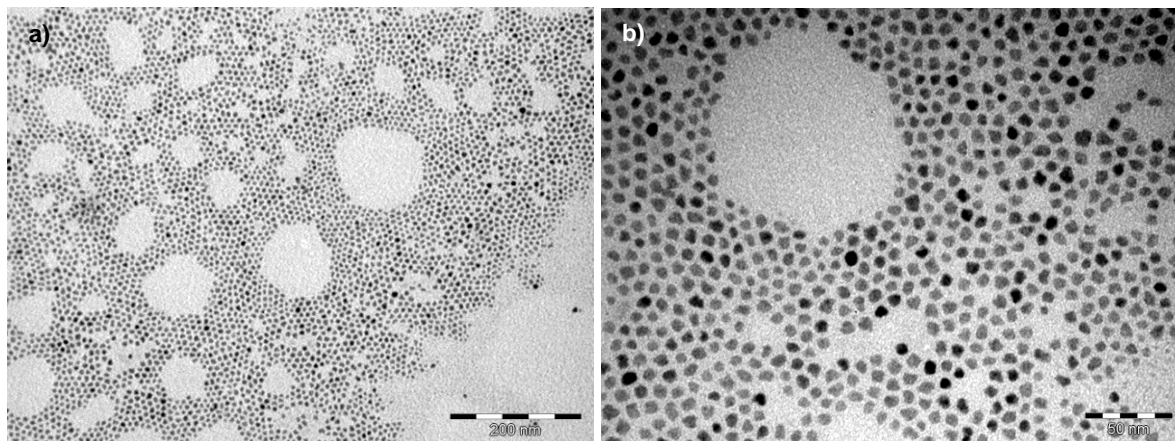


Abbildung 41: TEM-Aufnahmen der Zersetzungsprodukte der Thermolyse von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (60) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C.

Das Zersetzungsprodukt wurde weiter mit TEM kombinierten Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) und Röntgendiffraktometrie (XRD = X-ray diffraction) untersucht. In Abbildung 43 sind die HRTEM-Bilder überlagert mit Fast Fourier Transformations Pattern gezeigt. Die folgende Diskussion bezieht sich auf die HRTEM-Aufnahmen in den Abbildungen 42 und 43. Bei den Partikeln in Abbildung 42 und 43, die mit a) und b) gekennzeichnet sind, handelt es sich nicht um InP oder In. Diese Analysen sind nicht schlüssig und können daher nicht eindeutig bestimmt werden. Es könnte sich um InP_3 oder In_2O_3 Phasen handeln. Jedoch handelt es sich bei den mit c) gekennzeichneten Partikeln mit großer Wahrscheinlichkeit um InP. Die übrigen analysierten Partikel (d und e) konnten zweifelsfrei als InP bestimmt werden.

In Abbildung 44 sind die EDX-Analysen aus den HRTEM-Analysen dargestellt. Hier sieht man die Verteilung der Elemente Indium (grün) und Phosphor (rot) von ausgewählten Partikeln. Die Verteilung ist relativ homogen, jedoch wird deutlich, dass das vorherrschende Element in den Partikeln Indium ist.

In den EDX-Aufnahmen werden die charakteristischen Peaks der jeweiligen Elemente detektiert (Abbildung 45). Die quantitative Analyse ergab, dass Indium und Phosphor in einem Verhältnis von 10.4:1 (a) und 7.0:1 (b) vorliegen (Tabelle 9).

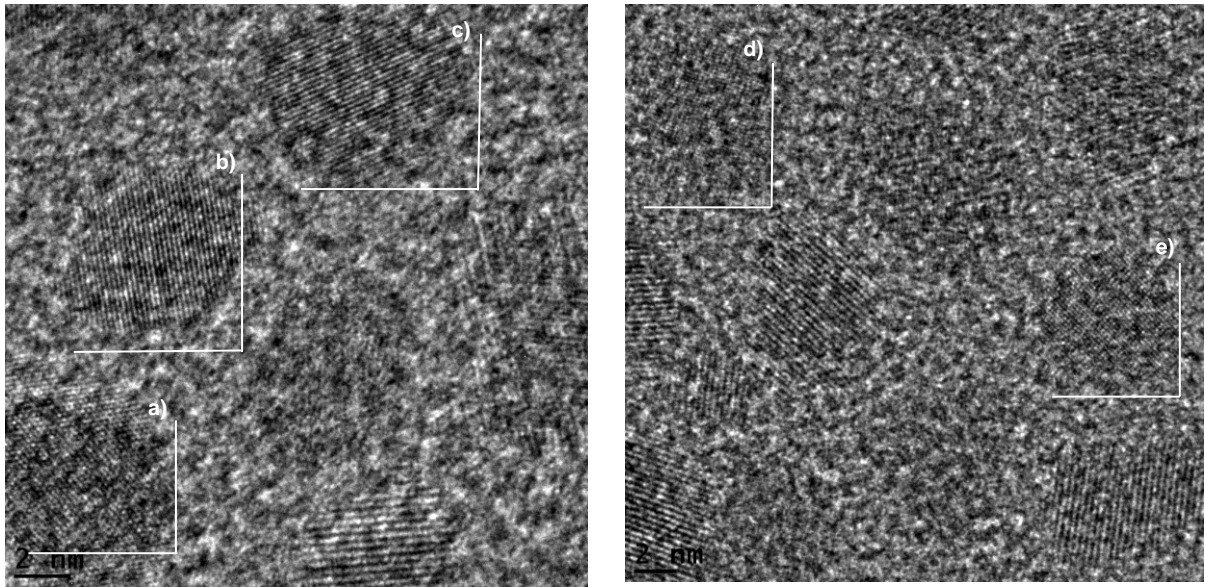


Abbildung 42: HRTEM-Aufnahmen der Zersetzungsprodukte der Thermolyse von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C (800.000 (links) bzw. 1.000.000 fache (rechts) Vergrößerung).

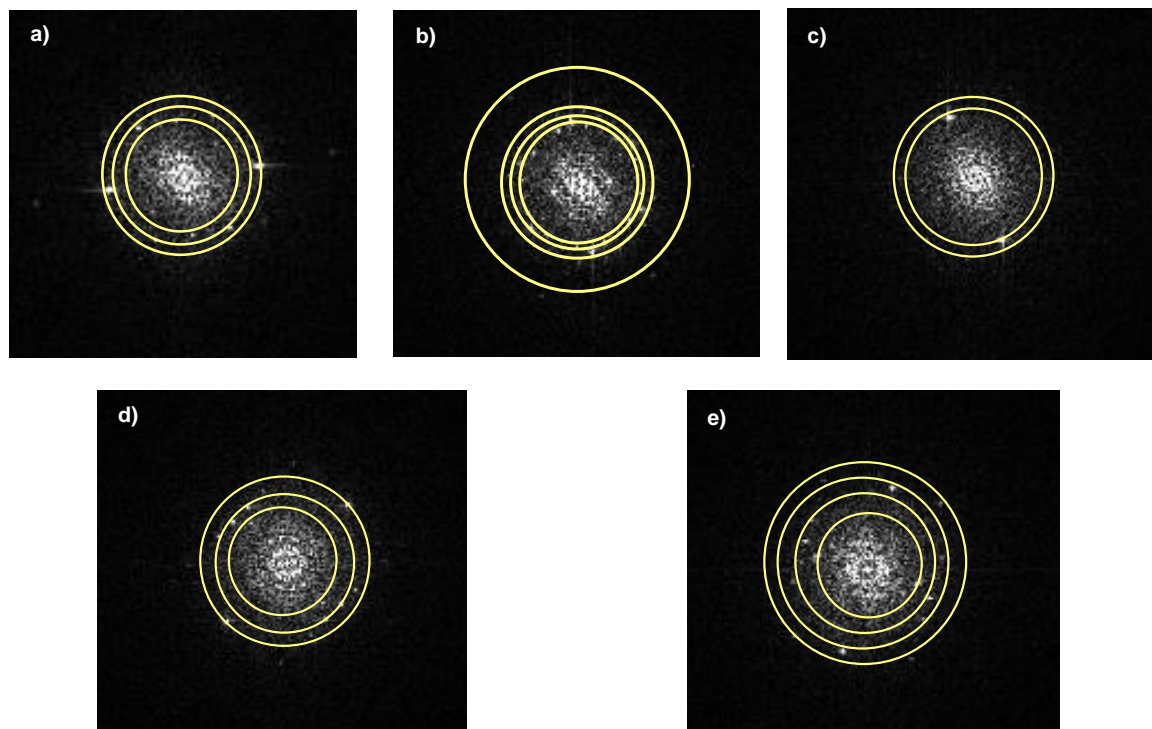


Abbildung 43: HRTEM-Bilder überlagert mit Fast Fourier Transformations Pattern der Partikel synthetisiert aus Verbindung $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) und stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C.

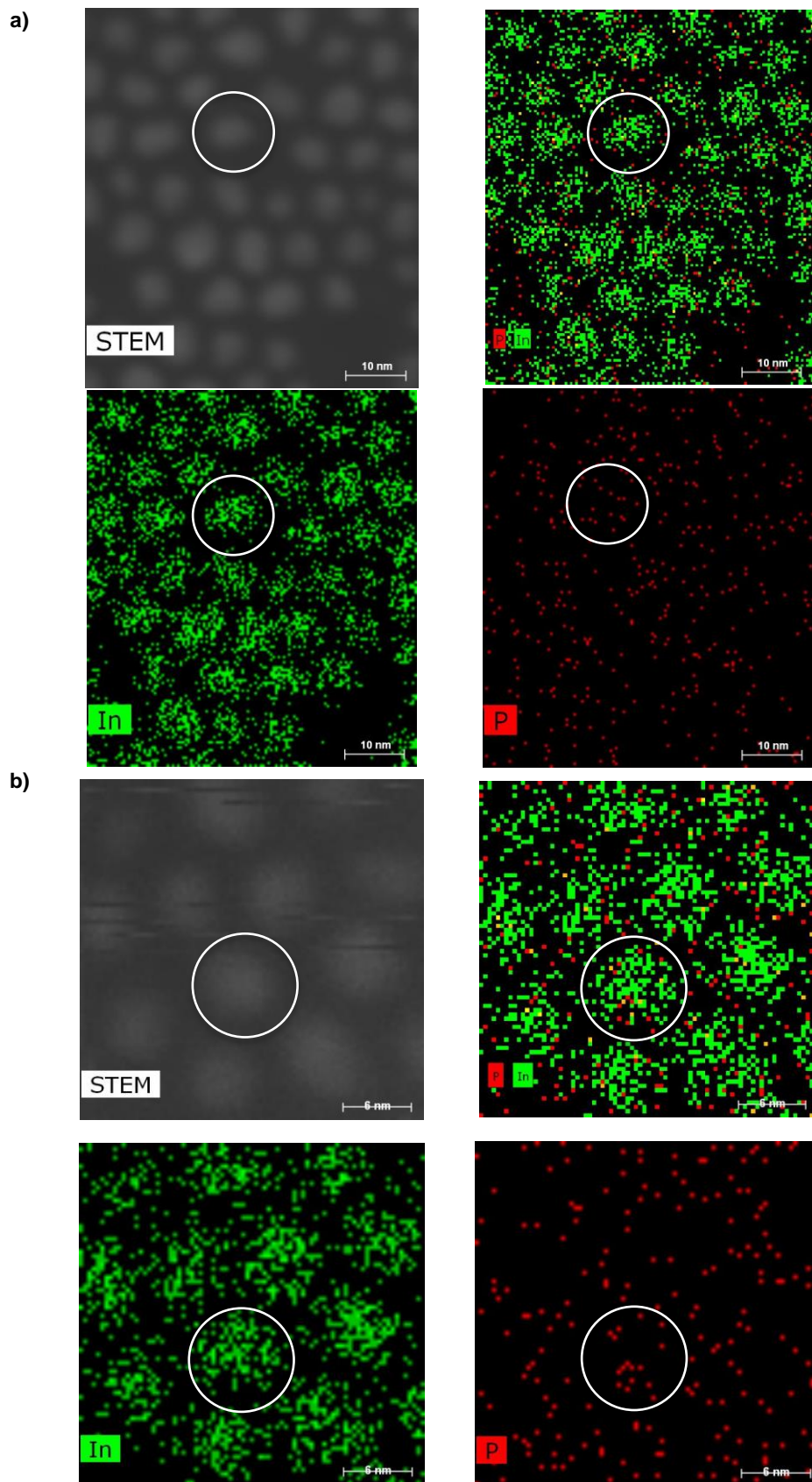


Abbildung 44: Elementen-Abbildung (EDX) auf HRTEM-Bildern (a und b) der Partikel der Zersetzungsprodukte der Thermolyse von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C. (zur Verdeutlichung sind einzelne Partikel mit einem Kreis umgeben).

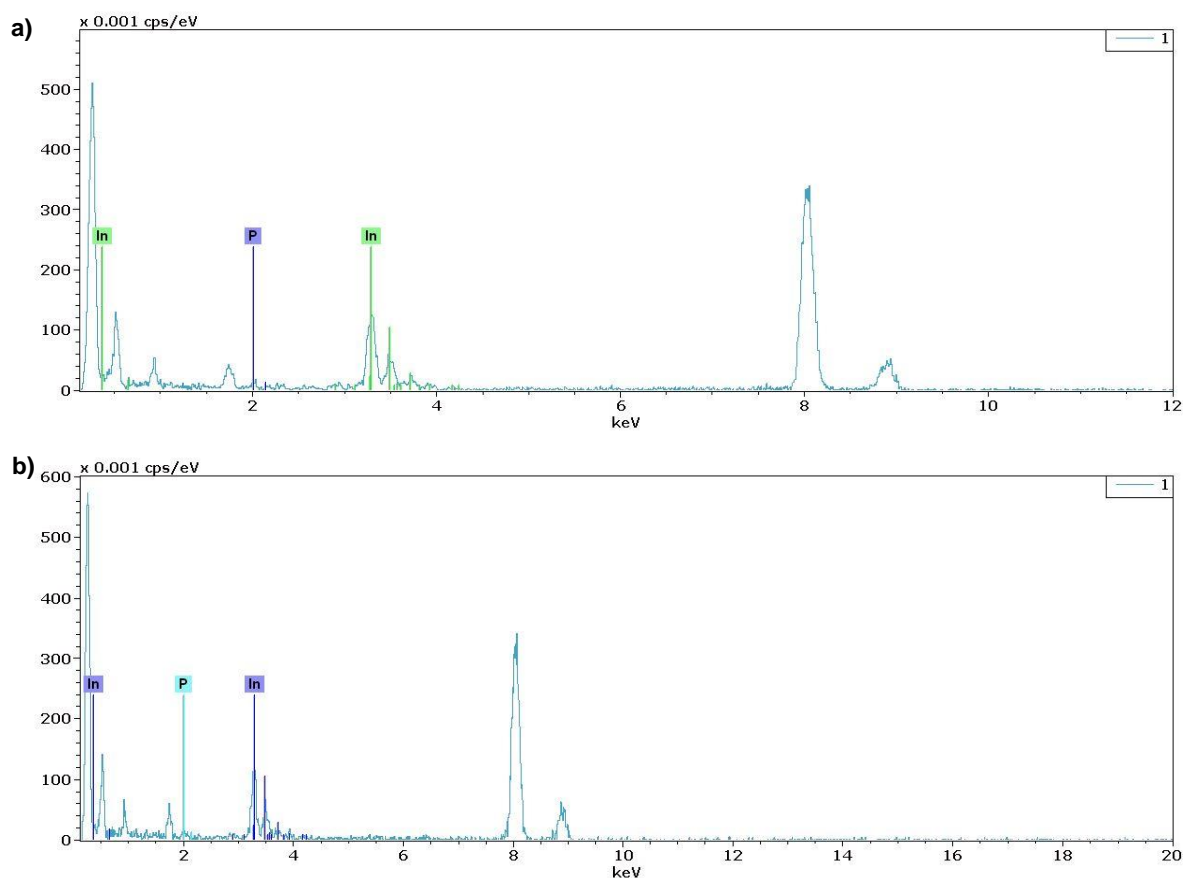


Abbildung 45: EDX-Spektren der Zersetzungsprodukte der Thermolyse von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C.

Tabelle 9: Quantitative Analyse der Zersetzungsprodukte von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C.

		m[mg]	M[g/mol]	n[mmol]	Verhältnis
a)	In	10.38	114.8180	0.0904	10.4
	P	0.27	30.9738	0.0087	1
b)	In	10.60	114.8180	0.0923	7.0
	P	0.41	30.9738	0.0132	1

Eine XRD-Analyse des gereinigten und isolierten Rückstandes ergab, dass es sich bei dem Zersetzungsprodukt um eine Mischung aus InP, In und den Stabilisatoren handelt (Abbildung 46).

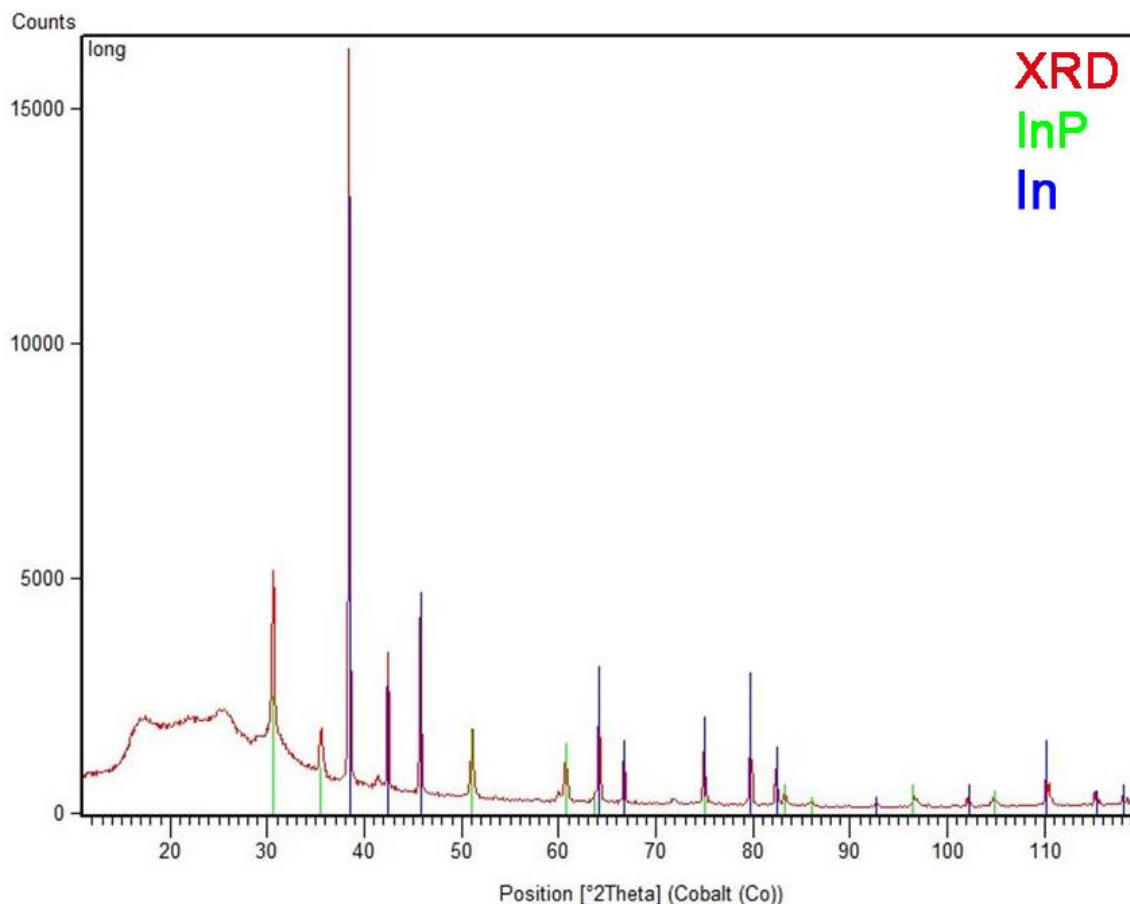


Abbildung 46: XRD-Spektrum der Zersetzungsprodukte der Thermolyse von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C. Als Vergleich sind die XRD-Spektren von InP und In eingefügt.

Zusammenfassend handelt es sich bei den Zersetzungsprodukten von Verbindung **60**, stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C, um eine Mischung aus einem Bulkmaterial aus Indiumphosphid und metallischem Indium sowie einigen Indiumphosphid-Partikel. Die Entstehung elementaren Indiums kann auf die hohen Temperaturen von 290 °C zurückgeführt werden. Diese Annahme wird durch die Arbeiten von Schaller *et al.* bekräftigt. Sie untersuchten die thermische Stabilität von Indiumphosphid-Nanokristallen zwischen 300 und 800 K und stellten fest, dass die Stabilität mit Erhöhung der Temperatur sank. Dieser Vorgang wurde mit Hilfe von Photolumineszenz verfolgt.^[93]

3.5.3.2 Synthese in einem Fisher-Porter Schlenk bei 150 °C

Da bei der Zersetzung der Einkomponentenvorstufe **60** bei 290 °C der Anteil des Indiums im Vergleich zum Indiumphosphid in den Partikeln verhältnismäßig hoch ist (vgl. Abbildung 46), wurde versucht, durch Erniedrigung der Zersetzungstemperatur die Entstehung des Indiums gering zu halten. Dazu wurde eine Temperatur von 150 °C gewählt und der Präkursor wurde mit

einem Äquivalent HDA und OIA in Mesitylen gerührt. Das XRD-Spektrum zeigt jedoch erneut eine Mischung aus Indiumphosphid und Indium (Abbildung 47).

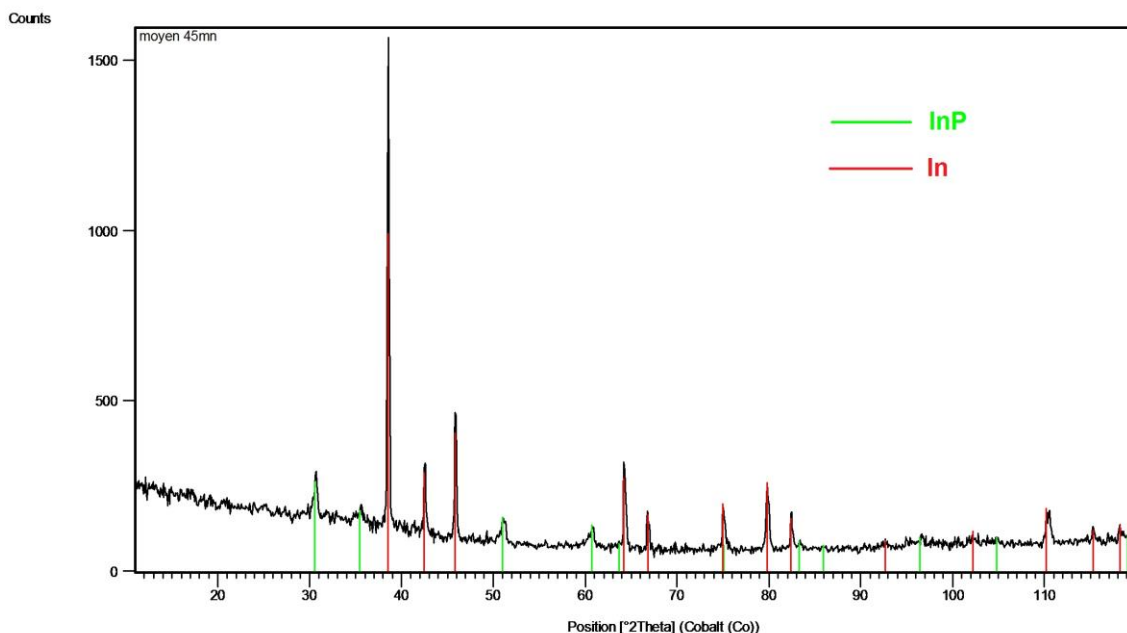


Abbildung 47: XRD-Spektrum der Zersetzungsprodukte der Thermolyse von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 150 °C. Als Vergleich sind die XRD-Spektren von InP und In eingefügt.

3.5.3.3 „Hot injection“ Synthese

Um nun reine Indiumphosphid-Partikel zu synthetisieren und die Menge an Indium in den Partikeln zu reduzieren, wird eine andere Synthesemethode, die sogenannte „hot injection“ Methode gewählt. Dabei werden die Liganden HDA und OIA in Mesitylen gelöst und auf 185 °C erhitzt. Anschließend gibt man die in Mesitylen gelöste Einkomponentenvorstufe mit Hilfe einer Spritze in die Ligandenlösung und lässt das Reaktionsgemisch für zwei Stunden refluxieren. Dabei färbt sich die zuvor gelbliche Lösung nach Zugabe der Einkomponentenvorstufe schlagartig dunkel. Der gewaschene und getrocknete Rückstand wurde mit Hilfe von TEM-Aufnahmen näher untersucht. Im Vergleich zu der vorab beschriebenen Darstellungsmethode ist die gewählte Zersetzungstemperatur um 100 °C geringer. Das XRD-Spektrum zeigt erneut eine Mischung aus Indiumphosphid und Indium und es scheint, als würde sich das Ergebnis nicht von der Synthesemethode in einem Fisher-Porter Schlenk unterscheiden (Abbildung 48). Vergleicht man die XRD-Spektren in Abbildung 47 und 48, fällt auf, dass bei einer Zersetzungstemperatur von 150 °C in einem Fisher-Porter Schlenk weniger Indiumphosphid in Vergleich zu reinem Indium entstanden ist, als bei der „Hot injection“ Methode, bei der der Präkursor $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) bei 185 °C zersetzt wurde.

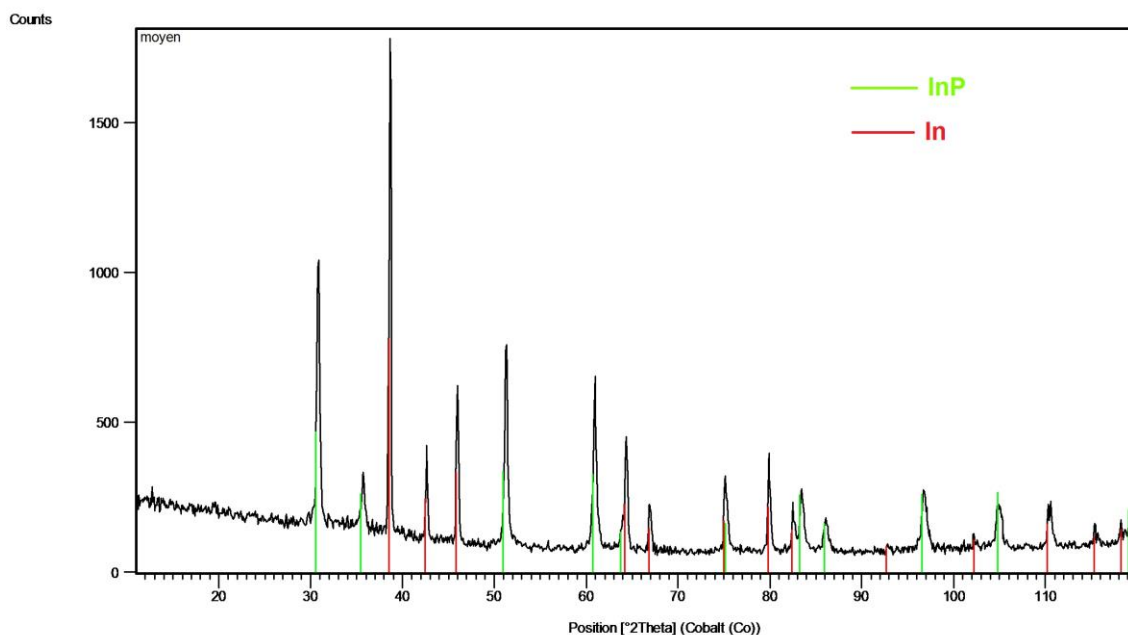


Abbildung 48: XRD-Spektrum der Zersetzungsprodukte der Thermolyse von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 185 °C. Als Vergleich sind die XRD-Spektren von InP und In eingefügt.

Vergleicht man die XRD-Spektren in Abbildung 46-48, wird bei der Zersetzung der Einkomponentenvorstufe mit einem Äquivalent der stabilisierenden Liganden HDA und OIA bei 185 °C mittels „hot injection“ das beste Ergebnis dieser Zersetzungsreihe erhalten. Hier ist der Anteil an Indiumphosphid im Vergleich zu elementarem Indium am größten. Jedoch sind in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 49 der Zersetzungsprodukte von **60** bei 185 °C mittels einer „hot-injection“ Methode keine monodispersen Nanopartikel zu sehen. Abbildung 49a und 49b zeigen ein längliches, nadelförmiges Zersetzungsprodukt mit einer Länge von 1.66 μm . In der TEM-Aufnahme in Abbildung 49c erkennt man eine Anhäufung von nadelförmigen Zersetzungsprodukten. Mit Blick auf die TEM-Aufnahmen liefert die Zersetzung bei 290 °C in einem Fisher-Porter Schlenk das beste Ergebnis (Abbildung 41). Hier sind die Nanopartikel homogen in Größe, Form und Verteilung.

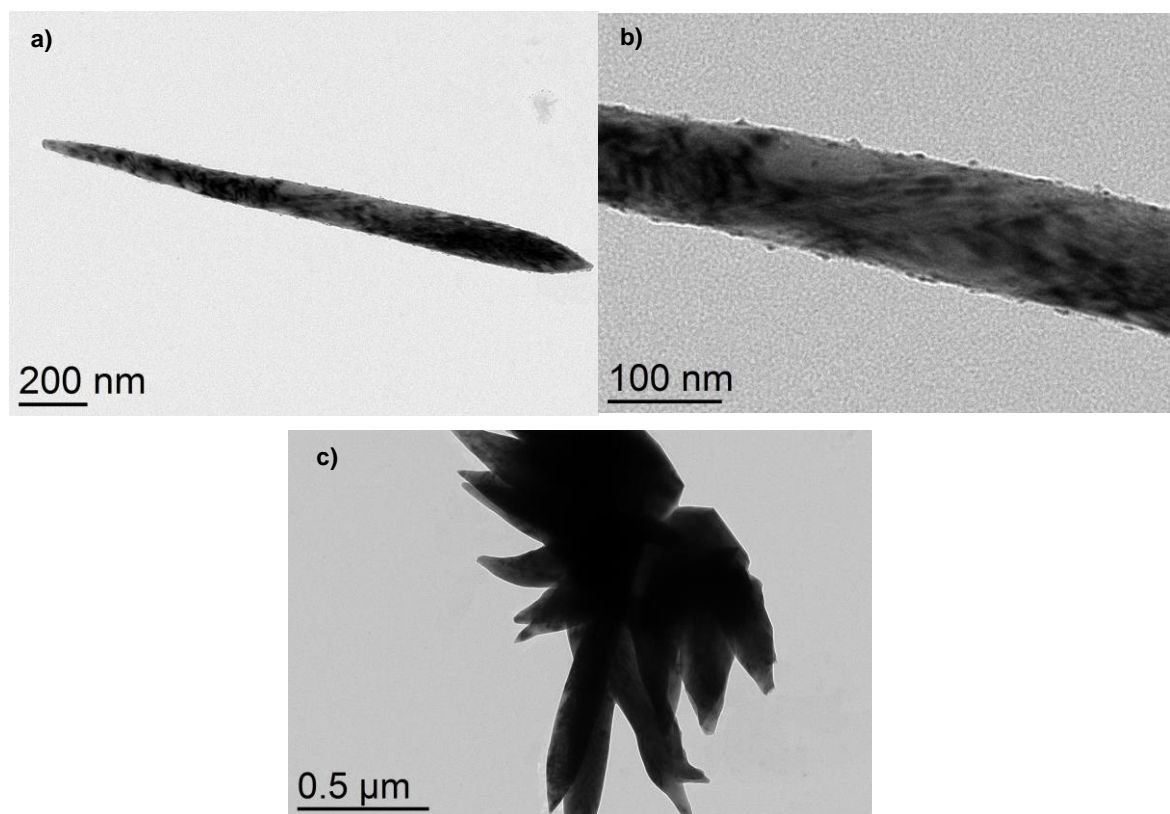


Abbildung 49: TEM-Aufnahmen der Zersetzungsprodukte der Thermolyse von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (**60**) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 185 °C.

4 Experimentalteil

4.1 Allgemeiner Teil

4.1.1 Arbeitsmethoden

Alle Arbeitsschritte wurden mit Standard-Schlenktechnik an einer Stockapparatur unter Stickstoffschutzgasatmosphäre oder in einer Handschuhbox unter Stickstoff- oder Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Zersetzung der Einkomponentenvorstufen wurde unter Schutzgasatmosphäre in Fisher-Porter Schlenks durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde getrocknet und von Sauerstoffspuren befreit, indem er über einen CuO/MgSiO_3 Katalysator, konzentrierte Schwefelsäure, Orange-Gel und P_4O_{10} /Bimssteingranulat geleitet wurde. Die verwendeten Lösungsmittel wurden kurz vor ihrem Gebrauch entweder aus einer Trocknungsanlage MB SPS-800 von MBRAUN entnommen oder am Vakuum entgast und unter Stickstoffatmosphäre über geeignete Trocknungsmittel destilliert. THF und Diethylether wurden über Na/Benzophenon, *n*-Hexan und *n*-Pentan über eine Na/K-Legierung, CH_2Cl_2 und Acetonitril über Calciumhydrid und Toluol über Natrium destilliert. Methanol wurde mehrmals entgast und über ein am Vakuum ausgeheiztes Molekularsieb (3 Å) gelagert. Das für die NMR-Spektroskopie verwendete Lösungsmittel C_6D_6 wurde über eine Na/K-Legierung destilliert und über ein am Vakuum ausgeheiztes Molekularsieb (4 Å) gelagert. Das für die Säulenchromatographie verwendete Kieselgel wurde im dynamischen Vakuum (2-3 d, 10^{-3} mbar, 200 °C) getrocknet. Das für Filtrationen verwendete Kieselgur wurde in einem Trockenschrank bei 130 °C vorgetrocknet und kurz vor seiner Verwendung am Hochvakuum durch Ausheizen von letzten Feuchtigkeitsspuren befreit. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Einsatz am Hochvakuum ausgeheizt. Photochemisch induzierte Reaktionen wurden mit einer Bestrahlungsapparatur aus Quarzglas und einer Quecksilberdampfampe der Firma Hanau (TQ 150/ TQ 718) durchgeführt.

4.1.2 Charakterisierungsmethoden

Die NMR-Spektren in Lösung wurden an den Geräten AVANCE 300 (^1H : 300.13 MHz, ^{31}P : 121.49 MHz) und AVANCE 400 (^1H : 400.13 MHz, ^{31}P : 161.98 MHz, ^{13}C : 100.613 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als Referenzsubstanz wurden Tetramethylsilan für die ^1H -NMR- und ^{13}C -Spektren und 85 %ige Phosphorsäure für die ^{31}P -NMR-Spektren als externe Standards verwendet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in *parts per million* (ppm) angegeben, die Kopplungskonstanten *J* in Hertz (Hz). Festkörper-NMR-Spektren wurden von Prof. Werner Kremer am Institut für Biophysik und physikalische Biochemie der Universität Regensburg durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ sind ebenfalls in ppm angegeben und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ diente als externer Standard. Die NMR-Spektren wurden bei 300 K gemessen. Für die Auswertungen und Darstellungen der NMR-Spektren wurde *TopSpin 2.0* bzw. *3.1* verwendet.^[94]

Die Simulation der NMR-Spektren wurde mit dem Programm WinDaisy durchgeführt.^[68] Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma VARIAN (FTS 800) durchgeführt. Für diese Messungen wurden entweder NaCl-Küvetten oder KBr-Presslinge verwendet. Die EI-Massenspektren wurden mit Hilfe eines ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 aufgenommen, die LIFD-Massenspektren mit Hilfe des Finnigan MAT 95 in der massenspektrometrischen Abteilung der Universität Regensburg. Die Elementaranalysen wurden für äußerst empfindliche Substanzen in der Glovebox in Zinnkapseln eingewogen und in der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg gemessen. Die TEM- und HRTEM-Aufnahmen wurden an der Universität Toulouse am Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets von Prof. Dr. Fabien Delpech und Dr. Celine Nayral und an der Universität Regensburg am Lehrstuhl für Biologie von Prof. Dr. Ralph Witzgall durchgeführt. Dafür wurden Kupfergrids mit einem Formvar/Kohle-Film mit 400 mesh Netzchen (S 162-4) der Firma Plano verwendet, auf die ein Tropfen der verdünnten kolloidalen Lösung der Partikel aufgebracht wurde. Die Mikroanalysen wurden von Antellis Co. in Toulouse durchgeführt. Die Untersuchung der Nanopartikel mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde ebenfalls an der Universität Toulouse am Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets von Prof. Dr. Fabien Delpech durchgeführt. Die Größe der Partikel wurde mit dem Programm *ImageJ* ausgemessen.^[92]

4.1.3 Ausgangsmaterialien

Folgende Verbindungen wurden laut Literaturvorschrift synthetisiert oder standen zur Verfügung.

[(Dmp ₂ NacNac)H] ^[95]	P(SiMe ₃) ₃ ^[96]	[Cr(CO) ₆]
[(Dipp ₂ NacNac)H] (26) ^[63]	As(SiMe ₃) ₃ ^[97]	[W(CO) ₆]
[(Dipp ₂ NacNac)GaCl ₂] (27) ^[64]	LiP(SiMe ₃) ₂ · 1.25 THF ^[98]	[Fe(CO) ₅]
[(Dipp ₂ NacNac)InCl ₂] (28) ^[64]	LiAs(SiMe ₃) ₂ · 2 THF ^[97]	[Co ₂ (CO) ₈]
[(Dipp ₂ NacNac)Li(Et ₂ O)] ^[63]	P ₂ (SiMe ₃) ₄ ^[99]	[Cr(CO) ₅ (PH ₃)] (8) ^[46]
Acetylaceton, C ₅ H ₈ O ₂	LiPH ₂ · DME ^[98]	[Cr(CO) ₄ (PH ₃) ₂] (10) ^[44]
N,N-Dimethylanilin, C ₈ H ₁₁ N	KAsH ₂ ^[100]	[(CO) ₄ Cr(μ-PH ₂) ₂] (12) ^[44]
2,6-Diisopropylanilin, C ₁₂ H ₁₉ N	As ₄ -Lösung ^[101]	[Fe(CO) ₄ (PH ₃)] (1) ^[34]
GaCl ₃	As _{grau}	[K{1,2,4-P ₃ C ₂ ^t Bu ₂ }] ^[91]
InCl ₃	KC ₈	[In{1,2,4-P ₃ C ₂ ^t Bu ₂ }] (60) ^[91]
InI		

4.2 Darstellung der Übergangsmetallphosphan und -arsan Komplexe

4.2.1 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**)

Eine Lösung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2]$ (**12**) (555 mg, 1.4 mmol) und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (1.6 mL, 5.6 mmol) in 50 mL THF wird für insgesamt neuneinhalb Stunden mit einer Quecksilberdampfampe photolysiert, wovon drei Stunden lang Stickstoff durch die Reaktionslösung geleitet wird. Anschließend wird die Mischung mit MeOH (0.71 mL, 17.5 mmol) versetzt und für drei Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der braune Rückstand wird säulenchromatographisch (30 cm, Ø 3 cm, T = 25 °C) über Kieselgur getrennt. Als erste Fraktion wird das Edukt $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2]$ (**12**) als grüne Bande mit reinem Hexan eluiert. Erhöht man die Polarität des Laufmittels mit Toluol, kann das Produkt $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (**33**) als dunkelgrüne Bande mit einem Hexan-Toluol-Gemisch von 3 zu 1 eluiert werden. Die Lösung wird am Hochvakuum komplett entfernt und der grüne Rückstand in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst. Bei -25 °C wird die Lösung zum Kristallisieren gebracht, so dass nach längerer Kristallisationszeit von sechs Monaten dunkelgrüne Nadeln von Verbindung **33** in mäßiger Ausbeute isoliert werden können.

Ausbeute	156.8 mg (0.39 mmol, 28 % bzg. auf 12)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 5.46 (d, $^1J_{\text{HP}} = 358.3$ Hz, 2 H; PH_2), 4.62 (dd, $^1J_{\text{HP}} = 347.7$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 5.7$ Hz, 2 H; PH_2), 3.57 (dd, $^1J_{\text{HP}} = 339.2$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 9.9$ Hz, 3 H; PH_3)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -108.5 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 56$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 23$ Hz; PH_3), 96.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 56$ Hz; PH_2), 120.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 23$ Hz; PH_2)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -108.5 (qddt, $^1J_{\text{PH}} = 339$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 56$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 23$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 5$ Hz; PH_3), 96.1 (tdq, $^1J_{\text{PH}} = 348$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 56$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 10$ Hz; PH_2), 120.3 (td, $^2J_{\text{PP}} = ^1J_{\text{PH}} = 359$ Hz, 23 Hz; PH_2)
EI-MS (70eV)	m/z (%) = 339.8 (5) [M^+], 365.9 (2) [$M^+ - \text{PH}_3$], 337.9 (52) [$M^+ - \text{PH}_3 - \text{CO}$], 309.8 (10) [$M^+ - \text{PH}_3 - 2 \text{CO}$], 281.8 (55) [$M^+ - \text{PH}_3 - 3 \text{CO}$], 253.8 (48) [$M^+ - \text{PH}_3 - 4 \text{CO}$], 225.9 (84) [$M^+ - \text{PH}_3 - 5 \text{CO}$], 197.9 (46) [$M^+ - \text{PH}_3 - 6 \text{CO}$], 169.9 (100) [$M^+ - \text{PH}_3 - 7 \text{CO}$], 165.9 (41) [$M^+ - \text{PH}_3 - 7 \text{CO} - 4 \text{H}$]
FD-MS	m/z (%) = 399.7 (100) [M^+]
IR (KBr)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2044 (s), 2024 (s), 2000 (vs), 1938 (vs), 1916 (vs), 1880 (m sh)

$$\tilde{\nu}_{\text{PH}} [\text{cm}^{-1}] = 2354 (\text{w}), 2350 (\text{w})$$

Elementaranalyse	$\text{Cr}_2\text{P}_3\text{H}_7\text{C}_7\text{O}_7 \cdot 0.5 \text{ THF}$ (436.09 g/mol):	
berechnet:	C 24.80 %	H 2.54 %
gefunden:	C 25.13 %	H 2.58 %

4.2.2 Charakterisierung der Chromzwischenstufe $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (34)

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (4.4 g, 20 mmol) wird in 500 mL THF gelöst und für acht Stunden mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt, wovon für vier Stunden Stickstoff durch die Reaktionslösung geleitet wird. THF wird komplett durch Toluol ersetzt und anschließend wird das Reaktionsgemisch mit $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ (3.6 g, 10 mmol) versetzt und für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde untersucht und Verbindung **34** charakterisiert.

$$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR} (\text{C}_6\text{D}_6) \quad \delta [\text{ppm}] = 165.3 (\text{s}; \text{P}(\text{SiMe}_3)_2)$$

$$^{31}\text{P}\text{-NMR} (\text{C}_6\text{D}_6) \quad \delta [\text{ppm}] = 165.3 (\text{br m}, \omega_{1/2} = 25 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{PH}} = 3 \text{ Hz}; \text{P}(\text{SiMe}_3)_2)$$

$$\text{EI-MS} (70\text{eV}) \quad m/z (\%) = 682.9 (1) [M^+], 625.9 (3) [M^+ - 2 \text{ CO}], 570.0 (9) [M^+ - 4 \text{ CO}], 542.0 (2) [M^+ - 5 \text{ CO}], 514.0 (2) [M^+ - 6 \text{ CO}], 486.0 (5) [M^+ - 7 \text{ CO}], 458.0 (43) [M^+ - 8 \text{ CO}], 386.0 (5) [M^+ - 8 \text{ CO} - \text{SiMe}_3]$$

4.2.3 Darstellung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (35)

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (1.56 g, 7.1 mmol) wird in 250 mL THF gelöst und für sechs Stunden mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt, wovon für drei Stunden Stickstoff durch die Reaktionslösung geleitet wird. Nachdem THF im Vakuum entfernt wird und durch 250 mL Toluol ersetzt wird, wird $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ (2.1 mL, 7.1 mmol) zugegeben und die Lösung für zwei Stunden gerührt. Anschließend versetzt man die Reaktionslösung mit MeOH (1 mL, 26 mmol) im leichten Überschuss und lässt für weitere 13 Stunden rühren. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wird, wird der Rückstand mit Hilfe eines Kryostaten sublimiert (1×10^{-3} mbar, 35 °C (Wasserbad), -20 °C (Kühlfinger)). Gelbliche Kristalle von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**35**) können in 44 % Ausbeute isoliert werden. Die Kristalle werden unter Lichtausschluss bei -35 °C aufbewahrt.

$$\text{Ausbeute} \quad 843.0 \text{ mg} (3.12 \text{ mmol}, 44 \% \text{ bzgl. auf } [\text{Cr}(\text{CO})_6])$$

$$^1\text{H}\text{-NMR} (\text{C}_6\text{D}_6) \quad \delta [\text{ppm}] = 1.44 (\text{s}, 3 \text{ H}; \text{AsH}_3)$$

$$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR} (\text{C}_6\text{D}_6) \quad \delta [\text{ppm}] = 215.9 (\text{s}; \text{CO}), 221.4 (\text{s}; \text{CO})$$

EI-MS (70eV) m/z (%) = 269.9 (95) [M^+], 241.9 (12) [$M^+ - CO$], 212.9 (15) [$M^+ - 2 CO$], 184.9 (15) [$M^+ - 3 CO$], 157.9 (70) [$M^+ - 4 CO$], 129.9 (88) [$M^+ - 5 CO$], 126.9 (36) [$M^+ - 5 CO - 3 H$]

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{CO}$ [cm^{-1}] = 2072 (m), 1993 (m), 1908 (br vs)
 $\tilde{\nu}_{AsH}$ [cm^{-1}] = 2192 (w)
 δ_{AsH} [cm^{-1}] = 905 (m)
 $\tilde{\nu}_{CrC}$ [cm^{-1}] = 651 (s)

Elementaranalyse $CrC_5O_5AsH_3$ (269.86 g/mol):
 berechnet: C 22.24 % H 1.12 %
 gefunden: C 22.80 % H 1.17 %

4.2.4 Darstellung von $[W(CO)_5(AsH_3)]$ (**32**)

$[W(CO)_6]$ (2.5 g, 7.1 mmol), gelöst in 250 mL THF, wird für insgesamt fünf Stunden mit einer Quecksilberdampfampe photolytisiert, wovon für zwei Stunden Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 250 mL Toluol aufgenommen und $As(SiMe_3)_3$ (2.1 mL, 7.1 mmol) zugetropft. Die Lösung wird neun Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit MeOH (1 mL, 26 mmol) im leichten Überschuss versetzt und weitere drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der orangene Rückstand am Hochvakuum bei 45 °C Wasserbadtemperatur sublimiert. Dabei erhält man hellgelbe Kristalle von $[W(CO)_5(AsH_3)]$ (**32**) in guter Ausbeute. Die Kristalle werden unter Lichtausschluss bei -35 °C aufbewahrt.

Ausbeute 1284.0 mg (3.2 mmol, 45 % bzg. auf $[W(CO)_6]$)

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.56 (s, 3H; AsH_3)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 195.7 (s, $^1J_{CW} = 125.6$ Hz; CO), 198.1 (s; CO)

EI-MS (70eV) m/z (%) = 401.8 (83) [M^+], 373.8 (18) [$M^+ - CO$], 345.8 (52) [$M^+ - 2 CO$], 315.8 (96) [$M^+ - 3 CO - 2 H$], 286.8 (58) [$M^+ - 4 CO - 3 H$], 258.8 (35) [$M^+ - 5 CO - 3 H$]

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{CO}$ [cm^{-1}] = 2079 (m), 1990 (m), 1908 (br vs)
 $\tilde{\nu}_{AsH}$ [cm^{-1}] = 2196 (m)
 δ_{AsH} [cm^{-1}] = 903 (s)
 $\tilde{\nu}_{WC}$ [cm^{-1}] = 577 (m)

Elementaranalyse	$WC_5O_5AsH_3$ (401.87 g/mol):			
	berechnet:	C 14.94 %	H 0.75 %	
	gefunden:	C 14.98%	H 0.63 %	N 0.09 %

4.2.5 Darstellung von $[Fe(CO)_4(PH_3)]$ (**1**)

$[Fe(CO)_5]$ (0.9 mL, 7 mmol) und $P(SiMe_3)_3$ (2.0 mL mL, 7 mmol) werden in THF für fünf Stunden mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Reaktionslösung wird auf 0 °C gekühlt und mit Methanol (1.0 mL, 22.4 mmol) versetzt und für vier Stunden bei 0 °C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel bei 0 °C entfernt wird, wird der Rückstand an einen auf –10 °C gekühlten Kühlfinger sublimiert ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, RT), wobei gelbe Kristalle von Verbindung **1** erhalten werden. Die Kristalle werden gekühlt und unter Lichtausschluss aufbewahrt. Darstellung von **1** erfolgt analog der Literaturvorschriften.^[34, 70, 102]

Ausbeute 1.05 g (5.2 mmol, 74 % bzg. auf $[Fe(CO)_5]$)

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 2.79 (d, $^1J_{PH} = 365.7$ Hz, 3H; PH_3)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = –108.2 (s; PH_3)

^{31}P -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = –108.7 (q, $^1J_{PH} = 369$ Hz; PH_3)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 212.7 (d, $^2J_{CP} = 21.6$ Hz; CO)

Elementaranalyse	$FeC_4O_4PH_3$ (201.91 g/mol):		
	berechnet:	C 23.80 %	H 1.50 %
	gefunden:	C 23.60 %	H 1.48 %

4.3 Umsetzungen der Übergangsmetallphospane und -arsane mit Dicobaltoctacarbonyl

4.3.1 Darstellung von $[Cr(CO)_5]\{Co(CO)_3\}_3P$ (**36**)

$[Cr(CO)_5(PH_3)]$ (**8**) (1 g, 4.35 mmol) wird mit $[Co_2(CO)_8]$ (1.06 g, 3.1 mmol) bei –80 °C in 60 mL THF gelöst und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird auf –196 °C gekühlt und anschließend unter Vakuum aufgetaut. Dieser Vorgang wird innerhalb von zwei Tagen insgesamt dreimal wiederholt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der dunkle Rückstand wird mit Hilfe der Säulenchromatographie (30 cm, Ø 3 cm, T = 25 °C) getrennt. Als erste und einzige Fraktion kann Verbindung $[Cr(CO)_5]\{Co(CO)_3\}_3P$ (**36**) mit Toluol als dunkelbraune-rötliche Bande eluiert werden.

Ausbeute	1.25 g (1.9 mmol, 44 % bzg. auf 8)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 697.9 (br s, $\omega_{1/2}$ = 113 Hz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 197.5 (br s, $\omega_{1/2}$ = 43 Hz ($\text{Co}(\text{CO})_3$), 214.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.7 Hz; $\text{Cr}(\text{CO})_4$)
EI-MS (70eV)	m/z (%) = 651.7 (25) [M^+], 623.6 (21) [$M^+ - \text{CO}$], 567.6 (6) [$M^+ - 3 \text{CO}$], 539.7 (17) [$M^+ - 4 \text{CO}$], 511.6 (42) [$M^+ - 5 \text{CO}$], 483.7 (95) [$M^+ - 6 \text{CO}$], 455.7 (68) [$M^+ - 7 \text{CO}$], 427.7 (52) [$M^+ - 8 \text{CO}$], 399.7 (58) [$M^+ - 9 \text{CO}$], 371.7 (59) [$M^+ - 10 \text{CO}$], 343.7 (59) [$M^+ - 11 \text{CO}$], 315.7 (59) [$M^+ - 12 \text{CO}$], 287.7 (53) [$M^+ - 13 \text{CO}$], 259.7 (100) [$M^+ - 14 \text{CO}$], 207.7 (53) [$M^+ - 14 \text{CO} - \text{Cr}$], 148.8 (38) [$M^+ - 14 \text{CO} - \text{Cr} - \text{Co}$]
IR (KBr)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2113 (s), 2085 (vs sh), 2053 (vs), 2031 (s), 2000 (w), 1990 (m), 1963 (s sh), 1944 (vs)
IR (Toluol)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2111 (w), 2062 (vs), 2043 (vw), 2034 (w), 1977 (sh), 1956 (m)
Elementaranalyse	$\text{Co}_3\text{PCr}(\text{CO})_{14}$ (651.64 g/mol): berechnet: C 25.79 % gefunden: C 25.72 %

4.3.2 Darstellung von $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (**37**)

$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**32**) (121 mg, 0.3 mmol) wird bei Raumtemperatur mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (103 mg, 0.3 mmol) in 30 mL Toluol gelöst und 24 Stunden gerührt. Die Lösung wird von ihren festen Bestandteilen über eine G4-Fritte abgetrennt und bei -25 °C zum Kristallisieren gebracht. Nach einem Tag erhält man schwarz-violette Kristalle von $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (**37**) in mäßiger Ausbeute.

Ausbeute	59.6 mg (0.07 mmol, 24 % bzg. auf 32)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 197.0 (br s, $\omega_{1/2}$ = 35 Hz ($\text{Co}(\text{CO})_3$), 195.4 (s; $\text{W}(\text{CO})_4$)
EI-MS (70eV)	m/z (%) = 827.8 (24) [M^+], 799.9 (34) [$M^+ - \text{CO}$], 743.8 (4) [$M^+ - 3 \text{CO}$], 715.8 (13) [$M^+ - 4 \text{CO}$], 687.8 (69) [$M^+ - 5 \text{CO}$], 659.9 (100) [$M^+ - 6 \text{CO}$], 603.8 (57) [$M^+ - 8 \text{CO}$], 575.9 (80) [$M^+ - 9 \text{CO}$], 547.8 (49) [$M^+ - 10 \text{CO}$], 519.8 (55) [$M^+ - 11 \text{CO}$], 491.8 (63) [$M^+ - 12 \text{CO}$], 463.8 (63) [$M^+ - 13 \text{CO}$], 435.9 (99) [$M^+ - 14 \text{CO}$], 376.8 (76) [$M^+ - 14 \text{CO} - \text{Co}$], 317.9 (28) [$M^+ - 14 \text{CO} - 2 \text{Co}$]

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2110 (\text{w}), 2079 (\text{m}), 2057 (\text{vs}), 2038 (\text{m}), 2032 (\text{m}), 2018 (\text{w}), 1992 (\text{w}), 1937 (\text{vs})$

Elementaranalyse $\text{Co}_3\text{AsW}(\text{CO})_{14}$ (827.60 g/mol):
 berechnet: C 20.32 %
 gefunden: C 21.22 %

4.3.3 Darstellung von $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**42**)

$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)]$ (**1**) (103 mg, 0.3 mmol) wird mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (103 mg, 0.3 mmol) bei Raumtemperatur in 30 mL Toluol gelöst und für 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig am Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit Hexan extrahiert. Die festen Bestandteile werden über eine G4-Fritte abgetrennt und das Filtrat wird bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ zum Kristallisieren gebracht. Nach drei Stunden bilden sich die ersten Kristalle von Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**42**).

Ausbeute 45.2 mg (0.07 mmol, 24 % bezg. auf **1**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 677.5 (br s, $\omega_{1/2} = 175$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 197.0 (br s, $\omega_{1/2} = 46$ Hz ($\text{Co}(\text{CO})_3$)), 212.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.8$ Hz; $\text{Fe}(\text{CO})_3$)

EI-MS (70eV) m/z (%) = 627.7 (22) [M^+], 599.8 (20) [$M^+ - \text{CO}$], 571.8 (39) [$M^+ - 2 \text{CO}$], 543.8 (19) [$M^+ - 3 \text{CO}$], 515.7 (9) [$M^+ - 4 \text{CO}$], 487.8 (21) [$M^+ - 5 \text{CO}$], 459.8 (100) [$M^+ - 6 \text{CO}$], 431.8 (75) [$M^+ - 7 \text{CO}$], 403.8 (50) [$M^+ - 8 \text{CO}$], 375.8 (55) [$M^+ - 9 \text{CO}$], 347.8 (50) [$M^+ - 10 \text{CO}$], 319.8 (44) [$M^+ - 11 \text{CO}$], 291.8 (42) [$M^+ - 12 \text{CO}$], 263.9 (92) [$M^+ - 13 \text{CO}$], 207.9 (36) [$M^+ - 13 \text{CO} - \text{Fe}$]

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2115 (\text{m}), 2080 (\text{s sh}), 2055 (\text{vs}), 2033 (\text{s}), 2020 (\text{m}), 1984 (\text{m}), 1952 (\text{m}), 1941 (\text{s})$

IR (Hexan) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2112 (\text{w}), 2089 (\text{w br}), 2069 (\text{vs}), 2058 (\text{s}), 2039 (\text{w}), 1986 (\text{m br}), 1960 (\text{w}), 1932 (\text{w br})$

Elementaranalyse $\text{Co}_3\text{PFe}(\text{CO})_{13}$ (627.64 g/mol):
 berechnet: C 24.87 %
 gefunden: C 24.96 %

4.4 Darstellung der Cobalt–Phosphor-Clusterverbindungen

4.4.1 Darstellung von $[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**44**)

P_4 (4 mg, 0.03 mmol) und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (274 mg, 0.8 mmol) werden im Kältebad bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ in jeweils 20 mL Toluol gelöst und zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ zum Kristallisieren gebraucht. Nach drei Monaten kristallisieren schwarze Blöcke der Verbindung $[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**44**).

Ausbeute 1 %

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 666.4 (br s, $\omega_{1/2}$ = 114 Hz)

EI-MS (70eV) m/z (%) = 1003.4 (3) [M^+], 947.5 (27) [$M^+ - 2\text{ CO}$], 919.4 (35) [$M^+ - 3\text{ CO}$], 891.4 (21) [$M^+ - 4\text{ CO}$], 863.3 (17) [$M^+ - 5\text{ CO}$], 835.3 (65) [$M^+ - 6\text{ CO}$], 807.4 (79) [$M^+ - 7\text{ CO}$], 779.4 (54) [$M^+ - 8\text{ CO}$], 751.4 (57) [$M^+ - 9\text{ CO}$], 723.9 (49) [$M^+ - 10\text{ CO}$], 695.5 (43) [$M^+ - 11\text{ CO}$], 667.4 (59) [$M^+ - 12\text{ CO}$], 639.5 (59) [$M^+ - 13\text{ CO}$], 611.5 (57) [$M^+ - 14\text{ CO}$], 583.6 (55) [$M^+ - 15\text{ CO}$], 555.4 (65) [$M^+ - 16\text{ CO}$], 527.5 (58) [$M^+ - 17\text{ CO}$], 499.6 (1) [$M^+ - 18\text{ CO}$], 471.6 (1) [$M^+ - 19\text{ CO}$], 443.6 (3) [$M^+ - 20\text{ CO}$]

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2053 (vs), 2037 (vs), 1896 (m)
 $\tilde{\nu}_{\text{CO}_\mu}$ [cm^{-1}] = 1848 (s)

4.4.2 Darstellung von $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**)

Methode 1: $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ (**10**) (232 mg, 1 mmol) wird in 50 mL Toluol gelöst und zu einer Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (1.37 g, 4 mmol) in 50 mL Toluol getropft. Die Reaktionsmischung wird für sieben Tage bei Raumtemperatur und geschlossenem System gerührt. Alle flüchtigen Komponenten werden am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Aus dem Filtrat kann $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ als violett-schwarze Kristalle isoliert werden. Der Rückstand in der Fritte wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Aus dieser Lösung wird Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**22**) isoliert. Hierbei handelt es sich um violett-schwarze, plättchenförmige Kristalle, die am eigenen Arbeitskreis bereits beschrieben wurden.^[57] Der restliche, schwer lösliche, rötliche Niederschlag wird in der Fritte gesammelt und über Nacht in CH_2Cl_2 gelöst. Man filtriert erneut über eine G4-Fritte und erhält eine schwarze Lösung die auf 30 mL eingengt und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ zum Kristallisieren gebracht wird. Nach zwei Wochen werden schwarze Plättchen von Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**) erhalten.

Ausbeute 63.7 mg (0.06 mmol, 6 % bzg. auf **10** bzw. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$)

Methode 2: P_4 (3 mg, 25 μ mol) und $[Co_2(CO)_8]$ (274 mg, 0.8 mmol) werden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in 30 mL Hexan gerührt. Nach Erwärmen des Lösungsgemisches auf Raumtemperatur wird für zwei Tage bei geschlossenem System gerührt. Die Rückstände werden über eine G4-Fritte entfernt und die Lösung bei Raumtemperatur gelagert. Nach zwei Wochen können schwarze Plättchen von $[Co_8(CO)_{16}(\mu-CO)_4P]$ (**45**) in mäßiger Ausbeute isoliert werden.

Ausbeute 19.0 mg (0.02 mmol, 9 % bzgl. auf $[Co_2(CO)_8]$ und 18 % bzgl. auf P_4)

Methode 3: $P(SiMe_3)_3$ (0.02 mL, 0.066 mmol) werden in 15 mL Hexan gegeben und langsam zu einer Lösung von $[Co_2(CO)_8]$ (137 mg, 0.4 mmol) in 15 mL Hexan getropft. Im geschlossenen System wird die Reaktionsmischung für drei Tage gerührt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Nach einer Woche bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man bräunliche Kristalle, welche als $[Co_8(CO)_{18}(\mu-CO)P_2]$ (**22**) charakterisiert werden können. Bewahrt man die Lösung für weitere drei Monate bei Raumtemperatur auf, kann Verbindung $[Co_8(CO)_{16}(\mu-CO)_4P]$ (**45**) in Form von schwarzen Brocken und Plättchen erhalten werden.

Ausbeute 1 %

Elementaranalyse $Co_8PC_{20}O_{20}$ (1062.34 g/mol):

berechnet: C 22.61 %

gefunden: C 22.18 %

4.4.3 Darstellung von $[Co_9(CO)_{21}P_3]$ (**46**)

Methode 1: $[Co_2(CO)_8]$ (1.03 g, 3.0 mmol) und P_4 (47 mg, 0.38 mmol) werden zehn Tage in einem geschlossenen System bei Raumtemperatur in Toluol gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Hexan gelöst. Das Reaktionsgemisch wird über eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat bei $8\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Nach einiger Zeit können schwarze Blöcke der Verbindung $[Co_9(CO)_{21}P_3]$ (**46**) isoliert werden.

Ausbeute 36 mg (0.03 mmol, 6 % bzgl. auf $[Co_2(CO)_8]$ und 5 % bzgl. auf P_4)

Methode 2: $[Cr(CO)_4(PH_3)_2]$ (**10**) (180 mg, 0.78 mmol) werden mit vier Äquivalenten $[Co_2(CO)_8]$ (1.07 g, 3.12 mmol) in Toluol gelöst und sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach säulenchromatographischer Trennung über Kieselgel, kann als erste Fraktion eine dunkelbraun-orangene Lösung mit reinem Hexan eluiert werden. Aus diesem Reaktionsgemisch können neben schwarzen Blöcken von Verbindung $[Co_4(CO)_{12}]$ auch dunkelrote, hexagonale Plättchen isoliert werden. Hierbei handelt es sich um ein Kokristallisat von $\{[Cr(CO)_5]\{Co(CO)_3\}_3P\}$ und $[Co_4(CO)_{12}]$ (**47**). Mit Toluol kann die Verbindung $[Co_9(CO)_{21}P_3]$ (**46**), welche als dunkelbraune Fraktion von der Säule gewaschen wird, eluiert werden. Nach einengen der Lösung auf 15 mL kann die Verbindung **46** in sehr geringen Ausbeuten von wenigen schwarzen Kristallen isoliert

werden. Als dritte und letzte Fraktion wird die bekannte Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**) mit Toluol von der Säule gewaschen.

Ausbeute 1 %

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 658.2 (br s, $\omega_{1/2}$ = 205 Hz)

EI-MS (70eV) m/z (%) = 1211.2 (6) [M^+], 1183.2 (23) [$M^+ - \text{CO}$], 1127.3 (11) [$M^+ - 3 \text{CO}$], 1099.2 (3) [$M^+ - 4 \text{CO}$], 1071.3 (16) [$M^+ - 5 \text{CO}$], 1043.3 (36) [$M^+ - 6 \text{CO}$], 1015.3 (42) [$M^+ - 7 \text{CO}$], 987.3 (29) [$M^+ - 8 \text{CO}$], 959.3 (24) [$M^+ - 9 \text{CO}$], 931.4 (23) [$M^+ - 10 \text{CO}$], 903.3 (24) [$M^+ - 11 \text{CO}$], 875.3 (25) [$M^+ - 12 \text{CO}$], 847.4 (25) [$M^+ - 13 \text{CO}$], 819.4 (26) [$M^+ - 14 \text{CO}$], 791.4 (23) [$M^+ - 15 \text{CO}$], 763.3 (32) [$M^+ - 16 \text{CO}$], 735.4 (27) [$M^+ - 17 \text{CO}$], 707.4 (23) [$M^+ - 18 \text{CO}$], 679.4 (28) [$M^+ - 19 \text{CO}$], 651.4 (28) [$M^+ - 20 \text{CO}$], 623.4 (100) [$M^+ - 21 \text{CO}$]

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2034 (s br)

Elementaranalyse $\text{Co}_9\text{P}_3\text{C}_{21}\text{O}_{21}$ (1211.21 g/mol):
 berechnet: C 20.82 %
 gefunden: C 21.06 %

4.4.4 Darstellung von $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**)

P_4 (12 mg, 0.1 mmol) wird mit sechs Äquivalenten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (205 mg, 0.6 mmol) bei -40 °C in Hexan gerührt und nach Erwärmen wird die Reaktionsmischung weitere zwei Tage bei Raumtemperatur im geschlossenen System gerührt. Nach Filtration der Lösung über eine G4-Fritte, wird das Reaktionsgemisch für drei Wochen bei -25 °C gelagert. Man erhält violett-schwarze Nadeln von **16** in mäßigen Ausbeuten.

Ausbeute 67 mg (0.05 mmol, 13 % bezg. auf P_4)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 667.3 (br s, $\omega_{1/2}$ = 362 Hz)

EI-MS (70eV) m/z (%) = 1267.7 (8) [$M^+ - \text{CO}$], 1239.6 (3) [$M^+ - 2 \text{CO}$], 1211.8 (19) [$M^+ - 3 \text{CO}$], 1183.8 (15) [$M^+ - 4 \text{CO}$], 1155.8 (2) [$M^+ - 5 \text{CO}$], 1127.8 (16) [$M^+ - 6 \text{CO}$], 1071.1 (18) [$M^+ - 8 \text{CO}$], 1043.2 (63) [$M^+ - 9 \text{CO}$], 1015.2 (77) [$M^+ - 10 \text{CO}$], 987.2 (44) [$M^+ - 11 \text{CO}$], 959.2 (40) [$M^+ - 12 \text{CO}$], 931.2 (41) [$M^+ - 13 \text{CO}$], 903.2 (39) [$M^+ - 14 \text{CO}$], 875.2 (42) [$M^+ - 15 \text{CO}$], 847.2 (38) [$M^+ - 16 \text{CO}$], 819.2 (40) [$M^+ - 17 \text{CO}$], 791.2 (40) [$M^+ - 18 \text{CO}$], 763.3 (41) [$M^+ - 19 \text{CO}$], 679.3 (2) [$M^+ - 22 \text{CO}$], 651.3 (3) [$M^+ - 23 \text{CO}$], 623.3 (4) [$M^+ - 24 \text{CO}$]

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2050 \text{ (s br)}, 2038 \text{ (s sh)}$

4.4.5 Darstellung von $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (48)

Fünf Äquivalente $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (274 mg, 0.8 mmol) werden in 25 mL Toluol gelöst und mit einem Äquivalent P_4 (20 mg, 0.16 mmol) in 25 mL Hexan überschichtet. Nach einer Kristallisationszeit von fünf Tagen können die ersten Kristalle von Verbindung $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (48) gewaschen und isoliert werden. Lässt man die Überschichtung für ganze fünf Wochen bei Raumtemperatur auskristallisieren, kann der Cobalt-Phosphor-Cluster 48 in guten Ausbeuten von bis zu 75 % erhalten werden. Tauscht man die Lösungsmittel und löst P_4 in Toluol und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Hexan, so erhält man Verbindung $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (48) in geringerer, jedoch immer noch guter Ausbeute.

Ausbeute 175 mg (0.12 mmol, 75 % bzgl. auf $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ bzw. P_4)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR $\delta [\text{ppm}] = 684.0 \text{ (br s)}, \omega_{1/2} = 2768 \text{ Hz}$

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2110 \text{ (vw)}, 2064 \text{ (s sh)}, 2054 \text{ (s sh)}, 2043 \text{ (vs br)}, 2032 \text{ (s sh)}, 2025 \text{ (s sh)}, 2001 \text{ (m sh)}, 1958 \text{ (w sh)}$

Elementaranalyse $\text{Co}_{10}\text{P}_4\text{C}_{26}\text{O}_{26}$ (1441.09 g/mol):
 berechnet: C 21.66 %
 gefunden: C 21.64 %

4.4.6 Darstellung von $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (49)

P_4 (25 mg, 0.2 mmol) wird in Toluol gelöst und mit zwei Äquivalenten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (137 mg, 0.4 mmol) in Toluol für zwei Tage im geschlossenen System gerührt. Am dritten und vierten Reaktionstag wird das bei der Reaktion entstandene Kohlenmonoxid durch kurzes Evakuieren der Reaktionslösung entfernt und für weitere zwei Tage gerührt. Nach zweimaliger Filtration über eine G4-Fritte wird das Gemisch bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einer längeren Kristallisationszeit von sechs Monaten können neben den schwarzen Rauten von Verbindung $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (48) auch vereinzelt, schwarze Würfel von $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (49) isoliert werden.

Ausbeute 1 %

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2080 \text{ (m sh)}, 2060 \text{ (vs)}, 2039 \text{ (s sh)}, 1994 \text{ (m)}$

4.4.7 Neue Synthesewege der bekannten Cobaltphosphid und -arsenid-Cluster $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (22), $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (24), $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-As})_3]$ (38) und $[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (50)

4.4.7.1 Darstellung von $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (22)

Methode 1: $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ (10) (0.232 g, 1 mmol) wird in 50 mL Toluol gelöst und zu einer Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (1.368 g, 4 mmol) in 50 mL Toluol getropft. Nach sieben Tagen rühren bei Raumtemperatur und geschlossenen System, werden alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der schwarze Rückstand wird mit Hexan extrahiert und über eine G4-Fritte filtriert, wobei das Filtrat als eine Lösung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ in Hexan bestimmt werden kann. Der Rückstand in der Fritte wird mit CH_2Cl_2 bzw. Toluol extrahiert. Diese Lösung wird auf 10 mL eingengt und man erhält bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ nach einem Tag violett-schwarze Plättchen von Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (22).

Ausbeute 100 mg (0.094 mmol, 14.7 % bzw. auf $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ bzw. 10)

Methode 2: $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (0.02 mL, 0.066 mmol) wird in 15 mL Hexan gelöst und langsam zu einer Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (137 mg, 0.4 mmol) in 15 mL Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch rührt für drei Tage bei Raumtemperatur. Die Lösung wird über eine G4-Fritte von ihren festen Bestandteilen getrennt und für eine Woche bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ zum Kristallisieren gebracht. Es können Kristalle von Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (22) in geringer Ausbeute isoliert werden.

Ausbeute 1 %

Methode 3: $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (48) (100 mg, 0.07 mmol) wird in 20 mL Toluol gegeben für drei Stunden refluxiert. Die Suspension wird über eine G4-Fritte filtriert und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einem Monat können schwarze Kristalle von Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (22) erhalten werden. Pulvert das Reaktionsgemisch zwischenzeitlich aus, wird nochmals über eine G4-Fritte filtriert.

Ausbeute 20 mg (0.019 mmol, 21.7 % bzw. auf $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 474.6 (br s, $\omega_{1/2} = 738\text{ Hz}$)

EI-MS (70eV) m/z (%) = 1065.3 (26) $[\text{M}^+]$, 1037.2 (27) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 1009.2 (9) $[\text{M}^+ - 2\text{ CO}]$, 981.2 (5) $[\text{M}^+ - 3\text{ CO}]$, 953.2 (25) $[\text{M}^+ - 4\text{ CO}]$, 925.2 (63) $[\text{M}^+ - 5\text{ CO}]$, 897.4 (57) $[\text{M}^+ - 6\text{ CO}]$, 869.4 (50) $[\text{M}^+ - 7\text{ CO}]$, 841.4 (40) $[\text{M}^+ - 8\text{ CO}]$, 813.4 (57) $[\text{M}^+ - 9\text{ CO}]$, 785.4 (36) $[\text{M}^+ - 10\text{ CO}]$, 757.4 (40) $[\text{M}^+ - 11\text{ CO}]$, 729.5 (38) $[\text{M}^+ - 12\text{ CO}]$, 701.5 (45) $[\text{M}^+ - 13\text{ CO}]$, 673.5 (40) $[\text{M}^+ - 14\text{ CO}]$, 645.5 (46) $[\text{M}^+ - 15\text{ CO}]$, 617.6 (48) $[\text{M}^+ - 16\text{ CO}]$, 589.6 (33) $[\text{M}^+ - 17\text{ CO}]$, 561.5 (23) $[\text{M}^+ - 18\text{ CO}]$, 533.6 (100) $[\text{M}^+ - 19\text{ CO}]$, 474.7 (131) $[\text{M}^+ - 19\text{ CO} - \text{Co}]$

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2108 (m), 2088 (vs), 2052 (vs), 2033 (vs), 2023 (vs), 2000 (vs), 1991 (s), 1979 (vs), 1966 (vs), 1826 (m), 1800 (s)

Elementaranalyse $\text{Co}_8\text{P}_2\text{C}_{19}\text{O}_{19}$ (1065.32 g/mol):
 berechnet: C 21.42 %
 gefunden: C 21.30 %

4.4.7.2 Darstellung von $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (**24**)

P_4 (6 mg, 0.05 mmol) wird mit sechzehn Äquivalenten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (274 mg, 0.8 mmol) in 30 mL Hexan versetzt. Die Lösung wird zu Beginn auf -60 °C gekühlt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20 h wird das Reaktionsgemisch über eine G4-Fritte von seinen schwarzen Rückständen abgetrennt. Die Lösung wird bei -25 °C gelagert und nach sieben Monaten kann Verbindung $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$ (**24**) neben Verbindung $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**) in geringer Ausbeute isoliert werden.

Ausbeute 1 %

4.4.7.3 Darstellung von $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-As})_3]$ (**38**)

Darstellung von gelbem Arsen

Eine Lösung von gelbem Arsen in Toluol wurde unter Lichtausschluss analog der Literaturvorschriften dargestellt.^[101, 103] Bei 750 °C wird graues Arsen in gelbes Arsen überführt und der dabei entstehende Arsendampf wird in eine Lösung von siedendem Toluol eingeleitet. Die so synthetisierte Arsenlösung hat eine Konzentration von $c(\text{As}_4) = 3.67 \text{ mmol L}^{-1}$.

Methode 1: Eine abgekühlte Arsenlösung (17 mg, 55 μmol) wird mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (274 mg, 0.8 mmol) in Toluol unter Lichtausschluss umgesetzt und für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird über eine G4-Fritte filtriert, am Hochvakuum auf 25 mL eingeeengt und bei -25 °C gelagert. Nach drei Wochen können schwarze Blöcke von Verbindung $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-As})_3]$ (**38**) isoliert werden.

Ausbeute 24 mg (0.017 mmol, 10 % bzg. auf $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, 39 % bzg. auf As_4)

Methode 2: Zu einer Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (137 mg, 0.4 mmol) in Hexan wird bei Raumtemperatur $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ (0.03 mL, 0.1 mmol) gegeben und für zwei Tage gerührt. Die nun dunkelrote Lösung wird über eine G4-Fritte von ihren festen Bestandteilen getrennt und bei -25 °C gelagert. Nach längerer Kristallisationszeit können schwarze Stäbchen von Verbindung **38** erhalten werden.

Ausbeute 1 %

EI-MS (70eV) m/z (%) = 1427.1 (7) [M^+], 1399.2 (35) [$M^+ - 1$ CO], 1343.2 (11) [$M^+ - 3$ CO], 1315.3 (17) [$M^+ - 4$ CO], 1287.4 (3) [$M^+ - 5$ CO], 1259.4 (12) [$M^+ - 6$ CO], 1231.4 (47) [$M^+ - 7$ CO], 1203.4 (100) [$M^+ - 8$ CO], 1175.4 (80) [$M^+ - 9$ CO], 1147.5 (57) [$M^+ - 10$ CO], 1119.4 (74) [$M^+ - 11$ CO], 1063.4 (76) [$M^+ - 13$ CO], 1035.0 (23) [$M^+ - 14$ CO], 1007.0 (23) [$M^+ - 15$ CO], 979.0 (24) [$M^+ - 16$ CO], 951.1 (28) [$M^+ - 17$ CO], 923.0 (21) [$M^+ - 18$ CO], 895.1 (21) [$M^+ - 19$ CO], 867.1 (22) [$M^+ - 20$ CO], 839.2 (21) [$M^+ - 21$ CO], 811.1 (22) [$M^+ - 22$ CO], 783.2 (21) [$M^+ - 23$ CO], 755.2 (80) [$M^+ - 24$ CO]

IR (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2089 (s), 2070 (vs), 2026 (vs), 2055 (s sh), 2008 (s)

IR (Hexan) $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2076 (vs), 2065 (s), 2049 (m), 2045 (m), 2027 (m), 2023 (m), 2013 (w)

Elementaranalyse $\text{Co}_9\text{As}_3\text{C}_{24}\text{O}_{24}$ (1427.04 g/mol):
 berechnet: C 20.19 %
 gefunden: C 20.30 %

4.4.7.4 Darstellung von $\{[\text{Co}_4(\text{CO})_{11}]\{[\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}\}$ (**50**)^[81]

Zu einer Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (137 mg, 0.4 mmol) in Hexan wird bei Raumtemperatur $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ (0.03 mL, 0.1 mmol) gegeben und für zwei Tage gerührt. Die dunkelrote Lösung wird über eine G4-Fritte von ihren festen Bestandteilen getrennt und bei -25 °C gelagert. Neben Verbindung $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-As})_3]$ (**38**) kann nach einer längeren Kristallisationszeit von mehreren Wochen der Cobalt–Arsen-Cluster **50** isoliert werden.

Ausbeute 1 %

EI-MS (70eV) m/z (%) = 1047.4 (14) [M^+], 991.3 (61) [$M^+ - 2$ CO], 963.4 (20) [$M^+ - 3$ CO], 935.3 (19) [$M^+ - 4$ CO], 907.4 (20) [$M^+ - 5$ CO], 879.4(60) [$M^+ - 6$ CO], 851.4 (72) [$M^+ - 7$ CO], 823.4 (86) [$M^+ - 8$ CO], 795.5 (56) [$M^+ - 9$ CO], 767.5 (60) [$M^+ - 10$ CO], 739.6 (70) [$M^+ - 11$ CO], 711.5 (72) [$M^+ - 12$ CO], 683.6 (64) [$M^+ - 13$ CO], 655.5 (4) [$M^+ - 14$ CO], 627.6 (4) [$M^+ - 15$ CO], 599.6 (5) [$M^+ - 16$ CO], 543.8 (16) [$M^+ - 18$ CO], 515.8 (8) [$M^+ - 19$ CO], 487.6 (14) [$M^+ - 20$ CO]

4.5 Darstellung der β -Diketiminat Verbindungen des Galliums und Indiums mit phosphor- bzw. arsenhaltigen Liganden

4.5.1 Darstellung von $[(Dmp_2NacNac)GaCl_2]$ (51)

$[(Dmp_2NacNac)H]$ (1.38 g, 4.53 mmol) wird in Diethylether gelöst auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dann tropft man ${}^n\text{BuLi}$ (2.83 mL, 4.53 mmol) dazu und lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die gelbliche Reaktionsmischung wird erneut auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit einer Lösung von $GaCl_3$ (0.8 g, 4.53 mmol) in Diethylether versetzt. Nach fünf Stunden rühren bei Raumtemperatur wird der weiße Niederschlag von $LiCl$ über Kieselgur abfiltriert und die Lösung am Hochvakuum auf 20 mL eingeeengt. Zur Kristallisation wird die Lösung bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und am nächsten Tag kann Verbindung $[(Dmp_2NacNac)GaCl_2]$ (51) als weißer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute	0.69 g (1.5 mmol, 34 % bzgl. auf $[(Dmp_2NacNac)H]$ bzw. $GaCl_3$)
${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 6.91 (s, 6 H; C_6H_3), 4.72 (s, 1 H; CH), 2.33 (s, 12 H; CH_3), 1.36 (s, 6 H; $C(CH_3)CHC(CH_3)$)
EI-MS (70eV)	m/z (%) = 446.0 (13) [M^+], 410.0 (5) [$M^+ - Cl$], 307.0 (5) [$M^+ - 2 Cl - Ga$], 292.0 (11) [$M^+ - 2 Cl - Ga - C - 3 H$], 188.1 (81) [$M^+ - 2 Cl - Ga - 8 C - 9 H - N$], 146.1 (100) [$M^+ - 2 Cl - Ga - 11 C - 13 H - N$]
Elementaranalyse	$C_{21}H_{25}N_2GaCl_2 \cdot THF$ (518.15 g/mol):
	berechnet: C 57.95 % H 6.42 % N 5.41 %
	gefunden: C 54.90 % H 5.67 % N 5.67 %

4.5.2 Darstellung von $[(Dmp_2NacNac)InCl_2]$ (52)

$[(Dmp_2NacNac)H]$ (1.38 g, 4.53 mmol) wird in Diethylether gelöst auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dann lässt man ${}^n\text{BuLi}$ (2.83 mL, 4.53 mmol) dazu tropfen und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur rühren. $InCl_3$ (1 g, 4.53 mmol) wird in Diethylether gelöst und zu der erneut auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung getropft. Nach fünf Stunden rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung von dem weißen Rückstand $LiCl$ über Kieselgur abfiltriert und am Hochvakuum auf 20 mL eingeeengt. Über Nacht kristallisiert die Verbindung $[(Dmp_2NacNac)InCl_2]$ (52) bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ aus. Für die Elementaranalyse wurden die Kristalle aus Toluol auskristallisiert.

Ausbeute	0.38 g (0.77 mmol, 17 % bzgl. auf $[(Dmp_2NacNac)H]$ bzw. $InCl_3$)
${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 6.87 (s, 6 H; C_6H_3), 4.62 (s, 1 H; CH), 2.29 (s, 12 H; CH_3), 1.33 (s, 6 H; $C(CH_3)CHC(CH_3)$)

EI-MS (70eV) m/z (%) = 490.1 (80) [M^+], 455.1 (21) [$M^+ - Cl$], 305.3 (32) [$M^+ - 2 Cl - In$], 289.2 (40) [$M^+ - 2 Cl - In - C - 3 H$], 187.2 (35) [$M^+ - 2 Cl - In - 8 C - 9 H$], 146.2 (100) [$M^+ - 2 Cl - In - 11 C - 13 H - N$]

Elementaranalyse $C_{21}H_{25}N_2InCl_2 \cdot C_7H_8$ (582.11 g/mol):
 berechnet: C 57.65 % H 5.70 % N 4.80 %
 gefunden: C 56.93 % H 5.66 % N 5.33 %

4.5.3 Darstellung von [(Dipp₂NacNac)Ga{P(SiMe₃)₂}Cl] (53)

[(Dipp₂NacNac)GaCl₂] (**27**) (112 mg, 0.2 mmol) wird in Toluol gelöst und zu einer Lösung von LiP(SiMe₃)₂·1.25 THF (102 mg, 0.4 mmol) in Toluol bei -40 °C getropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird die gelbliche Lösung über Kieselgur filtriert. Die auf 10 mL eingeeengte Lösung beginnt bei -25 °C zu kristallisieren und Verbindung [(Dipp₂NacNac)Ga{P(SiMe₃)₂}Cl] (**53**) kann in mäßiger Ausbeute isoliert werden.

Ausbeute 14 mg (0.02 mmol, 10 % bezg. auf **27**)

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 7.14 (m, 6 H; C₆H₃), 4.95 (s, 1 H; CH), 3.78 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz; CH(CH₃)₂), 3.48 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz; CH(CH₃)₂), 1.50 (d, 6 H, ²J_{HH} = 6.6 Hz; CH(CH₃)₂), 1.49 (d, 6 H, ²J_{HH} = 6.6 Hz; CH(CH₃)₂), 1.46 (s, 6 H; C(CH₃)CHC(CH₃)), 1.20 (d, 6 H, ²J_{HH} = 7.0 Hz; CH(CH₃)₂), 1.07 (d, 6 H, ²J_{HH} = 7.0 Hz; CH(CH₃)₂), 0.09 (d, 18 H, ³J_{PH} = 4.6 Hz, ²J_{SiH} = 11.4 Hz; Si(CH₃)₃)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -255.0 (s)

³¹P-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -255.0 (br m, $\omega_{1/2} \sim 29$ Hz, ³J_{PH} = 4.6 Hz)

EI-MS (70eV) m/z (%) = 700.2 (1) [M^+], 523.2 (100) [$M^+ - 6 C - 18 H - 2 Si - P$]

Elementaranalyse $C_{35}H_{59}ClGaN_2PSi_2$ (698.29 g/mol):
 berechnet: C 60.04 % H 8.49 % N 4.00 %
 gefunden: C 59.44 % H 8.42 % N 3.53 %

4.5.4 Darstellung von [(Dipp₂NacNac)In{P(SiMe₃)₂}Cl] (54)

[(Dipp₂NacNac)InCl₂] (**28**) (181 mg, 0.3 mmol) wird in Toluol gelöst und zu der auf -40 °C gekühlten Lösung tropft man eine Lösung von LiP(SiMe₃)₂·1.25 THF (153 mg, 0.6 mmol) in Toluol. Die Reaktionsmischung wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbliche Reaktionslösung wird über Kieselgur filtriert. Die Lösung wird am Hochvakuum auf 15 mL

eingengt und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach ca. einer Woche kann Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ (**54**) in mäßiger Ausbeute isoliert werden.

Ausbeute	34 mg (45 μmol , 15 % bezg. auf 28)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 7.15 (m, 6 H; C_6H_3), 4.84 (s, 1 H; CH), 3.80 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (s, 6 H; $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$), 1.49 (d, 6 H, $^2J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (d, 6 H, $^2J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (d, 6 H, $^2J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, 6 H, $^2J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.02 (d, 18 H, $^3J_{\text{PH}} = 4.6\text{ Hz}$, $^2J_{\text{SiH}} = 11.4\text{ Hz}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$)	δ [ppm] = -252.9 (s)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -252.9 (br s, $\omega_{1/2} \sim 41\text{ Hz}$)
EI-MS (70eV)	m/z (%) = 744.1 (2) [M^+], 567.1 (63) [$M^+ - \text{P}(\text{SiMe}_3)_2$], 531.1 (8) [$M^+ - \text{P}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{Cl}$]
Elementaranalyse	$\text{C}_{35}\text{H}_{59}\text{ClInN}_2\text{PSi}_2$ (744.27 g/mol):
	berechnet: C 56.41 % H 7.98 % N 3.76 %
	gefunden: C 56.81 % H 7.68 % N 3.65 %

4.5.5 Darstellung von $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}\{\text{As}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ (**55**)

$[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaCl}_2]$ (**27**) (55.8 mg, 0.1 mmol) wird zusammen mit $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{ THF}$ (37.3 mg, 0.1 mmol) in 25 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur für zwei Tage gerührt. Die leicht trübe Lösung wird über Kieselgur filtriert und auf 5 mL eingengt. Bei einer Lagerung von $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ können am nächsten Tag farblose Kristalle von Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}\{\text{As}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ (**55**) erhalten werden.

Ausbeute	8 mg (10 μmol , 11 % bezg. auf 27)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 7.14–7.06 (m, 6 H; C_6H_3), 4.89 (s, 1 H; CH), 3.79 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.45 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (s, 6 H; $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$), 1.47 (d, 6 H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 (d, 6 H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, 6 H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.02 (d, 6 H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.06 (s, 18 H, $^2J_{\text{SiH}} = 5.9\text{ Hz}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
EI-MS (70eV)	m/z (%) = 742.2 (49) [M^+], 727.1 (40) [$M^+ - \text{CH}_3$], 669.2 (50) [$M^+ - 5\text{ C} - 15\text{ H}$], 597.2 (7) [$M^+ - \text{SiMe}_3$], 523.2 (100) [$M^+ - \text{As}(\text{SiMe}_3)_2$]

Elementaranalyse	$C_{35}H_{59}ClGaN_2AsSi_2$ (742.24 g/mol):		
berechnet:	C 56.49 %	H 7.99 %	N 3.76 %
gefunden:	C 56.09 %	H 8.03 %	N 3.32 %

4.5.6 Darstellung von [(Dipp₂NacNac)In{As(SiMe₃)₂}Cl] (56)

[(Dipp₂NacNac)InCl₂] (**28**) (60.3 mg, 0.1 mmol) wird zusammen mit LiAs(SiMe₃)₂·2 THF (37.3 mg, 0.1 mmol) in 25 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur für zwei Tage gerührt. Die trübe Lösung wird über Kieselgur von ihren orangenen Rückständen befreit und auf 5 mL eingeeengt. Zur Kristallisation wird die Lösung für einen Tag bei –25 °C gelagert, wobei farblose Kristalle von Verbindung [(Dipp₂NacNac)In{As(SiMe₃)₂}Cl] (**56**) isoliert werden können.

Ausbeute 20 mg (0.025 mmol, 25 % bzg. auf **28**)

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 7.12–7.06 (m, 6 H; C₆H₃), 4.81 (s, 1 H; CH), 3.79 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz; CH(CH₃)₂), 3.39 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz; CH(CH₃)₂), 1.51 (s, 6 H; C(CH₃)CHC(CH₃)), 1.49 (d, 6 H, ²J_{HH} = 6.8 Hz; CH(CH₃)₂), 1.48 (d, 6 H, ²J_{HH} = 6.8 Hz; CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 6 H, ²J_{HH} = 6.9 Hz; CH(CH₃)₂), 1.10 (d, 6 H, ²J_{HH} = 6.8 Hz; CH(CH₃)₂), 0.07 (s, 18 H, ²J_{SiH} = 6.8 Hz; Si(CH₃)₃)

EI-MS (70eV) *m/z* (%) = 788.1 (9) [*M*⁺], 715.1 (1) [*M*⁺ – SiMe₃], 567.1 (100) [*M*⁺ – As(SiMe₃)₂], 531.2 (6) [*M*⁺ – As(SiMe₃)₂ – Cl]

Elementaranalyse	$C_{35}H_{59}ClInN_2AsSi_2$ (788.22 g/mol):		
berechnet:	C 53.26 %	H 7.54 %	N 3.55 %
gefunden:	C 53.59 %	H 7.42 %	N 3.42 %

4.5.7 Darstellung von [(Dipp₂NacNac)Ga(PH₂)₂] (57)

Eine Lösung von [(Dipp₂NacNa)GaCl₂] (**27**) (0.2 mmol, 121 mg) in THF wird zu einer auf –78 °C gekühlten Suspension von LiPH₂·DME (0.4 mmol, 52 mg) in THF getropft und fünf Stunden bei unter 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der weißliche Niederschlag in Diethylether gelöst. Die Reaktionsmischung wird über Kieselgur filtriert und auf 10 mL eingeeengt. Nach fünf Tagen bei –25 °C können farblose Kristalle von Verbindung [(Dipp₂NacNac)Ga(PH₂)₂] (**57**) isoliert werden.

Ausbeute 38 mg (0.069 mmol, 34.3 % bzg. auf **27**)

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 7.09 (s, 6 H; C₆H₃), 4.83 (s, 1 H; CH), 3.42 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz; CH(CH₃)₂), 1.52 (s, 6 H; C(CH₃)CHC(CH₃)), 1.37 (d, 12 H, ²J_{HH} = 7.0

Hz; CH(CH₃)₂), 1.11 (d, 12 H, ²J_{HH} = 7.0 Hz; CH(CH₃)₂), 1.03 (dd (AB-Spinsystem), 4 H, ¹J_{PH} = 175.7 Hz, ³J_{PH} = 5.1 Hz; PH₂)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -262.1 (s)

³¹P-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -262.0 (m, ¹J_{PH} = 178 Hz, ³J_{PH} = 5.1 Hz; PH₂)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 23.9 (s, CH(CH₃)₂), 24.8 (s, C(CH₃)CHC(CH₃)), 25.9 (s, CH(CH₃)₂), 28.8 (s, CH(CH₃)₂), 97.6 (s, C(CH₃)CHC(CH₃)), 124.7 (s, C₆H₃), 127.4 (s, C₆H₃), 141.0 (s, C₆H₃), 144.5 (s, C₆H₃), 169.3 (s, C(CH₃)CHC(CH₃))

EI-MS (70eV) *m/z* (%) = 551.2 (2) [*M*⁺ - H], 519.2 (100) [*M*⁺ - PH₂], 471.2 (14) [*M*⁺ - 2 PH₂ - CH₃]

FD-MS (70eV) *m/z* (%) = 519.4 (100) [*M*⁺ - PH₂]

Elementaranalyse C₂₉H₄₅N₂GaP₂ (552.23 g/mol):

berechnet:	C 62.95 %	H 8.20 %	N 5.06 %
gefunden:	C 62.77 %	H 8.31 %	N 5.35 %

4.5.8 Darstellung von [(Dipp₂NacNac)In(PH₂)₂] (58)

Zu einer Lösung von [(Dipp₂NacNac)InCl₂] (**28**) (0.2 mmol, 112 mg) in THF tropft man eine auf -78 °C gekühlte LiPH₂ · DME (0.4 mmol, 52 mg) Suspension in THF unter Lichtausschluss und rührt diese Reaktionslösung für fünf Stunden bei unter 0 °C. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt und der weißliche Rückstand wird in Diethylether gelöst. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgur von seinen festen Bestandteilen abfiltriert, was gegebenenfalls mehrmals wiederholt werden muss. Aus der nun leicht orangenen Lösung, die auf 10 mL eingeeengt wird, kristallisieren bei -25 °C innerhalb von zwei Wochen farblose Kristalle von Verbindung [(Dipp₂NacNac)In(PH₂)₂] (**58**).

Ausbeute 1 %

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 7.08 (s, 6 H; C₆H₃), 4.75 (s, 1 H; CH), 3.41 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz; CH(CH₃)₂), 1.56 (s, 6 H; C(CH₃)CHC(CH₃)), 1.32 (d, 12 H, ²J_{HH} = 7.0 Hz; CH(CH₃)₂), 1.15 (d, 12 H, ²J_{HH} = 7.0 Hz; CH(CH₃)₂), 0.90 (dd (AB-Spinsystem), 4 H, ¹J_{PH} = 168.0 Hz, ³J_{PH} = 4.6 Hz; PH₂)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -285.5 (s)

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -285.5 (m, $^1J_{\text{PH}} = 168$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz; PH_2)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 24.3 (s, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 24.6 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\text{CHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$), 25.3 (s, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 28.7 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 96.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\underline{\text{C}}\text{HC}(\text{CH}_3)$), 124.8 (s, C_6H_3), 127.6 (s, C_6H_3), 140.3 (s, C_6H_3), 143.6 (s, C_6H_3), 172.7 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$)

4.5.9 Darstellung von [(Dipp₂NacNac)Ga(AsH₂)₂] (59)

Zu einer Lösung von [(Dipp₂NacNa)GaCl₂] (27) (0.2 mmol, 121 mg) in THF wird zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension von KAsH₂ (0.4 mmol, 46 mg) in THF getropft. Schlagartig entfärbt sich die gelbliche Lösung. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwölf Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird komplett am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Über eine G3-Fritte und Kieselgur wird die Suspension von den unlöslichen Bestandteilen getrennt. Die klare, leicht gelbliche Lösung wird bei -25 °C gelagert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 7.10 (s, 6 H; C_6H_3), 4.86 (s, 1 H; CH), 3.44 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (s, 6 H; $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\text{CHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$), 1.38 (d, 12 H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.12 (d, 12 H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.65 (s, 4 H; AsH₂)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 24.0 (s, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 24.8 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\text{CHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$), 26.1 (s, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 28.9 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 97.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\underline{\text{C}}\text{HC}(\text{CH}_3)$), 124.7 (s, C_6H_3), 127.4 (s, C_6H_3), 141.2 (s, C_6H_3), 144.5 (s, C_6H_3), 169.3 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$)

EI-MS (70eV) m/z (%) = 563.1 (95) [$M^+ - \text{AsH}_2$], 487.2 (22) [$M^+ - 2 \text{AsH}_2$]

4.6 Synthese der Indiumphosphid-Nanopartikel

4.6.1 Synthese im Fisher-Porter Schlenk

[In{1,2,4-P₃C₂^tBu₂}] (60) (110.7 mg, 0.32 mmol) werden mit jeweils einem Äquivalent der Liganden HDA (77.3 mg, 0.32 mmol) und OIA (90.4 mg, 0.32 mmol) in 10 mL Mesitylen gelöst und in einem Fisher-Porter Schlenk für eine Stunde bei 290 °C gerührt. Die anfänglich gelbe Lösung wird schwarz und das Pulver wird mit Hilfe einer Zentrifuge (2000 U/min, 90 min) zum Absetzen gebracht. Die farblose, überstehende Lösung wird verworfen und das Pulver mit 15 mL Toluol aufgeschlämmt, zentrifugiert und erneut abkantiert. Der schwarze Rückstand wird am Hochvakuum getrocknet und isoliert.

Ausbeute 6 mg

4.6.2 „Hot injection“ Methode

Die Liganden HDA (77.3 mg, 0.32 mmol) und OIA (90.4 mg, 0.32 mmol) werden in 7 mL Mesitylen gelöst und am Rückfluss auf 185° C erhitzt. Die Einkomponentenvorstufe [In{1,2,4-P₃C₂^tBu₂}] (**60**) (110.7 mg, 0.32 mmol) wird in 3 mL Mesitylen gelöst und mit einer Spritze über ein Septum in die heiße Ligandenlösung injiziert. Die Reaktionslösung wird für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Das Reaktionsgemisch wird zentrifugiert (2000 U/min, 90 min) und der gelbliche Überstand vom Rückstand getrennt. Der Rückstand wird mit 15 mL Toluol aufgeschwemmt und erneut zentrifugiert. Der nun farblose Überstand wird abdekantiert und der schwarze Rückstand wird am Hochvakuum getrocknet und anschließend isoliert.

Ausbeute 3 mg

5 Kristallographischer Teil

5.1 Allgemeines

Die Kristallstrukturbestimmungen wurden entweder an einem Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) Gemini R Ultra Diffraktometer mit Cu- oder Mo-Strahlung aus einer sealed-tube-Röhre und einem Ruby CCD-Detektor oder an einem Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) SuperNova-Gerät mit microfocus-Cu-Quelle und Atlas CCD-Detektor durchgeführt. Es wurde eine semi-empirische^[104] oder analytische^[105] Absorptionskorrekturen durchgeführt. Zur Strukturlösung wurden die Programme SUPERFLIP^[106], SIR-92^[107] und SHELXS-97^[108] eingesetzt und die Strukturmodelle anschließend mit SHELXL-97^[108] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von F^2 verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell in idealisierten Positionen isotrop verfeinert. Für eingesetzte *least square constraints* und *restraints* werden die in SHELXL^[108] üblichen Befehle verwendet: EADP (gleiche anisotrope Auslenkungsparameter (ADPs)), DFIX (vorgegebener Abstand) und ISOR (isotrope ADPs), SIMU (ähnliche ADPs), SADI (gleicher Abstand). Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit den Programmen SCHAKAL99 angefertigt.^[109]

5.2 Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen

5.2.1 $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$ (33)

Verbindung **33** kristallisiert aus einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von dunkelgrünen Nadeln. Der endständige PH_3 -Ligand ist über vier Positionen fehlgeordnet, wobei zwei über das Inversionszentrum voneinander abhängen. Für die Einzelpositionen ergeben sich Besetzungen von 32 und 18 %. Für die Verfeinerung dieser Fehlordnung wurden Abstands- und Auslenkungsparameter-Restraints auf die betreffenden PH_3 - und CO -Liganden angewendet (DFIX, SIMU).

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}_2\text{O}_7\text{P}_3$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	400.04
Messtemperatur T/K	123.00(14)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 6.9134(9)\text{ \AA}$ $\alpha = 111.796(12)^\circ$ $b = 7.3239(10)\text{ \AA}$ $\beta = 92.150(10)^\circ$ $c = 8.7610(10)\text{ \AA}$ $\gamma = 115.204(14)^\circ$ $V = 362.42(9)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	1
Kristallfarbe	dunkelgrün
Kristallgröße /mm	$0.56 \times 0.15 \times 0.01$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.833
$F(000)$	198
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	15.728
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.014/0.724
Absorptionskorrektur	Gauss
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54184
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-7 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-10 \leq l \leq 10$
Messbereich $\theta/^\circ$	5.592 – 66.631
Gemessene/unabhängige Reflexe	4479/1250
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	1097
Daten/Restraints/Parameter	1250/12/112
Goodness-of-fit S (F^2)	1.053
R_{int}	0.0602
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0386/0.1004
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0436/0.1036
max./min. Restelektronendichte/ $e\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.555, -0.380

5.2.2 [Cr(CO)₅(AsH₃)] (35)

Bei 35 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimieren blassgelbe, blockförmige Kristalle von Verbindung **35** an einen auf –20 °C gekühlten Sublimationsfinger.

Summenformel	C ₅ H ₃ AsCrO ₅	
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	269.99	
Messtemperatur T/K	123.00(14)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Elementarzelle	a = 10.7628(2) Å	α = 90°
	b = 6.62760(10) Å	β = 97.844(2)°
	c = 12.4399(2) Å	γ = 90°
	V = 879.05(3) Å ³	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	blassgelb	
Kristallgröße /mm	0.24 × 0.11 × 0.05	
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	2.040	
F(000)	520	
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	14.817	
Transmission T _{min} /T _{max}	0.167/0.500	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge λ/Å	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	–12 ≤ h ≤ 12	
	–7 ≤ k ≤ 6	
	–14 ≤ l ≤ 10	
Messbereich θ/°	4.146 – 66.534	
Gemessene/unabhängige Reflexe	3687/1522	
Reflex mit I > 2σ(I)	1442	
Daten/Restraints/Parameter	1522/0/121	
Goodness-of-fit S (F ²)	1.045	
R _{int}	0.0300	
R ₁ /wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0225/0.0542	
R ₁ /wR ₂ (alle Reflexe)	0.0240/0.0560	
max./min. Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0.316, –0.628	

5.2.3 [W(CO)₅(AsH₃)] (32)

Farblose, blockförmige Kristalle von Verbindung **32** werden an einem mit Wasser gekühlten Sublimationsfinger bei Raumtemperatur und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert. Auch ist es möglich, **32** aus einer konzentrierten Hexanlösung bei -25 °C zu kristallisieren. Für die Verfeinerung der As–H-Bindungslänge wurde ein *DFIX* Befehl verwendet. Ein Kohlenstoffatom wurde mit einem *ISOR restraint* bearbeitet.

Summenformel	C ₅ H ₃ AsWO ₅
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	401.83
Messtemperatur T/K	122.95(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Elementarzelle	$a = 10.8246(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.7417(4) \text{ \AA}$ $\beta = 98.184(7)^\circ$ $c = 12.5789(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 908.61(11) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße /mm	0.34 × 0.26 × 0.06
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.938
F(000)	720
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	16.307
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.057/0.396
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich <i>hkl</i>	$-14 \leq h \leq 13$ $-6 \leq k \leq 9$ $-16 \leq l \leq 12$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.437– 29.349
Gemessene/unabhängige Reflexe	3854/2109
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	1521
Daten/Restraints/Parameter	2109/9/110
Goodness-of-fit <i>S</i> (F^2)	1.056
R_{int}	0.0611
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0563/0.1156
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0837/0.1335
max./min. Restelektronendichte/e· \AA^{-3}	2.333, -3.082

5.2.4 [Fe(CO)₄(PH₃)] (1)

Verbindung **1** sublimiert bei Raumtemperatur und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar an einem auf -10 °C gekühlten Sublimationsfinger. Die hellgelben, blockförmigen Kristalle werden gekühlt aufbewahrt. Für die Verfeinerung der P–H-Bindungslänge wurde ein *DFIX* Befehl verwendet.

Summenformel	C ₄ H ₃ FeO ₄ P
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	201.88
Messtemperatur T/K	123.05(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Elementarzelle	$a = 11.7498(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.9207(5) \text{ \AA}$ $\beta = 105.617(7)^\circ$ $c = 9.3370(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 731.23(9) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße /mm	0.32 × 0.10 × 0.09
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.834
F(000)	400
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2.231
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.644/0.851
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 16$ $-9 \leq k \leq 8$ $-11 \leq l \leq 12$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.601 – 29.668
Gemessene/unabhängige Reflexe	2125/1501
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	1341
Daten/Restraints/Parameter	1501/5/103
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.159
R_{int}	0.0258
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0339/0.1008
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0406/0.1072
max./min. Restelektronendichte/e· \AA^{-3}	0.535, -0.385
Flack Parameter	0.03(4)

5.2.5 [$\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}$] (36)

Verbindung **36** kristallisiert aus einer konzentrierten Toluollösung bei -25 °C in Form von dunkelroten Plättchen. Die Verbindung wurde als Inversionszwilling mit einem Anteil von 11.4 % verfeinert. Für eine CO-Gruppe wurde ein *ISOR restraint* verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{Co}_3\text{CrO}_{14}\text{P}$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	651.90
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>
Elementarzelle	$a = 15.2345(6)\text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.8120(2)\text{ Å}$ $\beta = 115.611(4)^\circ$ $c = 17.3130(8)\text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 2095.85(15)\text{ Å}^3$
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallgröße /mm	$0.38 \times 0.24 \times 0.01$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.066
<i>F</i> (000)	1264.0
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	23.837
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.048/0.767
Absorptionskorrektur	Gauss
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Super Nova A
Indexbereich <i>hkl</i>	$-19 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 9$ $-21 \leq l \leq 21$
Messbereich $\theta/^\circ$	5.668 – 76.435
Gemessene/unabhängige Reflexe	7528/3530
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	3530
Daten/Restraints/Parameter	3530/8/299
Goodness-of-fit <i>S</i> (F^2)	1.115
R_{int}	0.0405
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0576/0.1606
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0583/0.1612
max./min. Restelektronendichte/ $e\cdot\text{Å}^{-3}$	1.17, -0.87
Flack Parameter	0.114(11)

5.2.6 $[\{W(CO)_5\}\{Co(CO)_3\}_3As]$ (37)

Rötlich schwarze Blöcke von Verbindung **37** kristallisieren aus einer konzentrierten Toluollösung bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Summenformel	$C_{14}AsCo_3O_{14}W$
Molare Masse $M/g\cdot mol^{-1}$	827.70
Messtemperatur T/K	123.00(14)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 8.7183(4)\text{ \AA}$ $\alpha = 73.230(4)^\circ$ $b = 9.0608(4)\text{ \AA}$ $\beta = 83.682(3)^\circ$ $c = 14.8480(6)\text{ \AA}$ $\gamma = 71.781(4)^\circ$ $V = 1066.47(8)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	braun
Kristallgröße /mm	$0.28 \times 0.21 \times 0.13$
Röntgenographische Dichte $\rho/Mg\cdot m^{-3}$	2.578
F(000)	768.0
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	30.063
Transmission T_{min}/T_{max}	0.01685/1.00000
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-17 \leq l \leq 17$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.109 – 66.554
Gemessene/unabhängige Reflexe	13064/3737
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	3647
Daten/Restraints/Parameter	3737/0/298
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.072
R_{int}	0.0449
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0356/0.0951
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0364/0.0963
max./min. Restelektronendichte/ $e\cdot \text{\AA}^{-3}$	3.11, -2.29

5.2.7 [$\text{Fe}(\text{CO})_4$] $\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}$ (42)

Aus einer konzentrierten Hexanlösung kristallisiert Verbindung **42** bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von braunen Blöcken.

Summenformel	$\text{C}_{13}\text{Co}_3\text{FeO}_{13}\text{P}$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	627.74
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 8.7530(8)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.645(2)\text{ \AA}$ $\beta = 90.447(9)^\circ$ $c = 14.5092(18)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 1986.9(4)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	braun
Kristallgröße /mm	$0.10 \times 0.05 \times 0.02$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.099
$F(000)$	1216.0
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	26.413
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.46537/1.00000
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Super Nova A
Indexbereich hkl	$-10 \leq h \leq 9$ $-15 \leq k \leq 18$ $-14 \leq l \leq 17$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.155 – 72.995
Gemessene/unabhängige Reflexe	7542/3758
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	2631
Daten/Restraints/Parameter	3758/0/150
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.044
R_{int}	0.0518
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0582/0.1454
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0887/0.1627
max./min. Restelektronendichte/ $e\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.91, -0.64

5.2.8 $[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (44)

Verbindung **44** kristallisiert in Form von schwarzen Blöcken aus einer konzentrierten Toluollösung bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{Co}_7\text{O}_{20}\text{P}$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1003.68
Messtemperatur T/K	123.1(6)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 8.6584(4)\text{ \AA}$ $\alpha = 91.480(3)^\circ$ $b = 11.0824(4)\text{ \AA}$ $\beta = 96.904(3)^\circ$ $c = 17.4356(5)\text{ \AA}$ $\gamma = 111.126(4)^\circ$ $V = 1544.96(11)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	$0.19 \times 0.11 \times 0.04$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.158
$F(000)$	968.0
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	3.801
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.613/0.854
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-22 \leq l \leq 24$
Messbereich $\theta/^\circ$	2.963 – 29.489
Gemessene/unabhängige Reflexe	40289/7792
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	6325
Daten/Restraints/Parameter	7792/0/433
Goodness-of-fit S (F^2)	1.044
R_{int}	0.0486
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0407/0.0886
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0571/0.0953
max./min. Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.19, -0.65

5.2.9 [Co₈(CO)₁₆(μ-CO)₄P] (45)

Verbindung **45** kristallisiert aus einer konzentrierten CH₂Cl₂-Lösung bei –25 °C in Form von schwarzen Plättchen. Des Weiteren werden Kristalle von Verbindung **45** aus einer konzentrierten Hexan- bzw. Toluollösung erhalten.

Summenformel	C ₂₀ Co ₈ O ₂₀ P
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	1062.61
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 9.8425(3) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 17.5260(6) Å <i>β</i> = 92.151(3)° <i>c</i> = 16.9685(5) Å <i>γ</i> = 90° <i>V</i> = 2925.00(16) Å ³
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	0.15 × 0.07 × 0.02
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	2.413
F(000)	2044.0
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	35.960
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.017/0.224
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge λ/Å	1.54178
Diffraktometer	Agilent Super Nova A
Indexbereich <i>hkl</i>	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Messbereich θ/°	3.627 – 73.100
Gemessene/unabhängige Reflexe	9758/5602
Reflex mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4396
Daten/Restraints/Parameter	5602/0/442
Goodness-of-fit <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.036
<i>R</i> _{int}	0.0629
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0641/0.1585
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0808/0.1740
max./min. Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0.99, –1.06

5.2.10 [Co₉(CO)₂₁P₃] (46)

Verbindung **46** kristallisiert aus einer konzentrierten Hexanlösung bei -25 °C in Form von dunkelbraunen Blöcken. Für die Verfeinerung von vier CO-Gruppen wurden *SIMU restraints* verwendet.

Summenformel	C ₂₁ Co ₉ O ₂₁ P ₃
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	1211.49
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Elementarzelle	<i>a</i> = 9.8379(8) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 12.6588(6) Å <i>β</i> = 90° <i>c</i> = 27.9292(18) Å <i>γ</i> = 90° <i>V</i> = 3478.2(4) Å ³
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Kristallfarbe	dunkelbraun
Kristallgröße /mm	0.13 × 0.04 × 0.02
Röntgenographische Dichte <i>ρ</i> /Mg·m ⁻³	2.314
F(000)	2328.0
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	34.790
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.145/0.492
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	1.54178
Diffraktometer	Agilent Super Nova A
Indexbereich <i>hkl</i>	$-10 \leq h \leq 8$ $-14 \leq k \leq 11$ $-31 \leq l \leq 19$
Messbereich <i>θ</i> /°	4.715 – 66.482
Gemessene/unabhängige Reflexe	5650/3964
Reflex mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3451
Daten/Restraints/Parameter	3964/24/487
Goodness-of-fit <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.013
<i>R</i> _{int}	0.0459
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0609/0.1574
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0688/0.1663
max./min. Restelektronendichte/e·Å ⁻³	1.21, -1.43
Flack Parameter	-0.026(11)

5.2.11 Kokristalliat $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ und $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (47)

Aus einer konzentrierten Hexanlösung werden bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Reaktionslösung der Synthese von $[\text{Co}_9(\text{CO})_{21}(\mu_5\text{-P})_3]$ (46) bei -25 °C braune, hexagonale Plättchen des Kokristalliat von $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ und $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (47) erhalten. Hier werden nur einige Daten angegeben, da die Messung nicht vervollständigt wurde.

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{Co}_7\text{CrO}_{26}\text{P}$	
Molare Masse $\text{M/g}\cdot\text{mol}^{-1}$	815.85	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 8.8814(2)\text{ \AA}$	$\alpha = 97.3407(18)^\circ$
	$b = 14.4059(3)\text{ \AA}$	$\beta = 91.423(2)^\circ$
	$c = 15.0922(3)\text{ \AA}$	$\gamma = 91.2188(19)^\circ$
	$V = 1913.98(8)\text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	braun	

5.2.12 [Co₉(CO)₂₄(μ₄-P)₃] (16)

Aus einer konzentrierten Hexanlösung kristallisiert Verbindung **16** bei –25 °C in Form von schwarzen Blöcken. Für die Verfeinerung der beiden fehlgeordneten CO-Gruppen wurden *SIMU* und *ISOR restraints* verwendet. Die CO-Gruppen sind mit einer Besetzung von 60:40 fehlgeordnet.

Summenformel	C ₂₄ Co ₉ O ₂₄ P ₃
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	1295.52
Messtemperatur T/K	123.00(14)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 9.4707(3) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 18.8780(6) Å <i>β</i> = 98.605(2)° <i>c</i> = 21.9690(6) Å <i>γ</i> = 90° <i>V</i> = 3883.6(2) Å ³
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	0.37 × 0.09 × 0.05
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	2.216
F(000)	2496.0
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	3.953
Transmission <i>T_{min}/T_{max}</i>	0.59588/1.00000
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge λ/Å	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich <i>hkl</i>	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 –27 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Messbereich θ/°	2.862 – 29.507
Gemessene/unabhängige Reflexe	39403/9517
Reflex mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	8461
Daten/Restraints/Parameter	9517/54/577
Goodness-of-fit <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.286
<i>R_{int}</i>	0.0337
<i>R₁/wR₂</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0441/0.0952
<i>R₁/wR₂</i> (alle Reflexe)	0.0517/0.0976
max./min. Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0.84, –0.62

5.2.13 [Co₁₀(CO)₂₄(μ-CO)₂(μ₅-P)₂(μ₆-P₂)] (48)

Verbindung **48** kristallisiert aus einer konzentrierten, mit 10 mL Hexan überschichteten, Toluollösung bei Raumtemperatur in Form von schwarzen Plättchen oder Rauten. Auch ist es möglich, **48** aus einer konzentrierten Toluollösung bei -25 °C zu erhalten.

Summenformel	C ₁₃ Co ₅ O ₁₃ P ₂
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	720.72
Messtemperatur T/K	123.00(14)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Elementarzelle	a = 11.9865(5) Å α = 90° b = 10.2655(7) Å β = 104.824(5)° c = 17.7539(12) Å γ = 90° V = 2111.9(2) Å ³
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	0.22 × 0.14 × 0.01
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	2.267
F(000)	1388
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	4.061
Transmission T _{min} /T _{max}	0.572/0.948
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge λ/Å	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	-15 ≤ h ≤ 16 -13 ≤ k ≤ 13 -23 ≤ l ≤ 23
Messbereich θ/°	3.083 – 29.432
Gemessene/unabhängige Reflexe	17258/5151
Reflex mit I > 2σ(I)	4194
Daten/Restraints/Parameter	5151/0/298
Goodness-of-fit S (F ²)	1.047
R _{int}	0.0406
R ₁ /wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0321/0.0623
R ₁ /wR ₂ (alle Reflexe)	0.0468/0.686
max./min. Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0.550, -0.476

5.2.14 [Co₁₀(CO)₂₄(μ-CO)₂(μ₅-P)₂(μ₆-P₂)]·C₆H₁₄ (48·C₆H₁₄)

Kristalle von Verbindung 48·C₆H₁₄ kristallisieren aus einer konzentrierten Hexanlösung bei –25 °C in Form von schwarzen Stäbchen. Das fehlgeordnete Hexanmolekül wurde mit dem Programm *SQUEEZE* entfernt.

Summenformel	C ₃₂ H ₁₄ Co ₁₀ O ₂₆ P ₄
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	1527.67
Messtemperatur T/K	122.99(11)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /a
Elementarzelle	a = 28.4742(7) Å α = 90° b = 28.4742(7) Å β = 90° c = 11.4292(5) Å γ = 90° V = 9266.5(6) Å ³
Formeleinheiten Z	8
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	0.28 × 0.04 × 0.03
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	2.066
F(000)	5552.0
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	29.332
Transmission T _{min} /T _{max}	0.083/0.477
Absorptionskorrektur	Gauss
Wellenlänge λ/Å	1.54178
Diffraktometer	Agilent Super Nova A
Indexbereich hkl	–25 ≤ h ≤ 30 –22 ≤ k ≤ 26 –12 ≤ l ≤ 12
Messbereich θ/°	4.168 – 63.241
Gemessene/unabhängige Reflexe	6298/3416
Reflex mit I > 2σ(I)	2748
Daten/Restraints/Parameter	3416/0/298
Goodness-of-fit S (F ²)	1.012
R _{int}	0.0345
R ₁ /wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0416/0.1072
R ₁ /wR ₂ (alle Reflexe)	0.0543/0.1142
max./min. Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0.42, –0.76

5.2.15 [Co₁₆(CO)₃₀P₆] · 2 C₇H₈ (49 · 2 C₇H₈)

Verbindung 49 · 2 C₇H₈ kristallisiert aus einer konzentrierten Toluollösung bei –25 °C in Form von schwarzen Würfeln.

Summenformel	C ₄₄ H ₁₆ Co ₁₆ O ₃₀ P ₆
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	2153.27
Messtemperatur T/K	122.9(5)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Elementarzelle	$a = 27.660(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.8188(10) \text{ \AA}$ $\beta = 122.486(16)^\circ$ $c = 21.965(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 6569.6(15) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	0.11 × 0.10 × 0.06
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.177
F(000)	4168
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	4.147
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.803/0.889
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-30 \leq h \leq 35$ $-17 \leq k \leq 16$ $-30 \leq l \leq 29$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.064 – 29.271
Gemessene/unabhängige Reflexe	19008/7615
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	5971
Daten/Restraints/Parameter	7615/0/423
Goodness-of-fit S (F^2)	1.020
R_{int}	0.0355
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0385/0.0839
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0571/0.0906
max./min. Restelektronendichte/e· \AA^{-3}	1.821, –0.501

5.2.16 Neue Polymorphe der Cobalt–Phosphor- und Cobalt–Arsen-Cluster

5.2.16.1 Polymorph von $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$ (**22**)

Schwarze Plättchen von Verbindung **22** werden aus einer konzentrierten Toluollösung bei -25 °C erhalten.

Summenformel	$\text{C}_{19}\text{Co}_8\text{O}_{19}\text{P}_2$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1065.57
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P\ 2_1/n$
Elementarzelle	$a = 12.3378(3)\ \text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.2536(4)\ \text{Å}$ $\beta = 90.685(3)^\circ$ $c = 16.0715(5)\ \text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 3024.36(15)\ \text{Å}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	$1.07 \times 0.54 \times 0.28$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.340
$F(000)$	2048.0
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	4.462
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.082/0.443
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 16$ $-21 \leq k \leq 20$ $-21 \leq l \leq 21$
Messbereich θ°	2.956 – 30.186
Gemessene/unabhängige Reflexe	41702/8113
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	7240
Daten/Restraints/Parameter	8113/0/433
Goodness-of-fit S (F^2)	1.143
R_{int}	0.0418
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0271/0.0650
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0340/0.0677
max./min. Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.54, -0.46

5.2.16.2 [Co₁₀(CO)₁₈(μ-CO)₆P₂] (**24**)

Schwarze Stäbchen von Verbindung **24** werden aus einer konzentrierten Hexanlösung bei –25 °C erhalten. **24** wurde bereits am eigenen Arbeitskreis synthetisiert.^[57] Während dieser Arbeit war es möglich, Kristalle von **24** ohne Lösungsmittel und auf einem neuen Syntheseweg zu erhalten.

Summenformel	C ₂₄ Co ₁₀ O ₂₄ P ₂
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	1323.48
Messtemperatur T/K	123.00(14)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Elementarzelle	<i>a</i> = 18.9921(6) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 33.8198(14) Å <i>β</i> = 90° <i>c</i> = 11.4686(4) Å <i>γ</i> = 90° <i>V</i> = 7366.4(5) Å ³
Formeleinheiten <i>Z</i>	8
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	0.82 × 0.05 × 0.04
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	2.387
F(000)	5088.0
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	4.559
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.604/0.937
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge λ/Å	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich <i>hkl</i>	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 23 –44 ≤ <i>k</i> ≤ 42 –11 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Messbereich θ/°	3.034 – 28.201
Gemessene/unabhängige Reflexe	32506/12473
Reflex mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	11234
Daten/Restrains/Parameter	12473/1/1081
Goodness-of-fit <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.031
<i>R</i> _{int}	0.0445
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0343/0.0568
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0421/0.0596
max./min. Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0.64, –0.51
Flack Parameter	–0.007(11)

Verbindung **24** kristallisiert bei Raumtemperatur als Polymorph ohne Solvatmolekül in Form von schwarzen Plättchen aus einer konzentrierten Hexanlösung. Zur Verfeinerung wurden *SIMU* und *ISOR restraints* verwendet.

Summenformel	$C_{24}CO_{10}O_{24}P_2$
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	1323.48
Messtemperatur T/K	123.01(10)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Elementarzelle	$a = 11.45537(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.6306(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 21.7102(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 3638.60(9) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	$0.25 \times 0.12 \times 0.03$
Röntgenographische Dichte $\rho/Mg \cdot m^{-3}$	2.416
F(000)	2544.0
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	36.411
Transmission T_{min}/T_{max}	0.096/0.527
Absorptionskorrektur	Gauss
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Super Nova A
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 13$ $-16 \leq k \leq 17$ $-26 \leq l \leq 25$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.643 – 74.243
Gemessene/unabhängige Reflexe	8778/5707
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	5501
Daten/Restraints/Parameter	5707/84/535
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.035
R_{int}	0.0343
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0435/0.1092
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0450/0.1106
max./min. Restelektronendichte/ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.07, -1.50
Flack Parameter	-0.015(3)

5.2.16.3 Neue Kristallformen von $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-As})_3]$ (**38**)

Bei -25 °C werden aus einer konzentrierten Toluollösung polymorphe Kristalle in Form von schwarzen Blöcken von Verbindung **38** erhalten.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{As}_3\text{Co}_9\text{O}_{24}$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1427.37
Messtemperatur T/K	123.1(3)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 11.2417(4)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 21.1186(6)\text{ \AA}$ $\beta = 99.977(3)^\circ$ $c = 16.6478(5)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 3892.6(2)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	$0.86 \times 0.52 \times 0.45$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.436
$F(000)$	2712.0
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	6.351
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.040/0.133
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 15$ $-29 \leq k \leq 28$ $-22 \leq l \leq 22$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.430 – 29.555
Gemessene/unabhängige Reflexe	34708/9816
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	7529
Daten/Restraints/Parameter	9816/0/541
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.016
R_{int}	0.0795
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0418/0.0948
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0557/0.0976
max./min. Restelektronendichte/ $e\cdot\text{Å}^{-3}$	1.28, -1.16

5.2.16.4 Weitere polymorphe Verbindung von $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-As})_3]$ (**38**)

Aus einer konzentrierten Toluollösung werden bei -25 °C Kristalle eines Polymorphs in Form von schwarzen Nadelchen von Verbindung **38** erhalten. Hier werden nur einige Daten angegeben, da die Messung nicht vervollständigt werden konnte.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{As}_3\text{Co}_9\text{O}_{24}$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1427.37
Kristallsystem	C_2/c
Raumgruppe	monoklin
Elementarzelle	$a = 21.4017(4)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.1964(2)\text{ \AA}$ $\beta = 90.2278(17)^\circ$ $c = 39.8614(7)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 7845.3(3)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	8
Kristallfarbe	schwarz

5.2.16.5 Neues Polymorph von $[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (**50**)

Aus einer konzentrierten Hexanlösung werden bei -25 °C schwarzen Stäbchen einer neuen Kristallform von Verbindung **50** erhalten.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{AsCo}_7\text{O}_{20}$
Molare Masse $\text{M/g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1047.63
Messtemperatur T/K	122.95(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 8.7211(3)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 31.9682(11)\text{ \AA}$ $\beta = 101.294(4)^\circ$ $c = 11.2058(4)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 3063.65(19)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße /mm	$0.50 \times 0.16 \times 0.05$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.271
$F(000)$	2008.0
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	4.853
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.312/0.815
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 11$ $-32 \leq k \leq 44$ $-11 \leq l \leq 15$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.489 – 29.567
Gemessene/unabhängige Reflexe	12863/6965
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	6084
Daten/Restraints/Parameter	6965/0/433
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.070
R_{int}	0.0296
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0320/0.0757
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0393/0.0797
max./min. Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.33, -0.68

5.2.17 [(Dmp₂NacNac)GaCl₂] (51)

Aus einer konzentrierten THF-Lösung kristallisiert Verbindung **51**·THF bei –25 °C in Form von farblosen Blöcken. Die Struktur wurde als Inversionszwilling verfeinert. Für das THF-Molekül wurden *SIMU restraints* verwendet.

Summenformel	C ₂₅ H ₃₃ Cl ₂ GaN ₂ O
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	518.15
Messtemperatur T/K	123.00(14)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁
Elementarzelle	<i>a</i> = 7.7069(10) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 14.4372(2) Å <i>β</i> = 91.5740(10)° <i>c</i> = 11.39620(10) Å <i>γ</i> = 90° <i>V</i> = 1267.53(3) Å ³
Formeleinheiten <i>Z</i>	2
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße /mm	0.38 × 0.14 × 0.05
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	1.358
F(000)	540
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	3.564
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.709/0.921
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge λ/Å	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich <i>hkl</i>	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 16 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Messbereich θ/°	3.880 – 66.574
Gemessene/unabhängige Reflexe	9877/4239
Reflex mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4123
Daten/Restraints/Parameter	4239/31/287
Goodness-of-fit <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.029
<i>R</i> _{int}	0.0396
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0415/0.1096
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0426/0.1114
max./min. Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0.907, –0.745
Flack Parameter	0.51(4)

5.2.18 [(Dmp₂NacNac)InCl₂] (52)

Farblose Blöcke von Verbindung **52** kristallisieren aus einer konzentrierten CH₂Cl₂-Lösung bei -25 °C.

Summenformel	C ₂₁ H ₂₅ Cl ₂ InN ₂
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	491.15
Messtemperatur T/K	123(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Elementarzelle	$a = 8.3842(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.9199(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 18.7441(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 2187.57(8) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße /mm	0.18 × 0.15 × 0.12
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.491
F(000)	992
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	10.922
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.262/0.447
Absorptionskorrektur	Gauss
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Super Nova A
Indexbereich <i>hkl</i>	$-6 \leq h \leq 10$ $-17 \leq k \leq 16$ $-20 \leq l \leq 23$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.718 – 73.233
Gemessene/unabhängige Reflexe	7857/2166
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	1902
Daten/Restraints/Parameter	2166/0/122
Goodness-of-fit <i>S</i> (F^2)	1.071
R_{int}	0.0409
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0358/0.0971
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0405/0.1021
max./min. Restelektronendichte/e· \AA^{-3}	0.880, -1.060

5.2.19 [(Dipp₂NacNac)Ga{P(SiMe₃)₂}Cl] (53)

Verbindung **53** kristallisiert aus einer konzentrierten Toluollösung bei -25 °C in Form von farblosen Blöcken. Für die Verfeinerung der zu 50:50 fehlgeordneten Trimethylsilyl-Gruppe wurden *SADI restraints* verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{70}\text{H}_{118}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1400.32
Messtemperatur T/K	123.0(8)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Elementarzelle	$a = 9.7820(3)\text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.9063(6)\text{ Å}$ $\beta = 110.751(4)^\circ$ $c = 9.8086(3)\text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 1875.79(11)\text{ Å}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße /mm	$0.22 \times 0.14 \times 0.09$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.240
F(000)	748
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2.855
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.810/0.911
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 11$ $-25 \leq k \leq 22$ $-9 \leq l \leq 11$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.229 – 70.629
Gemessene/unabhängige Reflexe	7155/3579
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	3284
Daten/Restraints/Parameter	3579/9/200
Goodness-of-fit S (F^2)	1.108
R_{int}	0.0347
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0453/0.1212
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0487/0.1243
max./min. Restelektronendichte/ $e\cdot\text{Å}^{-3}$	0.460, -0.620

5.2.20 [(Dipp₂NacNac)In{P(SiMe₃)₂}Cl] (54)

Aus einer konzentrierten Toluollösung kristallisieren farblose Blöcke von Verbindung **54** bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die Verfeinerung der zu 50:50 fehlgeordneten Trimethylsilyl-Gruppe wurden *SADI restraints* verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{59}\text{ClInN}_2\text{PSi}_2$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	745.26
Messtemperatur T/K	124.2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Elementarzelle	$a = 9.8406(3)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^{\circ}$ $b = 20.9544(4)\text{ \AA}$ $\beta = 109.790(3)^{\circ}$ $c = 9.8929(2)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^{\circ}$ $V = 1919.47(9)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße /mm	$0.27 \times 0.14 \times 0.10$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.289
F(000)	784
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	6.730
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.364/0.647
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 8$ $-22 \leq k \leq 24$ $-11 \leq l \leq 11$
Messbereich $\theta/^{\circ}$	4.2162 – 66.7282
Gemessene/unabhängige Reflexe	7950/3214
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	3111
Daten/Restraints/Parameter	3214/9/229
Goodness-of-fit S (F^2)	1.032
R_{int}	0.0237
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0228/0.0565
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0237/0.0571
max./min. Restelektronendichte/ $e\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.386, -0.376

5.2.21 [(Dipp₂NacNac)Ga{As(SiMe₃)₂}Cl] (55)

Aus einer konzentrierten Toluollösung kristallisieren bei -25 °C farblose Stäbchen von Verbindung **55**. Für die Verfeinerung einer Methylgruppe der Trimethylsilyl-Einheit wurde der *ISOR restraint* verwendet. Für die Verfeinerung der zu 50:50 fehlgeordneten Trimethylsilyl-Gruppe wurden *SADI restraints* verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{59}\text{AsClGaN}_2\text{Si}_2$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	744.11
Messtemperatur T/K	123.05(10)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Elementarzelle	$a = 9.78832(7)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.89918(14)\text{ \AA}$ $\beta = 110.2044(8)^\circ$ $c = 9.84633(8)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 1890.30(2)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße /mm	$0.38 \times 0.14 \times 0.12$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.307
F(000)	784
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	3.406
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.487/0.731
Absorptionskorrektur	Gauss
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 11$ $-22 \leq k \leq 24$ $-10 \leq l \leq 11$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.231 – 66.601
Gemessene/unabhängige Reflexe	16075/3431
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	3285
Daten/Restraints/Parameter	3431/3/204
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.037
R_{int}	0.0225
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0256/0.0625
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0269/0.0635
max./min. Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.359, -0.438

5.2.22 [(Dipp₂NacNac)In{As(SiMe₃)₂}Cl] (56)

Farblose Stäbchen von Verbindung **56** können bei -25 °C aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden. Für die Verfeinerung einer Methylgruppe der Trimethylsilyl-Einheit wurde der *ISOR restraint* verwendet. Für die Verfeinerung der zu 50:50 fehlgeordneten Trimethylsilyl-Gruppe wurden *SADI restraints* verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{59}\text{AsClInN}_2\text{P}_2\text{Si}_2$
Molare Masse $\text{M/g}\cdot\text{mol}^{-1}$	789.21
Messtemperatur T/K	123.1(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Elementarzelle	$a = 9.84800(10)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.9747(2)\text{ \AA}$ $\beta = 109.1580(10)^\circ$ $c = 9.91760(10)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 1935.11(4)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße /mm	$0.86 \times 0.13 \times 0.10$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.354
F(000)	820
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	7.235
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.123/0.542
Absorptionskorrektur	Gauss
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 11$ $-24 \leq k \leq 24$ $-11 \leq l \leq 11$
Messbereich $\theta/^\circ$	4.215 – 66.553
Gemessene/unabhängige Reflexe	26625/3515
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	3439
Daten/Restraints/Parameter	3515/3/204
Goodness-of-fit S (F^2)	1.073
R_{int}	0.0411
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0216/0.0512
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0222/0.0516
max./min. Restelextronendichte/ $e\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.280, -0.379

5.2.23 [(Dipp₂NacNac)Ga(PH₂)₂] (57)

Verbindung **57** kristallisiert aus einer konzentrierten Diethyletherlösung bei -78 °C in Form von farblosen Plättchen.

Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{GaN}_2\text{P}_2$
Molare Masse $\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	553.33
Messtemperatur T/K	123.00(14)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 10.3289(2)\text{ \AA}$ $\alpha = 70.114(3)^\circ$ $b = 12.5851(5)\text{ \AA}$ $\beta = 76.699(2)^\circ$ $c = 12.9630(4)\text{ \AA}$ $\gamma = 75.309(2)^\circ$ $V = 1513.51(9)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße /mm	$0.25 \times 0.19 \times 0.13$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.214
F(000)	588
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2.370
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.692/0.809
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-12 \leq h \leq 8$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 12$
Messbereich $\theta/^\circ$	3.672 – 66.665
Gemessene/unabhängige Reflexe	13492/5330
Reflex mit $I > 2\sigma(I)$	4963
Daten/Restraints/Parameter	5330/0/333
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.069
R_{int}	0.0292
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0279/0.0708
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0304/0.0729
max./min. Restelektronendichte/ $e\cdot\text{Å}^{-3}$	0.334, -0.262

5.2.24 [(Dipp₂NacNac)In(PH₂)₂] (58)

Aus einer konzentrierten Diethyletherlösung kristallisiert Verbindung **58** bei -25 °C in Form von farblosen Blöcken.

Summenformel	C ₂₉ H ₄₅ InN ₂ P ₂	
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	598.43	
Messtemperatur T/K	123.00(14)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Elementarzelle	a = 18.9378(15) Å	α = 90°
	b = 8.58840(10) Å	β = 113.401(10)°
	c = 20.2271(8) Å	γ = 90°
	V = 3019.2(3) Å ³	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallgröße /mm	0.55 × 0.30 × 0.14	
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	1.317	
F(000)	1248	
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	7.385	
Transmission T _{min} /T _{max}	0.109/0.487	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge λ/Å	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	-22 ≤ h ≤ 22	
	-9 ≤ k ≤ 10	
	-23 ≤ l ≤ 24	
Messbereich θ/°	4.117 – 66.628	
Gemessene/unabhängige Reflexe	29739/5321	
Reflex mit I > 2σ(I)	5126	
Daten/Restraints/Parameter	5321/0/309	
Goodness-of-fit S (F ²)	1.048	
R _{int}	0.0379	
R ₁ /wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0254/0.0663	
R ₁ /wR ₂ (alle Reflexe)	0.0261/0.0668	
max./min. Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0.462, -0.862	

6 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit die Darstellung und Charakterisierung einer Vielzahl von möglichen Einkomponentenvorstufen für die Synthese von Nanopartikeln vorgestellt. Durch Verwendung von Übergangsmetallkomplexen, die neben den Metallen und den Elementen der Gruppe 15 ausschließlich Carbonylgruppen enthalten, ist es möglich, reine Partikel (M_xE_y) unter milden Bedingungen zu synthetisieren. Auch wurden mögliche Einkomponentenvorstufen für die Darstellung von Nanopartikel der Elemente der 13. und 15. Gruppe (M_xE_y mit $M = Ga, In$; $E = P, As$) beschrieben. Außerdem kamen für die Synthese von Chromphosphid- und Indiumphosphid-Nanopartikel Einkomponentenvorstufen zur Anwendung.

6.1 Übergangsmetallcarbonylverbindungen mit phosphor- und arsenhaltigen Liganden

Die Darstellung von phosphor- und arsenhaltigen Übergangsmetallkomplexen mit Hilfe von Eintopfsynthesen wurde erheblich vereinfacht. Dazu wurde der zuvor mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlte Hexacarbonylkomplex in THF mit $P(SiMe_3)_3$ bzw. $P_2(SiMe_3)_4$ versetzt, wobei die Substitution eines schwächeren Liganden durch einen stärkeren Liganden ausgenutzt wurde und ein bzw. zwei THF Liganden durch $P(SiMe_3)_3$ bzw. $P_2(SiMe_3)_4$ ersetzt wurden. Durch eine anschließende Methanolyse der Reaktionslösung konnten die gewünschten Produkte isoliert werden. Anknüpfend an die vorangegangene Diplomarbeit konnte im ersten Teil der Arbeit gezeigt werden, dass es möglich ist, in die PH_2 -verbrückte Verbindung $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)]_2$ (**12**) eine Carbonylgruppe durch eine PH_3 -Gruppe zu substituieren und $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)_2Cr(CO)_3(PH_3)]$ (**33**) zu isolieren. Verbindung **33** konnte näher mittels Röntgenstrukturanalyse und EI-Massenspektrometrie charakterisiert werden (Abbildung 50).

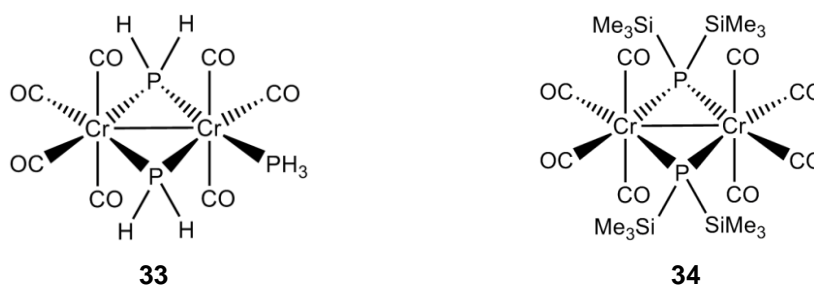


Abbildung 50: Verbindung $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)_2Cr(CO)_3(PH_3)]$ (**33**) sowie Strukturvorschlag für $[(CO)_4Cr\{\mu-P(SiMe_3)_2\}]_2$ (**34**).

Innerhalb der Synthese von $[(CO)_4Cr(\mu-PH_2)]_2$ (**12**) konnte die zweikernige Zwischenstufe $[(CO)_4Cr\{\mu-P(SiMe_3)_2\}]_2$ (**34**) mittels NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Ein Strukturvorschlag der trimethylsilylsubstituierten Verbindung **34** konnte gegeben werden (Abbildung 50). Darüber hinaus eignete sich Verbindung **12** als Einkomponentenvorstufe für die Synthese von Chromphosphid-Nanopartikel. Die erhaltenen und

mit einem Äquivalent der Liganden HDA und OIA stabilisierten Partikel wurden mittels TEM-, HRTEM-Aufnahmen, HRTEM-EDX-Analyse, ^1H -NMR-, ^1H -MAS-NMR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie einer ICP-MS-Analyse untersucht. Die gereinigten Nanopartikel bestehen zu 19.9 % aus Chrom und Phosphor und liegen in einem Verhältnis von 1:0.98 vor. Die restlichen 80.1 % der Partikel bestehen aus den stabilisierenden Liganden. Diese Einkomponentenvorstufe erlaubt eine exakte stöchiometrische Kontrolle der Zusammensetzung der Elemente Chrom und Phosphor in den Nanopartikeln. Die stabilisierenden Liganden HDA und OIA liegen ebenfalls im zuvor eingestellten Verhältnis von nahezu 1:1 vor, was durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Die Nanopartikel haben eine durchschnittliche Größe von 4.3 nm und sind gleichmäßig in Form und Verteilung (Abbildung 51). Im Vergleich zu anderen Einkomponentenvorstufen wie $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) oder $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ (**10**) eignet sich Verbindung **12** besser als Einkomponentenvorstufe für die Synthese von Chromphosphid-Nanopartikel, da die Partikel homogen verteilt sind, nicht agglomerieren und eine gleichmäßige Form sowie Größe besitzen. Bei den Syntheseversuchen, in denen **8** als Einkomponentenvorstufe verwendet wurde, erhielt man sehr kleine Partikel mit einer Größe von 2 nm, die jedoch zu größeren Partikelverbunden agglomerierten. Die Partikel besitzen ein Elementverhältnis von Cr:P von 1.48:1, was mittels ICP-MS-Analyse ermittelt werden konnte und nicht dem eingesetzten Verhältnis von 1:1 entspricht. Bei Verwendung von **10** konnten nur wenige und unregelmäßig verteilte Partikel, mit einer durchschnittlichen Größe von 5.6 nm, registriert werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass der zweikernige PH_2 -verbrückte Chromkomplex **12** offenbar besser geeignet ist, eine stöchiometrisch eingestellte Zusammensetzung in den Nanopartikeln zu bilden.

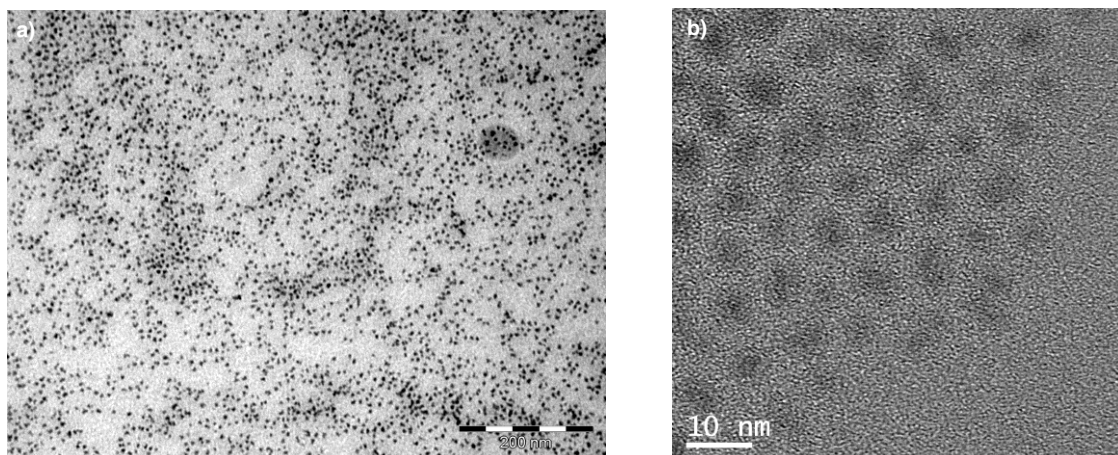
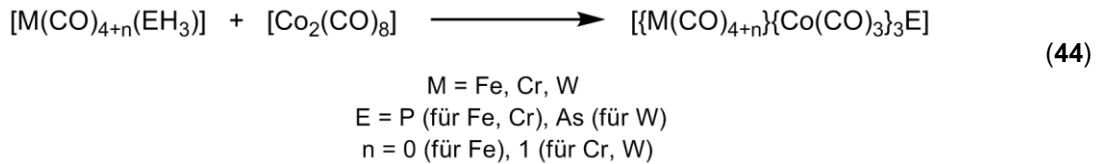


Abbildung 51: TEM- (a) und HRTEM-Aufnahmen (b) der Chromphosphid-Nanopartikel aus Verbindung $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2]$ (**12**) mit einem Äquivalent HDA und OIA.

Zusätzlich wurde das Reaktionsverhalten von Übergangsmetallphosphanen und -arsanen untersucht. Dazu wurden die synthetisierten Verbindungen $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)]$ (**1**), $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ (**8**) und $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$ (**32**) mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ umgesetzt und es gelang, die Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**42**), $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**36**) und $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (**37**) zu erhalten und näher zu charakterisieren (Gleichung 44).



In allen Verbindungen ist das Hauptstrukturmotiv ein leicht verzerrter Co_3P - bzw. Co_3As -Tetraeder (Abbildung 52). An jedes Cobaltatom koordinieren drei Carbonylgruppen. Eine Übergangsmetallcarbonylgruppe ($\text{Cr}(\text{CO})_5$ (36), $\text{W}(\text{CO})_5$ (37), $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (42)) wird vom jeweiligen Co_3P - bzw. Co_3As -Tetraeder koordiniert, was den entsprechenden Tetraeder stabilisiert. Es ist denkbar, dass diese Verbindungen als Einkomponentenvorstufen für die Synthese von Partikeln mit zwei Übergangsmetallkomponenten und einem Element der 15. Gruppe geeignet sind.

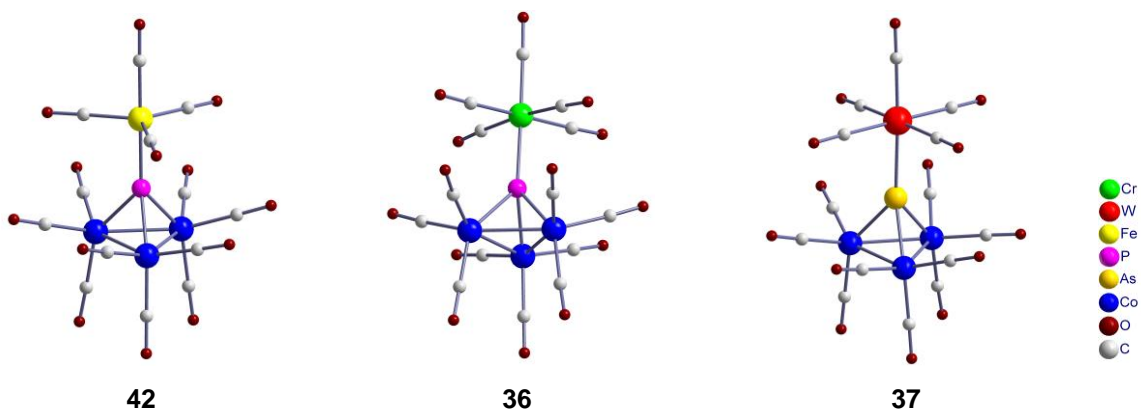


Abbildung 52: Molekülstrukturen der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (42), $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (36) und $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$ (37) im Festkörper.

6.2 Neue Cobalt–Phosphor-Cluster

Im zweiten Teil der Arbeit wurde herausgearbeitet, dass es gelungen ist, mögliche Einkomponentenvorstufen für die Synthese von Co_xE_y -Nanopartikel mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Co}_x\text{E}_y(\text{CO})_z]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) darzustellen. Dazu wurden mehrere neue Cobalt–Phosphor-Cluster aus den jeweils gleichen Edukten, P_4 und Dicobaltoctacarbonyl synthetisiert und charakterisiert. Bei diesen Darstellungsmethoden spielen die Reaktionsbedingungen eine wesentliche Rolle. Untersuchungen ergaben, dass es möglich ist, durch Variation der stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte, der Reaktionstemperatur, der Reaktions- und Kristallisationszeit sowie des Lösungsmittels, die Bildung der Produkte teilweise zu steuern. Auch wird vermutet, dass die Kohlenmonoxid-Atmosphäre eine wesentliche Rolle bei der Synthese dieser Cluster spielt.

Die Ausbeuten der synthetisierten Cluster waren bis auf eine Ausnahme weitgehend gering. Nur Verbindung $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (48) konnte durch Übersichtung einer Lösung

von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Toluol mit einer Lösung von P_4 in Hexan in guten Ausbeuten von 75 % erhalten werden. Allerdings ist diese Verbindung äußerst luftempfindlich und verliert bereits bei geringsten Spuren von Sauerstoff ihre Carbonylgruppen. Ein Überblick über die synthetisierten Cobalt–Phosphor-Cluster ist in Abbildung 53 gezeigt.

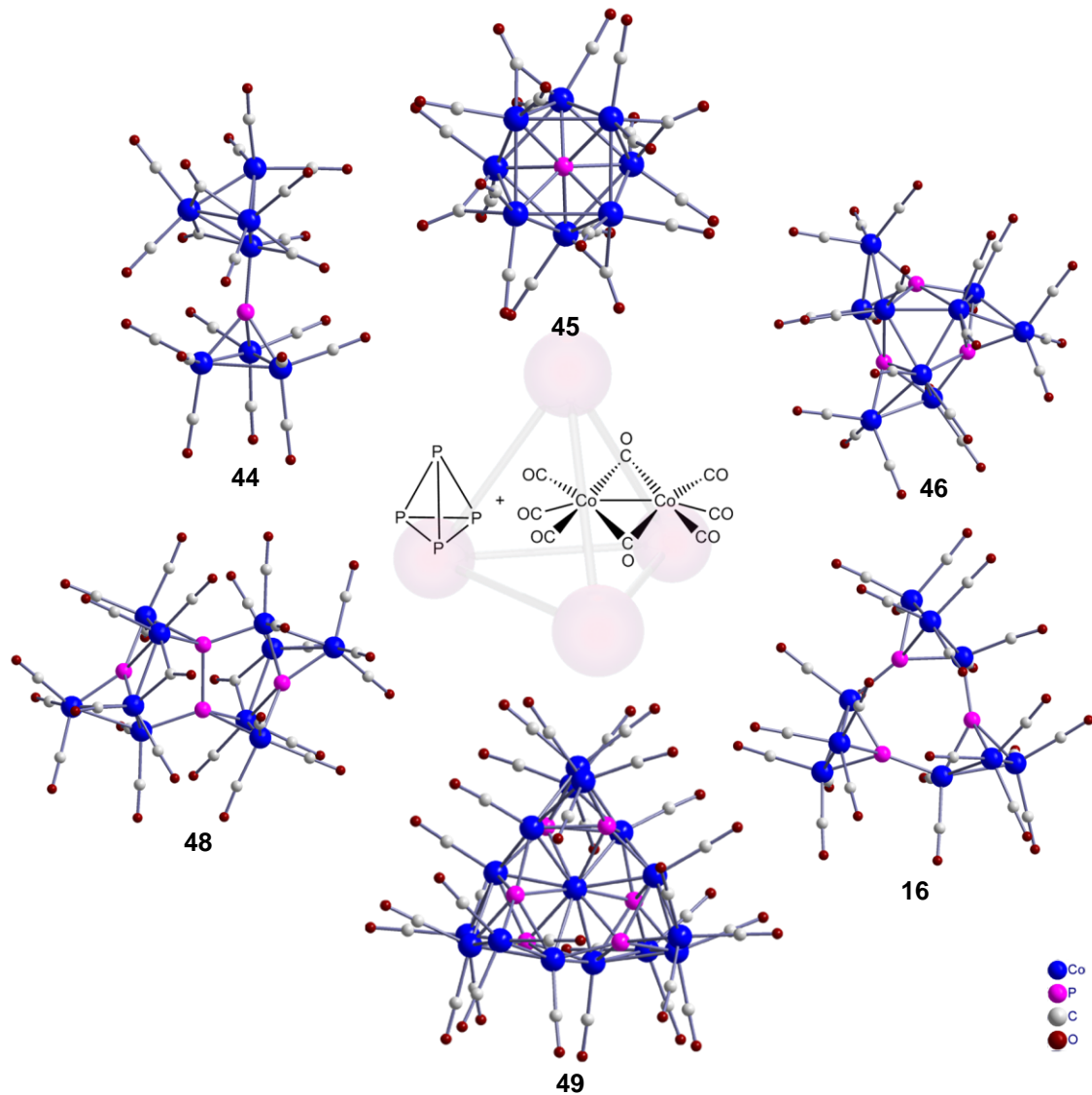


Abbildung 54: Übersicht der durch die Umsetzung von P_4 mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ synthetisierbaren Cobalt–Phosphor-Carbonyl-Clustern $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$ (**45**), $[\text{Co}_9(\text{CO})_{21}\text{P}_3]$ (**46**), $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$ (**16**), $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (**49**), $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$ (**48**) und $[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ (**44**).

Als immer wiederkehrendes Strukturmotiv konnte ein leicht verzerrter Co_3P -Tetraeder in unterschiedlicher Verknüpfung beschrieben werden. Eine Zusammenfassung der Clusterverbindungen mit diesem Strukturmotiv ist in Abbildung 55 gezeigt. Die beiden Cobalt–Phosphor-Cluster **16** und **46** sind aus jeweils drei kondensierten Co_3P -Tetraedern aufgebaut. Ferner koordiniert ein Co_3P -Tetraeder in **36**, **42** und **44** an je ein Übergangmetallcarbonylfragment ($\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**36**), $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**42**) und $\text{Co}_4(\text{CO})_{11}$ (**44**)). In den beiden größeren Clustern **48** und $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$ (**49**) können je zwei bzw. sechs Co_3P -Tetraeder beobachtet werden.

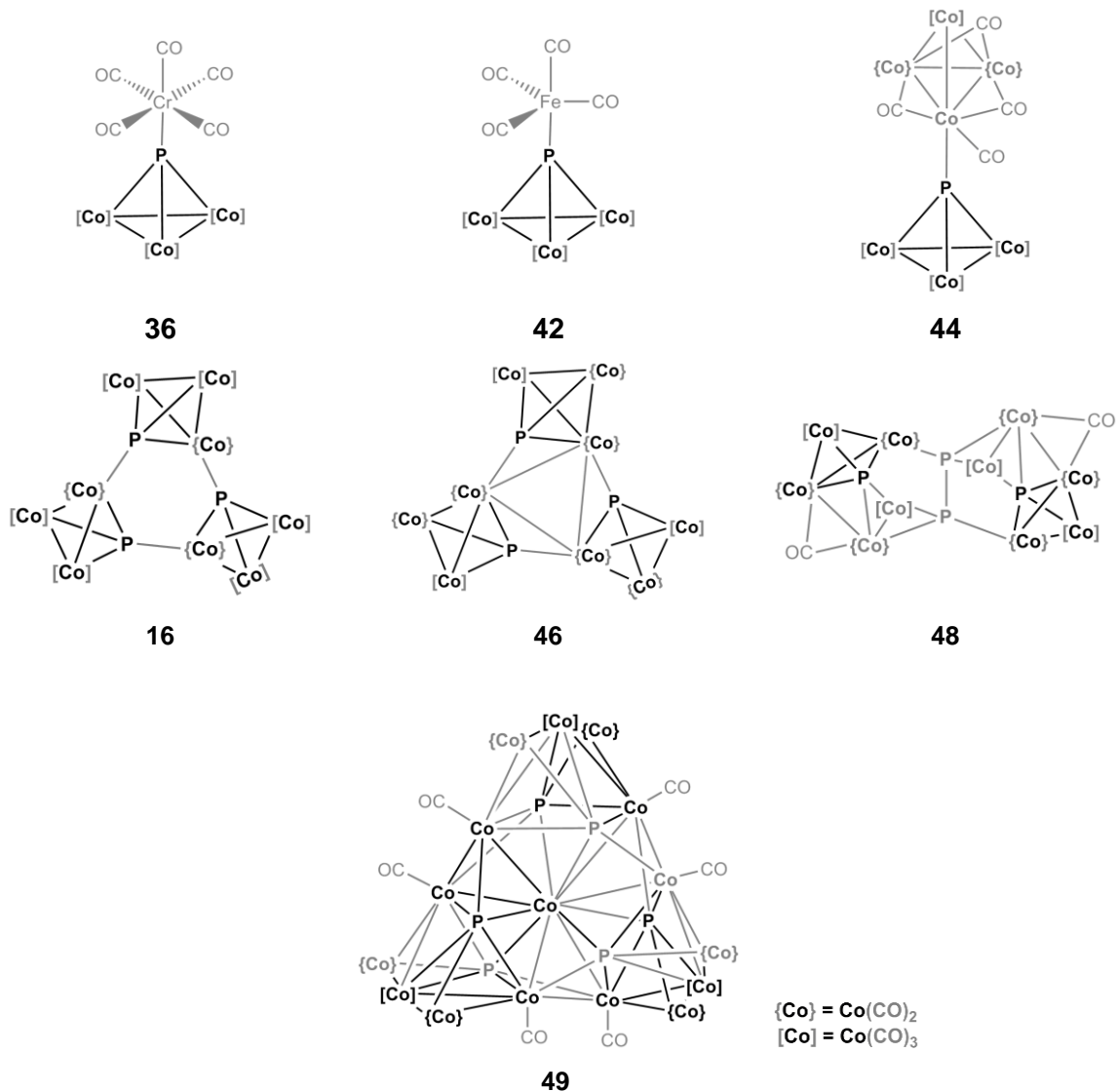


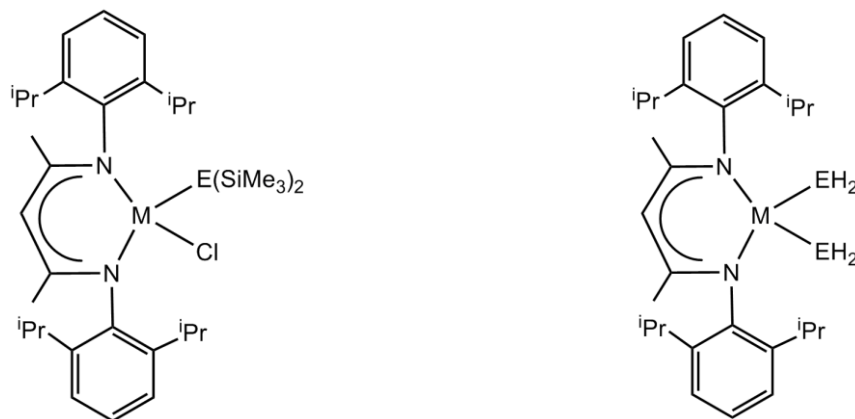
Abbildung 55: Co₃P-Tetraeder als zentrales Strukturmotiv in den Cobalt-Phosphor-Clustern **16**, **36**, **42**, **44**, **46**, **48** und **49** (in **49** sind nur einzelne Co₃P-Tetraeder hervorgehoben)

Neben den sechs neuen Cobalt-Phosphor-Clustern mit der allgemeinen Summenformel [Co_xP_y(CO)_z] (x = 7, 8, 9, 10, 16; y = 1, 3, 4, 6; z = 20, 21, 24, 26, 30) (Abbildung 54) konnten auf neuen Synthesewegen, ausgehend von den gleichen Edukten weißer Phosphor bzw. gelbes Arsen und Dicobaltoctacarbonyl, bereits bekannte Cobaltcluster wie [Co₈(CO)₁₈(μ-CO)P₂] (**22**), [Co₁₀(CO)₁₈(μ-CO)₆P₂] (**24**)^[57], [Co₉(CO)₂₄(μ₄-As)₃] (**38**)^[77,83] und [{Co₄(CO)₁₁}{Co(CO)₃As}]^[81] (**50**) dargestellt, und teilweise ergänzend zu den literaturbekannten Daten, näher charakterisiert werden. Jedoch konnte die Synthese neuer Cobalt-Arsen-Cluster durch Variation der Arsenquelle (As(SiMe₃)₃) sowie den Reaktionsbedingungen nicht realisiert werden.

Die bereits im eigenen Arbeitskreis synthetisierte Verbindung [Co₈(CO)₁₈(μ-CO)P₂] (**22**)^[57] scheint einer der stabilsten Cobalt-Phosphor-Clustern zu sein, da sie bei der Synthese der Cluster vermehrt als Nebenprodukt auftritt und durch Refluxieren des Clusters [Co₁₀(CO)₂₄(μ-CO)₂(μ₅-P)₂(μ₆-P₂)] (**48**) als thermisch stabiles Produkt erhalten werden konnte. Auch scheinen sich manche Cluster mit der Zeit in die stabilere Verbindung **22** umzuwandeln.

6.3 Phosphanid- und arsanidhaltige Gruppe 13 Verbindungen mit β -Diketiminatoliganden

Metallkomplexe der Elemente Gallium und Indium, die durch β -Diketiminatoliganden stabilisiert werden, sind als Einkomponentenvorstufe für die Darstellung von Nanopartikel vorstellbar. Die von Hill *et al.* synthetisierte Verbindung $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}]$ (**30**) ist instabil und zersetzte sich unter Indiumabscheidung bereits in aromatischen Lösungsmitteln oder unter Lichteinfluss. Es konnte gezeigt werden, dass sich diese Art von Verbindung mit den Elementen Gallium bzw. Indium weiter mit Gruppe 15 Verbindungen umsetzen lässt. Durch die Reaktion der Edukte $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaCl}_2]$ (**27**) bzw. $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{InCl}_2]$ (**28**) mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ oder LiPH_2 bzw. KAsH_2 konnten neue Verbindungen mit phosphor- bzw. arsenhaltigen Liganden synthetisiert und charakterisiert werden. Auf diesem Syntheseweg konnten mittels Salzabspaltung folgende neue Verbindungen erhalten werden: $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{M}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ (mit $\text{M} = \text{Ga}$ (**53**), In (**54**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$ (**55**), In (**56**) und $\text{E} = \text{As}$) und $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{M}(\text{EH}_2)_2]$ (mit $\text{M} = \text{Ga}$ (**57**), In (**58**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{E} = \text{As}$ (**59**)) (Abbildung 56). Verbindung $[\text{Dipp}_2\text{NacNacIn}(\text{PH}_2)_2]$ (**58**) ist die empfindlichste Verbindung dieser Reihe und muss unter Lichtausschluss aufbewahrt werden, da sie sich ansonsten zur Ausgangsverbindung $[\text{Dipp}_2\text{NacNacH}]$ (**26**) und Indium zersetzt. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der arsenanalogen Indiumverbindung war es nicht möglich, $[\text{Dipp}_2\text{NacNacIn}(\text{AsH}_2)_2]$ zu erhalten. Jedoch konnte $[\text{Dipp}_2\text{NacNacGa}(\text{AsH}_2)_2]$ (**59**) mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.



53 ($\text{M} = \text{Ga}$, $\text{E} = \text{P}$), **54** ($\text{M} = \text{In}$, $\text{E} = \text{P}$),
55 ($\text{M} = \text{Ga}$, $\text{E} = \text{As}$), **56** ($\text{M} = \text{In}$, $\text{E} = \text{As}$)

57 ($\text{M} = \text{Ga}$, $\text{E} = \text{P}$), **58** ($\text{M} = \text{In}$, $\text{E} = \text{P}$),
59 ($\text{M} = \text{Ga}$, $\text{E} = \text{As}$)

Abbildung 56: Neue phosphanid- bzw. arsanidhaltige Metallkomplexe mit β -Diketiminatoliganden: $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{M}\{\text{E}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$ (mit $\text{M} = \text{Ga}$ (**53**), In (**54**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$ (**55**), In (**56**) und $\text{E} = \text{As}$) und $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{M}(\text{EH}_2)_2]$ (mit $\text{M} = \text{Ga}$ (**57**), In (**58**) und $\text{E} = \text{P}$; $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{E} = \text{As}$ (**59**)).

Durch die Verwendung der mit β -Diketiminatoliganden stabilisierten Gallium- und Indiumedukte und der Umsetzung mit Phosphaniden und Arsaniden war es möglich, neue Gallium- und Indiumkomplexe mit phosphor- und arsenhaltigen Liganden dazustellen. Es ist denkbar,

dass diese Verbindungen als Einkomponentenvorstufen für die Darstellung von GaP, GaAs, InP bzw. InAs einsetzbar sind.

6.4 Darstellung von Indiumphosphid-Nanopartikel ausgehend von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (60)

Da sich III-V-Halbleitermaterialien wie M_xE_y ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) in Industrie und Forschung größter Beliebtheit erfreuen, wurde im letzten Teil der vorliegenden Arbeit im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis um Bruno Chaudret versucht, ausgehend von einer Einkomponentenvorstufe, Indiumphosphid-Nanopartikel zu synthetisieren. Dazu wurde der Präkursor $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (60) mit je einem Äquivalent der stabilisierenden Liganden HDA und OIA auf 290 °C erhitzt, wobei es gelang, Indiumphosphid-Nanopartikel zu synthetisieren. Die Partikel wurden mit Hilfe von TEM- und HRTEM-Aufnahmen, sowie XRD und EDX analysiert (Abbildung 57 und Abbildung 58). Die Partikel besitzen eine Größe von 6.5 nm und sind gleichmäßig in Größe, Form und Verteilung. Jedoch handelt es sich bei den Zersetzungsprodukten nicht um reine Indiumphosphid-Partikel, sondern um eine Mischung aus einem Bulkmaterial aus Indiumphosphid und metallischem Indium, sowie einigen Indiumphosphid-Partikeln.

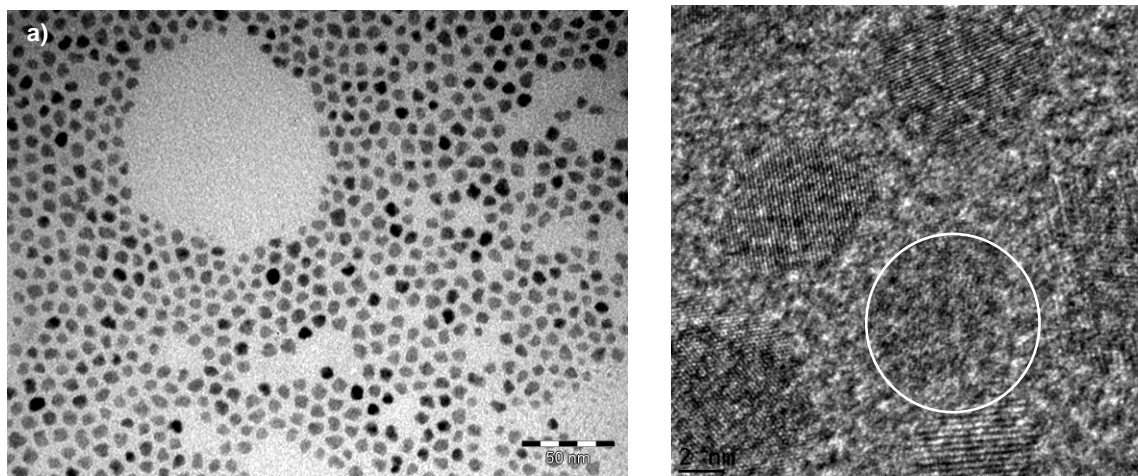


Abbildung 57: TEM- (a) und HRTEM-Aufnahmen (b) der Zersetzungsprodukte der Verbindung $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (60) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C.

Um nun reine Indiumphosphid-Partikel zu erhalten und die Menge an elementarem Indium in den Partikeln zu verringern, wurde die „hot injection“ Methode gewählt. Jedoch zeigt ein XRD-Spektrum erneut eine Mischung aus Indiumphosphid und Indium, wobei jedoch der Anteil an Indiumphosphid im Vergleich zu elementarem Indium bei einer Zersetzungstemperatur von 185 °C höher ist, als bei 290 °C (Abbildung 58). Zu hohe Temperaturen scheinen die Entstehung von elementarem Indium zu fördern.

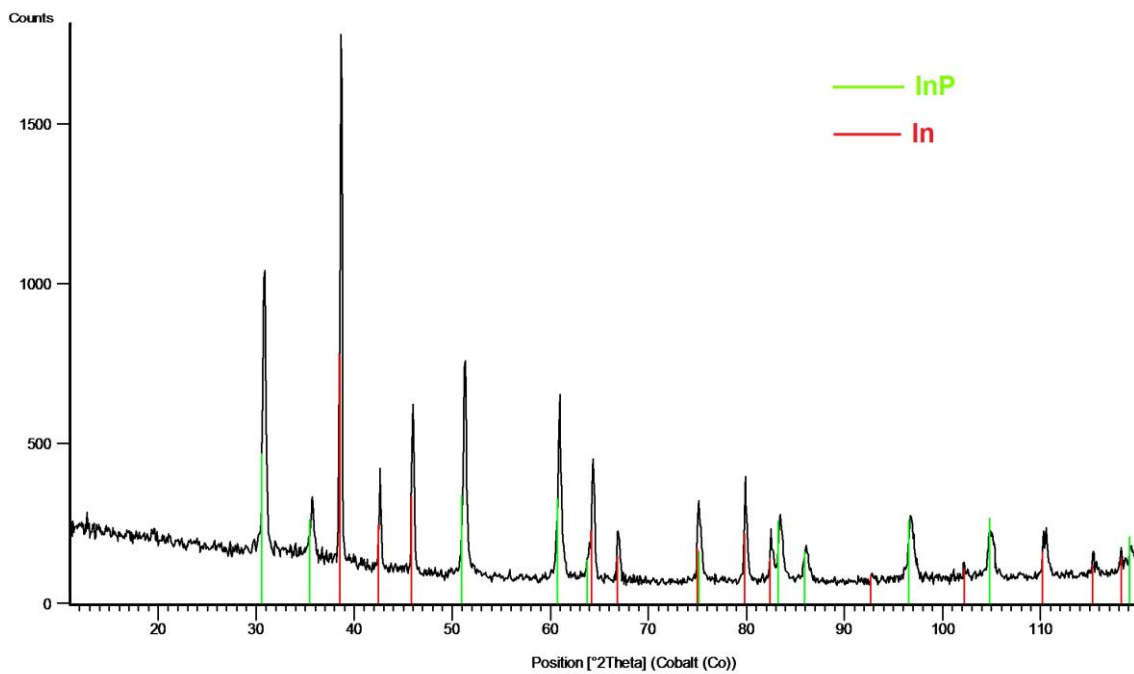
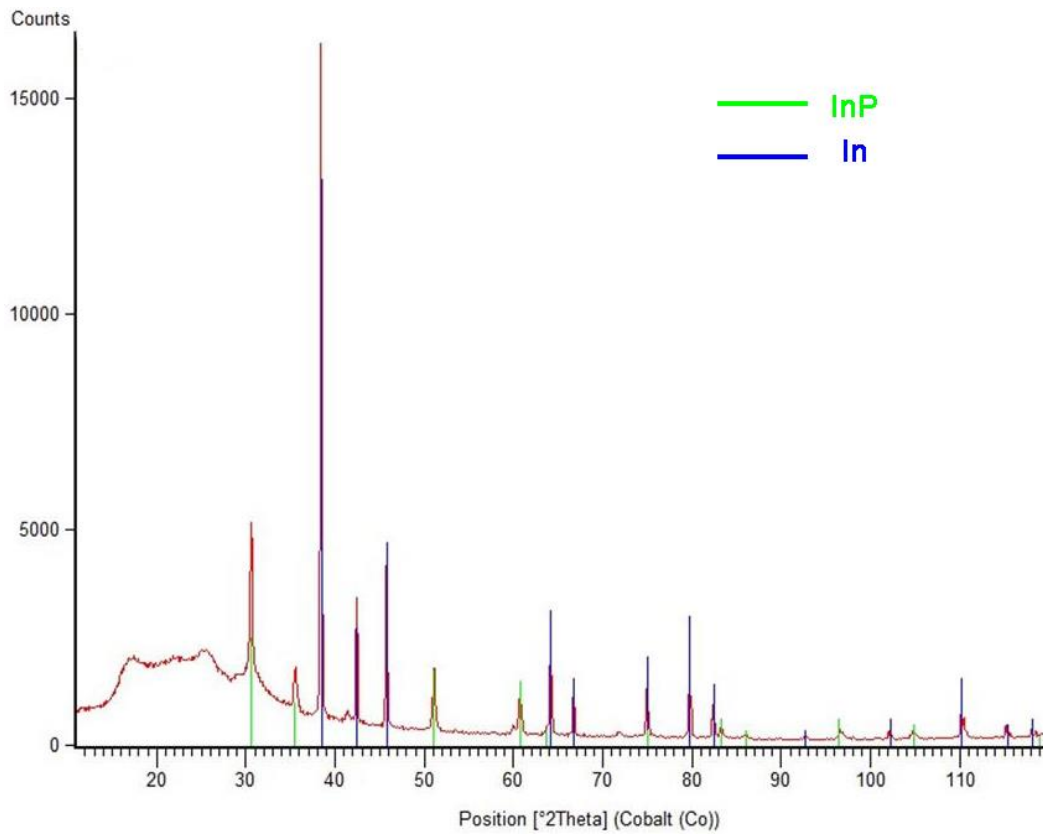


Abbildung 58: XRD-Spektren der Zersetzungsprodukte von $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$ (60) stabilisiert mit einem Äquivalent HDA und OIA bei 290 °C (oben) und 185 °C (unten). Als Vergleich sind die XRD-Spektren von InP und In eingefügt.

7 Anhang

7.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
acac	Acetylacetonat, $-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$
br	breit (IR) bzw. breit (NMR)
Bu	Butyl, $-\text{C}_4\text{H}_9$
COD	1,5-Cyclooctadien, C_8H_{12}
Cp	Cyclopentadien, C_5H_6
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapor deposition)
d	Dublett (NMR) bzw. als Einheit: Tag
dd (NMR)	Dublett von Dubletts
Dipp	2,6-Di(<i>iso</i> -Propyl)phenyl, $-\text{C}_{12}\text{H}_{17}$ bzw. $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$
Dipp ₂ NacNac	$[\text{Me}\{\text{CN}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{CH}\{\text{CN}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Me}]$, $-\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_2$
DME	1,2-Dimethoxyethan, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Dmp	2,6-Dimethylphenyl, $-\text{C}_8\text{H}_9$ bzw. $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$
δ	chemische Verschiebung (NMR)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy)
EI-MS	Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektrum/-spektrometrie
Et ₂ O	Diethylether, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
FD-MS	Feld-Ionisations-Massenspektrum/-spektrometrie
°C	Grad Celsius, $1 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$
h	Stunde
HDA	Hexadecylamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$
Hz	Hertz, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (engl.: inductively coupled plasma mass spectrometry)
J	NMR-Kopplungskonstante
IR	Infrarot
K	Temperatureinheit Kelvin ($0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$)
m	mittel (IR) bzw. Multiplett (NMR) bzw. als Einheit: Masse
M	Metall
MAS	Rotation im magischen Winkel (engl.: magic angle spinning)
Me	Methyl, $-\text{CH}_3$
MeOH	Methanol, CH_3OH

mbar	Millibar, 1 mbar = 100 Pa = 100 N·m ⁻²
NacNac	β-Diketiminato, -HC[C(Me)N] ₂
NMR	Kernspinresonanz (engl.: nuclear magnetic resonance)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
OA	1-Amino-9-Octadecen, C ₁₈ H ₃₇ N
ODE	1-Octadecen, C ₁₈ H ₃₆
OIA	Ölsäure, C ₁₈ H ₃₄ O ₂
ppm	parts per million, 1 ppm = 10 ⁻⁶
PPO	Polyphenylenether bzw. Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylen), C ₈ H ₈ O
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl, -CH(CH ₃) ₂
q (NMR)	Quartett
qddt (NMR)	Quartett von Dubletts von Dubletts von Triplets
rel. Int.	Relative Intensität (im Massenspektrum)
RT	Raumtemperatur
s (IR)	Stark (IR) bzw. Singulett (NMR)
sept (NMR)	Septett
sh (IR)	Schulter
t	Triplett (NMR) bzw. als Einheit: Zeit
td (NMR)	Triplett von Dubletts
tdq (NMR)	Triplett von Dubletts von Quartetts
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran, C ₄ H ₈ O
TOA	Trioctylamin, C ₂₄ H ₅₁ N
TOP	Trioctylphosphan, C ₂₄ H ₅₁ P
TOPO	Trioctylphosphinoxid, C ₂₄ H ₅₁ OP
Triphos	CH ₃ C(CH ₂ PPH ₂) ₃
vs (IR)	sehr stark
w (IR)	schwach
$\omega_{1/2}$	Halbwertsbreite
XRD	Röntgendiffraktion (engl.: X-ray diffraction)

7.2 Liste der nummerierten Verbindungen

1	$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PH}_3)]$
2	$[(\text{CO})_4\text{MnPH}_2]_2$
3	$[(\text{CO})_4\text{MnPH}_2]_3$
4	$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$
5	$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2]$
6	$[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PH}_2)]_2$
7	$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{P}_2\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$
8	$[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$
9	$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$
10	$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$
11	$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$
12	$[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)]_2$
13	$[\text{CoP}_3(\text{CO})_3]$
14	$[\text{Co}_2\text{P}_2(\text{CO})_6]$
15	$[\text{Co}_3\text{P}(\text{CO})_9]$
16	$[\text{Co}_3\text{P}(\text{CO})_8]_3$ bzw. $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-P})_3]$
17	$[\text{WCo}_3(\text{CO})_{12}\{\mu_3\text{-PW}(\text{CO})_5\}_3]$
18	$[(\text{CO})_4\text{WCo}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-PW}(\text{CO})_5\}_2]$
19	$[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu, \eta^2\text{-P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2)]$
20	$[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}\{\text{W}(\text{CO})_5\})]$
21	$[\text{HPCo}_2\text{Cr}(\text{CO})_{11}]$
22	$[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})\text{P}_2]$
23	$[\{\text{Co}_3(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-PW}(\text{CO})_5\}\}\{\mu_4\text{-P}\}\text{Co}_3(\text{CO})_9]$
24	$[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{18}(\mu\text{-CO})_6\text{P}_2]$
25	$[\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P})_2]$
26	$[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{H}]$
27	$[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaCl}_2]$
28	$[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{InCl}_2]$
29	$[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}]$
30	$[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}]$
31	$[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaP}_4]$
32	$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$
33	$[(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)]$

- 34 $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$
- 35 $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{AsH}_3)]$
- 36 $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$
- 37 $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$
- 38 $[\text{Co}_9(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-As})_3]$
- 39 $[(\text{Triphos})\text{Co}(\mu\text{-}(\eta^3\text{-P}_3))\{\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\}]$
- 40 $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$
- 41 $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$
- 42 $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$
- 43 $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-P})\text{MnCp}(\text{CO})_2]$
- 44 $[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$
- 45 $[\text{Co}_8(\text{CO})_{16}(\mu\text{-CO})_4\text{P}]$
- 46 $[\text{Co}_9(\text{CO})_{21}\text{P}_3]$
- 47 Kokristalliat von $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}]$ und $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$
- 48 $[\text{Co}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-CO})_2(\mu_5\text{-P})_2(\mu_6\text{-P}_2)]$
- 49 $[\text{Co}_{16}(\text{CO})_{30}\text{P}_6]$
- 50 $[\{\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{As}]$
- 51 $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{GaCl}_2]$
- 52 $[(\text{Dmp}_2\text{NacNac})\text{InCl}_2]$
- 53 $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$
- 54 $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$
- 55 $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}\{\text{As}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$
- 56 $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}\{\text{As}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}]$
- 57 $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}(\text{PH}_2)_2]$
- 58 $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{In}(\text{PH}_2)_2]$
- 59 $[(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}(\text{AsH}_2)_2]$
- 60 $[\text{In}\{1,2,4\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\}]$
-

7.3 Literaturverzeichnis

- [1] K. A. Höpker, U. Wurster, G. Kunigkeit, G. Ott, *Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg* **2007**.
- [2] K. Wegner, S. E. Pratsinis, M. Köhler, *Neue Technologien - Nanomaterialien und Nanotechnologie, Vol. 2*, **2003**.
- [3] C. Raab, M. Simko, U. Friedeler, M. Nentwich, A. Gazso, *Nano Trust-Dossier* **2008**, 006.
- [4] in *Stiftung Warentest, Vol. 10*, **2012**.
- [5] S. Carenco, C. Boissière, L. Nicole, C. Sanchez, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1340-1349.
- [6] S. P. Ahrenkiel, O. I. Mičić, A. Miedaner, C. J. Curtis, J. M. Nedeljković, A. J. Nozik, *Nano Lett.* **2003**, 3, 833-837.
- [7] M. Schulenburg, *Bundesministerium für Bildung und Forschung* **2008**, 1-68.
- [8] K. Ranjit, A. A. Baquee, *Int. Res. J. Pharm.* **2013**, 4, 47-57.
- [9] S. L. Brock, S. C. Perera, K. L. Stamm, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3364-3371.
- [10] S. T. Oyama, *Journal of Catalysis* **2003**, 216, 343-352.
- [11] S. Motojima, T. Higashi, *Journal of Crystal Growth* **1985**, 71, 639-647.
- [12] M. Frayn, *Kopenhagen: Stück in zwei Akten*, **2001**.
- [13] J. Emsley, *Phosphor - ein Element auf Leben und Tod*, **2000**.
- [14] W. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. Vol. 102*, **2007**.
- [15] P. Michaelis, *Archiv für Gewebepathologie und Gewebehygiene* **1936**, 7, 477-485.
- [16] T. Gray, *Komet* **2009**.
- [17] L. F. Trueb, *Die chemischen Elemente*, **2005**.
- [18] K. P. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, **2000**.
- [19] S. Carenco, M. Demange, J. Shi, C. Boissiere, C. Sanchez, P. Le Floch, N. Mezailles, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5578-5580.
- [20] S. Carenco, Y. Hu, I. Florea, O. Ersen, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 4134-4145.
- [21] S. Carenco, I. Resa, X. Le Goff, P. Le Floch, N. Mezailles, *Chem. Commun.* **2008**, 2568-2570.
- [22] S. Carenco, Y. Hu, I. Florea, O. Ersen, C. Boissiere, C. Sanchez, N. Mezailles, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 12667-12674.
- [23] B. C. Harrison, E. H. Tompkins, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 951-953.
- [24] R. Didchenko, J. E. Alix, R. H. Toeniskoetter, *J. inorg. nucl. Chem.* **1960**, 14, 35-37.
- [25] J. Wang, Q. Yang, Z. Zhang, S. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7916-7924.
- [26] H. Zhang, D.-H. Ha, R. Hovden, L. F. Kourkoutis, R. D. Robinson, *Nano Lett.* **2010**, 11, 188-197.
- [27] D. Battaglia, X. Peng, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1027-1030.
- [28] H. Virieux, M. Le Troedec, A. Cros-Gagneux, W.-S. Ojo, F. Delpech, C. Nayral, H. Martinez, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19701-19708.
- [29] A. Cros-Gagneux, F. Delpech, C. Nayral, A. Cornejo, Y. Coppel, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18147-18157.
- [30] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343-5344.
- [31] J. P. Carpenter, C. M. Lukehart, S. B. Milne, S. R. Stock, J. E. Wittig, B. D. Jones, R. Glosser, J. G. Zhu, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 121-130.
- [32] J. Park, B. Koo, Y. Hwang, C. Bae, K. An, J.-G. Park, H. M. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2282-2285.
- [33] N. L. Pickett, P. O'Brien, *Chem. Rec.* **2001**, 1, 467-479.
- [34] C. Hunger, W.-S. Ojo, S. Bauer, S. Xu, M. Zabel, B. Chaudret, L.-M. Lacroix, M. Scheer, C. Nayral, F. Delpech, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11788-11790.
- [35] W. Maneeprakorn, M. A. Malik, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2329-2335.
- [36] M. Green, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **1998**, 2459-2460.
- [37] M. Green, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 629-636.
- [38] S. Bauer, Diplomarbeit, Universität Regensburg **2010**.
- [39] S. Bauer, C. Hunger, M. Bodensteiner, W.-S. Ojo, A. Cros-Gagneux, B. Chaudret, C. Nayral, F. Delpech, M. Scheer, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11438-11446.
- [40] H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3472-3483.
- [41] H. Schäfer, J. Zipfel, B. Gutekunst, U. Lemmert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 529, 157-172.

- [42] B. Deppisch, H. Schäfer, D. Binder, W. Leske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 53-66.
- [43] G. Huttner, S. Schelle, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1971**, 1, 69-74.
- [44] C. Dreher, Dissertation, Universität Regensburg **2009**.
- [45] G. Huttner, S. Schelle, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 383-390.
- [46] U. Vogel, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1593-1598.
- [47] L. J. Guggenberger, U. Klabunde, R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1143-1148.
- [48] G. Huttner, S. Schelle, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, P9-P10.
- [49] P. Umland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2809-2817.
- [50] E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 1-9.
- [51] E. O. Fischer, W. Bathelt, J. Müller, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1815-1821.
- [52] A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 111, 61-64.
- [53] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 1463-1476.
- [54] R. Lal De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **1985**, Teil B, 1250-1257.
- [55] M. Scheer, U. Vogel, U. Becker, G. Balazs, P. Scheer, W. Höhle, M. Becker, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 135-141.
- [56] R. G. Austin, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3359-3360.
- [57] C. Dreher, M. Zabel, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Organometallics* **2010**, 29, 5187-5191.
- [58] M. Eberl, Dissertation, Universität Regensburg **2011**.
- [59] S. Kim, T. Kim, M. Kang, S. K. Kwak, T. W. Yoo, L. S. Park, I. Yang, S. Hwang, J. E. Lee, S. K. Kim, S.-W. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3804-3809.
- [60] A. W. Fang, H. Park, Y.-h. Kuo, R. Jones, O. Cohen, D. Liang, O. Raday, M. N. Sysak, M. J. Panizza, J. E. Bowers, *Materials Today* **2007**, 10, 28-35.
- [61] H. Park, A. Fang, S. Kodama, J. Bowers, *Opt. Express* **2005**, 13, 9460-9464.
- [62] Y.-C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 722-758.
- [63] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465-3469.
- [64] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2794-2799.
- [65] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2004**, 1818-1819.
- [66] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991-1992.
- [67] G. Prabusankar, A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7976-7980.
- [68] V. WINDAISY, Bruker-Franzen Analytik GmbH.
- [69] E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2547-2556.
- [70] H. Schäfer, W. Leske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 50-68.
- [71] M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2827-2834.
- [72] A. C. Colson, K. H. Whitmire, *Organometallics* **2010**, 29, 4611-4618.
- [73] M. L. Clarke, G. L. Holliday, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 0, 1093-1103.
- [74] B. Fritzingler, R. K. Capek, K. Lambert, J. C. Martins, Z. Hens, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10195-10201.
- [75] Z. Hens, J. C. Martins, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1211-1221.
- [76] A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 216, 105-111.
- [77] A. Vizi-Orosz, V. Galamb, I. Ötvös, G. Pályi, L. Markó, *Transition Met. Chem.* **1979**, 4, 294-297.
- [78] S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1979**, 18, 81-82.
- [79] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 301-306.
- [80] L. J. Arnold, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 197-207.
- [81] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 137-155.
- [82] O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chemistry – A European Journal* **1998**, 4, 1910-1916.
- [83] A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, G. Bor, G. Natile, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, 235-240.
- [84] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 699-709.
- [85] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, A. R. Head, D. L. Lichtenberger, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8459-8465.

- [86] C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Palyi, L. Marko, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3054-3059.
- [87] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 4178-4235.
- [88] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031-3066.
- [89] G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, M. D. Francis, J. C. Green, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, J. L. Suter, D. M. Vickers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1715-1721.
- [90] F. G. N. Cloke, J. C. Green, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, J. L. Suter, D. J. Wilson, *Dalton Trans.* **2009**, 1164-1171.
- [91] C. Callaghan, G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. Vickers, *Organometallics* **1999**, *18*, 793-795.
- [92] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nature Methods* **2012**, *9*, 671-675.
- [93] C. E. Rowland, W. Liu, D. C. Hannah, M. K. Y. Chan, D. V. Talapin, R. D. Schaller, *ACS Nano* **2013**, *8*, 977-985.
- [94] B. B. *TopSpin 2.0* (21.3.2007).
- [95] P. H. M. Budzelaar, R. de Gelder, A. W. Gal, *Organometallics* **1998**, *17*, 4121-4123.
- [96] F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 105-108.
- [97] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 113-129.
- [98] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104-114.
- [99] H. Schumann, L. Roesch, W. Schmidt-Fritsche, *Chemiker-Zeitung* **1977**, *101*, 156-157.
- [100] W. C. Johnson, A. Pechukas, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2068-2071.
- [101] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77-86.
- [102] H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther, L. Rösch, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2350-2355.
- [103] C. Schwarzmaier, Dissertation, Universität Regensburg **2012**.
- [104] S. A. CrysAlisPro software system version 1.171.34.34a oder 1.171.34.49, **2010-2011** Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.
- [105] R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1995**, *51*, 887-897.
- [106] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786-790.
- [107] A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343-350.
- [108] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [109] E. Keller, "SCHAKAL99 - A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics" **1997**, Universität Freiburg.

7.4 Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle

- Prof. Dr. Manfred Scheer für die Möglichkeit, meine Promotion in seinem Arbeitskreis machen zu können, die sehr guten Arbeitsbedingungen und die Unterstützung während dieser Zeit.
- Dr. Gábor Balázs für das Korrekturlesen meiner Arbeit, die DFT-Rechnung und die stetige Hilfe bei Fragen und Problemen.
- Dr. Fabien Delpech, Dr. Cèline Nayral, Dr. Wilfried-Sols Ojo und Bruno Chaudret aus Toulouse für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Kooperationsprojekts sowie den TEM- und HRTEM-Aufnahmen und den weiteren Analysen der Nanopartikel.
- Prof. Dr. Ralph Witzgall und Helga Schmidt für die TEM-Aufnahmen.
- Dr. Stefanie Gärtner und Dr. Michael Bodensteiner für das Überprüfen meiner Kristallstrukturen. Besonderer Dank gilt den Kristallographen unseres Lehrstuhls und Allen, die an der Lösung meiner Kristallstrukturen beteiligt waren: Dr. Manfred Zabel, Michael Seidl, Jens Braese, Martin Fleischmann, Dr. Sebastian Heindl, Christian Marquardt, Eva-Maria Rummel, Fabian Spitzer, Prof. Dr. Alexander Virovets und Dr. Eugenia Peresypkina. Ganz besonderer Dank gilt Dr. Christian Graßl, der sich immer meiner Strukturen angenommen hat, bei jedem Problem beim „Aufsetzen“ für mich da war und mich sogar während seiner Freizeit beim „Aufsetzen“ und Rechnen unterstützt hat.
- Prof. Dr. Werner Kremer für das MAS-NMR-Spektrum.
- PD. Dr. Rainer Müller und Daniela Garcia für die TGA Messungen.
- Annette Schramm, Georgine Stühler, Fritz Kastner und Dr. Ilya Shenderovich für die Aufnahme der NMR-Spektren mit vielen vielen Scans.
- Wolfgang Söllner, Josef Kiermaier und Carola Prockl für die Aufnahme der Massenspektren.
- Wilhelmine Krutina, Barbara Baumann und Helmut Schüller für die Durchführung der Elementaranalysen.
- Markus Lindner, Carl-Heinz Hierl, Noah Schürmann und Helena Ackermann für die vielen Glasbrucharbeiten, die am Anfang meiner Promotion verstärkt angefallen sind und mit der Zeit immer weniger wurden.
- Den Administratoren für ihre Hilfe, vor allem Bastian Hiltl für das Aufsetzen meines Laptops, sowie das lösen vieler Laptopprobleme.
- Dr. Cornelia Hunger für das simulieren der Spektren.
- Karin Kilgert für alles.
- Dem gesamten Arbeitskreis sowie allen ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls: Maria, Bianca und Moni (für die Freundschaft und die Unterstützung auch in schwierigen Zeiten und den vielen aufbauenden Worten), Lizzy (für viele lustige und skurrile

Momente), Martin (für sein Lachen), Matthias H. (für viele Liter Lösungsmittel und religiöse Diskussionen), Claudia (für Eis und Bier sowie die schöne Zeit in Sofia), Sebastian (fürs Korrekturlesen und die hilfreichen Tipps sowie für viele gemeinsame Mittagessen und Diskussionsrunden), Bastian (für die Geduld mit mir Computer Genie), Giuliano (für die Eisrunden), Petra (für die vielen netten Gespräche sowie das synthetisieren der NacNach-Verbindung), Eric (für Gesangseinlagen), Christian G. (fürs Korrekturlesen), Christian M. (für nette Abende und Gespräche), Walter (für sein fröhliches „Guten Morgen“ in den frühesten Stunden, dem Entsorgen der giftigsten Sachen und literweise Stickstoff), Daniela (für lustiges Ein- und Aufkleben der Hutbilder), Fabian, Moritz und Jens (für Mobbsy, Mumu und Mietzi), Mehdi (für den Einblick in einen anderen Kulturkreis), Nazhia (für die gute Zusammenarbeit im Praktikum und die sauberen Kittel), Саша и Женя (für die schönen Gespräche über Russland und die Hilfe beim Russisch lernen, спасибо), Felix (für seine nette Art), Eva (für die gemeinsamen Bierrunden, die Erdbeerpflanze und die Nähtipps), Schotti (für die gute Zusammenarbeit im Praktikum und viele Neuigkeiten), Michi (dafür, dass du bei jeder Party immer bei den Letzten dabei bist), Andreas (Ernst) (für die lustigen Runden mit Moni und dir und deine direkte Art), Andreas (Wurzl) (für die Bundgeschichten und die gemütlichen Bierrunden), Barbara T. (dafür, dass du so bist, wie du bist) und unseren neuen Ak-Mitgliedern für den schönen Einstand: Barbara K. (für die gute Einstandsquich), Rudolf, Reinhard, Matthias L. und Oliver (für Sporttipps und das Training sowie deine komischen Essgewohnheiten).

Es war eine schöne Zeit mit euch!

- Meinen Studien- bzw. ehemaligen Arbeitskolleginnen und Freundinnen Dr. Doris Rengstl, Dr. Christina Högner, Dr. Miriam Eberl und Dr. Sabine Reisinger für die gemeinsame Zeit in Regensburg.
- Meinen Freunden, vor allem den „Djangos“, für die nötige Abwechslung zwischendurch sowie den fleißigen Korrekturlesern Regina und Tobi.
- Meiner Familie, die immer an mich geglaubt hat, für die Unterstützung und den Rückhalt während meiner Promotion und der gesamten Studienzzeit.
- Christian dafür, dass du immer für mich da bist und mir auch in schweren Zeiten den nötigen Mut und Rückhalt gegeben hast, nicht aufzugeben.

*„Man merkt nie, was schon getan wurde,
man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.“*

Marie Curie