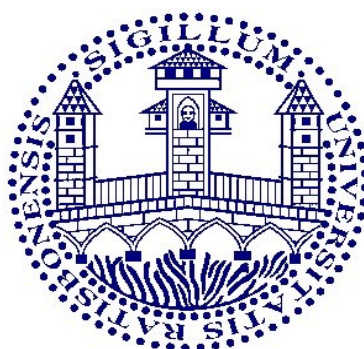


*„Beiträge zur Chemie der Übergangsmetallcarbonylate
in flüssigem Ammoniak“*

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
an der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Universität Regensburg



vorgelegt von

Franz Schmidt

Regensburg 2024

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre Ich, dass die vorliegende Arbeit, sowie die digitale Version, identisch sind. Die Arbeit wurde von mir selbstständig verfasst und es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet. Die Arbeit wurde an keiner anderen Hochschule zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht. Von den in § 25 Abs. 5 vorgesehenen Rechtsfolgen habe ich Kenntnis genommen.

Regensburg, den 28.08.2024

Franz Schmidt

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2021 bis August 2024 am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie an der Universität Regensburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Nikolaus Korber.

Promotionsgesuch September 2024

Promotion 23. Oktober 2024

Prüfungsausschuss

Vorsitz Prof. Dr. M. Schorpp

Erster Gutachter Prof. Dr. N. Korber

Zweiter Gutachter Prof. Dr. R. Wolf

Dritter Prüfer Prof. Dr. P. Nürnberger

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mir die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglicht und mich auf verschiedene Art und Weise unterstützt haben:

- Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber für die interessante Themenstellung, sowie die Diskussions- und Hilfsbereitschaft bei Fragen und das entgegengebrachte Vertrauen,
- Herrn Prof. Dr. Robert Wolf für das Zweitgutachten dieser Arbeit und das Mentoring im Rahmen des GRK 2620,
- Herrn Prof. Dr. Patrick Nürnberger für die Mitwirkung als dritter Prüfer und die Betreuung im Rahmen des GRK 2620,
- Meinen „EldenRing“-Hive-Mind Bürokollegen Michael und Paul für die hilfreichen und spannenden Diskussionen und „fachlichen“ Gespräche, sowie die lustige Zeit bei allen möglichen Aktivitäten,
- Melissa und Felix für die vielen großartigen Ausflüge und Unternehmungen, sowie Hilfsbereitschaft bei allem möglichen,
- Vanessa, die mir mit Rat und Tat zur Seite stand, wenn ich Probleme mit Pulvern hatte und die schönen Gespräche beim Bogenschießen,
- Susi und Marina für das Anlernen am Arbeitskreis,
- Stephan Muth für die spannende Kooperation im GRK und die unterhaltsamen Gespräche,
- Steffi Gärtner für die hilfreichen Ratschläge bei Problemstrukturen
- Birgit Hischa für die Hilfestellung bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse und das Betreuen seit dem ersten Semester in den Praktika der anorganischen Chemie,
- Sowie Sabine Stempfhuber und den restlichen Mitarbeitern der ZA für die Bereitstellung und Erklärung der Einkristallröntgendiffraktometer,
- Marc Schlosser und Martin Schmid für die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme und die Bereitstellung des Pulverdiffraktometers,
- Gabor Balasz für die Unterstützung bei Fragestellungen und Problemen mit metallorganischen Synthesen,
- Dem Team der Glasbläserei für die Herstellung der speziellen Glasgeräte,
- Sophia für die schönen Momente seit dem ersten Semester und die hilfreichen Designvorschläge
- Meinen Schwestern Melanie und Linda, sowie meinen Eltern, die mich während der ganzen letzten Jahre unterstützt haben,
- Und zuletzt meiner Verlobten Alissa dafür, dass sie mir immer Rückhalt gibt und mit Rat und Tat zur Seite steht.

Abkürzungsverzeichnis

(2.2.2)crypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan
([18]Krone-6)	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
THF	Tetrahydrofuran
HMPA	Hexamethylphosphoramid
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
pyr	Pyridin
tol	Toluol
DCM	Dichlormethan
PPh ₃	Triphenylphosphin
Ph	Phenyl
Bn	Benzyl
tBu	<i>tert</i> -Buthyl
Me	Methyl
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
PTFE	Polytetrafluorethylen
CCD	Charge-Coupled Device
BASF	Batch Scale Factor
IR	Infrarot
NMR	Kernmagnetische Resonanz

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	6
1 Einleitung und Zielsetzung	9
2 Allgemeiner Teil.....	15
2.1 Schutzgas-/Vakuumanlage	15
2.2 Darstellung/Destillation von Rubidium.....	16
2.3 Seigern von Alkalimetallen (Natrium oder Kalium)	17
2.4 Hochtemperatursynthesen	18
2.5 Apparatur zur Kondensation von Ammoniak.....	19
2.6 Hochdrucksynthesen.....	19
2.7 Röntgendiffraktometrie	20
2.7.1 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	20
2.7.2 Einkristallstrukturanalyse.....	21
2.8 Raman-Spektroskopie ^[56]	22
3 Eduktsynthese	25
3.1 Eduktcharakterisierung des Festkörpers K_8SnSb_4	26
3.1.1 Festkörperdarstellung	26
3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	26
3.2 Eduktcharakterisierung von K_2Se	27
3.2.1 Darstellung	27
3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	27
3.3 Synthese von $Mo(CO)_4(TMEDA)$	28
4 Carbonylmetallate der 7. Gruppe	30
4.1 $[Rb@([18]Krone-6)]_2[Mn(CO)_4(NH_3)]_2 \cdot ([18]Krone-6)$	30
4.1.1 Darstellung und Charakterisierung	30
4.1.2 Strukturbeschreibung	31
4.2 $[A@(2.2.2)crypt][Mn(CO)_4(NH_3)] \cdot 3 NH_3$ (A = K, Rb).....	35
4.2.1 Darstellung und Charakterisierung	35
4.2.2 Strukturbeschreibung	37
4.3 $[A@(2.2.2)crypt]_2[HM(CO)_4] \cdot 2 NH_3$ (A = K, M = Mn, Re; A = Rb, M = Mn).....	40
4.3.1 Darstellung und Charakterisierung	40
4.3.2 Strukturbeschreibung	42
4.4 $K_3[Mn(CO)_4] \cdot 2 NH_3$	45
4.4.1 Darstellung und Charakterisierung	45
4.4.2 Strukturbeschreibung	46

4.5 K ₆ [Re(CO) ₄] ₂ · 7 NH ₃	49
4.5.1 Darstellung und Charakterisierung	49
4.5.2 Strukturbeschreibung	50
4.6 Rb ₄ [Mn ₂ (CO) ₈] · 5 NH ₃	54
4.6.1 Darstellung und Charakterisierung	54
4.6.2 Strukturbeschreibung	55
4.7 Rb ₄ [Re ₂ (CO) ₈] · 4 NH ₃	57
4.7.1 Darstellung und Charakterisierung	57
4.7.2 Strukturbeschreibung	59
4.8 [Rb@((2.2.2)crypt)] ₂ [Mn ₂ (CO) ₆ (μ-CO) ₂] · 4 NH ₃	63
4.8.1 Darstellung und Charakterisierung	63
4.8.2 Strukturbeschreibung	64
5 Carbonylmetallate der 6. Gruppe	68
5.1 [K@([18]Krone-6)] ₂ [M(CO) ₅] · 3 NH ₃ (M = Cr, Mo, W).....	68
5.1.1 Darstellung und Charakterisierung	68
5.1.2 Strukturbeschreibung	70
5.2 [A@((2.2.2)crypt)] ₂ [M(CO) ₅] · 4 NH ₃ (A = K, M = Cr; A = Rb, M = Mo, W)	
73	
5.2.1 Darstellung und Charakterisierung	73
5.2.2 Strukturbeschreibung	75
5.3 [Rb@((2.2.2)crypt)][Mo(CO) ₅ (CONH ₂)] · NH ₃	79
5.3.1 Darstellung und Charakterisierung	79
5.3.2 Strukturbeschreibung	80
5.4 Rb ₃ [Mo ₂ (CO) ₆ (μ ₂ -NH ₂) ₃] · 2 NH ₃	84
5.4.1 Darstellung und Charakterisierung	84
5.4.2 Strukturbeschreibung	85
5.5 K ₃ [W(C ₁₈ O ₆ H ₃₆){(CH) ₂ O ₂ }(CO) ₃] · 7 NH ₃	89
5.5.1 Darstellung und Charakterisierung	89
5.5.2 Strukturbeschreibung	90
5.6 [K@((2.2.2)crypt)] ₂ K ₂ [Cr ₂ (C ₁₆ O ₆ H ₃₂)(NH ₃)(CO) ₆] ₂ · 5 NH ₃	94
5.6.1 Darstellung und Charakterisierung	94
5.6.2 Strukturbeschreibung	95
6 Carbonylmetallate der 9. Gruppe	100
6.1 [K@((2.2.2)crypt)] ₆ [Rh ₃ (CO) ₃ (μ-CO) ₃ (μ ₃ -CO)] ₂ · 11 NH ₃	100
6.1.1 Darstellung und Charakterisierung	100
6.1.2 Strukturbeschreibung	102
6.2 Rb ₈ [Co(CO) ₃ (CO ₂)](OH) ₂ · 8 NH ₃	107
6.2.1 Darstellung und Charakterisierung	107
6.2.2 Strukturbeschreibung	108

7	Nebenprodukte	114
7.1	$K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$	114
7.1.1	Darstellung und Charakterisierung	114
7.1.2	Strukturbeschreibung	115
7.2	$[Rb@(2.2.2)crypt]_3[Sn_8Bi] \cdot 7 NH_3$	119
7.2.1	Darstellung und Charakterisierung	119
7.2.2	Strukturbeschreibung	121
8	Raman-Spektroskopie von Metallocarbonylen und -carbonylato in flüssigem Ammoniak	126
8.1	Ramanspektrum von Ammoniak	127
8.2	Ramanspektren von $M(CO)_4(TMEDA)$ ($M = Mo, W$)	128
8.3	Ramanspektren von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$)	133
8.4	Ramanspektrum von $Mn_2(CO)_{10}$	136
9	Zusammenfassung und Ausblick	138
	Literaturverzeichnis	141
	Abbildungsverzeichnis.....	148
	Tabellenverzeichnis	155
	Anhang.....	158

1 Einleitung und Zielsetzung

Seit dem ersten Bericht von *Mond et al.* im Jahr 1890 über die Synthese von homoleptischen Nickel- und Eisencarbonylkomplexen sind Übergangsmetallcarbonylkomplexe ein intensiv erforschtes Thema.^[1,2] Aufgrund ihrer starken σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften werden Carbonylliganden seither häufig in der metallorganischen Chemie eingesetzt.^[3] Bei der Synthese durch *Mond et al.* wurde feinverteiltes elementares Nickel mit Kohlenmonoxid bei 350-450 °C zur Reaktion gebracht. Dabei stellten sie fest, dass in der Gasphase der Transportreaktion, später auch als Mond-Verfahren bekannt, sich ein Nickelcarbonyl bildet.^[1] Allerdings konnte erst 40 Jahre nach dieser Entdeckung mittels IR-Spektroskopie durch die Analyse der CO-Schwingung und Elektronenbeugung die Struktur von Ni(CO)_4 und Fe(CO)_5 als erste Vertreter dieser metallorganischen Verbindungsklasse aufgeklärt werden.^[4,5] Daraufhin wurde von *Hieber* und *Behrens* das Reaktionsverhalten solcher Komplexe gegenüber Reduktion in verschiedenen Lösungsmitteln wie Methanol und Ethylendiamin systematisch untersucht. Diese Experimente führten zu Übergangsmetallcarbonyl-Anionen, in denen das Metall formal mit negativen Oxidationsstufen beschrieben werden konnte.^[6] Die Reaktion, welche durch diese Experimente gefunden wurde, ist als *Hieber'sche Basenreaktion* bekannt, bei der Fe(CO)_5 mit Kaliumhydroxid in Methanol unter Bildung des ersten bekannten Carbonylats $\text{H}_2[\text{Fe(CO)}_4]$ reduziert wurde.^[7] Mit derselben Methode konnte aus dem zweikernigen Metallcarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ das Carbonylat $\text{H}[\text{Co(CO)}_4]$ dargestellt werden.^[8] Die Kaliumspezies dieser beiden Anionen, $\text{K}_2[\text{Fe(CO)}_4]$ und $\text{K}[\text{Co(CO)}_4]$, konnten kurz darauf von *Hieber* durch die Reaktion der jeweiligen Carbonylhydride mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak erhalten werden.^[6] Währenddessen wurde die direkte Reduktion von Carbonylkomplexen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak von *Behrens* untersucht. Dabei wurden die Natriumverbindungen des Eisen- und Cobalttetracarbonylats ausgehend von den mehrkernigen Komplexen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ isoliert.^[9] Außerdem stellte er fest, dass Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak mit Kohlenmonoxid, welches sich bei der Reaktion bildet, zum Acetylendiolat reagieren können.^[10] Dieses Verhalten wurde auch von *Büchner et al.* weiter untersucht.^[11-14] Für eine vollständige Reduktion müssen entsprechend dieser Ergebnisse mehr Äquivalente Alkalimetall eingesetzt werden.^[15] Im Laufe der Jahre konnten dadurch eine Vielzahl negativer Oxidationsstufen der Übergangsmetalle in Carbonylatkomplexen realisiert werden, die von moderaten Werten von -1 bis hin zu sehr stark reduzierten Beispielen mit einer formalen Oxidationsstufe von -4 reichen. Die stark reduzierten Spezies werden aufgrund seiner herausragenden Arbeiten auch als *Ellis*-Carbonylate bezeichnet. Zur Herstellung von Carbonylmetallaten nutzte *Ellis*, wie auch *Behrens* und *Hieber* zuvor, die direkte Reduktion in verschiedenen

Lösungsmitteln wie THF (Tetrahydrofuran), HMPA (Hexamethylphosphoramid) und flüssigem Ammoniak mit Alkalimetallen.^[6] Um höher geladene Metallcarbonylate zu synthetisieren, reduzierten *Ellis et al.* zum Beispiel den heteroleptischen Carbonylkomplex $M(CO)_4(TMEDA)$ ($M = Cr, Mo, W$) mit vier Äquivalenten Natrium in flüssigem Ammoniak und gelangten dabei zum Tetraanion $[M(CO)_4]^{4-}$ ($M = Cr, Mo, W$).^[16] Ein vielversprechendes Lösungsmittel für die Darstellung von Metallcarbonylaten ist demnach flüssiges Ammoniak. Durch die Verwendung von Alkalimetallen als Reduktionsmittel bilden sich in flüssigem Ammoniak stark reduzierende, solvatisierte Elektronen.^[17] Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel ist, bekannt durch die Experimente von *Seely*, bei niedrigen Temperaturen (233 K) lange Zeit metastabil gegenüber Reduktion.^[18] Deswegen hat es sich als hervorragendes Lösungsmittel für mehrfach geladene Anionen erwiesen, was insbesondere für den Reaktionsweg zu den hochreduzierten Metallcarbonylen entscheidend ist.^[19] Bisher konnten allerdings nicht mögliche Intermediate isoliert oder ein Reaktionsmechanismus, wie die *Hieber'sche Basenreaktion*, für Reduktionen in flüssigem Ammoniak formuliert werden.

Für die einkernigen Carbonylmetallate wurden verschiedene Struktur motive beobachtet, da sie wie die neutralen Carbonyle auch, der 18-Valenzelektronenregel folgen und je nach Anzahl der Liganden und durch schwache, nicht-gerichtete Ligand-Ligand-Wechselwirkungen die CO-Liganden charakteristisch angeordnet sind.^[20] Typischerweise werden trigonal planare, tetraedrische, trigonal bipyramidale, quadratisch pyramidale und oktaedrische Molekülgestalten beobachtet.^[6,21,22,23]

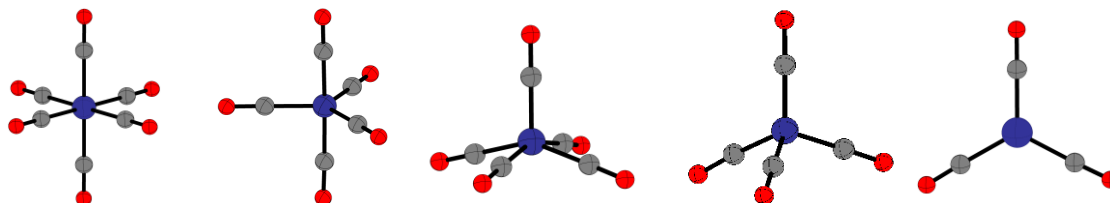


Abbildung 1: Überblick über die möglichen Struktur motive der Carbonylate. Lila: Metallatom, grau: Kohlenstoffatom, rot: Sauerstoffatom.

Insbesondere Untersuchungen mit den Metallen der Gruppe 4 bis 9 führten bisher zu einer Vielzahl unterschiedlicher Carbonylate.^[6] Das erste Gruppe 4 Carbonylat $[Zr(CO)_6]^{2-}$ konnte über eine Naphthalin-vermittelte Syntheseroute, d.h. mit $KC_{10}H_8$ in Anwesenheit von Chelatmitteln, dargestellt werden.^[24] Die analogen oktaedrischen Ti- und Hf-Carbonylate in $[K@ (2.2.2) crypt]_2[M(CO)_6] \cdot pyr$ ($M = Ti, Zr, Hf$) konnten ebenso charakterisiert werden.^[25] Mittels reduktiver Carbonylierung von VCl_3 wurde das erste Gruppe 5 Carbonylat $[V(CO)_6]^-$ mit einer oktaedrischen Molekülgestalt synthetisiert.^[26]

Tabelle 1: Übersicht über ein- und mehrkernige Metallcarbonylate der 6. bis 10. Gruppe.^[20] Die Tabelle aus der Literatur ist um die einkernigen Anionen $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{CO})_3]^{2-}$ erweitert.

n	M = Cr, Mo, W	M = Mn, Tc, Re	M = Fe, Ru, Os	M = Co, Rh, Ir	M = Ni, Pd, Pt
1	$[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ $[\text{M}(\text{CO})_4]^{4-}$	$[\text{M}(\text{CO})_5]^{-}$ $[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$	$[\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$ –	$[\text{M}(\text{CO})_4]^{-}$ $[\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{CO})_3]^{2-}$
2	$[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	$[\text{M}_2(\text{CO})_9]^{2-}$	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$	–	$[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$
3	$[\text{M}_3(\text{CO})_{14}]^{2-}$	$[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ $[\text{M}_3(\text{CO})_{14}]^{-}$	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$	$[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^{-}$	$[\text{Ni}_3(\text{CO})_8]^{2-}$
4	$[\text{M}_4(\text{CO})_{17}]^{2-}$	$[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$	$[\text{M}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^{4-}$	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$ $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$	$[\text{Pt}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$
5	$[\text{Mo}_5(\text{CO})_{19}]^{2-}$	–	$[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$	$[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$	$[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$
6	–	–	$[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$	$[\text{M}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$ $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$	$[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$

Höher reduzierte Gruppe 5 Carbonylate konnten mit $[\text{M}(\text{CO})_5]^{3-}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) charakterisiert werden.^[27] Obwohl in der 6. Gruppe die Kristallstruktur von trigonal bipyramidalem $[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$ bereits 1985 publiziert wurde, ist die des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ erst im Jahr 2011 von *Xu et al.* dokumentiert worden. Dabei wurde $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit dem Festkörper der nominellen Phase $\text{K}_3\text{Cd}_2\text{Sb}_2$ und (2.2.2)crypt in Ethylendiamin umgesetzt.^[28,29] Alle publizierten Gruppe 6 Carbonylate mit dem trigonal bipyramidalen Strukturmotiv wurden entweder mit Kryptanden als Chelatmittel oder als Alkalimetallsalze isoliert. Die Existenz des verwandten $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{-}$, welches je nach Gegenkation als trigonale Bipyramide oder als quadratische Pyramide vorliegt, legt nahe, dass es auch quadratisch pyramidale Metallcarbonylate für die 6. Gruppe geben muss. Das erste Carbonylmanganat(–I) $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{-}$ wurde bereits durch *Hieber et al.* via Basenvermittelter Synthese dargestellt.^[30] Die Darstellung des höher geladenen einkernigen Carbonylmetallates der Gruppe 7 $[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) und die Charakterisierung durch NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen erfolgte durch die Arbeiten von *Ellis*.^[21,31,32] Der Versuch, die Struktur dieses Anions mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu belegen, war bisher allerdings erfolglos. In der 9. Gruppe wurde neben dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$ auch das Trianion $[\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) aus Reduktionen bei niedrigen Temperaturen gewonnen.^[33] Erst in den letzten Jahren

konnten fehlende, aber schon lange postulierte Gruppe 10 Carbonylate wie $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{CO})_3]^{2-}$ isoliert werden.^[34] Das Besondere dabei ist, dass zur Reduktion sogenannte *Zintl*-Phasen und nicht Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak eingesetzt wurden. Die reduktive Wirkung von *Zintl*-Phasen, wie z.B. K_4Ge_9 , konnte zuvor auch schon am Arbeitskreis beobachtet werden.^[35]

Beispiele für mehrkernige Carbonylate finden sich in der Literatur ebenfalls wieder. Auch diese Komplexe folgen meistens der 18-Valenzelektronenregel, wenn entweder Liganden verbrücken oder sich Metall-Metall-Bindungen ausbilden. So existiert für die Gruppe 6 das Carbonylat $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ als $[\text{Na}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]$ -Salz, welches sowohl isoelektronisch als auch isostrukturell zum neutralen Komplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ist.^[36] Diese Analogie lässt sich auch auf Carbonyle der Gruppe 7 und 8 anwenden. Das dreikernige Carbonylmanganat $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ ist isoelektronisch und -strukturell zu $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Manche isoelektronischen Carbonylate unterscheiden sich jedoch durch die Koordination der Liganden. Beispielsweise enthält das Anion $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ ausschließlich terminale CO-Liganden, wohingegen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zwei verbrückende CO-Liganden aufweist.^[20] Eine eigene Subklasse bilden die mehrkernigen Platincarbonylate, die sogenannten *Chini*-Cluster der allgemeinen Form $[\text{Pt}_{2x}(\text{CO})_{6x}]^{2-}$ ($x = 1-8$), die vor allem durch die Arbeiten von *Chini* und *Longoni* bekannt geworden sind.^[37] Auch aus Synthesen mit flüssigem Ammoniak und *Zintl*-Phasen als Reduktionsmittel lassen sich Carbonylate des *Chini*-Typs isolieren und charakterisieren, wie z.B. das Anion $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]^{2-}$ in der Verbindung $[\text{K}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]\text{K}[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3] \cdot 3 \text{NH}_3$.^[19] Zu erwähnen ist, dass bei Carbonylatstrukturen ab $n = 4$ ($n = \text{Anzahl Metallatome}$) zur Beschreibung die Wade-Mingos-Regeln angewendet werden.^[38] Ein Beispiel hierfür stellt das fünfkernige Osmiumcarbonylat $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$ dar, welches mit 12 Gerüstelektronen einen *closo*-Cluster ($n + 1$) mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur ausbildet.^[20] Neben ein- und mehrkernigen Metallcarbonylanionen gibt es auch Metallcarbonylkationen für die Gruppen 7 bis 12. Viele dieser Komplexe werden durch die Verwendung von schwach koordinierenden Liganden stabilisiert. Ein aktueller Übersichtsartikel über Synthesen und weitere Anwendungen von Metallcarbonylkationen ist 2023 von *Krossing et al.* verfasst worden.^[39]

Außer homoleptischen Carbonylen und Carbonylaten gibt es auch eine Vielzahl heteroleptische Vertreter. Das erste dokumentierte heteroleptische Metallcarbonylat stellt $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^{2-}$ dar, welches durch direkte Reduktion von $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_4$ mit Natrium in flüssigem Ammoniak dargestellt werden konnte.^[40] Neben cyclischen Kohlenwasserstoff-Liganden gibt es auch weitere Liganden, wie zum Beispiel die negativ geladenen Oxido-, Amido- und den neutralen Amminliganden. Bereits *Hieber et al.* berichteten von einem verbrückten Carbonyldimetallat aus der Chromgruppe mit der allgemeinen Form $[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OR})]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{R} = \text{H, Me}$), das aus Synthesen von Hexacarbonylen mit Hydroxiden in Methanol gewonnen werden konnte.^[41] Die

analoge Hydroxido-verbrückte Ammoniakat-Spezies für Molybdän und Wolfram konnte zuvor am Arbeitskreis in der Verbindung $[K@{(2.2.2)crypt}]_3[M_2(CO)_6(\mu_2-OH)] \cdot x NH_3$ ($M = Mo, x = 3$; $M = W, x = 4.5$) erhalten werden.^[42] Neben verbrückten anionischen Komplexen gibt es auch einige kationische Vertreter. Beispiele hierfür sind die Chrom-Dimere $[(tacn)Cr_2(\mu_2-OH)_3]^{3+}$ und $[(tacn)Cr_2(\mu_2-OH)_2(\mu_2-OH)]^{3+}$ ($tacn = 1,4,7$ -Triazacyclononan).^[43] Insbesondere eine Verbrückung mit Amidoliganden ist bei Reduktionen von Carbonylkomplexen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak zu erwarten. In vorherigen Arbeiten konnte die Amido-verbrückte Verbindung $[Cs@{(2.2.2)crypt}]_2[Mo(CO)_3(NH_3)(\mu_2-NH_2)]_2 \cdot 6 NH_3$ isoliert und charakterisiert werden.^[42]

Aufgrund der stark basischen Wirkung von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak kann es bei Verwendung von Chelatmitteln, wie $[(18)Krone-6]$ und $(2.2.2)crypt$, zu Ringöffnungsreaktionen und Fragmentierungen kommen. Ein Beispiel hierfür ist eine Ringöffnungsreaktion im Kronenether $[(18)Krone-6]$ zwischen einer CH_2 -Einheit und einem Sauerstoffatom, bei dem ein Etheralkoholat mit einer endständigen Doppelbindungsfunktion entsteht.^[44] Alkoholatfunktionen selbst können ebenfalls als Liganden koordinieren und somit zu neuen heteroleptischen Carbonylkomplexen führen.^[45] In der Literatur sind auch dimere homo- und heteroleptische Carbonylkomplexe bekannt, bei denen die Metallatome unterschiedlich valent sind. Dafür ist oft die Wahl der koordinierenden Liganden entscheidend, wie die gemischtvalente Verbindung $[P^{Ph}_2N^{Bn}_2CrCl_2P^{Ph}_2N^{Bn}_2Cr(\mu-Cl)][AlClMe_2] \cdot 4 tol$ ($tol = Toluol, Ph = Phenyl, Bn = Benzyl, Me = Methyl$) von *Alzamy et al.* zeigt.^[46]

Noch vor der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist seit dem Jahr 1932 die Analyse der CO-Schwingung der Carbonylliganden mit Hilfe von Raman- oder Infrarotspektroskopie die wichtigste Untersuchungsmethode für Metallcarbonyle und -carbonylate seit dem Jahr 1932.^[4,32] Schwingungsspektroskopie an Carbonylatlösungen wurde bereits in Lösungsmitteln wie THF und HMPA, jedoch nicht in flüssigem Ammoniak, etabliert.^[47,32] Aufgrund der Luft- und Temperaturempfindlichkeit der Ammoniakate der Metallcarbonylate ist die Schwingungsspektroskopie hier mit Schwierigkeiten verbunden. Wie zuvor erwähnt ist wenig über den Mechanismus der Reduktion von Metallcarbonylen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak bekannt, insbesondere im Hinblick auf mögliche Intermediate und Ionenpaare. Deswegen sollten schwingungsspektroskopische Untersuchungen in flüssigem Ammoniak ermöglicht werden. Bisher gibt es dafür jedoch keinen etablierten experimentellen Aufbau, der Untersuchungen direkt an Lösungen aus flüssigem Ammoniak zulässt.

Ziel dieser Arbeit ist es daher fehlende Kristallstrukturen von Übergangsmetallcarbonylaten aus flüssigem Ammoniak zu erhalten. Hauptaugenmerk dabei liegt auf der Charakterisierung neuer und hochreduzierter Spezies. Da wenig über

den mechanistischen Ablauf der Reduktion in flüssigem Ammoniak bekannt ist, sollten mögliche Intermediatstrukturen isoliert und mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Ein weiterer Ansatz, Einblick in den Ablauf der Reduktion zu gewinnen, stellen schwingungsspektroskopische Experimente in Lösung dar. Deswegen ist es ebenfalls Ziel, einen schwingungsspektroskopischen Messaufbau zu entwickeln, der Messungen in flüssigem Ammoniak möglich macht. Raman-Spektroskopie ist für die benötigten Anforderungen an das Messsystem einfacher zugänglich als IR-Spektroskopie, weshalb erste Tests damit durchgeführt werden.

Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Reduktionen der Hexacarbonyle der Gruppe 6 mit Alkalimetallen oder *Zintl*-Phasen und dem Kronenether ([18]Krone-6) im Vergleich zum Kryptanden (2.2.2)crypt untersucht. Außerdem wurden mit der von *Ellis et al.* entwickelten Methode labilisierte heteroleptische Metallcarbonyle der 6. Gruppe wie $M(CO)_4(TMEDA)$ ($M = Cr, Mo, W$) mit Alkalimetallen reduziert. Des Weiteren wurden die Gruppe 7 Carbonyle $Mn_2(CO)_{10}$ und $Re_2(CO)_{10}$ mit Alkalimetallen in Anwesenheit von Chelatmitteln umgesetzt, um die fehlenden Einkristallröntgenstrukturdaten der hochgeladenen Carbonylate der Form $[M(CO)_4]^{3-}$ zu erhalten. Es wurden auch Umsetzungen der Gruppe 9 Carbonyle mit Alkalimetall in flüssigem Ammoniak untersucht. In Kooperation mit dem Lehrstuhl Nürnberger wurde ein Messaufbau für Raman-Messungen in flüssigem Ammoniak anhand des Systems der Metallcarbonylate entwickelt und ersten Tests unterzogen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Schutzgas-/Vakuumanlage

Um die verwendeten luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen handhaben zu können, wird bei allen Arbeitsschritten eine Argonatmosphäre benötigt. Dies wird durch eine Glovebox (Labmaster 130, MBraun GmbH, Argon 4.8, Fa. Linde) für Einwaagen, sowie eine Schutzgas-/Vakuumanlage (s. Abbildung 2) für Synthesen mit der Schlenktechnik gewährleistet. Als Reaktionsgefäße werden entweder mit Ramsay-Fett abgedichtete Schlenkrohre, Küvetten oder Hochdruckkampullen verwendet. Vor Verwendung werden diese dreimal am dynamischen Vakuum ausgeheizt und mit Argon geflutet.

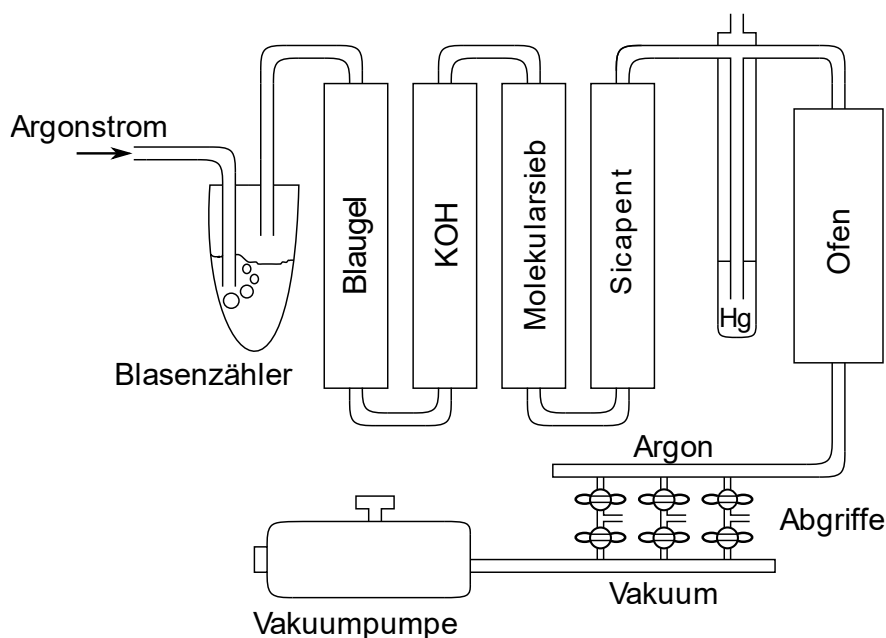


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Schutzgas-/Vakuumanlage.

Um Argon (Argon 4.6, Fa. Linde) von Fremdgasen und Restfeuchtigkeit zu befreien, wird dieses durch vier Säulen geleitet, welche mit Blaugel (VWR International), KOH (VWR International), Molekularsieb (3 Å, Korngröße 2 mm, Riedel-de-Haën) und Sicapent (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial mit Feuchtigkeitsindikator, VWR International) gefüllt sind. Um Restgase wie Stickstoff und Sauerstoff zu entfernen, durchläuft das Gas einen mit Titanschwammgranulat gefüllten, 750 °C heißen Ofen. Das Argon kann über Abgriffe in die Reaktionsgefäße geleitet werden. Der Gasdruck wird über ein Quecksilber-Steigrohr angezeigt, welches zusätzlich als Überdruckventil dient. Mit einer angebauten zweistufigen Drehschieberölpumpen kann ein Vakuum von bis zu 2 mbar angelegt werden.

2.2 Darstellung/Destillation von Rubidium

Die Synthese von Rubidium wird nach der Methode von *Hackspill* durchgeführt.^[48] Zur Darstellung von Rubidium wird zuvor getrocknetes RbCl (99.9 %, abcr, Karlsruhe) im Handschuhkasten abwechselnd mit Ca-Granulat (99.9 % Sigma Aldrich) in einen Edelstahlzylinder geschichtet. Der Zylinder wird mit Glaswolle verschlossen und in die an die Schutzgasanlage angeschlossene Glasapparatur (s. Abbildung 3) eingeführt. Um Verunreinigungen zu entfernen, wird die Glasapparatur zuvor zweimal mit heißem Königswasser ausgekocht, mit destilliertem Wasser ausgespült und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die Edukte werden unter Schutzgas über Nacht bei 500 °C im dynamischen Vakuum vorgetrocknet. Anschließend wird mit einer Heizrate von 50 °C/h auf 850 °C aufgeheizt und die Temperatur mindestens vier Stunden gehalten. Zuletzt wird das kondensierte Alkalimetall mit einem Bunsenbrenner in die Spitze des Ansatzrohres getrieben und die Ampulle unter Argon abgeschmolzen.

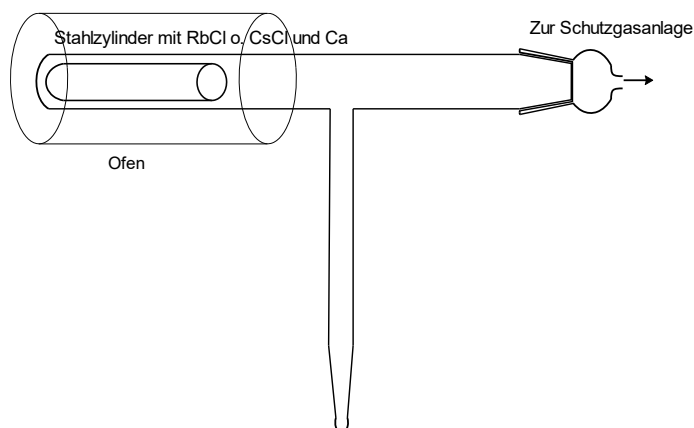


Abbildung 3: Schematische Abbildung der Glasapparatur der Alkalimetallherstellung.

Zur Aufreinigung wird das dargestellte Rubidium destilliert, um Verunreinigungen wie Alkalimetalloxide und Calcium zu entfernen. Die zuvor mit Königswasser ausgekochte Apparatur ist in Abbildung 4 dargestellt und wird vor Beginn unter Argon gesetzt. Die abgeschmolzene Ampulle wird mit Draht umwickelt, im Argon-Gegenstrom geöffnet und an den Haken der Schliffkappe gehängt. Nachdem die Apparatur verschlossen ist, wird die Ampulle erhitzt, um das Rubidium zu schmelzen. Durch kurzes Evakuieren wird der Inhalt der Ampulle in den Kolben „A“ überführt. Die Apparatur wird anschließend unter Argon oberhalb von Kolben „A“ abgeschmolzen. Im dynamischen Vakuum wird das Alkalimetall in Kolben „B“ destilliert. Nachdem das Alkalimetall vollständig überdestilliert wurde, wird die Apparatur zwischen Kolben „A“ und Kolben „B“ abgeschmolzen. Durch Drehen der Apparatur wird das Rubidium in den Harfenteil „C“ der Apparatur überführt und die Ansatzrohre können in Ampullenform unter Argon abgeschmolzen werden.

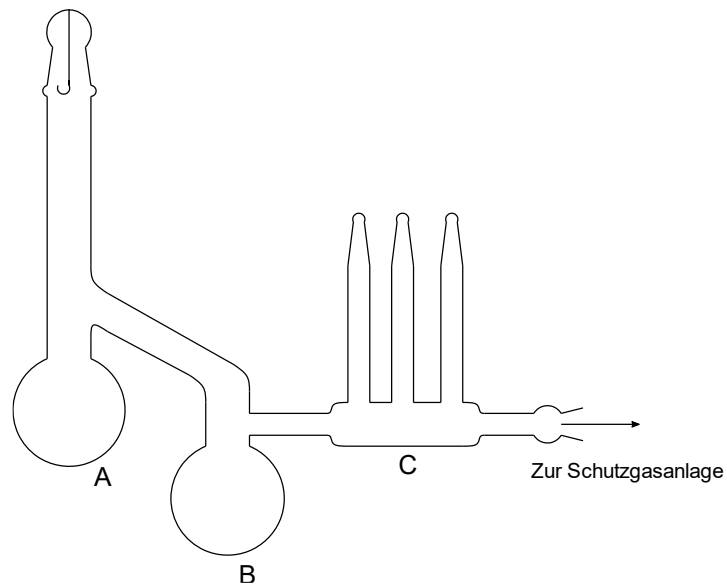


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Destillationsapparatur. A: Kolben, B: Kolben, C: Harfenteil.

2.3 Seigern von Alkalimetallen (Natrium oder Kalium)

Um Natrium oder Kalium für Ansätze verwenden zu können, muss es zunächst von der Oxidschicht und weiteren Verunreinigungen befreit, sowie durch Seigern aufgereinigt werden. Dafür wird die in Abbildung 5 dargestellte Apparatur verwendet. In das zuvor mit Königswasser ausgekochte Glasrohr mit Abgriff wird unter Schutzgas vorab grob gereinigtes Alkalimetall eingeführt. Anschließend wird dieses unter Vakuum aufgeschmolzen und in den Abgriff eingeleitet. Dabei wird es von Verunreinigungen, wie beispielsweise der Oxidschicht, getrennt. Zuletzt wird der Abgriff unter Argon oberhalb der Füllhöhe abgeschmolzen.

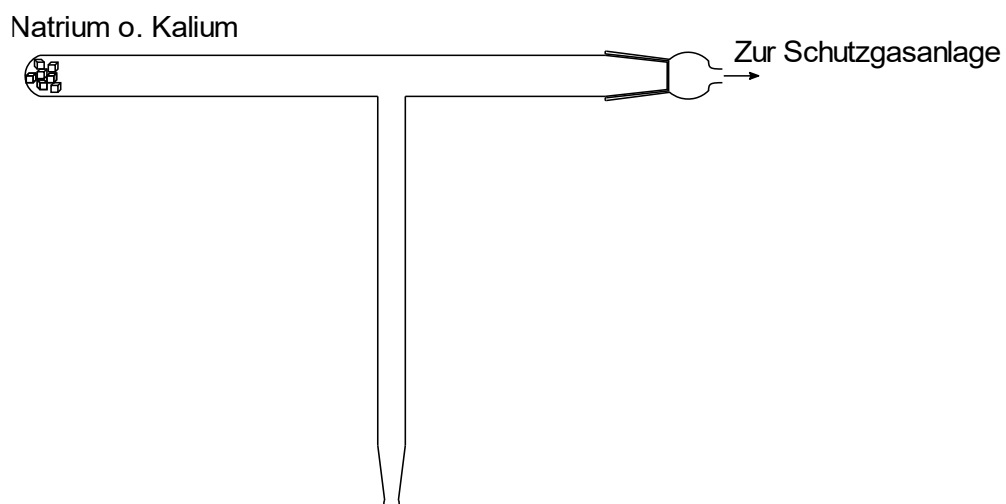


Abbildung 5: Schematische Abbildung der Glasapparatur zum Seigern.

2.4 Hochtemperatursynthesen

Die Darstellung der verwendeten Festkörperphasen erfolgt über Hochtemperatursynthesen. Dafür werden Tantalampullen verwendet. Die 6 cm langen Ampullen werden vor Verwendung an einem Ende mit Hilfe einer Schweißanlage (s. Abbildung 6) mit Deckeln aus Tantalblech verschweißt. Nach Einwaage der Edukte in die Tantalampulle wird diese mit einem Deckel verschlossen und in die Apparatur gestellt. Anschließend wird die Schweißanlage abwechselnd dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Unter Argon wird durch Betätigen des Fußpedals ein Lichtbogen zwischen Wolframelektrode und Ampulle generiert, mit dem die Naht des Tantaldeckels zugeschweißt wird. Die Stromstärke reguliert sich während des Schweißvorgangs auf 48 A und die Spannung auf 90 V. Anschließend werden die Tantalgefäße unter Argonatmosphäre in ein Quarzrohr abgeschmolzen und in einem Röhrenofen erhitzt.

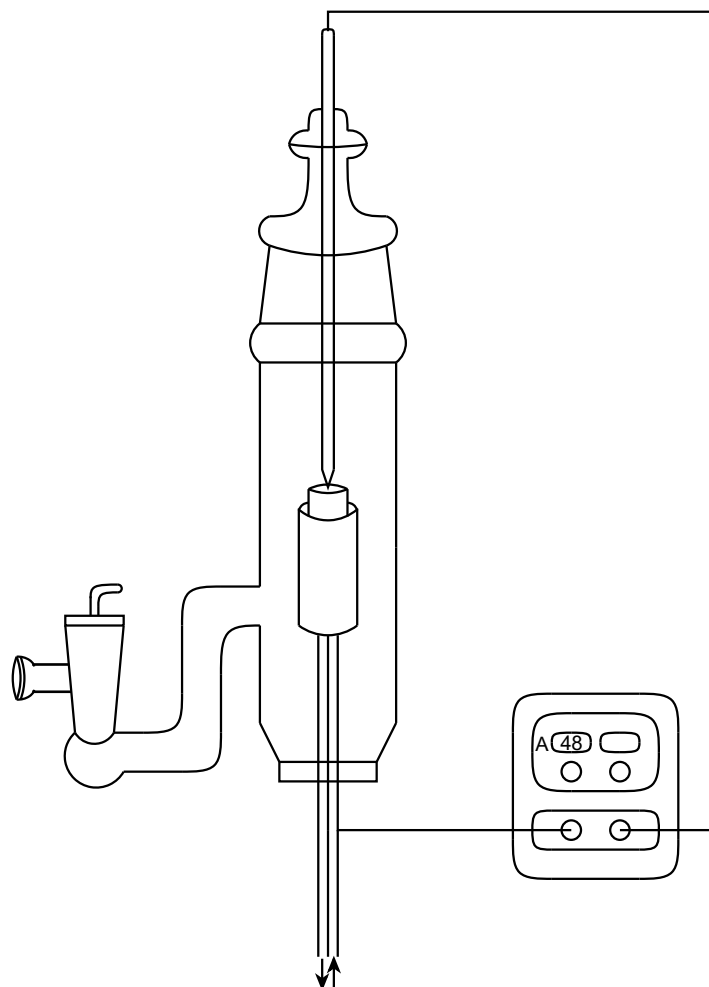


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Tantal-Schweißanlage.

2.5 Apparatur zur Kondensation von Ammoniak

Um Ammoniak in Reaktionsgefäße zu kondensieren, wird eine Ammoniakanlage (s. Abbildung 7) verwendet. In der angebauten Kühlfalle befindet sich Natrium, um Feuchtigkeitsreste aus dem flüssigen Ammoniak zu entfernen. Die Kühlfalle wird mit einem Ethanol-Trockeneis-Bad bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Vor Verwendung muss das Ammoniak mindestens zwei Tage getrocknet werden.

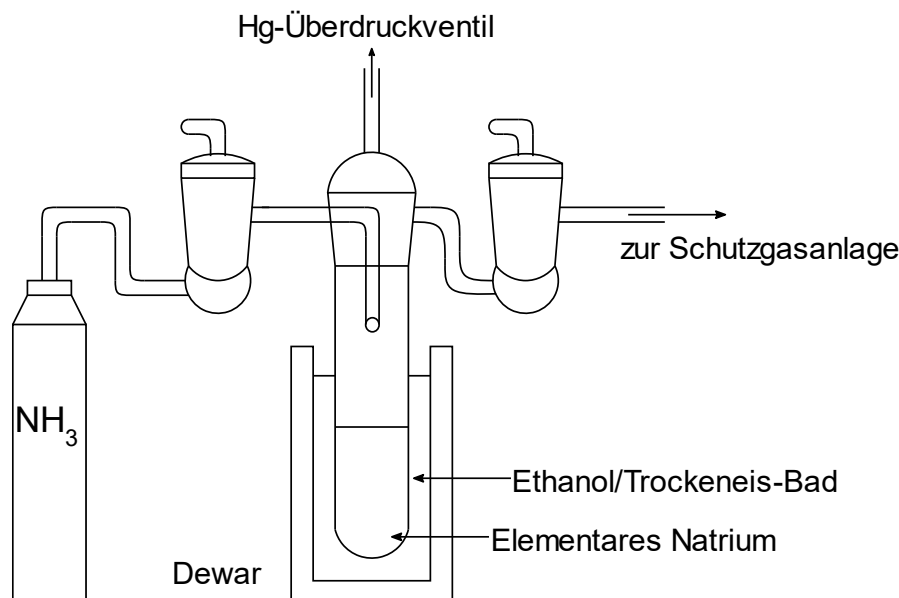


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Apparatur zur Kondensation von Ammoniak.

Zur Kondensation wird die Anlage unter statisches Vakuum gesetzt und anschließend Ammoniak eingeleitet, das in der Kühlfalle kondensiert. Bei der Reaktion von Ammoniak mit Alkalimetall entstehen solvatisierte Elektronen, welche eine blaue Färbung des Lösungsmittels hervorrufen.^[17] Anschließend kann Ammoniak in angeschlossene Reaktionsgefäße geleitet werden, indem das Gefäß oder die Hochdruckampulle mit einem Ethanol/Trockeneis-Bad gekühlt wird, während die Kühlung an der Vorratskühlfalle entfernt wird.

2.6 Hochdrucksynthesen

Die Einwaage und Kondensation von Ammoniak in spezielle Hochdruckampullen werden wie in 2.1 und 2.5 beschrieben durchgeführt. Vor dem Kondensieren wird die Glasampulle zunächst mit einem Sauerstoff-Erdgasbrenner unter Argon verjüngt. Nachdem die gewünschte Menge Ammoniak in die Ampulle geleitet wurde, wird die Ampulle unter Ammoniakatmosphäre abgeschmolzen. Anschließend werden die Ampullen aufrecht in einem Metallzylinder bei Raumtemperatur gelagert, um möglichen Glasbruch abzufangen, falls die Ampulle dem Druck von circa 2 bar nicht standhält.

2.7 Röntgendiffraktometrie

Die Grundlage der Röntgendiffraktometrie bildet die Beugung von Röntgenstrahlen an äquidistanten Ebenen. Demnach können kristalline Stoffe Röntgenstrahlen beugen, da diese aus Elementarzellen aufgebaut sind, die in alle Raumrichtungen infinit angereicht sind, wodurch ein dreidimensionales periodisches Gitter entsteht. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung (I), kann der Abstand d zwischen den Netzebenen dieser Netzebenenschar bestimmt werden.^[49]

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \text{ (I)}$$

Die Bedingung dafür ist, dass der Einfallswinkel θ dem Ausfallswinkel entspricht (Laue-Bedingungen). Wenn der Gangunterschied n der Welle zwischen den Ebenen einem ganzzahligen Vielfachen der einfallenden Welle entspricht, wird die einfallende Welle so gebeugt, dass sie positiv mit der ausfallenden Welle interferiert. Dann wird im Beugungsbild ein Reflex beobachtet. Aus allen Reflexen lassen sich bei bekannter Wellenlänge und bekanntem Einfallswinkel die Elementarzelle und die Positionen der Atome oder Moleküle im Kristallgitter bestimmen.^[49]

Um Röntgenstrahlung zu erzeugen, wird eine Röntgenröhre verwendet. Diese enthält in einer evakuierten Glaskammer eine Metall-Anode, mit deren Röntgenstrahlung gemessen werden soll. Um damit Strahlung zu erzeugen, werden mit einer Drahtspule, welche als Kathode fungiert, durch Erhitzen Elektronen emittiert, die mittels angelegter Spannung beschleunigt werden und Elektronen aus dem Metall der Anode schlagen. Dem entgegenwirkend springen Elektronen aus höheren Schalen, wie zum Beispiel der L-Schale, in die Lücke der K-Schale. Durch die Quantisierung der jeweiligen Schalenenergien entsteht charakteristische Röntgenstrahlung mit definierter Wellenlänge. Es wird zwischen α - und β -Strahlung unterschieden, je nach dem aus welcher Schale Elektronen das Loch der inneren Schale auffüllen. Des Weiteren entsteht durch das Abbremsen der Elektronen im elektrischen Feld Bremsstrahlung. Zur Messung wird die benötigte α -Strahlung mit Hilfe eines Monochromators herausgefiltert.^[49]

2.7.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Charakterisierung erhaltener Festkörperphasen in der Eduktsynthese wird pulverdiffraktometrisch durchgeführt. Dazu werden die Festkörper im Handschuhkasten mit einem Achatmörser zerstoßen und in Markröhrchen (Außendurchmesser 0.3 mm, Wandstärke 0.01 mm, WJM-Glas-Müller GmbH Berlin) gefüllt. Danach werden die Röhrchen abgeschmolzen, mit Teer versiegelt und die erhaltenen Pulverproben gemessen. Mit dem Röntgendiffraktometer STADI P (STOE & Cie GmbH), welches über eine Kupfer- und Molybdän Sealed-tube Feinfokus Röntgenröhre verfügt, werden die Messungen durchgeführt. Die Daten werden als RAW-Dateien erhalten und werden mit der Software „WinXPOW“ ausgewertet.^[50] Anschließend werden sie mit berechneten

Pulverdiffraktogrammen aus der ICDD-Datenbank verglichen, die aus hinterlegten Einkristallstrukturdaten ermittelt werden.

2.7.2 Einkristallstrukturanalyse

Aufgrund der Luft-, Feuchtigkeits- und Temperaturempfindlichkeit der Ammoniakverbindungen müssen die Kristalle für die Messung speziell präpariert werden. Die Schlenkrohre werden vor Kristallentnahme unter Schutzgasatmosphäre gesetzt. In einen mit flüssigem Stickstoff befüllten Dewar wird ein Heizelement getaucht (Abbildung 8), damit dieser verdampft. Gasförmiger Stickstoff wird durch ein halbrundes Glasrohr über einen mit perfluoriertem Öl (Galden[®] LS 230, Fa. Solvay Solexis) gefüllten Objektträger geleitet. Sobald das Öl zähflüssig ist, können aus dem Schlenkgefäß Kristalle entnommen und anschließend mit Hilfe eines Lichtmikroskops (Fa. M. Hund GmbH) untersucht werden. Geeignete Kristalle werden mit „CryoLoops“ (MicroLoop[™], 50-200 μm , Kapton[®], Fa. MiTeGen) aufgenommen und in das Diffraktometer eingesetzt. Zum Transport wird der Kristall stetig mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Goniometerkopf wird während der gesamten Messung durch ein Kryosystem der Firma Oxford Cryosystems konstant bei $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten.

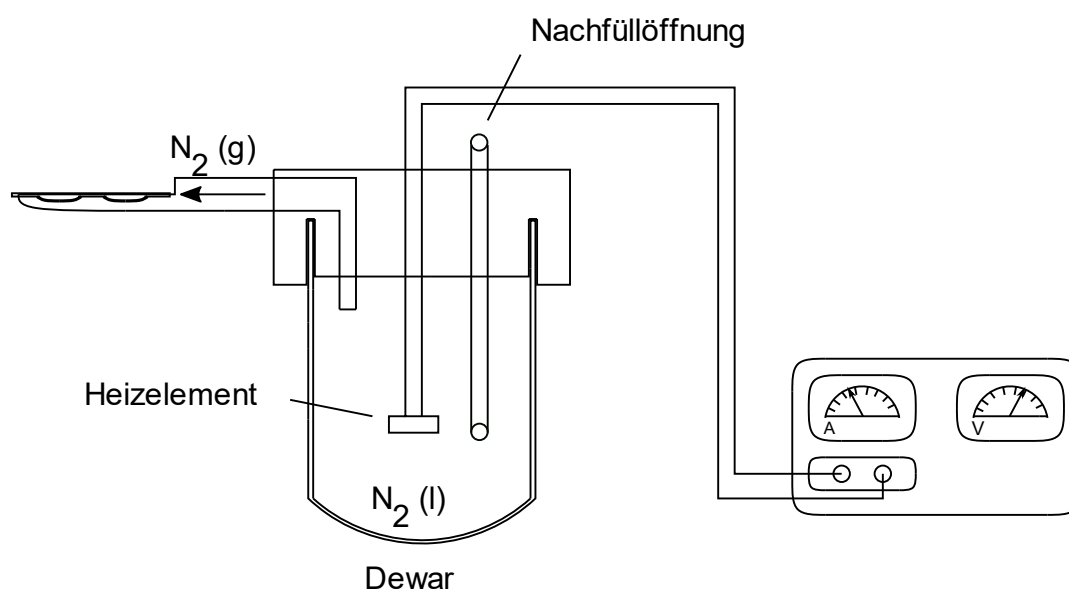


Abbildung 8: Apparatur zum Kaltaufsetzen von Kristallen.

Die Analysen werden mit Hilfe der Röntgendiffraktometer „DWSynergy“ von *Rigaku* oder SuperNova von *Agilent* mit der Gerätebezeichnung „GV“ durchgeführt. Das Modell von *Rigaku* besitzt als Röntgenquelle eine „Photon Jet-DW VHF“ für Kupfer- und Molybdänstrahlung und einen „HyPix Arc 150“[°]-Detektor. Das Diffraktometer „GV“ verfügt über eine Kupferröhre mit Mikrofokus für Cu-K α und Cu-K β als Röntgenstrahlung und einen „TitanS2“-CCD-Detektor. In beiden Geräten ist ein

Vierkreis Kappa-Goniometer eingebaut, mit dem der Röntgenstrahl von allen Seiten auf den Kristall gelenkt werden kann.

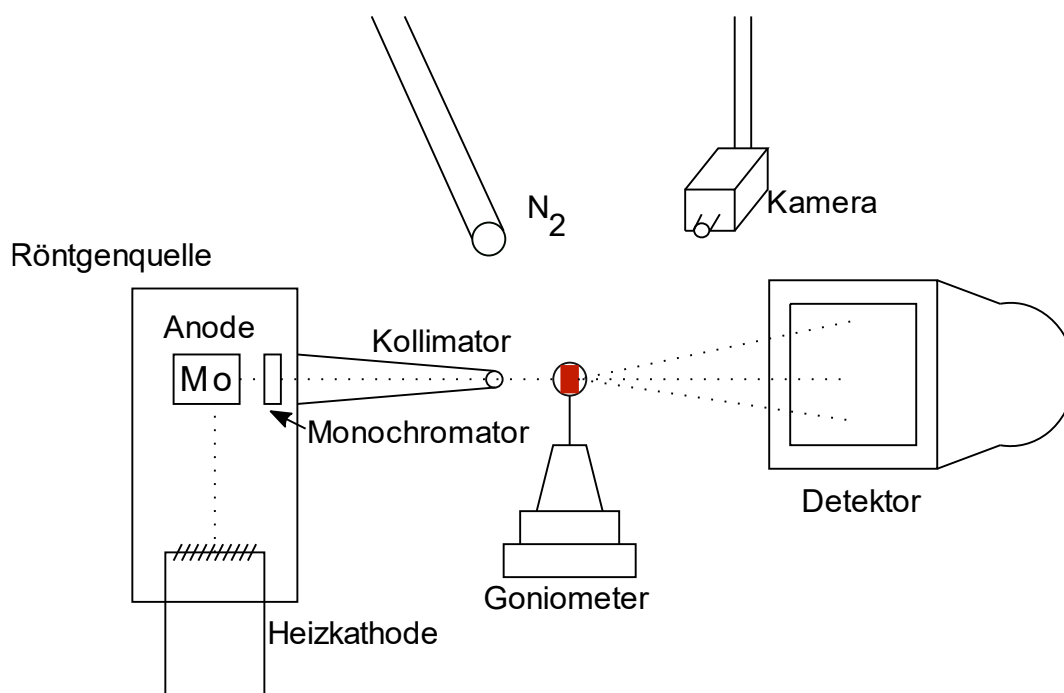


Abbildung 9: Schematischer Aufbau des Röntgendiffraktometers

Die Daten werden mit der Software „CrysAlis^{Pro} Version43_70a“ gesammelt und anschließend eine Datenreduktion durchgeführt.^[51] Danach wird die Struktur mit Hilfe der graphischen Oberfläche „Olex²-1.5-alpha“ und der Software „ShelXT“ gelöst.^[52] Zur Verfeinerung der Struktur wird entweder das Programm „ShelXL“ oder, wo angegeben, „olex2-refine“ mit dem Programmpaket *NoSphereA2* benutzt, um bei der Verfeinerung nicht-sphärische Formfaktoren zu verwenden.^[53,54] Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen werden geometrisch konstruiert. Die Abbildungen der gefundenen Strukturen werden mit der Software „Diamond 4 Version 4.6.8“ erstellt.^[55]

2.8 Raman-Spektroskopie^[56]

Inelastische Lichtstreuung wurde erstmals 1923 von A. Smekal postuliert und fünf Jahre später von C.V. Raman und K. S. Krishnan experimentell beobachtet. Mit Raman-Streuung ist es möglich Moleküle über Schwingungs- und Rotationszustände zu identifizieren. Im Gegensatz zur Infrarot-Spektroskopie wird hierbei kein Lichtquant resonant absorbiert. Bei Raman-Spektroskopie ist es daher nicht notwendig, dass die eingehende, monofrequente Strahlung dem Energieunterschied zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand entspricht. Die Ramanstreuung ist allerdings deutlich schwächer und weniger sensitiv als die Lichtabschwächung bei der IR-Spektroskopie. Während des Streuprozesses polarisiert die eingehende von einem Laser erzeugte

Strahlung die Elektronenwolke des Moleküls. Dadurch wird ein kurzlebiger virtueller Zustand erzeugt. Die Energie, die durch den Stoß mit dem anregenden Photon von einem Molekül aufgenommen wurde, kann vollständig an das gestreute Photon wieder abgegeben werden. Dieser als elastisch bezeichnete Prozess ist die sogenannte Rayleigh-Streuung und tritt am häufigsten auf, was sich auch in dessen Intensität widerspiegelt. Dieser Streuprozess hat keine weiteren Einflüsse auf Rotations- und Schwingungszustände. Falls molekulare Bewegung durch die Streuung induziert wird, kann Energie in einem inelastischen Prozess von dem aufgenommenen Photon entweder auf das Molekül übertragen werden oder umgekehrt. Das wird als Raman-Streuung bezeichnet. Wird Energie auf das Molekül übertragen und dieses in einen höherenergetischen angeregten Schwingungszustand angehoben, wird von Stokes-Streuung gesprochen. Wird von zuvor durch thermische Energie bereits angeregten Zuständen Energie auf das Photon übertragen, handelt es sich um Anti-Stokes-Streuung. Die Intensitäten der beiden Streuungsmodi hängen von der Zustandspopulation und den Symmetrierauswahlregeln ab. Mit Raman-Streuung können Schwingungen beobachtet werden, bei denen sich die Polarisierbarkeit α ändert (s. Gleichung II). Die größten Änderungen treten bei symmetrischen Schwingungen auf:

$$\delta\alpha \neq 0 \text{ (II)}$$

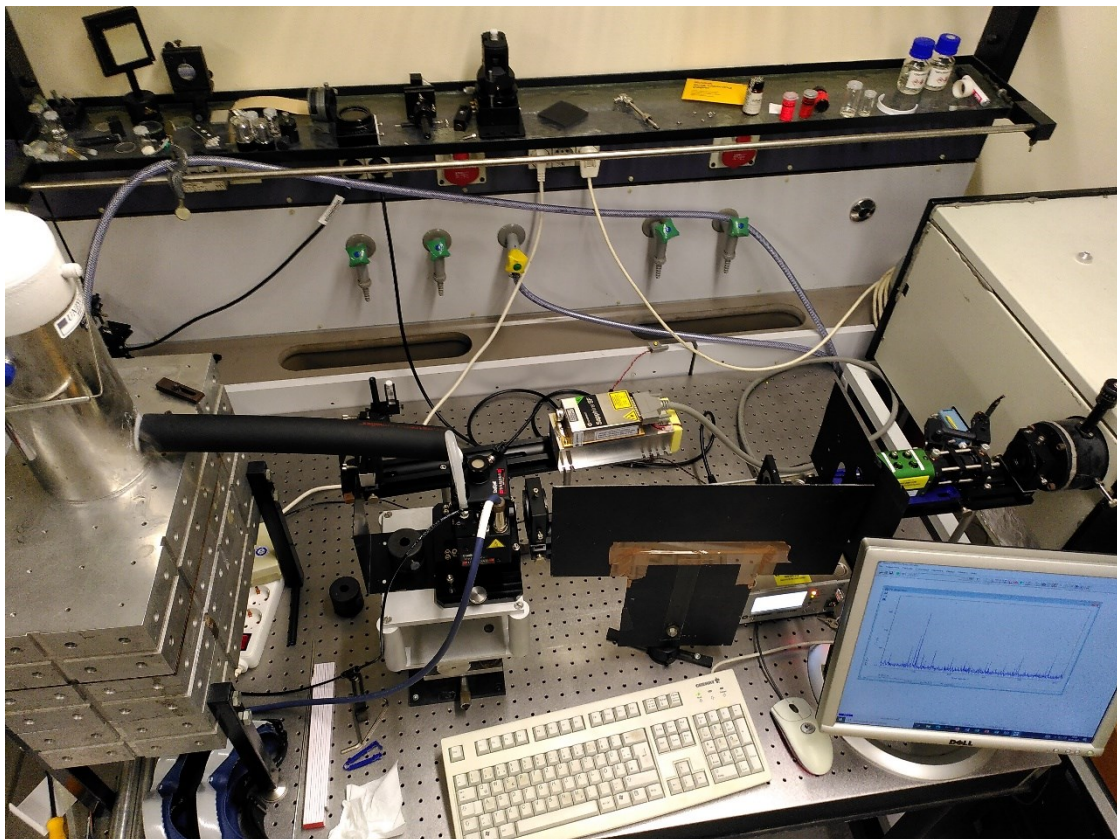


Abbildung 10: Messaufbau für Raman-Messungen in flüssigem Ammoniak.

In Abbildung 10 ist der Messaufbau für die Ramanmessungen dargestellt. Für die Messungen wurde als Laserquelle ein „Coherent Sapphire 532-200 SF NX CDRH“ Dauerstrichlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm der Firma *Coherent* verwendet. Die verbauten Beamsplitter sowie der Notchfilter „SureBlock XLF-FS-FS-532 sind von der Firma *Ondax*. Der Notchfilter unterdrückt das deutlich intensivere Rayleigh-Signal, um eine Detektion der Stokes-Streuung zu ermöglichen. Um das Streulicht zu detektieren, wurde die CCD-Kamera „DB401-UV“ der Firma *Andor Technology* benutzt. Zur Zerlegung des Streulichts in seine einzelnen Wellenlängen wurde das Spektroskop „Spex CD2A“ mit dem „Monochromator 3567“ und der Streuungseinheit „Spex Computerdrive CD2“ von *Spex* verwendet. Die verwendeten Küvetten wurden, wie in Kapitel 2.1 und 2.5 beschrieben, präpariert. Die Schichtdicke der Küvetten beträgt 1 cm. Da während der gesamten Messung die Küvette zwischen $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten werden muss, wird der Kryostat „CoolSpeK“ der Firma *UNISOKU* im Setup eingebaut (s. Abbildung 11).

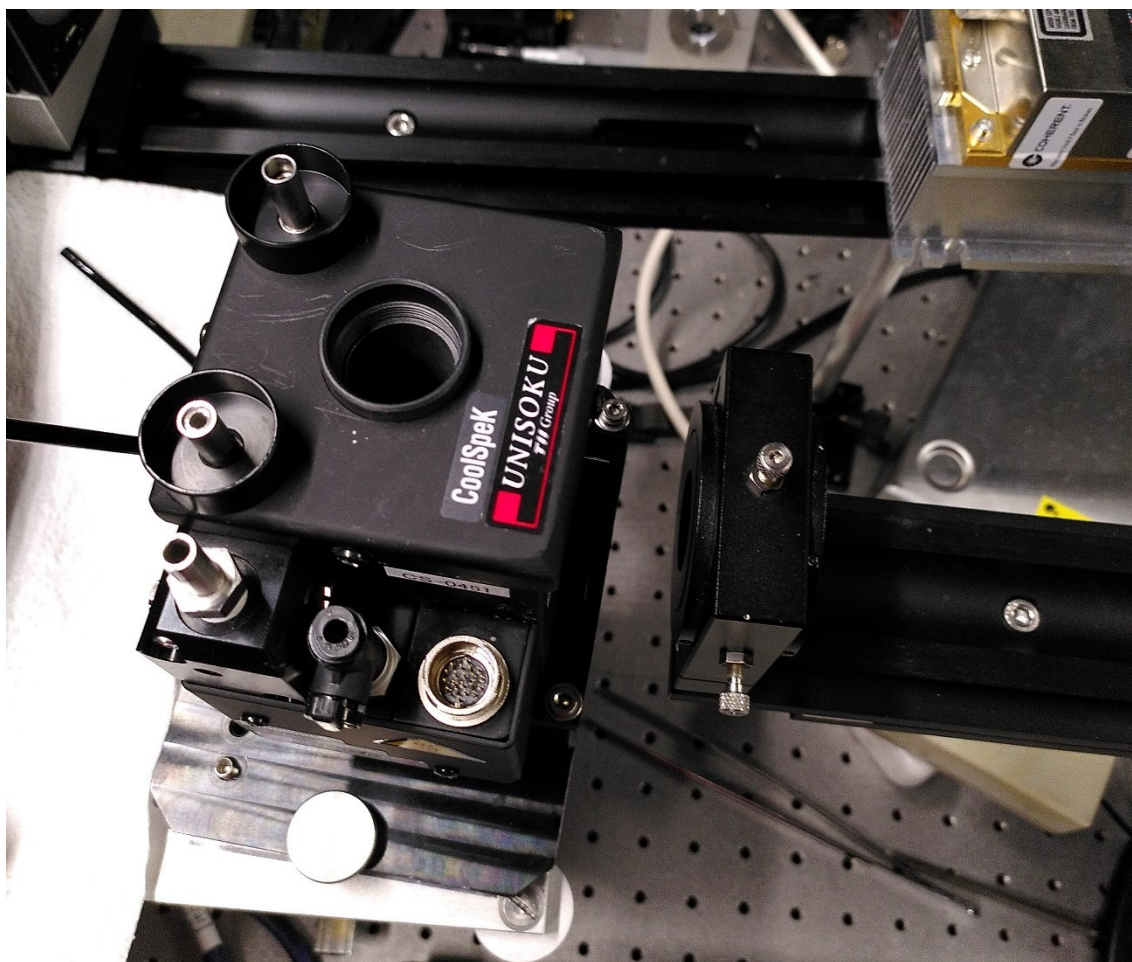


Abbildung 11: Cryostat „CoolSpeK“ der Firma *UNISOKU*.

Bei allen in Kapitel 8 durchgeführten Messungen wurde der optische Spalt auf eine Öffnung von $100\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt. Die Akkumulationszeit der Messsignale betrug zwei bis drei Minuten.

3 Eduktsynthese

Liste der verwendeten Chemikalien

Element / Verbindung	Reinheit	Bezugsquelle
Kalium	≥98 %, Aufreinigung durch Seigern	Merck / Sigma-Aldrich
Rubidium	Darstellung nach Hackspill, Aufreinigung durch Destillation	
Calcium	99 %	Sigma-Aldrich
Zinn	≥99 %,	Sigma-Aldrich
Antimon	99.99 %	Sigma-Aldrich
Bismuth	99.99 %	Sigma-Aldrich
„RbSnBi“		Laborbestand, Synthese durch U. Friedrich
RbCl	≥99 %	abcr
Ammoniak	3.8	Linde AG
Argon	4.6 / 4.8	Linde AG
Mn ₂ (CO) ₁₀	98 %	abcr / Strem
Re ₂ (CO) ₁₀	98 %	Strem
Cr(CO) ₆	98 %	abcr
Mo(CO) ₆	98 %	abcr
W(CO) ₆	98 %	abcr
Mo(CO) ₄ (TMEDA)	Synthetisiert	
W(CO) ₄ (TMEDA)	Synthetisiert	
Co ₂ (CO) ₈	98 %	Sigma-Aldrich
Rh ₄ (CO) ₁₂	98 %	Strem
([18]Krone-6)	99 %, Aufreinigung durch Sublimation	abcr
[2.2.2]Kryptand	98 %	Sigma-Aldrich

3.1 Eduktcharakterisierung des Festkörpers K_8SnSb_4

3.1.1 Festkörperdarstellung

Um die Funktionalisierung von Alkalimetallzinnantimoniden mit Carbonylkomplexen zu untersuchen wurde der Festkörper mit der nominellen Zusammensetzung K_8SnSb_4 aus den Elementen nach *Eisenmann et al.* dargestellt.^[57] Es wurde Kalium zusammen mit Zinn und Antimon in eine Tantalampulle eingewogen, die mit einem Tantaldeckel luftdicht verschweißt wird. Die Ampulle wurde wie in 2.4 beschrieben zugeschweißt. Das verwendete Temperaturprogramm ist in Abbildung 12 dargestellt.

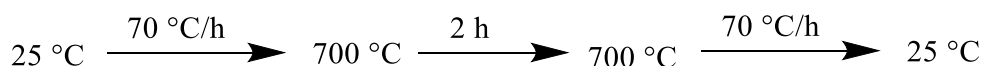


Abbildung 12: Verwendetes Temperaturprogramm für die Synthese von K_8SnSb_4 .

Das entstandene schwarze, metallisch glänzende Produkt wurde in einem Handschuhkasten mit einem Achatmörser fein gemörser und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Folgendes in Abbildung 13 dargestellte Pulverdiffraktogramm wurde aufgenommen.

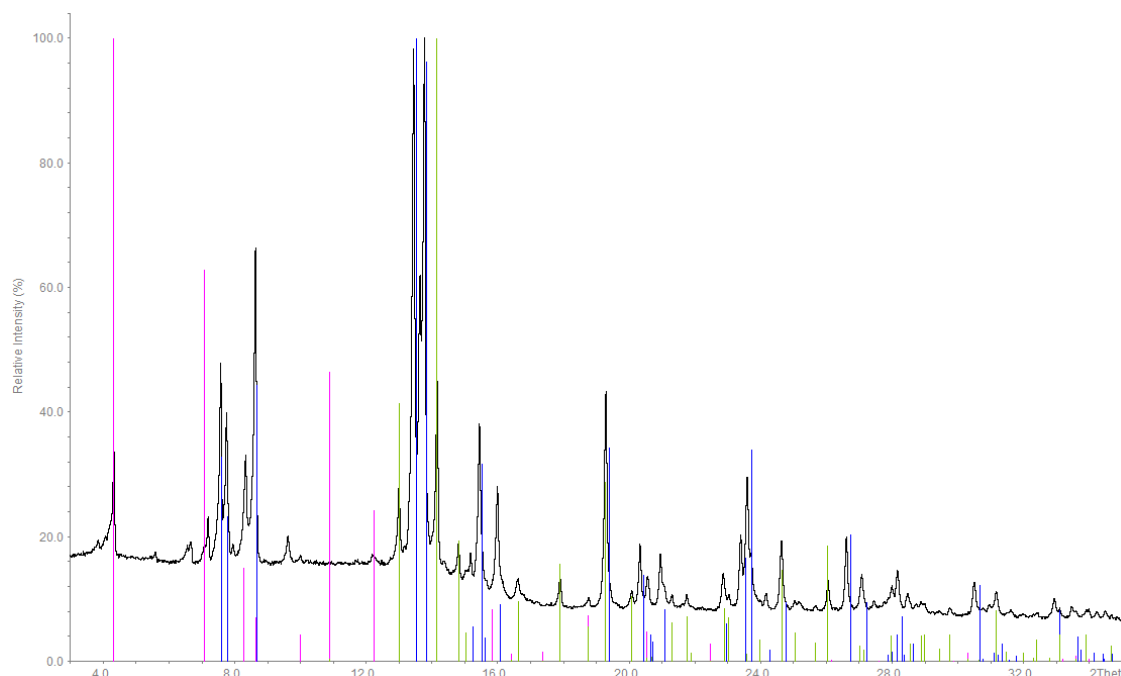


Abbildung 13: Pulverdiffraktogramm des Festkörpers K_8SnSb_4 . schwarz: gemessenes Diffraktogramm, lila und grün: Reflexprofil für K_8SnSb_4 aus der Literatur, blau: Reflexprofil für K_3Sb aus der Literatur; X-Achse: 2Θ [$^{\circ}$], Y-Achse: relative Intensität [%].

Die Hauptphase des Pulvers ist K_8SnSb_4 , wie die Mehrheit der Reflexe zeigt. Zusätzlich liegen jedoch auch K_3Sb und mindestens eine weitere nicht identifizierbare Nebenphase vor, womit kein phasenreines Produkt erhalten werden konnte. Normalerweise wäre deshalb von einer weiteren Umsetzung des Festkörpers abzuraten. Da das Diffraktogramm jedoch aus technischen Gründen erst später erhalten wurde, wurden Reaktionsansätze mit dem Festkörper durchgeführt.

3.2 Eduktcharakterisierung von K_2Se

3.2.1 Darstellung

Im Rahmen einer Kooperation innerhalb des GRK sollte K_2Se für weitere Syntheseanwendungen hergestellt werden. Zur Synthese wurde Kalium (1.49 g, 38 mmol) und Selen (1.50 g, 19 mmol) in ein Schlenkrohr im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 eingewogen. Auf den Ansatz wurden ca. 30 mL getrocknetes Ammoniak kondensiert. Dabei hat sich die Lösung tiefblau gefärbt. Anschließend wurde der Schlenk bei ungefähr $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ für drei Tage gelagert. Nach dem Verschwinden der blauen Färbung ist ein weißes Pulver zurückgeblieben. Durch darauffolgendes Abdampfen des Ammoniaks wurde das Pulver getrocknet und röntgenographisch untersucht.

3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Messung lieferte nachfolgendes Diffraktogramm (s. Abbildung 14).

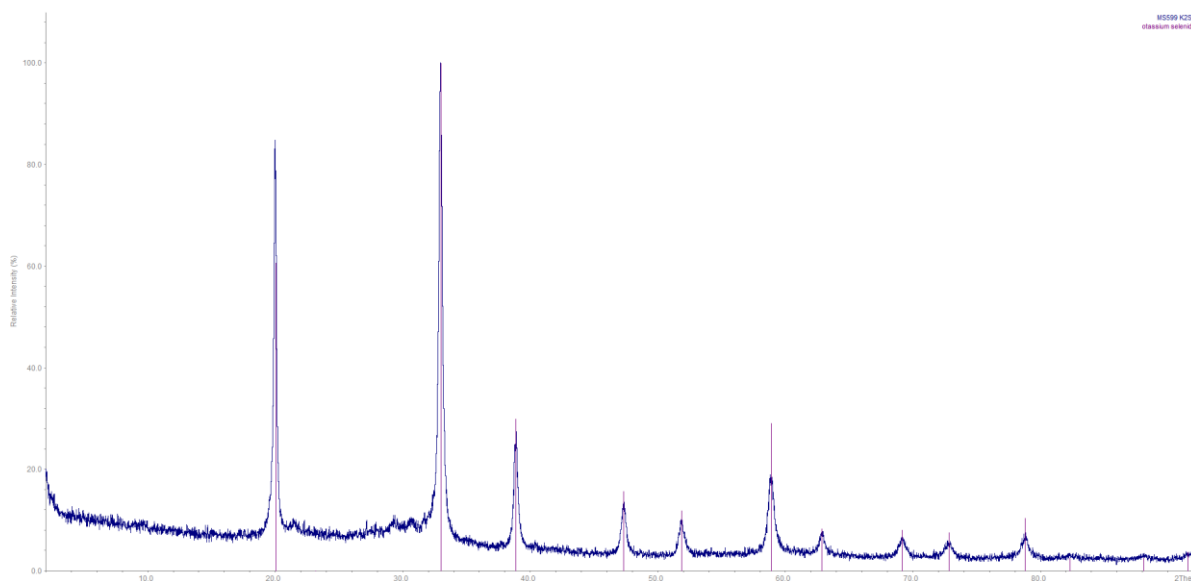


Abbildung 14: Pulverdiffraktogramm von K_2Se . Blau: gemessenes Diffraktogramm, lila: Reflexprofil für K_2Se aus der Literatur. X-Achse: 2θ [°], Y-Achse: relative Intensität [%].

Die Auswertung zeigt, dass Kaliumselenid synthetisiert wurde. Im Diffraktogramm sind neben dem zweiten Reflex zwei amorphe Hügel erkennbar. Diese sind auf rotes Selen zurückzuführen, dass sich als geringe Rotfärbung in der Ausbeute zeigt. Dieses stört nicht den weiteren Reaktionsverlauf. Damit kann die Verbindung für weitere Anwendungen benutzt werden.

3.3 Synthese von $\text{Mo(CO)}_4\text{(TMEDA)}$

Die Synthese des Komplexes $\text{Mo(CO)}_4\text{(TMEDA)}$ ist an die Vorgehensweise von *King* und *Fronzaglia* angelehnt.^[58] Die verwendeten Glasgeräte werden zuvor im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entgast und mit Stickstoff gesättigt. Die Geräte und die Schlenkline werden zunächst nach dreimaligem Evakuieren unter Stickstoff-Inertgasatmosphäre gesetzt. Anschließend wurden 90 mL *n*-Decan in einem 250 mL Zweihalskolben vorgelegt und mit 50 mL *n*-Hexan versetzt. Es werden 5.675 g (21.5 mmol, 1 eq.) Molybdänhexacarbonyl, sowie 9.6 mL (64.5 mmol, 3 eq.) Tetramethylethylendiamin im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Nach dem Aufheizen mittels eines Heizpilzes verfärbte sich die Lösung gelb. Die Reaktion wird 27 Stunden refluxiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das überschüssige Lösungsmittel wird abgetrennt und der zurückgebliebene gelbe Feststoff zweimal mit etwas *n*-Hexan und DCM (Dichlormethan) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird ein gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 5.883 g (18.1 mmol, 84.4 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 2.74 (s, 4H, H_B), 2.83 (s, 12H, H_A)

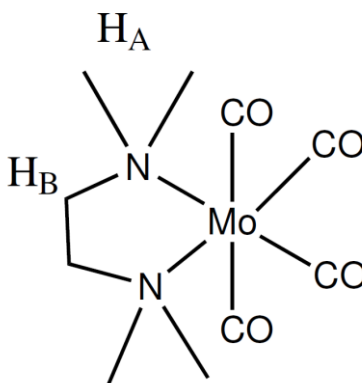


Abbildung 15: Darstellung $\text{Mo(CO)}_4\text{(TMEDA)}$ mit Labeln für die H-Atome.

Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome stimmen mit den Literaturwerten überein.^[59] Allerdings finden sich bei 1.25 ppm und 1.53 ppm Singulets, die auf Verunreinigungen hindeuten. Diese konnten auf den verwendeten Fetten zum Abdichten (PTFE-Paste, *CarlRoth GmbH*; Leybonol LVO 872, *Leybold GmbH*) zugewiesen werden. Das NMR-Spektrum ist im Anhang zu finden. Die Messung wurde an einem

„Avance III HD 400“-Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Auswertung wurde mit der Software *TopSpin* durchgeführt.^[60]

4 Carbonylmetallate der 7. Gruppe

4.1 $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_2 \cdot ([18]\text{Krone-6})$

4.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_2 \cdot ([18]\text{Krone-6})$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Rubidium, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $([18]\text{Krone-6})$ bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 6:1:6 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_2 \cdot ([18]\text{Krone-6})$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
Rb	26	31
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	20	5
$([18]\text{Krone-6})$	81	31

Nach zweieinhalbmonatiger Lagerung bei $-39\text{ }^\circ\text{C}$ konnten aus der roten Lösung rote Kristalle der Verbindung $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_2 \cdot ([18]\text{Krone-6})$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 3 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P-1$ gelöst. Die Lage aller Wasserstoffatome konnte aus der Elektronendichtekarte entnommen werden. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61] Aufgrund starker Eisbildung wurden nur Reflexe bis zu einer Auflösung von $0.85\text{ \AA}$ in die Datenreduktion miteinbezogen.

Tabelle 3: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $[\text{Rb}@\text{([18]Krone-6)}]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_2 \cdot \text{([18]Krone-6)}$.

Summenformel	$\text{Rb}_2\text{C}_{44}\text{N}_2\text{H}_{78}\text{O}_{26}\text{Mn}_2$	Molare Masse [g/mol]	1331.9
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 8.5825(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.799(3)^\circ$	
	$b = 16.6093(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90.645(5)^\circ$	
	$c = 21.7695(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 104.741(6)^\circ$	
Volumen [$\text{\AA}^3$]	3000.4(3)	Z, ρ [g/cm^3]	2, 1.474
μ [mm^{-1}]	6.070	F(000)	1366.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	122.87(16)	Messgerät	SuperNova
Röntgenquelle	Cu K α ($\lambda = 1.54184$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.782-130.174
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10,$	Kristallgröße [mm^3]	$0.171 \times 0.093 \times$
	$-19 \leq k \leq 19,$		0.07
	$-25 \leq l \leq 25$	I/ σ	13.7
Refl. alle/unabhängig	43466/9965	R_{int}	10.74 %
Daten / Restr. / Par.	9965/0/703	Compl.	97.4 %
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	7.83%, 20.08 %	GooF	1.081
R_1, wR_2 (alle Daten)	10.19 %, 21.65 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^3$]	2.10 / -1.34

4.1.2 Strukturbeschreibung

Die logische Einheit enthält vier $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ Anionen, vier durch ([18]Krone-6) chelatisierte Rubidiumkationen und zwei Kronenethermoleküle (s. Abbildung 16). Letztere sind aufgrund eines Inversionszentrums in der Mitte des Kronenethers symmetriegeneriert. Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 2i). Die Mn-C-Abstände von 1.747(9)-1.806(10) $\text{\AA}$ im $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ sind wie erwartet gegenüber dem Dimangandecacarbonyl (1.820(3)-1.849(3) $\text{\AA}$) verkürzt und vergleichbar mit den Abständen, die für das Pentacarbonylmanganat(-I) $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ bekannt sind.^[62,63] Werden die C-O-Abstände betrachtet, sind sie aufgrund der π -Rückbindung gegenüber der Ausgangsverbindung mit 1.154(10)-1.193(9) $\text{\AA}$ verlängert und liegen im Bereich der für Pentacarbonylmanganat(-I) publizierten Werte.^[63] Die Mn-N-Abstände betragen 2.128(7)-2.134(7) $\text{\AA}$ und stimmen mit berechneten Literaturwerten überein.^[64] Werden für das Carbonylat $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ die Valenzelektronen betrachtet, so ergibt sich ein stabiler 18-VE-Komplex. Obwohl es sich bei NH_3 um den schwächeren Liganden im Vergleich zum Carbonylliganden handelt, wird die Bildung eines Ammin-Zwischenprodukts vermutlich durch den Überschuss an Ammoniak als Solvens begünstigt.

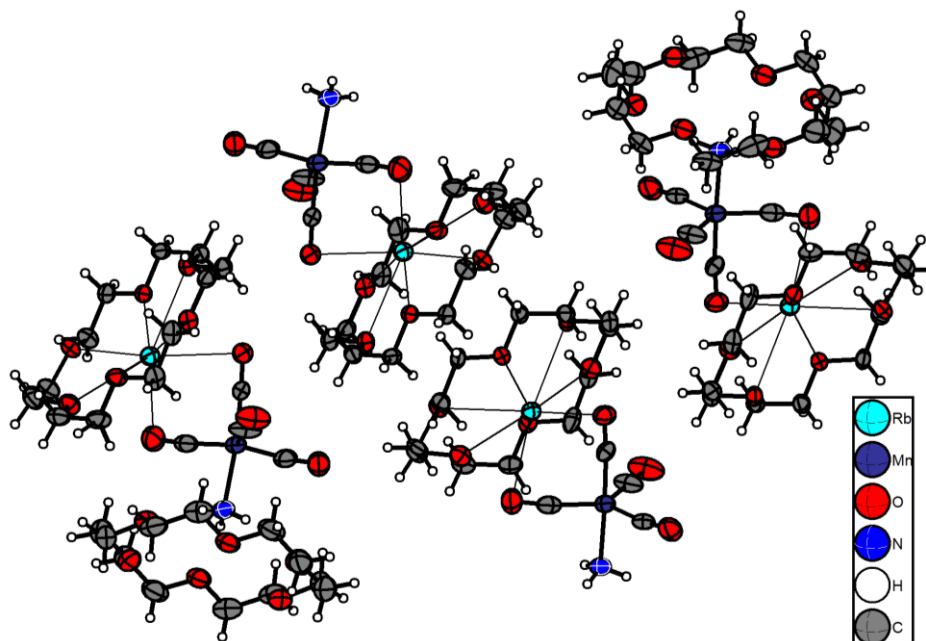


Abbildung 16: Logische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_3 \cdot ([18]\text{Krone-6})$. Symmetriecodes: Atom' ($2-x, 1-y, 1-z$) und Atom# ($-x, 1-y, 1-z$). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Der Amminligand des $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ ist dabei in Richtung des leeren Kronenethers ausgerichtet, sodass die Wasserstoffatome über Wasserstoffbrückenbindungen in Richtung der Sauerstoffatome der dem Liganden zugewandten Seite der Kronenetherebene zeigen (s. Abbildung 17). Dieses Arrangement wurde bereits in anderen Arbeiten am Arbeitskreis beobachtet.^[65,66] Von dieser strukturellen Anordnung bleiben die Abstände innerhalb des Kronenethers unbeeinflusst. Die O-H-Abstände betragen 2.2567(63)-2.3356(74) Å und stimmen gut mit in der Literatur gefundenen Werten überein.^[66,67]

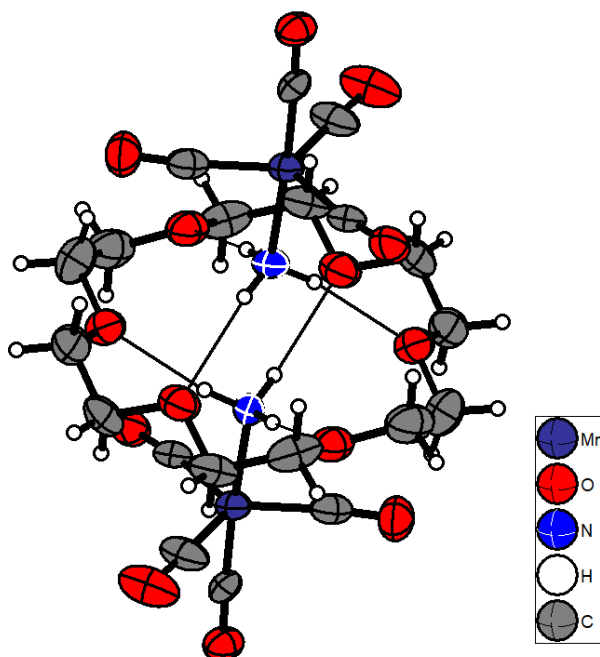


Abbildung 17: Darstellung der Umgebung des leeren Kronenethermoleküls mit Wasserstoff-Brücken. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Rb-O-Abstände vom Carbonylliganden zum im Kronenether chelatisierten Rubidiumkation liegen mit 3.230(5)-3.267(6) Å ebenfalls im bekannten Bereich (s. Abbildung 18).^[68]

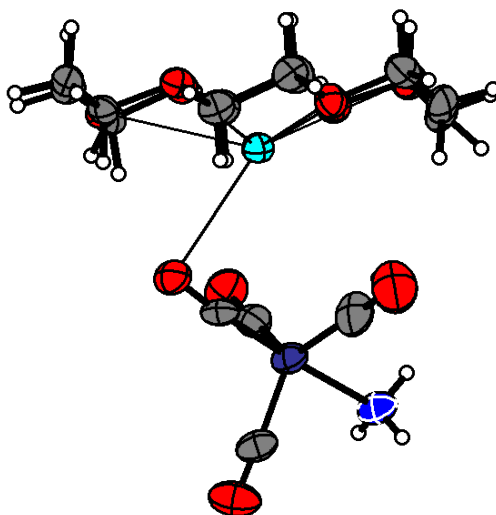


Abbildung 18: Darstellung des Ionenpaares der Verbindung $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot ([18]\text{Krone-6})$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Damit ordnen sich in der Elementarzelle die zuvor beschriebenen Einheiten wie in Abbildung 19 dargestellt, an.

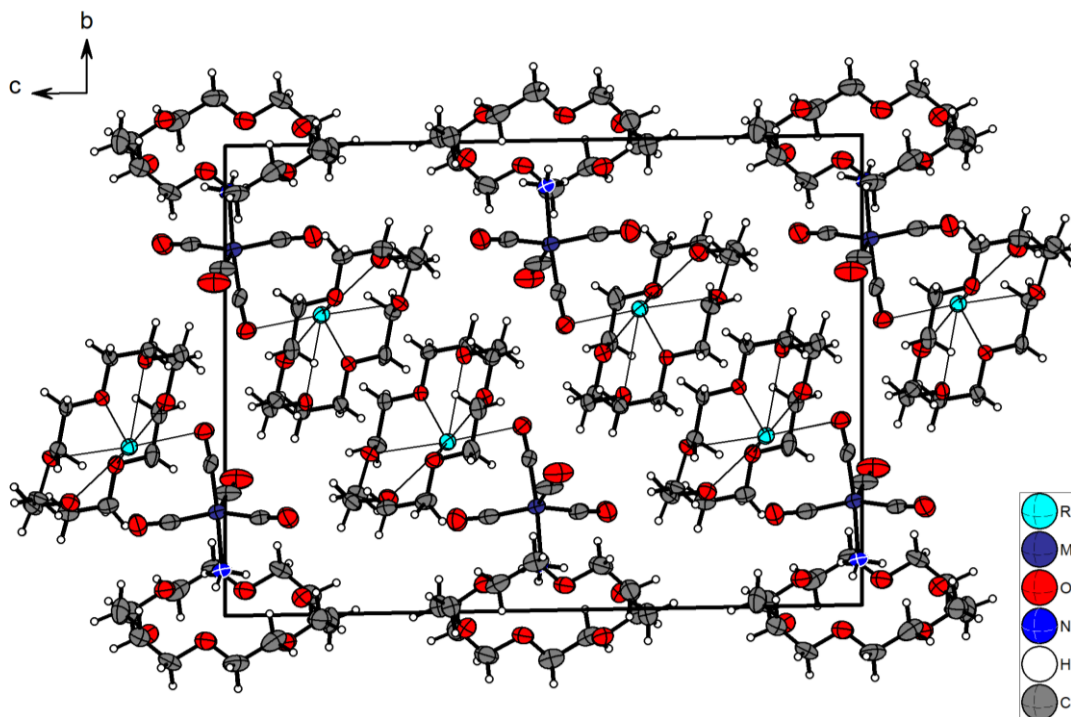


Abbildung 19: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_2 \cdot ([18]\text{Krone-6})$, entlang der kristallographischen a -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In der Literatur finden sich zwar heteroleptische Mangancarbonylate wie das $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{C}_{60}]^-$ oder $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{Bu}$) wieder, jedoch keine NH_3 -substituierte Verbindung. Damit stellt die hier beschriebene Verbindung $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_2 \cdot ([18]\text{Krone-6})$ eine Neuheit dar.^[69,70]

4.2 [A@{(2.2.2)crypt}][Mn(CO)₄(NH₃)] · 3 NH₃ (A = K, Rb)

4.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung [A@{(2.2.2)crypt}][Mn(CO)₄(NH₃)] · 3 NH₃ (A = K, Rb) wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Alkalimetall (Kalium oder Rubidium), Mn₂(CO)₁₀ und (2.2.2)crypt bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 6:1:2 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Einwaagen zur Synthese der Verbindung [A@{(2.2.2)crypt}][Mn(CO)₄(NH₃)] · 3 NH₃ (A = K, Rb).

Edukt	m [mg]	n [mmol]
A	30.1 (A = K) / 65.75 (A = Rb)	77
Mn ₂ (CO) ₁₀	50	13
(2.2.2)crypt	96.54	26

Nach viermonatiger Lagerung bei –39 °C konnten aus der rotgelben Lösung rote Kristalle der Verbindung [A@{(2.2.2)crypt}][Mn(CO)₄(NH₃)] · 3 NH₃ (A = K, Rb) von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation der Kristalle und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 5 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die beiden Strukturen wurden im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c* gelöst. Die Lage aller Wasserstoffatome konnte aus der Elektronendichtekarte entnommen werden. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnten mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 5: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindungen $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (1) und $[\text{Rb}@\text{(2.2.2)crypt}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (2).

Verbindung	(1)	(2)
Summenformel	$\text{KC}_{22}\text{MnO}_{10}\text{H}_{48}\text{N}_6$	$\text{RbC}_{22}\text{MnO}_{10}\text{H}_{48}\text{N}_6$
Molare Masse [g/mol]	650.7	697.07
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$
Elementarzelle	$a = 9.40127(5) \text{ \AA}$ $b = 26.11770(15) \text{ \AA}$ $c = 13.25286(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.7962(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 9.4356(1) \text{ \AA}$ $b = 26.1482(2) \text{ \AA}$ $c = 13.2387(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.05(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	3242.71(3)	3253.63(5)
μ [mm^{-1}]	4.945	5.592
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	$-150.15(10)$
Röntgenquelle	$\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)	$\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)
Index-Bereich	$-8 \leq h \leq 11$, $-32 \leq k \leq 32$, $-16 \leq l \leq 16$	$-10 \leq h \leq 11$, $-32 \leq k \leq 31$, $-15 \leq l \leq 16$
Z, ρ [g/cm^3]	4, 1.333	4, 1.423
F(000)	1384.0	1456.0
Messgerät	DWSynergy	DWSynergy
2θ -Bereich [$^\circ$]	6.768-146.892	6.76-147.59
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.11 x 0.09	0.22 x 0.12 x 0.08
Refl. alle/unabhängig	65491/6471	38119/6381
Daten / Restr. / Par.	6471/0/398	6381/0/553
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	3.19 %, 9.10 %	2.32 %, 6.26 %
R_1, wR_2 (alle Daten)	3.27 %, 9.15 %	2.41 %, 6.30 %
I/σ	52	87.9
R_{int}	5.32 %	2.02 %
Compl.	100 %	99.9 %
GooF	1.065	1.066
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^3$]	0.41 / -0.62	0.39 / -0.65

4.2.2 Strukturbeschreibung

Aufgrund des isostrukturellen Aufbaus wird die Struktur am Beispiel des $[\text{K}@\{(2.2.2)\text{crypt}\}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{NH}_3$ beschrieben. Ausgewählte Bindungsabstände für beide Spezies sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungsabstände für die Verbindung $[\text{A}@\{(2.2.2)\text{crypt}\}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{NH}_3$ (A = K, Rb).

Abstand	d [Å] (1)	d [Å] (2)
Mn-C	1.769(18)-1.814(19)	1.767(2)-1.817(2)
C-O	1.163(2)-1.172(19)	1.159(3)-1.172(3)
Mn-N	2.1398(14)	2.1377(19)

Die asymmetrische Einheit enthält das Amminotetracarbonylmanganat(–I) $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$, ein Kaliumkation, welches in ein Kryptandmolekül eingelagert ist, sowie drei Moleküle Kristallammoniak (s. Abbildung 20). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 4g).

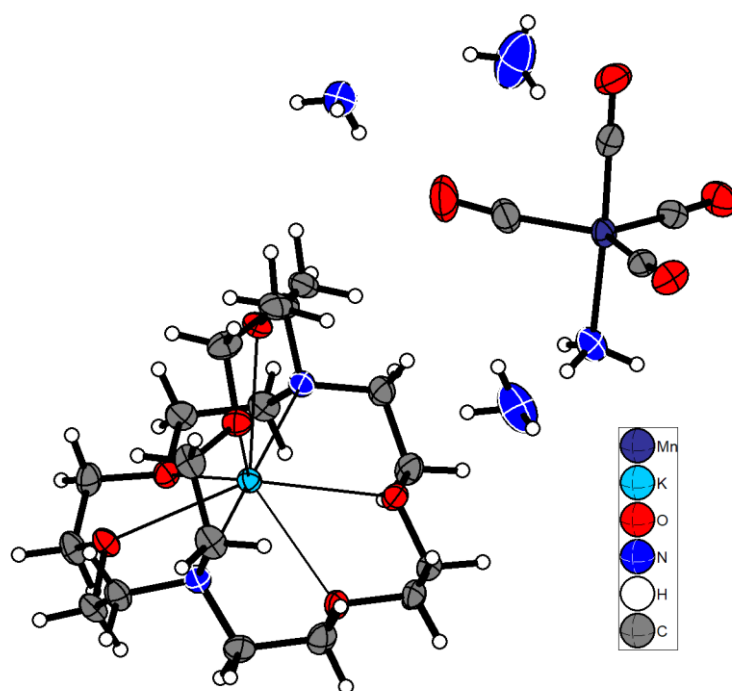


Abbildung 20: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{K}@\{(2.2.2)\text{crypt}\}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Mn-C- und C-O-Abstände sind vergleichbar mit den bekannten Abständen im Pentacarbonylmanganat(–I).^[63] Im Vergleich zum $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sind die jeweiligen Mn-C-Abstände verkürzt, während die C-O-Bindungen verlängert sind.^[62] Die Mn-N-Bindungslänge liegt im Bereich, der in der Literatur für die Koordination von NH_3 an

Metallzentren in Carbonylkomplexen aus theoretischen Berechnungen gefunden wurde.^[64] Die C-Mn-C- und C-Mn-N-Winkel im Anion weisen auf eine verzerrt trigonal bipyramidale Geometrie des Komplexanions hin (s. Tabelle 7 und Abbildung 21).

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungswinkel innerhalb des $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$.

Winkel	$\angle$ [°]
$\text{C}_{\text{äq}}\text{-Mn-C}_{\text{äq}}$	113.74-123.39
$\text{C}_{\text{äq}}\text{-Mn-C}_{\text{ax}}$	86.59-90.33
$\text{C}_{\text{äq}}\text{-Mn-N}$	90.95-91.50
$\text{C}_{\text{ax}}\text{-Mn-N}$	177.49

Wie zuvor in Kapitel 4.1.2 beschrieben, handelt es sich bei dem Carbonylat $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ um einen 18-VE-Komplex. Aufgrund der Chelatisierung des Kaliums im Kryptanden ist die kationische Einheit vom anionischen Komplex getrennt. In der Kristallstruktur werden keine Kontaktionenpaar-Wechselwirkungen beobachtet, entgegen der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Verbindung, die ebenfalls das $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ enthält.

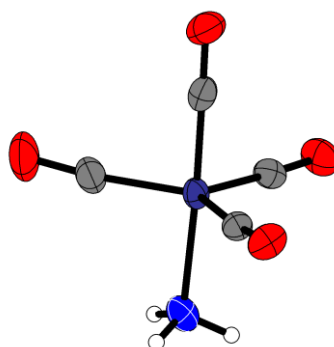


Abbildung 21: Darstellung des $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Elementarzelle entlang der kristallographischen c -Achse ist in der Abbildung 22 dargestellt. Entlang der a -Richtung bildet sich eine Schicht von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ Anionen aus, die von Schichten aus Kalium-Kryptand-Molekülkationen abgetrennt wird.

Wie im vorherigen Kapitel 4.1.2 beschrieben, stellt das Anion in $[\text{A}@\text{(2.2.2)crypt}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{ NH}_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) als NH_3 -substituiertes Carbonylat der Form $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}]^-$ eine Neuheit neben den heteroleptischen Mangancarbonylaten wie dem $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{C}_{60}]^-$ oder $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{Bu}$) dar.^[69,70] Die Struktur konnte mit zwei verschiedenen Alkalimetallen kristallisiert werden. Die Wahl des Alkalimetalls hatte keinen Einfluss auf die Bindungslängen im $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$. Das Carbonylat $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ stellt ein Intermediat bei der

Reduktion von $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ zu $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ dar. Obwohl es sich bei NH_3 um den schwächeren Liganden im Vergleich zum Carbonylliganden handelt, wird die Bildung eines Ammin-Zwischenprodukts vermutlich durch den Überschuss an Ammoniak begünstigt, da letzteres als Lösungsmittel für die gesamte Reaktion verwendet wird. Dieses Verhalten wurde bereits für den Austausch mit Phosphin-Liganden beobachtet.^[71] Es ist wahrscheinlich, dass aufgrund der schwächeren Bindung zu NH_3 der Komplex vorlabilisiert wird, was eine weitere Reduktion zu höher geladenen Carbonylatoen einfacher macht.^[22]

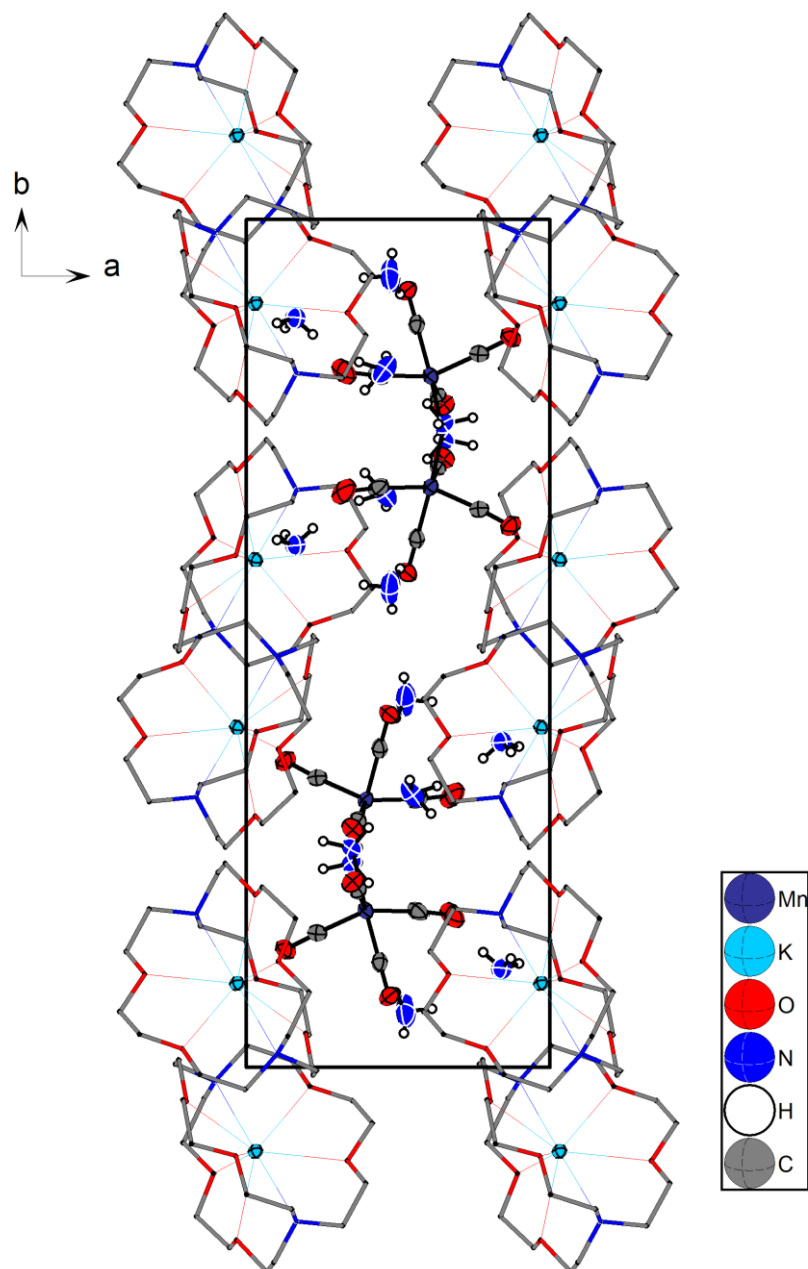


Abbildung 22: Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{ NH}_3$ entlang der kristallographischen c -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]$ -Einheiten im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt, sowie deren Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

4.3 $[A@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ (A = K, M = Mn, Re; A = Rb, M = Mn)

4.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $[A@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ (A = K, M = Mn, Re; A = Rb, M = Mn) wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Alkalimetall (Kalium oder Rubidium), $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ (M = Mn oder Re) und (2.2.2)crypt bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 6:1:2 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $[A@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ (A = K, M = Mn, Re; A = Rb, M = Mn).

Edukt	m [mg]	n [mmol]
A	30.1 (A = K) / 65.75 (A = Rb)	77
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	50	13
(2.2.2)crypt	96.54	26
K	17.98	46
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	50	8
(2.2.2)crypt	57.7	15

Nach viermonatiger Lagerung bei -39°C konnten aus der rotgelben Lösung gelbe Kristalle der Verbindungen $[A@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ (A = K, M = Mn, Re; A = Rb, M = Mn) von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 9 die erhaltenen kristallographischen Daten für alle Verbindungen zusammengefasst sind. Für die Manganspezies wurde die Verbindung mit beiden Alkalimetallen isoliert, für Rhenium nur die Kaliumvariante, wobei für die Rubidiumspezies aufgrund der schlechteren Kristallqualität nur ein „What is This“-Experiment erhalten werden konnte. Die Strukturen wurden im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *Cc* gelöst. Die Lage aller Wasserstoffatome konnte aus der Elektronendichtekarte entnommen werden. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwilligung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 9: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindungen [K@{(2.2.2)crypt}][HMn(CO)₄] · 2 NH₃ (**1**), [Rb@{(2.2.2)crypt}][HMn(CO)₄] · 2 NH₃ (**2**) und [K@{(2.2.2)crypt}][HRe(CO)₄] · 2 NH₃ (**3**).

Verbindung	(1)	(2)	(3)
Summenformel	K ₂ C ₄₀ MnO ₁₆ H ₇₉ N ₆	Rb ₂ C ₄₀ MnO ₁₆ H ₇₉ N ₆	K ₂ C ₄₀ ReO ₁₆ H ₇₉ N ₆
Molare Masse [g/mol]	1033.23	1125.97	1164.49
Kristallsystem	monoklin	monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 9.7171(1) Å <i>b</i> = 31.5127(3) Å <i>c</i> = 16.7692(2) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 94.036(1)° <i>γ</i> = 90°	<i>a</i> = 9.7520(1) Å <i>b</i> = 31.5448(3) Å <i>c</i> = 16.7883(2) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 94.183(1)° <i>γ</i> = 90°	<i>a</i> = 9.7453(2) Å <i>b</i> = 31.6854(4) Å <i>c</i> = 16.8571(2) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 93.555(1)° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	5195.18(14)	5150.74(8)	5195.18(14)
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	6.587	4.951	6.587
Temperatur [°C]	−150.15(10)	−150.15(10)	−150.15(10)
Röntgenquelle	Cu Kα (λ = 1.54184)	Cu Kα (λ = 1.54184)	Cu Kα (λ = 1.54184)
Index-Bereich	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, −3 ≤ <i>k</i> ≤ 39, −19 ≤ <i>l</i> ≤ 20	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, −38 ≤ <i>k</i> ≤ 39, −20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, −3 ≤ <i>k</i> ≤ 39, −19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
<i>Z</i> , <i>ρ</i> [g/cm ³]	4, 1.340	4, 1.452	4, 1.489
F(000)	2208.0	2352.0	2408.0
Messgerät	DWSynergy	DWSynergy	DWSynergy
2 <i>θ</i> -Bereich [°]	5.608-146.83	5.604-146.436	7.664-151.178
Kristallgröße [mm ³]	0.31 x 0.17 x 0.11	0.273 x 0.18 x 0.101	0.18 x 0.12 x 0.1
Refl. alle/unabhängig	50596/8572	35928/8060	53437/9914
Daten / Restr. / Par.	8572/2/614	8060/2/592	9914/2/592
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² ≥ 2σ(<i>F</i> ²))	4.79 %, 13.26 %	7.33 %, 20.14 %	4.87 %, 12.35 %
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	4.92 %, 13.38 %	7.38 %, 20.20 %	5.39 %, 12.56 %
<i>I</i> /σ	32.1	20.1	21.4
<i>R</i> _{int}	6.27 %	8.63 %	6.92 %
Compl.	99.0 %	99.6 %	100 %
GooF	1.150	1.141	1.083
Δ <i>ρ</i> _{max} /Δ <i>ρ</i> _{min} [e·Å ³]	0.46 / −0.58	1.75 / −1.51	1.75 / −1.16
Flack	−0.004(5)	0.001(13)	−0.04(3)

4.3.2 Strukturbeschreibung

Aufgrund des isostrukturellen Aufbaus wird die Struktur am Beispiel des $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_2[\text{HMn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ beschrieben. Ausgewählte Bindungsabstände für alle Spezies sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10 Ausgewählte Bindungsabstände der Verbindung $[\text{A}@\text{(2.2.2)crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ (A = K, M = Mn, Re; A = Rb, M = Mn).

Abstand	d [Å] (1)	d [Å] (2)	d [Å] (3)
M-C	1.769(4)-1.791(5)	1.760(12)-1.812(12)	1.89(2)-1.94(2)
C-O	1.170(6)-1.181(6)	1.156(15)-1.182(15)	1.18(3)-1.21(3)
M-H	1.499(3)	1.682(3)	2.036(15)

Die asymmetrische Einheit enthält das Mangancarbonylat $[\text{HMn}(\text{CO})_4]^{3-}$, zwei Alkalimetallkation-Kryptand-Komplexe, sowie zwei Ammoniakmoleküle (s. Abbildung 23). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 4a).

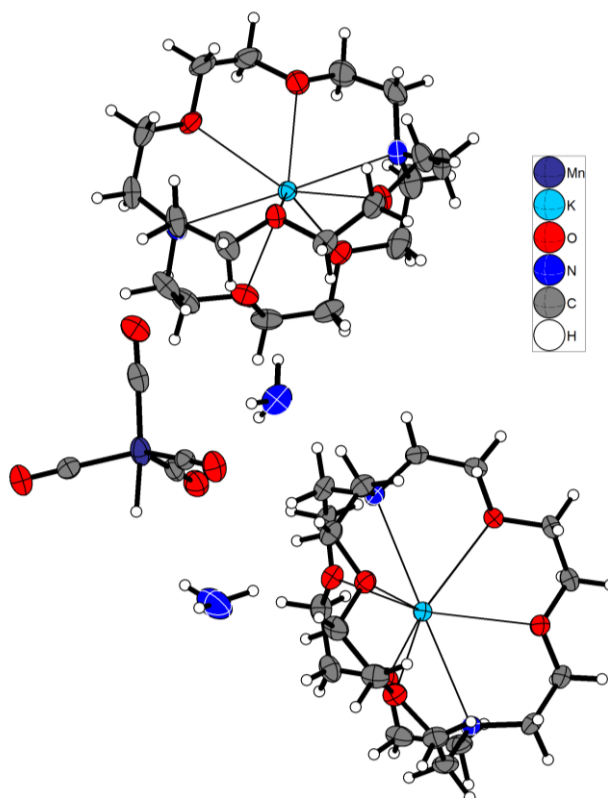


Abbildung 23: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Mn-C- und C-O-Abstände zeigen das erwartete Verhalten für höher reduzierte Carbonylate im Vergleich zu dem neutralen Mangankomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, bei dem der M-C-Abstand verlängert und die C-O-Bindung verkürzt ist.^[62] Im Vergleich zum Pentacarbonylmanganat(–I) ist die Metall-Kohlenstoffbindung noch weiter verkürzt.^[63] Der Mn-H-Bindungsabstand ist im Bereich des publizierten Wertes für neutrales $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (1.576(18) Å).^[72] Der Abstand der hier beschriebenen Verbindung ist aufgrund der hohen negativen Ladung durch die Reduktion kürzer. Die Abstände für die Rheniumspezies stimmen ebenfalls mit bestehender Literatur zu den Anionen $[\text{Re}(\text{CN})_3(\text{CO})_3]^{2-}$ und $[\text{H}_x\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^{x-3}$ (x = 2, 3) überein.^[73,74]

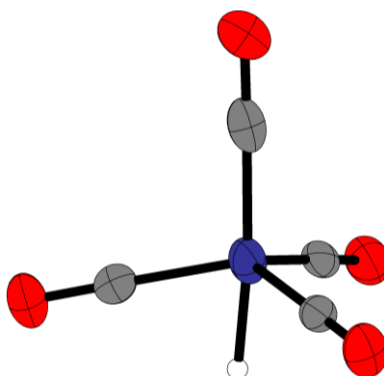


Abbildung 24: Darstellung des $[\text{HMn}(\text{CO})_4]^{2-}$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die beobachteten Werte für die C-Mn-C-Winkel liegen zwischen den Werten für einen Tetraeder (109,5 °) und einer trigonalen Bipyramide (äq: 120°; ax: 180°) (s. Abbildung 24 und Tabelle 11).

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungswinkel des $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$.

Winkel	$\angle$ [°]
$\text{C}_{\text{äq}}\text{-Mn-C}_{\text{äq}}$	112.2-123.9
$\text{C}_{\text{äq}}\text{-Mn-C}_{\text{ax}}$	99.3-103.3
$\text{C}_{\text{ax}}\text{-Mn-H}$	173.9

Die Kaliumatome sind jeweils in Kryptandmolekülen eingelagert, weshalb auch in dieser Verbindung keine direkten Kation-Anion-Wechselwirkungen vorliegen. Die Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ ist in Abbildung 25 dargestellt. Die dichteste Packung der Zelle wird von den Alkalimetall-Kryptand-Molekülkationen vorgegeben. In den Tetraederlücken ordnen sich die $[\text{HM}(\text{CO})_4]^{2-}$ Anionen an. Die Ammoniakmoleküle befinden sich in den übrigen Zwischenräumen.

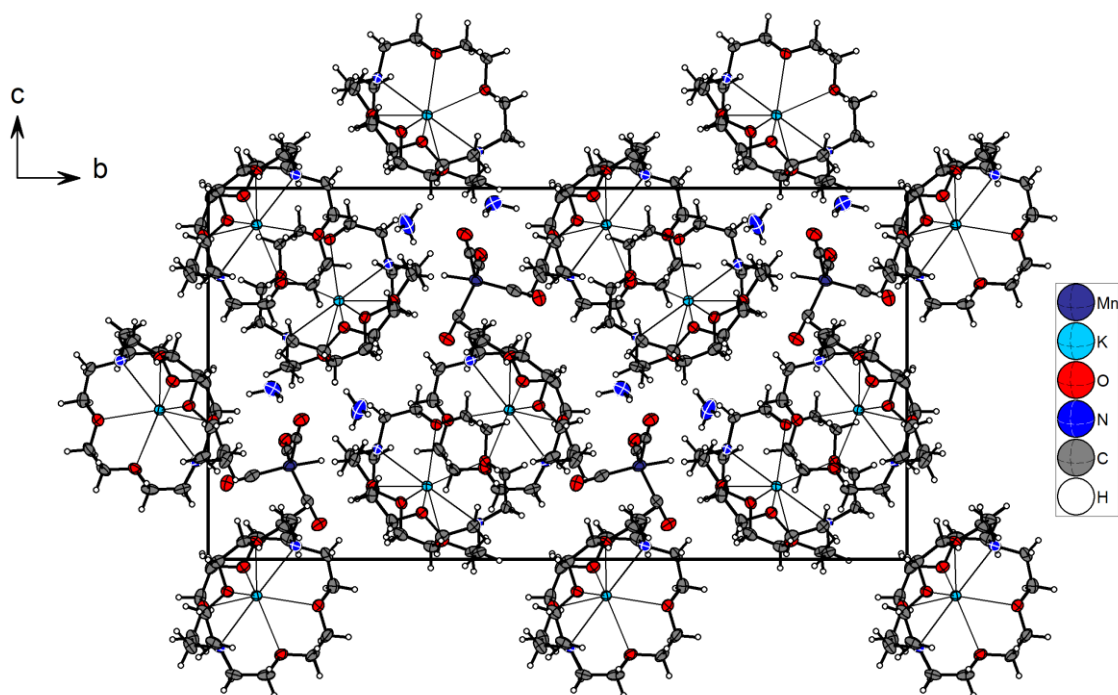


Abbildung 25: Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}@{(2.2.2)\text{crypt}}]_2[\text{HMn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung $[\text{A}@{(2.2.2)\text{crypt}}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{A} = \text{Rb}, \text{M} = \text{Mn}$) stellt die erste Kristallstruktur dar, die das $[\text{HM}(\text{CO})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) Anion enthält. Das Anion selbst wurde für beide Metalle bereits in IR und ^1H -NMR-Untersuchungen gefunden, konnte jedoch nicht röntgenographisch untersucht werden.^[21,31,32] Das Wasserstoffatom, welches hydridisch an das Carbonylat koordiniert, stammt dabei vom verwendeten Lösungsmittel Ammoniak. Durch die Benutzung eines modernen Röntgendiffraktometers und die Kristallisation als Ammoniakat konnte die Bildung dieses schwer zu isolierenden Carbonylats nachgewiesen werden.

4.4 $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$

4.4.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Kalium, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und (2.2.2)crypt bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 6:1:2 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
K	30.08	77
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	50	13
(2.2.2)crypt	96.54	26

Nach fünfmonatiger Lagerung bei ca. $-39\text{ }^\circ\text{C}$ konnten aus der roten Lösung gelbe Kristalle der Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 13 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ gelöst. Die hier beschriebene Kristallstruktur wurde mit „olex2.refine“ verfeinert unter Zuhilfenahme des Programmpakets *NoSphereA2*.^[54] Die Lage aller Wasserstoffatome konnte aus der Elektronendichtekarte entnommen werden. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 13: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $K_3[Mn(CO)_4] \cdot 2 NH_3$.

Summenformel	$K_3C_4MnO_4H_6N_2$	Molare Masse [g/mol]	318.336
Kristallsystem	orthorhombisch	Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Elementarzelle	$a = 7.2492(1) \text{ \AA}$		$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.7068(1) \text{ \AA}$		$\beta = 90^\circ$
	$c = 15.0537(2) \text{ \AA}$		$\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	1059.28(2)	Z, ρ [g/cm^3]	4, 1.996
μ [mm^{-1}]	20.664	F(000)	637.3
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	Cu K α ($\lambda = 1.54184$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	10.84 – 146.66
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 8,$	Kristallgröße [mm^3]	0.18 x 0.06 x
	$-8 \leq k \leq 11,$		0.05
	$-17 \leq l \leq 17$	I/ σ	54.2
Refl. alle/unabhängig	6035/1947	R_{int}	1.75 %
Daten / Restr. / Par.	1947/0/166	Compl.	99.3 %
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	1.27 %, 2.87 %	Goof	1.046
R_1, wR_2 (alle Daten)	1.30 %, 2.87 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^3$]	0.17 / -0.18
		Flack	-0.008(2)

4.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält das $[Mn(CO)_4]^{3-}$ Anion, sowie drei Kaliumkationen und zwei Moleküle Kristallammoniak (s. Abbildung 26).

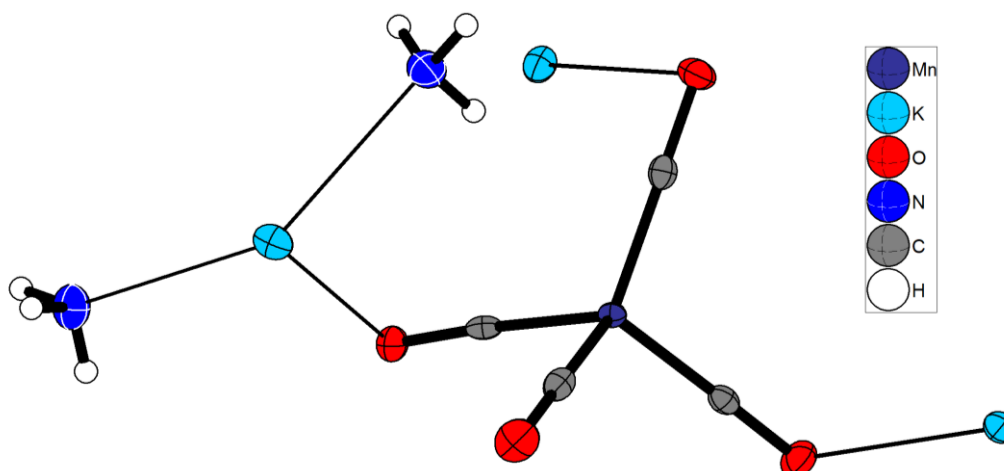


Abbildung 26: Asymmetrische Einheit der Verbindung $K_3[Mn(CO)_4] \cdot 2 NH_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 4a). Die Mn-C-Abstände (1.7593(17)-1.7712(15) Å) liegen nahe an den Abständen des zuvor in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Carbonylats $[\text{HMn}(\text{CO})_4]^{2-}$. Die C-O-Bindungen (1.197(18)-1.202(17) Å) sind im Vergleich zu den C-O-Abständen im $[\text{HMn}(\text{CO})_4]^{2-}$ Anion stärker verlängert. Verglichen mit der geringer reduzierten Spezies $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ sind die Mn-C-Abstände wie erwartet verkürzt.^[63] Die C-Mn-C-Winkel von 106.71(7)-113.29(7)° weisen auf eine verzerrt tetraedrische Struktur des Anions hin. Werden für das $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ die Valenzelektronen betrachtet, ergibt sich ein stabiler 18-VE-Komplex. Da sich das eingesetzte Chelatmittel nicht in die Struktur eingelagert hat, kommt es zu direkten Kontakten zwischen den Alkalimetallkationen und den Sauerstoffatomen der Carbonylliganden, welche die Kristallstruktur maßgeblich prägen.

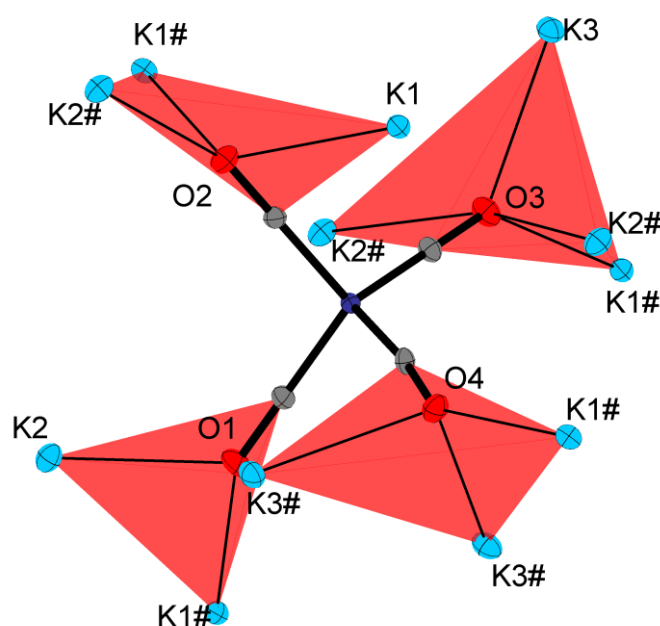


Abbildung 27: Darstellung der Umgebung des $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Diese direkten Kation-Anion-Wechselwirkungen bilden eine so genannte Isocarbonyl-Koordination aus, bei der Kalium an das Sauerstoffatom des Carbonylliganden koordiniert. Dieses Verhalten ist bekannt und wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[75–78] Jedes Sauerstoffatom des Carbonylliganden ist von drei bis vier Kaliumatomen in einer tetraedrischen oder pyramidenartigen Form umgeben (siehe Abbildung 27). Die K-O-Abstände von 2.6373(11)-3.2207(13) Å stimmen dabei gut mit Literaturwerten überein.^[68]

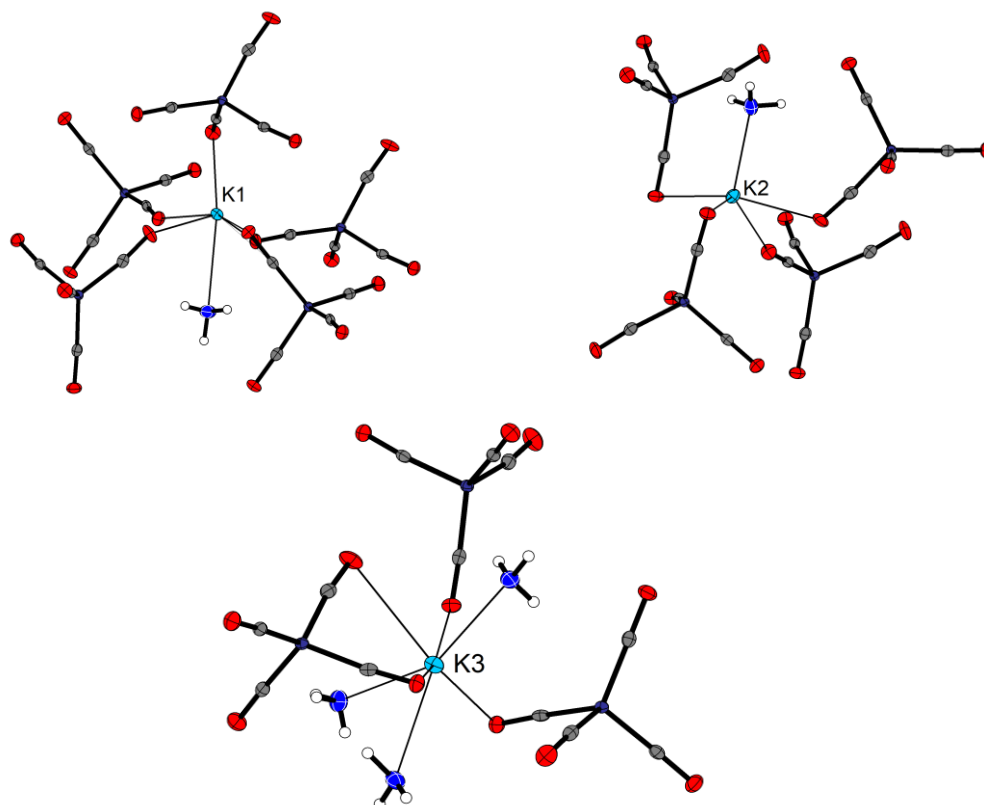


Abbildung 28: Darstellung der Kaliumumgebungen in der Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Koordinationssphären der Kaliumatome sind in Abbildung 28 dargestellt. Die Umgebung des Kaliumkations K1 wird neben fünf Carbonylaten durch ein weiteres Ammoniakmolekül ergänzt. Das Kaliumkation K2 ist von vier Carbonylaten sowie einem Ammoniakmolekül umgeben. An K3 koordinieren drei Ammoniakmoleküle und Carbonylate. Die K-N-Abstände betragen dabei 2.861(17)-3.3523(15) Å. Somit bildet sich in der Elementarzelle ein dichtes, dreidimensionales Netzwerk aus (s. Abbildung 29).

Die Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ stellt die erste Kristallstruktur des Tetracarbonylmanganats(–III) dar, dass aus Experimenten mit flüssigem Ammoniak kristallisiert wurde. Bisher ist es das am höchsten reduzierte einkernige Gruppe 7 Carbonylat. In IR-Experimenten konnte das $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ bisher sowohl nackt als auch hydridisch untersucht werden, jedoch nicht röntgenographisch.^[21,31,32] Die Verwendung von Ammoniak als Lösungsmittel macht die Kristallisation dieses hoch negativgeladenen Carbonylats erst möglich, wie sich an dem dichten Kation-Anion-Netzwerk im entstandenen Ammoniakat zeigt.

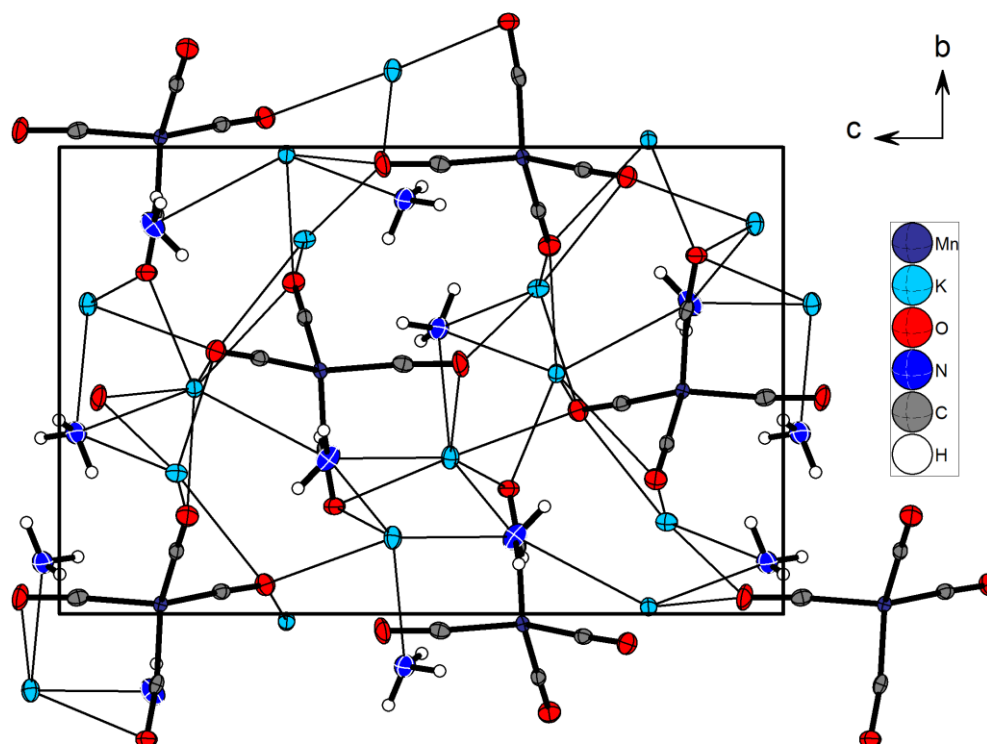


Abbildung 29: Elementarzelle der Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

4.5 $\text{K}_6[\text{Re}(\text{CO})_4]_2 \cdot 7 \text{NH}_3$

4.5.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $\text{K}_6[\text{Re}(\text{CO})_4]_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Kalium, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und (2.2.2)crypt bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 6:1:2 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Einwaagen des Ansatzes FS411.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
K	17.98	46
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	50	8
(2.2.2)crypt	57.70	15

Nach sechswöchiger Lagerung bei -39 °C konnten aus der gelben Lösung gelbe Kristalle der Verbindung $\text{K}_6[\text{Re}(\text{CO})_4]_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 15 die erhaltenen kristallographischen Daten

zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst. Die Wasserstoffatome des Kristallammoniaks wurden mit dem „Hfix-137“-Befehls geometrisch konstruiert. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61] Die hohe Restelektronendichte ist an den Rheniumatomen lokalisiert.

Tabelle 15: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $K_6[Re(CO)_4]_2 \cdot 7 NH_3$.

Summenformel	$K_6Re_2C_8O_8H_{21}N_{57}$	Molare Masse [g/mol]	950.32
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 16.09785(11) \text{ \AA}$ $b = 10.35619(5) \text{ \AA}$ $c = 17.12822(12) \text{ \AA}$		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 117.5201(9)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	2532.39(3)	$Z, \rho [\text{g/cm}^3]$	4, 2.493
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	27.67	F(000)	1784.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	-150.15(10)	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	Cu ($\lambda = 1.54184$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	6.236 – 150.5
Index-Bereich	$-19 \leq h \leq 20$, $-12 \leq k \leq 12$, $-21 \leq l \leq 21$	Kristallgröße [mm^3]	0.14 x 0.13 x 0.03
		I/ σ	43.9
Refl. alle/unabhängig	71163/5176	R_{int}	7.23 %
Daten / Restr. / Par.	5176/0/317	Compl.	100 %
$R_1, wR_2 (F^2 \geq 2\sigma(F^2))$	2.79 %, 7.95 %	GooF	1.104
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.90 %, 8.05 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} [e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	3.19 / -1.51

4.5.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Tetracarbonylrhenat(–III) Komplexe, sechs Kaliumkationen und sieben Ammoniakmoleküle (s. Abbildung 30). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 4e). Die Re-C- und C-O-Abstände betragen 1.891(4)-1.924(4) $\text{\AA}$ bzw. 1.165(6)-1.217(4) $\text{\AA}$. Damit sind die Re-C-Abstände verglichen zum neutralen Komplex $Re_2(CO)_{10}$ verkürzt bzw. die C-O-Abstände verlängert, wie es für Carbonylate erwartet wird.^[79] Die jeweiligen Abstände liegen in dem für anionische Rheniumcarbonyl-Verbindungen beschriebenen Bereich.^[73,74] Werden die M-C- und C-O-Abstände innerhalb des $[Re(CO)_4]^{3-}$ mit dem zuvor in Kapitel 4.4.2 beschriebenen $[Mn(CO)_4]^{3-}$ verglichen, zeigt sich, dass die M-C-Bindung der Rheniumspezies länger ist, die C-O-Abstände jeweils im selben Bereich liegen. Das reduzierte Metall im Carbonylat

verändert wie erwartet den M-C-Abstand, während die Wahl des Metalls scheinbar keinen Einfluss auf die C-O-Bindung hat.

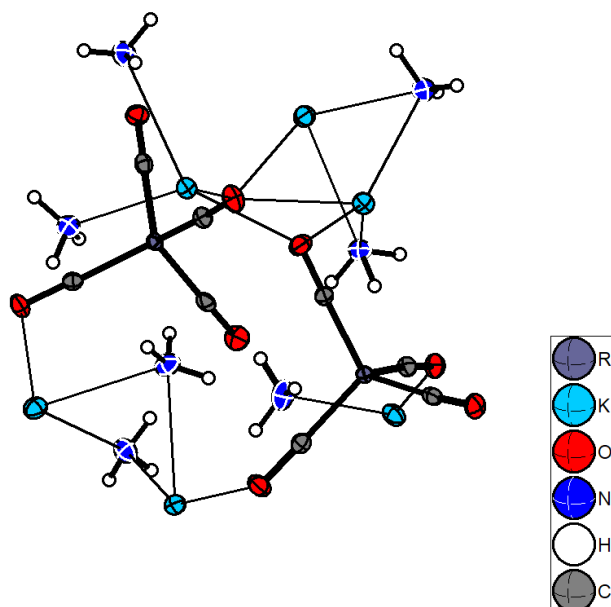


Abbildung 30: Asymmetrische Einheit der Verbindung $K_6[Re(CO)_4]_2 \cdot 7 NH_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die C-Re-C Winkel von $105.87(16)$ - $118.99(11)^\circ$ zeigen, dass der Komplex als verzerrter Tetraeder vorliegt. Die Koordinationssphäre der Alkalimetalle ist in Abbildung 31 dargestellt. Die K-O-Abstände betragen dabei $2.724(3)$ - $3.176(3)$ Å, die K-N-Abstände $2.766(3)$ - $3.279(4)$ Å. Die Alkalimetalle koordinieren an die Carbonylliganden ausschließlich am Sauerstoffatom im Isocarbonyl-Typ.^[75–78] Atom K1 ist von zwei Ammoniakmolekülen und fünf $[Re(CO)_4]^{3-}$ Anionen umgeben. An die Atome K2 und K4 koordinieren auch zwei Ammoniakmoleküle, sowie vier $[Re(CO)_4]^{3-}$ Anionen. In der Koordinationssphäre von K3 befinden sich drei Carbonylatkomplexe und vier Ammoniakmoleküle. Kaliumatom K5 ist von fünf anionischen Einheiten und einem Kristallammoniak umgeben, K6 von nur drei $[Re(CO)_4]^{3-}$ Anionen und zwei Ammoniakmolekülen.

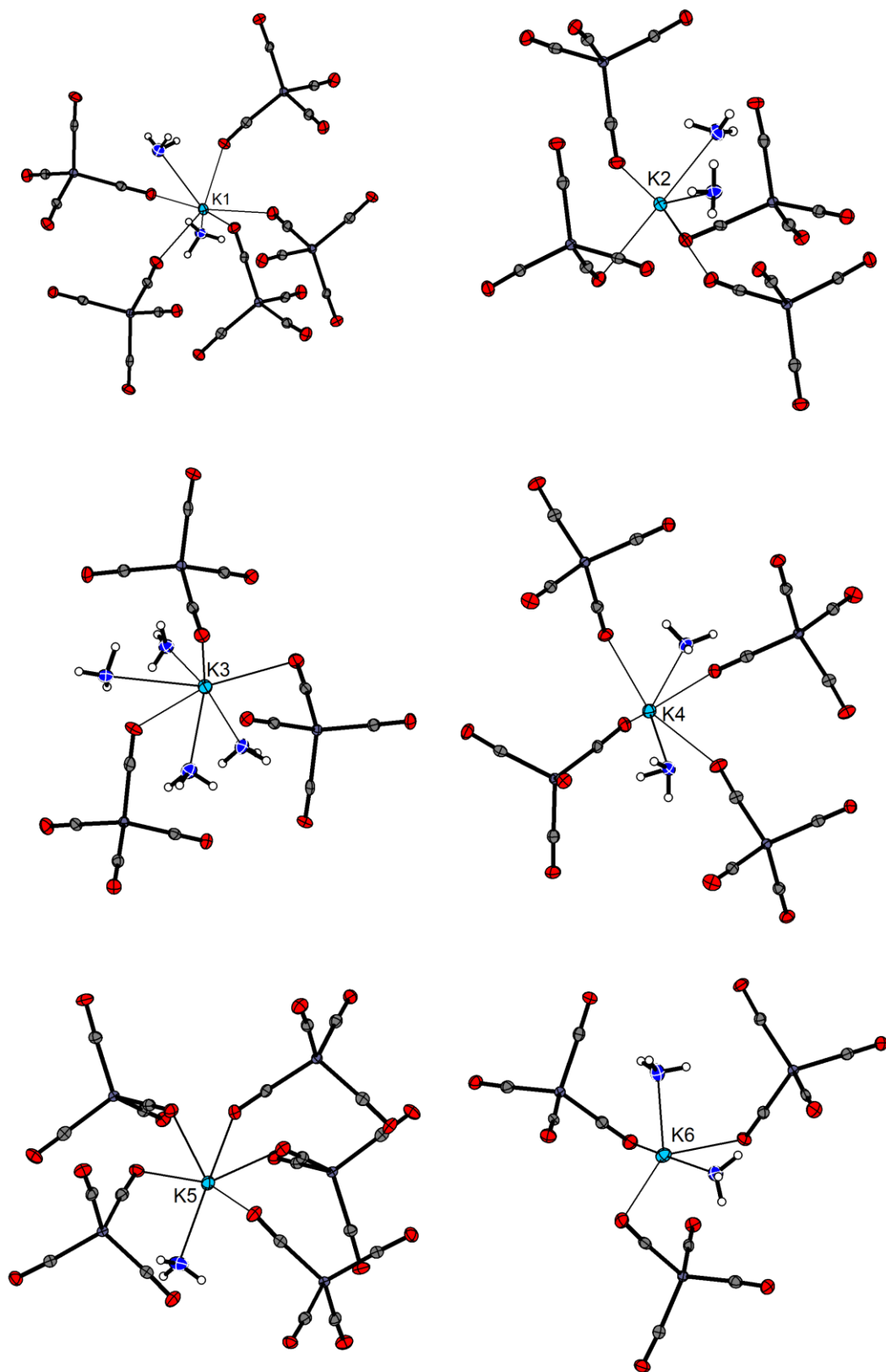


Abbildung 31: Darstellung der sechs Kaliumumgebungen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Wird die Elementarzelle betrachtet, so entsteht ein dichtes Netzwerk von durch Kalium-Kationen verknüpfte Ketten des $[\text{Re}(\text{CO})_4]^{3-}$ Anions entlang der Raumdiagonale. Diese werden durch eine Schicht von Ammoniak abgetrennt.

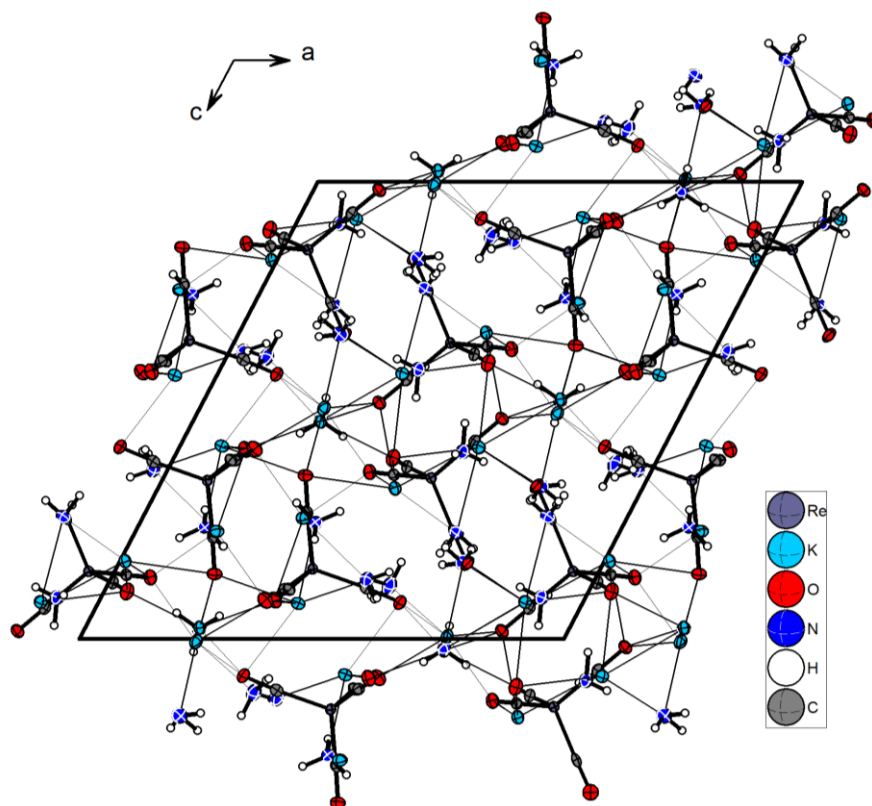


Abbildung 32: Elementarzelle der Verbindung $\text{K}_6[\text{Re}(\text{CO})_4]_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Wie das zuvor beschriebene Tetracarbonylmanganat $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ stellt die Verbindung $\text{K}_6[\text{Re}(\text{CO})_4]_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ die erste Kristallstruktur dar, die das $[\text{Re}(\text{CO})_4]^{3-}$ Anion enthält. Bisher konnte das Tetracarbonylrhenat(–III) nur in IR- und NMR Experimenten nachgewiesen werden.^[32]

4.6 $\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$

4.6.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Rubidium, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und ([18]Krone-6) bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 8:1:2 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
Rb	87.67	103
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	50	13
([18]Krone-6)	67.78	26

Nach achtmonatiger Lagerung bei $-39\text{ }^\circ\text{C}$ konnten aus der roten Lösung schwarze Kristalle der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 17 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ gelöst. Die Wasserstoffatome des Kristallammoniaks wurden geometrisch mit Hilfe des „Hfix-137“-Befehls konstruiert. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 17: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{Rb}_4\text{Mn}_2\text{C}_8\text{O}_8\text{H}_{15}\text{N}_5$	Molare Masse [g/mol]	761.01
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1$
Elementarzelle	$a = 11.2406(3) \text{ \AA}$		$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.3426(2) \text{ \AA}$		$\beta = 114.664(3)^\circ$
	$c = 11.3856(3) \text{ \AA}$		$\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	1086.59(5)	$Z, \rho [\text{g/cm}^3]$	2, 2.326
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	20.693	F(000)	720.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	Messgerät	DW Synergy
Röntgenquelle	Cu K α ($\lambda = 1.54184$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	8.546 – 146.418
Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 13,$	Kristallgröße [mm^3]	$0.12 \times 0.13 \times$
	$-11 \leq k \leq 11,$		0.26
	$-13 \leq l \leq 13$	I/σ	18.4
Refl. alle/unabhängig	11040/3619	R_{int}	8.80 %
Daten / Restr. / Par.	3619/1/239	Compl.	99.9 %
$R_1, wR_2 (F^2 \geq 2\sigma(F^2))$	6.24 %, 17.19 %	GooF	1.062
R_1, wR_2 (alle Daten)	6.34 %, 17.27 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}\cdot\text{\AA}^3]$	1.38 / -1.39
		Flack	0.025(12)

4.6.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält das Anion $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$, vier Rubidium-Kationen und fünf Moleküle Kristallammoniak (s. Abbildung 33). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 2a).

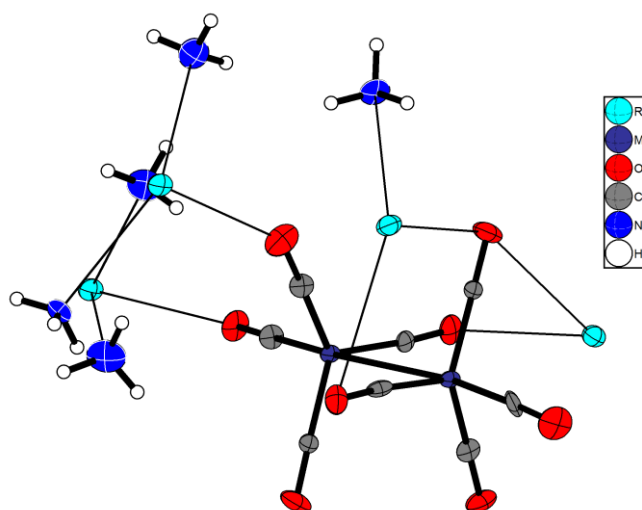


Abbildung 33: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Der Mn-Mn-Abstand beträgt 2.948(3) Å, was im Einklang mit Berechnungen für Mangan-Einfachbindungen, wie z.B. in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, ist.^[62] Wie bei Mangancarbonylatoen zu erwarten ist, sind die Mn-C-Abstände mit 1.758(12)-1.810(12) Å gegenüber denen im neutralen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ verkürzt, wohingegen die C-O-Abstände mit 1.152(16)-1.199(15) Å verlängert sind.^[80] Die jeweiligen Abstände liegen in dem für Mangancarbonylate beschriebenen Bereich.^[63]

In Abbildung 34 sind die Koordinationssphären der vier Rubidiumkationen dargestellt. Rb1 und Rb2 sind von drei $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ Anionen und zwei Ammoniakmolekülen umgeben. Die beiden anderen Rubidiumatome werden neben drei $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ Anionen dreimal von Ammoniak koordiniert. Die Abstände zwischen den Rubidiumatomen und den Sauerstoff- und Stickstoffatomen betragen 2.871(10)-3.497(11) Å bzw. 3.009(13)-3.473(11) Å. Damit liegen sie im literaturbekannten Bereich.^[35,81]

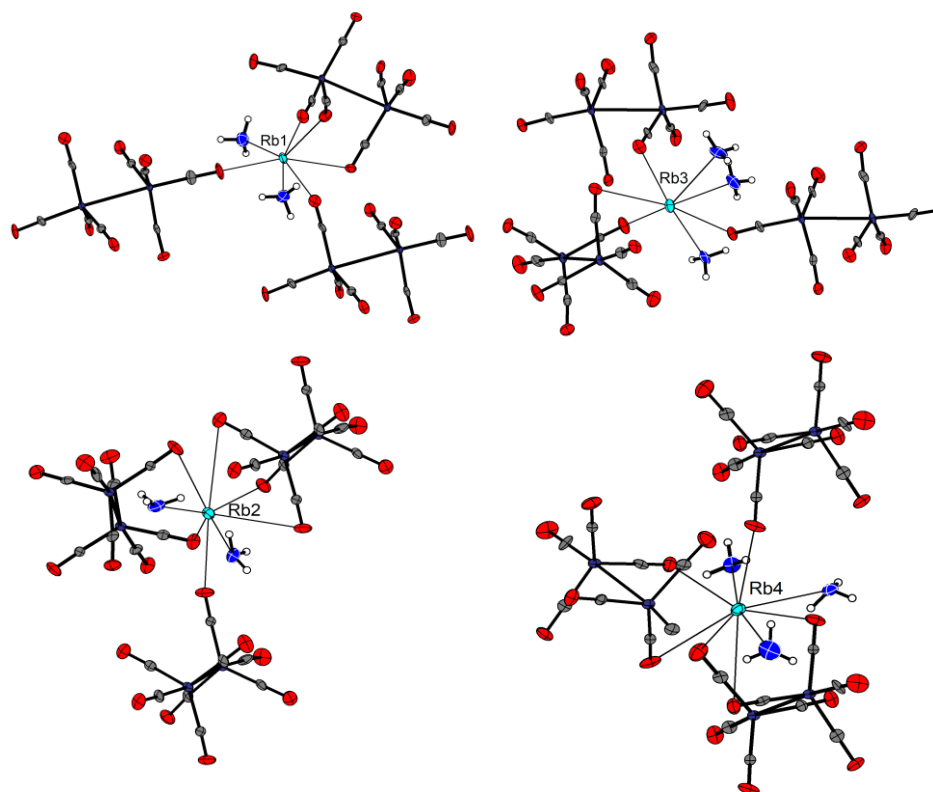


Abbildung 34: Darstellung der Rubidiumumgebungen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In Abbildung 35 ist die Elementarzelle der Verbindung entlang der kristallographischen *b*-Achse dargestellt. Entlang der *a/c*-Flächendiagonalen bilden sich Schichten aus $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ Anionen aus. Diese sind über die Rubidiumatome miteinander verknüpft. Zwischen jeweils vier Anionensträngen bilden sich eindimensionale Ammoniakkanäle entlang der *b*-Achse aus.

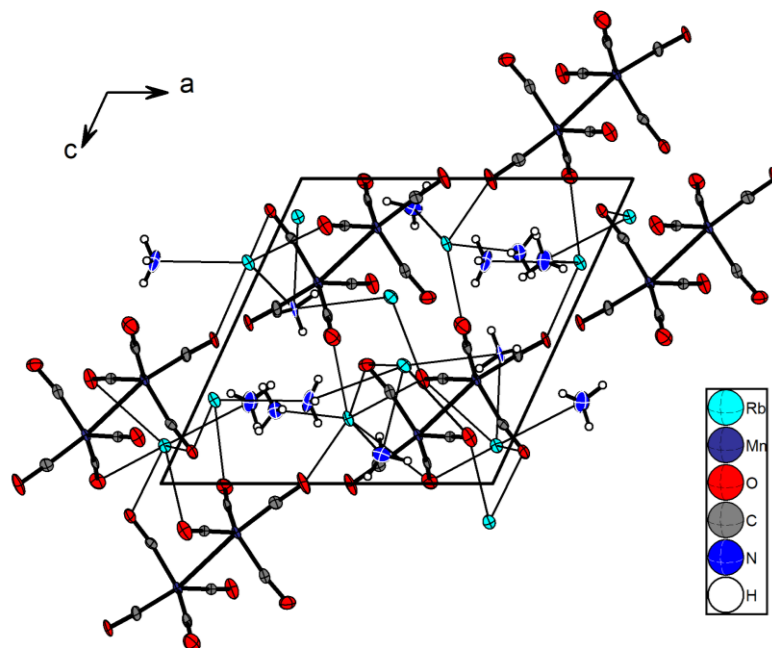


Abbildung 35: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$ stellt die erste Kristallstruktur dar, die das Anion $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ enthält. Dieses Anion ist aus der Literatur bisher nicht bekannt und ist somit das höchst reduzierte zweikernige Mangancarbonylat. Trotz Einwaage von Chelatmittel wurde dieses nicht mit in die Kristallstruktur eingelagert. Die Kation-Anion-Wechselwirkung scheint demzufolge ausschlaggebend dafür zu sein, dass das hochgeladene $[\text{Re}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ Anion als Ammoniakat kristallisiert. Das einzige bisher publizierte zweikernige Mangancarbonylat ist das durch Reduktion mit NaBH_4 erhaltene $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ von *Hieber et al.*^[82] Dieses ist im Vergleich zur hier beschriebenen Verbindung weniger stark reduziert, was auf die Wahl des Reduktionsmittels zurückzuführen ist. Damit reiht sich das $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ Anion neben diesem und weiteren mehrkernigen Mangancarbonylaten wie $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ und $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]^{-}$ nach mehreren Jahrzehnten in die Literatur ein.^[83,84]

4.7 $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$

4.7.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Rubidium, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und (2.2.2)crypt bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 6:1:2 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Einwaagen Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
Rb	39.3	46
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	50	8
(2.2.2)crypt	57.7	15

Nach vierwöchiger Lagerung bei -39°C konnten aus der gelben Lösung gelbe Kristalle der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation der Kristalle und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 19 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurden im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ gelöst. Die Wasserstoffatome des Kristallammoniaks wurden geometrisch mit Hilfe des Befehls „Hfix-137“ konstruiert. Der Datensatz weist schlechte kristallographische Güteparameter ($R_{\text{int}} = 19.2\%$, $R_1 = 9.31\%$, $wR_2 = 24.92\%$), sowie hohe Restelektronendichten auf. Dies ist auf die Verzwillingung des Kristalls zurückzuführen. Die Zelle des Zwillings ist um 2.1483% rotiert. Damit liegt die Zwillingsmatrix sehr nahe an der Einheitsmatrix und sieht wie folgt aus:

$$\begin{pmatrix} 1.0012 & 0.0828 & 0.0307 \\ 0.0123 & 1.0004 & 0.0041 \\ 0.0104 & 0.0167 & 0.9988 \end{pmatrix}$$

Die Überlappung beider Zellen beträgt 77.9% . Das Motiv der Verbindung kann dennoch zweifelsfrei gelöst werden und wird in Kapitel 4.7.2 beschrieben.

Tabelle 19: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{Rb}_4\text{Re}_2\text{C}_8\text{O}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$	Molare Masse [g/mol]	1006.5
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$C2/c$
Elementarzelle	$a = 22.6069(8) \text{ \AA}$ $b = 8.9503(3) \text{ \AA}$ $c = 13.2107(6) \text{ \AA}$		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.706(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	2664.0(2)	$Z, \rho [\text{g/cm}^3]$	4, 2.509
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	16.372	F(000)	1800.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	-150.15(10)	Messgerät	DW Synergy
Röntgenquelle	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	4.898-81.636
Index-Bereich	$-41 \leq h \leq 41,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-24 \leq l \leq 21$	Kristallgröße [mm^3]	$0.24 \times 0.18 \times$ 0.08
Refl. alle/unabhängig	80940/8478	I/σ	14.3
Daten / Restr. / Par.	8478/0/120	R_{int}	19.2 %
$R_1, wR_2 (F^2 \geq 2\sigma(F^2))$	9.31 %, 23.85 %	Compl.	99.7 %
R_1, wR_2 (alle Daten)	11.15 %, 24.92 %	GooF	1.077
		$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e} \cdot \text{\AA}^3]$	14.49 / -7.38

4.7.2 Strukturbeschreibung

Die logische Einheit enthält das Anion $[\text{Re}_2(\text{CO})_8]^{4-}$, vier Rubidiumkationen und Moleküle Kristallammoniak (s. Abbildung 36). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 8f). Der Re-Re-Abstand beträgt $3.1385(6) \text{ \AA}$ und liegt damit im erwarteten Bereich.^[79,85] Wie bei Carbonylatkomplexen zu erwarten ist, sind die Re-C-Abstände mit $1.889(10)$ - $1.920(9) \text{ \AA}$ gegenüber denen im neutralen $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ verkürzt, wohingegen die C-O-Abstände mit $1.168(13)$ - $1.194(13) \text{ \AA}$ verlängert sind.^[79] Die jeweiligen Abstände liegen in dem für anionische Rheniumcarbonyl-Verbindungen beschriebenen Bereich.^[73,74] Im Vergleich zum zuvor in Kapitel 4.6 beschriebenen leichteren Mangan-Homolog $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ ($d(\text{Mn-C})$: $1.758(12)$ - $1.810(12) \text{ \AA}$; $d(\text{C-O})$: $1.152(16) \text{ \AA}$ bis $1.199(15) \text{ \AA}$) sind die M-C-Abstände wie erwartet verlängert, während die C-O-Abstände im selben Bereich liegen.

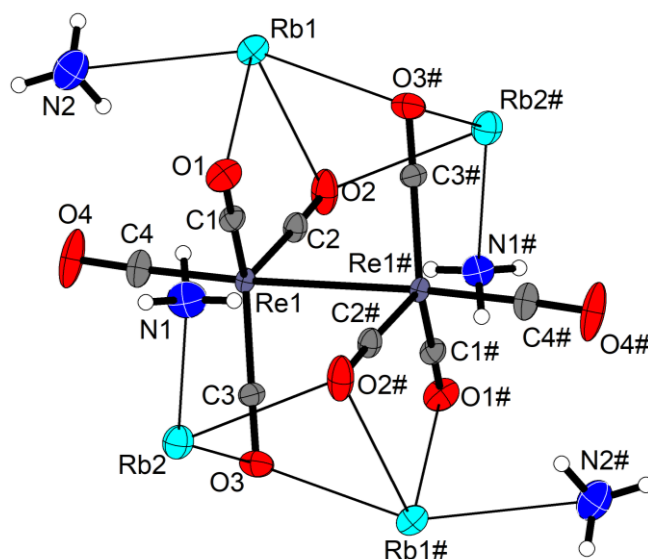


Abbildung 36: Logische Einheit der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$. Symmetrie-Code: $(1/2-x, 1/2-y, 1-z)$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In Abbildung 37 ist die Umgebung der zwei kristallographisch unabhängigen Rubidium-Kationen dargestellt. Während an Rb1 drei $[\text{Re}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ Anionen und ein Ammoniakmolekül koordinieren, sind es bei Rb2 zwei Anionen und zwei Ammoniak. Die Abstände zwischen den Rubidiumatomen und den Sauerstoff- und Stickstoffatomen betragen 2.876(9)-3.621(12) Å bzw. 3.080(14)-3.199(15) Å. Damit liegen sie im literaturbekannten Bereich.^[35,81]

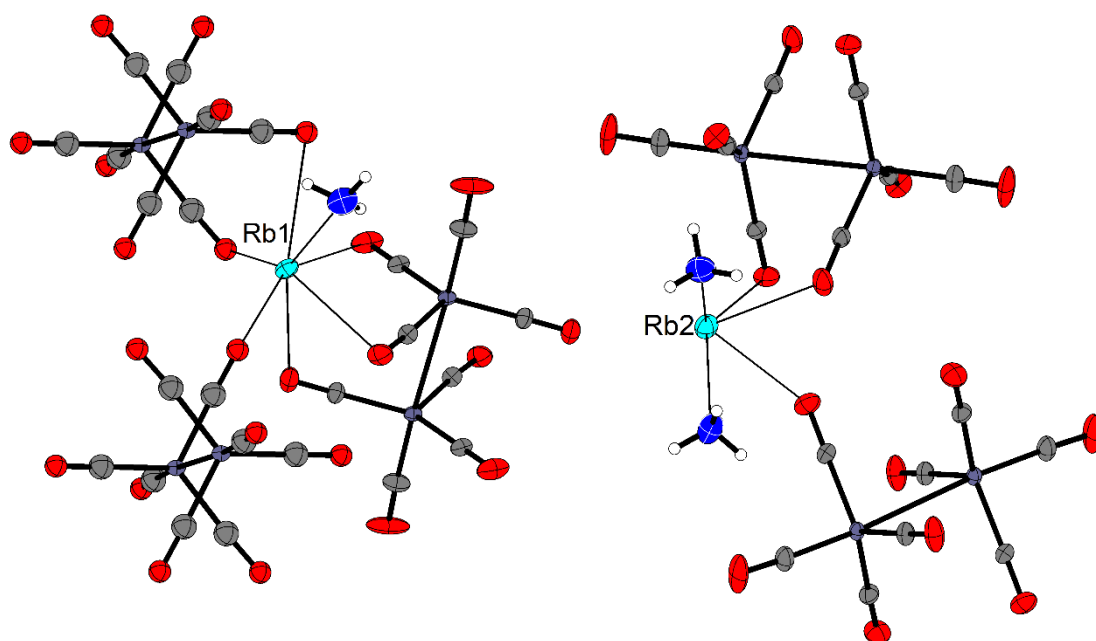


Abbildung 37: Koordinationssphäre der zwei kristallographisch unabhängigen Rubidiumatome der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Elementarzelle entlang der kristallographischen b - und a -Achse ist in den Abbildungen 38 und 39 dargestellt. In einer Projektion entlang der b -Achse lassen sich zwei voneinander unabhängige Stränge in Richtung der c -Achse der Verbindung erkennen. Die Anionen sind untereinander über Kontakte zu den Rubidiumkationen verknüpft. Um die Stränge herum ordnen sich die Ammoniakmoleküle an. Wird die Zelle entlang der a -Achse betrachtet zeigt sich, dass die Ammoniakmoleküle Schichten aus wellenartigen Strängen in der b/c -Ebene entlang der c -Achse ausbilden.

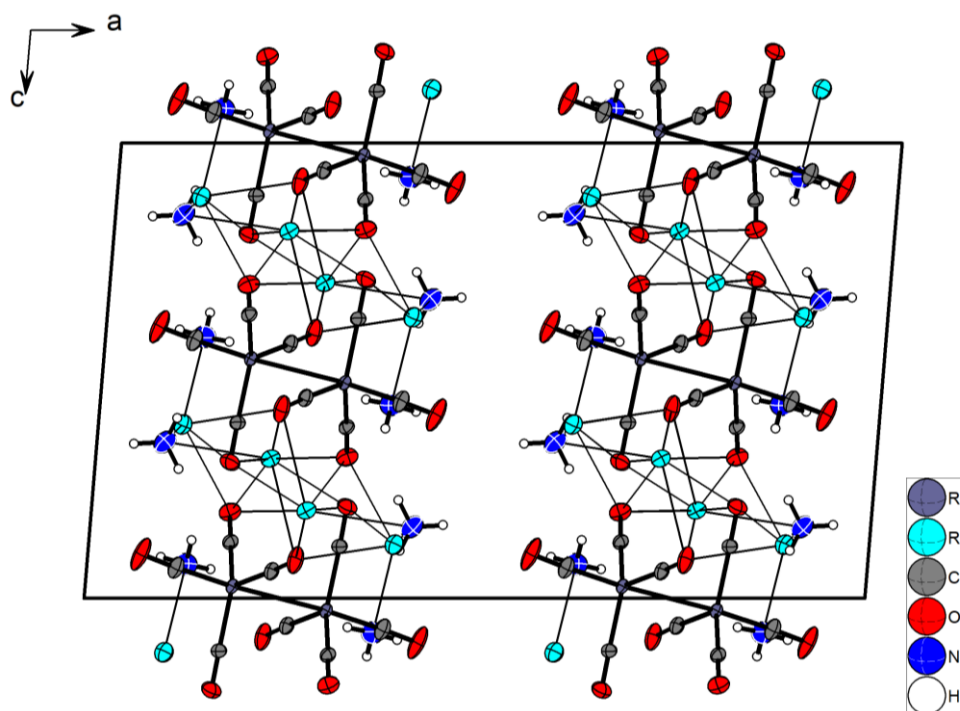


Abbildung 38: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

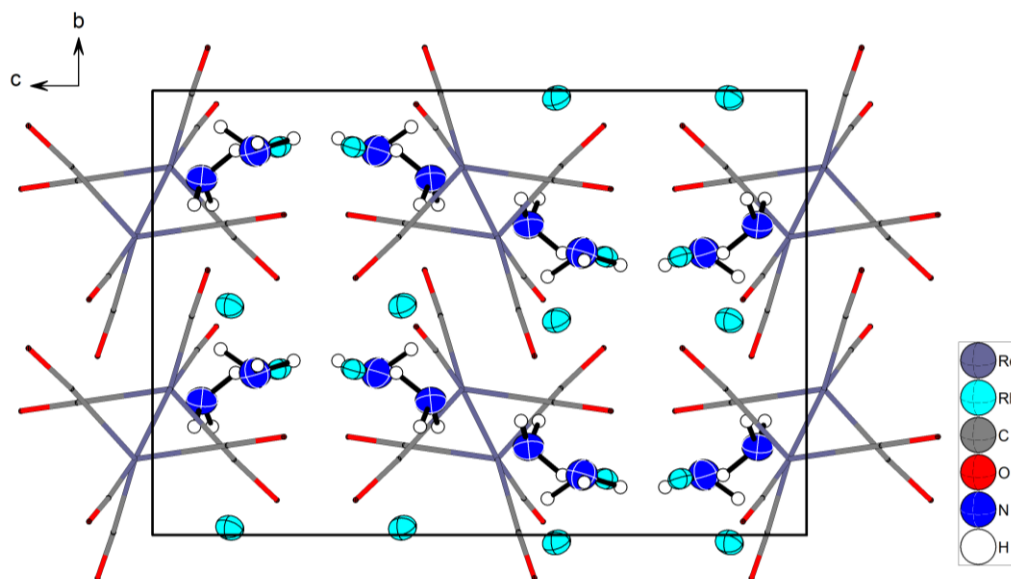


Abbildung 39: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$ stellt die erste Kristallstruktur dar, die das zum in Kapitel 4.6 beschriebenen Anion $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ analoge Rheniumcarbonylat $[\text{Re}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ enthält. Dieses Anion ist aus der Literatur bisher nicht bekannt und ist somit das höchst reduzierte zweikernige Rheniumcarbonylat. Ein vergleichbares zweikerniges Rheniumcarbonylat wurde nur mit $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ gefunden.^[86] Weitere mehrkernige Rheniumcarbonylate sind $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^-$, $[\text{HRe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$, $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{16}]^-$ und $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$.^[74,87] Trotz Einwaage von Chelatmittel wurde dieses nicht mit in die Kristallstruktur eingelagert. Die in Ammoniakatkrystallen konservierte Kation-Anion-Wechselwirkung scheint demzufolge ausschlaggebend zu sein, das hochgeladene $[\text{Re}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ Anion zu kristallisieren.

4.8 [Rb@{(2.2.2)crypt}]₂[Mn₂(CO)₆(μ-CO)₂] · 4 NH₃

4.8.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung [Rb@{(2.2.2)crypt}]₂[Mn₂(CO)₆(μ-CO)₂] · 4 NH₃ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Rubidium, Mn₂(CO)₁₀ und (2.2.2)crypt bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 6:1:2 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Einwaagen zur Synthese der Verbindung [Rb@{(2.2.2)crypt}]₂[Mn₂(CO)₆(μ-CO)₂] · 4 NH₃.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
Rb	65.75	77
Mn ₂ (CO) ₁₀	50	13
(2.2.2)crypt	96.54	26

Nach zwanzigmonatiger Lagerung bei –39 °C konnten aus der rotgelben Lösung schwarze Kristalle der Verbindung [Rb@{(2.2.2)crypt}]₂[Mn₂(CO)₆(μ-CO)₂] · 4 NH₃ von der Schlenkwand isoliert werden. Die röntgenographische Charakterisierung wurde, wie in Kapitel 2.7.2 beschrieben, durchgeführt, wobei in Tabelle 21 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c* gelöst. Alle Wasserstoffatome waren in der Elektronendichtekarte sichtbar und konnten frei verfeinert werden. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 21: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{Rb}_2\text{Mn}_2\text{C}_{44}\text{O}_{20}\text{H}_{84}\text{N}_8$	Molare Masse [g/mol]	1326.011
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 11.6602(1) \text{ \AA}$		$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.3483(2) \text{ \AA}$		$\beta = 90.506(1)^\circ$
	$c = 14.5706(2) \text{ \AA}$		$\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	2947.29(6)	Z, ρ [g/cm^3]	2, 1.494
μ [mm^{-1}]	6.125	F(000)	1377.2
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	Messgerät	DW Synergy
Röntgenquelle	$\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.58 – 137.22
Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 14,$	Kristallgröße [mm^3]	$0.14 \times 0.11 \times$
	$-14 \leq k \leq 20,$		0.05
	$-17 \leq l \leq 17$	I/ σ	52.1
Refl. alle/unabhängig	40715/5350	R_{int}	3.79 %
Daten / Restr. / Par.	5350/0/475	Compl.	99.0 %
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	2.22 %, 5.78 %	GooF	1.040
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.47 %, 5.88 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^3$]	0.64 / -0.37

4.8.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]$ -Molekülkation, zwei Ammoniakmolekülen und einer Tetracarbonylmanganat-Einheit, bei der ein Carbonylligand nicht endständig sondern verbrückend koordiniert (s. Abbildung 40 links). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 4e). Durch das Anwenden des Inversionszentrums neben dem Manganatom wird die logische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{NH}_3$ generiert, welche das neue Carbonylat $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ enthält (s. Abbildung 40 rechts). Das Anion weist sechs endständige und zwei verbrückende Carbonylliganden, sowie eine Mangan-Mangan Bindung auf. Der Mn-Mn-Abstand ist mit $2.5066(5) \text{ \AA}$ deutlich verkürzt gegenüber dem in Kapitel 4.6 beschriebenen, nicht-verbrückten, zweikernigen Anions $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ (Mn-Mn = $2.9491(9) \text{ \AA}$) sowie dem eingesetzten Edukt $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Mn-Mn = $2.923(3) \text{ \AA}$).^[62] Dies deutet auf eine Metall-Metall Mehrfachbindung hin. Wird die Valenzelektronenzahl des Anions betrachtet, so ergibt sich ein 18-Valenzelektronenkomplex, wenn von einer Mangan-Mangan-Doppelbindung ausgegangen wird. Der ermittelte Abstand ist gut vergleichbar mit den berechneten Fe-Fe-Abständen im isoelektronischen Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ($d(\text{Fe-Fe}) = 2.515\text{-}2.499 \text{ \AA}$) in

der C_{2h} -Struktur.^[88] Der Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ konnte bisher nur in Gasphasenexperimenten untersucht werden, weshalb keine vergleichbaren Röntgenstrukturdaten vorliegen.^[89]

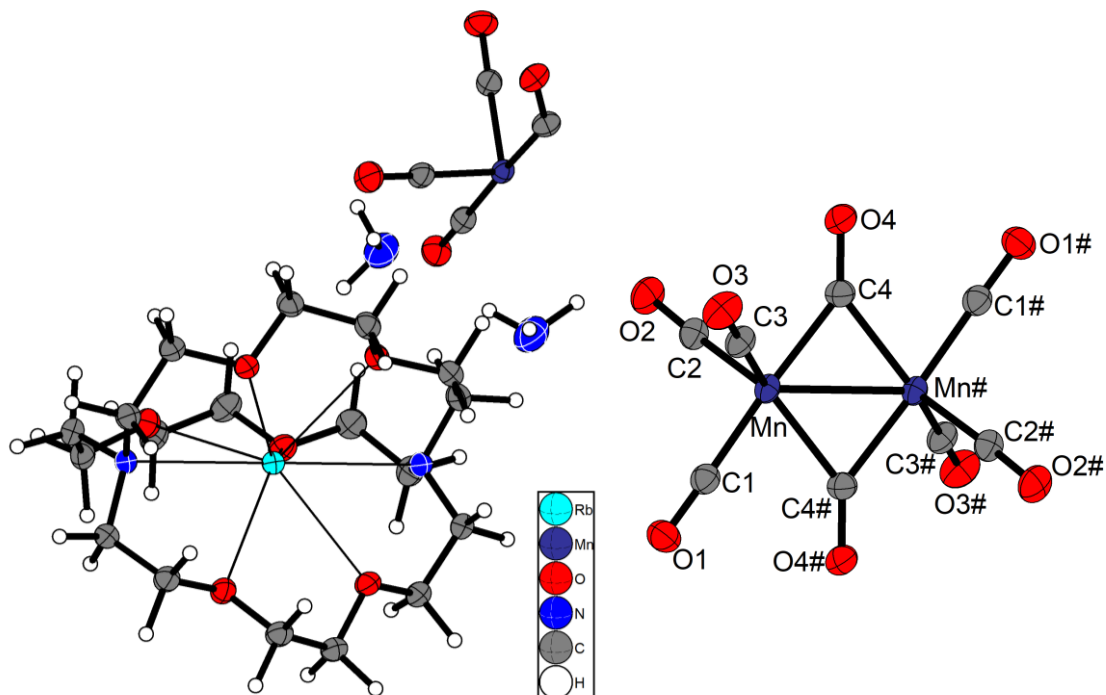


Abbildung 40: Asymmetrische Einheit (links) und anionische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@((2.2.2)\text{crypt})]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{NH}_3$. Symmetriecode: $(-x, 1-y, 1-z)$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Bei Betrachtung der Mn-C-Abstände liegen die Distanzen der endständigen Carbonylliganden zwischen 1.7836(17) Å und 1.7968(18) Å. Diese sind damit wie erwartet gegenüber der neutralen Verbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (1.859 Å) verkürzt. Der Abstand der Mangan-Atome zu den Kohlenstoff-Atomen der verbrückenden Liganden hingegen ist mit 1.9482(17)-2.0463(17) Å verlängert. Das ist auf die aus der C_{2h} -Symmetrie resultierende Geometrie zurückzuführen, da die Werte im Einklang mit den berechneten Werten des $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ sind.^[88] Auch die C-O-Abstände von 1.157(2)-1.200(2) Å im Carbonylliganden sind gut mit Literaturwerten für Mangancarbonylate vergleichbar.^[63] Die beiden Rubidiumkationen sind in Kryptandmoleküle eingelagert, wodurch sich keine Kontaktionenpaar-Wechselwirkungen ausbilden.

Wird die Elementarzelle entlang der kristallographischen b -Achse betrachtet so bilden sich Schichten entlang c -Richtung von Kryptandmolekülkationen aus (s. Abbildung 41 Oben). In den Schichten reihen sich die Kryptandmolekülkationen gestaffelt an (s. Abbildung 41 unten). Die $[\text{Rb}@((2.2.2)\text{crypt})]$ -Schichten werden vom Mangancarbonylat und Ammoniak abgetrennt.

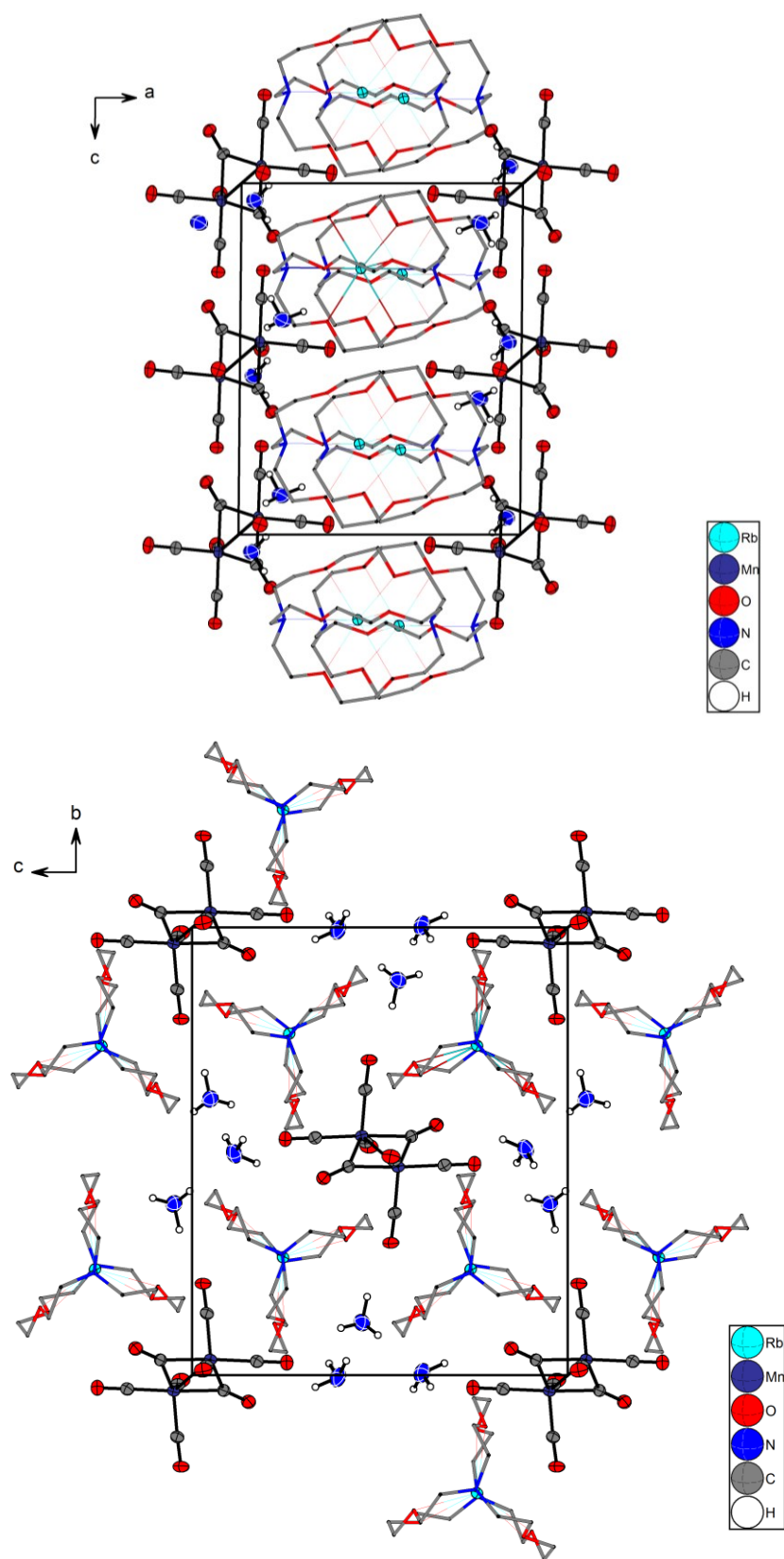


Abbildung 41: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@\text{(2.2.2)crypt}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse (oben) und a -Achse (unten). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die $\text{Rb}@\text{(2.2.2)crypt}$ -Einheiten im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt, sowie dessen Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{NH}_3$ stellt die erste Kristallstruktur dar, die das zum $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ isostrukturelle $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ Anion enthält. Das Dieisenoctacarbonyl konnte bisher nur in Gasphasenexperimenten untersucht werden.^[89] Bereits *R. Hofmann* hat in seiner Nobelpreisvortrag mit dem Isolobal-Konzept vorausgesagt, dass ein kinetisch stabiles Molekül der Form $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ isolierbar sein könnte (s. Abbildung 42).^[90]

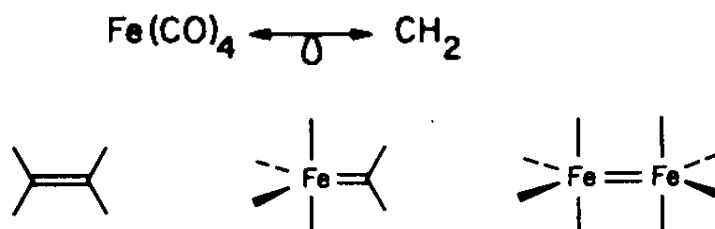


Abbildung 42: Skizze des Isolobal-Konzepts von Ethen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ aus der Nobelpredlesung von *R. Hofmann*.^[90]

Die hier beschriebene Struktur liefert somit den strukturellen Beweis der vorangegangenen theoretischen Berechnungen, wenn auch mit einem anderen Metall und als Anion. Entgegen den Berechnungen von *Xie et al.* bildet sich die Struktur mit annähernder C_{2h} -Symmetrie aus, anstatt mit C_{2v} -Symmetrie. Diese liegt energetisch um 3.2 kcal/mol höher.^[88] Damit reiht sich das $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ Anion neben dem zuvor beschriebenen $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ und weiteren mehrkernigen Mangancarbonylalten wie $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ und $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]^{-}$ in nach langer Zeit in bestehende Literatur ein.^[83,84]

5 Carbonylmetallate der 6. Gruppe

5.1 $[K@([18]Krone-6)]_2[M(CO)_5] \cdot 3 NH_3$ (M = Cr, Mo, W)

5.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $[K@([18]Krone-6)]_2[M(CO)_5] \cdot 3 NH_3$ wurde durch Kristallisation aus zwei verschiedenen Ansatzarten erhalten. Zum einen kristallisierte die Verbindung aus einer Lösung von Kalium, $M(CO)_6$ (M = Mo, W) und $([18]Krone-6)$ bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 3:1:1 aus flüssigem Ammoniak. Zum anderen aus der Reduktion von $Cr(CO)_6$ mit der in 3.2 diskutierten Festkörperphase K_8SnSb_4 im Verhältnis 1:1 in Anwesenheit von 1.5 Äquivalenten (2.2.2)crypt und drei Äquivalenten $([18]Krone-6)$. Die Einwaagen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Einwaagen zur Synthese der Verbindungen $[K@([18]Krone-6)]_2[Cr(CO)_5] \cdot 3 NH_3$ (1), $[K@([18]Krone-6)]_2[Mo(CO)_5] \cdot 3 NH_3$ (2) und $[K@([18]Krone-6)]_2[W(CO)_5] \cdot 3 NH_3$ (3).

	Edukt	m [mg]	n [mmol]
(1)	K_8SnSb_4	50	0.05
	$Cr(CO)_6$	23.8	0.11
	$([18]Krone-6)$	35.7	0.14
	(2.2.2)crypt	30.5	0.08
(2)	K	22	57
	$Mo(CO)_6$	50	19
	$([18]Krone-6)$	50	19
(3)	K	50	43
	$W(CO)_6$	17	14
	$([18]Krone-6)$	38	14

Nach dreieinhalb- bzw. zweieinhalbjähriger Lagerung bei $-39\text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelbe Kristalle der Verbindung $[K@([18]Krone-6)]_2[M(CO)_5] \cdot 3 NH_3$ (M = Cr, Mo, W) von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation und die röntgenographische Charakterisierung wurden wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in der Tabelle 23 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Strukturen wurden im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Pn gelöst.

Tabelle 23: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindungen $[K@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{NH}_3$ (**1**), $[K@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{NH}_3$ (**2**) und $[K@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{NH}_3$ (**3**).

Verbindung	(1)	(2)	(3)
Summenformel	$\text{K}_2\text{CrC}_{29}\text{O}_{17}\text{H}_{57}\text{N}_3$	$\text{K}_2\text{MoC}_{29}\text{O}_{17}\text{H}_{57}\text{N}_3$	$\text{K}_2\text{WC}_{29}\text{O}_{17}\text{H}_{57}\text{N}_3$
Molare Masse [g/mol]	849.97	893.91	981.82
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pn</i>	<i>Pn</i>	<i>Pn</i>
Elementarzelle	$a = 14.1599(2) \text{ \AA}$ $b = 8.7109(10) \text{ \AA}$ $c = 16.2775(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.336(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 14.2494(1) \text{ \AA}$ $b = 8.7403(1) \text{ \AA}$ $c = 16.400(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.936(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 14.24082(8) \text{ \AA}$ $b = 8.73751(4) \text{ \AA}$ $c = 16.38653(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.0879(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	1991.32(4)	2027.57(3)	2023.382(18)
μ [mm^{-1}]	4.864	5.103	7.753
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	$-150.15(10)$	$-150.15(10)$
Röntgenquelle	Cu ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)	Cu ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)	Cu ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)
Index-Bereich	$-17 \leq h \leq 16,$ $-7 \leq k \leq 10,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-17 \leq h \leq 16,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-18 \leq l \leq 20$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-10 \leq k \leq 9,$ $-20 \leq l \leq 20$
Z, ρ [g/cm^3]	2, 1.418	2, 1.464	2, 1.612
F(000)	900.0	936.0	1000.0
Messgerät	DWSynergy	DWSynergy	DWSynergy
2θ -Bereich [$^\circ$]	5.474 – 143.86	7.768 – 147.622	7.766 – 150.672
Kristallgröße [mm^3]	0.04 x 0.02 x 0.05	0.17 x 0.13 x 0.08	0.34 x 0.2 x 0.09
Refl. alle/unabhängig	23996/6703	31460/6375	38248/7833
Daten / Restr. / Par.	6703/2/698	6375/2/483	7833/2/483
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	2.52 %, 5.48 %	7.54 %, 21.39 %	2.62 %, 6.95 %
R_1, wR_2 (alle Daten)	2.71 %, 5.55 %	7.59 %, 21.49 %	2.62 %, 6.95 %
I/σ	29.6	34.3	53.8
R_{int}	3.17 %	4.85 %	3.54 %
Compl.	99.3 %	99.4 %	100 %
GooF	1.049	1.114	1.067
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	0.15 / -0.25	2.11 / -1.64	1.60 / -1.27
Flack	0.000(2)	0.021(18)	$-0.028(6)$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch mit dem „Hfix-137“-Befehl konstruiert. Die Chromspezies weist eine Verzwilligung auf. Das Zwillingselement ist eine zweizählige Achse entlang b , welche mithilfe der folgenden Zwillingsmatrix bei einem BASF von 0.394(5) beschrieben werden kann.

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwilligung der Molybdän- und Wolframspezies konnten mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

5.1.2 Strukturbeschreibung

Aufgrund des isostrukturellen Aufbaus wird die Struktur am Beispiel der Verbindung $[\text{K}@\text{([18]Krone-6)}]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{ NH}_3$ beschrieben. In Tabelle 24 sind für alle drei Strukturen die relevanten Bindungsabstände zusammengefasst.

Tabelle 24: Auswahl von Bindungsabständen der Verbindung $[\text{K}@\text{([18]Krone-6)}]_2[\text{M}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (M = Cr, Mo, W).

Abstand	d [Å]
Cr-C	1.803(3)-1.862(3)
C-O	1.172(4)-1.189(4)
Mo-C	1.932(11)-2.010(12)
C-O	1.163(14)-1.193(15)
W-C	1.942(5)-2.018(5)
C-O	1.159(8)-1.180(8)

Die asymmetrische Einheit enthält das quadratisch pyramidale $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ Anion, zwei Kalium-Kronenether Molekülkationen und drei Moleküle Kristallammoniak (s. Abbildung 43). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 2e). Die Cr-C- und C-O-Abstände innerhalb des Anions liegen im Bereich der für Pentacarbonylchromat(–II) berichteten Werte.^[29] Die Werte für die Molybdän- und Wolframspezies stimmen ebenfalls mit Literaturwerten überein.^[91,42]

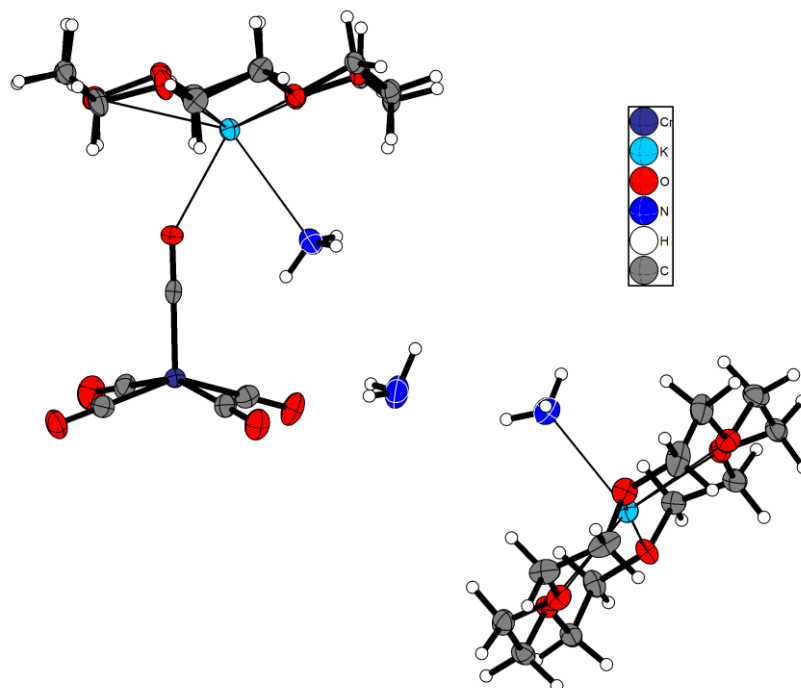


Abbildung 43: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[K@([18]Krone-6)]_2[Cr(CO)_5] \cdot 3 NH_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die C-Cr-C-Winkel von der Pyramidenspitze zur quadratischen Grundfläche liegen zwischen $100.21(15)^\circ$ und $106.61(14)^\circ$. Innerhalb der Grundfläche betragen die Winkel $84.32(14)$ - $89.19(14)^\circ$, bei gegenüber liegenden Carbonylliganden $148.40(15)^\circ$ und $155.64(15)^\circ$. Damit liegt als Strukturmotiv eine leicht verzerrte quadratische Pyramide vor (s. Abbildung 44). Für den Komplex ergeben sich durch die zweifach negative Ladung und fünf Carbonylliganden 18 Valenzelektronen.

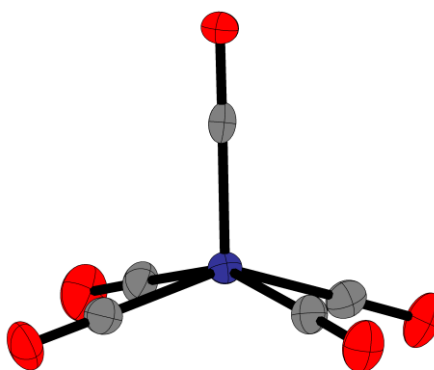


Abbildung 44: Darstellung des quadratisch pyramidalen $[Cr(CO)_5]^{2-}$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

An jedes Sauerstoff-Atom der Pyramidenspitze koordiniert im Isocarbonyl-Typ ein Kalium-Kation im Abstand von $2.857(2)$ Å. Alle Kalium-Kationen sind in

Kronenethermolekülen eingelagert, während eines eine Kontaktionenpaar-Wechselwirkung zum $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ eingeht. An jedes Alkalimetallkation koordiniert ein Molekül Kristallammoniak mit einem Abstand von 2.754(3)-2.908(3) Å. Daraus ergibt sich die in Abbildung 45 dargestellte Elementarzelle. Sechs $[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]$ -Einheiten bilden in der kristallographischen b/c -Fläche eine wabenartige, sechseckige Struktur, in deren Mitte sich drei Moleküle Ammoniak, sowie das $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ Anion einlagern.

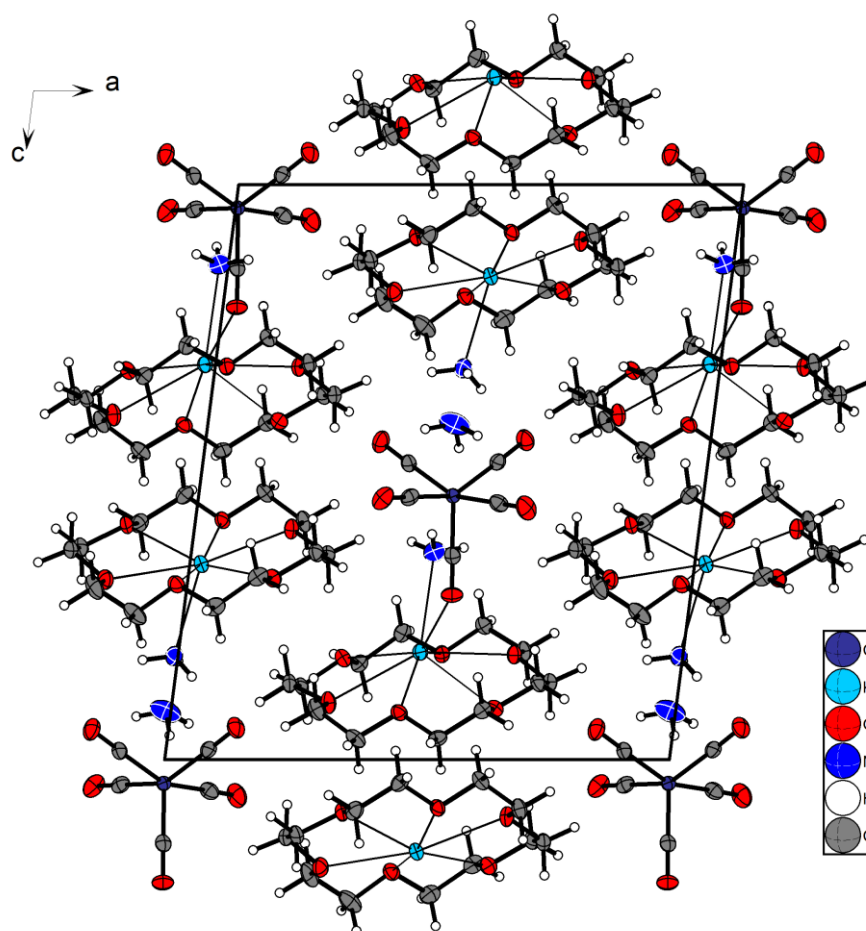


Abbildung 45: Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Wird (2.2.2)crypt als Chelatmittel verwendet werden ausschließlich Strukturen erhalten, in denen $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) als exakte oder verzerrte trigonale Bipyramide auftritt.^[29,42] Die verzerrte Form von *Kaas* deutet an, dass auch das quadratisch pyramidale Metallpentacarbonylat(–II) existieren muss, wie auch für das Pentacarbonylmanganat(–I).^[63] Die Verbindung $[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{M}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{NH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) liefert somit die erste Kristallstruktur, die das Gruppe 6 Pentacarbonylmetallat(–II) mit quadratisch pyramidalem Motiv enthält. Die Verwendung von ([18]Krone-6)scheint dabei eine wichtige Rolle zu spielen, die Art des Reduktionsmittels jedoch nicht.

5.2 $[A@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[M(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ ($A = \text{K}$, $M = \text{Cr}$; $A = \text{Rb}$, $M = \text{Mo}$, W)

5.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $[A@(\text{2.2.2})\text{crypt}][M(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ ($A = \text{K}$, $M = \text{Cr}$; $A = \text{Rb}$, $M = \text{Mo}$, W) wurde durch Kristallisation aus drei verschiedenen Reaktionsansätzen erhalten. Die Verbindung $[\text{K}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ entstand aus einer Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, KH , RbH und $(\text{2.2.2})\text{crypt}$ im Verhältnis 1:1:1.5:1 aus flüssigem Ammoniak. $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ kristallisierte aus einer Lösung des Festkörpers mit der nominellen Zusammensetzung „ RbSnBi “, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $(\text{2.2.2})\text{crypt}$ im Verhältnis von 1:1:2 aus flüssigem Ammoniak. Die dritte Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ wurde durch Reduktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit dem Alkalimetallhydrid RbH in Anwesenheit von $(\text{2.2.2})\text{crypt}$ im Verhältnis 1:2:1 aus flüssigem Ammoniak dargestellt. Die Einwaagen sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Einwaagen zur Synthese der Verbindungen $[\text{K}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ (1), $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ (2) und $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ (3).

	Edukt	m [mg]	n [mmol]
(1)	KH	9	0.23
	RbH	30	0.34
	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	50	0.23
	$(\text{2.2.2})\text{crypt}$	86	0.23
(2)	RbSnBi	75	0.15
	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	47.9	0.18
	$(\text{2.2.2})\text{crypt}$	102.5	0.27
(3)	$\text{W}(\text{CO})_6$	50	0.14
	RbH	24.5	0.28
	$(\text{2.2.2})\text{crypt}$	53.5	0.14

Nach einjähriger Lagerung bei -39°C konnten gelbe Kristalle der Chrom- und Wolfram-Verbindung von der Schlenkwand isoliert werden, gelbe Kristalle der Molybdän-Spezies nach zweieinhalb Jahren. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 26 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur der Verbindungen wurde im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Aea2$ gelöst. Die Lage aller Wasserstoffatome konnte aus der Elektronendichtekarte entnommen werden.

Tabelle 26: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindungen $[K@{(2.2.2)crypt}]_2[Cr(CO)_5] \cdot 4 NH_3$ (1), $[Rb@{(2.2.2)crypt}]_2[Cr(CO)_5] \cdot 4 NH_3$ (2) und $[Rb@{(2.2.2)crypt}]_2[Cr(CO)_5] \cdot 4 NH_3$ (3).

Verbindung	(1)	(2)	(3)
Summenformel	$K_2CrC_{41}O_{17}H_{84}N_8$	$Rb_2MoC_{41}O_{17}H_{84}N_8$	$Rb_2WC_{41}O_{17}H_{84}N_8$
Molare Masse [g/mol]	1123.40	1228.04	1315.95
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Aea2</i>	<i>Aea2</i>	<i>Aea2</i>
Elementarzelle	$a = 17.4474(2) \text{ \AA}$ $b = 20.8331(3) \text{ \AA}$ $c = 15.0501(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 17.5878(3) \text{ \AA}$ $b = 21.0044(4) \text{ \AA}$ $c = 15.2277(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 17.5788(1) \text{ \AA}$ $b = 20.9677(1) \text{ \AA}$ $c = 15.2174(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	5470.46(12)	5625.44(16)	5608.94(6)
μ [mm^{-1}]	3.714	4.586	6.503
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	-150.15(10)	-150.15(10)	-150.15(10)
Röntgenquelle	Cu ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)	Cu ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)	Cu ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)
Index-Bereich	$-21 \leq h \leq 20$, $-25 \leq k \leq 23$, $-17 \leq l \leq 10$	$-19 \leq h \leq 21$, $-25 \leq k \leq 24$, $-13 \leq l \leq 18$	$-21 \leq h \leq 21$, $-23 \leq k \leq 26$, $-18 \leq l \leq 18$
Z, ρ [g/cm^3]	4, 1.364	4, 1.450	4, 1.558
F(000)	2408.0	2552.0	2680.0
Messgerät	DWSynergy	DWSynergy	DWSynergy
2θ -Bereich [$^\circ$]	8.488-146.054	8.42-140.26	8.434 – 150.78
Kristallgröße [mm^3]	0.16 x 0.09 x 0.04	0.27 x 0.14 x 0.06	0.24 x 0.13 x 0.1
Refl. alle/unabhängig	10663/3996	14675/4405	56491/5705
Daten / Restr. / Par.	3996/1/376	4405/1/327	5705/1/322
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	2.86 %, 7.41 %	7.98 %, 22.03 %	3.48 %, 9.61 %
R_1, wR_2 (alle Daten)	3.06 %, 7.50 %	8.06 %, 22.15 %	3.56 %, 9.66 %
I/σ	37.8	24.2	51.5
R_{int}	4.01 %	5.48 %	4.01 %
Compl.	99 %	99.3 %	100 %
GooF	1.001	1.069	1.081
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^3$]	0.31 / -0.40	1.57 / -1.30	1.43 / -1.27
Flack	0.024(5)	0.06(3)	0.039(7)

Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

5.2.2 Strukturbeschreibung

Aufgrund des isostrukturellen Aufbaus wird die Struktur am Beispiel der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ beschrieben. Eine Zusammenstellung der relevanten Bindungsabstände für alle Verbindungen ist in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Auswahl von Bindungsabständen der Verbindung $[\text{A}@(\text{2.2.2})\text{crypt}][\text{M}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ (A = K, M = Cr; A = Rb, M = Mo, W).

Abstand	d [Å]
Cr-C	1.816(4)-1.977(4)
C-O	1.148(4)-1.153(4)
Mo-C	1.966(12)-2.130(13)
C-O	1.137(15)-1.146(12)
W-C	1.973(7)-2.107(9)
C-O	1.147(9)-1.153(4)

Die logische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ enthält ein fehlgeordnetes $[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$ Anion, zwei $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]$ -Einheiten und vier Moleküle

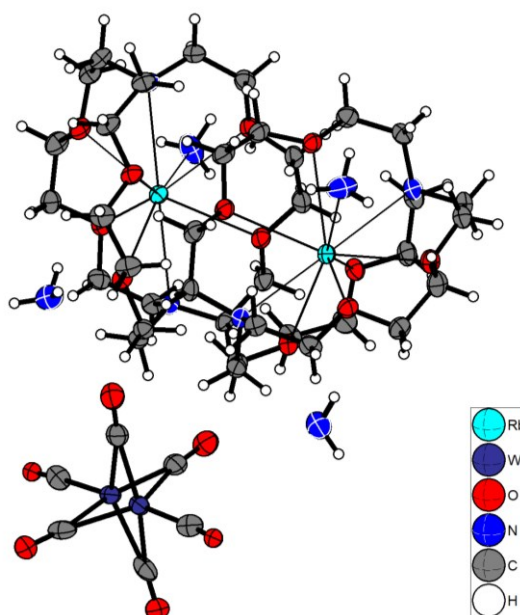


Abbildung 46: Logische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Kristallammoniak (s. Abbildung 46 und 47). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 8b). Dabei sind beide Wolfram-Atome und die Carbonylliganden C1-O1 und C1#-O1# zu 50% besetzt, die übrigen Liganden sind voll besetzt. Zwischen den beiden Wolframatomaten liegt eine Gleitspiegelebene, wodurch sich durch zusätzliches Anwenden der zweizähligen Drehachse das sternenförmige Strukturmotiv ausbildet.

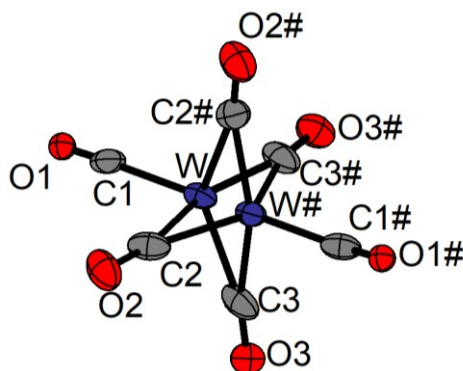


Abbildung 47: Darstellung des $[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$ Anions. Symmetriecode: $(1-x, 1-y, z)$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Abstände innerhalb den Anions liegen mit 1.973(7)-2.107(9) für die W-C-Bindung und 1.147(9)-1.153(4) für die C-O-Bindung im erwarteten Bereich.^[91] Die Abstände der Chrom- und Molybdänspezies liegen ebenfalls im literaturbekannten Bereich.^[29,42] Für die hier beschriebene Struktur kann nicht eindeutig festgelegt werden, ob eine quadratische Pyramide mit C_{4v} -Symmetrie oder eine trigonale Bipyramide (D_{3h}) vorliegt. Werden geeignete Dieder-Winkel nach *Muetterties* und *Guggenberger* betrachtet, so ergibt sich ein Winkel δ von 25.5° (28.88° , $M = \text{Cr}$; 25.1° , $M = \text{Mo}$) (s. Abbildung 48).^[92] Liegt dieser im Bereich von $0-30^\circ$, dann liegt eher C_{4v} -Symmetrie vor, bei $30-60^\circ$ D_{3h} -Symmetrie. Damit liegen die hier beschriebenen Struktur motive nahe an der Zuweisungsgrenze für eine quadratische Pyramide oder trigonale Bipyramide.

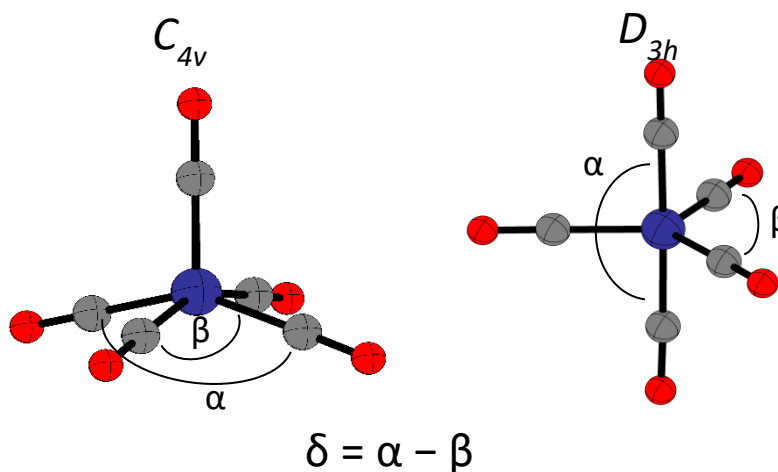


Abbildung 48: Darstellung der Berechnung von δ nach *Guggenberger* und *Muetterties* für C_{4v} - und D_{3h} -Symmetrie.

Für den Komplex ergeben sich durch die zweifachnegative Ladung und fünf Carbonylliganden 18 Valenzelektronen. Alle Rubidiumkationen sind im Chelatmittel eingelagert, weshalb keine direkten Kontakte zwischen dem Alkalimetall und dem Carbonylat auftreten. Daraus ergibt sich die in Abbildung 49 und 50 dargestellte Elementarzelle. In der *b/c*-Ebene stapeln sich Schichten aus Ammoniak und dem Hauptmotiv (s. Abbildung 48). Wird die Zelle entlang der kristallographischen *c*-Achse betrachtet, lassen sich eindimensionale Kanäle aus $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ erkennen, in deren Hohlraum sich Ammoniak befindet.

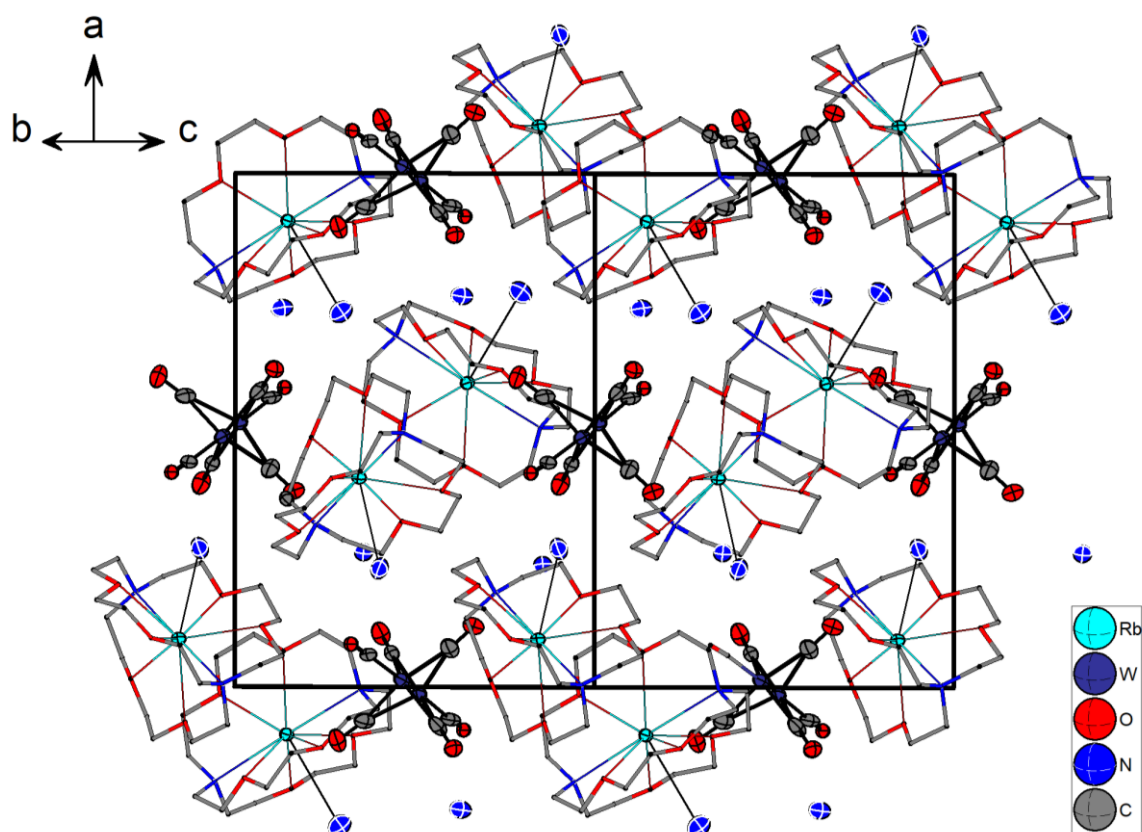


Abbildung 49: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der *b/c*-Flächendiagonale. Zur besseren Übersicht sind die Kryptandmoleküle im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt sowie die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

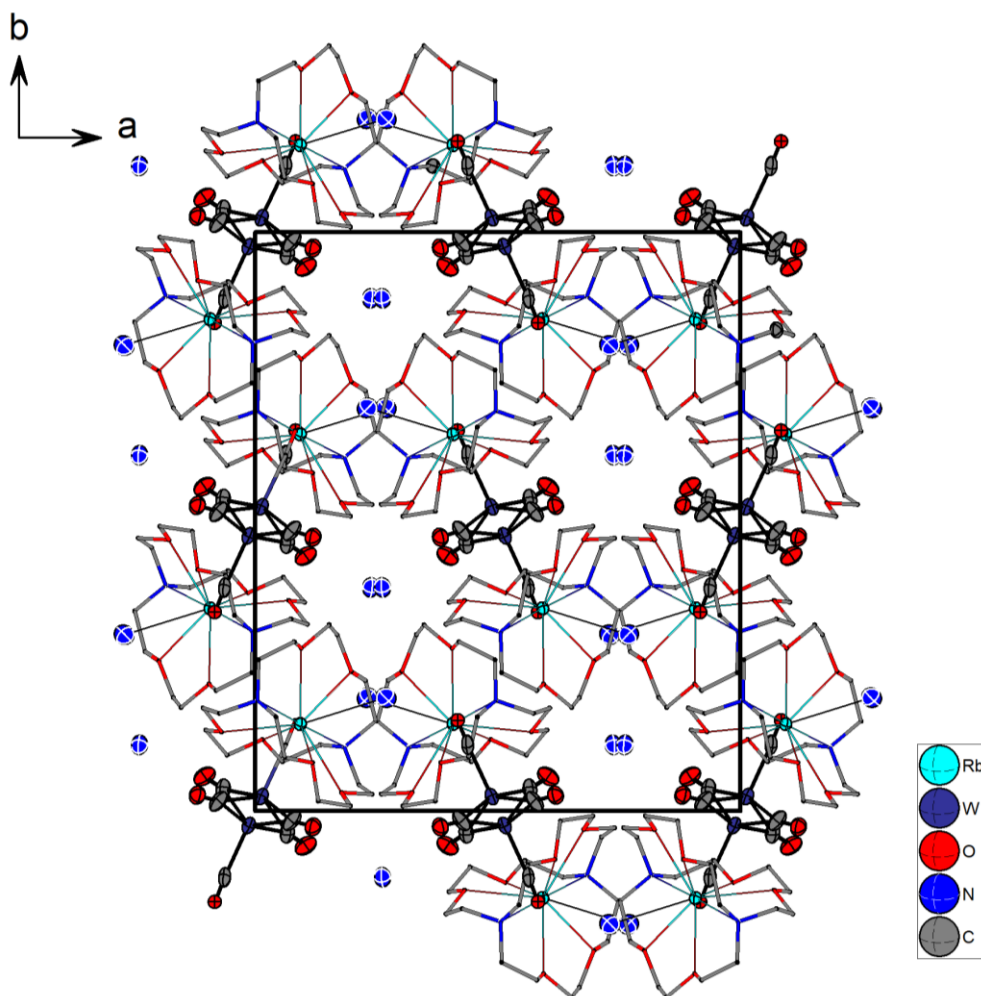


Abbildung 50: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen c -Achse. Zur besseren Übersicht sind die Kryptandmoleküle im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt sowie die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Das Strukturmotiv der Verbindung $[\text{A}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{M}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ ($\text{A} = \text{K}$, $\text{M} = \text{Cr}$; $\text{A} = \text{Rb}$, $\text{M} = \text{Mo}$, W), welches zwischen einer trigonalen Bipyramide und quadratischen Pyramide liegt, wurde auch schon von *Kaas* in ihrer Dissertation mit der gleichen Raumgruppe sowie sehr ähnlichen Zellparametern beschrieben.^[42] Allerdings konnte bisher nicht die Wolframspezies isoliert werden. In eigenen Ansätzen wurden ebenfalls die Chrom- und Molybdänspezies mit derselben Fehlordnung wie bei *Kaas* kristallisiert. Diese wurden allerdings durch die Reduktion mit Alkalimetallhydriden oder dem Festkörper der nominellen Zusammensetzung „ RbSnBi “ synthetisiert. Bei der von *Kaas* gefundenen Verbindung $[\text{A}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{M}(\text{CO})_5] \cdot 5 \text{NH}_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{M} = \text{Cr}$, Mo) liegen in der Kristallstruktur fünf Moleküle Ammoniak vor. In der hier beschriebenen Verbindung haben sich nur vier Moleküle Kristallammoniak eingelagert. Trotz ähnlichen Zellparametern gab es in der Restelektronendichtekarte keine überschüssige Elektronendichte auf die ein weiteres Ammoniakmolekül verfeinert werden konnte.

5.3 [Rb@((2.2.2)crypt)][Mo(CO)₅(CONH₂)] · NH₃

5.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung [Rb@((2.2.2)crypt)][Mo(CO)₅(CONH₂)] · NH₃ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von dem Festkörper mit der nominellen Zusammensetzung „RbSnBi“, Mo(CO)₆ und (2.2.2)crypt aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Einwaagen zur Synthese der Verbindung [Rb@((2.2.2)crypt)][Mo(CO)₅(CONH₂)] · NH₃.

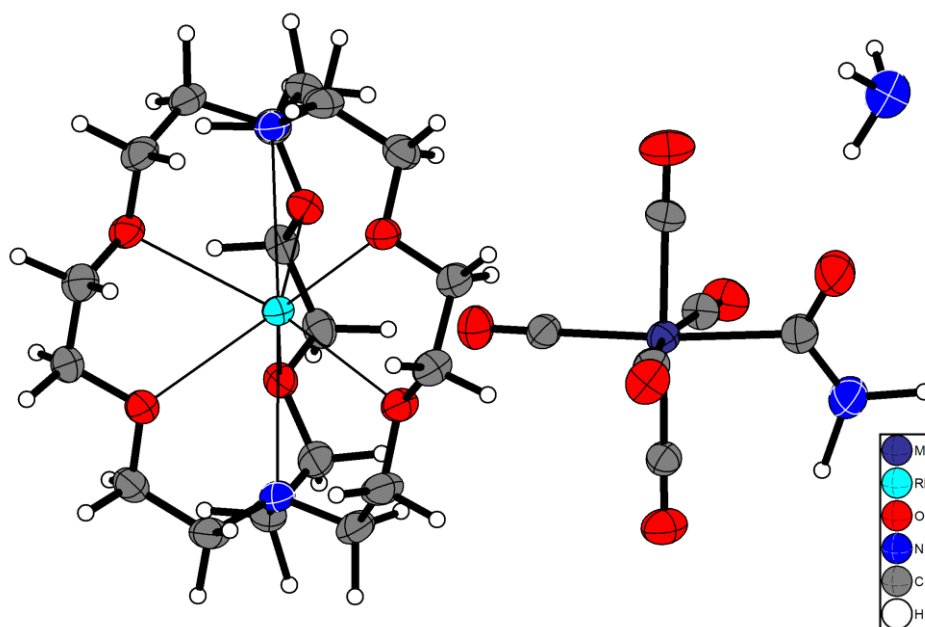
Edukt	m [mg]	n [mmol]
RbSnBi	75	0.15
Mo(CO) ₆	47.9	0.181
(2.2.2)crypt	102.5	0.2723

Nach zweieinhalbjähriger Lagerung bei –39 °C konnten gelbe Kristalle der Verbindung [Rb@((2.2.2)crypt)][Mo(CO)₅(CONH₂)] · NH₃ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 29 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur der Verbindung wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*–1 gelöst. Die hier beschriebene Kristallstruktur wurde mit „olex2.refine“ verfeinert unter Zuhilfenahme des Programmpakets *NoSphereA2*.^[54] Die Lage aller Wasserstoffatome konnte aus der Elektronendichtekarte entnommen werden. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 29: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}][\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)] \cdot \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{RbMoC}_{24}\text{O}_{12}\text{H}_{41}\text{N}_4$	Molare Masse [g/mol]	759.012
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 11.3333(2) \text{ \AA}$ $b = 11.6792(2) \text{ \AA}$ $c = 13.2218(3) \text{ \AA}$		$\alpha = 111.036(2)^\circ$ $\beta = 97.727(2)^\circ$ $\gamma = 90.530(1)^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	1615.49(6)	Z, ρ [g/cm^3]	2, 1.560
μ [mm^{-1}]	5.685	F(000)	777.8
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	$\text{Cu } (\lambda = 1.54184 \text{ \AA})$	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.24 – 150.32
Index-Bereich	$-14 \leq h \leq 13,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-16 \leq l \leq 16$	Kristallgröße [mm^3]	0.15 x 0.13 x 0.1
		I/σ	58.9
Refl. alle/unabhängig	49676/6371	R_{int}	3.84 %
Daten / Restr. / Par.	6371/0/537	Compl.	99.6 %
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	3.29 %, 9.22 %	GooF	1.051
R_1, wR_2 (alle Daten)	3.41 %, 9.31 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.77 / -0.71

5.3.2 Strukturbeschreibung

Abbildung 51: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}][\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)] \cdot \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält das $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ -Anion, ein $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]$ -Molekülkation, sowie ein Ammoniakmolekül (s. Abbildung 51). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 2i). Die Mo-C-Abstände zu den Carbonylliganden liegen bei 2.014(3)-2.045(3) Å, die C-O-Abstände der Carbonylliganden liegen zwischen 1.130(4) Å und 1.147(4) Å. Diese Werte sind vergleichbar mit den Bindungsabständen im neutralen $\text{Mo}(\text{CO})_6$, wobei die Mo-C-Abstände dabei minimal verkürzt sind. Dies wäre im Rahmen des *Chatt-Orge*-Modells damit zu erklären, dass der Carbamoyl-Ligand ein schwächerer π -Akzeptor als CO ist, womit eine stärkere π -Rückbindung vom Molybdän-Atom zum Carbonylliganden die Mo-C5 Bindung verkürzt.^[93]

Tabelle 30: Bindungsabstände im $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ Anion.

Abstand	d [Å]	Abstand	d [Å]
Mo-C1	2.043(3)	C1-O1	1.142(4)
Mo-C2	2.045(3)	C2-O2	1.130(4)
Mo-C3	2.040(3)	C3-O3	1.143(4)
Mo-C4	2.038(3)	C4-O4	1.139(4)
Mo-C5	2.014(3)	C5-O5	1.147(4)
Mo-C6	2.272(3)	C6-O6	1.259(4)

Die Bindung zum Carbamoyl -Liganden (Mo-C6) ist mit 2.272(3) Å deutlich länger als die Mo-C-Bindungen zu den Carbonylliganden. Auch der Abstand von Atom C6 zu O6 ist mit 1.259(4) Å länger als die anderen C-O-Distanzen. Der N-C6-Abstand im (CONH₂)-Liganden beträgt 1.354(4) Å. Die Abstände liegen damit im Bereich, der für Formamid publizierten Werte.^[94] Das hier beschriebene $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ Anion liegt in verzerrt oktaedrischer Geometrie vor, wobei der Winkel C2-Mo-C3 mit 167.96(12)° am stärksten von den zu erwartenden 180° abweicht. Die Winkel C1-Mo-C4 und C5-Mo-C6 mit 175.72(12)-178.72(11)° liegen nahe an 180° liegen (s. Abbildung 52). Für den Komplex ergeben sich durch die einfachnegative Ladung, fünf Carbonylliganden, sowie einen Carbamoylliganden, 18 Valenzelektronen. Das Rubidiumkation ist in einem Kryptandmolekül eingelagert und bildet somit keine Kontakte zur anionischen Einheit aus.

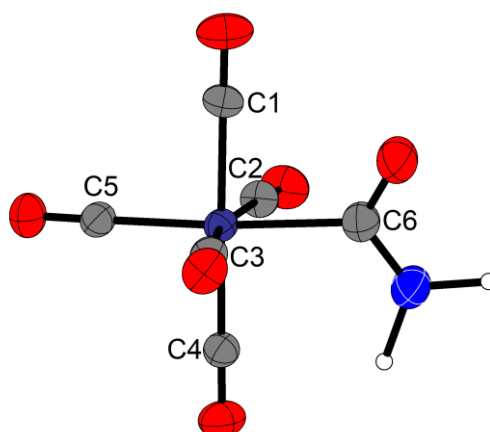


Abbildung 52: Darstellung des $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}][\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)] \cdot \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse ist in Abbildung 53 dargestellt. Neben der gut erkennbaren Inversionssymmetrie fällt auf, dass die $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ Anionen über die Carbamoylliganden starke Wasserstoffbrückenbindungen (1.71(5) Å) eingehen (H-O6).^[95] Somit bilden sich in der Zelle dimere Einheiten des Komplexanions aus (s. Abbildung 54). Eine analoge Dimerisierung ist für Formamid bekannt.^[96]

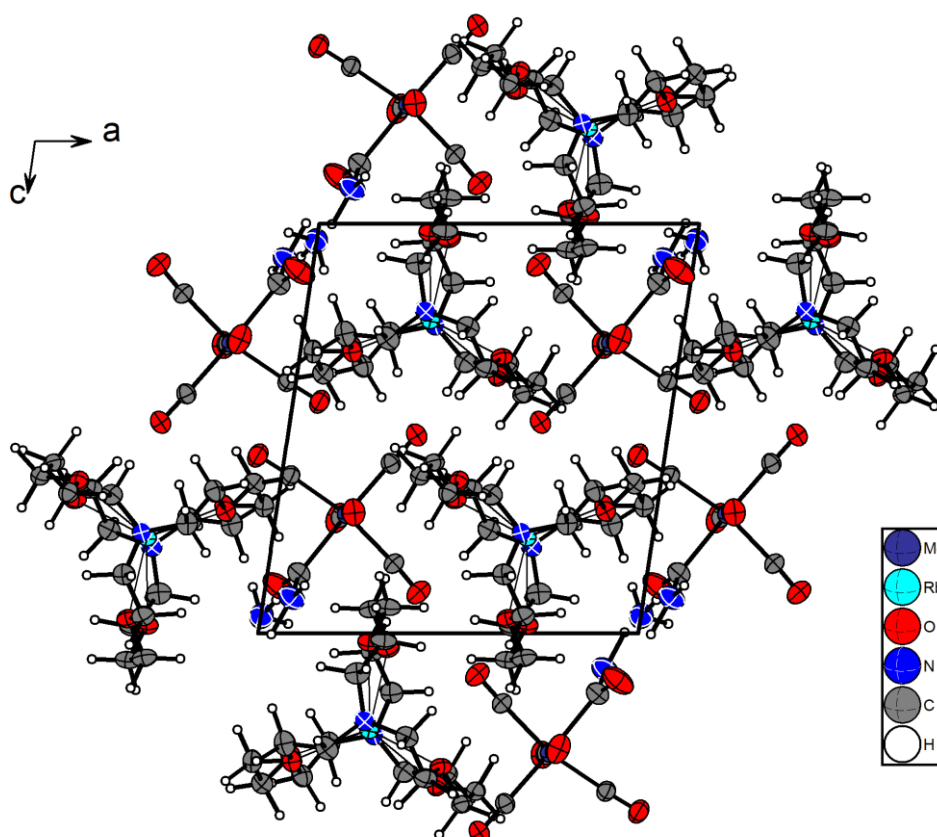


Abbildung 53: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}][\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)] \cdot \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

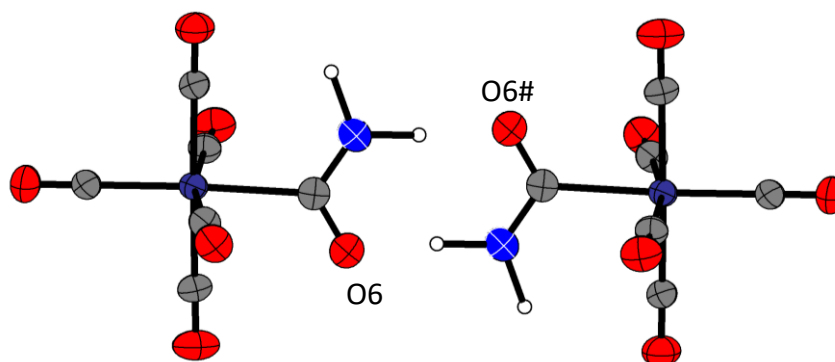


Abbildung 54: Darstellung eines $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ Komplexpaars unter Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}][\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)] \cdot \text{NH}_3$ stellt die erste Kristallstruktur dar, die das $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ Anion enthält. Dieses kann als Zwischenstufe in der Reduktion vom oktaedrischen $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zum trigonal bipyramidalen $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ angesehen werden. Als Reaktionsweg wäre hierbei der Angriff von Amid an einem Carbonyl-C von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ denkbar, wonach unter einer weiteren $1e^-$ -Reduktion des Komplexes und anschließender Dissoziation von Formamid das höher reduzierte Carbonylat $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ entsteht. Dieser Mechanismus ist vergleichbar mit der *Hieber'schen Basenreaktion*, wobei das Amid-Ion die Rolle des Hydroxidions einnimmt. Als Reduktionsmittel wurde die ternäre Phase der nominellen Zusammensetzung „RbSnBi“ verwendet. Die Reduktion von Ammoniak zu NH_2^- durch gelöste Polyanionen konnte bereits von *Neumeier et al.* über die Oxidation von Sn_4^{4-} zu Sn_9^{4-} NMR-Spektroskopisch beobachtet werden.^[97] Der Festkörper „RbSnBi“ geht nach Auflösen in flüssigem Ammoniak vorraussichtlich ähnliche Redoxprozesse ein, eventuell über in der Phase vorhandenes oder sich *in-situ* bildendes Sn_4^{4-} . Neben der hier beschriebenen Verbindung wurden auch gelbe Kristalle von $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ im selben Ansatz gefunden, was die Hypothese von $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ als Zwischenstufe in der Reduktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zu $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ unterstützt.

5.4 $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$

5.4.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von $[\text{Mo}(\text{TMEDA})(\text{CO})_4]$, Rubidium und (2.2.2)crypt im stöchiometrischen Verhältnis von 1:6:1 erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 31: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
$[\text{Mo}(\text{TMEDA})(\text{CO})_4]$	50	0.15
Rb	11.1	0.46
(2.2.2)crypt	58.06	0.15

Nach dreizehnmonatiger Lagerung bei $-39\text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelbe Kristalle der Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 32 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur der Verbindung wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst. Die hier beschriebene Kristallstruktur wurde mit „olex2.refine“ verfeinert unter Zuhilfenahme des Programmpakets *NoSphereA2*.^[54] Alle Wasserstoffatome konnten aus der Elektronendichtekarte frei verfeinert werden. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 32: Kristallographische Daten der Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{Rb}_3\text{Mo}_2\text{C}_6\text{O}_6\text{N}_3\text{H}_{12}$	Molare Masse [g/mol]	698.5
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 10.8081(10) \text{ \AA}$ $b = 14.6287(2) \text{ \AA}$ $c = 11.4141(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 105.007(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
Volumen [$\text{\AA}^3$]	1743.12(3)	Z, ρ [g/cm^3]	4, 2.662
μ [mm^{-1}]	22.221	F(000)	1302.1
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	Cu K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	8.46 – 150.38
Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 13,$ $-18 \leq k \leq 17,$ $-14 \leq l \leq 11$	Kristallgröße [mm^3]	$0.07 \times 0.05 \times$ 0.04
Refl. alle/unabhängig	29012/3563	R_{int}	2.97 %
Daten / Restr. / Par.	3563/0/247	Compl.	100 %
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	1.65 %, 3.52 %	GooF	1.044
R_1, wR_2 (alle Daten)	1.90 %, 3.60 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e} \cdot \text{\AA}^3$]	0.50 / -0.49

5.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält das $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3]^{3-}$ Komplexanion, drei Rubidium-Kationen und zwei Ammoniakmoleküle (s. Abbildung 55). Alle Atome liegen

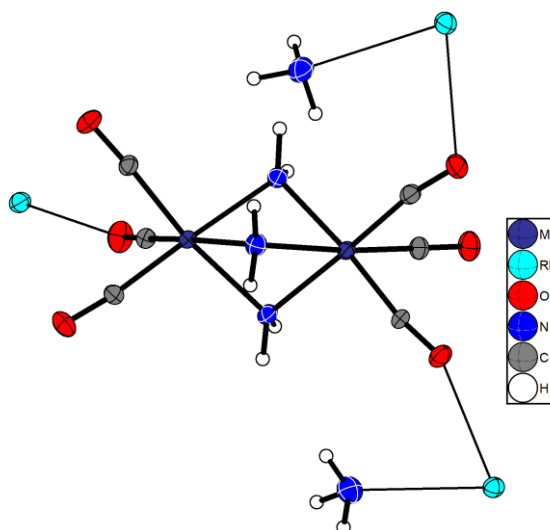


Abbildung 55: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 4e). An die Molybdänatome koordinieren jeweils drei endständige Carbonylliganden. Die Molybdänatome sind über Kontakte mit drei NH_2^- Ionen miteinander verknüpft. Dabei wird keine Metall-Metall-Bindung ausgebildet. Die Mo-C-Abstände liegen zwischen 1.937(2) Å und 1.941(2) Å, die C-O-Abstände zwischen 1.171(3) Å und 1.195(3) Å. Damit sind die Mo-C-Bindungsabstände gegenüber dem neutralen heteroleptischen Komplex $[\text{Mo}(\text{TMEDA})(\text{CO})_4]$ (Mo-C_{CO}: 1.859 Å; C-O: 1.14-1.15 Å) wie für negativgeladene Carbonylkomplexe erwartet verkürzt bzw. die C-O-Abstände verlängert.^[98] Mit diesen Werten liegen sie auch Bereich für Amido-verbrückte Molybdäncarbonyl.^[42] Die Abstände von den Molybdänatomen zu den Stickstoffatomen der NH_2^- Ionen liegen zwischen 2.257(2) Å und 2.263(2) Å. Diese liegen im Bereich für Amido-verbrückte Molybdänkomplexe.^[42] Für den Komplex ergeben sich 18 Valenzelektronen (s. Tabelle 33). Die dreifach negative Ladung wird hierbei formal den Amidliganden zugeschrieben.

Tabelle 33: Berechnung der 18 Valenzelektronen für die Molybdänatome im $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3]^{3-}$ Anion.

	VE
Mo	6 e^-
3 x CO	6 e^-
3/2 NH_2^-	1.5 e^-
3/2 Ladung	1.5 e^-
Summe	18 e^-

Jedes Rubidiumatom ist von acht Koordinationspartnern umgeben (s. Abbildung 56). Die Rb-O-(2.8163(18)-3.351(2) Å) und Rb-N-Abstände (3.049(3)-3.418(2) Å) liegen im literaturbekannten Bereich.^[68] Rb1 ist von fünf Sauerstoffatomen der CO-Liganden, einem Stickstoffatom des Amidions und zwei Stickstoffatomen vom Ammoniak umgeben. In der Koordinationssphäre von Rb2 und Rb3 befinden sich jeweils ein Ammoniakmolekül, ein Amid-Stickstoff-Atom und sechs Sauerstoff-Atome der Carbonylliganden.

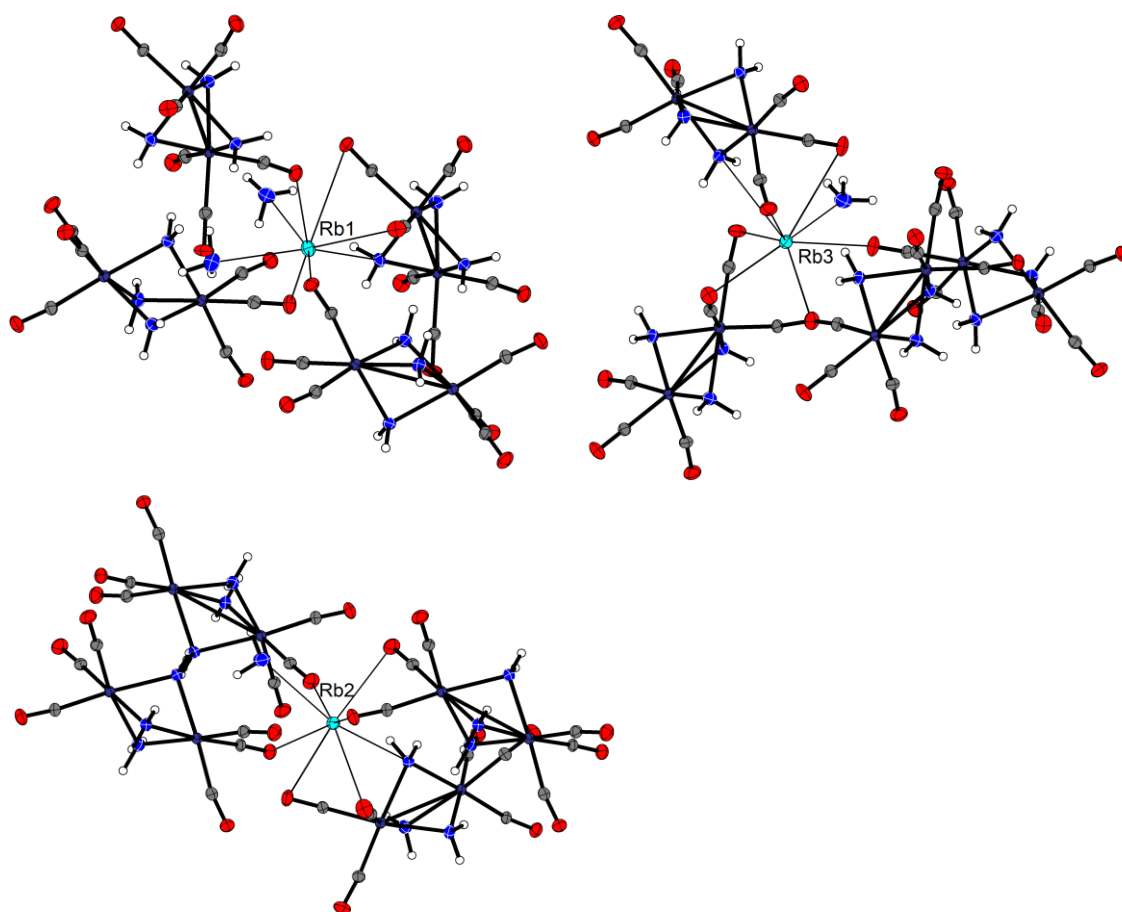


Abbildung 56: Darstellung der Rubidiumumgebungen in der Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %

Wird die Elementarzelle entlang der kristallographischen a -Achse betrachtet, so lassen sich Schichten aus dem Komplexanion erkennen, die wiederum von Schichten aus Ammoniakmolekülen voneinander abgetrennt werden (s. Abbildung 57). Verknüpft werden diese Schichten durch die Kontakte zu den Rubidiumatomen.

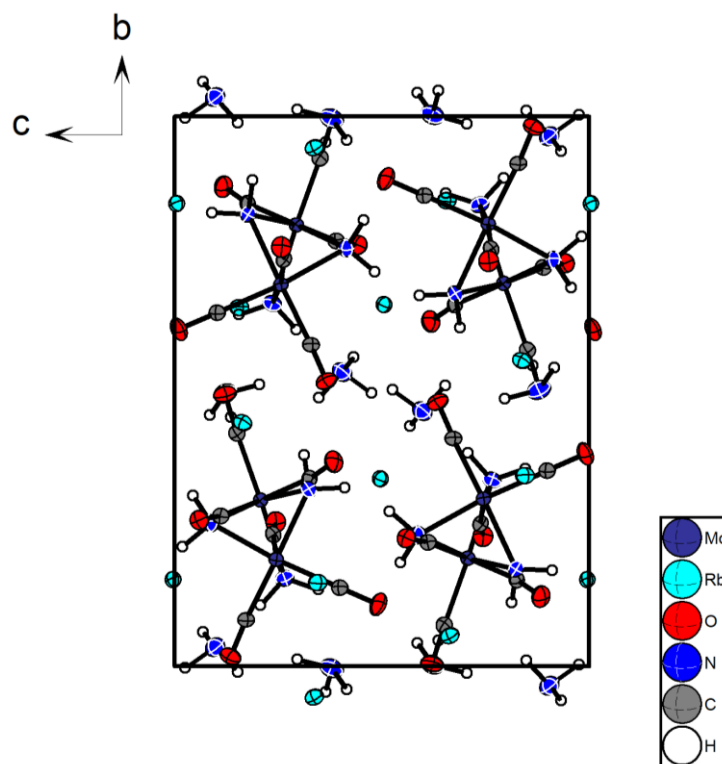


Abbildung 57: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind Kontakte zwischen den Rubidiumatomen mit deren Koordinationspartnern nicht abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die hier beschriebene Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$ stellt die erste Struktur dar, die das $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3]^{3-}$ Anion enthält. In vorherigen Arbeiten am Arbeitskreis konnte die analoge Hydroxido-Spezies $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3]^{3-}$ in $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OH})_3] \cdot 3 \text{NH}_3$, sowie das verwandte Motiv $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{NH}_3)_2(\mu_2\text{-NH}_2)_2]^{2-}$ mit zwei verbrückenden Amidoliganden in der Verbindung $[\text{Cs}@\text{(2.2.2)crypt}]_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{NH}_3)_2(\mu_2\text{-NH}_2)_2] \cdot 6 \text{NH}_3$ von *Kaas* isoliert werden.^[42] Der verwandte anionische μ_2 -Triol-Komplex $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OR})_3]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) wurde bereits von *Hieber* charakterisiert.^[41]

5.5 $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$

5.5.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Kalium, $\text{W}(\text{CO})_6$ und ([18]Krone-6) bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 3:1:1 erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 34 aufgeführt.

Tabelle 34: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
K	16.67	43
$\text{W}(\text{CO})_6$	50	14
([18]Krone-6)	37.56	14

Nach dreieinhalbjähriger Lagerung bei $-39\text{ }^\circ\text{C}$ konnten aus der roten Lösung gelbe Kristalle der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 35 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst. Die Wasserstoffatome des Ammoniaks wurden mithilfe des „Hfix137“-Befehls geometrisch konstruiert. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 35: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{K}_3\text{C}_{17}\text{WO}_{11}\text{H}_{46}\text{N}_{57}$	Molare Masse [g/mol]	825.76
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 12.5481(1) \text{ \AA}$ $b = 11.8123(1) \text{ \AA}$ $c = 23.2987(2) \text{ \AA}$		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103.717(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	3354.88(5)	$Z, \rho [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 1.635
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	10.208	F(000)	1664.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	-150.15(10)	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	$\text{Cu K}\alpha (\lambda = 1.54184 \text{ \AA})$	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.252-146.492
Index-Bereich	$-15 \leq h \leq 14,$ $-14 \leq k \leq 12,$ $-28 \leq l \leq 28$	Kristallgröße [mm^3]	0.21 x 0.18 x 0.11
		I/ σ	38
Refl. alle/unabhängig	40956/6665	R_{int}	5.40 %
Daten / Restr. / Par.	6665/0/426	Compl.	100 %
$R_1, wR_2 (F^2 \geq 2\sigma(F^2))$	3.16 %, 8.49 %	GooF	1.092
R_1, wR_2 (alle Daten)	3.42 %, 8.67 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e} \cdot \text{\AA}^3]$	1.40 / -1.24

5.5.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexanion $[\text{W}(\text{CO})_3\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})]^{3-}$ mit oktaedrischer Umgebung des Wolframs, drei Kaliumkationen sowie sieben

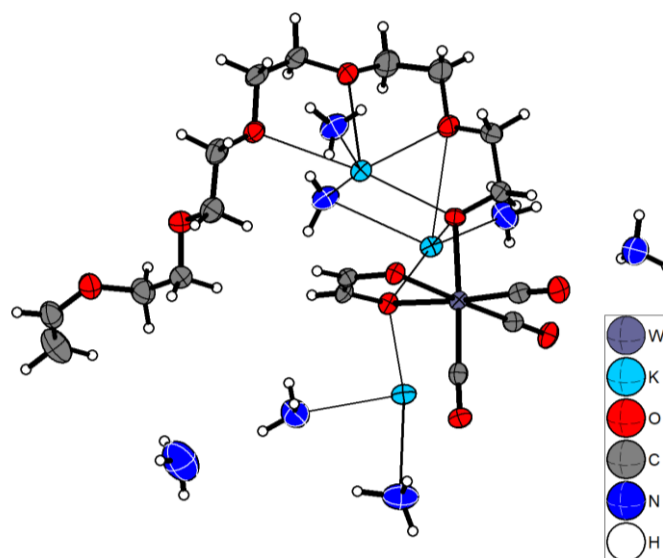


Abbildung 58: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Ammoniakmoleküle (s. Abbildung 58). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 4e). In der anionischen Einheit wird das Wolframatom von drei Carbonylliganden, einem Ethendiolatliganden, sowie von einem ([18]Krone-6)-Molekülfragment über das Sauerstoffatom koordiniert. Die W-C_{CO}-Abstände liegen mit 1.926(4)-1.951(4) Å im literaturbekannten Bereich für Wolframcarbonylate.^[91] Die Abstände innerhalb des Carbonylliganden stimmen mit 1.177(4)-1.193(4) Å ebenso mit der Literatur überein.^[91] Die Abstände vom Wolframatom zu den Sauerstoffatomen des Ethendiolatliganden betragen 2.189(2) Å und sind mit den für den Ligand publizierten Werten im Einklang.^[99] Die C-C-Bindungslänge von 1.345(5) Å und die Bindung zu je einem Wasserstoffatom bestätigen, dass es sich bei dem Liganden um Ethendiolat handelt. Der W-O-Abstand zum aufgebrochenen ([18]Krone-6) beträgt 2.194(2) Å was im Bereich liegt, der für die Koordination von Etherliganden an Wolframatom gefunden wurde (2.206(11) Å).^[100]

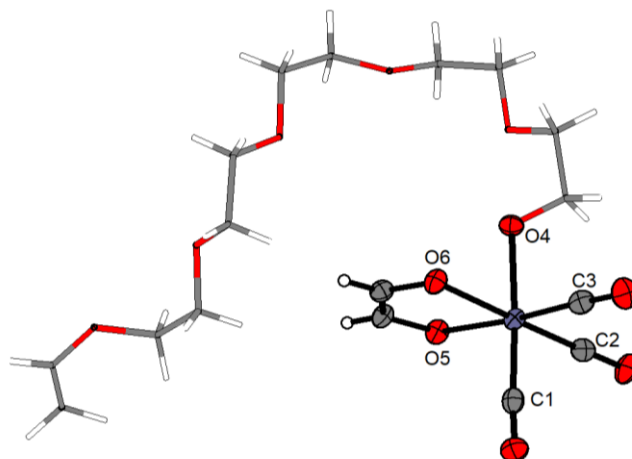


Abbildung 59: Darstellung der anionischen Einheit der Verbindung $K_3[W(C_{18}O_6H_{36})\{(CH_2)_2O_2\}(CO)_3] \cdot 7 NH_3$. Die Kronenetherkette ist zur Übersichtlichkeit im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Werden das Ethendiolat und die aufgebrochene Kronenetherkette als anionische Liganden betrachtet, so ergeben sich, wie in Tabelle 36 dargestellt, 18 Valenzelektronen für das Komplexanion.

Tabelle 36: Berechnung der 18 Valenzelektronen für das $[W(C_{18}O_6H_{36})\{(CH_2)_2O_2\}(CO)_3]^{3-}$ Anion.

	VE
W	6 e^-
3 x CO	6 e^-
$((CH_2)_2O_2)^{2-}$	4 e^-
O_{18K6}^-	2 e^-
Summe	18 e^-

Zwei der drei Kaliumkationen koordinieren an die Sauerstoffatome des Ethendiols im Abstand von 2.624(2)-2.635(2) Å. Das letzte ist im aufgebrochenen Kronenethermolekül mit Koordination zu vier Sauerstoffatomen im Abstand von 2.651(3)-2.973(3) Å eingelagert. Die Werte dafür sind im Einklang mit der Literatur.^[68,101]

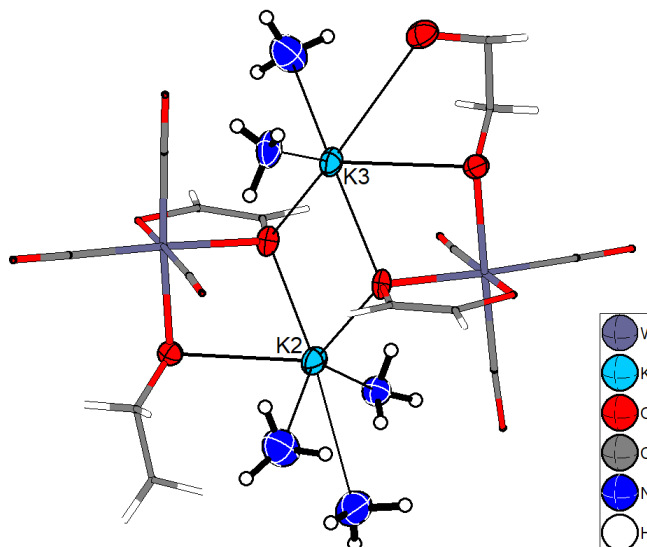


Abbildung 60: Darstellung der Koordinationsumgebung der Alkalimetalle K2 und K3. Die ange deutete Kronenetherkette, sowie die CO-Liganden sind zur Übersichtlichkeit im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Dass sich aus Lösungen von Alkalimetallcarbonylen das Acetylendiol bildet, ist seit den Arbeiten von *Büchner et al.* bekannt.^[11–14] Der Ethendiol-Ligand muss sich auf Grund dessen aus dem Acetylendiol bilden. Das kann nach dem Reaktionsmechanismus in Abbildung 61 ablaufen, da mit einem Überschuss an Alkalimetall in Ammoniak als Solvens gearbeitet wurde.

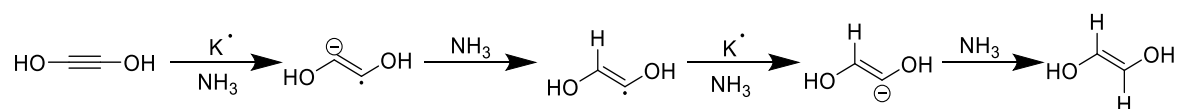


Abbildung 61: Mechanismus zur Bildung von Ethendiol aus dem Acetylendiol.^[102]

Auch das irreversible Aufbrechen von Kronenethermolekülen wurde bereits in der Literatur berichtet.^[44]

Wird die Zelle in Richtung der kristallographischen *a*-Achse betrachtet, lassen sich zwei eindimensionale Stränge der Komplexanionen in *b*-Richtung erkennen (s. Abbildung 62). Entlang der kristallographischen *b*-Achse lässt sich eine Art Doppelschicht erkennen, bei dem die eher unpolaren Kronenetherketten die ionisch verbundenen Komplexanionen einschließen (s. Abbildung 63).

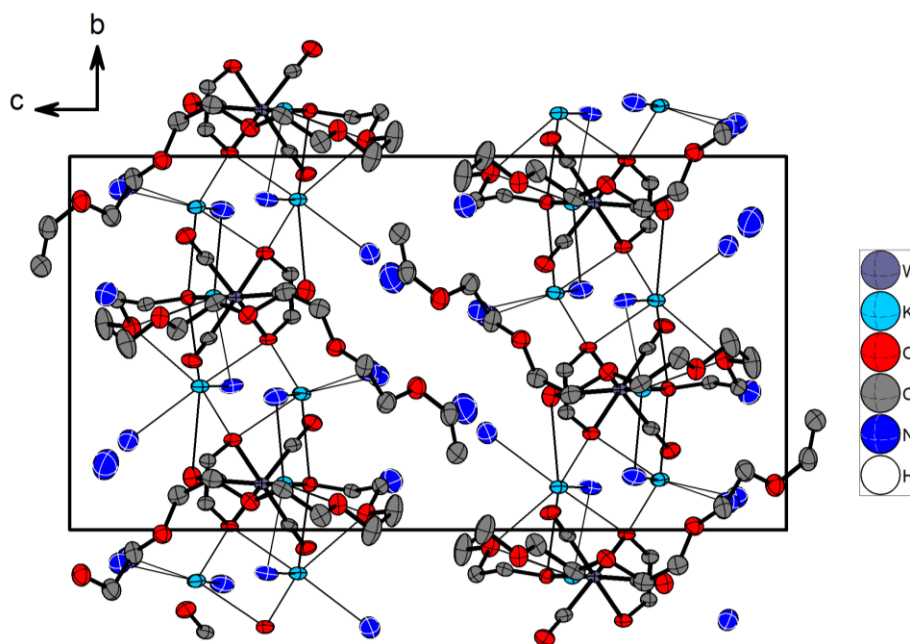


Abbildung 62: Elementarzelle der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CO})_3\}] \cdot 7 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome nicht mit angezeigt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

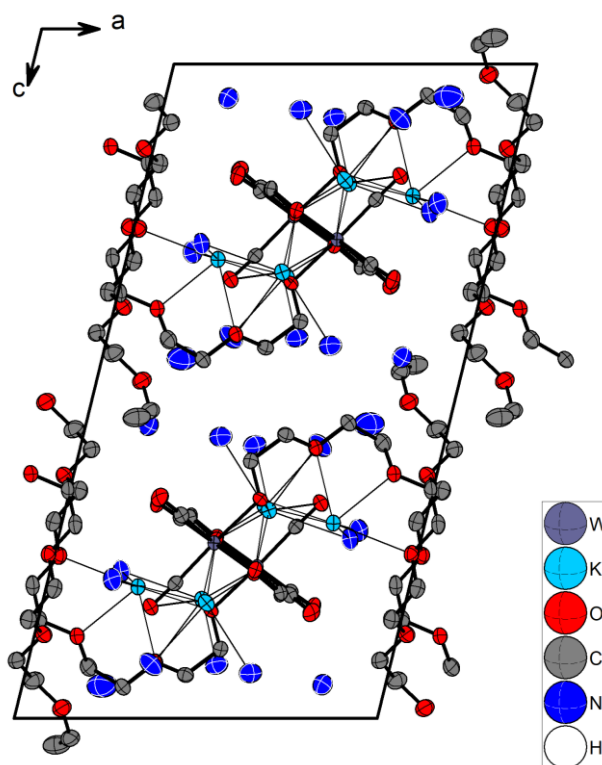


Abbildung 63: Elementarzelle der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CO})_3\}] \cdot 7 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome nicht mit angezeigt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$ stellt die erste Kristallstruktur dar, bei der ein Wolframcarbonylat von einem Ethendiolatliganden und einem Kronenetherfragment koordiniert wird. Dass die Ligandbildung *in-situ* stattfindet, ist für diese Verbindungsklasse ebenfalls eine Neuheit. Diese Verbindung zeigt, dass die postulierten Nebenreaktionen, insbesondere die Acetylendiolatbildung, sowie die Kronenetherfragmentierung zeitgleich auftreten können.

5.6 $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_2\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{NH}_3$

5.6.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{NH}_3$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Kalium, $\text{W}(\text{CO})_6$ und $[\text{18}]\text{Krone-6}$ bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 3:1:1 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 37: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_2\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{NH}_3$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
K	16.67	43
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	50	14
(2.2.2)crypt	37.56	14

Nach vierjähriger Lagerung bei -39 °C konnten aus der roten Lösung rote Kristalle der Verbindung $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 38 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P-1$ gelöst. Die Wasserstoffatome des Kristallammoniaks wurden mit dem „Hfix-137“-Befehl geometrisch konstruiert. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 38: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_2\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{ NH}_3$.

Summenformel	$\text{K}_4\text{C}_{80}\text{Cr}_4\text{O}_{36}\text{H}_{155}\text{N}_{15}$	Molare Masse [g/mol]	2267.46
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P-1$
Elementarzelle	$a = 11.4075(3) \text{ \AA}$ $b = 21.9316(6) \text{ \AA}$ $c = 22.2942(6) \text{ \AA}$		$\alpha = 92.804(2)^\circ$ $\beta = 104.189(2)^\circ$ $\gamma = 90.684^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	5399.6(3)	$Z, \rho [\text{g/cm}^3]$	2, 1.395
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	10.208	F(000)	2399.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	Cu K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	5.594-145.638
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 13,$ $-26 \leq k \leq 26,$ $-27 \leq l \leq 26$	Kristallgröße [mm^3]	0.04 x 0.08 x 0.1
		I/ σ	15.1
Refl. alle/unabhängig	75820/20205	R_{int}	7.55 %
Daten / Restr. / Par.	20205/0/1298	Compl.	97.9 %
$R_1, wR_2 (F^2 \geq 2\sigma(F^2))$	8.99 %, 24.78 %	GooF	1.037
R_1, wR_2 (alle Daten)	13.22 %, 27.60 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}\cdot\text{\AA}^3]$	1.73 / -0.77

5.6.2 Strukturbeschreibung

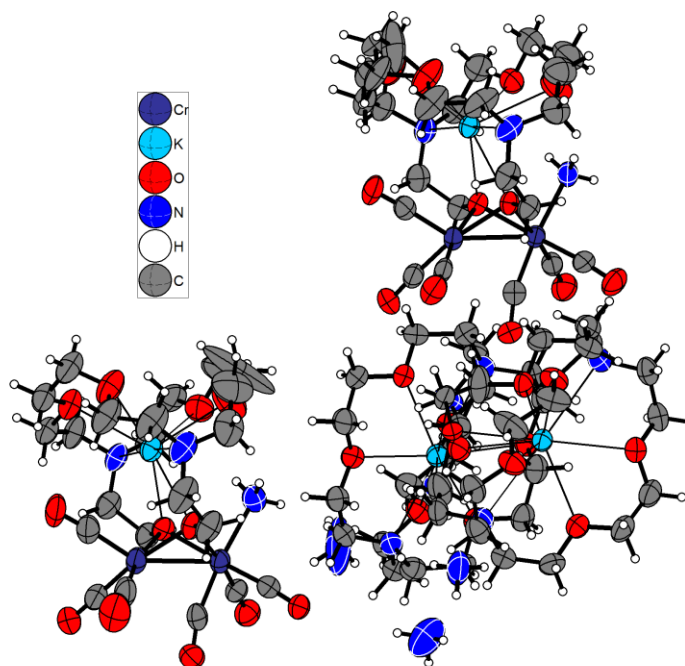


Abbildung 64: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_2\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{ NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei $\text{K}[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]^-$ Komplexanionen, zwei Kaliumkationen, die in Kryptandmoleküle eingelagert sind, sowie fünf Moleküle Kristallammoniak (s. Abbildung 64 und 65). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff $2i$).

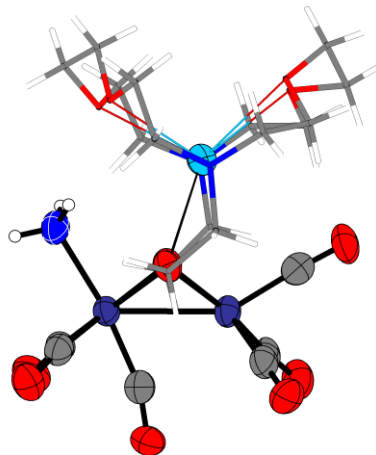


Abbildung 65: Darstellung des $\text{K}[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]^-$ Komplexes. Zur besseren Übersichtlichkeit wird das Kryptand-Fragment im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In Tabelle 39 sind die relevanten Bindungsabstände zusammengefasst. Die Cr-C- und C-O-Abstände liegen im Bereich für bekannte Chromcarbonylate.^[29,42] Die Cr-O-Abstände sind gut mit Abständen vergleichbar, bei denen Alkylether über das Sauerstoffatom an Chromcarbonyle koordinieren.^[103] Die gefundenen Cr-N-Abstände stimmen ebenfalls gut mit bereits publizierten Literaturwerten überein.^[104] Wird jedoch die Cr-Cr-Bindung betrachtet, so passt der Wert nicht ganz in bestehende Literatur.

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{K}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{NH}_3$.

d [Å]	
Cr-C	1.794(8)-1.824(8)
C-O	1.176(8)-1.196(8)
Cr-O	2.048(4)-2.064(4)
Cr-N	2.153(5)-2.172(2)
Cr-Cr	2.661(4)-2.63(5)

Vergleichbar ist der Wert zu den von *Li et al.* aus DFT-Rechnungen ermittelten Abständen für das $\text{Cr}_2(\text{CO})_8$ in der C_{2v} -Symmetrie (2.747 Å).^[105] Aufgrund der 18-VE-Regel wird in diesem Fall von einer Chromdoppelbindung ausgegangen. Der ermittelte

Bindungsabstand unterstützt diese Annahme, da dieser zwischen dem von *Cotton et al.* publizierten Wert für eine Chrom-Vierfachbindung (2.362(1) Å), sowie einer Chrom-Einfachbindung liegt (3.390(3) Å).^[106] Die Symmetrie des hier beschriebenen Anions $\text{K}[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]^-$ ist annähernd C_s , für welche bei den Berechnungen ein Abstand von 2.295 Å ermittelt wurde (s. Abbildung 66). Die C_s -Symmetrie stellt das lokale globale Minimum dar, wohingegen die C_{2v} -Symmetrie 13.4 kcal/mol vom globalen Minimum entfernt liegt.^[105] Die freie Koordinationsstelle aus den Berechnungen wird in der hier beschriebenen Verbindung von einem Amminliganden besetzt.

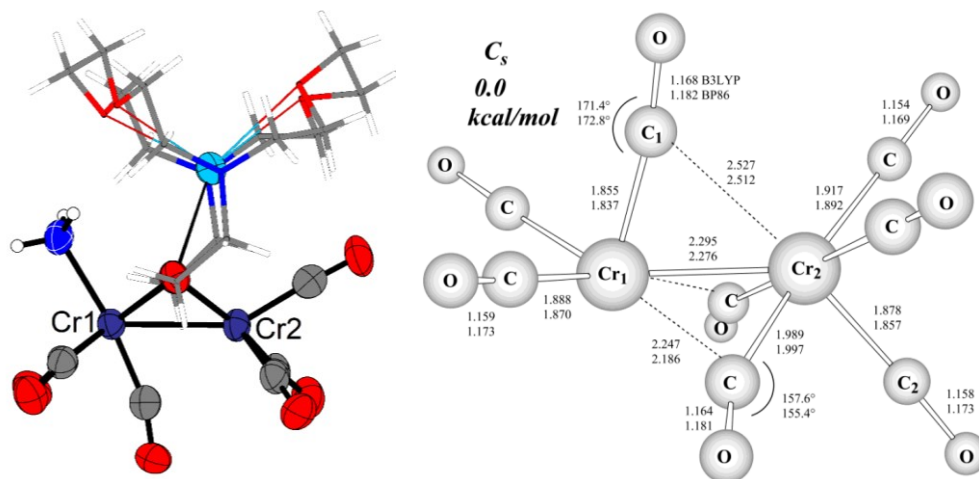


Abbildung 66 Darstellung des $\text{K}[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]^-$ Komplexes (links) und aus theoretischen Berechnungen erhaltene $\text{Cr}_2(\text{CO})_8$ (rechts).^[105] Zur besseren Übersichtlichkeit wird das Kryptand-Fragment im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In Tabelle 40 sind die Anzahl der Valenzelektronen für jedes Chromatom dargestellt. Unter der Annahme dass eine Chrom-Doppelbindung vorliegt, unterscheiden sich beide Chromatome lediglich um einen $2e^-$ Liganden, dem Amminliganden. Dadurch besitzt das Atom Cr1 18 Valenzelektronen, wohingegen Cr2 16 Valenzelektronen hat. Somit liegt im Falle dieser Verbindung ein gemischtvalenter Komplex vor.

Tabelle 40: Anzahl der Valenzelektronen für beide Chromatome des $\text{K}[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]^-$ Komplexanions.

Cr1	e^-	Cr2	e^-
Cr	6	Cr	6
3 x CO	6	3 x CO	6
($\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32}$)	2	($\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32}$)	2
NH_3	2	Cr-Cr	2
Cr-Cr	2	Summe	16
Summe	18		

Verbrückend über die Chrom-Doppelbindung koordiniert ein $(C_{16}O_6H_{32})^{2-}$ Fragment, welches sich aus dem Chelatmittel (2.2.2)crypt nach dem in Abbildung 67 vorgeschlagenen Mechanismus gebildet hat.^[102] Als Base fungiert das Alkalimetall oder im Ammoniak gebildetes Amid, um in einer Eliminierungsreaktion das C_2H_4 -Fragment des Kryptanden als Acetylen abzuspalten. Zurück bleibt das Kaliumdiolat des Kryptanden, welches über die beiden Sauerstoffatome als Ligand koordinieren kann. Dabei wird Wasserstoff als Nebenprodukt frei.

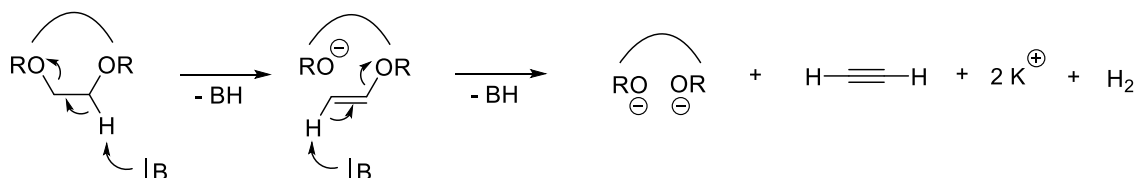


Abbildung 67: Mechanismus zur Bildung des $(C_{16}O_6H_{32})^{2-}$ Fragments.

Die Elementarzelle ist in Abbildung 68 abgebildet. Die $K[Cr_2(C_{16}O_6H_{32})(NH_3)(CO)_6]^-$ Komplexanionen bilden entlang der kristallographischen b -Achse zwei aneinander liegende Stränge aus. Die Stränge werden rechts und links von den Kalium-Kryptand-Molekülfragmente voneinander abgetrennt. Somit wird der polare anionische Part vom weniger polaren $[K@(2.2.2)crypt]$ -Molekülkation abgetrennt.

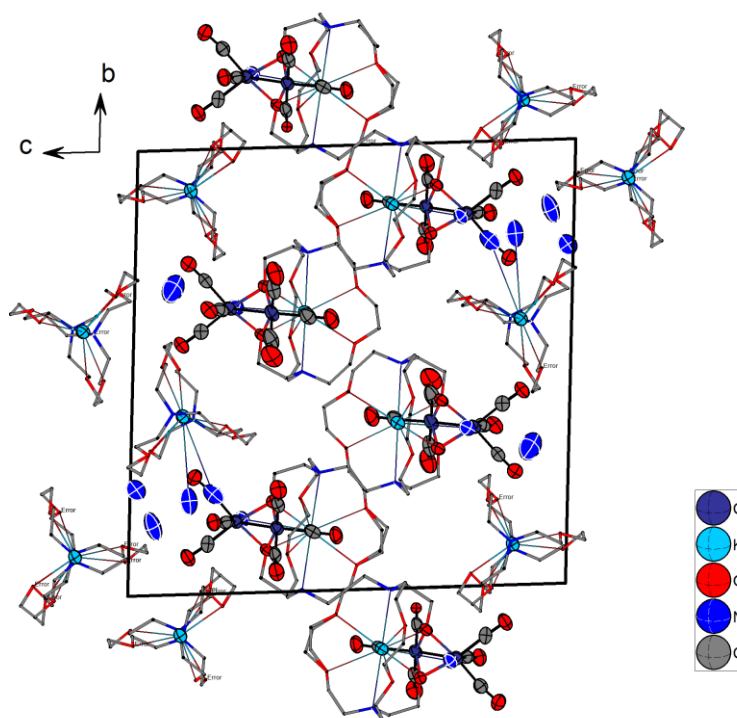


Abbildung 68: Elementarzelle der Verbindung $[K@(2.2.2)crypt]_2K_2[Cr_2(C_{16}O_6H_{32})(NH_3)(CO)_6]_2 \cdot 5 NH_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome nicht mit angezeigt, sowie das Kryptand-Fragment im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_2\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{NH}_3$ stellt die erste Kristallstruktur dar, die das neue gemischtvalente, heteroleptische Chromcarbonyldimer $\text{K}[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]^-$ enthält. Die Oxidationsstufe der Chromatome ist dabei null. Vergleichbare Verbindungen aus der Literatur stellen der gemischtvalente Chromkomplex (I/II) $[\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{CrCl}_2\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{Cr}(\mu\text{-Cl})][\text{AlClMe}_2] \cdot 4 \text{tol}$ von *Alzamy et al.* mit einer Chrom-Mehrfachbindung dar.^[107] Um diese ohne Carbonylliganden zu stabilisieren, ist der Ligand N,N-dibenzyl-P,P-diphenyl-1,5-diaza-3,7-diphosphazyklooctan $[\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2]$ nötig. Eine verwandte Carbonylverbindung mit der Summenformel $[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OCH}_3\text{pyr})_2]$ wurde von *Miguel et al.* publiziert.^[108] In diesem Komplex tritt eine Verbrückung zweier Chromatome über Sauerstoffatome auf. Allerdings sind beide Atome zu weit voneinander entfernt, um von einer Interaktion zwischen ihnen auszugehen. Die hier beschriebene Verbindung enthält beide zuvor beschriebenen Besonderheiten.

6 Carbonylmetallate der 9. Gruppe

6.1 $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$

6.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Kalium, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und (2.2.2)crypt bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 8:1:1 aus flüssigem Ammoniak erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 41 aufgeführt.

Tabelle 41: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
K	50	0.7
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	41.8	1.1
(2.2.2)crypt	201.4	0.5

Nach zweijähriger Lagerung bei $-39\text{ }^\circ\text{C}$ konnten aus der roten Lösung orangene Kristalle der Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 42 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61] Aufgrund der Datenqualität konnten die Wasserstoffatome am Kristallammoniak nicht sinnvoll konstruiert werden.

Tabelle 42: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{ NH}_3$.

Summenformel	$\text{K}_6\text{Rh}_6\text{H}_{215}\text{C}_{122}\text{O}_{50}\text{N}_{23}$	Molare Masse [g/mol]	3656.22
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 19.2159(10) \text{ \AA}$ $b = 46.8701(4) \text{ \AA}$ $c = 18.6975(10) \text{ \AA}$		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.2410(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	16827.04(19)	Z, ρ [g/cm^3]	4, 1.443
μ [mm^{-1}]	6.668	F(000)	7568.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	$\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	4.602-141.062
Index-Bereich	$-23 \leq h \leq 23,$ $-56 \leq k \leq 54,$ $-14 \leq l \leq 21$	Kristallgröße [mm^3]	0.26×0.2×0.17
		I/σ	30.2
Refl. alle/unabhängig	251754/31397	R_{int}	7.7 %
Daten / Restr. / Par.	31397/0/1859	Compl.	99.1 %
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	5.83 %, 16.60 %	GooF	1.044
R_1, wR_2 (alle Daten)	6.45 %, 16.99 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^3$]	1.83 / -0.8

6.1.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält zwei $[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]^{3-}$ Anionen, sechs

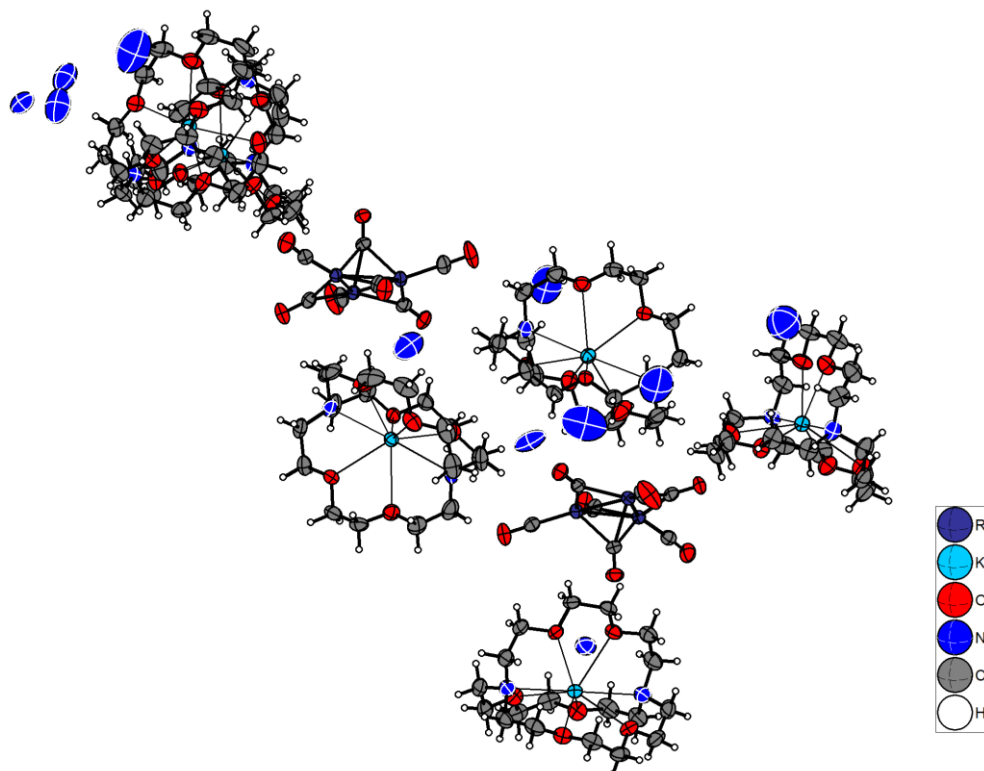


Abbildung 69: Asymmetrische und logische Einheit der Verbindung $[\text{K}@{(2.2.2)\text{crypt}}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Kaliumionen, die jeweils in Kryptanden eingelagert sind, und elf Ammoniakmoleküle (s. Abbildung 69). Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 4e). Das anionische Motiv besteht aus einem Rhodium-Dreieck, an dem jede Kante von einem Carbonylliganden überkappt wird und in dem ein Carbonylligand, der über die Dreiecksfläche μ_3 koordiniert sowie ein terminaler Carbonylliganden an jedem Rhodiumatom. Auffällig ist, dass die kantenverbrückenden Carbonylliganden alle unterhalb der Ebene des Rhodium-Dreiecks liegen und die terminalen Liganden jeweils oberhalb (s. Abbildung 70).

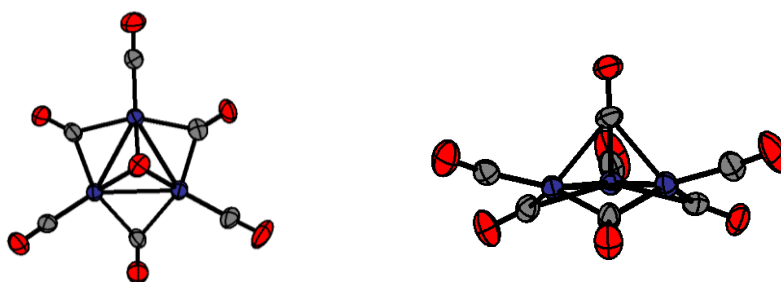


Abbildung 70: Darstellung des $[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]^{3-}$ Anions von oben (links) und vorne (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In Tabelle 43 sind die relevanten Bindungsabstände aufgelistet. Werden die M-C-Abstände mit in der Literatur gefundenen Werten für verwandte Rhodiumkomplexe verglichen so stimmen diese gut überein.^[109,110] Die C-O-Abstände sind, wie für Carbonylate erwartet, verlängert gegenüber denen im neutralen $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$.^[111]

Tabelle 43: Ausgewählte Bindungsabstände der Verbindung $[\text{K}@\{(2.2.2)\text{crypt}\}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{ NH}_3$.

	d [Å]
Rh-Rh	2.6372(5)-2.6552(5)
Rh-C _{terminal}	1.824(5)-1.847(6)
Rh- μ_2 -C	2.052(5)-2.081(5)
Rh- μ_3 -C	2.153(5)-2.251(5)
μ -C-O	1.146(7)-1.171(6)
μ_2 -C-O	1.164(7)-1.193(6)
μ_3 -C-O	1.148(6)-1.156(6)

Wird der Cluster mit den Wade-Mingos-Regeln betrachtet, ergeben sich, wie in Tabelle 44 dargestellt, für den Cluster $2(n+1)$ -Gerüstelektronen und damit liegt ein *closo*-Cluster für das Komplexanion vor.^[38]

Tabelle 44: Berechnung der Gerüstelektronen nach den Wade-Mingos-Regeln.

3 · Rh	27
+ 7 · CO	14
+ Ladung	3
Summe	44
– 12 Elektronen pro Rhodiumatom	–3 · 12
Gerüstelektronen	8

Alle Kaliumionen sind in Kryptandmoleküle eingelagert, wodurch sich keine direkten Kontakte zwischen kationischer und anionischer Einheit ausbilden. Wird die Elementarzelle (siehe Abbildung 71) entlang der kristallographischen *b*-Achse betrachtet, so lassen sich wellenartige Schichten erkennen in deren Zwischenräumen sich Ammoniakmoleküle einlagern. Entlang der [101]-Blickrichtung zeigt sich, dass sich die Ammoniakmoleküle in eindimensionalen Kanälen befinden (siehe Abbildung 72).

In der Literatur wurden bisher einige mehrkernige Carbonylkomplexe mit einem Dreiecksmotiv für Rhodium publiziert. Beispiele dafür sind die heteroleptischen Komplexe $[\text{Rh}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_2\text{-CO})_3]$, $[\text{Rh}_3(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{15})_3(\mu_3\text{-CO})_3]$ und $[\text{Rh}_3(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{15})_3(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-CO})]$.^[109,110] Dabei koordinieren die Liganden auch endständig, verbrückend über den Dreieckskanten und der Dreiecksfläche. Die hier beschriebene Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{ NH}_3$ stellt die erste Kristallstruktur dar, die das Anion $[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]^{3-}$ enthält. Das Anion ist der einzige Vertreter, bei denen ausschließlich Carbonylliganden in allen drei Koordinationsmodi auftreten.

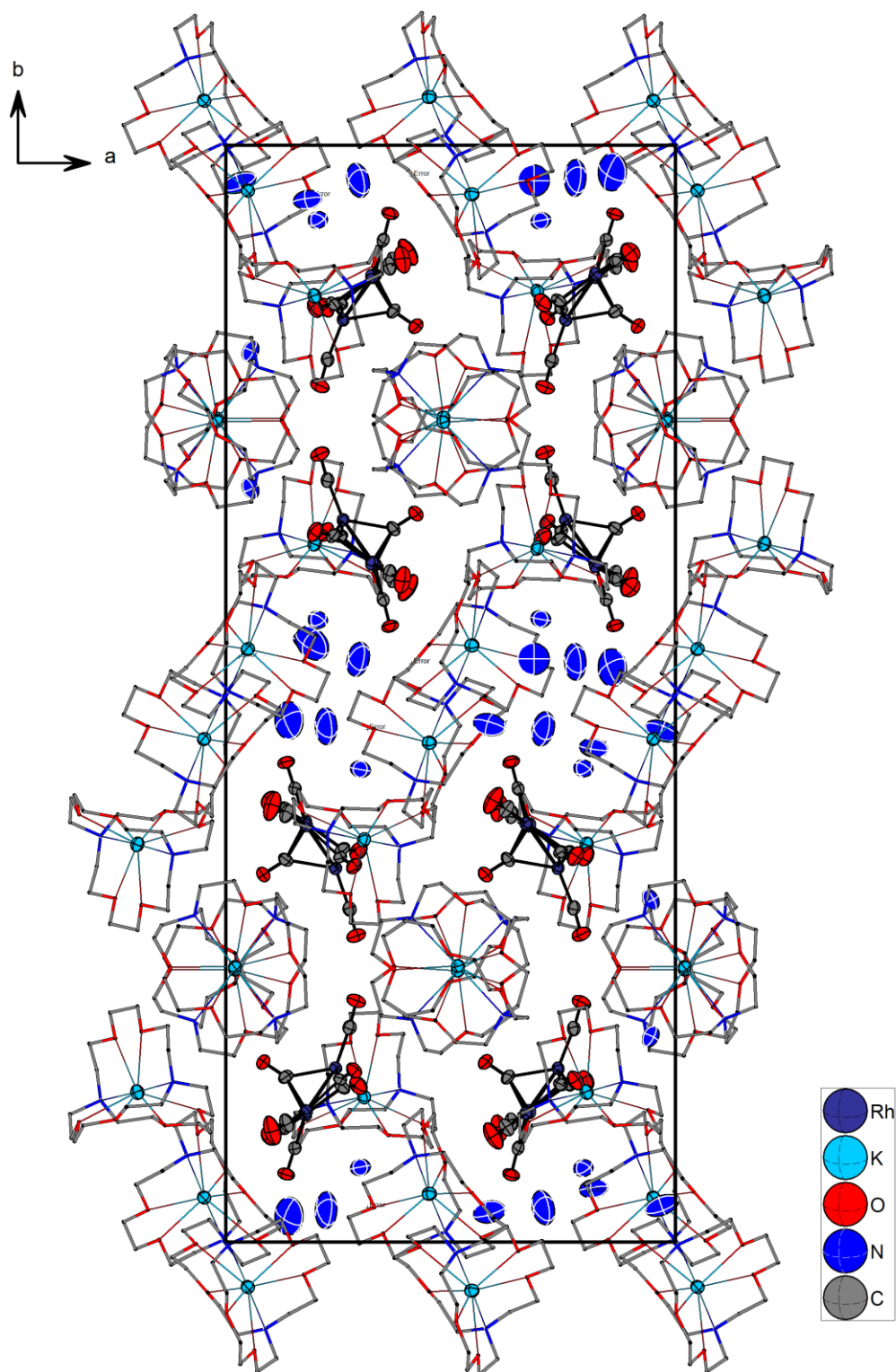


Abbildung 71: Elementarzelle der Verbindung $[K@((2.2.2)crypt)]_6[Rh_3(CO)_3(\mu_2-CO)_3(\mu_3-CO)_2]_2 \cdot 11 NH_3$ entlang der kristallographischen c -Achse. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht abgebildet, sowie die (2.2.2)crypt-Moleküle im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

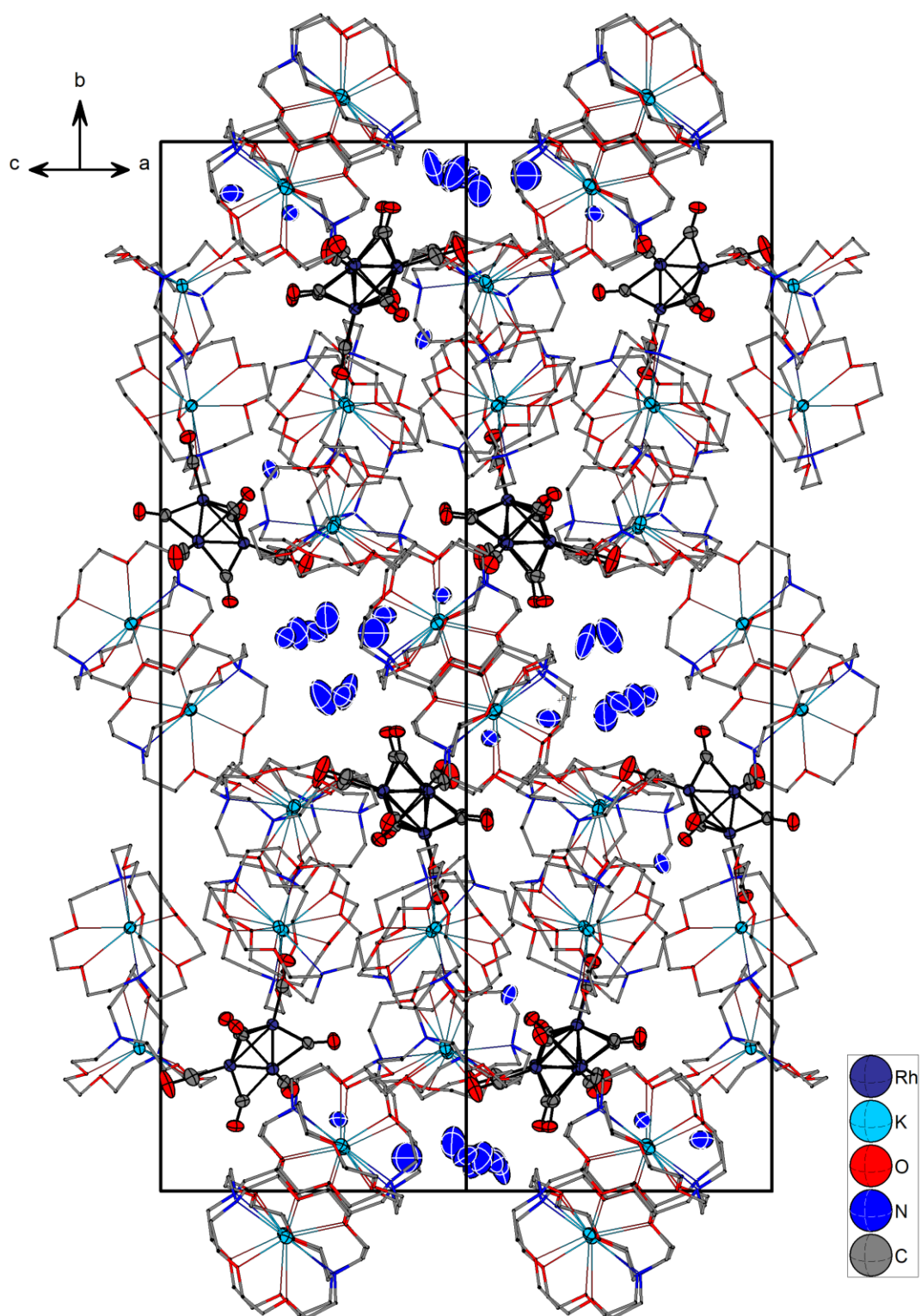


Abbildung 72: Elementarzelle der Verbindung $[K@{(2.2.2)crypt}]_6[Rh_3(CO)_3(\mu_2-CO)_3(\mu_3-CO)_2]_2 \cdot 11 NH_3$ entlang der a/c -Flächendiagonalen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

6.2 $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)](\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$

6.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ wurde durch Kristallisation aus einer Lösung von Rubidium und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 aus flüssigem erhalten. Die Einwaagen sind in Tabelle 45 aufgeführt.

Tabelle 45: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
Rb	49.9	58
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	100	29

Nach zweijähriger Lagerung bei $-39\text{ }^\circ\text{C}$ konnten aus der braunen Lösung schwarze Kristalle der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Der Schlenkkolben wurde nach einem Jahr Lagerung bereits einmal erfolglos zur Kristallsuche geöffnet. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 46 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P-1$ gelöst. Die Wasserstoffatome des Kristallammoniaks wurden mithilfe des „Hfix-137“-Befehls geometrisch konstruiert. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61]

Tabelle 46: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{Rb}_8\text{CoC}_8\text{O}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_8$	Molare Masse [g/mol]	1225.97
Kristallsystem	triklin	Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 9.4745(2) \text{ \AA}$ $b = 12.9937(4) \text{ \AA}$ $c = 15.1407(4) \text{ \AA}$		$\alpha = 111.422(3)^\circ$ $\beta = 101.974(2)^\circ$ $\gamma = 90.739(2)^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	1689.36(8)	Z, ρ [g/cm^3]	2, 2.41
μ [mm^{-1}]	22.133	F(000)	1148.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	$\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	7.344-133.786
Index-Bereich	$-11 \leq h \leq 10$, $-15 \leq k \leq 15$, $-18 \leq l \leq 28$	Kristallgröße [mm^3]	0.36 x 0.07 x 0.06
Refl. alle/unabhängig	28398/5992	I/σ	24.9
Daten / Restr. / Par.	5992/0/351	R_{int}	7.91 %
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	5.18 %, 13.84 %	Compl.	99.8 %
R_1, wR_2 (alle Daten)	5.54 %, 14.19 %	GooF	1.035
		$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^3$]	1.71 / -1.86

6.2.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält zwei $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]^{3-}$ Anionen, acht Rubidiumatome, zwei Hydroxidionen und sieben Ammoniakmoleküle (s. Abbildung 73).

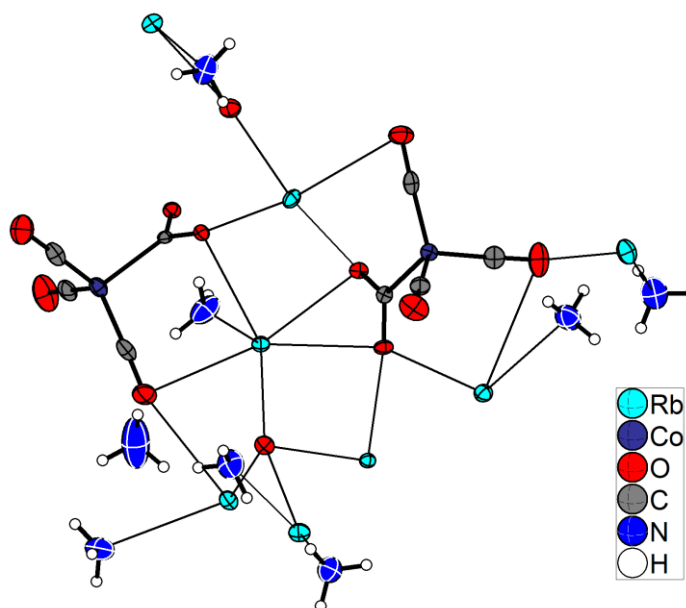


Abbildung 73: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 2i). Die Co-C_{CO}-Abstände betragen 1.708(8) Å bis 1.735(8) Å. Damit sind sie, wie für Carbonylate erwartet, gegenüber den Abständen im Dicobaltoctacarbonyl verkürzt.^[112] Die Abstände im Carbonylliganden sind mit 1.167(10)-1.219(10) Å verlängert, wenn sie mit den Abständen im Edukt verglichen werden.^[112] Damit liegen die Werte im literaturbekannten Bereich für das Tetracarbonylcobaltat(-I) [Co(CO)₄]⁻.^[113] Die Co-C_{CO₂}-Abstände betragen 2.032(6)-2.036(6) Å und sind damit deutlich länger im Vergleich zu den Co-C_{CO}-Abständen. Werden die Abstände innerhalb des (CO₂)²⁻-Liganden mit 1.268(8)-1.291(8) Å betrachtet, sind sie ebenso deutlich länger verglichen mit dem Carbonylliganden. Damit innerhalb der Verbindung Ladungsneutralität herrscht, muss es sich bei dem CO₂-Liganden um einen zweifach negativ geladenen CO₂²⁻ Liganden, in der Literatur auch Carbonitligand genannt, handeln.^[114] Dieser koordiniert chemisch analog zu Carbenverbindungen. Die formale Oxidationsstufe des Cobaltatoms bleibt dabei -I analog zum tetraedrisch koordinierten [Co(CO)₄]⁻ Anion. Damit ergeben sich für den Komplex 18 Valenzelektronen. Das [Co(CO)₃(CO₂)]³⁻ Anion liegt mit C-Co-C-Winkeln zwischen 104.7(3)-109.5(4)° annähernd tetraedrisch vor (s. Abbildung 74). Der O-C-O-Winkel von 117.0(6)° innerhalb des Carbonitliganden stimmt gut mit gefundenen Werten für den Carbonitliganden, der sich bei CO₂-Aktivierung in der [Fe,Ni]-CO-Dehydrogenase bildet, überein.^[115]

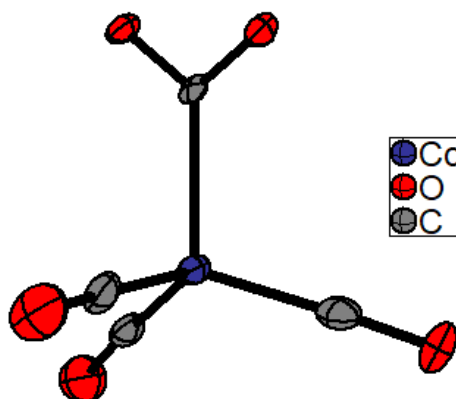


Abbildung 74: Darstellung des [Co(CO)₃(CO₂)]³⁻ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In Abbildung 75 sind die Koordinationssphären der acht Rubidiumatome dargestellt. Das Atom Rb1 ist von beiden Hydroxidionen sowie vier [Co(CO)₃(CO₂)]³⁻ Anionen umgeben. An Rb2, Rb3, Rb4 und Rb6 koordinieren drei [Co(CO)₃(CO₂)]³⁻ Anionen, ein Hydroxidion und ein Ammoniakmolekül. In der Koordinationssphäre von Rb5 und Rb7 befinden sich drei Ammoniakmoleküle, zwei Hydroxidionen sowie ein bzw. zwei [Co(CO)₃(CO₂)]³⁻ Anionen. Rb8 ist von vier [Co(CO)₃(CO₂)]³⁻ Anionen und drei Ammoniakmolekülen umgeben.

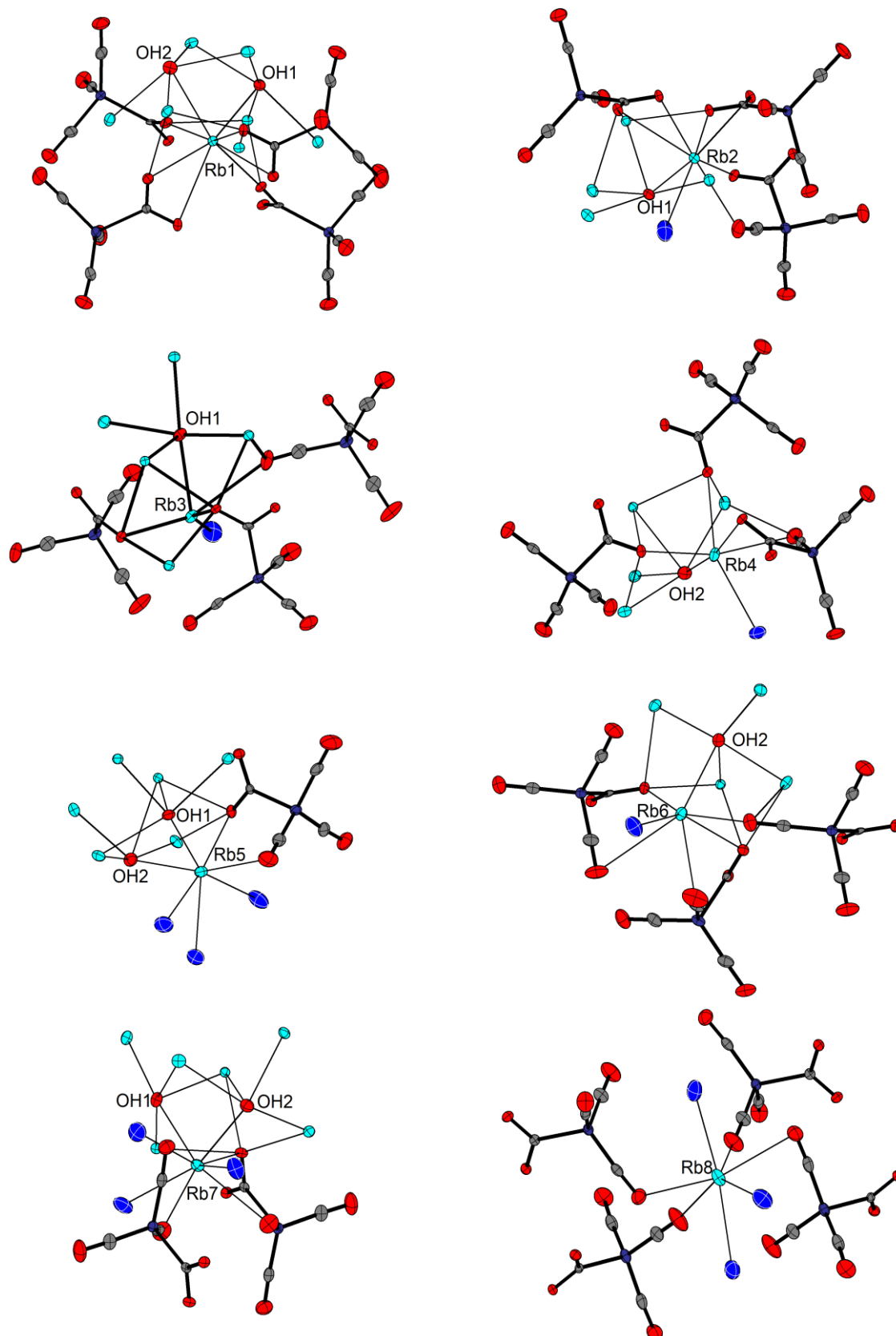


Abbildung 75: Koordinationssphäre der acht Rubidiumkationen. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Sauerstoffatome der eingelagerten Hydroxidionen sind quadratisch pyramidal von fünf Rubidiumatomen im Abstand zwischen 2.738(5) und 3.402(6) Å umgeben (s. Abbildung 76). Dieses Motiv wurde schon in vorherigen Arbeiten beobachtet, wobei die gefundenen Werte für die Abstände mit der Literatur gut vergleichbar sind.^[81,68]

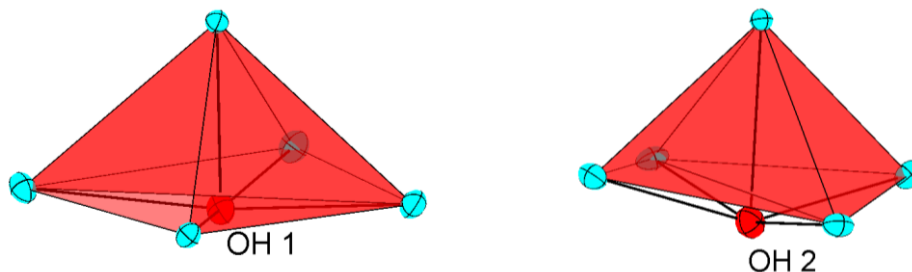


Abbildung 76: Darstellung der quadratisch pyramidal umgebenen Hydroxidionen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Wird die Elementarzelle entlang der kristallographischen *a*-Achse betrachtet, so sind das zentrale Motiv die $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]^{3-}$ Anionen, welche direkt von den Rubidiumkationen in einem dichten Netzwerk umgeben sind (s. Abbildung 77). Umschlossen wird die Einheit von Schichten aus Kristallammoniak mit Rb-N-Abständen von 3.069(8)-3.441(6)Å entlang der *c/a*-Fläche (s. Abbildung 78). Dadurch ergeben sich isolierte Ionenpaare, die vom Kristallammoniak abgeschirmt sind.

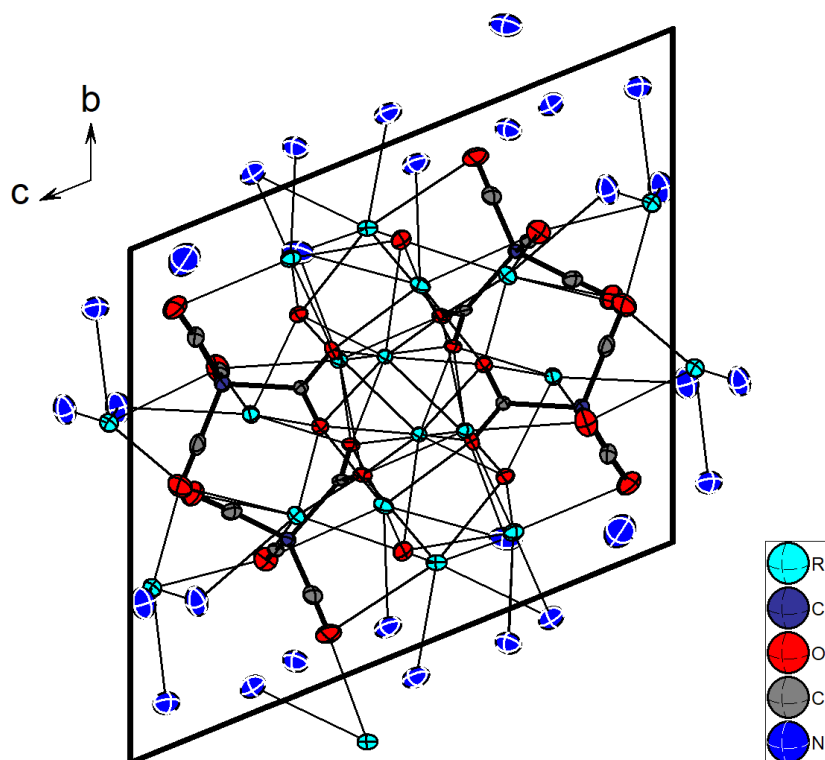


Abbildung 77: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen *a*-Achse. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

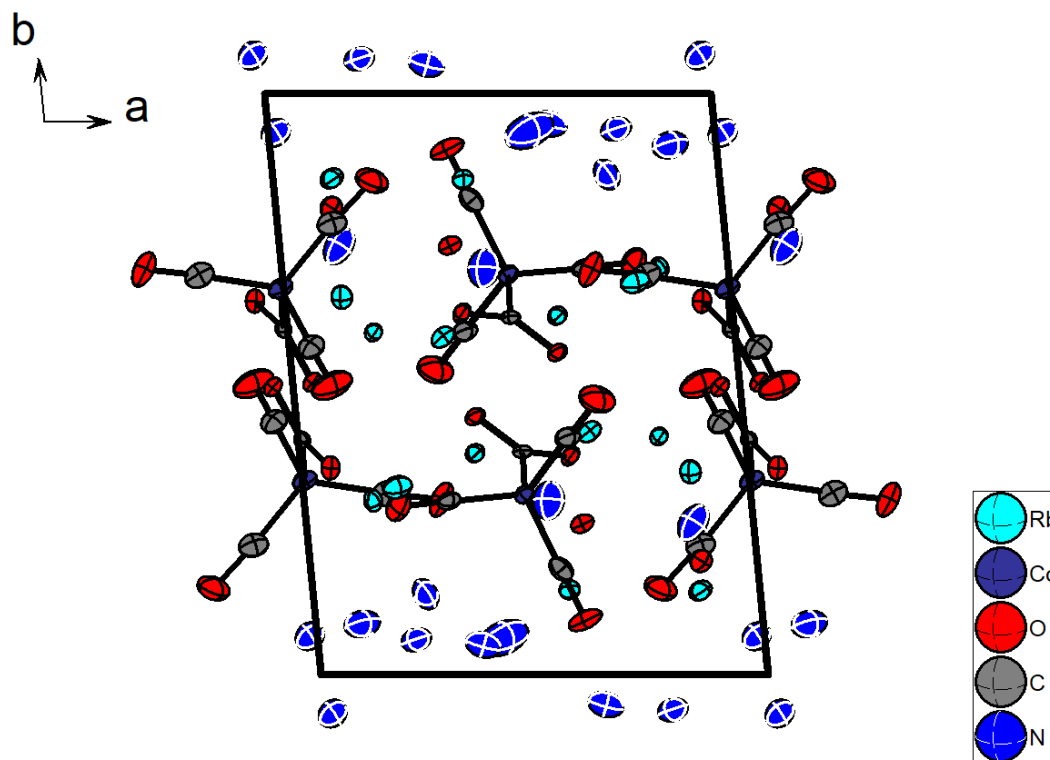


Abbildung 78: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen c -Achse. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome sowie die Kontakte zu den Rubidium-Kationen nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ stellt die erste Kristallstruktur dar, die das Anion $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]^{3-}$ enthält. Das zentrale Anion weist eine Besonderheit auf. Neben drei Carbonylliganden koordiniert ein Carbonitligand an das Cobaltatom mit einer formalen Oxidationsstufe von $-I$, welches sich vom bekannten Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ableitet.^[8] Dieser Ligand geht eine Carben-ähnliche Koordination zum Cobaltatom ein. Dieser Koordinationsmodus wurde bereits von *Limberg et al.* in der Literatur mit Nickelkomplexen wie $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}(\text{OCO}-\kappa^2\text{O},\text{C})]\text{A}_3[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) untersucht.^[116,114] Dabei koordiniert der Ligand side-on an das Nickelatom. Stabilisiert wird der Komplex durch Kontakte zu den Alkalimetallen über die Sauerstoffatome des Carbonitliganden. Die Koordination gleicht der Koordination von CO_2 im biologischen Organismus an die $[\text{Fe},\text{Ni}]\text{-CO-Dehydrogenase}$, bei der jedoch das Nickelatom an den Kohlenstoff bindet und das Eisenatom an den Sauerstoff des CO_2^{2-} . Die Dehydrogenase wird als Katalysator für die reversible Reduktion von CO_2 zu CO genutzt.^[117] In der hier beschriebenen Verbindung koordiniert der Carbonitligand jedoch direkt über das Kohlenstoffatom, nicht side-on, wie in der Literatur beschrieben.^[114] Auch hier werden aber zur Stabilität Kontakte zu den Alkalimetallkationen, in diesem Fall Rubidium, ausgebildet. Damit ist der Koordinationsmodus näher am Beispiel der $[\text{Fe},\text{Ni}]\text{-CO-Dehydrogenase}$, als die von *Limberg et al.* publizierte Verbindung. Die

Inkorporation der beiden Hydroxidionen hat die Packung ebenfalls maßgeblich beeinflusst, was die Isolation der Verbindung vermutlich erst möglich machte.

7 Nebenprodukte

In diesem Kapitel werden die zwei Nebenverbindungen $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$ und $[Rb@(2.2.2)crypt]_3[Sn_8Bi] \cdot 7 NH_3$ diskutiert. Das Ziel der Synthese dieser Verbindungen war es Zinnbismuthide und -antimonide mit Übergangsmetallkomplexen, wie *N*-heterozyklische Carbenkomplexe und Metallcarbonyle, zu funktionalisieren. Ein aktueller Übersichtsartikel für funktionalisierte homo- und heteroatomare Cluster ist 2019 erschienen.^[118] Ein Beispiel für ein Metallcarbonyl funktionalisiertes Zinnantimonid stellt die von *Sun et al.* publizierte Verbindung $[K@(2.2.2)crypt]_3[M_2(CO)_6Sn_2Sb_5]$ ($M = Cr, Mo$) aus Reaktionen des Festkörpers K_8SnSb_4 in Ethylendiamin und Toluol mit den Hexacarbonylen von Chrom und Molybdän dar.^[119] Auch die Darstellung neuer heteroatomarer Gruppe 14/15 Cluster, wie zum Beispiel das Clusteranion $[Sn_4Bi_4]^{2-}$, ist Ziel aktueller Forschung.^[120]

7.1 $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$

7.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Bei der Umsetzung der Zintl-Phase K_8SnSb_4 mit dem Chromcarbonyl $Cr(CO)_6$ wurde die Verbindung $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$ aus flüssigem Ammoniak erhalten. Eingesetzt wurde dafür der in 3.1 beschriebene Festkörper K_4SnSb_8 , $Cr(CO)_6$ und ([18]Krone-6) bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:2.5:1.5. Die Einwaagen sind in Tabelle 47 aufgeführt.

Tabelle 47: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
K_8SnSb_4	50	0.05
$Cr(CO)_6$	23.8	0.11
([18]Krone-6)	35.7	0.14
(2.2.2)crypt	30.5	0.08

Nach zweieinhalbjähriger Lagerung bei $-39\text{ }^\circ\text{C}$ konnten aus der rotbraunen Lösung schwarze Kristalle der Verbindung $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 48 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_13$ gelöst. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61] Die

Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden ,wo möglich, anhand der Umgebung konstruiert. Aufgrund der Lagesymmetrie der drei anderen Stickstoffatome (Wyckoff-Position 4a) konnten deren Wasserstoffatome nicht sinnvoll konstruiert werden.

Tabelle 48: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$.

Summenformel	$H_{24}K_6Sb_7N_9$	Molare Masse [g/mol]	1237.08
Kristallsystem	kubisch	Raumgruppe	$P2_13$
Elementarzelle	$a = 14.3286(1) \text{ \AA}$		$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.3286(1) \text{ \AA}$		$\beta = 90^\circ$
	$c = 14.3286(1) \text{ \AA}$		$\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	2941.79(6)	Z, ρ [g/cm^3]	4, 2.780
μ [mm^{-1}]	7.183	F(000)	2208.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	-150.15(10)	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	Mo ($\lambda = 0.71073$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	4.02-86.694
Index-Bereich	$-25 \leq h \leq 25,$	Kristallgröße [mm^3]	0.37 x 0.23
	$-26 \leq k \leq 24,$		x 0.12
	$-20 \leq l \leq 24$	I/ σ	34.4
Refl. alle/unabhängig	69371/7038	R_{int}	6.07 %
Daten / Restr. / Par.	7038/0/67	Compl.	100 %
R_1, wR_2 ($F^2 \geq 2\sigma(F^2)$)	3.07 %, 6.31 %	GooF	1.088
R_1, wR_2 (alle Daten)	3.48 %, 6.39 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [$e \cdot \text{\AA}^3$]	1.31 / -1.78
		Flack	0.003(13)

7.1.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Antimonatome, zwei Kaliumkationen, zwei Moleküle Kristallammoniak, sowie ein Amid-Ion. Aufgrund der dreizähligen Symmetrie der Raumgruppe $P2_13$ ergibt sich die in Abbildung 79 dargestellte logische Einheit $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$. Diese enthält einen Sb_7^{3-} Cluster, sowie drei Amid-Ionen und sechs Moleküle Kristallammoniak. Die Atome Sb3, N3, N4 und N5 liegen auf einer speziellen Lage (Wyckoff 4a), alle anderen Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 12b). Die in Summe sechsfach negative Ladung wird von sechs Kaliumkationen kompensiert. Die Antimonabstände innerhalb des Clusters betragen 2.7866(4)-2.9023(4) $\text{\AA}$. Damit liegen sie im literaturbekannten Bereich.^[121]

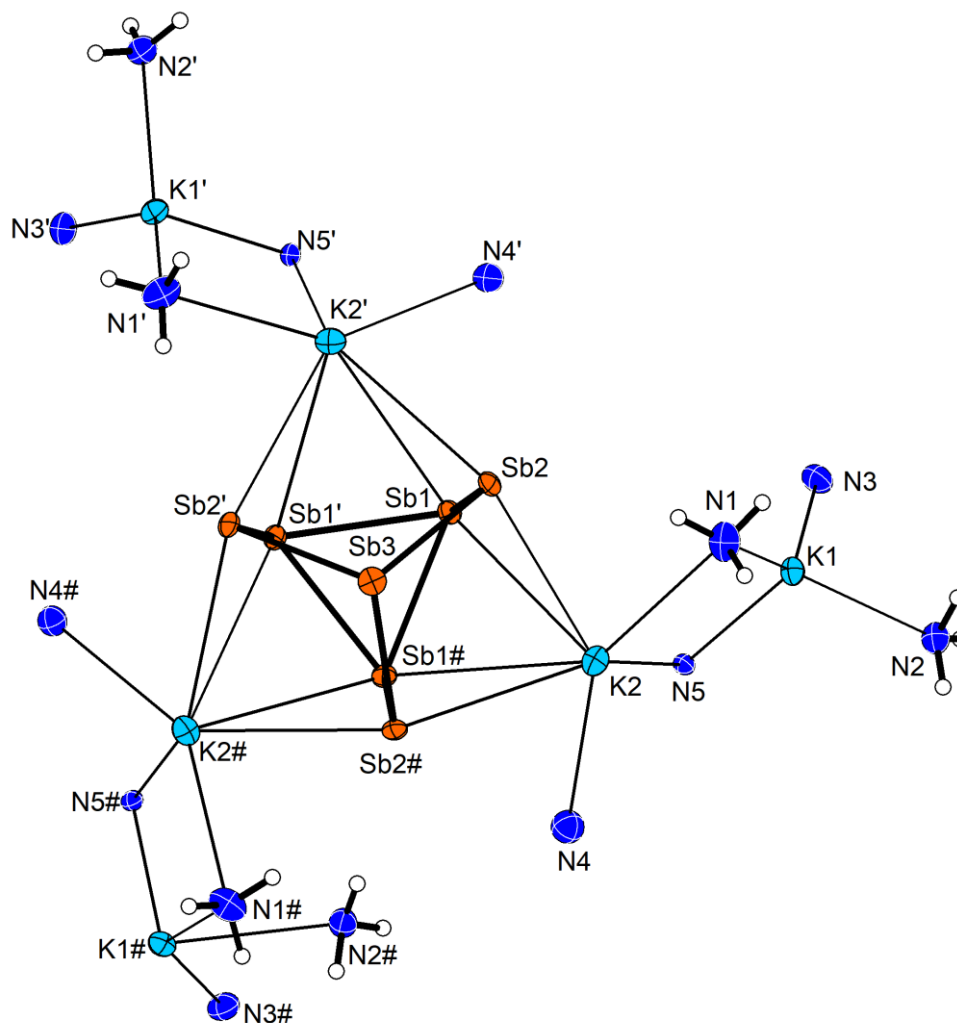


Abbildung 79: Logische Einheit der Verbindung $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$. Symmetriecodes: Atom# ($-1/2+y, 3/2-z, 1-x$) und Atom' ($1-z, 1/2+x, 3/2-y$). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Der Sb_7^{3-} Cluster ist direkt von drei Kaliumatomen im Abstand von 3.5842(11) Å bis 3.815(11) Å umgeben. Das Amid-Stickstoffatom N5 wird verzerrt oktaedrisch von Kaliumkationen umgeben (s. Abbildung 80). Dieses Strukturmotiv ist auch aus früheren Arbeiten bekannt.^[122] Diese K- N_{Amid} -Abstände sind im Vergleich zu den restlichen K-N-Abständen verkürzt. Diese Beobachtung ist ebenfalls aus früheren Arbeiten bekannt.^[122] Die Abstände betragen zwischen 2.715(3) Å und 2.985(3) Å. Die K-N Abstände der Ammoniakmoleküle betragen 2.994(4)-3.187(5) Å und liegen damit im bekannten Bereich.^[122]

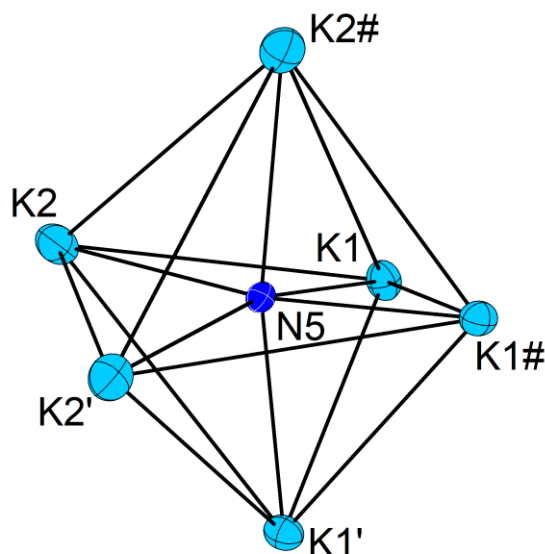


Abbildung 80: Umgebung des Amid-Stickstoffatoms der Verbindung $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Zur besseren Darstellung des verzerrten Kalium-Oktaeders sind Kontakte zwischen den Kaliumatomen dargestellt. Symmetriecodes: Atom# ($1/2-z, 1-x, -1/2y$) und Atom' ($1-y, 1/2+z, 1/2-x$). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Umgebungen der zwei Kaliumkationen sind in Abbildung 81 dargestellt. Das Atom K1 ist von zwei Sb_7^{3-} Clustern, einem Amid-Ion und vier Molekülen Kristallammoniak umgeben. In der Koordinationssphäre von K2 befinden sich zwei Sb_7^{3-} Cluster, ein Amid-Ion und zwei Ammoniakmoleküle.

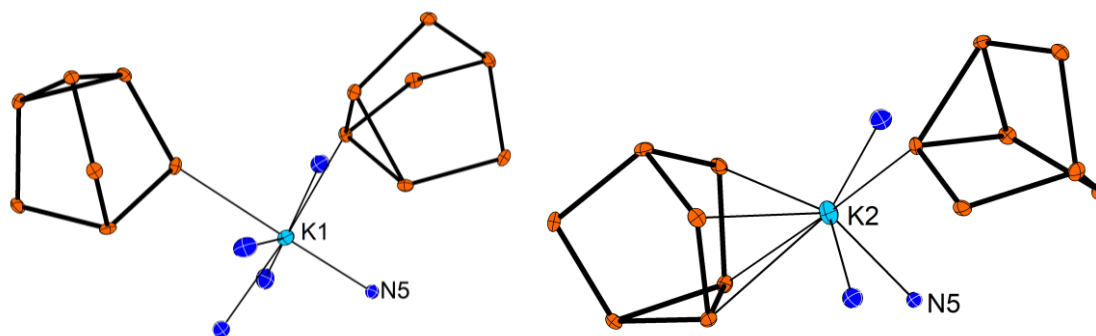


Abbildung 81: Koordinationssphären der Atome K1 und K2. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Wird die Elementarzelle entlang der kristallographischen c -Achse betrachtet, so lässt sich ein dichtes Netzwerk zwischen dem Heptaantimonidcluster(–III) und den Kaliumatomen erkennen (s. Abbildung 82). Die Stickstoffatome des Amid-Ions und des Ammoniaks ordnen sich um die Alkalimetallkationen an.

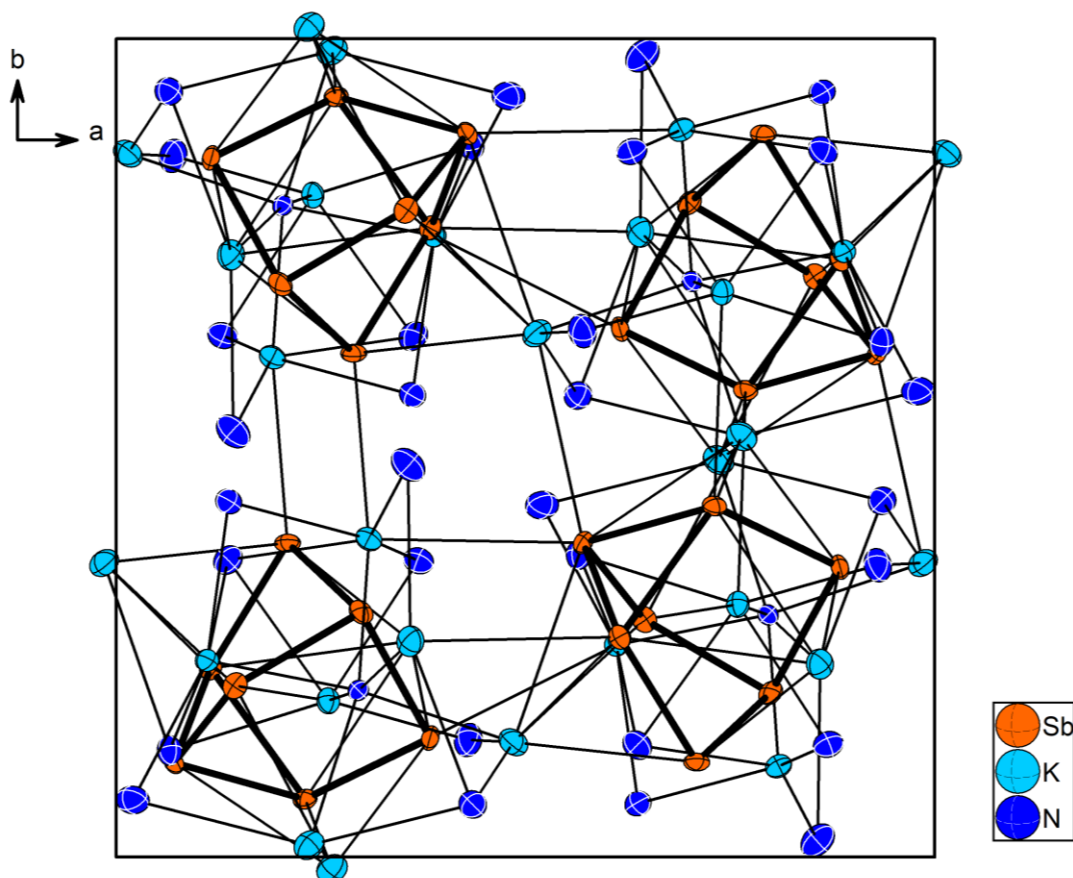


Abbildung 82: Elementarzelle der Verbindung $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$ entlang der kristallographischen c -Achse. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$ stellt die erste Kristallstruktur dar, die den Sb_7^{3-} Cluster als Amid-Doppelsalz enthält. Der Sb_7^{3-} Cluster ist seit langem in der Literatur bekannt. *Corbett et al.* konnten den Cluster als $[A@((2.2.2)crypt)]$ -Salz ($A = Na, K$) aus Ethylendiaminlösungen isolieren und charakterisieren.^[121,123] Der Cluster wurde zuvor auch am Arbeitskreis aus Experimenten mit flüssigem Ammoniak in den Verbindungen $[K@([18]Krone-6)]_3Sb_7 \cdot 4 NH_3$, $[Rb@((2.2.2)crypt)]_3Sb_7 \cdot 5 NH_3$ und $[Na@((2.2.2)crypt)]_2NaSb_7 \cdot 3 NH_3$ erhalten.^[124] Die hier gefundenen Parameter für die kubische Zelle mit der Raumgruppe $P2_13$ ($a = 14.3286(1) \text{ \AA}$) sind noch nicht für das Heptaantimonid bekannt und stellen damit eine Neuheit für das Ammoniakat dar. Die Inkorporation der Amid-Ionen in die Kristallstruktur ist auf die lange Kristallisationszeit zurückzuführen.

7.2 [Rb@((2.2.2)crypt)]₃[Sn₈Bi] · 7 NH₃

7.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Beim der Umsetzung von Zinnbismuthidfestkörpern mit dem Molybdäncarbonyl Mo(CO)₆ wurde die Verbindung [Rb@((2.2.2)crypt)]₃[Sn₈Bi] · 7 NH₃ aus flüssigem Ammoniak erhalten. Dabei wurde der Festkörper mit der nominellen Zusammensetzung „RbSnBi“, Mo(CO)₆ und (2.2.2)crypt im Verhältnis 1:1:2 eingesetzt. Die Einwaagen sind in Tabelle 49 aufgeführt.

Tabelle 49: Einwaagen zur Synthese der Verbindung [Rb@((2.2.2)crypt)]₃[Sn₈Bi] · 7 NH₃.

Edukt	m [mg]	n [mmol]
RbSnBi	75	0.15
Mo(CO) ₆	47.9	0.18
(2.2.2)crypt	102.5	0.27

Nach zweieinhalbjähriger Lagerung bei –39 °C konnten aus der rotbraunen Lösung schwarze, plättchenförmige Kristalle der Verbindung [Rb@((2.2.2)crypt)]₃[Sn₈Bi] · 7 NH₃ von der Schlenkwand isoliert werden. Die Isolation des Kristalls und die röntgenographische Charakterisierung wurde wie in 2.7.2 beschrieben durchgeführt, wobei in Tabelle 50 die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst sind. Die Struktur wurde im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*n* gelöst. Zusätzliche Symmetrieelemente oder Verzwillingung konnte mit dem Programm „Platon“ nicht festgestellt werden.^[61] Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden mit dem „Hfix-137“-Befehls geometrisch konstruiert.

Tabelle 50: Messparameter und Verfeinerungsdaten der $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_3[\text{Sn}_8\text{Bi}] \cdot 7 \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{Rb}_3\text{Sn}_8\text{BiC}_{54}\text{H}_{126}\text{N}_{12}\text{O}_{18}$	Molare Masse [g/mol]	2646.80
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 21.6167(2) \text{ \AA}$		$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.0506(2) \text{ \AA}$		$\beta = 102.0880(10)^\circ$
	$c = 24.1541(3) \text{ \AA}$		$\gamma = 90^\circ$
Volumen [$\text{\AA}^3$]	9215.82(18)	$Z, \rho [\text{g}/\text{cm}^3]$	4, 1.921
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	5.670	F(000)	5108.0
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-150.15(10)$	Messgerät	DWSynergy
Röntgenquelle	Mo ($\lambda = 0.71073$)	2θ -Bereich [$^\circ$]	4.122-63.012
Index-Bereich	$-31 \leq h \leq 31,$	Kristallgröße [mm^3]	$0.24 \times 0.17 \times$
	$-26 \leq k \leq 26,$		0.07
	$-35 \leq l \leq 35$	I/ σ	30
Refl. alle/unabhängig	313250/30641	R_{int}	7.15 %
Daten / Restr. / Par.	30641/1/909	Compl.	99.7 %
$R_1, wR_2 (F^2 \geq 2\sigma(F^2))$	4.67 %, 10.42 %	GooF	1.065
R_1, wR_2 (alle Daten)	6.84 %, 11.21 %	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}\cdot\text{\AA}^3]$	4.98 / -2.67

7.2.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält das Anion $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$, sowie drei in (2.2.2)crypt chelatisierte Kaliumkationen und sieben Ammoniakmoleküle (s. Abbildung 83).

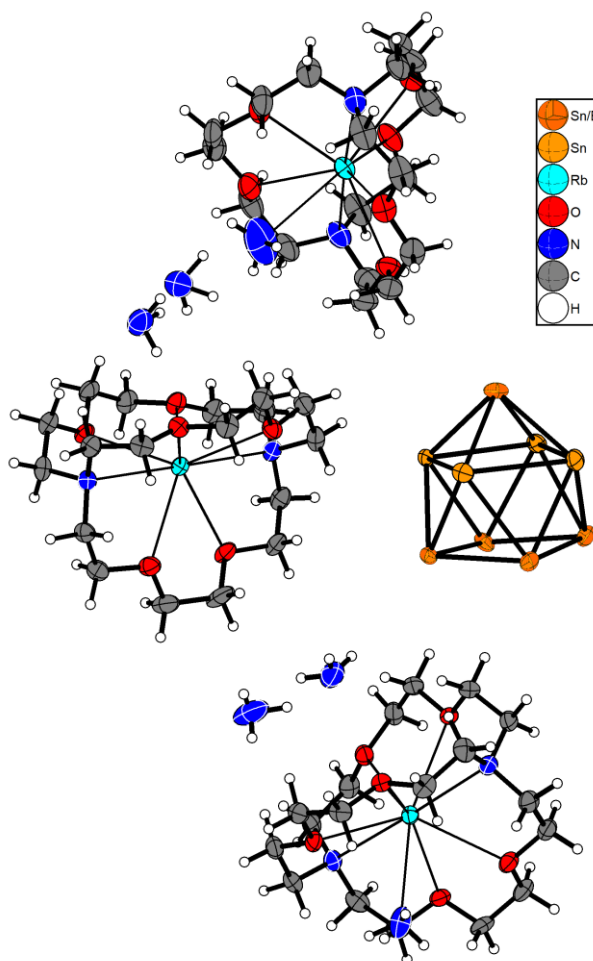


Abbildung 83: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}]_3[\text{Sn}_8\text{Bi}] \cdot 7 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Alle Atome liegen auf einer allgemeinen Lage (Wyckoff 4e). Der Cluster weist bei fünf Atompositionen eine Mischbesetzung von Zinn und Bismuth auf (s. Abbildung 84). Durch freie Verfeinerung ergibt sich eine stöchiometrische Zusammensetzung von 7.9 Sn und 1.1 Bi. Der Austausch eines Sn-Atoms mit Bismuth in Sn_9^{4-} führt zum isoelektronischen Cluster $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$, weshalb die Stöchiometrie bei der Strukturverfeinerung auf 8:1 festgesetzt wurde. Das wird auch durch die dreifach negative Ladung des Clusters bekräftigt. Der höchste Besetzungsfaktor für Bismuth findet sich mit 0.573(2) an Sn/Bi4, der nächsthöchste mit 0.252(2) an Sn/Bi2, welches direkt gegenüber Sn/Bi4 an der nicht überkappten quadratischen Fläche des Antiprismas liegt. Die anderen beiden Atome an dieser Fläche, Sn/Bi1 und Sn/Bi3, zeigen mit 0.037(2) und 0.055(2) nur geringe Besetzungsfaktoren für Bismuth. Das überkappende Atom Sn/Bi9 zeigt einen

Besetzungsfaktor von 0.085(2). Die vier Atome Sn5, Sn6, Sn7 und Sn8, welche die überkappte Quadratfläche aufspannen, sind mit Zinn vollbesetzt.

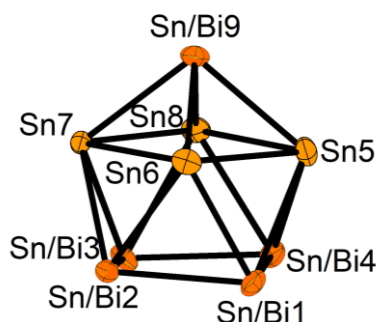


Abbildung 84: Darstellung des $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ Clusters. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Bindungsabstände im Cluster sind in Tabelle 51 dargestellt. Mit Ausnahme der überkappten Fläche des Antiprismas weisen die Bindungen im Cluster Abstände zwischen 2.9188(5) und 3.0040(5) Å auf, und liegen somit sehr nah an den von *Corbett* und *Edwards* berichteten Bindungslängen im isoelektronischen Sn_9^{4-} , sowie im Rahmen bekannter Sn-Sn und Sn-Bi Abständen in Zinnbismuthiden.^[125,126] Das Anion $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ ist Sn_9^{4-} zudem in weiterer Hinsicht ähnlich, da in beiden Anionen die Abstände zwischen den Atomen der überkappten Quadratfläche länger sind als im Rest des Clusters. Bei Sn_9^{4-} reichen diese von 3.193 bis 3.308 Å, während $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ mit 3.1125(5) bis 3.4294(6) Å eine größere Varianz der Bindungslängen aufweist.^[125]

Tabelle 51: Bindungsabstände innerhalb des $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ Clusters.

d [Å]		d [Å]	
Sn/Bi4-Sn/Bi3	2.9960(4)	Sn7-Sn/Bi9	2.9205(5)
Sn/Bi4-Sn8	2.9893(4)	Sn7-Sn8	3.1245(5)
Sn/Bi4-Sn/Bi1	3.0021(5)	Sn7-Sn6	3.2816(5)
Sn/Bi4-Sn5	3.0043(5)	Sn/Bi9-Sn8	2.9188(5)
Sn/Bi2/-Sn/Bi3	2.9863(4)	Sn/Bi9-Sn6	2.9360(5)
Sn/Bi2-Sn7	2.9559(4)	Sn/Bi9-Sn5	2.9538(5)
Sn/Bi2-Sn6	2.9653(4)	Sn8-Sn5	3.4294(6)
Sn/Bi2-Sn/Bi1	2.9553(4)	Sn6-Sn/Bi1	3.0040(5)
Sn/Bi3-Sn7	2.9932(5)	Sn6-Sn5	3.1125(5)
Sn/Bi3-Sn8	2.9940(5)	Sn/Bi-Sn5	2.9867(5)

Die Struktur derartiger neunatomiger Cluster können durch ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma oder ein dreifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden. Um dies zu bestimmen wird das Diagonalen und h/e -Verhältnis betrachtet.^[127] Der Quotient der Diagonalen innerhalb der quadratischen Grundfläche gibt das Diagonalenverhältnis wieder. Beim h/e -Verhältnis wird der Quotient aus den gemittelten Atomabständen für die Höhe des trigonalen Prismas (h) und den Abständen in der Dreiecksebene betrachtet. Die hier beschriebene Struktur lässt sich durch ein Diagonalenverhältnis von 1.01 und einem h/e -Verhältnis von 1.14 mit einer verzerrten C_{4v} -Symmetrie beschreiben.^[127] Damit liegt als Clustergeometrie ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma vor.

Vergleicht man in diesem Kontext die Bindungslängen in der überkappten Fläche mit den Besetzungsfaktoren für Bi in den Atompositionen Sn/Bi1-4 fällt auf, dass die Bindungslänge zwischen zwei Zinnatomen mit steigendem Besetzungsfaktor der benachbarten mischbesetzten Atomposition steigt. Sn/Bi4 (Besetzungsfaktor Bi = 0.57) bindet an Sn5 und Sn8 ($d_{\text{Sn-Sn}} = 3.4294(6) \text{ \AA}$) mit einem Bindungswinkel von $69.804(12)^\circ$, Sn/Bi2 (Besetzungsfaktor Bi = 0.25) bindet an Sn6 und Sn7 ($d_{\text{Sn-Sn}} = 3.2816(5)$) mit einem Bindungswinkel von $67.312(11)^\circ$, und die mit Bismuth gering besetzten Positionen Sn/Bi3 und Sn/Bi1 binden an Sn7 und Sn8 ($d_{\text{Sn-Sn}} = 3.1245(5)$) bzw. Sn5 und Sn6 ($d_{\text{Sn-Sn}} = 3.1125(5)$) mit Bindungswinkeln von $62.915(11)^\circ$ bzw. $58.426(12)^\circ$. Somit lassen sich die Abweichungen der Bindungslängen gut durch die Mischbesetzung mit Bismuth erklären, welches die Geometrie der Clusterumgebung verzerrt. Ein weiteres Beispiel hierfür findet sich in den Winkeln der nicht überkappten Fläche des Antiprismas, welche mit $84.035(11)$ bis $94.882(11)^\circ$ signifikant von 90° abweichen. Die spitzeren Winkel sind hierbei an den Atompositionen mit hohem Bi-Besetzungsanteil zu finden. Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass der Einbau des Bismuthatoms zu einer Verzerrung der idealen C_{4v} -Clustergeometrie hin zu D_{3h} -Symmetrie aufgrund des höheren Platzbedarfes des schweren Pnictogenatoms führt. Jedoch ist dieser Effekt nicht stark genug, um in D_{3h} -Symmetrie zu resultieren, wie sie von *Gupta et al.* für das bismuthreichere $[\text{Sn}_6\text{Bi}_3]^-$ vorhergesagt wurde.^[128]

Entsprechend der dreifach negativen Ladung des Zinnbismuthidanions sind in der Kristallstruktur drei Rubidiumkationen Rb1, Rb2 und Rb3 zu finden. Alle drei Rubidiumkationen sind in (2.2.2)crypt eingebunden, womit keine Kation-Anion Wechselwirkungen in der Kristallstruktur vorliegen. Rb1 und Rb3 weisen zusätzlich Kontakte zu einem Ammoniakmolekül auf, mit Abständen von $3.682 \text{ \AA}$ (Rb1-N7) und $3.465 \text{ \AA}$ (Rb2-N8).

Eine alternative Erklärung für die dreifach negative Ladung des Clusters wäre, dass es sich um die paramagnetische Spezies Sn_9^{3-} handelt, welche bereits 1983 von *Critchlow* und *Corbett* beschrieben wurde.^[129] Gegen diese Interpretation würde die deutlich höhere

Restelektronendichte, die bei der Verfeinerung eines neunatomigen Zinnclusters an den Atompositionen verbleibt, sprechen. Um festzustellen, ob ein $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ oder Sn_9^{3-} vorliegt, müssten nach nochmaliger Präparation EPR- und NMR-Messungen durchgeführt werden.

Abbildung 85 zeigt die Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@\text{crypt}]_3[\text{Sn}_8\text{Bi}] \cdot 7 \text{NH}_3$ in Blickrichtung der kristallographischen b -Achse. Auffällig ist hierbei, dass die Rubidium-Kryptandkomplexe gewellte Schichten bilden, während der Kristallammoniak sich in Freiräumen zwischen dem $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ -Anion und den Rubidium-Kryptandkomplexen anordnet.

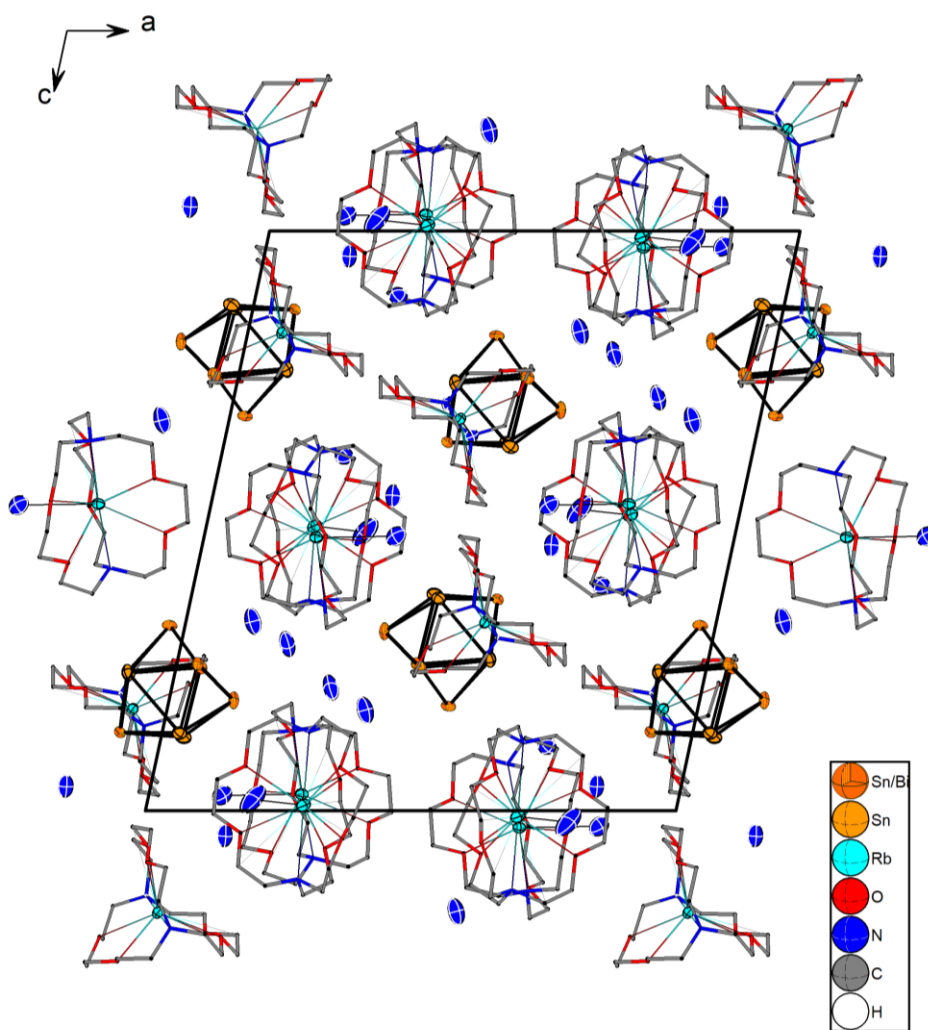


Abbildung 85: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}]_3[\text{Sn}_8\text{Bi}] \cdot 7 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen c -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Das in $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}]_3[\text{Sn}_8\text{Bi}] \cdot 7 \text{NH}_3$ enthaltene Anion $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ wurde bisher nur von *Wilson et al.* 1986 nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen an NaSnBi in Ethylendiamin vermutet.^[130] Damit stellt diese Verbindung die erste kristallographische Charakterisierung dieses Zinnbismuthpolyanions als Ammoniakatstruktur aus der Reihe der neunatomigen Cluster $[\text{Sn}_{9-x}\text{Bi}_x]^{x-4}$ dar. Verwandte Motive der Form $[\text{Sn}_{8-x}\text{Bi}_x]^{x-6}$

konnten ebenso in den Verbindungen $[\text{Cs}@\text{([18]Krone-6)}]_3[\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 7 \text{NH}_3$ und $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_2[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]_{0.9}[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]_{0.1} \cdot \text{tol}$ charakterisiert werden.^[120,131] Der strukturelle Aufbau leitet sich vom neunatomigen Cluster Sn_9^{4-} ab, indem eine Ecke der oberen quadratischen Fläche entfernt wird. In der von *Dehnen et al.* publizierte Verbindung $[\text{K}@\text{(2.2.2)crypt}]_2[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]_{0.9}[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]_{0.1} \cdot \text{tol}$ ist mit 10 % in der Kristallstruktur das Anion $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$ enthalten, welches wie die hier beschriebene Verbindung auf mehreren Atompositionen mischbesetzt ist.^[120] Das Anion $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$ ist neben dem $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ der bisher einzige andere durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisierte neunatomige Zinnbismuthcluster.

8 Raman-Spektroskopie von Metallcarbonylen und -carbonylaten in flüssigem Ammoniak

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus der Kooperation mit dem Arbeitskreis Nürnberger diskutiert. Hierbei wurde Raman-Spektroskopie verwendet, um Metallcarbonyle und -carbonylate in flüssigem Ammoniak zu untersuchen. Damit soll ermöglicht werden, neben röntgenographischen Untersuchungen der Einkristalle von Metallcarbonylaten, Einblicke in die Vorgänge in Lösung bei Reduktion der Metallcarbonyle zu gewinnen. Die Experimente wurden, wie in Kapitel 2.9 beschrieben, durchgeführt. Die Einwaagen der Küvetten sind in Tabelle 52 zusammengefasst. Alle Spektren wurden mit dem Programm „Origin“ geplottet.^[132]

Tabelle 52: Einwaagen der Messküvetten für Raman-Experimente.

Messsystem	m _{Komplex} [mg]	m _{Alkalimetall} [mg]
Mo(CO) ₄ (TMEDA)	10	/
Mo(CO) ₄ (TMEDA) + 4K	5	2.4
W(CO) ₄ (TMEDA)	10	/
W(CO) ₄ (TMEDA) + 4Rb	5	4.2
Cr(CO) ₆	10	/
Mo(CO) ₆	10	/
W(CO) ₆	10	/
W(CO) ₆ + 3Na	7	1.4
W(CO) ₆ + 3K	5	1.7
Mn ₂ (CO) ₁₀	10	/
Mn ₂ (CO) ₁₀ + 6K	5	3
Mn ₂ (CO) ₁₀ + 6Rb	5	6.6

8.1 Ramanspektrum von Ammoniak

Um den entwickelten Raman-Messaufbau zu testen und als Untergrundkorrektur für Messungen in Ammoniak, wurde zunächst ein Spektrum von flüssigem Ammoniak gemessen. Dafür wurde in die Raman-Küvetten ausschließlich Ammoniak kondensiert. Die Abbildungen 86 und 88 zeigen das Ramanspektrum von 0 bis 2200 Wellenzahlen. Die Signale bei 1080 cm^{-1} (δ_s) und 1650 cm^{-1} (δ_{as}) können der Ammoniak Deformationsschwingung zugeordnet werden (s. Abbildung 87).^[133] Die Signale bei ca. 480 cm^{-1} und 800 cm^{-1} wurden bisher in der Literatur nicht diskutiert und können daher zum jetzigen Zeitpunkt nicht zugeordnet werden.

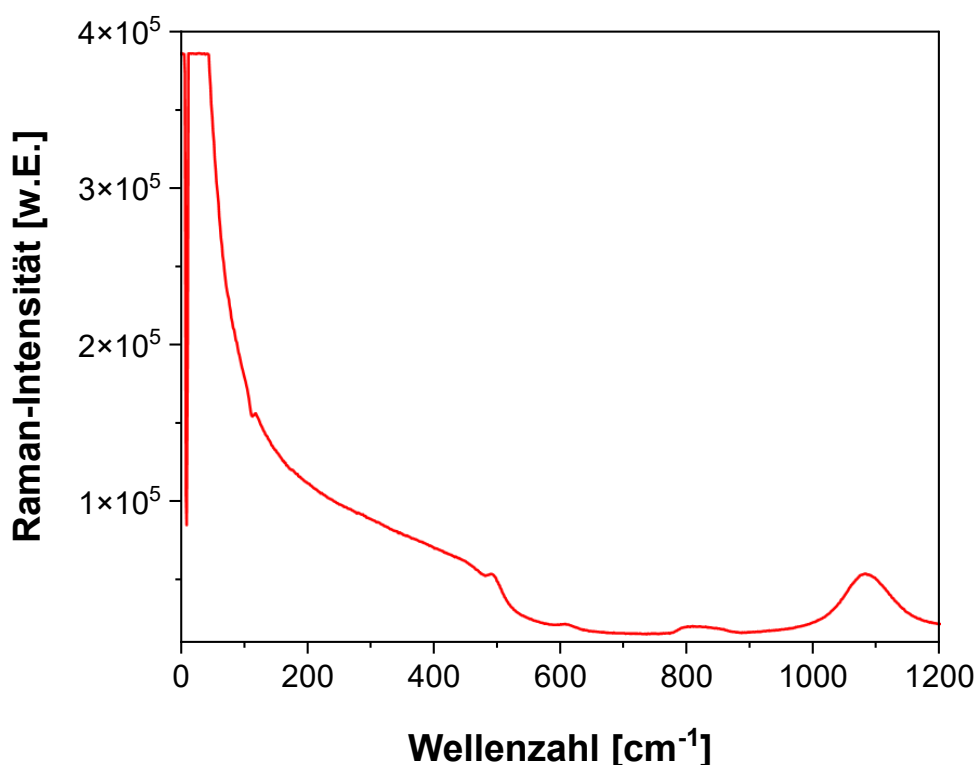


Abbildung 86: Ramanspektrum von Ammoniak von 0-1200 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

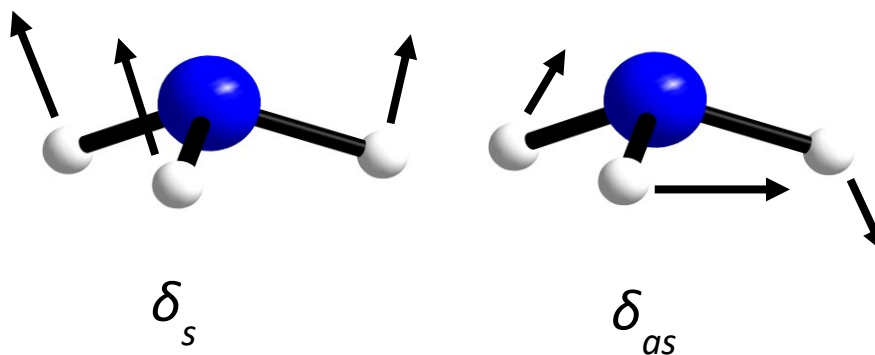


Abbildung 87: Darstellung der Deformationsschwingungen δ_s und δ_{as} von Ammoniak.

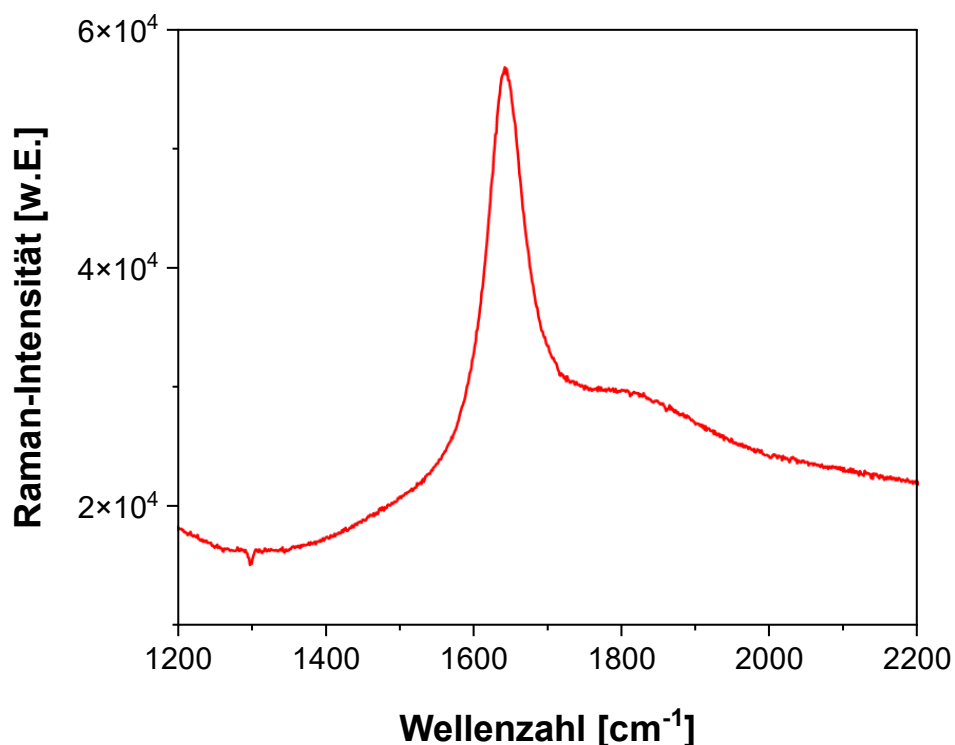


Abbildung 88: Ramanspektrum von Ammoniak von 1200-2200 cm⁻¹. x-Achse: Wellenzahl in cm⁻¹; y-Achse: Intensität.

8.2 Ramanspektren von M(CO)₄(TMEDA) (M = Mo, W)

In die Küvetten wurde entweder der Komplex M(CO)₄(TMEDA) (M = Mo, W) allein oder mit vier Äquivalenten Alkalimetall (Kalium oder Rubidium) eingewogen und Ammoniak einkondensiert. In den Abbildungen 89 und 90 sind die Ramanspektren vom Komplex M(CO)₄(TMEDA) (M = Mo, W) in flüssigem Ammoniak von 0 bis 2300 Wellenzahlen dargestellt. Bei 200 cm⁻¹ und 490 cm⁻¹ befinden sich die Signale für die M-C-Streckschwingung, sowie die N-C-Biegeschwingung des TMEDA-Liganden. In beiden Spektren lässt sich zwischen 1600 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ die Ammoniak-Biegeschwingung erkennen. Die drei Signale im Bereich von 1800 cm⁻¹ bis 2000 cm⁻¹ sind der C-O-Streckschwingung der Carbonylliganden zuzuordnen. Wie erwartet sind die Signale der M-C-Streckschwingung des schwereren Wolfram-Komplexes gegenüber der Molybdänspezies zu kleineren Wellenzahlen verschoben.^[134] Damit konnten erfolgreich in flüssigem Ammoniak Ramanspektren aufgenommen werden und die Funktionsfähigkeit des Messaufbaus bestätigt werden.

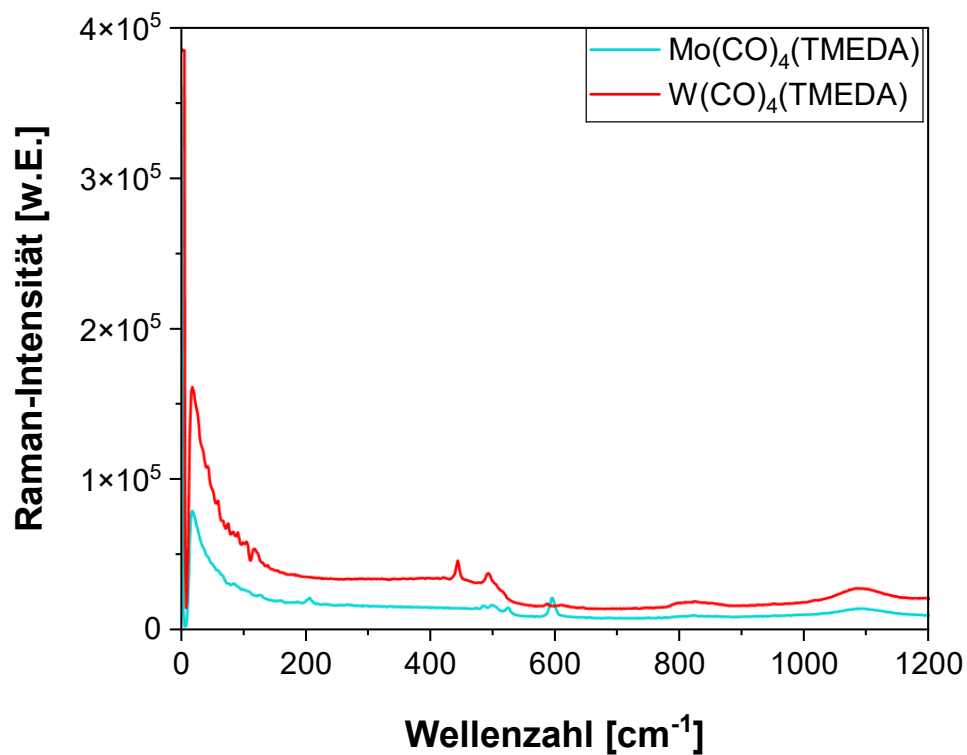


Abbildung 89: Ramanspektrum von $M(CO)_4(TMEDA)$ ($M = Mo, W$) von 0-1200 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

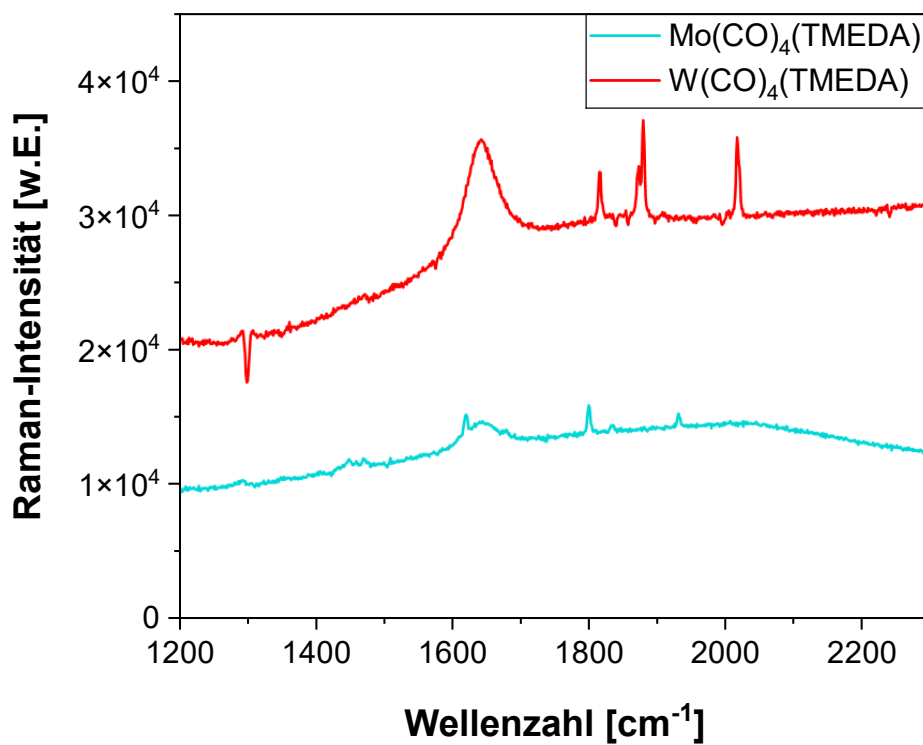


Abbildung 90: Ramanspektrum von $M(CO)_4(TMEDA)$ ($M = Mo, W$) von 1200-2400 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

Das Spektrum der Reaktion von $\text{Mo(CO)}_4(\text{TMEDA})$ mit vier Äquivalenten Kalium ist in den Abbildungen 91 und 92 im Vergleich zum Eduktspektrum von 0 cm^{-1} bis 2300 cm^{-1} dargestellt. Wie zuvor auch befindet sich das Signal für die Ammoniak-Biegeschwingung bei ca. 1080 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} . Das Signal bei 1450 cm^{-1} im Spektrum mit Alkalimetall ist aufgrund von falscher Kalibrierung ebenfalls dem Ammoniak zuzuordnen. Die Signale der C-O-Streckschwingungen bei $1800\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ sind bei Reduktion des Komplexes verschwunden. Des Weiteren verschwinden die Signale bei 500 cm^{-1} und 600 cm^{-1} . Es kann also festgestellt werden, dass sich während der Reduktion die Signalstruktur ändert.

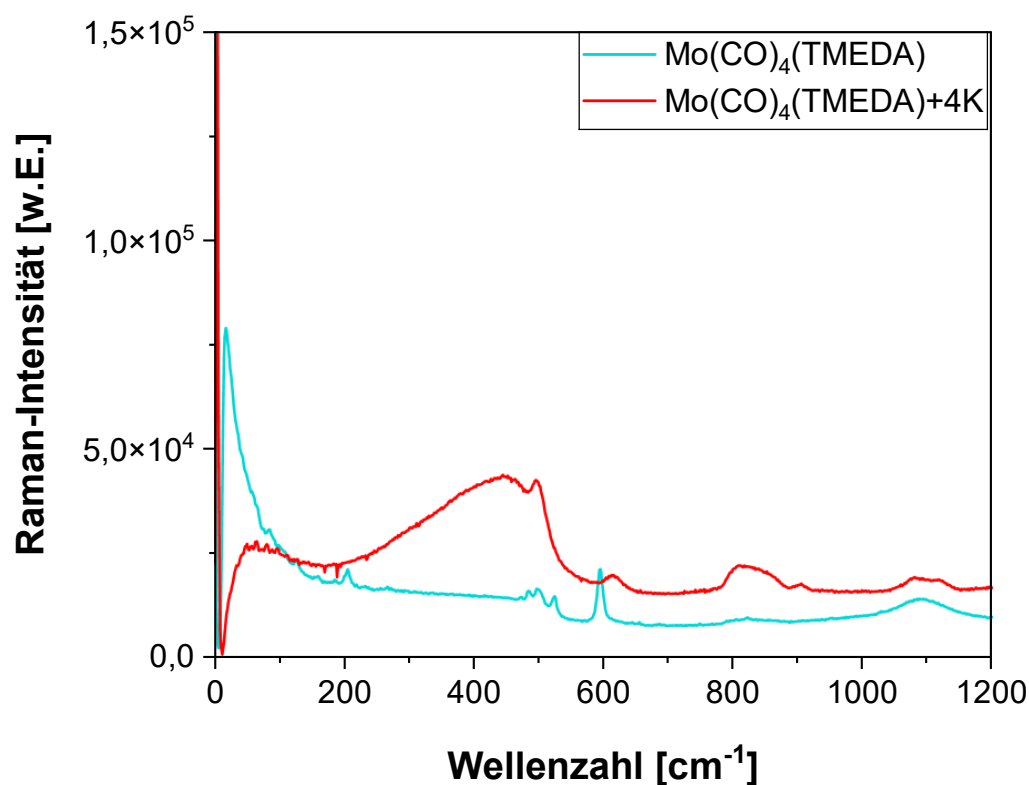


Abbildung 91: Ramanspektrum von $\text{Mo(CO)}_4(\text{TMEDA})$ mit und ohne vier Äquivalente Kalium von $0\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. X-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

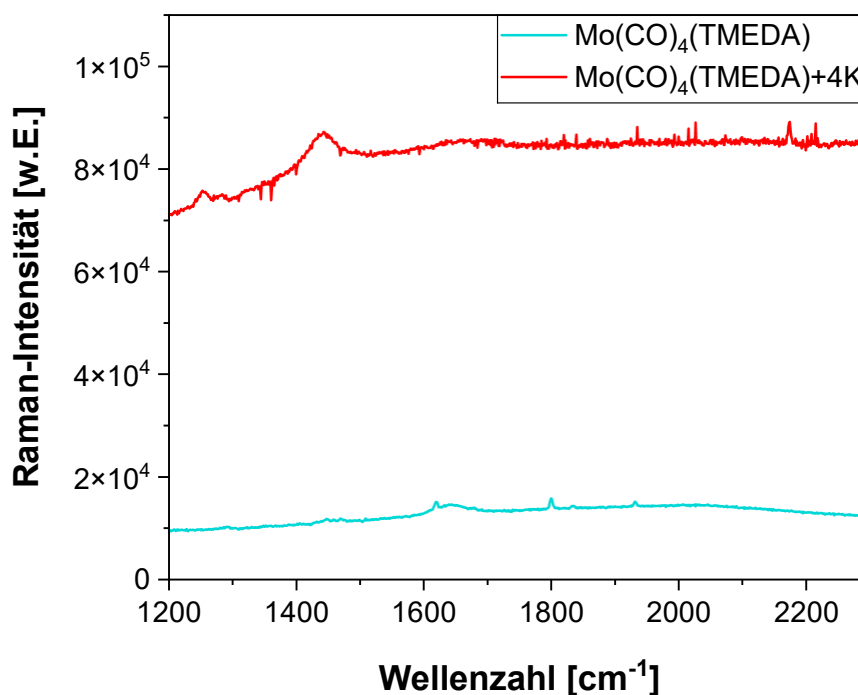


Abbildung 92: Ramanspektrum von Mo(CO)₄(TMEDA) mit und ohne vier Äquivalente Kalium von 1200-2300 cm⁻¹. x-Achse: Wellenzahl in cm⁻¹; y-Achse: Intensität.

Das Spektrum der Reaktion von W(CO)₄(TMEDA) mit vier Äquivalenten Rubidium ist in den Abbildungen 93 und 94 im Vergleich zum Eduktspektrum von 0 cm⁻¹ bis 2300 cm⁻¹ dargestellt. Nach Reduktion lassen sich hauptsächlich die Signale der Ammoniak-Biegeschwingung bei ca. 1080 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ erkennen. Die drei Signale der C-O-Streckschwingung sind verschwunden. Stattdessen ist neben dem Signal bei 1650 cm⁻¹ eine breite Schulter im Spektrum aufgetaucht, die keiner Schwingung zugeordnet werden kann. Dabei kann es sich um eine C-O-Streckschwingung, die zu einem reduzierten Metallcarbonyl gehört, handeln oder ein Artefakt des Messaufbaus. Die Experimente mit dem heteroleptischen Metallcarbonyl sollten daher weiterführend wiederholt werden, jedoch lässt sich hier bereits der erwartete Trend, nach Reduktion zu kleineren Wellenzahlen verschobene Carbonylsignale zu sehen, erahnen.^[135]

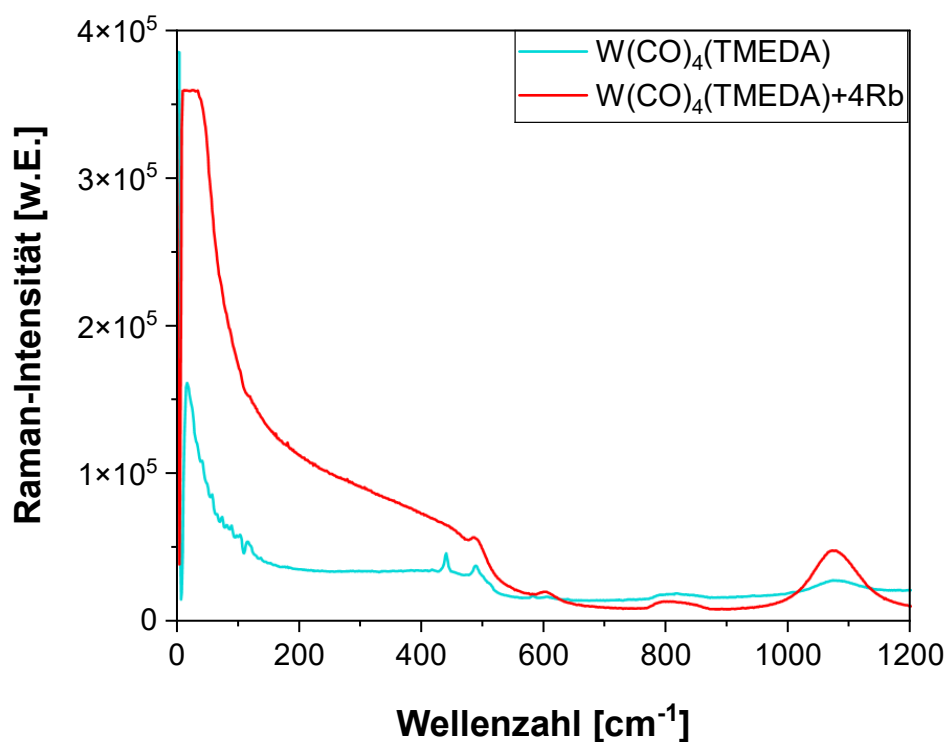


Abbildung 93: Ramanspektrum von $\text{W(CO)}_4\text{(TMEDA)}$ mit und ohne vier Äquivalente Rubidium von 0-1200 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

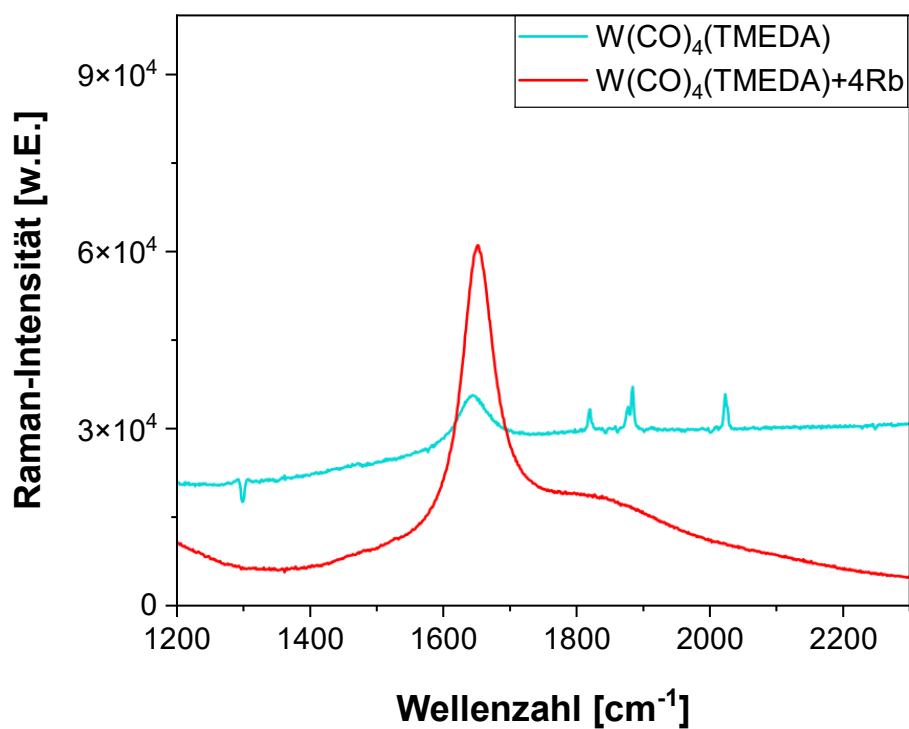


Abbildung 94: Ramanspektrum von $\text{W(CO)}_4\text{(TMEDA)}$ mit und ohne vier Äquivalente Rubidium von 1200-2300 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

8.3 Ramanspektren von $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

Weitere Raman-Experimente wurden mit dem homoleptischen Komplex $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) durchgeführt. Dafür wurde der Komplex in die Küvetten eingewogen und Ammoniak einkondensiert. Das Ramanspektrum von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl im Bereich 0 cm^{-1} bis 2300 cm^{-1} ist in den Abbildungen 95 und 96 dargestellt. Die Signale bei 1080 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} stammen vom Ammoniak. Die Signale der C-O-Streckschwingung befinden sich für alle drei Metalle bei ca. 1980 cm^{-1} bis 2150 cm^{-1} . Das Signal für die M-C-Streckschwingung ist für Wolfram bei 450 cm^{-1} , für Molybdän bei 420 cm^{-1} und Chrom bei 390 cm^{-1} zu sehen. Die M-C-Scherenschwingung befindet sich für alle drei Übergangsmetalle bei ungefähr 120 cm^{-1} . Die Raman-Signale sind zu höheren Wellenzahlen verschoben, je schwerer das Metall ist. Damit liegen die hier ermittelten experimentellen Werte für die Schwingungen der Hexacarbonyle der 6. Gruppe im literaturbekannten Bereich.^[134]

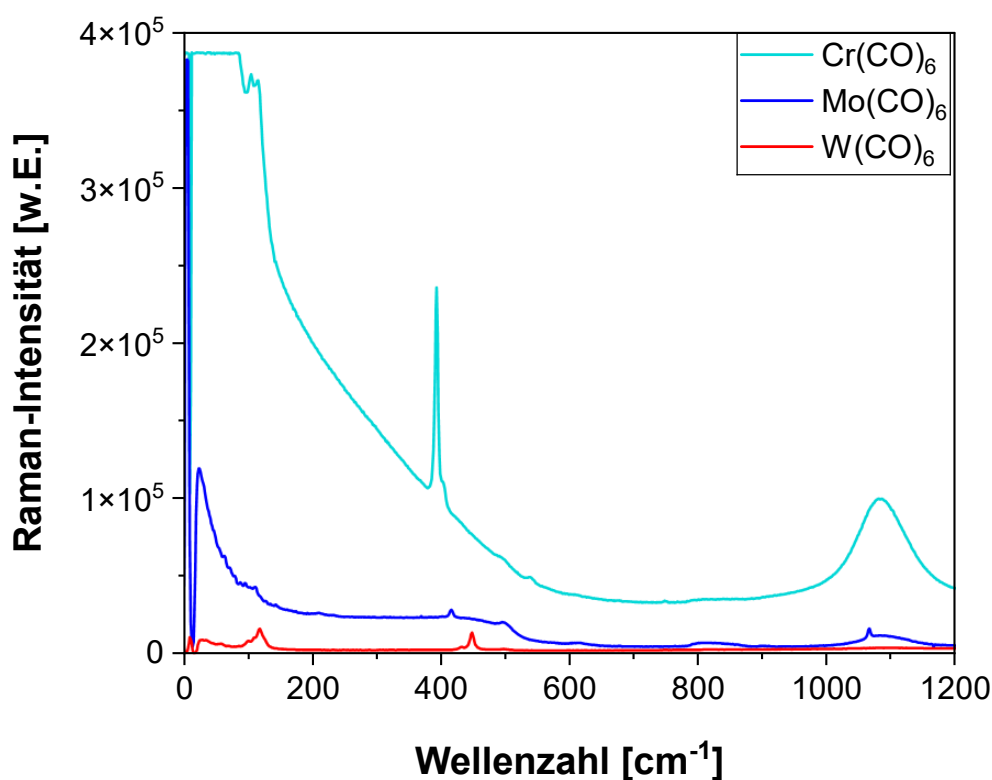


Abbildung 95: Ramanspektrum von $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) von 0 – 1200 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

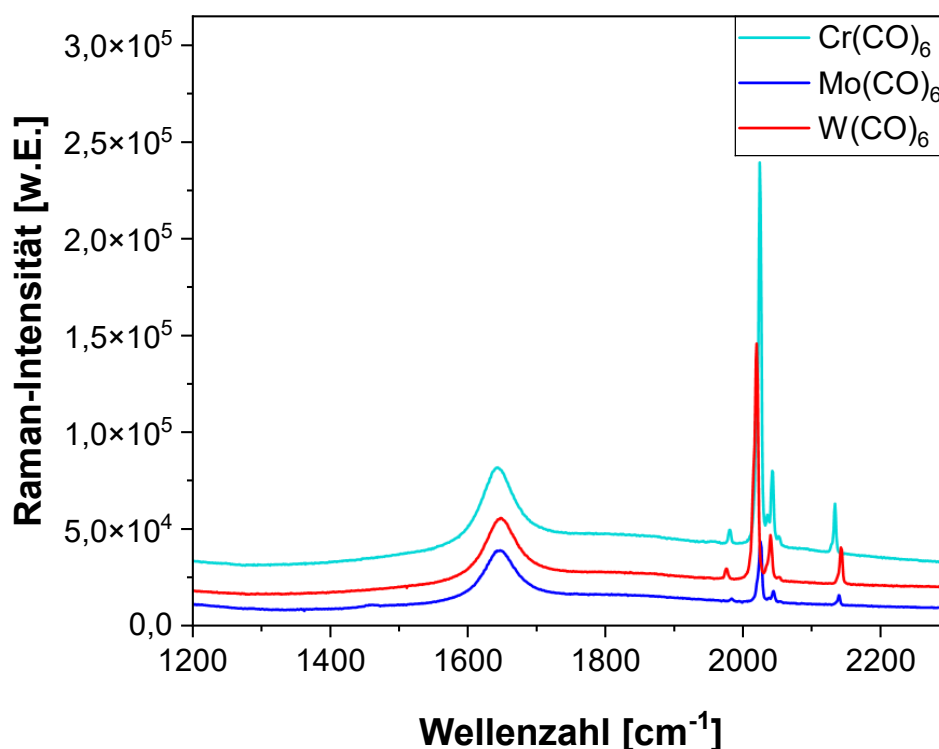


Abbildung 96: Ramanspektrum von $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) von 1200-2300 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

Im Folgenden wurde die Reduktion des Komplexes $\text{W}(\text{CO})_6$ mit drei Äquivalenten Alkalimetall (Natrium oder Kalium) untersucht. Das Ramanspektrum von 0 cm^{-1} bis 2300 cm^{-1} ist in den Abbildungen 97 und 98 dargestellt. Wie zuvor bei dem heteroleptischen Komplex $\text{W}(\text{CO})_4(\text{TMEDA})$ auch, sind die Signale für das Hexacarbonylwolfram nach Zugabe von Alkalimetall verschwunden. Dabei sind jedoch keine Signale für eine Wolframcarbonylat-Spezies entstanden. Die Wahl des verwendeten Alkalimetalls spielt hierbei keine Rolle. Es wurden im Spektrum lediglich die Ammoniak-Signale beobachtet. Die Experimente Hexacarbonyle zu reduzieren, sollten umgehend wiederholt werden, um festzustellen, ob ein systematischer Fehler vorliegt. Es ist auch möglich, dass die Löslichkeit der entstandenen Carbonylate in flüssigem Ammoniak zu gering für eine Detektion ist.

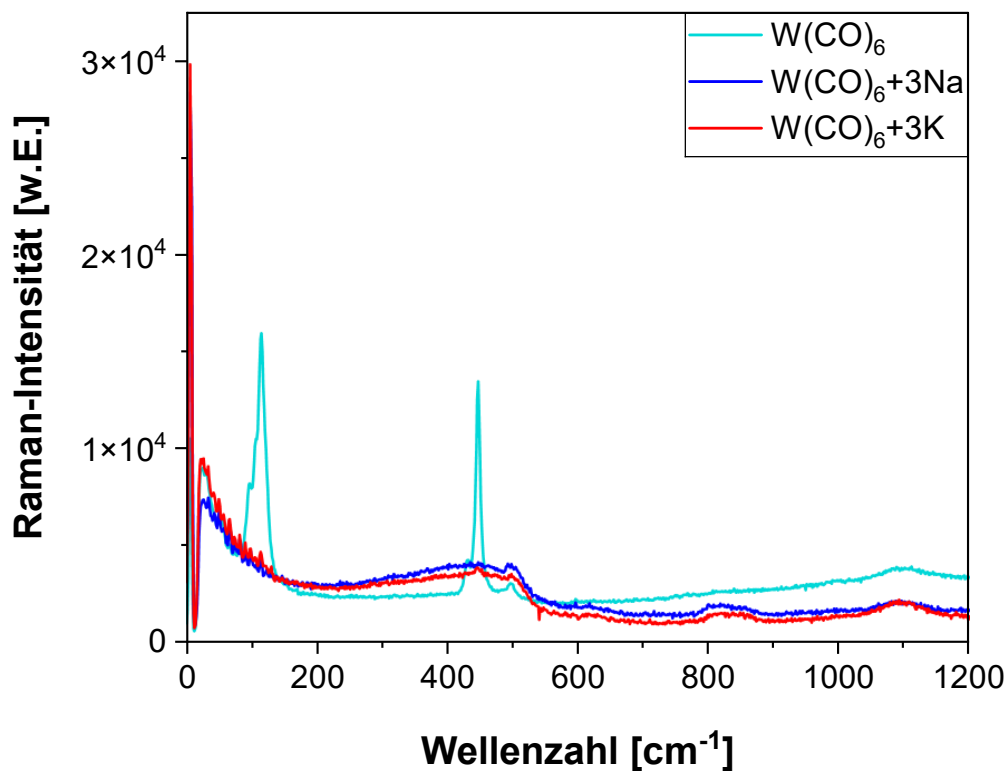


Abbildung 97: Ramanspektrum von W(CO)_6 mit drei Äquivalenten Alkalimetall (Natrium oder Kalium) von 0-1200 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

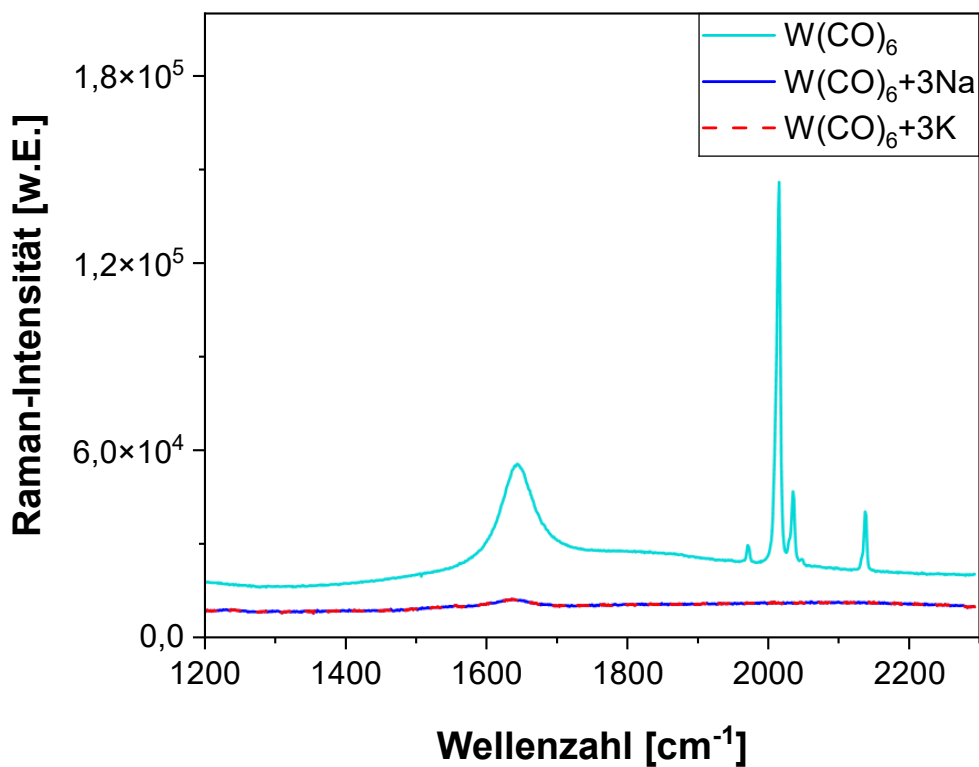


Abbildung 98: Ramanspektrum von W(CO)_6 mit drei Äquivalente Alkalimetall (Natrium oder Kalium) von 1200-2300 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

8.4 Ramanspektrum von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

Zuletzt wurden Experimente mit dem mehrkernigen homoleptischen Carbonylkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durchgeführt. Dafür wurde $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit und ohne sechs Äquivalente Alkalimetall (Kalium oder Rubidium) in Küvetten eingewogen und Ammoniak einkondensiert. Die Ramanspektren daraus von 0 cm^{-1} bis 2300 cm^{-1} sind in den Abbildungen 99 und 100 dargestellt. Wie für die zuvor beschriebenen Carbonyle auch, finden sich, neben den Ammoniak-Signalen, die C-O-Streckschwingung ($2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$), M-C-Streckschwingung (410 cm^{-1}) und M-C-Scherenschwingung (180 cm^{-1}) beim $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wieder. Wird das Spektrum nach Zugabe von Kalium betrachtet, sind alle Signale für den Carbonylkomplex verschwunden und nur die Ammoniaksignale können beobachtet werden. Bei der Reaktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Rubidium verschwindet das Signal der C-O-Streckschwingung, dafür entstehen bei 1880 cm^{-1} und im Bereich von 1300 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} neue Signale. Letztere können jedoch nicht sinnvoll zugeordnet werden. Das Signal bei 1880 cm^{-1} könnte die C-O-Streckschwingung einer entstandenen Carbonylatopezies sein. Der Wert passt auf die Lage der C-O-Streckschwingung für das Anion $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ in HMPA welches von *Ellis et al.* gefunden wurde.^[136] Das Signal der M-C-Streckschwingung (410 cm^{-1}) ist ebenfalls linksverschoben auf 340 cm^{-1} . Das unterstützt diese These. Dieses Experiment zeigt konzeptionell, dass das Verfolgen der Reduktion von Metallcarbonylen in flüssigem Ammoniak mittels Raman-Spektroskopie möglich ist. Ein Hindernis könnte aber eine geringe Löslichkeit der entstandenen Carbonylate in flüssigem Ammoniak für eine Detektion sein.

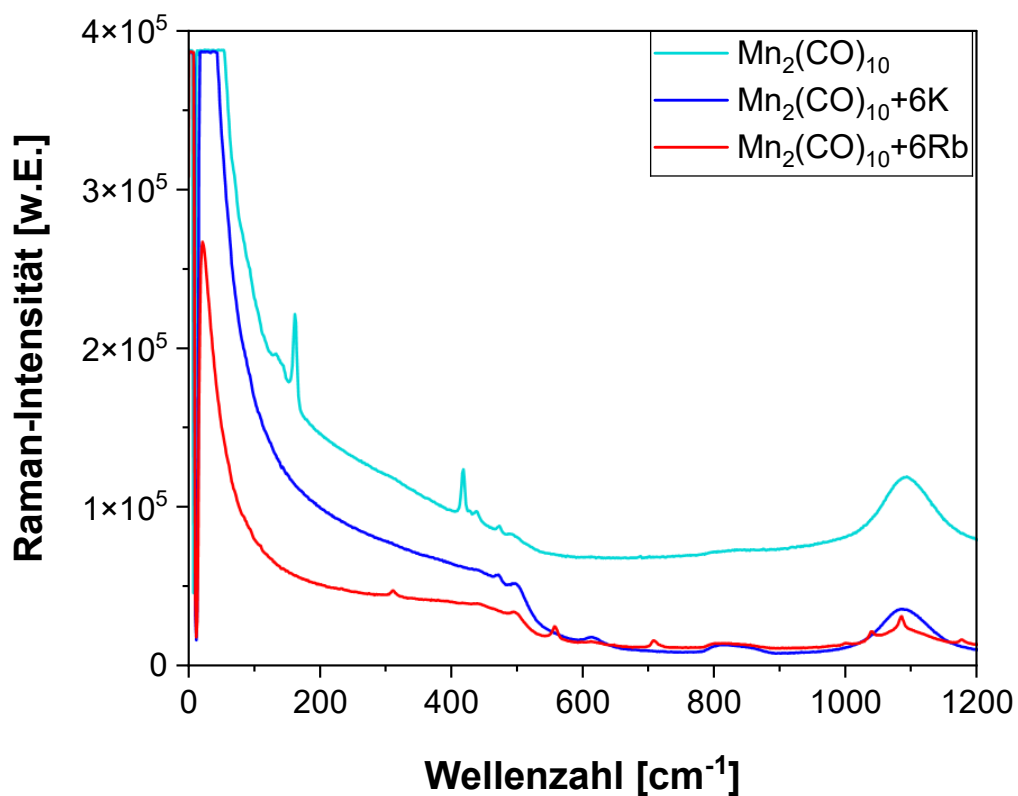


Abbildung 99: Ramanspektrum von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit und ohne sechs Äquivalente Alkalimetall (Kalium oder Rubidium) von 0-1200 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

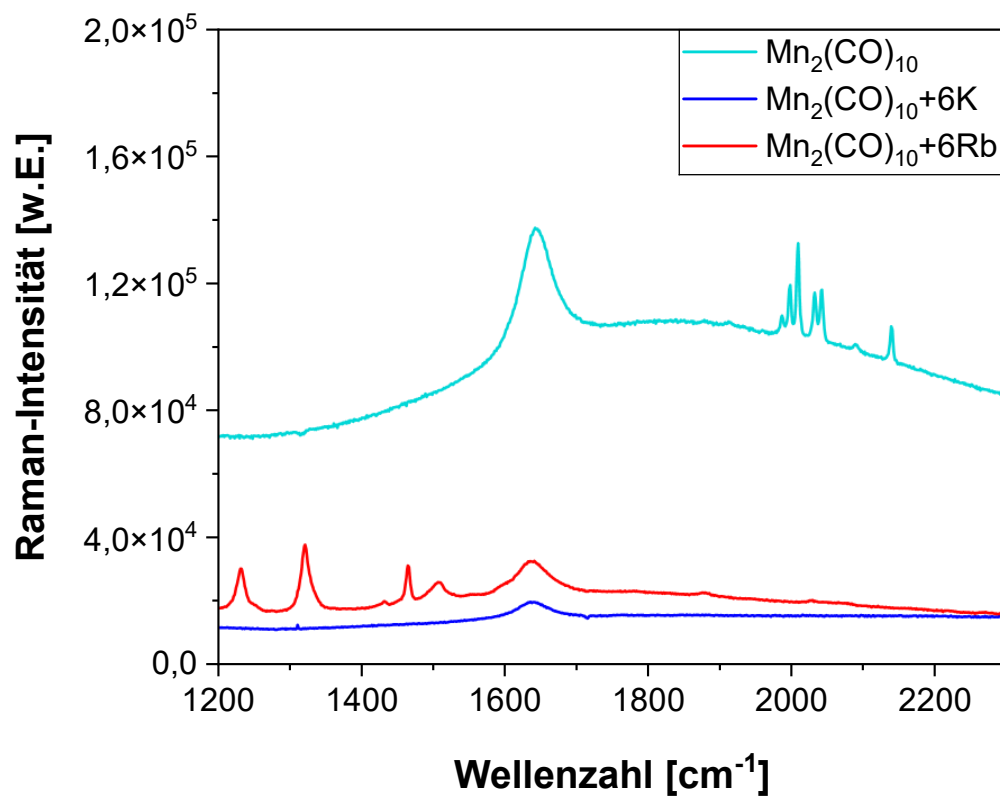


Abbildung 100: Ramanspektrum von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit und ohne sechs Äquivalente Alkalimetall (Kalium oder Rubidium) von 1200-2300 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Verbindungen im Bereich der Übergangsmetallcarbonylate als Einkristalle isoliert und röntgenographisch charakterisiert. Die Synthesen wurden in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel in Eintopf-Reaktionen durchgeführt. Die Schlenkgefäße wurden meistens bei tiefen Temperaturen von $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Des Weiteren wurden auch Ansätze in Hochdruckampullen präpariert und bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Bei den Gruppe 7 Carbonylaten konnte die bisher fehlende Kristallstruktur des $[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) charakterisiert werden (s. Kapitel 4.3, 4.4, 4.5). Neben den Kaliumsalzen des Carbonylats in $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ und $\text{K}_6[\text{Re}(\text{CO})_4]_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ konnte auch die hydridische Spezies $[\text{HM}(\text{CO})_4]^{3-}$ für beide Metalle isoliert werden. Diese konnte bisher nur NMR- und infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden.^[32] Einen Einblick in die Reduktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zu $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ konnte mit dem ersten aminosubstituierten Carbonylat $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ in den Verbindungen $[\text{A}@(2.2.2)\text{crypt}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{NH}_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) und $[\text{Rb}@[18]\text{Krone-6}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot ([18]\text{Krone-6})$ gewonnen werden (s. Kapitel 4.1 und 4.2). Dieses kann als Intermediat zwischen den beiden Carbonylaten $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ betrachtet werden. Trotz der Tatsache, dass Ammin im Vergleich zum Carbonylliganden ein deutlich schlechterer Ligand ist, wurden in vielen der präparierten Schlenkgefäße Kristalle, die das $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ enthalten, als Nebenprodukte gefunden. Die Isolation dieser Spezies liefert also neue Hinweise, dass die Reduktion in flüssigem Ammoniak womöglich über Ammino-Zwischenstufen läuft, da sich aufgrund der schlechteren Ligandeigenschaften dieser einfacher abspalten lassen sollte als Carbonylliganden. Das Anion $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$ kann deshalb auch potentiell für Funktionalisierungsansätze verwendet werden, was in Zukunft untersucht werden sollte. Versuche, die analoge Rheniumspezies zu synthetisieren, waren bisher erfolglos und sollten daher das Ziel weiterer Forschung sein. Mit den Verbindungen $\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$ und $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$ wurde das neue zweikernige Metallcarbonylat $[\text{M}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) isoliert (s. Kapitel 4.6 und 4.7). Dieses stellt das bisher höchst reduzierte zweikernige Carbonylat dar. Mit der Kristallstruktur von $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{NH}_3$ konnte das zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ isostrukturelle Carbonylat $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ isoliert werden (s. Kapitel 4.8). Das $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ konnte bisher nur in Gasphasenexperimenten untersucht werden, wodurch die gefundene Verbindung den strukturellen Beweis einer isoelektronischen Spezies für die vorherigen Gasphasenexperimente liefert.^[88]

Im Bereich der Gruppe 6 Carbonylate konnten einige neue Kristallstrukturen und Einblicke in die Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak gewonnen werden. Mit der Charakterisierung der Verbindungen

[Rb@((2.2.2)crypt)][Mo(CO)₅(CONH₂)] · NH₃ und [A@((2.2.2)crypt)]₂[M(CO)₅] · 4 NH₃ (A = K, M = Cr; A = Rb, M = Mo, W) erschließt sich der Ablauf der Reduktion der Hexacarbonyl in flüssigem Ammoniak zum Metallpentacarbonylat(–II) (s. Kapitel 5.2 und 5.3). Die Reaktion läuft analog zur *Hieber'schen Basenreaktion* ab, wobei statt Hydroxid als Base Amid das Kohlenstoffatom eines Carbonylliganden angreift. Dabei entsteht in einem Ein-Elektronenprozess ein heteroleptisches Metallcarbonylcarbamoylat [Mo(CO)₅(CONH₂)][–] als Zwischenstufe. In einem weiteren Schritt wird Formamid abgespalten und das [M(CO)₅]^{2–} gebildet. Mit der Charakterisierung der Verbindung [K@([18]Krone-6)]₂[M(CO)₅] · 3 NH₃ (M = Cr, Mo, W) konnte die quadratisch pyramidale Form des [M(CO)₅]^{2–} Anions kristallisiert werden (s. Kapitel 5.1). Die Wahl des Chelatmittels spielte dabei eine große Rolle, da bei Experimenten mit ((2.2.2)crypt) ausschließlich die trigonal bipyramidale Form isoliert wurde.^[29,42] Mit der Verbindung Rb₃[Mo₂(CO)₆(η-NH₂)₃] · 2 NH₃ konnte das Anion [Mo₂(CO)₆(η-NH₂)₃]^{3–} als Ammoniakatstruktur isoliert werden (s. Kapitel 5.4). Das Motiv ist analog zu der Hydroxido-verbrückten Struktur [M₂(CO)₆(η-OH)₃]^{3–} (M = Cr, Mo, W), die bereits *Hieber et al.* und *Kaas* beschrieben haben.^[41,42] Die beiden heteroleptischen Metallcarbonylatverbindungen K₃[W(CO)₃{(CH)₂O₂}(C₁₈O₆H₃₆)] · 7 NH₃ und [K@((2.2.2)crypt)]₂K₂[Cr₂(CO)₆(NH₃)(C₁₆O₆H₃₂)] · 5 NH₃ stellen nicht nur neue Struktur motive dar, sondern lassen Rückschlüsse auf auftretende Nebenreaktionen ziehen (s. Kapitel 5.5 und 5.6). In beiden Verbindungen ist es zu Fragmentierungen der eingesetzten Chelatmittel ([18]Krone-6) und ((2.2.2)crypt) durch überschüssiges Alkalimetall in Ammoniak gekommen. Es ist bekannt, dass sich bei Reduktion von Carbonylkomplexen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak das Acetylendiolat bildet.^[11,12,14] Im Falle der Verbindung K₃[W(CO)₃{(CH)₂O₂}(C₁₈O₆H₃₆)] · 7 NH₃ wurde dieses von Ammoniak als Protonendonator in Anwesenheit von Kalium zum Ethendiolat weiter umgesetzt, welches dann als Ligand neben einem Kronenetherfragment an das Wolframcarbonyl koordiniert.^[102] Die Besonderheit der Verbindung [K@((2.2.2)crypt)]₂K₂[Cr₂(CO)₆(NH₃)(C₁₆O₆H₃₂)]₂ · 5 NH₃ besteht darin, dass das zweikernige Chromcarbonylat verschieden valente Chromatome innerhalb des Komplexanions [Cr₂(CO)₆(NH₃)(C₁₆O₆H₃₂)]^{2–} enthält. Die beiden Atome unterscheiden sich um zwei Valenzelektronen durch Koordination von einem Amminligand an einem der beiden Chromatome.

Im Bereich der Gruppe 9 konnten zwei neue Carbonylate charakterisiert werden. Das Anion [Rh₃(CO)₇]^{3–} in [K@((2.2.2)crypt)]₆[Rh₃(CO)₃(μ₂-CO)₃(μ₃-CO)₂]₂ · 11 NH₃ stellt ein dreikerniges homoleptisches Rhodiumcarbonylat dar, in welchem die Carbonylliganden in drei verschiedenen Koordinationsmodi auftreten (s. Kapitel 6.1). Bisher wurde dies nur in heteroleptischen Rhodiumcarbonylkomplexen beobachtet.^[109,110] Mit dem Cobaltcarbonylat [Co(CO)₃(CO₂)]^{3–} in der Verbindung Rb₈[Co(CO)₃(CO₂)](OH)₂ · 8 NH₃ konnte eine neue Variante des [Co(CO)₄][–] isoliert

werden (s. Kapitel 6.2). Die Koordination des Carbonitliganden $(\text{CO}_2)^{2-}$ ist vergleichbar mit der Koordination, die von Carbenkomplexen eingegangen wird und ähnlich in der $[\text{Fe,Ni}]\text{CO}$ -Dehydrogenase auftritt. Hier tragen die Alkalimetallkontakte zum Komplexanion maßgeblich zur Stabilisierung bei, wohingegen bei der Hydrogenase zwei Metallzentren an der CO_2 -Koordination beteiligt sind.^[117]

Bei Umsetzungen von Metallcarbonylen mit heteroatomaren Gruppe 14/15 Festkörpern konnte zum einen ein Doppelsalz des lange bekannten Sb_7^{3-} Cluster mit Amid in der Verbindung $\text{K}_6[\text{Sb}_7](\text{NH}_2)_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ charakterisiert werden (s. Kapitel 7.1). Aufgrund der langen Kristallisationszeit konnte eine gute Kristallqualität erzielt werden, jedoch hat sich so Amid in die Kristallstruktur eingelagert, was eine Neuheit darstellt. Zum anderen konnte mit $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ in $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}]_3[\text{Sn}_8\text{Bi}] \cdot 7 \text{NH}_3$ ein neuer Zinnbismuthidcluster isoliert werden (s. Kapitel 7.1). Neben dem Anion $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$ stellt es den einzigen Pnictogentetrelid-Cluster dar, der sich strukturell vom homoatomaren Gruppe 14 Cluster E_9^{4-} ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) ableitet.^[120] Der Versuch, heteroatomare Gruppe 14/15 Cluster mit Übergangsmetallkomplexen zu funktionalisieren, war bisher erfolglos und sollte daher weiterverfolgt werden.

Bei dem Versuch, Raman-Spektroskopie in flüssigem Ammoniak durchzuführen, konnte ein Messaufbau eingerichtet werden, was erstmals die Untersuchung der Reaktion von Metallcarbonylen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak ermöglicht (Kapitel 8). Dies war mithilfe eines einbaubaren Kryostaten möglich, um während der gesamten Messung die notwendigen tiefen Temperaturen zu halten. Die Küvetten waren so gestaltet, dass unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden konnte. Bisher konnten jedoch keine Carbonylate in Ammoniak-Lösungen beobachtet werden. Ursache dafür ist vermutlich eine zu geringe Löslichkeit oder Konzentration der entstehenden Spezies. Ziel weiterer Forschung sollte es daher sein, weitere Raman-Experimente mit Metallcarbonylen in flüssigem Ammoniak durchzuführen, sowie einen analogen Messaufbau für IR-Spektroskopie in flüssigem Ammoniak zu entwickeln. Der Einsatz von flüssigem Ammoniak erfordert Küvettenmaterial, welches auf tiefe Temperaturen und Luftausschluss ausgelegt ist. Im Rahmen dieser Arbeit war es leider, aufgrund der aufwendigen Entwicklung einer eigenen Messzelle, nicht möglich, die Messsysteme in flüssigem Ammoniak mittels IR-Spektroskopie zu untersuchen. Trotz des hohen apparativen Aufwands sollte dies jedoch weiterverfolgt werden, da die IR-Absorption von Lösungen üblicherweise stärker ist als der Ramaneffekt. Die Reduktion der Metallcarbonyle in Lösung sollte daher vermutlich infrarotspektroskopisch besser beobachtet werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, 57, 749.
- [2] L. Mond, C. Langer, *J. Chem. Soc., Trans.* **1891**, 59, 1090.
- [3] W. Hieber, F. G. A. Stone, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 1.
- [4] J. S. Anderson, *Nature* **1932**, 130, 1002.
- [5] a) R. V. G. Ewens, M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, 35, 681; b) L. O. Brockway, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 828.
- [6] J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, 22, 3322.
- [7] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 204, 145.
- [8] W. Hieber, *Z. Elektrochem.* **1934**, 158.
- [9] a) H. Behrens, *Angew. Chem.* **1949**, 61, 444; b) H. Behrens, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 321; c) H. Behrens, R. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 281, 190.
- [10] a) H. Behrens, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 521; b) H. Behrens, R. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 291, 122; c) H. Behrens, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 1.
- [11] W. Büchner, E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 1121.
- [12] W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 2111.
- [13] E. Weiss, W. Büchner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 330, 251.
- [14] W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 1229.
- [15] S. G. Hentges, D. G. Kalina, G. P. Hagen, J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 79.
- [16] C. P. Parnell, G. P. Hagen, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3605.
- [17] C. E. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1557.
- [18] C. A. Seely, *J. Franklin Inst.* **1871**, 91, 110.
- [19] S. M. Tiefenthaler, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, 649, e202200286.
- [20] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie - Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, Berlin: De Gruyter, 103. Auflage, **2016**.
- [21] J. E. Ellis, P. T. Barger, M. L. Winzenburg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 19, 686.
- [22] J. E. Ellis, C. P. Parnell, G. P. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3605.

- [23] a) J. E. Ellis, P. T. Barger, M. L. Winzenburg, G. F. Warnock, *L. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 521; b) W. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 168.
- [24] K. M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson, J. E. Ellis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 1190.
- [25] H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2434.
- [26] R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2966.
- [27] a) M. C. Palazzotto, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8264; b) G. F. P. Warnock, J. Sprague, K. L. Fjare, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 672.
- [28] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, 4, 1354.
- [29] J. Zhai, L. Xu, *Acta Cryst. C* **2011**, 67, 202.
- [30] W. H. G. Wagner, *Z. Naturforsch.* **1957**, 12B, 478.
- [31] J. E. Ellis, R. A. Faltynek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 0, 966.
- [32] G. F. P. Warnock, L. C. Moodie, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2131.
- [33] P. T. Barger, M. L. Winzenburg, J. E. Ellis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 0, 686.
- [34] a) C. Lorenz, M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1678; b) S. M. Tiefenthaler, F. Kleemiss, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 648, e202100378.
- [35] O. Härtl, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2012**.
- [36] H. Borrmann, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, *Acta. Cryst.* **1997**, C53, 19.
- [37] a) C. Cesari, J.-H. Shon, S. Zacchini, L. A. Berben, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 9503; b) I. Ciabatti, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, *J. Clust. Sci.* **2014**, 25, 115; c) I. Ciabatti, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, T. Lovato, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4384; d) P. Chini, G. Longoni, *J. Chem. Soc., A* **1970**, 1542; e) C. Cesari, I. Ciabatti, C. Femoni, M. C. Iapalucci, F. Mancini, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 1655.
- [38] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie - Band 1: Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, Berlin: De Gruyter, 103. Auflage, **2016**.
- [39] M. Sellin, I. Krossing, *Accounts Chem. Res.* **2023**, 56, 2776.
- [40] S. Vigoureux, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2205.
- [41] G. Braun, W. Beck, W. Hieber, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 795.
- [42] M. Kaas, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2019**.

- [43] a) M. Guttman, D. Ventur, K. Wieghardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 3086; b) H. Bengaard, J. Glerup, A. Gumm, S. Larsen, P. Andersen, *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 1313.
- [44] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Czaja, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8990.
- [45] a) D. J. Darensbourg, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3648; b) D. J. Darensbourg, J. D. Draper, D. L. Larkins, B. J. Frost J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2538; c) C. M. Alvarez, R. Garcia-Rodríguez, J. M. Martin-Alvarez, D. Miguel, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1201.
- [46] A. Alzamly, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, J. Le Roy, M. Murugesu, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11492.
- [47] a) M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, D. Burns, D. A. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3127; b) M. Y. Darensbourg, H. L. C. Barros, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3286.
- [48] L. Hackspill, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* **1905**, 141, 106.
- [49] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Wiesbaden: Springer, 8. Auflage, **2015**.
- [50] S. C. GmbH, *Stoe winxpow*, Darmstadt, **2016**.
- [51] Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAlisPro 171.41.83a 64-bit ed.*, Oxford England, **2020**.
- [52] a) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112; c) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, 71, 3.
- [53] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, 71, 3.
- [54] F. Kleemiss, O. V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L. J. Bourhis, A. Genoni, L. A. Malaspina, D. Jayatilaka, J. L. Spencer et al., *Chem. Sci.* **2020**, 12, 1675.
- [55] K. Brandenburg, *Diamond 4.6.1 ed.*, Crystal Impact GbR Bonn, **2019**.
- [56] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, 2. Aufl., Hoboken: Wiley-VHC, Hoboken: Wiley-VHC, **2019**.
- [57] B. Eisenmann, J. Klein, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1156.
- [58] R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1837.
- [59] E. R. Bullock, *Dissertation*, Virginia State University, **2000**.
- [60] Bruker BioSpin, *Topspin Version 3.2*, Billerica, Massachusetts, **2012**.

- [61] Spek, A. L. *PLATON- A Multipurpose Crystallographic Tool*, Universität Utrecht, Utrecht, Niederlande, **2003**.
- [62] A. Rosa, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, J. G. Snijders, G. te Velde, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5690.
- [63] R. Seidel, B. Schnautz, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1710.
- [64] D. S. Marynick, S. Askari, D. F. Nickerson, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 868.
- [65] C. Suchentrunk, T. Roßmeier, N. Korber, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2009**, *2*, 162.
- [66] C. Suchentrunk, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2006**.
- [67] H. Nuss, M. Jansen, *Acta Cryst. E* **2005**, *61*, 3142.
- [68] S. Gärtner, M. Hamberger, N. Korber, *Crystals* **2015**, *5*, 275.
- [69] D. M. Thompson, M. Bengough, M. C. Baird, *Organometallics* **2002**, *21*, 4762.
- [70] M. S. Corrairie, C. K. Lai, Y. Zhen, M. R. Churchill, L. A. Buttrey, J. W. Ziller, J. D. Atwood, *Organometallics* **1992**, *11*, 35.
- [71] R. Dobson, L. W. Houk, *Inorganica Chim. Acta* **1967**, *1*, 287.
- [72] E. A. McNeill, F. R. Scholer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6243.
- [73] P. Kurz, B. Spingler, T. Fox, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3789.
- [74] F. B. M. van Zon, P. S. Kirlin, B. C. Gates, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2218.
- [75] M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, D. Burns, D. A. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3127.
- [76] S. J. Lippard, *Progress in Inorganic Chemistry*, Interscience, New York, **1985**.
- [77] Ulmer, S. W., Skarstad, P. M., Burlitch, J. M., & Hughes, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4469.
- [78] J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 1.
- [79] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1609.
- [80] L. F. Dahl, R. E. Rundle, *Acta Cryst* **1963**, *16*, 419.
- [81] S. Gärtner, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2009**.
- [82] W. Hieber, W. Beck, G. Zeitler, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 364.
- [83] S. W. Kirtley, J. P. Olsen, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4532.
- [84] R. Bau, S. W. Kirtley, T. N. Sorrell, S. Winarko, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 988.

- [85] M. Sellin, M. Seiler, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300908.
- [86] C. J. Papile, H. Knözinger, B. C. Gates, *Langmuir* **2000**, *16*, 5661.
- [87] a) M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, L. Garavaglia, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *J. Clust. Sci.* **2001**, *12*, 223; b) R. Bau, B. Fontal, H. D. Kaesz, M. R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6374.
- [88] Y. Xie, H. F. Schaefer III, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8746.
- [89] S. C. Fletcher, M. Poliakoff, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3597.
- [90] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [91] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354.
- [92] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748.
- [93] C. Janiak, D. Gudat, P. Kurz, *Moderne anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2018**.
- [94] T. Ottersen, P. Svanström, G. J. T. Tiddy, P. Heimbach, U. Skoglund, *Acta Chem. Scand. A* **1975**, *29*, 939.
- [95] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [96] E. G. O. Ruff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 828.
- [97] M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner, C. Koch, T. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4483.
- [98] M. A. Bakar, H. K. Fun, K. Chinnakali, S. G. Teoh, O. B. Shawkataly, F. M. Lopez, *Acta Cryst. C* **1993**, *49*, 582.
- [99] J. Becica, A. B. Jackson, W. G. Dougherty, W. Scott Kassel, N. M. West, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8738.
- [100] J.-S. Song, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11134.
- [101] M. E. Fraser, S. Fortier, A. Rodrigue, J. W. Bovenkamp, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 816.
- [102] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organische Chemie*, Berlin Heidelberg: Springer, **2013**.
- [103] C. D. Beard, L. Carr, M. F. Davis, J. Evans, W. Levason, L. D. Norman, G. Reid, M. Webster, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4399.
- [104] a) A. R. Sadique, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7774; b) W. E. Hatfield, J. H. Helms, P. Singh, W. M. Reiff, L. Takács, J. Ensling, *Transit. Met. Chem. (Transition Metal Chemistry)* **1992**, *17*, 204.
- [105] S. Li, R. B. King, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6879.

- [106] a) F. A. Cotton, M. Extine, G. W. Rice, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 176; b) J. L. Petersen, R. K. Brown, J. M. Williams, R. K. McMullan, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3493.
- [107] A. Alzamly, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, J. Le Roy, M. Murugesu, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11492.
- [108] C. M. Alvarez, R. García-Rodríguez, J. M. Martín-Alvarez, D. Miguel, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1201.
- [109] M. Green, J. A. K. Howard, A. Bray, O. Johnson, F. G. A. Stone, *Acta Cryst. A* **1984**, *40*, C295-C295.
- [110] F. Faraone, S. Lo Schiavo, G. Bruno, P. Piraino, G. Bombieri, *Dalton Trans.* **1983**, *0*, 1813.
- [111] C. H. Wei, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2384.
- [112] G. G. Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 732.
- [113] W. R. Robinson, D. P. Schussler, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 848.
- [114] P. Zimmermann, D. Ar, M. Rößler, P. Holze, B. Cula, C. Herwig, C. Limberg, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 2342.
- [115] J. Fessler, J.-H. Jeoung, H. Dobbek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8560.
- [116] P. Zimmermann, S. Hoof, B. Braun-Cula, C. Herwig, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7230.
- [117] M. Can, F. A. Armstrong, S. W. Ragsdale, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4149.
- [118] R. J. Wilson, N. Lichtenberger, B. Weinert, S. Dehnen, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8506.
- [119] Y.-H. Xu, N. V. Tkachenko, I. A. Popov, L. Qiao, A. Muñoz-Castro, A. I. Boldyrev, Z.-M. Sun, *Nature Commun.* **2021**, *12*, 4465.
- [120] Y. R. Lohse, B. Weinert, B. Peerless, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2024**, *650*, e202300229.
- [121] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatas, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6267.
- [122] F. Kraus, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2005**.
- [123] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770.
- [124] T. Hanauer, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2007**.
- [125] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313.

- [126] a) U. Friedrich, N. Korber, *ChemistryOpen* **2016**, 5, 306; b) U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10544.
- [127] S. Gärtner, N. Korber, *Zintl Ions* **2011**, 140, 25.
- [128] U. Gupta, A. C. Reber, P. A. Clayborne, J. J. Melko, S. N. Khanna, A. W. Castleman, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10953.
- [129] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5715.
- [130] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor, P. Pyykko, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1535.
- [131] U. Friedrich, F. Schmidt, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2024**, *Accepted Manuscript*.
- [132] *Origin*, OriginLab Corporation, Northhampton, MA, USA.
- [133] T. Ujike, Y. Tominaga, *J Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 485.
- [134] D. M. Adams, I. D. Taylor, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1982**, 78, 1051.
- [135] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1969**, 23, 325.
- [136] J. E. Ellis, R. A. Faltynek, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1801.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Überblick über die möglichen Struktur motive der Carbonylate. Lila: Metallatom, grau: Kohlenstoffatom, rot: Sauerstoffatom.	10
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Schutzgas-/Vakuumapparatur.	15
Abbildung 3: Schematische Abbildung der Glasapparatur der Alkalimetall darstellung.	16
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Destillationsapparatur. A: Kolben, B: Kolben, C: Harfenteil.	17
Abbildung 5: Schematische Abbildung der Glasapparatur zum Seigern.	17
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Tantal-Schweißanlage.	18
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Apparatur zur Kondensation von Ammoniak.	19
Abbildung 8: Apparatur zum Kaltaufsetzen von Kristallen.	21
Abbildung 9: Schematischer Aufbau des Röntgendiffraktometers	22
Abbildung 10: Messaufbau für Raman-Messungen in flüssigem Ammoniak.	23
Abbildung 11: Cryostat „CoolSpek“ der Firma UNISOKU.	24
Abbildung 12: Verwendetes Temperaturprogramm für die Synthese von K_8SnSb_4	26
Abbildung 13: Pulverdiffraktogramm des Festkörpers K_8SnSb_4 . schwarz: gemessenes Diffraktogramm, lila und grün: Reflexprofil für K_8SnSb_4 aus der Literatur, blau: Reflexprofil für K_3Sb aus der Literatur; X-Achse: 2θ [°], Y-Achse: relative Intensität [%].	26
Abbildung 14: Pulverdiffraktogramm von K_2Se . Blau: gemessenes Diffraktogramm, lila: Reflexprofil für K_2Se aus der Literatur. X-Achse: 2θ [°], Y-Achse: relative Intensität [%].	27
Abbildung 15: Darstellung $Mo(CO)_4(TMEDA)$ mit Labeln für die H-Atome.	28
Abbildung 16: Logische Einheit der Verbindung $[Rb@([18]Krone-6)]_2[Mn(CO)_4(NH_3)]_3 \cdot ([18]Krone-6)$. Symmetriecodes: Atom' (2-x, 1-y, 1-z) und Atom# (-x, 1-y, 1-z). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	32
Abbildung 17: Darstellung der Umgebung des leeren Kronenethermoleküls mit Wasserstoff-Brücken. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	33
Abbildung 18: Darstellung des Ionenpaares der Verbindung $[Rb@([18]Krone-6)]_2[Mn(CO)_4(NH_3)]_2 \cdot ([18]Krone-6)$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	33
Abbildung 19: Elementarzelle der Verbindung $[Rb@([18]Krone-6)]_2[Mn(CO)_4(NH_3)]_2 \cdot ([18]Krone-6)$. entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	34
Abbildung 20: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[K@ (2.2.2) crypt][Mn(CO)_4(NH_3)] \cdot 3 NH_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	37
Abbildung 21: Darstellung des $[Mn(CO)_4(NH_3)]^-$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	38
Abbildung 22: Elementarzelle der Verbindung $[K@ (2.2.2) crypt][Mn(CO)_4(NH_3)] \cdot 3 NH_3$ entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse. Zur besseren	

Übersichtlichkeit sind die $[K@(\text{2.2.2})\text{crypt}]$ -Einheiten im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt, sowie deren Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	39
Abbildung 23: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[K@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	42
Abbildung 24: Darstellung des $[\text{HMn}(\text{CO})_4]^{2-}$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	43
Abbildung 25: Elementarzelle der Verbindung $[K@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{HMn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	44
Abbildung 26: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	46
Abbildung 27: Darstellung der Umgebung des $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	47
Abbildung 28: Darstellung der Kaliumumgebungen in der Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	48
Abbildung 29: Elementarzelle der Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	49
Abbildung 30: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{K}_6[\text{Re}(\text{CO})_4]_2 \cdot 7 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	51
Abbildung 31: Darstellung der sechs Kaliumumgebungen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	52
Abbildung 32: Elementarzelle der Verbindung $\text{K}_6[\text{Re}(\text{CO})_4]_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	53
Abbildung 33: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	55
Abbildung 34: Darstellung der Rubidiumumgebungen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	56
Abbildung 35: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}_2(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	57
Abbildung 36: Logische Einheit der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$. Symmetrie-Code: (1/2-x, 1/2-y, 1-z). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	60
Abbildung 37: Koordinationssphäre der zwei kristallographisch unabhängigen Rubidiumatome der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	60
Abbildung 38: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	61
Abbildung 39: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}_2(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	62

- Abbildung 40: Asymmetrische Einheit (links) und anionische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{NH}_3$. Symmetriecode: $(-x, 1-y, 1-z)$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 65
- Abbildung 41: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse (oben) und a -Achse (unten). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die $\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}$ -Einheiten im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt, sowie dessen Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 66
- Abbildung 42: Skizze des Isolobal-Konzepts von Ethen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ aus der Nobelpredlesung von *R. Hofmann*.^[90] 67
- Abbildung 43: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{K}@([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 71
- Abbildung 44: Darstellung des quadratisch pyramidalen $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 71
- Abbildung 45: Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}@([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 72
- Abbildung 46: Logische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 75
- Abbildung 47: Darstellung des $[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$ Anions. Symmetriecode: $(1-x, 1-y, z)$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 76
- Abbildung 48: Darstellung der Berechnung von δ nach *Guggenberg* und *Muetterties* für C_{4v} - und D_{3h} -Symmetrie. 76
- Abbildung 49: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der b/c -Fläschendiagonale. Zur besseren Übersicht sind die Kryptandmoleküle im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt sowie die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 77
- Abbildung 50: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 4 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen c -Achse. Zur besseren Übersicht sind die Kryptandmoleküle im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt sowie die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 78
- Abbildung 51: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}][\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)] \cdot \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 80
- Abbildung 52: Darstellung des $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 82
- Abbildung 53: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}][\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)] \cdot \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 82

- Abbildung 54: Darstellung eines $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CONH}_2)]^-$ Komplexpaares unter Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 83
- Abbildung 55: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 85
- Abbildung 56: Darstellung der Rubidiumumgebungen in der Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 % 87
- Abbildung 57: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NH}_2)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind Kontakte zwischen den Rubidiumatomen mit deren Koordinationspartnern nicht abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 88
- Abbildung 58: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 90
- Abbildung 59: Darstellung der anionischen Einheit der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$. Die Kronenetherkette ist zur Übersichtlichkeit im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 91
- Abbildung 60: Darstellung der Koordinationsumgebung der Alkalimetalle K2 und K3. Die angedeutete Kronenetherkette, sowie die CO-Liganden sind zur Übersichtlichkeit im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 92
- Abbildung 61: Mechanismus zur Bildung von Ethendiol aus dem Acetylendiol.^[102] 92
- Abbildung 62: Elementarzelle der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen a -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome nicht mit angezeigt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 93
- Abbildung 63: Elementarzelle der Verbindung $\text{K}_3[\text{W}(\text{C}_{18}\text{O}_6\text{H}_{36})\{(\text{CH})_2\text{O}_2\}(\text{CO})_3] \cdot 7 \text{NH}_3$ entlang der kristallographischen b -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome nicht mit angezeigt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 93
- Abbildung 64: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_2\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 95
- Abbildung 65: Darstellung des $\text{K}[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]^-$ Komplexes. Zur besseren Übersichtlichkeit wird das Kryptand-Fragment im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 96
- Abbildung 66 Darstellung des $\text{K}[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]^-$ Komplexes (links) und aus theoretischen Berechnungen erhaltene $\text{Cr}_2(\text{CO})_8$ (rechts).^[105] Zur besseren Übersichtlichkeit wird das Kryptand-Fragment im „Wires and

Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	97
Abbildung 67: Mechanismus zur Bildung des $(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})^{2-}$ Fragments.	98
Abbildung 68: Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_2\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{C}_{16}\text{O}_6\text{H}_{32})(\text{NH}_3)(\text{CO})_6]_2 \cdot 5 \text{ NH}_3$ entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome nicht mit angezeigt, sowie das Kryptand-Fragment im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	98
Abbildung 69: Asymmetrische und logische Einheit der Verbindung $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{ NH}_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	102
Abbildung 70: Darstellung des $[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]^{3-}$ Anions von oben (links) und vorne (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	102
Abbildung 71: Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{ NH}_3$ entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht abgebildet, sowie die (2.2.2)crypt-Moleküle im „Wires and Sticks“-Modell dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	105
Abbildung 72: Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}]_6[\text{Rh}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]_2 \cdot 11 \text{ NH}_3$ entlang der <i>a/c</i> -Flächendiagonalen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	106
Abbildung 73: Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ NH}_3$. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	108
Abbildung 74: Darstellung des $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]^{3-}$ Anions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	109
Abbildung 75: Koordinationssphäre der acht Rubidiumkationen. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	110
Abbildung 76: Darstellung der quadratisch pyramidal umgebenen Hydroxidionen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	111
Abbildung 77: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ NH}_3$ entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	111
Abbildung 78: Elementarzelle der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ NH}_3$ entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome sowie die Kontakte zu den Rubidium-Kationen nicht mit abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	112
Abbildung 79: Logische Einheit der Verbindung $\text{K}_6[\text{Sb}_7](\text{NH}_2)_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$. Symmetriecodes: Atom# ($-1/2+y$, $3/2-z$, $1-x$) und Atom' ($1-z$, $1/2+x$, $3/2-y$). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %...	116
Abbildung 80: Umgebung des Amid-Stickstoffatoms der Verbindung $\text{K}_6[\text{Sb}_7](\text{NH}_2)_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome	

nicht abgebildet. Zur besseren Darstellung des verzerrten Kalium-Oktaeders sind Kontakte zwischen den Kaliumatomen dargestellt. Symmetriecodes: Atom# ($1/2-z$, $1-x$, $-1/2y$) und Atom' ($1-y$, $1/2+z$, $1/2-x$). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	117
Abbildung 81: Koordinationssphären der Atome K1 und K2. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	117
Abbildung 82: Elementarzelle der Verbindung $K_6[Sb_7](NH_2)_3 \cdot 6 NH_3$ entlang der kristallographischen c -Achse. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	118
Abbildung 83: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[Rb@(2.2.2)crypt]_3[Sn_8Bi] \cdot 7 NH_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	121
Abbildung 84: Darstellung des $[Sn_8Bi]^{3-}$ Clusters. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	122
Abbildung 85: Elementarzelle der Verbindung $[Rb@(2.2.2)crypt]_3[Sn_8Bi] \cdot 7 NH_3$ entlang der kristallographischen c -Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.	124
Abbildung 86: Ramanspektrum von Ammoniak von $0-1200\text{ cm}^{-1}$. x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	127
Abbildung 87: Darstellung der Deformationsschwingungen δ_s und δ_{as} von Ammoniak.	127
Abbildung 88: Ramanspektrum von Ammoniak von $1200-2200\text{ cm}^{-1}$. x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	128
Abbildung 89: Ramanspektrum von $M(CO)_4(TMEDA)$ ($M = Mo, W$) von $0-1200\text{ cm}^{-1}$. x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	129
Abbildung 90: Ramanspektrum von $M(CO)_4(TMEDA)$ ($M = Mo, W$) von $1200-2400\text{ cm}^{-1}$. x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	129
Abbildung 91: Ramanspektrum von $Mo(CO)_4(TMEDA)$ mit und ohne vier Äquivalente Kalium von $0-1200\text{ cm}^{-1}$. X-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	130
Abbildung 92: Ramanspektrum von $Mo(CO)_4(TMEDA)$ mit und ohne vier Äquivalente Kalium von $1200-2300\text{ cm}^{-1}$. x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	131
Abbildung 93: Ramanspektrum von $W(CO)_4(TMEDA)$ mit und ohne vier Äquivalente Rubidium von $0-1200\text{ cm}^{-1}$. x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	132
Abbildung 94: Ramanspektrum von $W(CO)_4(TMEDA)$ mit und ohne vier Äquivalente Rubidium von $1200-2300\text{ cm}^{-1}$. x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	132
Abbildung 95: Ramanspektrum von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) von $0-1200\text{ cm}^{-1}$. x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	133
Abbildung 96: Ramanspektrum von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) von $1200-2300\text{ cm}^{-1}$. x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	134

Abbildung 97: Ramanspektrum von W(CO)_6 mit drei Äquivalenten Alkalimetall (Natrium oder Kalium) von 0-1200 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.....	135
Abbildung 98: Ramanspektrum von W(CO)_6 mit drei Äquivalente Alkalimetall (Natrium oder Kalium) von 1200-2300 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	135
Abbildung 99: Ramanspektrum von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit und ohne sechs Äquivalente Alkalimetall (Kalium oder Rubidium) von 0-1200 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	137
Abbildung 100: Ramanspektrum von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit und ohne sechs Äquivalente Alkalimetall (Kalium oder Rubidium) von 1200-2300 cm^{-1} . x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} ; y-Achse: Intensität.	137
Abbildung 101: ^1H -NMR-Spektrum des $\text{Mo(CO)}_4(\text{TMEDA})$ in CDCl_3	158

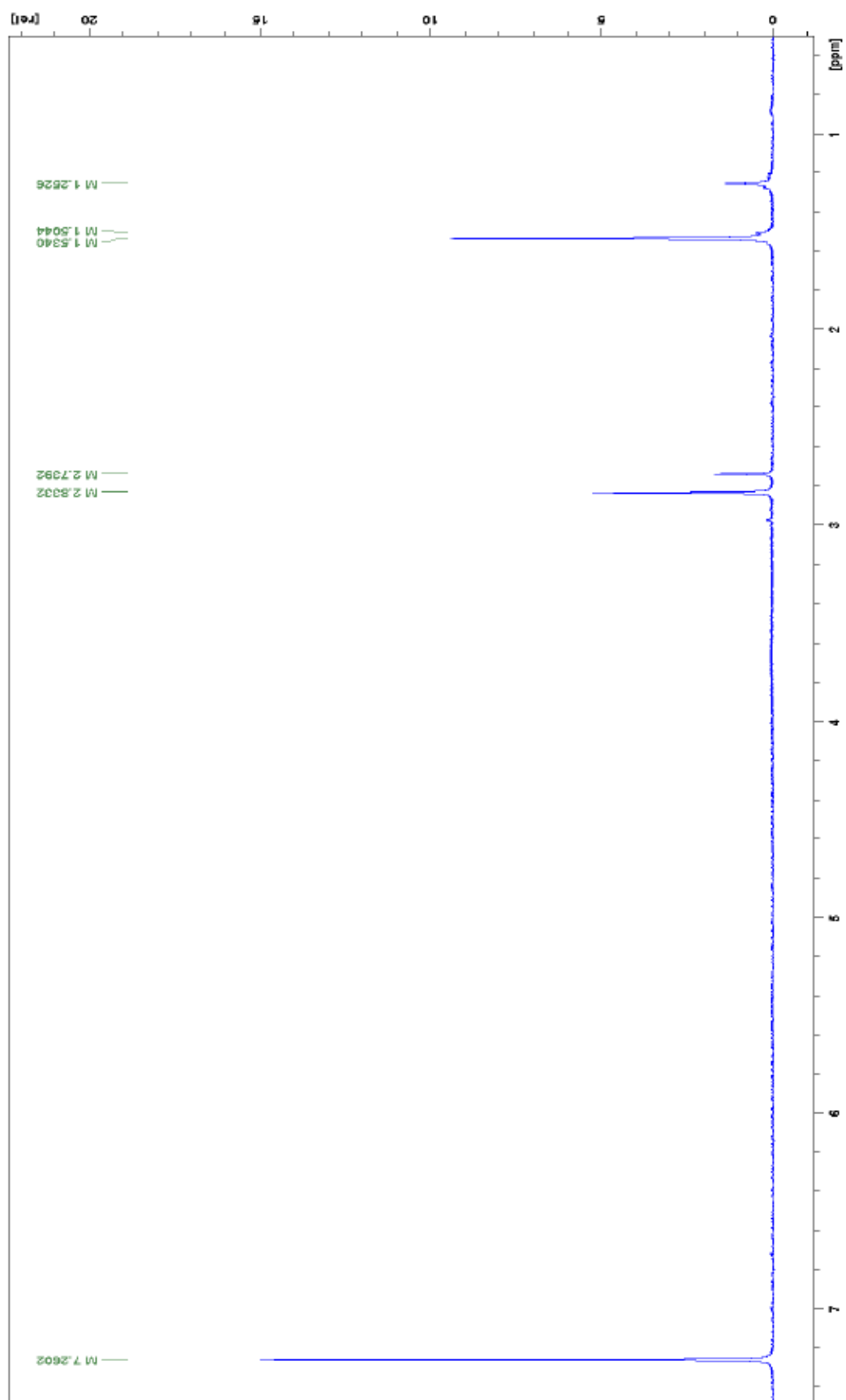
Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über ein- und mehrkernige Metallcarbonylate der 6. bis 10. Gruppe. ^[20] Die Tabelle aus der Literatur ist um die einkernigen Anionen $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{CO})_3]^{2-}$ erweitert.	11
Tabelle 2: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_2 \cdot ([18]\text{Krone-6})$	30
Tabelle 3: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $[\text{Rb}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]_2 \cdot ([18]\text{Krone-6})$	31
Tabelle 4: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $[\text{A}@(2.2.2)\text{crypt}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (A = K, Rb).	35
Tabelle 5: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindungen $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (1) und $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (2).	36
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungsabstände für die Verbindung $[\text{A}@(2.2.2)\text{crypt}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (A = K, Rb).	37
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungswinkel innerhalb des $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$	38
Tabelle 8: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $[\text{A}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{ NH}_3$ (A = K, M = Mn, Re; A = Rb, M = Mn).	40
Tabelle 9: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindungen $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}][\text{HMn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{ NH}_3$ (1), $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}][\text{HMn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{ NH}_3$ (2) und $[\text{K}@(2.2.2)\text{crypt}][\text{HRe}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{ NH}_3$ (3).	41
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungsabstände der Verbindung $[\text{A}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{HM}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{ NH}_3$ (A = K, M = Mn, Re; A = Rb, M = Mn).	42
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungswinkel des $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^-$	43
Tabelle 12: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{ NH}_3$	45
Tabelle 13: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot 2 \text{ NH}_3$	46
Tabelle 14: Einwaagen des Ansatzes FS411.	49
Tabelle 15: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{K}_6[\text{Re}(\text{CO})_4]_2 \cdot 7 \text{ NH}_3$	50
Tabelle 16: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{ NH}_3$	54
Tabelle 17: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Mn}(\text{CO})_8] \cdot 5 \text{ NH}_3$	55
Tabelle 18: Einwaagen Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{ NH}_3$	58
Tabelle 19: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Re}(\text{CO})_8] \cdot 4 \text{ NH}_3$	59
Tabelle 20: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{ NH}_3$	63
Tabelle 21: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $[\text{Rb}@(2.2.2)\text{crypt}]_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2] \cdot 4 \text{ NH}_3$	64
Tabelle 22: Einwaagen zur Synthese der der Verbindungen $[\text{K}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (1), $[\text{K}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Mo}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (2) und $[\text{K}@([18]\text{Krone-6})]_2[\text{W}(\text{CO})_5] \cdot 3 \text{ NH}_3$ (3).	68

Tabelle 23: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindungen [K@([18]Krone-6)] ₂ [Cr(CO) ₅] · 3 NH ₃ (1), [K@([18]Krone-6)] ₂ [Mo(CO) ₅] · 3 NH ₃ (2) und [K@([18]Krone-6)] ₂ [W(CO) ₅] · 3 NH ₃ (3).....	69
Tabelle 24: Auswahl von Bindungsabständen der Verbindung [K@([18]Krone- 6)] ₂ [M(CO) ₅] · 3 NH ₃ (M = Cr, Mo, W).	70
Tabelle 25: Einwaagen zur Synthese der Verbindungen [K@((2.2.2)crypt)] ₂ [Cr(CO) ₅] · 4 NH ₃ (1), [Rb@((2.2.2)crypt)] ₂ [Cr(CO) ₅] · 4 NH ₃ (2) und [Rb@((2.2.2)crypt)] ₂ [Cr(CO) ₅] · 4 NH ₃ (3).....	73
Tabelle 26: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindungen [K@((2.2.2)crypt)] ₂ [Cr(CO) ₅] · 4 NH ₃ (1), [Rb@((2.2.2)crypt)] ₂ [Cr(CO) ₅] · 4 NH ₃ (2) und [Rb@((2.2.2)crypt)] ₂ [Cr(CO) ₅] · 4 NH ₃ (3).....	74
Tabelle 27: Auswahl von Bindungsabständen der Verbindung [A@((2.2.2)crypt)] ₂ [M(CO) ₅] · 4 NH ₃ (A = K, M = Cr; A = Rb, M = Mo, W).	75
Tabelle 28: Einwaagen zur Synthese der Verbindung [Rb@((2.2.2)crypt)] ₂ [Mo(CO) ₅ (CONH ₂)] · NH ₃	79
Tabelle 29: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung [Rb@((2.2.2)crypt)] ₂ [Mo(CO) ₅ (CONH ₂)] · NH ₃	80
Tabelle 30: Bindungsabstände im [Mo(CO) ₅ (CONH ₂)] ⁻ Anion.	81
Tabelle 31: Einwaagen zur Synthese der Verbindung Rb ₃ [Mo ₂ (CO) ₆ (μ ₂ -NH ₂) ₃] · 2 NH ₃	84
Tabelle 32: Kristallographische Daten der Verbindung Rb ₃ [Mo ₂ (CO) ₆ (μ ₂ -NH ₂) ₃] · 2 NH ₃	85
Tabelle 33: Berechnung der 18 Valenzelektronen für die Molybdänatome im [Mo ₂ (CO) ₆ (μ ₂ -NH ₂) ₃] ³⁻ Anion.....	86
Tabelle 34: Einwaagen zur Synthese der Verbindung K ₃ [W(C ₁₈ O ₆ H ₃₆){(CH) ₂ O ₂ }(CO) ₃] · 7 NH ₃	89
Tabelle 35: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung K ₃ [W(C ₁₈ O ₆ H ₃₆){(CH) ₂ O ₂ }(CO) ₃] · 7 NH ₃	90
Tabelle 36: Berechnung der 18 Valenzelektronen für das [W(C ₁₈ O ₆ H ₃₆){(CH) ₂ O ₂ }(CO) ₃] ³⁻ Anion.	91
Tabelle 37: Einwaagen zur Synthese der Verbindung [K@((2.2.2)crypt)] ₂ K ₂ [Cr ₂ (C ₁₆ O ₆ H ₃₂)(NH ₃)(CO) ₆] ₂ · 5 NH ₃	94
Tabelle 38: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung [K@((2.2.2)crypt)] ₂ K ₂ [Cr ₂ (C ₁₆ O ₆ H ₃₂)(NH ₃)(CO) ₆] ₂ · 5 NH ₃	95
Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung [K@((2.2.2)crypt)] ₂ K ₂ [Cr ₂ (C ₁₆ O ₆ H ₃₂)(NH ₃)(CO) ₆] ₂ · 5 NH ₃	96
Tabelle 40: Anzahl der Valenzelektronen für beide Chromatome des K[Cr ₂ (C ₁₆ O ₆ H ₃₂)(NH ₃)(CO) ₆] ⁻ Komplexanions.	97
Tabelle 41: Einwaagen zur Synthese der Verbindung [K@((2.2.2)crypt)] ₆ [Rh ₃ (CO) ₃ (μ ₂ -CO) ₃ (μ ₃ -CO) ₂] ₂ · 11 NH ₃	100
Tabelle 42: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung [K@((2.2.2)crypt)] ₆ [Rh ₃ (CO) ₃ (μ ₂ -CO) ₃ (μ ₃ -CO) ₂] ₂ · 11 NH ₃	101
Tabelle 43: Ausgewählte Bindungsabstände der Verbindung [K@((2.2.2)crypt)] ₆ [Rh ₃ (CO) ₃ (μ ₂ -CO) ₃ (μ ₃ -CO) ₂] ₂ · 11 NH ₃	103
Tabelle 44: Berechnung der Gerüstelektronen nach den Wade-Mingos-Regeln. .	103

Tabelle 45: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$	107
Tabelle 46: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{Rb}_8[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$	108
Tabelle 47: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $\text{K}_6[\text{Sb}_7](\text{NH}_2)_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	114
Tabelle 48: Messparameter und Verfeinerungsdaten der Verbindung $\text{K}_6[\text{Sb}_7](\text{NH}_2)_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	115
Tabelle 49: Einwaagen zur Synthese der Verbindung $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_3[\text{Sn}_8\text{Bi}] \cdot 7 \text{NH}_3$	119
Tabelle 50: Messparameter und Verfeinerungsdaten der $[\text{Rb}@(\text{2.2.2})\text{crypt}]_3[\text{Sn}_8\text{Bi}] \cdot 7 \text{NH}_3$	120
Tabelle 51: Bindungsabstände innerhalb des $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ Clusters.....	122
Tabelle 52: Einwaagen der Messküvetten für Raman-Experimente.	126

Anhang

Abbildung 101: ^1H -NMR-Spektrum des $\text{Mo(CO)}_4(\text{TMEDA})$ in CDCl_3 .