

Niobocenditelluride als Tellur-Übertragungsreagenzien: Strukturen und Reaktivitäten von Telluridverbindungen der Übergangsmetalle Eisen, Ruthenium und Nickel

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



vorgelegt von
Martin Brandl
aus Tannesberg
2002

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

Promotionsgesuch eingereicht am: 02.09.2002

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 01.10.2002

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Liefländer

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. N. Korber

Prof. Dr. A. Pfitzner

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2000 bis Mai 2002 am Lehrstuhl Prof. Dr. H. Brunner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem geschätzten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Henri Brunner

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

Weiterhin gilt mein besonderer Dank ***Herrn Dr. Joachim Wachter*** für die Themenstellung, die vielen wertvollen fachlichen und privaten Diskussionen und sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Für meine Eltern

1	Einleitung	1
2	Untersuchungen im System Cp'₂Nb(Te₂)H/Fe₂(CO)₉.....	7
2.1	Einführung	7
2.2	Darstellung von {Cp'₂Nb(Te₂)H}Fe₂(CO)₆ 5	8
2.2.1	Präparative Ergebnisse.....	8
2.2.2	Spektroskopische Daten von 5	8
2.2.3	Struktur von 5	9
2.3	Darstellung und Charakterisierung von	9
	{Cp'₂Nb(Te₂)HFe₂(CO)₆}·Cr(CO)₅ 6	
2.3.1	Ergebnisse	9
2.3.2	Diskussion.....	16
3	Darstellung und Reaktivität von Rutheniumtelluridclustern.....	19
3.1	Reaktion von Ru₃(CO)₁₂ mit Cp'₂Nb(Te₂)H.....	19
3.2	Untersuchungen im System Ru₃(CO)₁₂/Cp*₂Nb(Te₂H)	19
3.2.1	Darstellung der Rutheniumtelluridcluster.....	19
3.2.2	Analytische und spektroskopische Daten der Produkte 7-10	21
3.2.3	Röntgenstrukturanalysen.....	23
3.2.3.1	Ru₃H₂(CO)₉Te 7	23
3.2.3.2	Ru₄(CO)₁₁Te₂ 8	23
3.2.3.3	[Cp*₂Nb(CO)₂][Ru₅H(CO)₁₄Te] 9	24
3.2.3.4	[Cp*₂Nb(CO)₂][Ru₆H(CO)₁₅Te₃] 10	27
3.3	Reaktionen von 7 und 8 mit Bis(diphenylphosphanyl)methan.....	28
3.3.1	Umsetzung von 7 mit dppm.....	29
3.3.2	Reaktion von 8 mit dppm.....	31
3.4	Elektrochemische Untersuchungen von 7 , 8 und 9	33
3.5	Diskussion der Ergebnisse	36
4	Untersuchungen zur Darstellung von Nickeltelluridclustern	39
4.1	Versuche mit Ni(CO)₄.....	39
4.1.1	Untersuchungen im System Ni(CO)₄/Cp'₂Nb(Te₂)H	40
4.1.2	Untersuchungen im System Ni(CO)₄/Cp*₂Nb(Te₂H).....	40
4.1.3	Diskussion.....	41

4.2	Synthese und Eigenschaften von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ 14	41
4.2.1	Darstellung von 14	41
4.2.2	Spektroskopische Daten von 14	41
4.2.3	Kristallstruktur von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ 14	42
4.3	Untersuchungen zur Redoxaktivität von 14	47
4.3.1	Reaktion mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$	47
4.3.2	Synthese von $[\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4]\text{BPh}_4$ 18	48
4.3.3	Reaktion von 14 mit CH_3I	49
4.4	Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{Phosphan}$	50
4.4.1	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppm}$ bei $110\text{ }^\circ\text{C}$	51
4.4.2	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppm}$ bei $110\text{ }^\circ\text{C}$	52
4.4.3	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 2, 3$)	55
	bei $110\text{ }^\circ\text{C}$	
4.4.4	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{PPhMe}_2$ bei $110\text{ }^\circ\text{C}$	55
4.4.5	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppm}$ bei Raumtemperatur	56
4.4.6	Diskussion.....	56
4.5	Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{dppm}$	57
4.5.1	$\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ in der Stöchiometrie 1:1	57
4.5.2	$\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ in der Stöchiometrie 2:1	57
4.5.3	Diskussion.....	58
5	Experimenteller Teil	59
5.1	Allgemeines	59
5.1.1	Arbeitsbedingungen	59
5.1.2	Analytik.....	59
5.1.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	61
5.2	Darstellung von $\text{Ni}(1,5\text{-COD})_2$	62
5.3	Versuch zur Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\eta^2\text{-Te}_2)\text{H}$	62
5.4	Reaktionen von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	62
5.4.1	Darstellung von $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}\}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 5	62
5.4.2	Darstellung von $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{HFe}_2(\text{CO})_6\}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ 6	63
5.4.3	Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei Raumtemperatur.....	64

5.5	Untersuchung zur Darstellung von Rutheniumtelluridclustern	64
5.5.1	Reaktionen von $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	64
5.5.2	Synthese von $\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_7(\text{dppm})(\mu_3\text{-Te})$ 11	65
5.5.3	Umsetzung von $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$ 8 mit dppm	66
5.5.4	Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	66
5.6	Untersuchungen zur Darstellung von Nickeltelluridkomplexen	66
5.6.1	Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$	66
5.6.2	Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	67
5.6.2.1	Das System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ bei Raumtemperatur	67
5.6.2.2	Das System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ bei 60 °C	67
5.6.3	Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$	68
5.6.3.1	Synthese von $\text{Cp}^*_2\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ 14	68
5.6.3.2	Untersuchungen zur Reaktivität von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ 14	68
5.6.4	Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{Phosphan}$	70
5.6.4.1	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppm}$ bei 110 °C	71
5.6.4.2	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppm}$ bei 110 °C	71
5.6.4.3	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppe}$ bei 110 °C	73
5.6.4.4	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppp}$ bei 110 °C	73
5.6.4.5	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{PPhMe}_2$ bei 110 °C	74
5.6.4.6	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppm}$ bei Raumtemperatur	74
5.6.5	Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{dppm}$	74
5.6.5.1	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{dppm}$ bei Raumtemperatur	75
5.6.5.2	Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{dppm}$ bei 110 °C	75
6	Zusammenfassung	77
7	Literaturverzeichnis	85
8	Anhang	91

1 Einleitung

Das Jahr der Chemie 2003 führt die Tradition der themenbezogenen Jahre (Jahr der Physik 2000, Jahr der Lebenswissenschaften 2001, Jahr der Geowissenschaften 2002) fort. Das Bundesforschungsministerium, der Stifterverband für die deutsche Wissenschaft und die großen Forschungsorganisationen in Deutschland möchten damit den Dialog zwischen Wissenschaft und Öffentlichkeit fördern. Mit einer Reihe von Aktivitäten, über das ganze Jahr verteilt, sollen der Öffentlichkeit viele Aspekte der Chemie näher gebracht werden. Ein Schwerpunkt liegt darauf, die Chemie als wissenschaftliche Basisdisziplin für die innovationsorientierte Forschung und Entwicklung darzustellen. Damit bildet sie die Grundlage für Biologie, Pharmazie und Materialwissenschaften [1].

Ein aktuelles Forschungsgebiet innerhalb der Materialwissenschaften beschäftigt sich mit der Untersuchung der linearen und nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften von Substanzen [2]. Deren Grundprinzip beruht darauf, dass das elektromagnetische Feld einer Lichtwelle, die sich durch ein Medium fortpflanzt, Kräfte auf die lose gebundenen Valenzelektronen ausübt. In Kristallen sind die nichtlinearen optischen Effekte dabei nicht nur von der Feldstärke, sondern auch von der Existenz eines Inversionszentrums abhängig [3]. Eine Substanzklasse, die nichtlineare optische Eigenschaften zeigt, sind polymetallische, molekulare Chalkogenidkomplexe mit tetraedrischen Chalkogenideinheiten wie in Abbildung 1. Kernstück ist dabei eine $[\text{MS}_4]^{2-}$ bzw. eine $[\text{MSe}_4]^{2-}$ -Einheit ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), wobei zudem beim Selen durch den Schweratomeffekt eine Verstärkung der NLO-Eigenschaften erwartet wird [4].

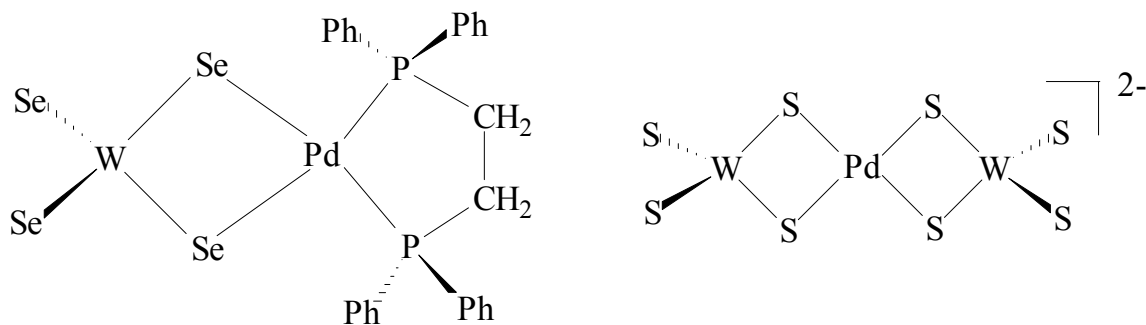
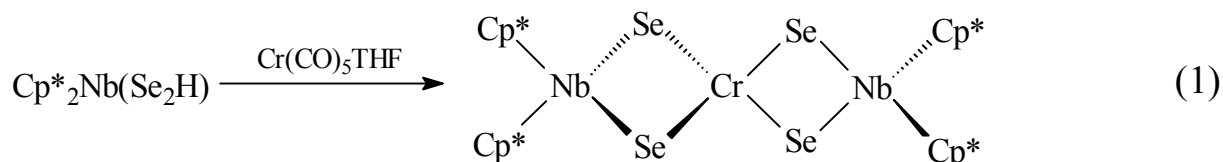


Abb. 1. Strukturen von $(\text{WSe}_4)\text{Pd}(\text{dppe})$ [4], $[\text{PdW}_2\text{S}_8]^{2-}$ [5].

Mit der Synthese von $\text{Cp}^*_2\text{NbSe}_2\text{CrSe}_2\text{NbCp}^*_2$ ^{a)} (Gl. 1) gelang in unserer Arbeitsgruppe die Darstellung eines Tetraselenometallat-Komplexes, der vor allem interessante elektrochemische Eigenschaften besitzt [6]. Bei Untersuchungen zeigt dieses Produkt vier reversible Elektronenübergänge.



Erstrebenswert wäre in diesem Zusammenhang die Ausweitung der Tetra-chalkogenometallat-Komplexe auf das Element Tellur. Zeigt doch dieses durch seine elektronischen Eigenschaften und seine Neigung zur Bildung von Te-Te-Bindungen ein anderes Verhalten als Schwefel oder Selen [7, 8]. Verbindungen mit diskreten Tetratellurometallat-Ionen sind bis jetzt noch unbekannt.

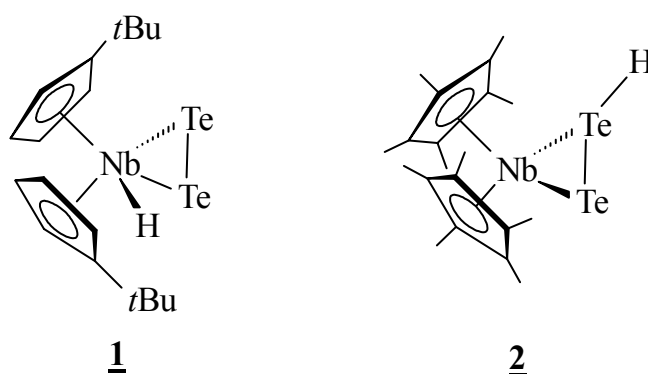
Die Darstellung von Übergangsmetallselenid- und Übergangsmetalltelluridkomplexen war jedoch lange Zeit durch den Mangel an geeigneten Selen- und Tellur-Übertragungsreagenzien limitiert [9]. Erst mit der Verfügbarkeit geeigneter Reagenzien rückten die schwereren Homologen des Schwefels in den Mittelpunkt des Forschungsinteresses, wobei im Fall von Tellur eine labile Tellur-Element-Bindung Voraussetzung ist. Steigerwald und Mitarbeiter konnten zum Beispiel mit Hilfe von TePR_3 eine Vielzahl an Nickeltelluridclustern synthetisieren. Diese sind überwiegend anionisch geladen und durch PR_4^+ ($\text{R} = \text{Ph}, n\text{Bu}$) als Gegenion stabilisiert [10, 11]. Mit $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{R}'\text{Te}(\text{SiMe}_3)$ ($\text{R}' = \text{Ph}, t\text{Bu}, n\text{Bu}$) gelang die Synthese einer großen Zahl von molekularen Kupfertelluriden, deren Größe bis in den Nanobereich reicht [12].

Als „Hauptquelle“ für Tellur dienen jedoch die Polytelluridanionen Te_n^{2-} ($n = 1-4$). Mit dem Zusatz von Kryptanden oder großen organischen Kationen (PPh_4^+) wird seit Jahren die Synthese von immer wieder neuen Übergangsmetalltelluridkomplexen

^{a)} Verwendete Abkürzungen: $\text{Cp}^\# = \text{Cp}^* (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ oder $\text{Cp}^\times (\eta^5\text{-C}_5\text{EtMe}_4)$; $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$;
 $\text{Cp}' = (\eta^5\text{-}t\text{BuC}_5\text{H}_4)$.

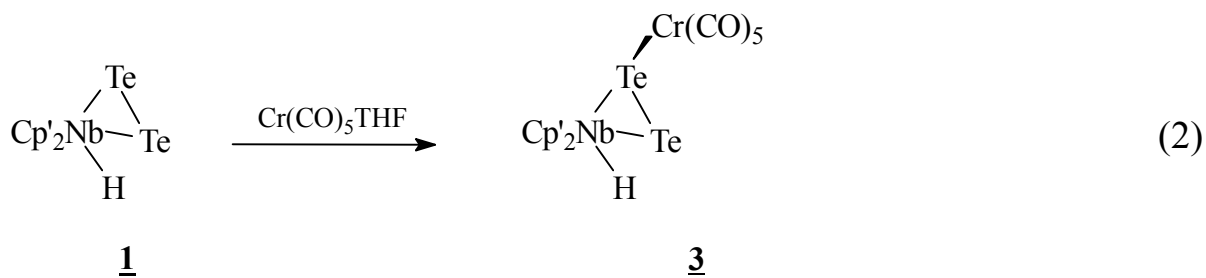
ermöglicht [13-16]. Aufgrund der unterschiedlichen Natur der Chalkogenide untereinander besitzen viele der Telluridkomplexe keine Schwefel- oder Selenanaloge [17].

Mit $\text{Cp}^{\#}_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ [18] und $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ [19] gelang die Darstellung neuartiger Tellur-, „Lieferanten“ für die Synthese von Übergangsmetalltelluridclustern. Abhängig von der Art des Cyclopentadienylliganden kann man dabei zwei verschiedene Strukturtypen unterscheiden: Während es sich bei den $\text{Cp}^{\#}$ -Derivaten um einen Hydrogenditelluridliganden handelt, ist der Wasserstoff in **1** direkt am Niob gebunden.

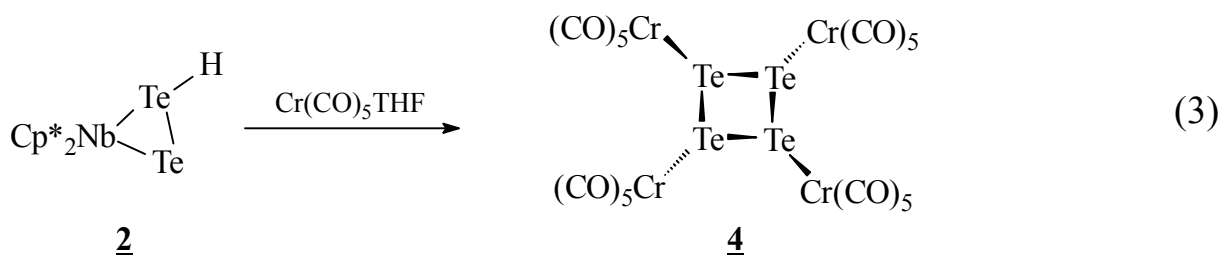


Bei der Reaktion mit Übergangsmetallcarbonylen zeigen beide Arten von Niobocentelluriden eine auffallend unterschiedliche Reaktivität. Ob dafür der Te_2 -Ligand oder die unterschiedliche Natur der Cyclopentadienylringe verantwortlich ist, konnte bisher, trotz intensiver Untersuchungen, noch nicht geklärt werden.

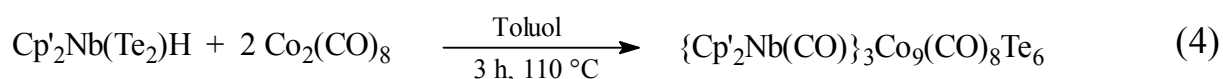
Auffallendstes Beispiel für diesen Unterschied ist die Reaktion von **1** bzw. **2** mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ bei Raumtemperatur. $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** reagiert nach Gl. 2 zum $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukt **3** [19].



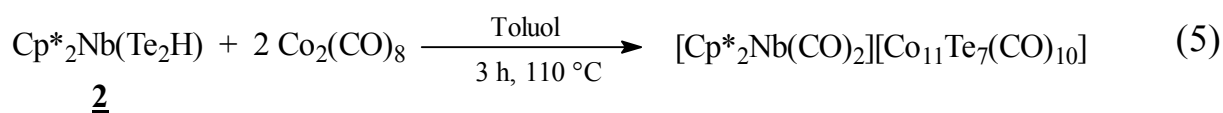
$\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** hingegen bildet ein metallorganisches Derivat des im freien Zustand unbekanntem *cyclo*-Tetratellur **4** (Gl. 3) [18].



Ebenfalls signifikante Unterschiede zeigen beide Niobocenderivate bei der Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. **1** reagiert mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in siedendem Toluol zu dem neutralen Produkt $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_3\text{Co}_9(\text{CO})_8\text{Te}_6$ (Gl. 4). Dessen Grundgerüst besteht aus einem Co_8 -Würfel mit einem innenzentrierten Co-Atom und, in der Summe, sechs μ_4 -Telluratomen über den Würfelflächen (Abb. 2). Insgesamt drei $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Einheiten sind jeweils an Telluratome koordiniert [20].



$\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** reagiert mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ im Gegensatz dazu in einer temperaturabhängigen Reaktion zu salzartigen Produkten mit dem $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation (Gl. 5).



Im Anion des Hauptprodukts, $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^-$, liegt ein innenzentriertes, überkapptes, pentagonales Prisma aus Co-Atomen vor, dessen Flächen durch insgesamt fünf μ_4 - und zwei μ_5 -Telluratome überbrückt sind (Abb. 2) [21]. Von den chemischen Eigenschaften des Clusteranions ist eine ausgeprägte Redoxchemie erwähnenswert.

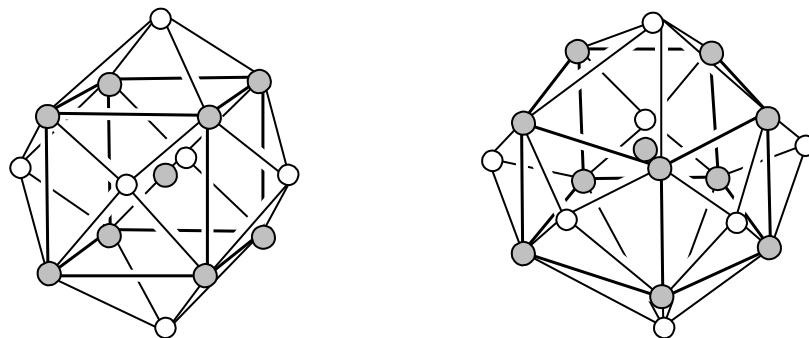


Abb. 2. Grundgerüst des Clusters $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_3\text{Co}_9(\text{CO})_8\text{Te}_6$ (links) und des $[\text{Co}_{11}\text{Te}_7(\text{CO})_{10}]^-$ -Anions (rechts); (graue Kugeln = $\text{Co}(\text{CO})$, weiße Kugeln = Tellur).

Ziel dieser Arbeit ist es, das Reaktionsverhalten der beiden Typen von Te_2H -Reagenzien mit weiteren Metallcarbonylen zu untersuchen und weitere redoxaktive Metalltelluridcluster aufzuspüren. Zunächst sollen Untersuchungen von R. Wanninger im System $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ fortgesetzt werden [22]. Bei diesen Reaktionen wurden nämlich neben dem stabilen Salz $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Fe}_3(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-Te})(\text{CO})_9]$ Zwischenstufen beobachtet, die sich nicht isolieren ließen. Daher soll in dieser Arbeit das System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ Gegenstand des Interesses sein.

Ein zweiter Schwerpunkt ist dem schwereren Homologen des Eisens, dem Ruthenium, gewidmet. Hier sollen neue Rutheniumtelluridcluster aus $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dargestellt und im Anschluss daran Untersuchungen zur Reaktivität angestellt werden. Rutheniumtelluridcluster sind, im Gegensatz zur umfangreichen Chemie der Eisentelluridcluster, bisher nur in geringer Zahl bekannt [9].

Der dritte Schwerpunkt der Arbeit ist dem Metall Nickel gewidmet, von dem bereits eine Vielzahl an Ni/Te-Clustern bekannt ist [9]. Hierzu sollen die Reaktionen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit $\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2**[#] und $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** untersucht werden. Beispiele für attraktive molekulare Cluster sind $\text{Ni}_9\text{Te}_6(\text{PEt}_3)_8$ und $\text{Ni}_{20}\text{Te}_{18}(\text{PEt}_3)_{12}$ [10]. Über das Redoxverhalten und die elektrochemischen Eigenschaften derartiger Verbindungen ist bisher noch kaum etwas bekannt.

2 Untersuchungen im System Cp'₂Nb(Te₂)H/Fe₂(CO)₉

2.1 Einführung

Im Jahre 1958 publizierten Hieber und Gruber, dass bei der Reaktion von Fe(CO)₅ mit K₂TeO₃ in basischem Medium der Eisentelluridkomplex Fe₃Te₂(CO)₉ und FeTe_x entstehen [23]. Mit Fe₃Te₂(CO)₉ als Edukt konnte seitdem eine Vielzahl an Übergangsmetall-Telluridclustern dargestellt werden [24-28]. Bei der erneuten Untersuchung der Reaktion durch Lesch und Rauchfuss stellte sich heraus, dass sich auch Fe₂Te₂(CO)₆ bildet. Dieses Produkt ist sehr instabil und reagiert vermutlich zu Fe₄Te₄(CO)₁₂ [29].

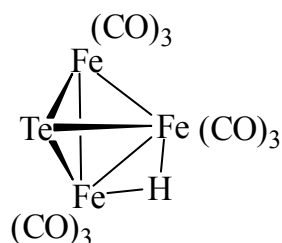


Abb. 3. Struktur des [Fe₃(CO)₉HTe]⁻-Anions.

Eine ähnliche Beobachtung macht man bei der Reaktion von Cp'₂Nb(Te₂H) **2** mit Fe₂(CO)₉. Bei Raumtemperatur bilden sich neben Fe₃Te₂(CO)₉ noch ein violett und ein rotes Produkt, welche jedoch für eine Charakterisierung nicht genügend stabil sind. Bei der Reaktion in siedendem Toluol hingegen kann das Salz [Cp'₂Nb(CO)₂]⁻[Fe₃(μ₂-H)(μ₃-Te)(CO)₉] (Abb. 3) isoliert werden, wobei sich die Zwischenprodukte nicht mehr nachweisen lassen [22]. Die η²-Te₂-H-Einheit reagiert mit Fe₂(CO)₉ zum [Fe₃(CO)₉HTe]⁻-Anion, während das Niobocenfragment, zusammen mit freiwerdenden CO-Gruppen, das [Cp'₂Nb(CO)₂]⁺-Kation bildet.

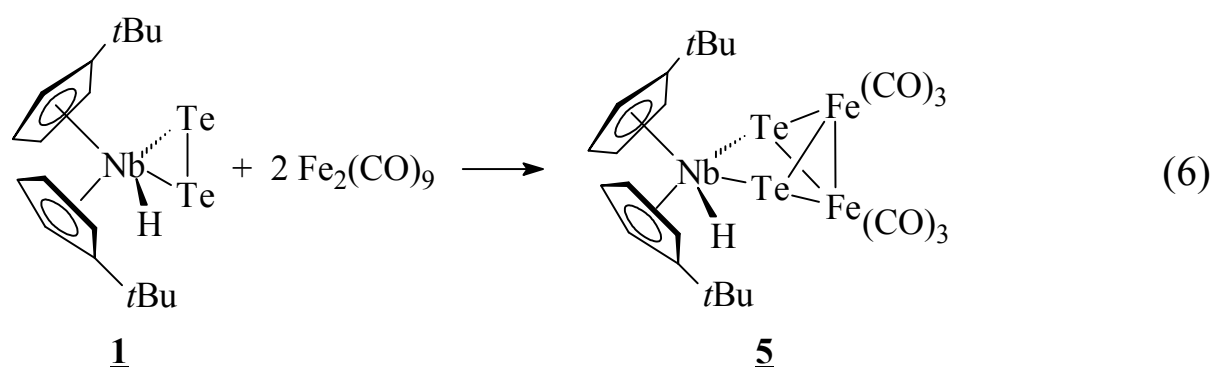
Von der Untersuchung des Systems Cp'₂Nb(Te₂)H/Fe₂(CO)₉ wird erwartet, dass die Zwischenprodukte, welche vermutlich durch Insertion einer Fe(CO)_n-Einheit in die Te-Te-Bindung entstehen, durch den Cp'-Ligand kinetisch stabilisiert werden.

2.2 Darstellung von {Cp'₂Nb(Te₂)H}Fe₂(CO)₆ 5

2.2.1 Präparative Ergebnisse

Durch Reaktion von Cp'₂Nb(Te₂)H 1 mit zwei Äquivalenten Fe₂(CO)₉ in Toluol bei 110 °C (20 h) erhält man eine dunkelbraune Lösung (Gl. 6). Nach entsprechender Aufarbeitung gewinnt man daraus das kupferfarbene Produkt 5 in 47 % Ausbeute.

Die analoge Reaktion in THF bei Raumtemperatur liefert ebenfalls das Produkt 5 in kaum geringerer Ausbeute (44 %). Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung. Im FD-Massenspektrum lässt sich nur das Molekülion von 5 beobachten.



2.2.2 Spektroskopische Daten von 5

Das IR-Spektrum von 5 in KBr zeigt vier starke Absorptionen bei 2035(s), 1985(s), 1935(s), 1915(s, sh) cm⁻¹ in dem für terminale CO-Gruppen typischen Bereich.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 5 enthält vier Multipletts für die Cyclopentadienylprotonen zwischen δ = 6.25 und 5.02 und jeweils ein Singulett bei δ = 1.27 (18 H) für die Butylgruppen und bei δ = -0.96 (1 H) für einen weiteren Wasserstoff (Tabelle 1). Letzterer weist, im Gegensatz zum Eduktmolekül 1, nicht die typische J_{Te-H}-Kopplung von 86.7 Hz auf. Bei -80 °C ist eine Verbreiterung der C₅H₄-Signale zu beobachten, was auf einen dynamischen Prozess hindeutet, der bei noch tieferen Temperaturen wahrscheinlich unterbunden wird. Dieser Prozess wird noch ausführlich unter 2.3.4 diskutiert.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten (400 MHz, CD₂Cl₂) der Komplexe **5** und **6**.

	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(t\text{Bu})$	$\delta(\text{NbH})$	T (°C)
5	6.25 (m, 2H), 5.40 (m, 2H), 5.16 (m, 2H), 5.02 (m, 2H)	1.27 (s, 18H)	-0.96 (s, 1H)	21
6 ^[a]	6.84 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 6.36 (m, 1H), 5.95 (m, 1H), 5.80 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 4.38 (m, 1H)	1.13 (s, 9H), 1.17 (s, 9H)	-0.99 (s, 1H)	-80

^[a] ein Proton von C₅H₄ durch Lösungsmittelsignal überlagert.

2.2.3 Struktur von **5**

Bei der Röntgenstrukturanalyse konnte aufgrund der schlechten Kristallqualität, die Kristalle waren verzwilligt, nur der Schweratomkern eindeutig bestimmt und anisotrop verfeinert werden. Er entspricht dem des unter Kapitel 2.3 beschriebenen Cr(CO)₅-Addukts von **5**, von dem eine eindeutige Strukturlösung vorliegt. Demnach kann {Cp'₂Nb(Te₂)H}Fe₂(CO)₆ als Insertionsprodukt der Fe₂(CO)₆-Einheit aus Fe₂(CO)₉ in die Te-Te-Bindung von **1** betrachtet werden.

2.3 Darstellung und Charakterisierung von

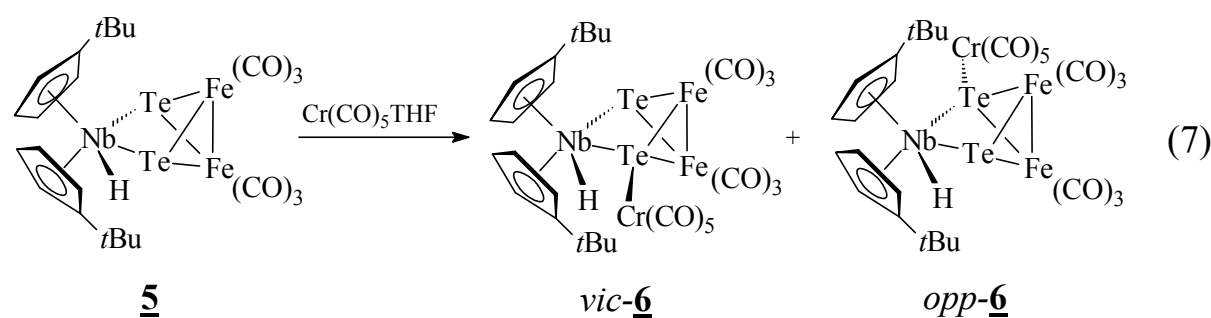
{Cp'₂Nb(Te₂)HFe₂(CO)₆}·Cr(CO)₅ **6**

Die Motivation, {Cp'₂Nb(Te₂)H}Fe₂(CO)₆ **5** mit Cr(CO)₅THF umzusetzen, liegt darin begründet, das Mono- bzw. Diaddukt darzustellen, von dem bessere Kristallisationseigenschaften erwartet werden. Beispiele für die Wirksamkeit von Te-Brücken als Lewis-Base-Zentren sind bekannt (z. B. [19]).

2.3.1 Ergebnisse

Die Reaktion von **5** mit zwei Äquivalenten Cr(CO)₅THF bei Raumtemperatur ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute das Cr(CO)₅-Monoaddukt, welches durch rasche Filtration über SiO₂ gereinigt wird. Chromatographie oder Erhitzen der Lösung von **6**

resultiert in der Rückbildung des Edukts **5**. Nimmt man an, dass die beiden Telluratome und das Hydrid in einer Ebene liegen, die die Nioboceneinheit in zwei Hälften teilt, so kann das Cr(CO)₅-Fragment in *vic*- (vicinal) oder *opp*- (oppositär) Stellung zur Nb-H-Einheit an ein Telluratom binden (Gl. 7).



Durch Umkristallisation aus Toluol/Aceton bei -24 °C erhält man rotbraune Nadeln. Tieftemperatur-¹H-NMR-Untersuchung und Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass diese Nadeln nur aus dem *vic*-Stereoisomer bestehen. Das *opp*-Stereoisomer wird dadurch in der Mutterlauge angereichert (siehe 2.3.4).

Die Zusammensetzung des Produkts wird durch FD-Massenspektrometrie und C,H-Analyse bestätigt. Im Massenspektrum sind die Peaks von Produkt und Edukt im Verhältnis 100:40 enthalten. Dies deutet darauf hin, dass die Cr(CO)₅-Gruppe labil an das Eduktmolekül gebunden ist. Das IR-Spektrum von *vic*-**6** zeigt fünf starke Absorptionen im Bereich zwischen 2058 und 1908 cm⁻¹, welche als Überlagerung des Absorptionsmusters der CO-Liganden von **5** mit den Absorptionen der Cr(CO)₅-Gruppe interpretiert werden können. In Tabelle 2 sind die IR-Daten von **6** im Vergleich mit den Daten von **5** aufgeführt.

Tab. 2. IR-Daten von **5** und **6** in KBr.

	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
5	2035(s), 1985(s), 1935(s), 1915(s, sh)
6	2058(s), 2034(s), 1996(s), 1953(s), 1908(s)

Die Röntgenstrukturanalyse von *vic*-**6** ergab, dass diese Verbindung eine gewinkelte Nioboceneinheit besitzt, deren *t*Bu-Gruppen gegenüberliegend angeordnet sind. Der Torsionswinkel $\text{C}(6)\text{-Cp}(1)_{\text{Zentrum}}/\text{C}(15)\text{-Cp}(2)_{\text{Zentrum}}$ beträgt 140° . Beide Te-Atome liegen in einer Ebene, welche die Nioboceneinheit halbiert. Zusätzlich verbinden sie das Niobzentrum mit den beiden Fe-Zentren der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit, die senkrecht auf der durch Te(1), Nb(1) und Te(2) aufgespannten Ebene steht. Die an Te(1) gebundene $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe liegt fast genau in der gleichen Ebene.

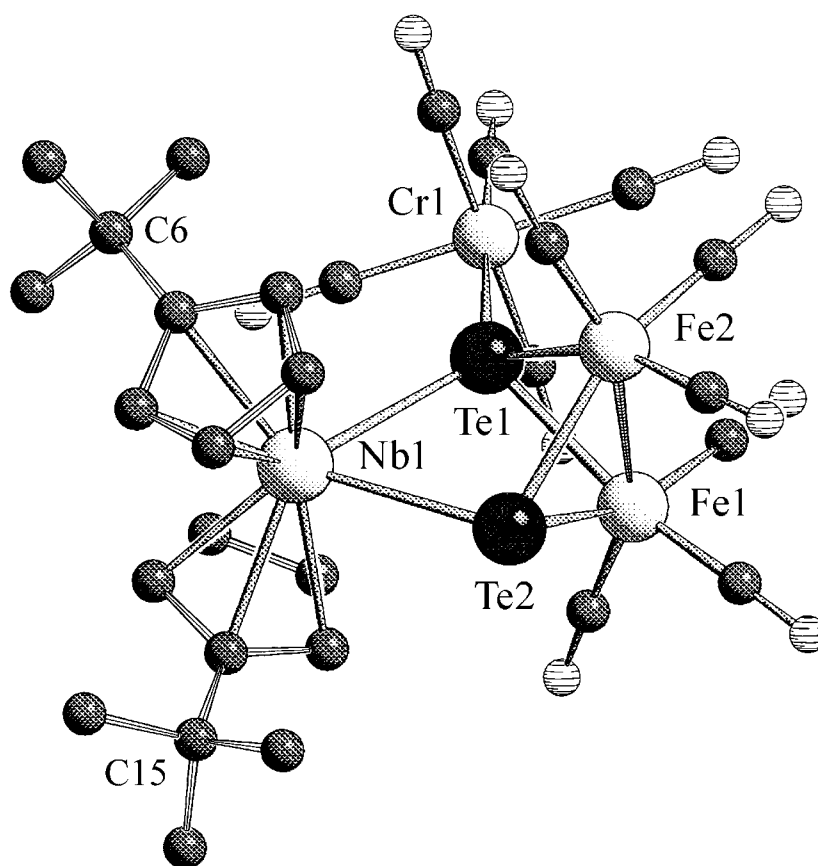


Abb. 4. Molekülstruktur von $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{HFe}_2(\text{CO})_6\} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ **6** (Schakal-Plot). Das an Nb(1) gebundene Hydrid konnte nicht lokalisiert werden.

Obwohl der an das Niob gebundene Wasserstoff durch die Röntgenstrukturanalyse nicht lokalisiert werden konnte, lässt sich seine Position durch folgende Betrachtung bestimmen: Legt man durch die Zentren der Cp'-Ringe und das Niobatom eine Ebene, so ist Te(1) -0.95 \AA von dieser entfernt. Für Te(2) beträgt der Wert $+2.12 \text{ \AA}$. Fe(1) und Fe(2) sind mit $+0.95 \text{ \AA}$ und $+0.89 \text{ \AA}$ in etwa gleichweit von dieser Ebene entfernt. Das bedeutet, dass der Wasserstoff in Nachbarschaft zu Te(1) und Cr(1) in der durch diese

beiden Atome und Nb und Te(2) aufgespannten Ebene liegt. Die Existenz eines metallgebundenen H-Atoms wird durch die ¹H-NMR-Spektren bestätigt.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°) von **6**·C₇H₈.

Te(1)-Nb(1)	2.9280(6)	Nb(1)-Te(1)-Fe(1)	100.8(1)
Te(1)-Fe(1)	2.5627(8)	Nb(1)-Te(1)-Fe(2)	100.1(1)
Te(1)-Fe(2)	2.5543(7)	Nb(1)-Te(1)-Cr(1)	125.9(1)
Te(1)-Cr(1)	2.7060(7)	Fe(1)-Te(1)-Fe(2)	61.7(1)
Te(2)-Nb(1)	2.9474(7)	Fe(1)-Te(1)-Cr(1)	118.9(3)
Fe(1)-Fe(2)	2.6238(7)	Fe(2)-Te(1)-Cr(1)	129.71(3)
Te(2)-Fe(1)	2.5707(7)	Nb(1)-Te(2)-Fe(1)	100.1(1)
Te(2)-Fe(2)	2.5774(6)	Nb(1)-Te(2)-Fe(2)	99.3(1)
Te(1)···Te(2)	3.1580(4)	Fe(1)-Te(2)-Fe(2)	61.3(1)
		Te(1)-Nb(1)-Te(2)	65.02(2)
		Te(1)-Fe(1)-Te(2)	75.9(1)
		Te(1)-Fe(1)-Fe(2)	59.0(1)
		Te(2)-Fe(1)-Fe(2)	59.5(1)
		Te(2)-Te(1)-Cr(1)	170.26(2)
		Cp(1)-Nb(1)-Cp(2) ^[a]	135.9(1)

^[a] Cp(1), Cp(2) = Mittelpunkte der Cyclopentadienylringe der *t*BuC₅H₄-Liganden.

Alternativ kann die Struktur von *vic*-**6** auch als Insertionsprodukt einer Zwei-Elektronen-Cp₂NbH-Einheit in die Te-Te-Bindung von Fe₂(CO)₆(μ-Te₂) [23] betrachtet werden. Verwandte Cluster sind {Fe(CO)₃PPh₃}(μ₃-Te)₂Fe₂(CO)₆ [30] und [{Fe(CO)₃I}(μ₃-Te)₂Fe₂(CO)₆]⁻ [31]. Die Bindungsparameter im Fe₂Te₂-Kern von *vic*-**6**, speziell die Fe-Fe-, Fe-Te- und Te···Te-Abstände, entsprechen denen anderer Cluster mit der gleichen Struktureinheit [16, 32-35]. Mit 3.158(1) Å ist der Te-Te-Abstand in *vic*-**6** bedeutend länger als in Fe₂(CO)₆Te₂ [36]. Er ist auch länger als in Komplexen mit η²-Te₂-Liganden (Tabelle 4).

Tab. 4. Vergleich von Te-Te-Abständen in Komplexen mit η²-Te₂-Liganden.

Verbindung	Abstand (Å)	Referenz
Cp* ₂ Ti(Te ₂)	2.703(2)	[37]
Cp* ₂ Zr(Te ₂)CO	2.688(1)	[38, 39]
W(PMe ₃)(CN <i>t</i> Bu) ₄ (Te ₂)	2.680(2)	[40]
(triphos)Ni(Te ₂)	2.802(0)	[41]
Cp' ₂ Nb(Te ₂)H·Cr(CO) ₅	2.695(1)	[19]

Andererseits ermöglichen diese Abstände schwache Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden Tellurliganden, wie zum Beispiel in den M₂Te₂-Ringen von {C₅HR₄-NiTe}₂ [42]. Rechnet man in **6** Te(1) als μ₄-Sechselektronen-Donor und Te(2) als μ₃-Vierelektronen-Donor, so erreichen die Metallatome mit 18 Valenzelektronen Edelgaskonfiguration.

Für eine weitergehende ¹H-NMR-Studie wurden einige Kristalle von *vic*-**6** bei -80 °C in CD₂Cl₂ gelöst. Das Spektrum zeigt sieben von acht erwarteten Multipletts für die C₅H₄-Protonen, zwei Singulettts für die *t*Bu-Gruppen und ein Singulett für NbH (Tabelle 1). Das achte Multiplett des Cp'-Rings ist durch das Lösungsmittelsignal überlagert (Abb. 5a). Dieses Ergebnis stimmt mit der Röntgenstrukturanalyse überein und zeigt, dass die Rotation um die Cp'-Nb-Achse durch sterische Hinderung zwischen den *t*Bu-Gruppen und der voluminösen Cr(CO)₅-Einheit unterbunden wird. Eine Erhöhung der Temperatur auf -60 °C (Abb. 5b) bewirkt eine Verbreiterung der Multipletts, was auf einen dynamischen Prozess hindeutet. Eine Abschätzung der Aktivierungsenergie zwischen -80 und -60°C ergibt ΔG[‡]₂₀₃ = 10.2 ± 0.5 kcal/mol; k = 41 s⁻¹. Bei 0 °C sind vier Multipletts (C₅H₄) und jeweils ein Singulett für *t*Bu und NbH vorhanden (Abb. 5c). Dieser Prozess ist reversibel.

Normalerweise entzieht sich dieser Vorgang der Beobachtung, da die Rotation um die Cp'-M-Achse in einfacheren Metallocenen, wie Cp'₂Nb(Te₂)H [19] oder Cp'₂MoTe₂ [43], zu schnell ist. Komplex **5** scheint ein Grenzfall zu sein. Seine C₅H₄-Multipletts zeigen bei -80 °C zwar beginnende Koaleszenz, eine Aufspaltung in getrennte Signale kann aber auch bei weiterer Abkühlung nicht erreicht werden. Erst vor Kurzem konnte

gezeigt werden, dass Metallocene der vierten Gruppe der allgemeinen Formel $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{MX}_2$, wobei R sterisch anspruchsvolle Substituenten sind, einen chiralen Grundzustand besitzen [44]. In diesen Fällen kann die gehinderte Rotation um die Cp-M-Achse durch paarweise Koaleszenz der diastereotopen RC_5H_4 -Signale im dynamischen $^1\text{H-NMR}$ belegt werden.

Bei weiterer Erwärmung der Lösung von *vic*-**6** wird eine neue Gruppe von Signalen sichtbar, die aus vier Multipletts der *t*Bu C_5H_4 -Protonen sowie jeweils einem Singulett bei $\delta = 1.36$ (*t*Bu) und -0.28 (NbH) besteht. Das Gleichgewichtsverhältnis zwischen diesem neuen Isomer, bezeichnet als *opp*-**6**, und *vic*-**6** beträgt 55:45 (Abb. 5d). Bemerkenswert ist, dass das gleiche Verhältnis für das Rohprodukt vor der Umkristallisation gefunden wird. Kühlt man die Gleichgewichtsmischung auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ab, so verdoppelt sich, wie oben beschrieben, der Satz an Signalen von *vic*-**6**, während die Signale von *opp*-**6** unverändert bleiben (Abb. 5e).

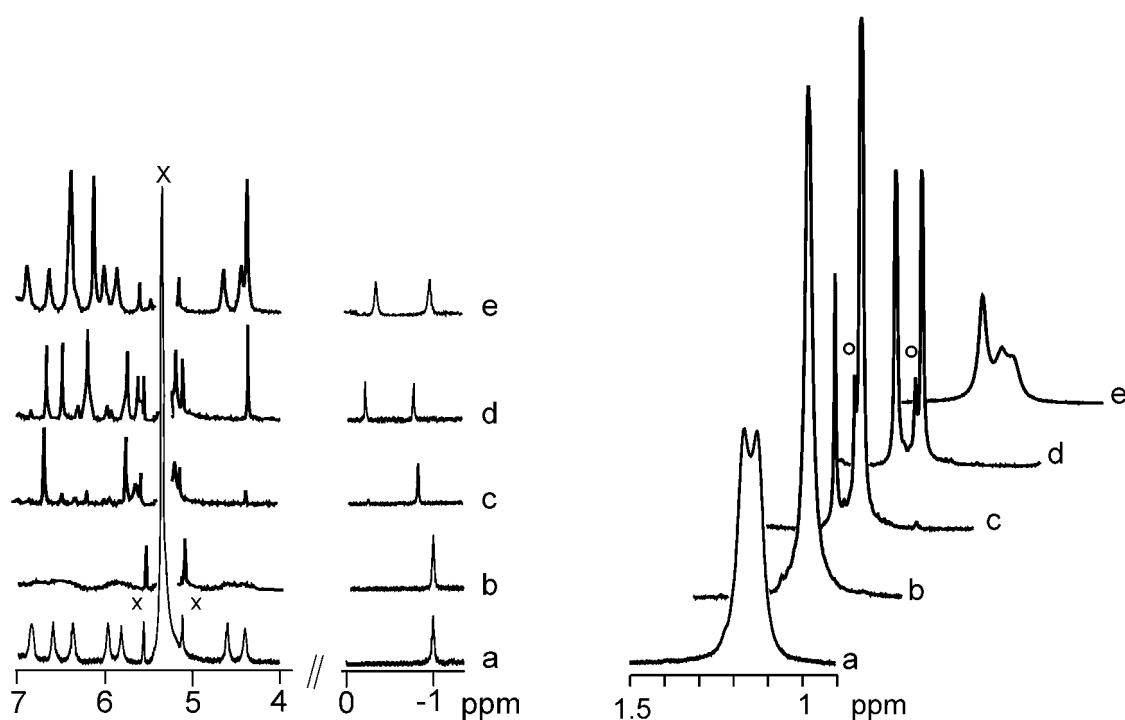
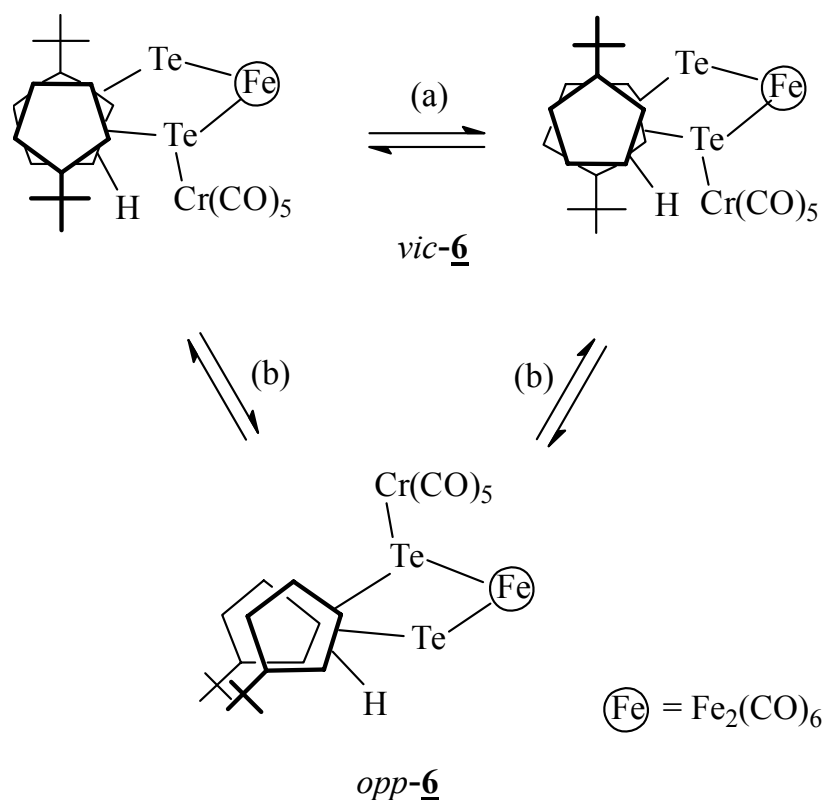


Abb. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) von **6** bei verschiedenen Temperaturen (\times = Lösungsmittel, Seitenbanden; \circ = Verunreinigung). C_5H_4 und NbH-Signale (links) und *t*Bu-Resonanzen (rechts) von *vic*-**6** gelöst bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (a), $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $0\text{ }^\circ\text{C}$ (c) und $21\text{ }^\circ\text{C}$; Spektrum e enthält die Gleichgewichtsmischung d gemessen bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$

Die Annahme einer sterisch gehinderten Rotation um die Cp'-M-Achsen in *opp-6* würde bedeuten, dass die beiden *t*Bu-Gruppen *eclipsed* zueinander stehen. Die Folge davon wäre ein paarweises Zusammenfallen der diastereotopen Ringprotonen. Es gelang nicht, *opp-6* in Reinform zu gewinnen, jedoch enthielt die Mutterlauge nach Aufarbeitung in der Kälte überwiegend *opp-6*. Den Beweis liefert ein ¹H-NMR-Spektrum bei -80 °C. Erwärmt man diese Lösung auf Raumtemperatur, so stellt sich wieder das bekannte Gleichgewichtsverhältnis von 55:45 für *opp/vic* ein. Eine weitere Steigerung der Temperatur führt zur Abspaltung der Cr(CO)₅-Gruppe und man erhält wieder 5. Bei Betrachtung dieser Ergebnisse wird klar, dass es sich bei dem schnellen dynamischen Prozess um eine Rotation um die Cp'-Nb-Achse handelt, die zu einer Enantiomerisierung in der Nioboceneinheit führt (Schema 1a).



Schema 1. Umlagerung und Isomerisierung in 6.

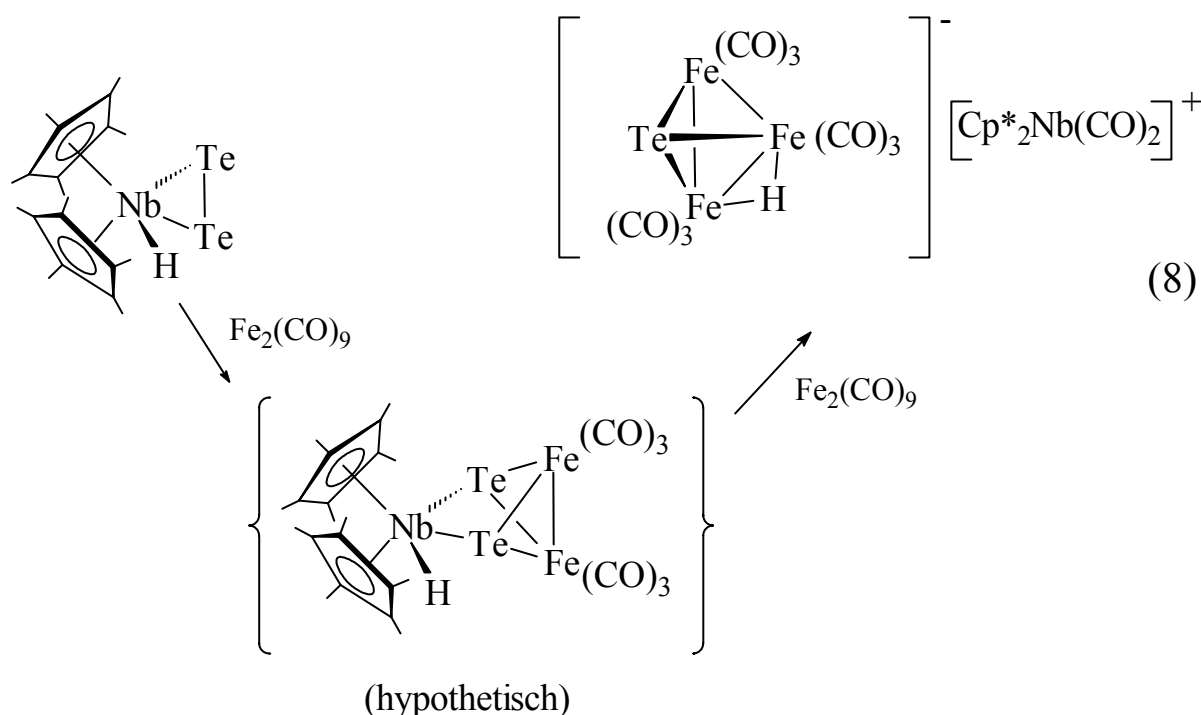
Der zweite dynamische Prozess, der oberhalb 0 °C stattfindet, kann als Umlagerung der Cr(CO)₅-Gruppe zum gegenüberliegenden Telluratom gedeutet werden (Schema 1b). Im resultierenden *opp-6* spielen sterische Hinderungen eine bedeutend größere Rolle als in *vic-6*. Als Folge davon werden die beiden Cp'-Ringe in die

eclipsed-Konformation gezwungen, was sie nicht mehr unterscheidbar macht. Die Tatsache, dass beim Chromatographieren oder Erhitzen der beiden Stereoisomere von **6** wieder **5** entsteht, sind, neben dem FD-Massenspektrum, weitere Indizien für ein labil gebundenes $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment.

2.3.2 Diskussion

Als Schlussfolgerung kann man sagen, dass die Reaktion von **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und die anschließende Addition von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ zu einem sterisch gehinderten Telluridkomplex mit drei verschiedenen Metallen führen, in dem zwei verschiedene Isomerisierungen ablaufen. Die Verbindungen **5** und **6** sind die ersten Beispiele für die Insertion einer bimetalischen Einheit in eine Niobocenditelluridbindung. Damit ist die Methode ein wichtiger Schritt bei der Darstellung von Telluridclustern aus Niobocenditelluridhydriden und binären Übergangsmetallcarbonylen, was in unserer Arbeitsgruppe schon seit einiger Zeit untersucht wird [18-22, 45].

Die Isolierung und Charakterisierung von **5** liefert auch einen Diskussionsansatz für die Aufklärung der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **2** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [22]:



Vermutlich entsteht bei der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **2** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ eine zu **5** analoge Zwischenstufe, welche mit weiterem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu $\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9$ (Raumtemperatur) oder $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Fe}_3\text{Te}_2\text{H}(\text{CO})_9]$ (110 °C) weiterreagiert. Der sterische Anspruch der Cp^* -Liganden könnte für eine Destabilisierung der in Gleichung 8 postulierten Zwischenstufe verantwortlich sein.

3 Darstellung und Reaktivität von Rutheniumtelluridclustern

Die Chemie der Übergangsmetall-Chalkogenidkomplexe mit Metallen der achten Gruppe beschränkt sich weitgehend auf das Element Eisen. Von diesem konnten bis dato eine ganze Reihe von Verbindungen, darunter viele Telluride, hergestellt werden [9, 16, 32-35]. Völlig konträr ist dagegen die Situation bei den Ruthenium- und Osmiumchalkogenidclustern. Im Mittelpunkt bei der Synthese von Rutheniumchalkogenidclustern stehen überwiegend die Sulfide bzw. Selenide [46-49]. Das fehlende Interesse am Element Tellur als Ligand wird immer wieder mit dem Mangel an geeigneten Übertragungsreagenzien begründet. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in der geringen Anzahl an bisher bekannten Rutheniumverbindungen mit verbrückenden Telluratomen wider [50-52]. Zudem sind manche Verbindungen, wie $\text{Ru}_3\text{H}_2(\text{CO})_9\text{Te}$, bisher nur schlecht charakterisiert [53, 54].

Aus diesem Grund untersuchten wir die Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** und $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** unter verschiedenen Bedingungen.

3.1 Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$

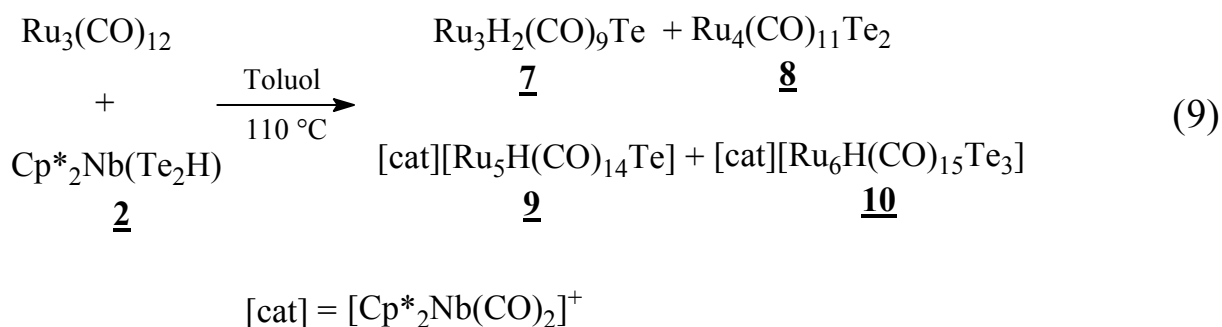
Die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit einem Äquivalent $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** wird sowohl in THF bei Raumtemperatur als auch in siedendem Toluol durchgeführt. Eine Aufarbeitung der Reaktionslösungen an SiO_2 mit CH_2Cl_2 liefert nur eine geringe Menge eines braunen Produkts. Dessen Analyse mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ergibt, dass es sich dabei noch um mehrere Verbindungen handelt. Aufgrund dieses unbefriedigenden Ergebnisses wurden keine weiteren Versuche in diesem System durchgeführt.

3.2 Untersuchungen im System $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$

3.2.1 Darstellung der Rutheniumtelluridcluster

Die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** mit zwei Äquivalenten $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Toluol (18 h) liefert ein komplex zusammengesetztes Gemisch aus mehreren Verbindungen (Gl. 9). Nach Entfernen des Lösungsmittels kann man durch chromatographische Aufarbeitung an SiO_2 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ die verschieden gefärbten

Produkte **7-10** trennen (Tab. 5). **7** und **8** liegen als Gemisch vor und müssen durch erneute Chromatographie an SiO₂ separiert werden. Von einer Durchführung des Versuchs bei Raumtemperatur wurde bisher abgesehen, da erwartet wird, dass bei diesen Bedingungen die Reaktion noch weniger selektiv verläuft.



Tab. 5. Farben und Ausbeuten der Produkte **7-10**.

Produkt	Farbe	Ausbeute (%)
$\text{Ru}_3\text{H}_2(\text{CO})_9\text{Te}$ 7	gelb	11
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$ 8	orangebraun	27
$[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Ru}_5\text{H}(\text{CO})_{14}\text{Te}]$ 9	rotbraun	31
$[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}\text{Te}_3]$ 10	orange	4

Die Produkte **7** und **8** konnten schon früher in geringeren Ausbeuten von anderen Arbeitsgruppen gewonnen und, was **7** betrifft, nicht vollständig charakterisiert werden. **7** wurde, ausgehend von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, entweder durch Reaktion mit TeO_3 [53] oder durch Umsetzung mit elementarem Tellur bei 35 bar CO/H₂ [54] dargestellt. Die Synthese von **8** gelang ebenfalls ausgehend von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, jedoch mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$ als Reaktionspartner [50].

3.2.2 Analytische und spektroskopische Daten der Produkte 7-10

Die Elementaranalysen liefern die berechneten C,H-Werte der Verbindungen mit guter Übereinstimmung.

Für die massenspektroskopischen Analysen kamen drei verschiedene Methoden zum Einsatz. Bedingt durch die hohe Anzahl von Isotopen der Elemente Tellur und Ruthenium lassen sich keine scharfen Peaks, sondern nur Gaußkurven, deren Maxima im entsprechenden Bereich liegen, detektieren (Abb. 6).

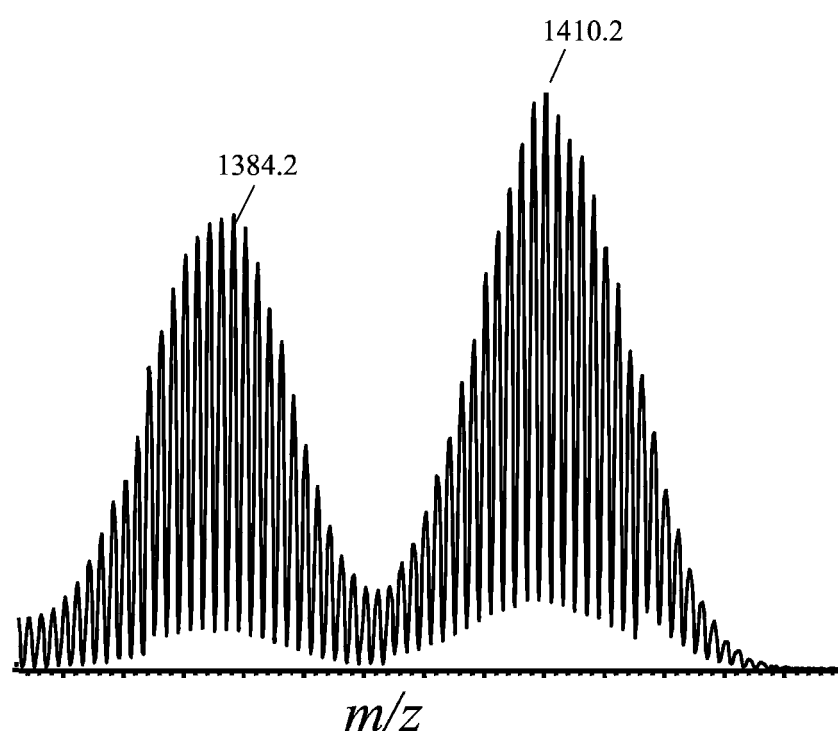


Abb. 6. Ausschnitt aus dem NI-ESI-Massenspektrum von $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}\text{Te}_3]^-$, **10**⁻. Gezeigt wird das Molekülion $[\text{M}]^-$ und $[\text{M}-\text{CO}]^-$.

Das FD-Massenspektrum der Verbindung **8** enthält nur den Molekülpeak. Gleiches gilt für ESI-Spektren der Kationen der Verbindungen **9** und **10**. Die negativen ESI-Spektren der Clustersalzanionen **9** und **10** und das EI-Spektrum von **7** hingegen zeigen neben dem Molekülpeak weitere Signale bei kleineren Massenzahlen, die sich als sukzessiver Verlust von CO-Gruppen interpretieren lassen.

Die Infrarotspektren werden von den Absorptionen der CO-Gruppen dominiert. Sind diese terminal an das Rutheniumclustergerüst gebunden, so liegen die Banden im Bereich zwischen 2150 und 1900 cm^{-1} (**7-10**). Bei μ_2 -verbrückender Bindung liegen die Absorptionen zwischen 1900 und 1800 cm^{-1} (**8, 9**). Die Absorptionen der Cyclopentadienylringe besitzen im Vergleich hierzu nur schwache bis mittlere Intensität.

Tab. 6. IR-Daten von **7-10**.

	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
7 ^[a]	2112 (s), 2076 (s), 2041 (s), 2006 (s), 1978 (s)
8 ^[b]	2087 (w), 2044 (s), 2026 (m), 1989 (m), 1827 (w)
9 ^[a]	2062 (s), 2010 (s), 1959 (s), 1814 (s)
10 ^[a]	2066 (s), 2035 (s), 1993 (s), 1957 (s)

^[a] in KBr; ^[b] in CH_2Cl_2 .

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren spielen für die Kationen der salzartigen Cluster nur eine untergeordnete Rolle. Das einzige Signal, das man hierfür detektieren kann, liegt bei $\delta = 1.94$ und ist den Methylgruppen an den Cyclopentadienylringen zuzuordnen. Die anionischen und neutralen Cluster hingegen können teilweise leicht anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Signale identifiziert werden. Damit steht eine schnelle und zuverlässige Möglichkeit zur Verfügung, um die Reinheit der Substanzen zu überprüfen. Zum Beispiel ist die Anwesenheit eines Signals bei $\delta = -19.03$ im Spektrum von **8** Beweis für eine Verunreinigung mit **7**. Die Anionen von **9** und **10** enthalten jeweils ein Singulett bei $\delta = -12.19$ bzw. $\delta = -36.45$, welches zu dem Resonanzsignal des $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kations bei $\delta = 1.94$ im Verhältnis 1:30 steht. Die Signale liegen damit im Bereich von μ_2 - bzw. μ_3 -verbrückenden Metallhydriden [55, 56].

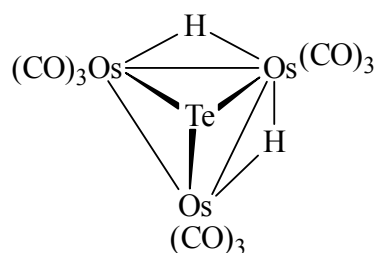
Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz, CD_2Cl_2 , 21 °C) von **7**, **9** und **10**.

	$\delta(\text{Cp-CH}_3)$	$\delta(\text{Ru-H})$
7		-19.03 (s, 2 H)
9	1.94 (s, 30 H)	-12.19 (s, 1 H)
10	1.94 (s, 30 H)	-36.45 (s, 1 H)

3.2.3 Röntgenstrukturanalysen

3.2.3.1 $\text{Ru}_3\text{H}_2(\text{CO})_9\text{Te}$ **7**

Bisher gelang es leider nicht, geeignete Kristalle von **7** für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Durch die Umsetzung mit Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) konnte aber ein Derivat von **7** gewonnen werden, das gut kristallisiert (siehe unten). Von den bisher gefundenen, artverwandten Clustern $\text{M}_3\text{H}_2(\text{CO})_9\text{Te}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [31]; $\text{M} = \text{Os}$ [57]) konnte an $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_9\text{Te}$ [57] eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Diese zeigt ein Dreieck aus Osmiumatomen, das von einem Tellur überbrückt ist (Abb. 7). Die beiden Hydride überspannen zwei der drei Os-Os-Bindungen. Die CO-Gruppen sind terminal an Osmium gebunden.

**Abb. 7.** Struktur von $\text{Os}_3(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Te})$ [57].

3.2.3.2 $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$ **8**

Von **8** konnten aus CH_2Cl_2 Kristalle gewonnen werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurden. Die Struktur von **8** besteht aus einem Viereck von Rutheniumatomen, das auf beiden Seiten von einem μ_4 -Telluratom überspannt ist (Abb. 8). Die Bindung zwischen Ru(3) und Ru(4) ist mit 2.934(7) Å deutlich länger

als die anderen Ru-Ru-Bindungen (2.807(3)-2.893(6) Å), wodurch ein Trapez entsteht (Tab. 8). Dies ist dadurch begründet, dass bis auf die Ru(3)-Ru(4)-Bindung alle anderen Ru-Ru-Bindungen durch jeweils eine CO-Gruppe mehr oder weniger symmetrisch überbrückt sind. Die restlichen acht CO-Gruppen sind gleichmäßig terminal gebunden auf die vier Rutheniumatome verteilt. Die Abstände der μ_4 -Telluratome zu den Rutheniumatomen betragen zwischen 2.698(8) und 2.760(8) Å. Die Struktur stimmt damit mit der von P. Mathur et. al. gefundenen überein [50].

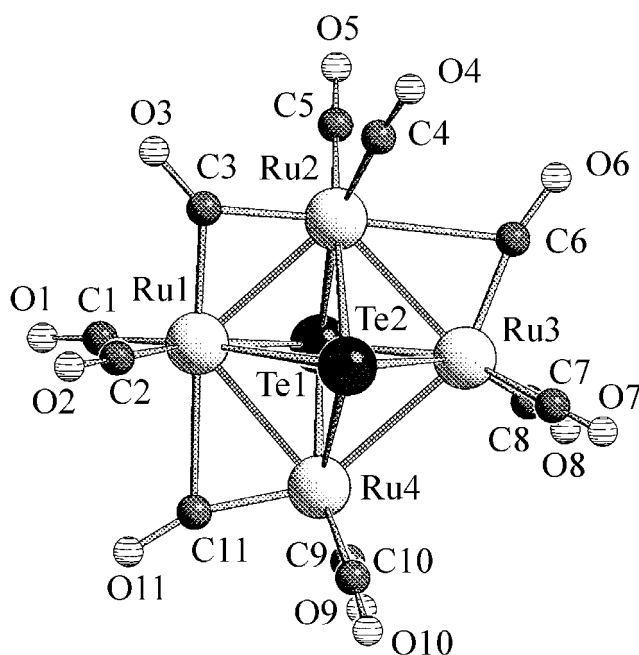


Abb. 8. Struktur von $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$ **8** (Schakal-Plot).

Zählt man die Valenzelektronen von **8**, so kommt man auf 62 Elektronen. Von dieser Verbindung existiert auch noch das isostrukturelle Sulfid [58].

3.2.3.3 $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Ru}_5\text{H}(\text{CO})_{14}\text{Te}]$ **9**

Die Verbindung **9** kristallisiert in rotbraunen Prismen mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Sie besteht aus dem Kation $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ und dem Anion $[\text{Ru}_5\text{H}(\text{CO})_{14}\text{Te}]^-$. Das Anion erscheint als leicht deformierte quadratische Ru_5 -Pyramide, die von einem Tellur überdacht ist (Abb. 9). Drei Kanten der nahezu quadratischen Grundfläche sind in fast

symmetrischer Anordnung von CO-Gruppen überspannt. Die vierte Kante sollte von einem Hydrid überbrückt sein, da diese Ru(1)-Ru(4)-Bindung mit 3.025(1) Å signifikant länger ist als die anderen ($d_{\text{mittel}} = 2.830(1)$ Å) (Tab. 8).

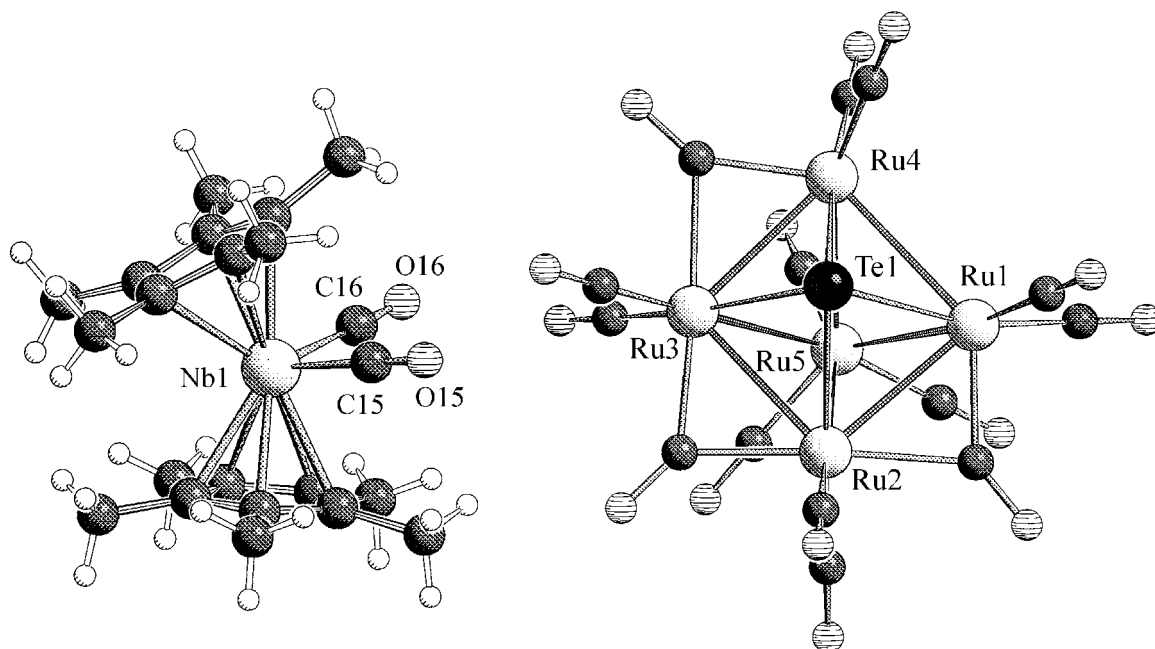


Abb. 9. Struktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Ru}_5\text{H}(\text{CO})_{14}\text{Te}]$ **9**; links Kation, rechts Anion (Schakal-Plot).

Die Anwesenheit eines Hydrids wird auch durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt. Hydridbrücken tendieren dazu, Metall-Metallbindungen zu strecken [59]. Von den verbleibenden CO-Gruppen sind jeweils zwei an die Rutheniumatome der Grundfläche und drei an das überbrückende Ru(5) gebunden. Alle Ru-Ru- und Ru-Te-Abstände sind mit denen in $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$ **8** vergleichbar [50].

Das Clusteranion von **9** besitzt 74 Valenzelektronen, wodurch es nach den Wade-Mingos-Regeln zu den *closo*-Oktaedern mit sieben Gerüstelektronenpaaren gehört. Dadurch kann man es von der Klasse der neutralen Cluster vom Typ $\text{Ru}_5(\text{CO})_{15}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ableiten. Deren einziger dargestellter Vertreter ist bisher $\text{Ru}_5(\text{CO})_{15}\text{S}$ [49]. Das $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation von **9** ist strukturell analog zu den in den Clustersalzen $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Co}_{11}(\text{CO})_{10}\text{Te}_7]$ [21] und $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_9\text{Te}]$ [22] vorkommenden Kationen.

Tab. 8. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen Ru₄(CO)₁₁Te₂ **8**, [Cp*₂Nb(CO)₂][Ru₅H(CO)₁₄Te] **9** und [Cp*₂Nb(CO)₂]-[Ru₆H(CO)₁₅Te₃] **10**.

	8	9	10
Ru(1)–Ru(2)	2.807(3)	2.826(1)	2.820(1)
Ru(1)–Ru(3)			3.099(1)
Ru(1)–Ru(4)	2.868(5)	3.025(1)	
Ru(1)–Ru(5)		2.931(1)	3.086(1)
Ru(1)–Ru(6)			2.819(1)
Ru(2)–Ru(3)	2.893(6)	2.847(1)	2.821(1)
Ru(2)–Ru(5)		2.843(1)	
Ru(3)–Ru(4)	2.934(7)	2.818(1)	2.830(1)
Ru(3)–Ru(5)		2.861(1)	3.146(1)
Ru(4)–Ru(5)		2.923(1)	2.827(1)
Ru(5)–Ru(6)			2.818(1)
Ru(1)–Te(1)	2.759(9)	2.688(1)	2.659(1)
Ru(2)–Te(1)	2.746(0)	2.732(1)	2.586(1)
Ru(3)–Te(1)	2.698(8)	2.710(1)	2.655(1)
Ru(4)–Te(1)	2.710(6)	2.696(1)	
Ru(1)–H			1.85(5)
Ru(3)–H			1.95(5)
Ru(5)–H			1.95(5)
Nb(1)–C(15)		2.076(3)	
Nb(1)–C(16)		2.073(3)	
Nb(1)–C(17)			2.057(5)
			2.073(5)
Ru(2)–Ru(1)–Ru(4)	91.50(5)	88.2(1)	
Ru(2)–Ru(1)–Ru(6)			151.6(1)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)			66.7(1)
Ru(1)–Ru(3)–Ru(5)			59.2(1)
Ru(1)–Ru(5)–Ru(3)		89.3(1)	
Ru(1)–Te(1)–Ru(3)	96.35(5)	97.9(1)	
C(15)–Nb(1)–C(16)		87.5(1)	86.3(2)

3.2.3.4 $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}\text{Te}_3]$ **10**

Die Verbindung **10** kristallisiert in monoklinen schwarzen Prismen der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt den salzartigen Aufbau aus $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ - und $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}\text{Te}_3]^-$ -Ionen (Abb. 10).

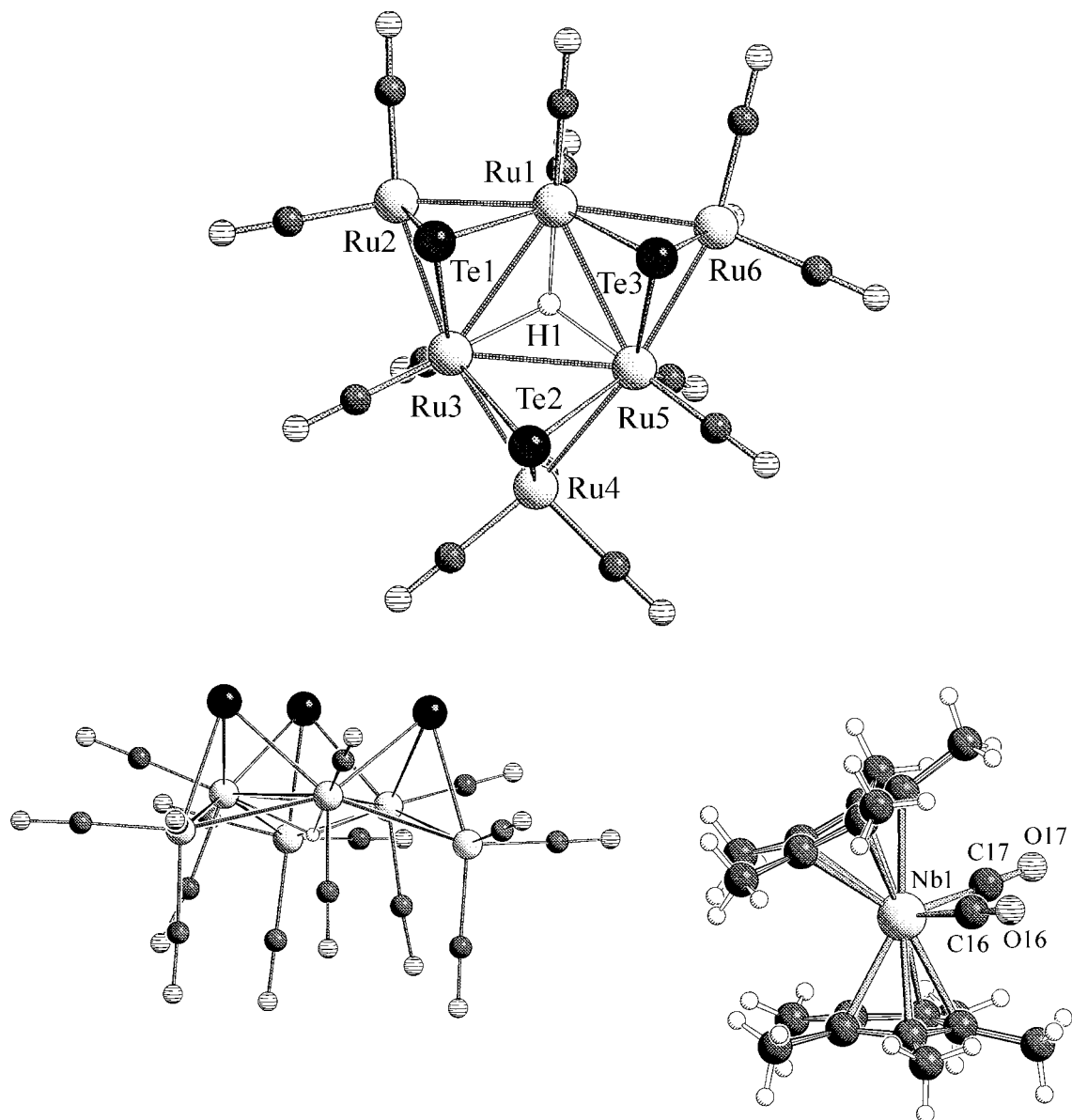


Abb. 10. Struktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}\text{Te}_3]$ **10** (Schakal-Plot); Anion in der Auf- (oben) und Seitenansicht (unten links), Kation unten rechts.

Das Gerüst des Anions besteht aus einem Ru_3 -Dreieck, das aus drei eckenverknüpften Ru_3Te -Tetraedern gebildet wird. Die Tellurspitzen der Tetraeder sind alle auf eine Seite hin orientiert. $\text{Ru}(2)$, $\text{Ru}(4)$ und $\text{Ru}(6)$ liegen außerhalb einer Ebene, die durch

das zentrale Dreieck gebildet wird, wodurch sich eine leicht gewölbte Schüssel ergibt. Die CO-Gruppen sind allesamt terminal an die Rutheniumatome gebunden. In der Mitte der Schüssel, das zentrale Ru₃-Dreieck überbrückend, liegt ein Wasserstoffatom. Dieses Hydrid konnte anhand der Differenz-Fourier-Liste lokalisiert werden. Die Länge der Ru-H-Bindung ist mit den Abständen in anderen Rutheniumhydrid-Verbindungen mit μ_3 -H-Liganden vergleichbar [60-62]. Ein weiteres Indiz für die μ_3 -Bindung des Hydrids ist die ungewöhnliche Hochfeldlage seines ¹H-NMR-Signals (Tab. 7). Das Clusteranion besitzt somit C_{3v}-Symmetrie.

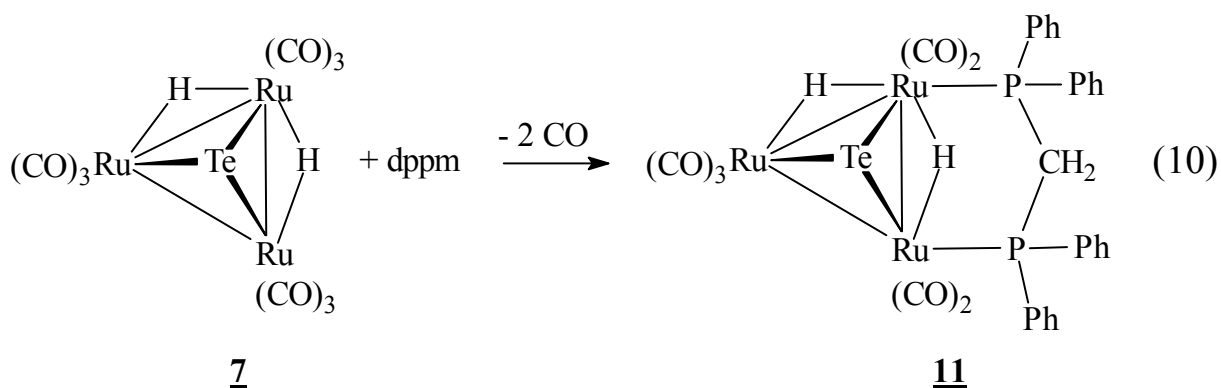
Bei den Bindungen gibt es deutliche Unterschiede zwischen den Atomen im Zentrum und den Atomen in der Peripherie. Die Ru-Te-Bindungen zum zentralen Dreieck sind im Schnitt um ca. 0.066 Å länger als die Ru-Te-Bindungen zu den äußeren Atomen (Tab. 8). Noch gravierender sind die Unterschiede bei den Ru-Ru-Bindungen. Diese sind im zentralen Dreieck ca. 0.2 Å länger als in den umgebenden Tetraedern. Im analogen Sulfidclusteranion [Ru₆H(CO)₁₅S₃]⁻ sind dieselben Effekte zu beobachten [55]. Im direkten Vergleich der beiden Cluster stellt man fest, dass die „inneren“ und „äußeren“ Ru-Ru-Bindungen im Telluridcluster um 0.04-0.1 Å länger sind als im Sulfidcluster, was auf den größeren Kovalenzradius des Telluratoms zurückzuführen ist. [Ru₆H(CO)₁₅S₃]⁻ ist unseres Wissens nach der einzige weitere Metallchalkogenidcluster mit planarer Anordnung der sechs Metallatome und C_{3v}-Symmetrie. Werden die Elektronen von **10** entsprechend den EAN-Regeln gezählt, so kommt man auf die Zahl von 92 Valenzelektronen.

3.3 Reaktionen von **7** und **8** mit Bis(diphenylphosphanyl)methan

Obwohl die beiden Verbindungen **7** und **8** strukturell verschieden sind, fiel es uns am Beginn unserer Untersuchungen schwer, beide mit den gängigen spektroskopischen und analytischen Methoden zu unterscheiden. Da neben den beiden Hydriden keine weiteren Protonen vorhanden sind, ist die quantitative Analyse des ¹H-NMR-Spektrums nicht möglich. Die Trennung mittels Chromatographie war aufgrund des identischen Laufverhaltens mit den zunächst verwendeten relativ polaren Lösungsmittelgemischen nicht möglich.

Erst bei der Umsetzung mit dppm stellten wir fest, dass wir offensichtlich ein Gemisch von zwei Verbindungen vorliegen hatten, da die entstehenden Produkte nicht miteinander in Beziehung gebracht werden konnten. Um diese Annahme zu verifizieren, wurden später noch die reinen Edukte **7** und **8** der Reaktion mit dppm unterworfen.

3.3.1 Umsetzung von **7** mit dppm



Setzt man $\text{Ru}_3\text{H}_2(\text{CO})_9\text{Te}$ **7** mit einem Äquivalent dppm bei Raumtemperatur um, so erhält man den orangenen Komplex $\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_7(\text{dppm})(\mu_3\text{-Te})$ **11**. Seine Zusammensetzung konnte mittels C,H-Analyse und Massenspektrum bestätigt werden.

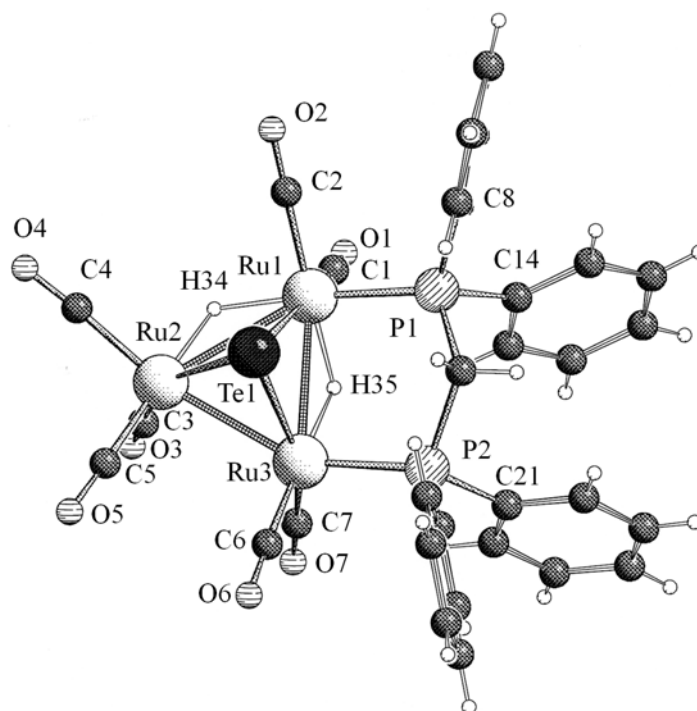
Im IR-Spektrum sind die Banden von terminal gebundenen CO-Gruppen zu beobachten (Tab. 9).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **11** besteht aus drei Gruppen von Signalen (Tab. 9): ein Singulett bei $\delta = -17.95$ für Ru-H, ein Multiplett bei $\delta = 3.67$ für CH_2 und ein Multiplett bei $\delta = 7.27\text{-}7.48$ für die C_6H_5 -Ringe. Eine Analyse der Ru-H-Resonanz bei tieferer Temperatur offenbart einen dynamischen Prozess ($k = 687 \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger_{249} = 11.45 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), der bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren werden kann. Das Tieftemperaturgrenzspektrum zeigt zwei Ru-H-Resonanzen bei $\delta = -18.35$ und -17.57 , was Beleg dafür ist, dass die beiden Hydridbrücken bei diesen Bedingungen eine unterschiedliche Umgebung besitzen. Entsprechend zeigt das ^{31}P -Spektrum bei derselben Temperatur ebenfalls zwei Resonanzen bei $\delta = 21.3$ und 26.8 .

Tab. 9. IR- und NMR-spektroskopische Daten von **11**, **12** und **13**.

	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$			
11	2057 (s), 2039 (s), 1999 (s), 1974 (s) 1944 (s)			
12	2057 (s), 1996 (vs), 1944 (s)			
13	2036 (s), 2002 (s), 1956 (s), 1794 (s)			
	$\delta(\text{Ru-H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(^{31}\text{P})$ $T [^\circ\text{C}]$
11	-17.95 (s, 2H), -17.57 (s, 1H), -18.35 (s, 1H)	3.67 (m, 2H) 2.36 (m, 2H)	7.27-7.48 (m, 20H) 7.07-7.58 (m, 20H)	20 21.3, -80 26.8
12		4.19 (m, 2H)	7.43-7.70 (m, 20H)	20

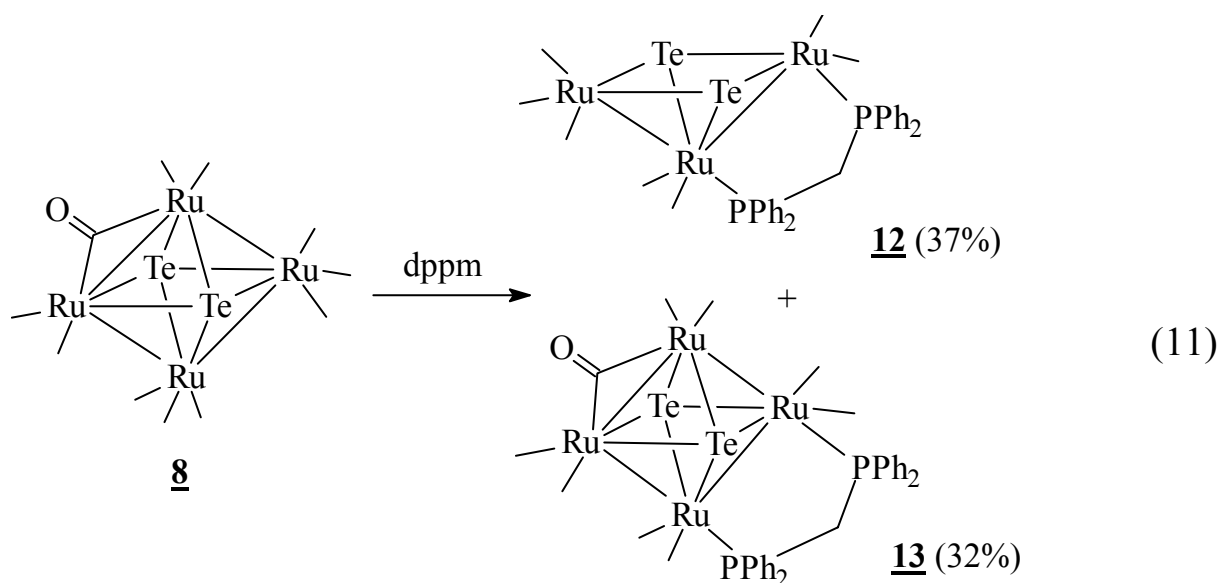
Die Röntgenstrukturanalyse des Moleküls (Abb. 11) zeigt ein Ru_3Te -Tetraeder als zentrale Einheit mit terminal gebundenen CO-Liganden und dem dppm-Liganden über Ru(1) und Ru(3). Die Hydride befinden sich nach der Differenz-Fourier-Rechnung über den Ru(1)-Ru(3)- und Ru(1)-Ru(2)-Achsen, was das Molekül unsymmetrisch macht.

**Abb. 11.** Struktur von $\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_7(\text{dppm})(\mu_3\text{-Te})$ **11** (Schakal-Plot).

Dies ist im Einklang mit dem ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur. Die hydridverbrückten Ru-Ru-Bindungen sind mit gemittelten 2.942(1) Å signifikant länger als die unverbrückte Ru(2)-Ru(3)-Bindung (2.7898(5) Å) (Tab. 10).

3.3.2 Reaktion von **8** mit dppm

Die Reaktion von $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$ **8** mit dppm wurde schon von P. Mathur et. al. durchgeführt [50].



Die erneute Untersuchung unter vergleichbaren Bedingungen (1:1-Stöchiometrie, CH_2Cl_2 , 8 h, 20 °C) ergab ein oranges Produkt **12** und ein braunes Produkt **13**. Während letzteres nach Vergleich der IR- und massenspektroskopischen Daten (Tab. 9) identisch ist mit dem bereits publizierten Cluster $\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\text{dppm})(\mu_4\text{-Te})_2$ [50], ist **12** bisher nicht erwähnt worden. In der Verbindung **13** ist der von Edukt **8** bekannte Ru_4Te_2 -Oktaeder erhalten geblieben. Lediglich zwei CO-Gruppen sind durch den dppm-Liganden ersetzt worden.

Komplex **12** besitzt laut C,H-Analyse und Massenspektrum die Zusammensetzung $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})(\text{Te})_2$. Im IR-Spektrum von **12** sind drei Absorptionen bei 2057 (s), 1996 (vs) und 1944 (s) zu detektieren, d.h. es sind keine μ_2 -CO-Gruppen mehr vorhanden (Tab. 9). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale bei $\delta = 4.19$ (m, 2H, CH_2) und zwischen $\delta = 7.43$ -7.70 (m, 20H, C_6H_5).

Laut Kristallstrukturanalyse besteht der Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})\text{Te}_2$ **12** aus einer quadratischen Pyramide, die durch Ru_3Te_2 beschrieben wird (Abb. 12). Stabilisiert wird diese durch terminal gebundene CO-Gruppen und dem dppm-Liganden über Ru(2)-Ru(3). Diese Bindung ist dadurch 0.075 \AA länger als die unverbrückte Ru(1)-Ru(2)-Bindung (Tab. 10). Alle anderen Ru-Ru- und Ru-Te-Abstände sind genauso groß wie in den anderen hier genannten Verbindungen und $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$.

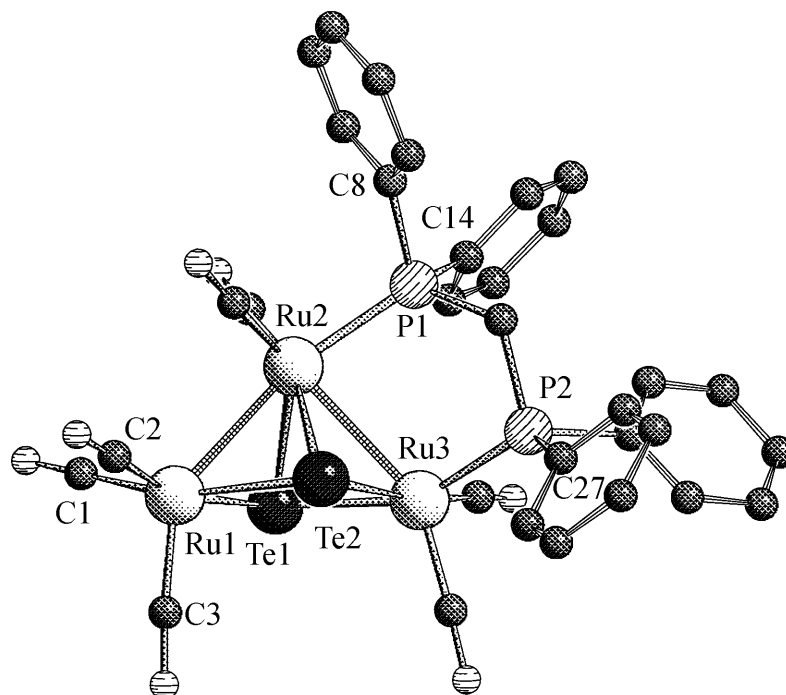


Abb. 12. Struktur von $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})\text{Te}_2$ **12** (Schakal-Plot).

Das Produkt **12** kann formal durch Entfernen einer $\text{Ru}(\text{CO})_2$ -Einheit und anschließender Substitution zweier CO-Gruppen von der Struktur des Clusters **8** abgeleitet werden. Neben $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_3\text{Te}_2$ [48] ist **12** ein weiteres Derivat der 50-Valenzelektronencluster der Klasse $\text{M}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [23, 29, 30, 63], Os [64]). Diese gehören zum *nido*-oktaedrischen Strukturtyp. Die Umsetzung des zu **8** analogen Selenclusters mit Bis(diphenylphosphanyl)propan (dppp) führt ebenfalls zur Abspaltung einer $\text{Ru}(\text{CO})_2$ -Einheit und zur Substitution von zwei CO-Gruppen. Im Gegensatz zu **12** werden hier aber die beiden gegenüberliegenden Rutheniumatome des planaren Vierecks der Pyramide überbrückt [58].

Tab. 10. Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in **11** und **12**.

	11	12
Ru(1)–Ru(2)	2.970(1)	2.871(1)
Ru(1)–Ru(3)	2.913(1)	
Ru(2)–Ru(3)	2.790(1)	2.945(1)
Ru(1)–Te(1)	2.683(1)	2.652(1)
Ru(2)–Te(1)	2.688(1)	2.683(1)
Ru(3)–Te(1)	2.656(1)	2.636(1)
Ru(1)–P(1)	2.333(1)	2.320(2) ^[b]
Ru(3)–P(2)	2.325(1)	2.336(2)
Ru(1)–H	1.74(4) ^[a]	
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.7(1)	
Ru(1)–Te(1)–Ru(3)	66.1(1)	97.9(1)

^[a] Mittel; ^[b] Ru(2)–P(1).

3.4 Elektrochemische Untersuchungen von **7**, **8** und **9**

Bis auf $(RC_5H_4)_4Ru_4E_4$ (E = S, Se, Te) [52] ist unseres Wissens nach bisher kein anderer Rutheniumchalkogenidcluster elektrochemisch auf seine Redoxeeigenschaften untersucht worden. Von Rutheniumcarbonylclustern ist das Verhalten von $Ru_3(CO)_{12}$ untersucht worden. Dem einzigen Reduktionsschritt bei -1.05 V folgt eine schnelle chemische Reaktion [65, 66].

Die elektrochemischen Untersuchungen der Komplexe **7** und **8** waren, wie auch die Reaktionen mit dppm, anfangs durch den unbewussten Einsatz von Produktgemischen gehandicapt. Erst durch den Einsatz analysenreiner Substanzen konnten reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Andererseits wären ohne dieses Missgeschick die Eigenschaften der bereits bekannten Substanz **8** nicht untersucht worden. Die Untersuchungen wurden am Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques in Dijon von der Arbeitsgruppe von Prof. Y. Mugnier durchgeführt.

Die elektrochemischen Eigenschaften von $\text{Ru}_3\text{H}_2(\text{CO})_7\text{Te}$ **7** wurden durch Cyclovoltammetrie und Versuche an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) bestimmt. Im kathodischen Bereich konnten zwei irreversible Elektronenübergänge bei $E_c = -1.26$ V und -2.18 V gefunden werden. Bedingt durch die Irreversibilität der Elektronenübergänge wurden an diesem System keine weiteren Versuche durchgeführt.

Das Polarogramm von **8** in THF zeigt drei Reduktionsstufen bei $E_{1/2} = -0.38$, -0.74 und -1.97 V (Abb. 13). Die Intensitäten dieser Wellen stehen im Verhältnis 1:0.92:1.54. Bei genauer Betrachtung stellt man fest, dass der zweite Übergang kleiner ist als der erste. Vermutlich ist die diffundierende Spezies $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-Te})_2]$, welche einen kleineren Diffusionskoeffizienten besitzt als **8**.

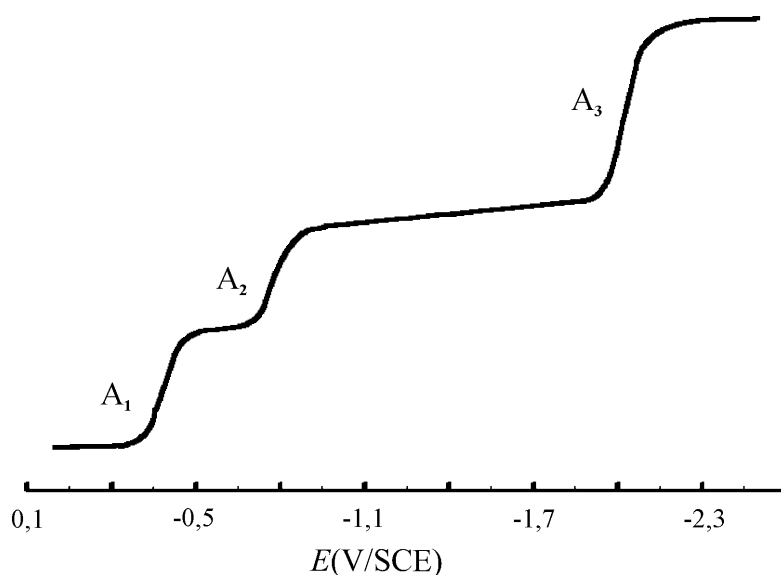


Abb. 13. Polarogramm von **8** in THF (0.2 mol/l NBu_4PF_6) an Graphitelektrode. Geschwindigkeit 0.02 V/s. Startpotential: 0 V.

Die Cyclovoltammetrie beschreibt drei reversible Systeme bei Geschwindigkeiten zwischen 0.02 und 0.2 V/s. Im Gegensatz zu den ersten beiden Wellen, welche monoelektronisch sind, ist die dritte Welle ein Zweielektronenübergang (Abb. 14).

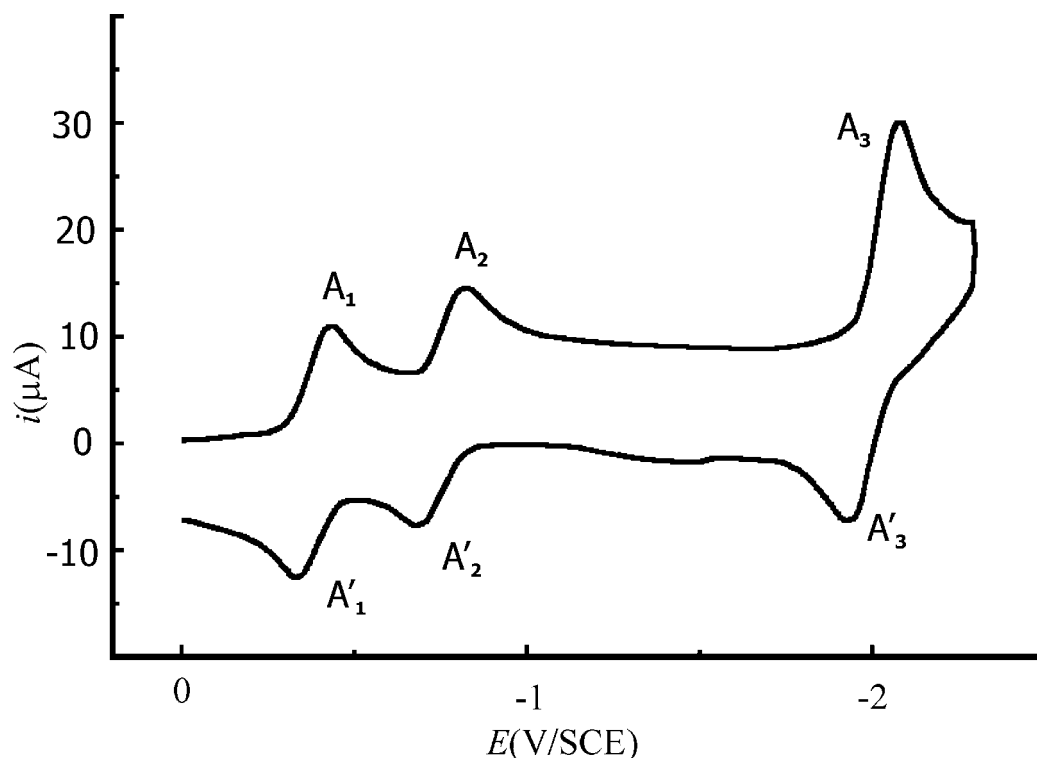
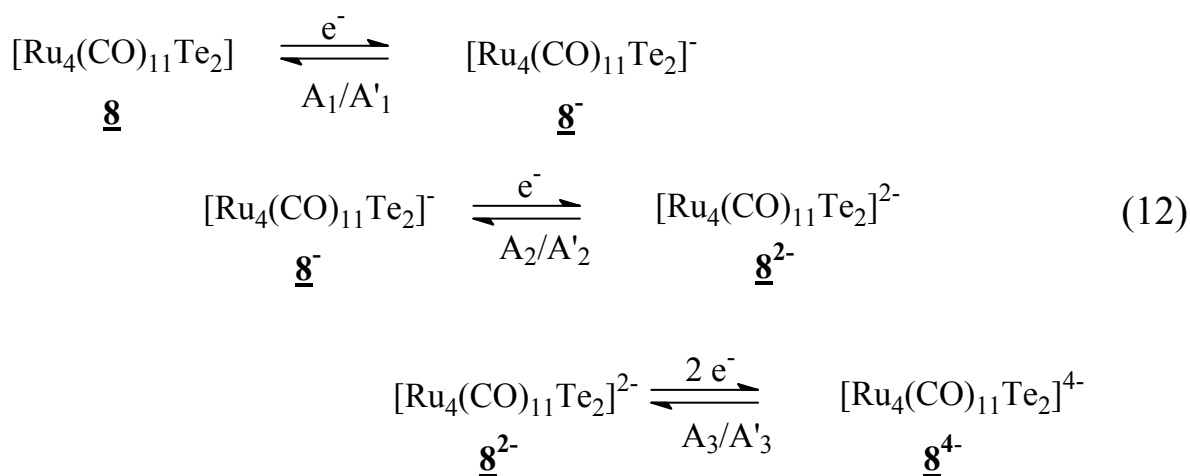


Abb. 14. Cyclovoltammogramm von **8** in THF (0.2 mol/l NBu₄PF₆) an Graphitelektrode; Geschwindigkeit: 0.1 V/s, Startpotential: 0 V.

Das Verhältnis $i_p/v^{1/2}$ kann als konstant betrachtet werden. Das Verhältnis i_{pa}/i_{pc} ist ungefähr 1, was für einen diffusionskontrollierten Prozess spricht. Die Halbstufenpotentiale sind unabhängig von der Potentialgeschwindigkeit und die Form der ersten beiden Peaks ist durch die Differenz $|E_{pc}-E_{pa}| \approx 60$ mV geprägt. Ein möglicher Ablauf auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala ist in Gleichung 12 skizziert:



An der Verbindung **8** und ihren reduzierten Spezies **8⁻** bzw. **8²⁻** wurden DFT/B3LYP/Lan12DZ-Berechnungen durchgeführt [67], die zeigen, dass durch die Reduktion hauptsächlich der Ru(3)-Ru(4)-Abstand verändert wird. Für die optimierten Strukturen variieren diese Abstände von 3.097 (**8**) über 3.222 (**8⁻**) bis zu 3.359 (**8²⁻**) Å. Folglich dürfte das Dianion eine *nido* (pentagonal-bipyramidale) Struktur aufweisen. Eine weitere Reduktion (z. B. zu **8³⁻**) führt zu keiner Konvergenz der metrischen Parameter, was auf eine Umlagerung des ursprünglichen Ru₄Te₂-Gerüsts der Ausgangsverbindung **8** hindeutet.

Die elektrochemischen Versuche an **9** waren weniger erfolgreich. Die gemessenen Aktivitäten waren auf das [Cp*₂Nb(CO)₂]⁺-Kation zurückzuführen.

3.5 Diskussion der Ergebnisse

Mit der Reaktion von Ru₃(CO)₁₂ mit Cp*₂Nb(Te₂)H **1** oder Cp*₂Nb(Te₂H) **2** wurde ein völlig neuer Weg beschritten, um Rutheniumtelluridcluster zu synthetisieren. Damit konnte eine ganze Reihe von neutralen und salzartigen Rutheniumcarbonylclustern mit Tellur- und Hydridliganden dargestellt werden. Auch wenn die Verbindungen **7** und **8** schon bekannt waren, so konnten doch durch diese Reaktion die Ausbeuten erheblich gesteigert werden. Ferner zeigen diese Verbindungen zum Teil überraschende elektrochemische Eigenschaften.

Zu bedauern ist die mangelhafte Selektivität der Reaktionen. Während bei der Reaktion mit Cp*₂Nb(Te₂H) **2** zumindest vier verschiedene Produkte charakterisiert wurden, konnte bei der Reaktion mit Cp*₂Nb(Te₂)H **1** keine erfolgreiche Trennung und damit Identifizierung der Produkte realisiert werden. Darüber hinaus fällt auf, dass die Verbindungen relativ wenig Tellur enthalten. Entsprechend hoch ist der Anteil an über Metall-Metall-Bindungen verknüpfte Ru(CO)_n-Fragmenten ($n = 2, 3$). Dementsprechend ähneln die Produkte in ihren Eigenschaften wohl eher den Metallcarbonylclustern. Versuche zur Erhöhung des Telluranteils sind im Gegensatz zu den Cobalttelluridclustern negativ verlaufen.

Interessant wäre, noch zu klären, ob die Wasserstoffe in den Verbindungen **7**, **9** und **10** aus dem Eduktmolekül **2** oder aus dem Lösungsmittel stammen.

Zu diesem Zweck wurde versucht $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ darzustellen. Analog zu $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** wird das entsprechende Trihydrid $\text{Cp}^*_2\text{NbH}_3$ als Edukt verwendet. Das resultierende Produkt aus dessen Umsetzung mit Tellur ist laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit dem aus $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{BH}_4)$ dargestellten $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2**.

4 Untersuchungen zur Darstellung von Nickeltelluridclustern

Zur Darstellung von Nickeltelluridclustern wurde bereits eine Reihe von Synthesewegen untersucht. Ausgehend von $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ konnten sowohl anionische als auch neutrale Nickeltelluridverbindungen gewonnen werden. Diese sind durch CO-Gruppen bzw. sterisch anspruchsvolle Liganden wie PEt_3 stabilisiert (Tab. 11). Auffallend ist, dass Nickel in der Mehrzahl größere Moleküle mit acht und mehr Nickelatomen bildet.

Tab. 11. Auswahl an bisher bekannten Nickeltelluridverbindungen.

Verbindung	Referenz
$[\text{Ni}_8\text{Te}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$	[68]
$\text{Ni}_9\text{Te}_6(\text{PEt}_3)_8$	[10]
$[\text{Ni}_{10}\text{Te}_3(\text{CO})_{15}]^{2-}$	[68]
$\text{Ni}_{20}\text{Te}_{18}(\text{PEt}_3)_{12}$	[10]

Kleinere Einheiten mit zwei oder drei Nickelatomen sind noch sehr selten. Lediglich $\{(\text{triphos})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^2\text{-Te}_2)$ [69] und $\{(\text{C}_5\text{HiPr}_4)\text{NiTe}\}_2$ [42] sind bisher bekannt. Bemerkenswert ist ferner, dass meist Phosphane zur Stabilisierung eingesetzt werden und dass die Reaktionen von der Stöchiometrie abhängig sind [9]. Im Rahmen dieser Arbeit soll nun versucht werden, aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Ni}(\text{COD})_2$ molekulare Nickeltelluridverbindungen darzustellen, mit dem Ziel, deren Eigenschaften zu untersuchen.

4.1 Versuche mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$

In den vorausgegangenen Kapiteln haben wir bereits gezeigt, dass sich Übergangsmetallcarbonyle als geeignete Edukte für die Synthese von Übergangsmetallchalkogenidverbindungen erweisen. Aufgrund der intensiven Absorptionen der CO-Gruppen im Infrarotspektrum lassen sich die gebildeten Produkte bzw. Edukte schnell unterscheiden.

4.1.1 Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$

Zur besseren Handhabung wurde von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ eine Lösung bekannter Konzentration in Toluol hergestellt. Die Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** mit drei Äquivalenten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei Raumtemperatur in Toluol liefert nach Entfernen des Lösungsmittels einen braunen Rückstand. Bei dessen Aufarbeitung an SiO_2 kann nur das Edukt **1** gewonnen werden.

Eine Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch IR-Spektroskopie zeigt, dass rasch ein oder mehrere Produkte gebildet werden, deren Anteil im Laufe von 3 h noch ansteigt und dann konstant bleibt. Die Absorptionsbande von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist aber auch nach diesem Zeitraum noch deutlich sichtbar. Da bei der Aufarbeitung Einflüsse von Licht auf der Chromatographiesäule deutlich wurden, erfolgte eine Reproduktion des Ansatzes unter Lichtausschluss, jedoch mit demselben Ergebnis wie bei den vorherigen Bedingungen.

Bei einer weiteren Untersuchung in diesem System mit einem Äquivalent **1** und der vierfachen Menge $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei 60 °C erhält man einen dunklen Niederschlag und eine braune Lösung. Chromatographische Aufarbeitung der Lösung liefert ein rotes Produkt, das sich aber beim Umkristallisieren aus Toluol zersetzt. Der Niederschlag ist in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, reagiert mit Luftsauerstoff unter Dunkelfärbung und ist leicht pyrophor.

4.1.2 Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$

Setzt man $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **2** mit zwei Äquivalenten an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in siedendem Toluol um, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag an der Kolbenwand ab. Durch Aufarbeitung der Lösung an SiO_2 kann lediglich das Edukt **2** gewonnen werden. Auf die Durchführung des Versuchs bei Raumtemperatur wurde aufgrund dieses Ergebnisses und der entsprechenden Resultate im parallelen System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ verzichtet.

Eine analoge Durchführung des Versuchs mit vier Äquivalenten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ verläuft ebenfalls ergebnislos. Bei diesem Ansatz ist jedoch Gasentwicklung auf der Chromatographiesäule feststellbar. Diese auf unverbrauchtes $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zurückzuführen,

ist unwahrscheinlich. Eher sind labile Produkte entstanden, die bei der Chromatographie zerfallen und CO-Gruppen abspalten.

4.1.3 Diskussion

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit anderen Übergangsmetallcarbonylen verlaufen die Versuche mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ weniger erfolgreich. Weder mit $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** noch mit $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** konnte trotz Variation der Bedingungen ein Produkt charakterisiert werden. Bei Raumtemperatur sind die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr langsam, da bei der Aufarbeitung noch die Edukte isoliert werden. Zu demselben Ergebnis kommt die Kontrolle des Reaktionsverlaufs mittels IR-Spektrometrie. Aufgrund dieser Ergebnisse und der besseren Handhabung wegen wird für die folgenden Versuche statt $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nun $\text{Ni}(\text{COD})_2$ als Edukt eingesetzt. Dieses zerfällt bei höheren Temperaturen in $\text{Ni}(0)$ und Cyclooctadien [70]. Da sich abzeichnet, dass bei den Reaktionen unlösliche Nickeltelluride entstehen, sollen zusätzlich Phosphane eingesetzt werden, mit dem Ziel, die Produkte zu komplexieren und damit löslich zu machen.

4.2 Synthese und Eigenschaften von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ **14**

4.2.1 Darstellung von **14**

$\text{Ni}(\text{COD})_2$ wird zusammen mit einem halben Äquivalent dppm und einem Äquivalent $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** in Toluol 18 h refluxiert. Von der resultierenden schwarzen Lösung wird das Solvens entfernt und der Rückstand chromatographisch an SiO_2 aufgearbeitet. Man erhält das schwarzviolette Produkt **14** in 20 % Ausbeute. Wird die Reaktion ohne das Phosphan durchgeführt, so ergeben sich keine nennenswerten Einbußen in der Ausbeute, jedoch bildet sich an der Kolbenwand ein Metallspiegel.

4.2.2 Spektroskopische Daten von **14**

Die C,H-Analyse von **14** stimmt mit der Zusammensetzung $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ gut überein. Im FD-Massenspektrum wird neben dem Molekülion auch ein Peak bei $m/z = 619$ (Verhältnis 30:100) detektiert, der dem Fragment $\text{Cp}^*_2\text{NbTe}_2$ zugeordnet wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **14** zeigt ein Singulett bei $\delta = 1.89$ (250 MHz, C_6D_6), das den C_5Me_5 -Ringen zugewiesen werden kann.

4.2.3 Kristallstruktur von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ **14**

Die Verbindung **14** kristallisiert in monoklinen schwarzen Rechtecken mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Ihre Struktur lässt sich als zwei über ein Nickelatom verbundene $\text{Cp}^*_2\text{NbTe}_2$ -Einheiten beschreiben (Abb. 15).

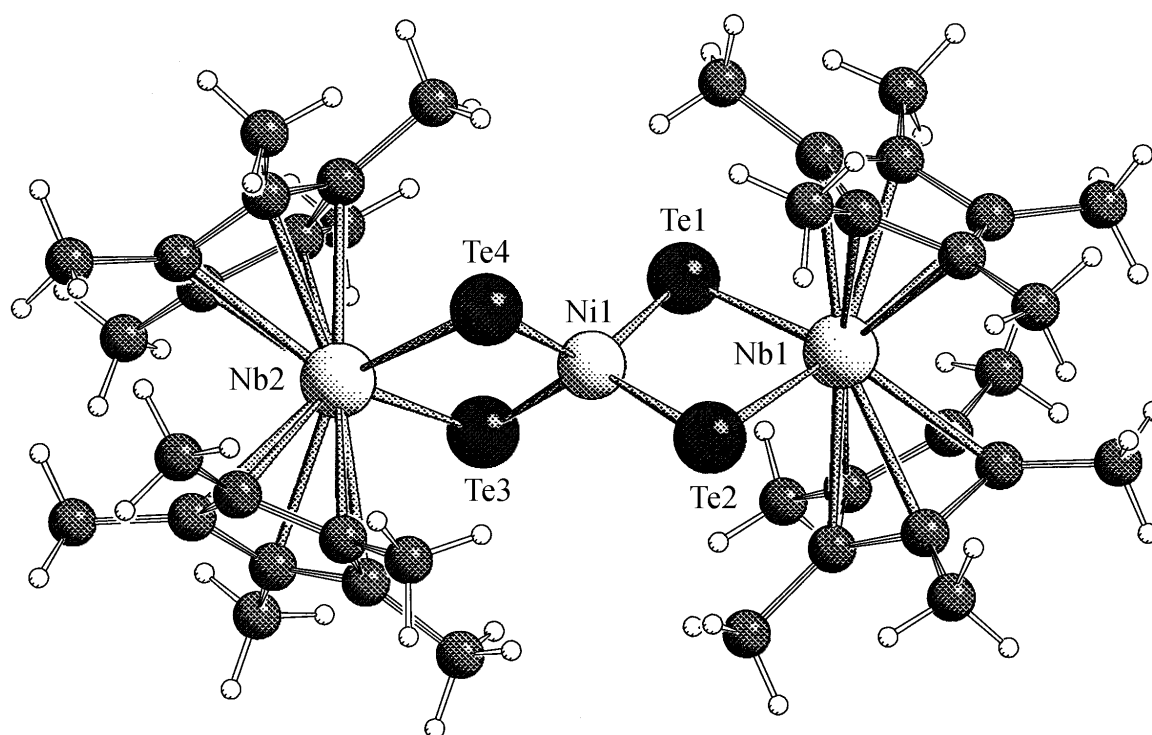


Abb. 15. Struktur von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ **14** (Schakal-Plot).

Alternativ kann man **14** auch aus einem $[\text{NiTe}_4]$ - und zwei $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}]$ -Baueinheiten aufgebaut betrachten. Die drei Metallatome liegen dabei auf einer Geraden und sind durch vier μ_2 -Te-Liganden überbrückt. Die Atome Nb(1), Te(1), Te(2) sowie Nb(2), Te(3), Te(4) bilden zusammen mit Nickel jeweils Ebenen, die entlang der Nb(1)-Ni-Nb(2)-Achse um 41.33° gegeneinander verdreht sind. Aus Abbildung 16 ist ersichtlich, dass die Abstände $\text{Te}(1)\cdots\text{Te}(3)$ und $\text{Te}(2)\cdots\text{Te}(4)$ deutlich kürzer sind als die Abstände $\text{Te}(1)\cdots\text{Te}(2)$ und $\text{Te}(3)\cdots\text{Te}(4)$. Zum Vergleich: Die Bindungslängen bei

η^2 -Te₂-Liganden betragen im Edukt 2.686(2) Å [18] bzw. 2.802(1) Å in $\{(\text{triphos})\text{Ni}\}_2(\mu,\eta^2\text{-Te}_2)$ [69] und sind damit nur knapp kürzer.

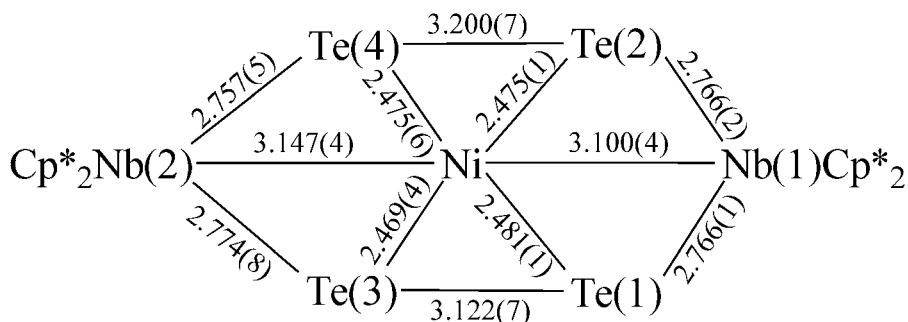
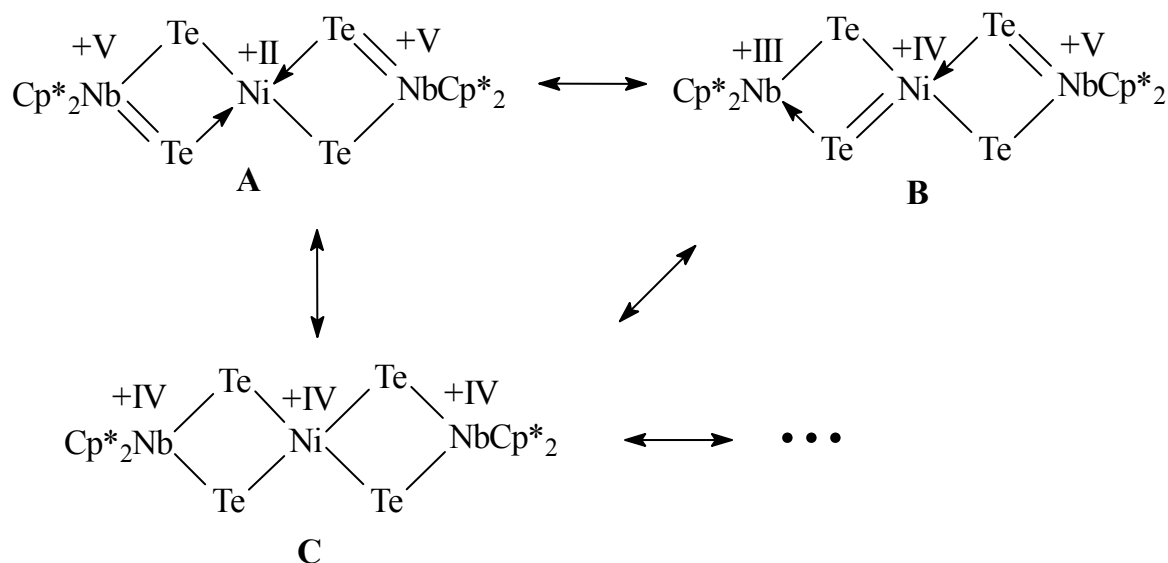


Abb. 16. Abstände der Schweratome in **14** in Å. Die Abstände Te(1)⋯Te(2) und Te(3)⋯Te(4) betragen 4.212(0) bzw. 4.169(1) Å.

Nach dem Valence-Bond-Formalismus lassen sich für **14** eine Reihe von Resonanzstrukturen zeichnen. In **A** (Schema 2) liegen beide Niobatome in der Oxidationsstufe +V vor, was zur Folge hätte, dass Nickel als Ni²⁺ formuliert werden müsste. In dieser Oxidationsstufe bildet Nickel bevorzugt quadratisch-planare Komplexe. Alle drei Metalle in der Stufe +IV (**C**) würde bedeuten, dass Niob paramagnetisch wäre, wogegen allerdings das ¹H-NMR-Spektrum spricht. Da die Nickel-Niob-Abstände für bindende Wechselwirkungen nicht zu lang sind, besteht noch die Möglichkeit von Metall-Metallbindungen. Daraus würden edelgas-konfigurierte Metallatome resultieren, die wieder diamagnetisch wären. Aber auch eine Delokalisierung der Elektronen über den Schweratomkern des Moleküls steht zur Debatte. Dies wurde durch Rechnungen in strukturell vergleichbaren Komplexen bewiesen [6]. Trotz all dieser Möglichkeiten darf nicht vergessen werden, dass ein Ni⁴⁺ nicht sehr wahrscheinlich ist.



Schema 2. Mögliche Resonanzstrukturen von **14**.

Ein Vergleich von **14** mit verwandten Verbindungen zeigt dessen strukturelle Sonderstellung. Es existieren neben Tetrathiometallaten [6] noch zwei weitere analoge Verbindungen mit den schwereren Chalkogenen Selen und Tellur, nämlich $(\text{Cp}'_2\text{NbTe}_2)_2\text{W} \cdot \text{W}(\text{CO})_4$ **15** [77] und $(\text{Cp}^*_2\text{NbSe}_2)_2\text{Mo}$ **16** [6].

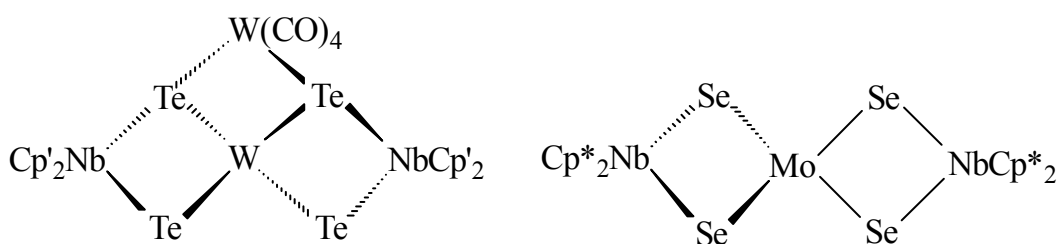


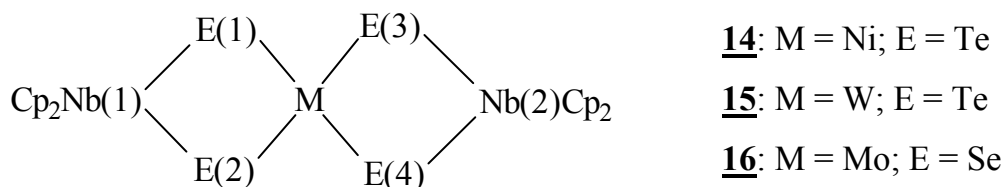
Abb. 17. Strukturen von $(\text{Cp}'_2\text{NbTe}_2)_2\text{W} \cdot \text{W}(\text{CO})_4$ **15** und $(\text{Cp}^*_2\text{NbSe}_2)_2\text{Mo}$ **16**.

Beide Moleküle enthalten ebenfalls eine zentrale Tetrachalkogenometallat-Einheit, an die jeweils zwei Niobocenliganden ankoordiniert sind. Bei der Wolframverbindung sind zusätzlich noch zwei Telluratome durch eine $\text{W}(\text{CO})_4$ -Einheit überbrückt.

In den drei Molekülen **14-16** sind die Bindungslängen zwischen den Metallen und Chalkogenen sehr ähnlich. Alle vier Chalkogenatome sind vom zentralen Metallatom jeweils gleichweit entfernt. Gleiches gilt für den Abstand zu den Niobatomen

(Tab. 12). Unterschiede in den Bindungslängen bei den drei Molekülen sind lediglich durch unterschiedliche Kovalenzradien der einzelnen Atome bedingt.

Tab. 12. Vergleich der Atomabstände [Å] in **14**, **15** und **16**.



	14	15	16
Nb(1)-E(1)	2.766(1)	2.823(3)	2.575(2)
Nb(1)-E(2)	2.766(2)	2.827(2)	2.570(2)
Nb(2)-E(3)	2.774(8)	2.844(3)	2.570(2)
Nb(2)-E(4)	2.757(5)	2.834(3)	2.562(2)
M-E(1)	2.481(1)	2.539(2)	2.370(2)
M-E(2)	2.475(1)	2.600(2)	2.376(2)
M-E(3)	2.469(4)	2.604(2)	2.378(2)
M-E(4)	2.475(6)	2.553(2)	2.379(2)
Nb(1)⋯M	3.147(4)	3.35(1)	3.168(2)
Nb(2)⋯M	3.100(4)	3.33(2)	3.156(2)
E(1)⋯E(2)	4.212(0)	4.207(2)	3.790(2)
E(3)⋯E(4)	4.169(1)	4.241(2)	3.798(2)
E(1)⋯E(3)	3.122(7)	4.040(2)	3.917(2)
E(2)⋯E(4)	3.100(7)	4.084(2)	3.895(2)

Die Besonderheit in **14** sind die relativ kurzen Abstände zwischen Te(1)⋯Te(3) sowie Te(2)⋯Te(4). Mit 3.122(7) bzw. 3.100(7) Å sind sie bedeutend kürzer als im vergleichbaren Komplex **15**. Sie liegen damit in demselben Bereich wie der Te-Te-Abstand in **6**. Eine ähnliche Situation liegt in $\{(C_5H_4Pr_4)NiTe\}_2$ vor (Abb. 18) [42].

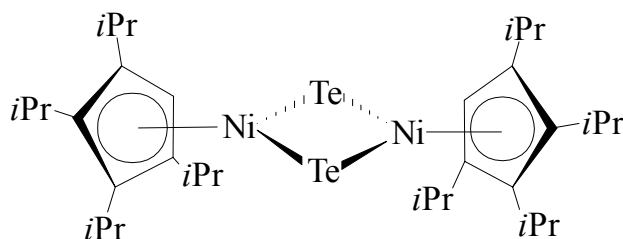


Abb. 18. Struktur von $\{(C_5H_3Pr_3)NiTe\}_2$ [42].

Der Te-Te-Abstand beträgt hier 3.052(5) Å und liegt damit im Bereich einer Te-Te-Einfachbindung, der zwischen 2.75 und 3.28 Å angegeben und durch Beispiele belegt wird [42]. Definitiv keine Bindung ist in **14** zwischen Te(1)-Te(2) und Te(3)-Te(4) vorhanden. Mit 4.212(0) bzw. 4.169(1) Å sind die Abstände zu groß [44].

Ob wirklich eine bindende Wechselwirkung zwischen den besagten Atomen vorhanden ist, müsste durch Rechnung überprüft werden.

Tab. 13. Bindungswinkel in den Komplexen **14-16**.

	14	15	16
E(1)-M-E(2)	116.36(2)	109.8(1)	105.9(1)
E(1)-M-E(3)	78.19(1)	103.5(1)	111.2(1)
E(1)-M-E(4)	138.24(2)	108.4(1)	111.3(1)
E(2)-M-E(3)	139.15(2)	119.3(1)	112.5(1)
E(2)-M-E(4)	80.55(1)	104.8(1)	110.0(1)
E(3)-M-E(4)	114.95(2)	110.6(1)	106.0(1)
E(1)-Nb(1)-E(2)	99.16(1)	96.2(1)	94.9(1)
E(3)-Nb(2)-E(4)	97.84(1)	96.6(1)	95.4(1)
M-E(1)-Nb(1)	72.2(0)	77.2(1)	79.6(1)
M-E(2)-Nb(1)	72.28(0)	76.2(1)	79.5(1)
M-E(3)-Nb(2)	73.49(0)	75.3(1)	79.2(1)
M-E(4)-Nb(2)	73.71(0)	76.3(1)	79.3(1)
Nb(1)-M-Nb(2)	178.61(2)	163.8(1)	176.2(1)

Auch die Winkel in den Vierecken, die durch Niob, zwei Chalkogene und das zentrale Metall gebildet werden, weichen bei den drei Molekülen nicht nennenswert voneinander ab. Der Unterschied liegt in der räumlichen Anordnung der Chalkogene um das zentrale Metall. Während in **16** aufgrund der identischen Winkel (ca. 111.2°) ein fast regelmäßiges Tetraeder vorliegt, ist dieses Tetraeder bei **15** durch Einschub der $W(CO)_4$ -Brücke leicht verzerrt (110 - 119°).

In **14** findet man dagegen zwei Gruppen von Winkeln. Zum einen zwischen $Te(1)$ -M- $Te(3)$ und $Te(2)$ -M- $Te(4)$, die 78.19 bzw. 80.55° betragen, und zum anderen zwischen $Te(1)$ -M- $Te(4)$ und $Te(2)$ -M- $Te(3)$ mit 138.24° respektive 139.15° (Tab. 13). Dies entspricht einem stark verzerrten Tetraeder. Andererseits kann man eine Beschreibung als verzerrt planare Anordnung der Telluratome um Nickel wählen. Damit könnten auch die niedrigen $Te(2)$ - $Te(4)$ und $Te(1)$ - $Te(3)$ -Abstände erklärt werden. Die Anordnung der Tellurliganden um Nickel spricht eventuell für eine überwiegende Beteiligung der Resonanzstruktur **A** (Schema 2). Wie stabil die planare Anordnung der Liganden um Ni^{2+} sein kann, zeigt die Verbindung $Ni(S_2C_2Me_2)_2$. Diese kann bis zum Dianion reduziert werden, ohne ihre Geometrie zu verändern. Dieses Ergebnis wird zusätzlich durch DFT-Berechnungen unterstützt [71].

Um die Elektronenverteilung in Verbindung **14** weiter aufzuklären, soll versucht werden, diese chemisch zu oxidieren. Ferner stehen noch elektrochemische Untersuchungen auf dem Programm.

4.3 Untersuchungen zur Redoxaktivität von **14**

4.3.1 Reaktion mit $[Cp_2Fe]PF_6$

Wird **14** einer Reaktion mit zwei Äquivalenten $[Cp_2Fe]PF_6$ in THF unterworfen, so ist rasch eine Farbveränderung zu beobachten. Aus der resultierenden Suspension mit gelber Lösung und dunklem Feststoff kann man gelbes $[Cp^*_2NbF_2]PF_6$ **17** in 24 % Ausbeute isolieren. Dieses Produkt ist identisch mit einer unabhängig hergestellten Probe aus der Reduktion von $Cp^*_2NbCl_2$ mittels Na/Hg und HPF_6 , welche durch FD-Massenspektrometrie, C,H-Analyse und Röntgenstrukturanalyse [72] einwandfrei

charakterisiert wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2) zeigt ein Signal bei $\delta = 2.13$ (s, 30H).

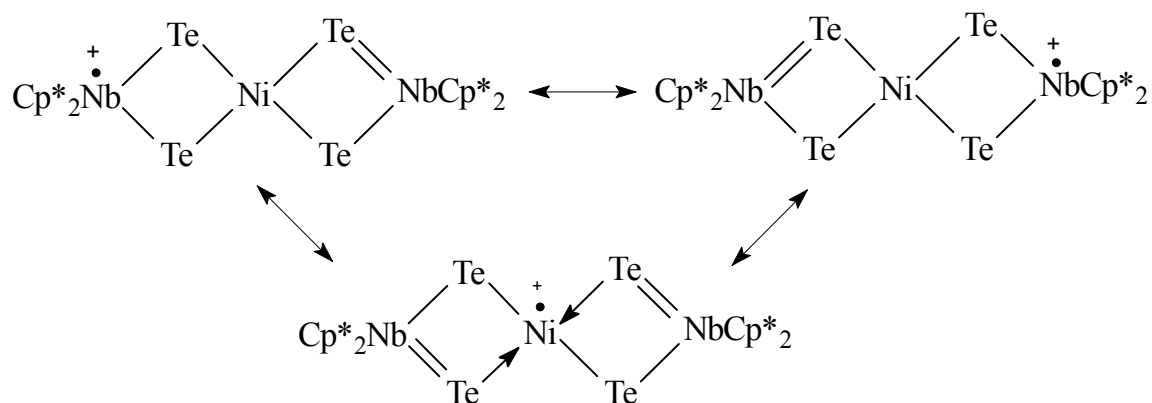
Der Versuch, Komplex **14** zu oxidieren und zu isolieren, schlug mit dieser Reaktion fehl. Vermutlich wird $[\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4]^+$ zwar gebildet, dieses reagiert aber rasch mit dem PF_6^- -Anion weiter zu $[\text{Cp}^*_2\text{NbF}_2]^+$. Dessen $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ -Derivat ist schon eingehend untersucht worden [73].

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde dieselbe Reaktion anschließend mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BPh}_4$ durchgeführt. Mit Hilfe des großen, nicht koordinierenden Anions BPh_4^- soll eine Isolierung des gewünschten Kations erreicht werden.

4.3.2 Synthese von $[\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4]\text{BPh}_4$ **18**

Bei der Reaktion von $(\text{Cp}^*_2\text{NbTe}_2)_2\text{Ni}$ **14** mit zwei Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BPh}_4$ (Raumtemperatur, 4 h) in THF wird ein Farbwechsel von schwarzviolett nach schwarzgrün registriert. Durch Filtration des gebildeten Niederschlags erhält man $[\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4]\text{BPh}_4$ **18** in 37 % Ausbeute. Bestätigt wird diese Zusammensetzung durch C,H-Analyse und ESI-Massenspektrometrie. Das PI-ESI-Spektrum zeigt den Molekülpeak des Kations, das NI-ESI-Spektrum enthält nur den Peak des Anions. Im Protonenresonanzspektrum (250 MHz, CD_2Cl_2) fällt besonders ein breites, tieffeldverschobenes Singulett bei $\delta = 11.15$ (s, 60H) auf. Die Lage und Gestalt dieses Signals ist ein Hinweis auf eine paramagnetische Verbindung. Daneben findet man noch drei Multipletts bei $\delta = 7.31$ (m, 8H), 7.03 (t, 8H) und 6.88 (t, 4H), welche den Protonen des Tetraphenylboratanions zuzuordnen sind.

Die verschiedenen Analysenmethoden belegen, dass mit dieser Reaktion die Verbindung **14** zum Monokation $[\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4]^+$ oxidiert werden konnte. Da es bisher nicht gelang, von **18** ein ESR-Spektrum aufzunehmen, dürfte, wie bereits in Kapitel 4.2.3 diskutiert, eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das Bindungssystem der Schweratome anzunehmen sein. Diese enthalten noch dazu den Quadrupolkern ^{93}Nb . In Fortführung von Schema 2 lässt sich also für das Oxidationsprodukt formal die in Schema 3 gezeigte Abfolge von Resonanzstrukturen aufstellen. Geht man z. B. von einer Grenzstruktur aus, in der Niob schon in der höchstmöglichen Stufe +V vorliegt, sollte die Oxidation am Nickel stattfinden.



Schema 3. Mögliche Resonanzstrukturen von $[\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4]^+$.

Alle Resonanzstrukturen, die sich nun ergeben, wären nur noch mit Nickel in einer höheren Oxidationsstufe als +II möglich (Schema 3). Dies sollte spürbare Auswirkungen auf die Stereochemie der Te-Liganden um Nickel haben. Leider gelang es bisher nicht, einen Einkristall zu züchten, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet ist, um die strukturellen Auswirkungen der Oxidation zu bestätigen. Umkristallisationsversuche aus THF lieferten nur mikrokristallines Material.

4.3.3 Reaktion von **14** mit CH_3I

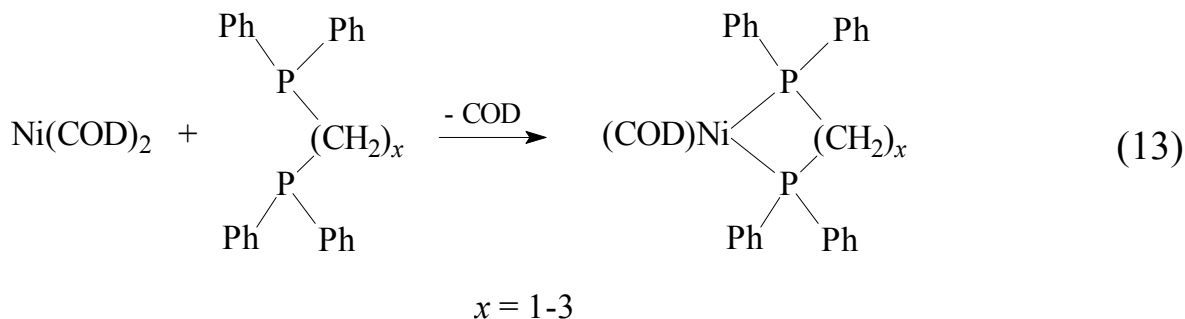
Mit dem Vorhaben, durch Methylierung einer Te-Brücke ein weiteres Derivat von **14** darzustellen, wurde die Reaktion mit CH_3I durchgeführt. Die Umsetzung von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ **14** mit zehnfachem Überschuss an Methyljodid ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute $\text{Cp}^*_2\text{NbI}_2$ **19**. Während der Reaktion bildet sich zudem ein Metallspiegel an der Gefäßwand. Die Reinheit und Zusammensetzung von **19** wurde mit FD-Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. **19** ist analog zu der bereits bekannten Verbindung $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{NbCl}_2$ [73].

Eine Methylierung von **14** am Tellur konnte mit diesem Ansatz nicht erreicht werden. Als Ergebnis lassen sich aber jetzt unter Einbeziehung der obigen Reaktionen qualitative Aussagen über die Bindungsstärken in **14** treffen. Am schwächsten ist die Ni-Te-Bindung, was durch die Beobachtung von $\text{Cp}^*_2\text{NbTe}_2$ -Fragmenten im FD-Massenspektrum zusätzlich belegt wird. Die Nb-Te-Bindung ist stärker als letztere, jedoch schwächer als Nb-I. Die Reaktion von **14** mit CH_3I liefert den Beweis dafür.

Am stabilsten ist die Nb-F-Bindung. Diese ist sogar noch stärker als die P-F-Bindung im PF_6^- -Anion.

4.4 Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{Phosphan}$

Nach der erfolgreichen Synthese von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ **14** wurden die Versuche in diesem System fortgesetzt. Mit dem Ziel, größere Nickeltelluridcluster darzustellen, wurde die eingesetzte Stoffmenge an $\text{Ni}(\text{COD})_2$ im Verhältnis zur Niobocenkomponente erhöht. In den folgenden Ansätzen wurden jeweils $\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2**[#], zwei Äquivalente $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und ein Äquivalent eines chelatisierenden Diphosphans bei der angegebenen Temperatur in Toluol gerührt. Das Chelatphosphan soll das beim Zerfall von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ entstehende $\text{Ni}(0)$ [70] komplexieren bzw. einen COD-Liganden nach Gleichung 13 ersetzen. Diese Reaktion wird durch eine deutliche Farbveränderung der Lösung sichtbar. Ferner soll es als Ligand in den Produkten fungieren und somit einer zusätzlichen Stabilisierung dienen. Als Monophosphan wurde Dimethylphenylphosphan im Verhältnis 1:1 zu $\text{Ni}(\text{COD})_2$ eingesetzt.



Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen stellte sich relativ schnell heraus, dass die Chromatographie an SiO_2 nicht geeignet ist, da sämtliche Produkte quantitativ an Kieselgel adsorbiert wurden, sodass nach alternativen Methoden gesucht werden musste.

4.4.1 Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppm}$ bei 110 °C

Eine Lösung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in Toluol wird mit jeweils einem halbem Äquivalent dppm und $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** versetzt und 18 h bei 110 °C gerührt. Durch chromatographische Aufarbeitung an silanisierendem SiO_2 kann neben einer geringen Menge an **14** (ca. 5 %) noch eine kleine Menge eines dunkelbraunen Produkts eluiert werden. Weder die Charakterisierung noch die Umkristallisation aus Toluol waren bisher erfolgreich.

Eine alternativ durchgeführte Filtration der Reaktionsprodukte über wenig SiO_2 ermöglicht ebenfalls, ein dunkelbraunes Produkt zu isolieren. Dessen Umkristallisation liefert wenige Kristalle der Verbindung **20**, die als Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung $\text{Cp}^*_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ besitzt. Sowohl die FD-Massenanalysen als auch die ^1H -NMR-Spektren lassen keine Aussagen bezüglich **20** zu.

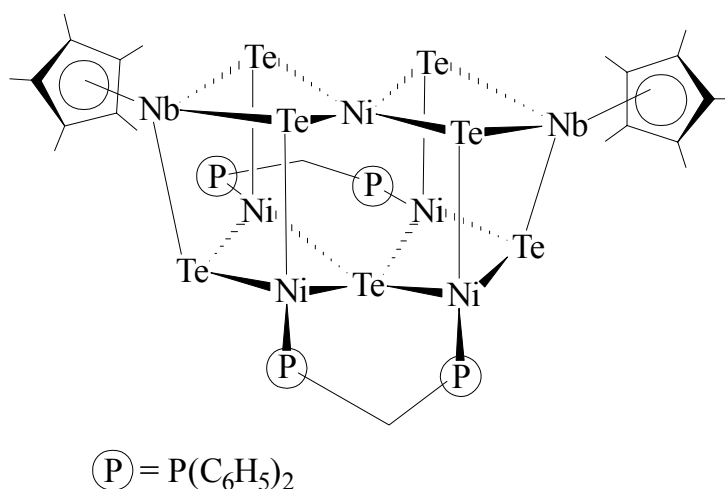


Abb. 19. Struktur von $\text{Cp}^*_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ **20**.

Obwohl die Qualität der Strukturlösung aufgrund der schlechten Kristallqualität bisher noch mangelhaft ist, lässt sich das Schweratomgerüst zweifelsfrei identifizieren. Die Nickelatome in **20** bilden eine quadratische Pyramide, von der sechs der acht Kanten und die quadratische Basis durch Telluratome überbrückt sind (Abb. 19). Interessant ist ferner, dass die beiden Nioboceneinheiten jeweils einen Cyclopentadienylliganden verloren haben.

Um die Kristallisationseigenschaften zu verbessern, wird fortan $\text{Cp}^{\times}_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ statt $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ verwendet.

4.4.2 Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^{\times}_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppm}$ bei 110 °C

Eine Lösung von $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** in Toluol wird mit zwei Äquivalenten $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und einem Äquivalent dppm versetzt und 18 h bei 110 °C gerührt. Durch Chromatographie der Reaktionsprodukte über silanisiertem Kieselgel lässt sich eine braune Bande eluieren. Durch Umkristallisation dieser Fraktion aus Pentan/Toluol erhält man schwarze Prismen, die laut Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung $\text{Ni}_4\text{Te}_2(\text{dppm})_2(\text{PPh}_2)_2$ **21** besitzen. Im FD-Massenspektrum des chromatographierten Rohprodukts findet sich neben dem Molekülpeak von **21** zusätzlich noch ein Hinweis auf ein Produkt mit der Masse von 2437 *mu*.

Eine Reproduktion dieses Versuchs gelang bisher noch nicht. Es liegen auch noch keine Aussagen über ein ^1H - oder ^{31}P -NMR-Spektrum und die Elementaranalyse vor. Eine Röntgenstrukturanalyse der schwarzen Prismen **21** (Abb. 20) zeigt, dass die vier Nickelatome zusammen mit den beiden Telluratomen ein Oktaeder bilden. Die Telluratome sind dabei μ_4 -verbrückend. Sowohl dppm - als auch PPh_2 -Liganden überspannen jeweils zwei Nickelatome. Das heißt, dass bei der Reaktion das Bis(diphenylphosphanyl)methan teilweise in Diphenylphosphanylfragmente gespalten wird. Dadurch ergibt sich ein Ring von Phenylgruppen, der das zentrale Oktaeder aus Schweratomen umgibt. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum, das sich genau in der Mitte des Oktaeders befindet.

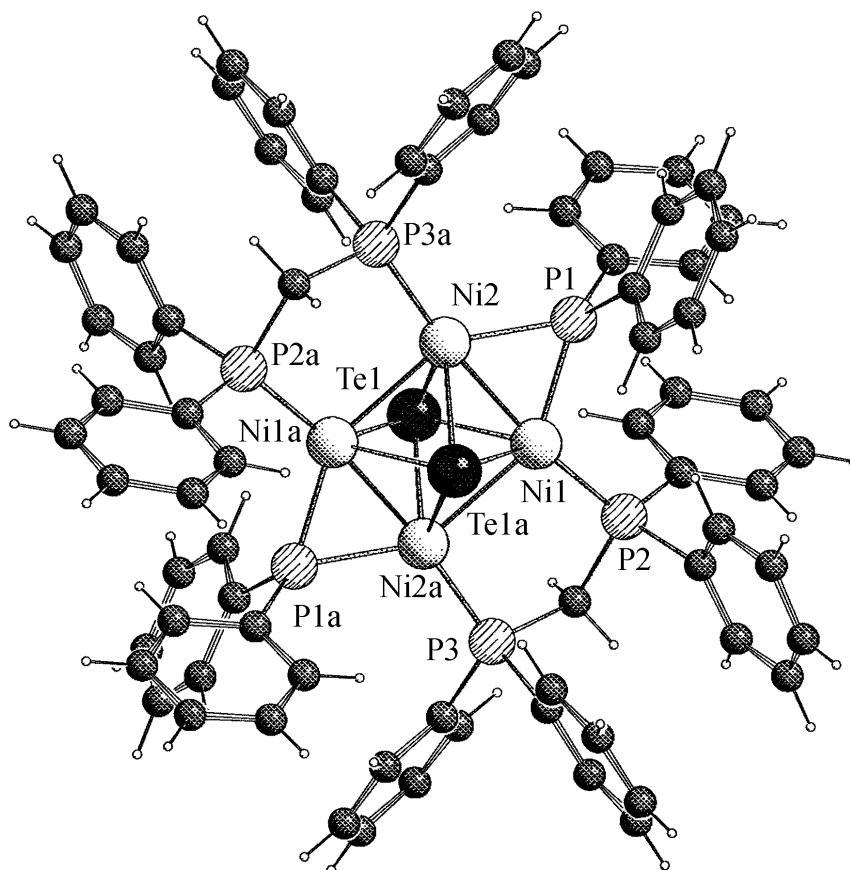


Abb. 20. Struktur von $\text{Ni}_4\text{Te}_2(\text{dppm})_2(\text{PPh}_2)_2$ **21** (Schakal-Plot).

Der mittlere Nickel-Nickelabstand beträgt $2.4328(6)$ Å. Die Länge der Nickel-Tellurbindungen misst zwischen $2.5562(5)$ und $2.5880(6)$ Å und liegt damit im gleichen Bereich wie in $\text{Ni}_9\text{Te}_6(\text{PEt}_3)_8$ [10]. Bezüglich der Nickel-Phosphor-Bindung besteht praktisch kein Unterschied zwischen den dppm- und PPh_2 -Liganden. Die Ni-P-Abstände betragen zwischen $2.1525(1)$ und $2.1935(1)$ Å.

In Analogie zu $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$ **8** besitzt das Oktaeder in **21** ebenfalls 62 Elektronen. Nach Wade-Mingos gehören damit beide zu den closo-Oktaedern.

Die Aufarbeitung des gleichen Versuchsansatzes durch Filtration über SiO_2 ergibt ebenfalls eine braune Lösung. Aus dieser fallen nach Zusatz von Pentan dunkelbraune Nadeln aus. Auch dieses Ergebnis konnte bisher noch nicht reproduziert werden. Laut FD-Massenspektroskopie haben diese Nadeln eine Masse von 1583 mu , was einer Zusammensetzung von $\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppm})_2$ **22** entspricht. Die C,H-Analyse und NMR-Spektroskopie konnten aufgrund der mangelnden Reproduzierbarkeit und

ungenügender Mengen noch nicht durchgeführt werden. In Abbildung 21 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse der braunen Nadeln dargestellt.

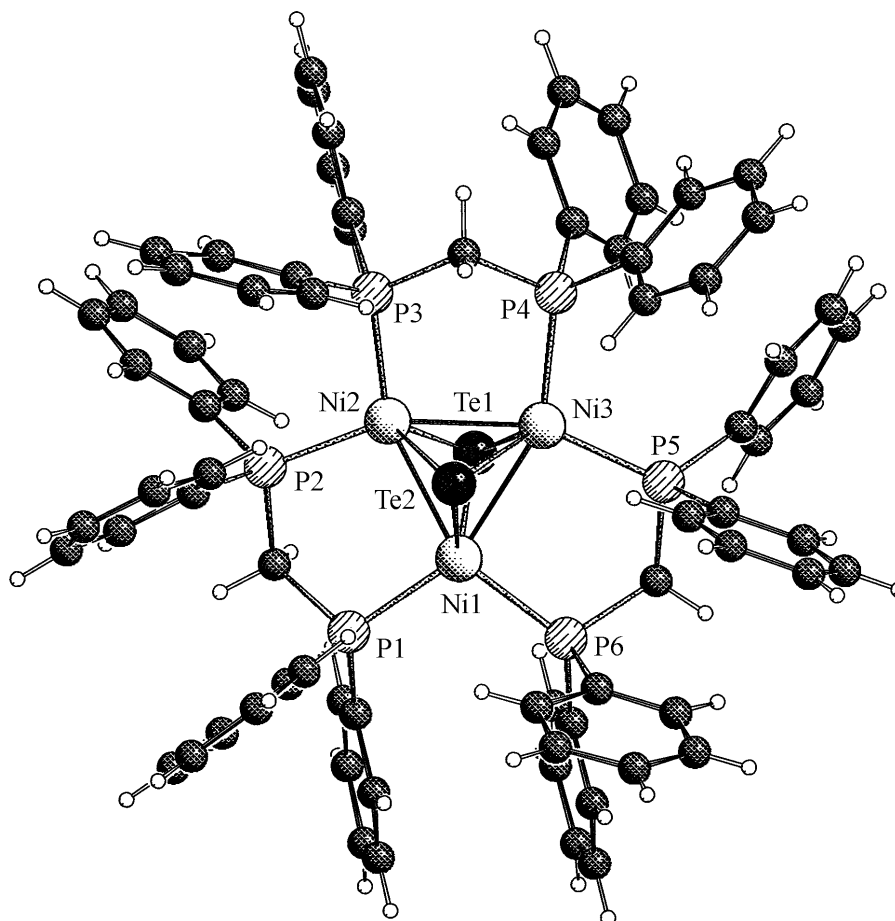


Abb. 21. Struktur von $\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppm})_3$ **22** (Schakal-Plot).

Der Cluster **22** besteht aus einer trigonalen Bipyramide mit einer Ni_3 -Grundfläche und zwei μ_3 -verbrückenden Telluratomen. Die drei dppm-Liganden überspannen jeweils zwei Nickelatome, wodurch sich Fünfringe ergeben, die zur Stabilisierung der Verbindung beitragen. Mit durchschnittlich $2.5461(3)$ Å sind die Nickel-Tellurabstände nur minimal geringer als in Verbindung **21**. Die Nickel-Nickelbindungen sind mit einer Länge zwischen $2.5508(2)$ und $2.6003(1)$ Å um 0.12 - 0.17 Å länger als in **21**. Ein Vergleich mit den strukturell verwandten Clustern $[\text{Ni}_3(\text{Se})_2(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$ [74] und $[\text{Ni}_3(\text{Se})_2(\text{dppe})_3]^{2+}$ [75] offenbart noch größere Unterschiede. Die Nickel-Nickelabstände betragen $3.19(1)$ bzw. 2.98 Å, sodass keine bindende Wechselwirkung mehr vorhanden ist.

Mit 48 ist in diesen Verbindungen zudem die Zahl der Valenzelektronen geringer als in Cluster **22**, der 50 Gerüstelektronen besitzt. Bindungstheoretisch stellt **22** damit eine interessante Verbindung dar.

4.4.3 Das System Ni(COD)₂/Cp^x₂Nb(Te₂H)/PPh₂(CH₂)_nPPh₂ (n = 2, 3) bei 110 °C

Aus dem System Ni(COD)₂/Cp^x₂Nb(Te₂H)/dppe bei 110 °C erhält man nach Filtration über SiO₂ eine grünbraune Lösung. Diese enthält in 39 % Ausbeute das Produkt Ni(dppe)₂ **23**. Die Zusammensetzung von **23** wird durch die Elementar- und die Massenanalyse bestätigt. Eine Röntgenstrukturanalyse der aus Toluol/Pentan erhaltenen grünen Plättchen zeigt das schon bekannte Ergebnis eines von zwei dppe-Liganden tetraedrisch umgebenen Nickelatoms [76].

Das analoge Resultat erhält man, wenn man dppp statt dppe verwendet mit dem ebenfalls tetraedrisch aufgebauten Ni(dppp)₂ **24**. Die Chelatkomplexe **23** und **24** sind aufgrund der gebildeten Fünf- und Sechsringe stabiler als es etwa Vierringe mit dppm wären. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischungen vor der Aufarbeitung zeigt nur die Signale von **23** bzw. **24**. Folglich wird durch die Bildung der Chelatkomplexe der Reaktion das gesamte Diphosphan entzogen, obwohl das Mengenverhältnis von Ni(COD)₂ zu Diphosphan zwei zu eins beträgt.

4.4.4 Das System Ni(COD)₂/Cp^x₂Nb(Te₂H)/PPhMe₂ bei 110 °C

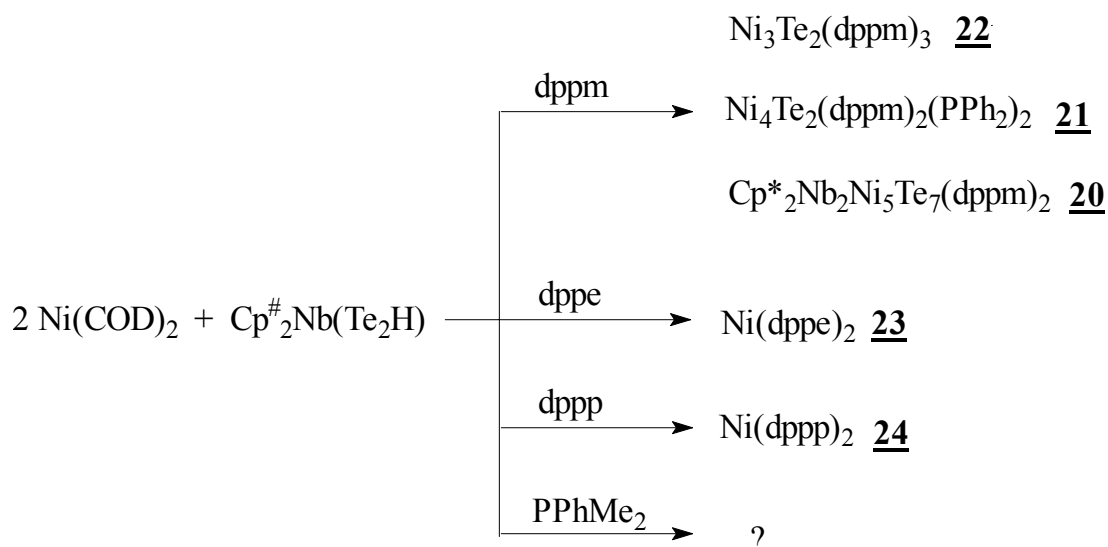
Bei der Reaktion von Ni(COD)₂ mit je einem halben Äquivalent Cp^x₂Nb(Te₂H) **2^x** und PPhMe₂ in siedendem Toluol erhält man eine sehr dunkel gefärbte Lösung, von der zunächst das Lösungsmittel entfernt wird. Aus dem in wenig Toluol gelösten Reaktionsrückstand kann mit Pentan ein schwarzes Produkt ausgefällt werden. Nach der Abtrennung des Niederschlags wird das nur schwach gefärbte Filtrat verworfen. Massenspektroskopische Untersuchungen sowie Versuche zur Umkristallisation des schwarzen, gefällten Produkts blieben bisher ergebnislos.

4.4.5 Das System Ni(COD)₂/Cp[×]₂Nb(Te₂H)/dppm bei Raumtemperatur

Die Reaktion von Cp[×]₂Nb(Te₂H) **2[×]** mit zwei Äquivalenten Ni(COD)₂ und einem Äquivalent dppm in Toluol bei Raumtemperatur führt ebenfalls zu einem dunklen Produktgemisch. Durch chromatographische Aufarbeitung an silanisierendem Kieselgel lässt sich mit Toluol eine rotbraune Zone und mit THF nochmals eine braune Bande isolieren. Über beide Produkte liegen bisher keine Informationen vor.

4.4.6 Diskussion

Bei der Versuchsreihe mit Cp[#]₂Nb(Te₂H) **2[#]** entstanden meist schwierig zu trennende Gemische, die die Produkte in stark schwankenden Ausbeuten enthalten (Schema 4).



Schema 4. Übersicht über die Reaktionen in siedendem Toluol im System 2 Ni(COD)₂/Cp[#]₂Nb(Te₂H)/Phosphan.

Durch verschiedene Aufarbeitungsarten der Reaktionslösungen konnten zumindest teilweise einzelne Produkte charakterisiert werden. Die beiden Produkte **21** und **22**, von denen eine Röntgenstrukturanalyse existiert, zeigen bezüglich der Elektronenverteilung interessante Eigenheiten.

Über die Beteiligung der Phosphane an der Reaktion kann man sagen, dass die Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Chelatringen die Stabilität der Produkte wesentlich steigert. Die Phosphane dppe und dppp haben sich als ungeeignet erwiesen,

da sie mit Ni(0) sehr stabile Chelatkomplexe bilden, die dann nicht mehr mit den Niobocenkomplexen reagieren.

4.5 Untersuchungen im System Ni(COD)₂/Cp'₂Nb(Te₂)H/dppm

Um einen Vergleich zum System Ni(COD)₂/Cp*₂Nb(Te₂H) ziehen zu können, wurden auch hier die Stöchiometrie und Reaktionstemperatur sowie die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte variiert. Das Stoffmengenverhältnis von Ni(COD)₂/dppm beträgt 2:1.

4.5.1 Ni(COD)₂/Cp'₂Nb(Te₂)H in der Stöchiometrie 1:1

Der Versuchsansatz ist analog zur Darstellung von Cp*₄Nb₂Te₄Ni **14**. Durch Aufarbeitung an SiO₂ erhält man eine rote, eine grüne und eine braunviolette Zone. Während die grüne Zone den bekannten Komplex Cp'₄Nb₂Te₂ [77] in 6 % Ausbeute enthält, konnten die anderen beiden Produkte noch nicht identifiziert werden. Erschwerend kommt hinzu, dass sich die braunviolette Bande rasch zersetzt. Cp'₄Nb₂Te₂ konnte durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten identifiziert werden.

4.5.2 Ni(COD)₂/Cp'₂Nb(Te₂)H in der Stöchiometrie 2:1

Die Reaktion von Ni(COD)₂/Cp'₂Nb(Te₂)H **1**/dppm im Molverhältnis 2:1:1 in Toluol bei Raumtemperatur gibt nach Filtration der Reaktionslösung ein braunes Produkt. Umkristallisation und Charakterisierung waren bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht erfolgreich.

Die Durchführung der Reaktion in siedendem Toluol führt ebenfalls zu einem dunklen Produktgemisch. Durch Variation der Aufarbeitung gelingt zumindest ansatzweise eine Trennung: Eine Chromatographie an silanisierendem Kieselgel liefert in guter Ausbeute ein dunkelbraunes Produkt. Laut FD-Massenanalyse hat dieses eine Molmasse von ca. 2700 *mu*. Eine genauere Bestimmung scheitert an den apparativen Möglichkeiten. Durch Umkristallisation aus Toluol erhält man mikrokristallines Material, das jedoch nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet ist.

4.5.3 Diskussion

Im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ sind die Produkte ebenfalls von der Stöchiometrie der Reaktion abhängig. Es entsteht jeweils ein schwierig zu trennendes Gemisch aus mehreren Verbindungen. Diese bestehen nach Aussage der massenspektroskopischen Analysen zum Teil aus relativ großen Gebilden. Leider gelang es bisher noch nicht, auch nur eines davon zu charakterisieren.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden, sofern nicht anders erwähnt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss nach der Schlenktechnik [78] durchgeführt. Als **Schutzgas** diente gereinigter Stickstoff. Alle Lösungsmittel wurden nach spätestens drei Wochen, im Falle von THF nach 3 d, in Umlaufapparaturen [78] über gängigen Trocknungsmitteln absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die Umkristallisationen wurden bei -24 °C im jeweils angegebenen Lösungsmittel durchgeführt. Substanzen für die Elementaranalysen wurden nach der Umkristallisation jeweils noch 10 h im Hochvakuum getrocknet.

Für die **Säulenchromatographien** fanden Kieselgel Geduran[®] 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm) und Kieselgel 60 silanisiert (Korngröße 0.063 - 0.200 mm) der Firma Merck (jetzt VWR international, Merck) als feste Phasen Anwendung. Die Kieselgele wurden vor Verwendung 8 h im Ölpumpenvakuum von anhaftenden Gasen und oberflächengebundenem Wasser befreit und mit Stickstoff beschickt. Die Säulendimensionen sind an den jeweiligen Stellen angegeben.

Die **Photolysen** wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Firma Heraeus, Hanau durchgeführt. Das Schlenkrohr mit der zu bestrahlenden Lösung wurde dazu im Abstand von 2 cm parallel zur Lichtquelle, die in einem Kühlfinger montiert ist, befestigt.

5.1.2 Analytik

Die **C,H-Analysen** wurden mit dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

Die **Kristallstrukturanalysen** führte Dr. M. Zabel vom Bereich Zentrale Analytik der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg durch.

Zur Aufnahme der **IR-Spektren** kamen folgende Geräte zum Einsatz: Mattson Genesis Series FT-IR und Jasco FT-IR 610. Die Intensitäten der IR-Banden werden wie folgt abgekürzt: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, br = breit, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter. Als Referenzabsorptionen wurden die Cp^{*}-, Cp^x- bzw. Cp'-Banden bei 1385, 1390 bzw. 1365 cm⁻¹ verwendet, die mit m bezeichnet werden.

Für die **NMR-Spektroskopie** wurden deuterierte Lösungsmittel der Firmen Aldrich und Deutero verwendet. Für die Messungen kamen die Geräte WM 250 [(250 MHz, 21 °C), ¹H-NMR] und ARX 400 [(400 MHz, 21 °C), ¹H- und ³¹P-NMR] der Firma Bruker zum Einsatz. Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett.

Die Aufnahme der **Massenspektren** erfolgte an einem Finnigan MAT 95 Spektrometer. Die dafür verwendeten stickstoff- oder argongesättigten Lösungsmittel sind an den entsprechenden Stellen angegeben. Da bei der FD- (FD-MS) und EI-Massenspektrometrie (EI-MS) nur Kationen detektiert werden, ist diese Methode am geeignetsten für neutrale Verbindungen bzw. für die Kationen von Salzen. Als weitere Messmethode für letztgenannte Substanzen wurde auch die ESI-MS-Methode (electron spray ion mass spectroscopy) verwendet. Mit dieser können auch die Anionen detektiert werden. Die Berechnung der Massen erfolgte durch Addition der Atommassen der enthaltenen Elemente. Alle Massen wurden zur zweifelsfreien Bestimmung zusätzlich noch simuliert. Die dazu notwendige Software ist im Internet z. B. unter folgender Adresse zugänglich:

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

5.1.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

$\text{Cp}'_2\text{NbCl}_2$	[79]
$\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$	[79]
$\text{Cp}^*_2\text{NbCl}_2$	[80]
$\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$	[80]
$\text{Cp}^*_2\text{NbH}_3$	[80]
$\text{Cp}'_2\text{NbBH}_4$	[81]
$\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	[19]
$\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	[18, 82]
$\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$	[18, 82]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	[83]
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	[84]
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$	[85]
$[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$	[86]
$[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BPh}_4$	[87]

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

Tellurpulver wurde von der Fa. Fluka (99.7 %) sowie der Fa. Acros (99.8 %) in der jeweils angegebenen Reinheit bezogen.

Die eingesetzten Phosphane wurden wie folgt käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Phosphan	Bezugsquelle	Reinheit (%)
Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm)	Aldrich	97
	Strem	97
1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe)	Strem	97
1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan (dppp)	Aldrich	97
Dimethylphenylphosphan (PPhMe_2)	Strem	99

5.2 Darstellung von Ni(1,5-COD)₂

Die Darstellung von Ni(COD)₂ erfolgte weitgehend nach der Literaturvorschrift [88]. In Abwandlung dazu wurde das Produkt nach dem Ausfällen bei -78 °C über Filterflocken filtriert, mit Ether gewaschen und anschließend in Toluol gelöst. Beim Einengen dieser Lösung auf ca. 10 ml fällt bereits kristallines Ni(COD)₂ aus, es wird durch Filtration abgetrennt und mit Ether gewaschen. Aus der Mutterlauge der Filtration kann nach ein paar Tagen bei -24 °C noch mikrokristallines Produkt isoliert werden. Dieses muss aber nochmals aus Toluol umkristallisiert werden, um braune Verunreinigungen zu entfernen. Die Ausbeute beträgt 70 % (bezüglich Ni(acac)₂).

5.3 Versuch zur Darstellung von Cp*₂Nb(η²-Te₂)H

410 mg (1.12 mmol) Cp*₂NbH₃ werden mit 360 mg (2.82 mmol) Te-Pulver in THF 70 h bei 66 °C gerührt. Nach Entfernung des Solvens und Aufnahme in 10 ml Toluol erfolgt die chromatographische Aufarbeitung mit demselben Lösungsmittel an SiO₂ (Säule 15 cm, Ø 3 cm). Nach einem violetten Vorlauf, der [Cp*₂Nb(B₂H₆)₂] [81] enthält, folgt eine intensive orangebraune Bande. Diese besteht, laut ¹H-NMR-Spektrum, aus der bereits bekannten Verbindung Cp*₂Nb(η²-Te₂H) **2** [18].

¹H-NMR (C₆D₆):

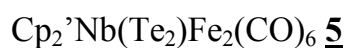
δ 1.86 (s, 30 H, CH₃), -3.52 (t, 1H, Te-H; *J*_{Te-H} = 112 Hz)

5.4 Reaktionen von Cp*₂Nb(Te₂)H mit Fe₂(CO)₉

5.4.1 Darstellung von {Cp*₂Nb(Te₂)H}Fe₂(CO)₆ **5**

Zu einer Lösung von 330 mg (0.56 mmol) Cp*₂Nb(Te₂)H **1** in 140 ml Toluol werden 410 mg (1.13 mmol) Fe₂(CO)₉ gegeben. Während die Reaktionsmischung 20 h auf 110 °C erhitzt wird, verändert sich die Farbe von rotorange nach dunkelbraun und an der Kolbenwand scheidet sich ein Metallspiegel ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels suspendiert man den kupferfarbenen Rückstand in 15 ml Toluol/Aceton (2:1) und filtriert über SiO₂ (Säule 15 cm, Ø 3 cm). Mit weiterem Toluol/Aceton-Gemisch (2:1) lässt sich eine breite, dunkelbraune Bande eluieren.

Ist das Lösungsmittel entfernt, wird der Rückstand in 10 ml Toluol suspendiert und über eine Fritte filtriert. Das Filtrat wird verworfen, während der Frittenrückstand in ca. 70 ml Aceton gelöst wird. Nach dem Abziehen des Solvens verbleiben ca. 230 mg (0.26 mmol, 47 %) an dunkelbraunem **5**. Umkristallisation von **5** aus Toluol bei -24 °C liefert dunkelbraune Nadeln.



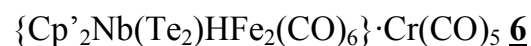
$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{Fe}_2\text{NbO}_6\text{Te}_2$ (871.27):

FD-MS (CH_2Cl_2): m/z 870.0

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 33.08 %	H: 3.12 %
	gefunden:	C: 32.51 %	H: 3.12 %

5.4.2 Darstellung von $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{HFe}_2(\text{CO})_6\} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ **6**

Zur gelben Lösung von 0.64 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ (aus 140 mg $\text{Cr}(\text{CO})_6$) in 100 ml THF werden 270 mg (0.31 mmol) von **5** in THF gegeben und 3 h bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in ca. 10 ml Aceton/Toluol (1:3) gelöst und rasch über 7 cm SiO_2 filtriert. Die rotbraune Lösung wird vom Solvens befreit und der Rückstand anschließend aus Toluol/Aceton (5:1) bei -24 °C umkristallisiert. Der Komplex **6** wird nahezu quantitativ gewonnen.



$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{CrFe}_2\text{NbO}_{11}\text{Te}_2$ (1063.32):

FD-MS (CH_2Cl_2): m/z 1062.9 (M^+ , 40 %), 871.0 ($[\text{M} - \text{Cr}(\text{CO})_5]^+$, 100 %)

Elementaranalyse ($\mathbf{6} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$):	berechnet:	C: 37.42 %	H: 3.05 %
	gefunden:	C: 37.05 %	H: 3.04 %

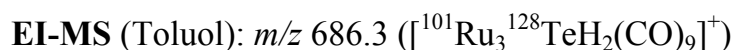
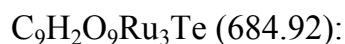
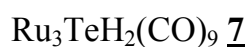
5.4.3 Reaktion von Cp'₂Nb(Te₂)H mit Fe₂(CO)₉ bei Raumtemperatur

Eine Lösung aus 200 mg (0.34 mmol) Cp'₂Nb(Te₂)H **1** und 250 mg (0.69 mmol) Fe₂(CO)₉ in THF wird 52 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und chromatographischer Aufarbeitung mit Toluol an SiO₂ (Säule 15 cm, Ø 3 cm) erhält man eine rotbraune Lösung. Diese enthält, nach dem Entfernen des Lösungsmittels, 130 mg (entspricht 44 %, bezogen auf Cp'₂Nb(Te₂)H) an {Cp'₂Nb(Te₂)H}Fe₂(CO)₆ **5**.

5.5 Untersuchungen zur Darstellung von Rutheniumtelluridclustern

5.5.1 Reaktionen von Cp*₂Nb(Te₂H) mit Ru₃(CO)₁₂

Eine Lösung von 260 mg (0.42 mmol) Cp*₂Nb(Te₂H) **2** und 540 mg (0.84 mmol) Ru₃(CO)₁₂ in 140 ml Toluol wird 18 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des Solvens wird der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂/Toluol (3:1) aufgenommen. Eine Chromatographie mit demselben Lösungsmittelgemisch an SiO₂ (Säule 28 cm, Ø 3 cm) trennt die Reaktionsprodukte in drei verschiedene Fraktionen: eine orangebraune Zone, die nochmals chromatographiert wird, eine orange Zone die 30 mg (4 %) **10** enthält, sowie eine rotbraune Bande, die aus 190 mg (31 %) **9** besteht. Eine erneute Chromatographie der ersten Fraktion mit Pentan an SiO₂ (Säule 10 cm, Ø 3 cm) trennt diese in 65 mg (11 %) **7** und 100 mg (27%) Ru₄(CO)₁₁Te₂ **8** [50].



Elementaranalyse:	berechnet:	C: 15.78 %	H: 0.29 %
	gefunden:	C: 15.95 %	H: 0.41 %



$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{NbO}_{17}\text{Ru}_6\text{Te}_3$ (1829.77):

ESI-MS (CH_2Cl_2): NI-MS m/z 1410.4 ($[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}^{128}\text{Te}_3]^-$)

PI-MS m/z 419.4 ($[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 24.28 %	H: 1.71 %
	gefunden:	C: 24.32 %	H: 1.72 %



$\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{NbO}_{16}\text{Ru}_5\text{Te}$ (1445.49):

ESI-MS (CH_2Cl_2): NI-MS m/z 1026.6 ($[\text{Ru}_5\text{H}(\text{CO})_{14}^{128}\text{Te}]^-$)

PI-MS m/z 419.3 ($[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 29.91 %	H: 2.16 %
	gefunden:	C: 29.89 %	H: 2.29 %

5.5.2 Synthese von $\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_7(\text{dppm})(\mu_3\text{-Te}) \mathbf{11}$

Zur Lösung von 120 mg (0.18 mmol) **7** in 100 ml CH_2Cl_2 werden 90 mg (0.23 mmol) dppm gegeben und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Solvens wird der Rückstand in CH_2Cl_2 /Pentan (1:1) aufgenommen und an SiO_2 (Säule 15 cm, \varnothing 3 cm) chromatographiert. Mit demselben Lösungsmittelgemisch eluiert man eine gelborange Bande, die 100 mg (56 %) an **11** enthält. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 ergibt orange Prismen.



$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{P}_2\text{Ru}_3\text{Te}$ (1013.30):

FD-MS (CH_2Cl_2): m/z 1014.8 ($[\text{Ru}_3\text{H}_2(\text{CO})_7(\text{dppm})^{128}\text{Te}]^+$)

Elementaranalyse ($\mathbf{11} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$):	berechnet:	C: 36.09 %	H: 2.39 %
	gefunden:	C: 36.85 %	H: 2.52 %

5.5.3 Umsetzung von $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$ **8** mit dppm

Eine Lösung von 100 mg (0.10 mmol) $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{Te}_2$ und 50 mg (0.13 mmol) dppm in 70 ml CH_2Cl_2 wird 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels liefert die Aufarbeitung des Rückstandes mit CH_2Cl_2 /Pentan (2:1) an SiO_2 (Säule 15 cm, \varnothing 3 cm) zwei Banden: zunächst eine orange Zone, die 42 mg (37 %) an **12** enthält, dann eine braune Bande, die 42 mg (32 %) eines Produktes enthält, das laut IR- und ^1H -NMR-Daten identisch mit dem bereits bekannten Komplex **13** [50] ist.

$\text{Ru}_3\text{Te}_2(\text{CO})_7\text{dppm}$ **12**

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{P}_2\text{Ru}_3\text{Te}_2$ (1138.88):

FD-MS (CH_2Cl_2): m/z 1140 ($[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})^{128}\text{Te}_2]^+$)

Elementaranalyse ($7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$):	berechnet:	C: 38.05 %	H: 2.46 %
	gefunden:	C: 37.64 %	H: 2.48 %

5.5.4 Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Lässt man 160 mg (0.27 mmol) $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** mit 180 mg (0.28 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Toluol 18 h reagieren und entfernt dann das Lösungsmittel, so erhält man einen braunen Rückstand. Chromatographische Aufarbeitung von diesem mit CH_2Cl_2 an SiO_2 (Säule 15 cm, \varnothing 3 cm) ergibt eine braune Zone in geringer Menge. Das ^1H -NMR-Spektrum offenbart jedoch, dass es sich dabei noch um mehrere Produkte handelt.

Eine Durchführung desselben Versuchs in THF bei Raumtemperatur führt zu einem ähnlichen Ergebnis.

5.6 Untersuchungen zur Darstellung von Nickeltelluridkomplexen

5.6.1 Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$

Eine Lösung aus 180 mg (0.29 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** und 100 mg (0.60 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Toluol wird 18 h bei 110 °C gerührt. Dabei scheidet sich ein schwarzer Niederschlag an der Kolbenwand ab. Nach der Entfernung des Solvens im

Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und an SiO_2 (Säule 15 cm, \varnothing 3 cm) chromatographiert. Die einzige Bande, die eluiert werden kann, beinhaltet das Edukt $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2**.

Eine Veränderung der Stöchiometrie zu $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{Ni}(\text{CO})_4$ (1:4) verläuft bei gleicher Aufarbeitung ebenfalls ergebnislos. Auf der Chromatographiesäule ist zudem Gasentwicklung erkennbar.

5.6.2 Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$

5.6.2.1 Das System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 440 mg (0.74 mmol) $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** und 510 mg (3 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Toluol 16 h gerührt. Der braune Rückstand, den man nach Entfernung des Solvens erhält, wird mit Toluol an SiO_2 (Säule 15 cm, \varnothing 3 cm) chromatographiert. Die einzige Substanz, die sich eluieren lässt, ist das Edukt $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1**.

Eine Durchführung des Versuchs unter Lichtausschluss führt zu demselben Ergebnis.

5.6.2.2 Das System $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ bei 60 °C

Eine Lösung aus 250 mg (0.42 mmol) $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** und 290 mg (1.7 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Toluol wird bei 60 °C 6 h gerührt. Die braune Lösung wird vom entstandenen Niederschlag abdekantiert, auf 10 ml eingeeengt und mit Toluol an SiO_2 (Säule 15 cm, \varnothing 3 cm) chromatographiert. Nach einer dünnen, hellgrünen Zone, die verworfen wird, kann man mit Toluol/Aceton (10:1) noch eine rote Zone isolieren. Diese zersetzt sich aber beim Umkristallisieren aus Toluol.

Der entstandene Niederschlag ist in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich; an Luft ist er leicht pyrophor unter Dunkelfärbung.

5.6.3 Untersuchungen im System Ni(COD)₂/Cp*₂Nb(Te₂H)

5.6.3.1 Synthese von Cp*₂Nb₂NiTe₄ **14**

Zur Lösung von 110 mg (0.4 mmol) Ni(COD)₂ und 80 mg (0.2 mmol) dppm in 120 ml Toluol gibt man 250 mg (0.4 mmol) Cp*₂Nb(Te₂H) **2**, gelöst in 15 ml Toluol, und rührt anschließend 18 h bei 110 °C. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird der Rückstand in 15 ml Toluol/Pentan (2:1) aufgenommen und mit demselben Solvensgemisch über SiO₂ (Säule 15 cm, Ø 3 cm) chromatographiert. Zunächst eluiert man etwas Edukt Cp*₂Nb(Te₂H) **2** in Form einer orangen Bande und dann mit Toluol eine breite, schwarzviolette Zone, die Cp*₄Nb₂NiTe₄ **14** enthält. Die Ausbeute beträgt 100 mg (0.07 mmol, 20 % bezogen auf Ni(COD)₂). Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan (1:1) erhält man schwarze Rechtecke.

Cp*₄Nb₂Te₄Ni **14**

C₄₀H₆₀Nb₂NiTe₄ (1295.82):

FD-MS (Toluol): *m/z* 1296.7 ([Cp*₄Nb₂¹²⁸Te₄⁵⁸Ni]⁺)

Elementaranalyse (14 ·C ₇ H ₈):	berechnet:	C: 40.67 %	H: 4.94 %
	gefunden:	C: 40.94 %	H: 4.96 %

5.6.3.2 Untersuchungen zur Reaktivität von Cp*₄Nb₂NiTe₄ **14**

Reaktion von **14 mit [Cp₂Fe]PF₆:** Die Lösung von 200 mg (0.15 mmol) Cp*₄Nb₂NiTe₄ **14** in 20 ml THF wird mit einer Suspension von 100 mg (0.30 mmol) [Cp₂Fe]PF₆ in 15 ml THF vereinigt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Ziemlich rasch ist eine Farbänderung von blauschwarz nach grünschwarz erkennbar. Schließlich erhält man eine gelbe Lösung mit dunklem Niederschlag. Ist das Lösungsmittel entfernt, wird der Rückstand in Toluol aufgenommen, über Celite[®] filtriert und mehrmals mit Toluol gewaschen. Durch Lösen in THF und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels erhält man 40 mg (24 %) gelbes [Cp*₂NbF₂]PF₆ **17**. Dieses Produkt ist identisch mit einer unabhängig hergestellten Probe.

[Cp*₂NbF₂]PF₆ **17**

C₂₀F₈H₃₀NbP (546.32):

FD-MS (Toluol): *m/z* 401.3 ([Cp*₂NbF₂]⁺)

Darstellung von [Cp*₂NbF₂]PF₆ **17 aus Cp*₂NbCl₂:** Aus 10 ml Quecksilber und 255 mg (11.1 mmol) Natrium wird Natriumamalgam bereitet. Auf dieses gibt man eine Suspension aus 1150 mg (2.5 mmol) Cp*₂NbCl₂ und 55 ml Dimethoxyethan. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur fügt man der nunmehr rotbraunen Lösung 4.2 ml (37.5 mmol) 75%ige HPF₆ hinzu. Dabei ist eine exotherme Reaktion und Gasentwicklung zu beobachten und die Farbe der Lösung verändert sich nach gelbbraun. Nach 1 h wird die Lösung auf 5 ml eingeeengt und mit 50 ml Diethylether versetzt. Der anfallende gelbe Feststoff wird filtriert und dann mit CH₂Cl₂ von der Fritte gelöst. Es verbleiben 840 mg an rohem [Cp*₂NbF₂]PF₆ **17**. Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, wird das Rohmaterial in 7 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 15 ml Et₂O gefällt und anschließend aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

[Cp*₂NbF₂]PF₆ **17**

C₂₀F₈H₃₀NbP (546.32):

FD-MS (CH₂Cl₂): *m/z* 401.3 ([Cp*₂NbF₂]⁺)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 43.97 %	H: 5.53 %
	gefunden:	C: 43.83 %	H: 5.43 %

Synthese von [Cp*₄Nb₂NiTe₄]BPh₄ **18:** 250 mg (0.49 mmol) [Cp₂Fe]BPh₄ werden in 40 ml THF suspendiert und zu einer Lösung von 250 mg (0.24 mmol) Cp*₄Nb₂NiTe₄ **14** in 50 ml THF gegeben. Während der Reaktion bei Raumtemperatur wechselt die Farbe von schwarzviolett nach schwarzgrün. Nach 4 h wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und über Filterflocken filtriert. Die gelbe Toluollösung enthält 50 mg Cp₂Fe. Auf den Filterflocken verbleibt ein schwarzer Rückstand aus [Cp*₄Nb₂NiTe₄]BPh₄ **18**, der in THF gelöst wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man **18** in 120 mg (37 %) Ausbeute. Eine Umkristallisation aus THF liefert nur mikrokristallines Material.

[Cp*₄Nb₂NiTe₄]BPh₄ 18BC₆₄H₈₀Nb₂NiTe₄ (1615.06):**ESI-MS** (CH₂Cl₂): PI-ESI: *m/z* 1295.7 (**14**), NI-ESI: *m/z* 319.0 ([BPh₄]⁻)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 47.60 %	H: 5.00 %
	gefunden:	C: 47.31 %	H: 4.84 %

Reaktion von 14 mit CH₃I: Zu einer Lösung von 90 mg (0.07 mmol) Cp*₄Nb₂NiTe₄ **14** in 20 ml Toluol gibt man 45 µl (0.70 mmol) CH₃I und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Während dieser Zeit färbt sich die Lösung dunkelbraunschwarz und an der Gefäßwand ist ein leichter Metallspiegel erkennbar. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und über Filterflocken filtriert. Man erhält dabei eine rotbraune Lösung, die 82 mg (95 %) Cp*₂NbI₂ **19** beinhaltet. Nach Umkristallisation aus Toluol/Pentan (2:1) lassen sich dunkelbraune Pyramiden isolieren.

Cp*₂NbI₂ 19C₂₀H₃₀I₂Nb (617.16):**FD-MS** (Toluol): *m/z* 617.1 ([Cp*₂NbI₂]⁺)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 38.92 %	H: 4.89 %
	gefunden:	C: 39.71 %	H: 4.85 %

5.6.4 Untersuchungen im System Ni(COD)₂/Cp[#]₂Nb(Te₂H)/Phosphan

Für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuche gilt folgende allgemeine Vorschrift:

Die angegebene Stoffmenge an Ni(COD)₂ wird in 100 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe der jeweiligen Menge an Phosphan erhält man eine gelbe Lösung. Zu dieser gibt man die entsprechenden Einwaagen an Cp[#]₂Nb(Te₂H) **2[#]** hinzu und rührt 18 h bei der angegebenen Temperatur. Es folgt die Entfernung des Solvens und die Aufarbeitung des Rückstandes wie im Einzelnen beschrieben.

Eine Aufarbeitung durch Chromatographie an SiO₂ (Säule 15 cm, Ø 3 cm) brachte in allen Fällen kein Ergebnis, da die Produkte quantitativ an Kieselgel adsorbiert wurden.

5.6.4.1 Das System Ni(COD)₂/Cp*₂Nb(Te₂H)/dppm bei 110 °C

Chromatographie an silanisiertem SiO₂

Eingesetzte Stoffmengen: 140 mg (0.51 mmol) Ni(COD)₂
160 mg (0.26 mmol) Cp*₂Nb(Te₂H)
100 mg (0.26 mmol) Ph₂PCH₂PPh₂

Der Rückstand wird in 15 ml Toluol/Pentan (2:1) aufgenommen und an silanisiertem SiO₂ (Säule 15 cm, Ø 3 cm) chromatographiert. Eine dunkle Bande enthält ca. 30 mg (ca. 5 %) an **14**. Mit Toluol/THF (4:1) wird eine braune Zone eluiert, die 80 mg eines bisher noch nicht identifizierten, braunen Produkts enthält. Eine Umkristallisation aus Toluol führte noch zu keinem Ergebnis.

Filtration über SiO₂

Eingesetzte Stoffmengen: 130 mg (0.47 mmol) Ni(COD)₂
150 mg (0.24 mmol) Cp*₂Nb(Te₂H)
100 mg (0.26 mmol) Ph₂PCH₂PPh₂

Die Reaktionsprodukte werden in 15 ml Toluol/Pentan (2:1) aufgenommen und über SiO₂ (5 cm, Ø 3 cm) filtriert. Erst mit Aceton/Toluol (2:1) lassen sich 100 mg dunkelbraunes Produkt eluieren. Bei der Umkristallisation aus Toluol wurden in einem ersten Versuch einige Kristalle der Zusammensetzung Cp*₂Nb₂Ni₅Te₇(dppm)₂ **20** erhalten. Die Struktur von **20** ist allerdings auf Grund der schlechten Kristallqualität noch nicht gesichert.

5.6.4.2 Das System Ni(COD)₂/Cp*₂Nb(Te₂H)/dppm bei 110 °C

Chromatographie an silanisiertem SiO₂

Eingesetzte Stoffmengen: 200 mg (0.73 mmol) Ni(COD)₂
240 mg (0.37 mmol) Cp*₂Nb(Te₂H)
140 mg (0.36 mmol) Ph₂PCH₂PPh₂

Nach der Aufnahme in 10 ml Toluol wird der Rückstand an silanisiertem SiO₂ (Säule 15 cm, Ø 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol lassen sich 130 mg eines braunen Produkts eluieren. Durch Umkristallisation aus Pentan/Toluol (3:2) bekommt man

schwarze Prismen, die laut Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung $\text{Ni}_4\text{Te}_2(\text{dppm})_2(\text{PPh}_2)_2$ besitzen **21**.

Eine Reproduktion gelang trotz mehrerer Versuche bis jetzt noch nicht. Im Massenspektrum der braunen Bande findet sich zusätzlich noch ein Hinweis auf ein Produkt mit der Masse von 2437 *mu*, welches noch nicht charakterisiert werden konnte.

$\text{Ni}_4\text{Te}_2(\text{dppm})_2(\text{PPh}_2)_2$ **21**

$\text{C}_{74}\text{H}_{64}\text{Ni}_4\text{P}_6\text{Te}_2$ (1628.05):

FD-MS (Toluol): m/z 1626.6 ($[\text{}^{58}\text{Ni}_4\text{}^{128}\text{Te}_2(\text{dppm})_2]^+$)

Filtration über SiO_2

Eingesetzte Stoffmengen: 120 mg (0.44 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$

140 mg (0.22 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$

90 mg (0.23 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$

Die festen Reaktionsprodukte werden in Toluol gelöst und über 1 cm SiO_2 filtriert. Die dunkelbraune Lösung wird auf 15 ml eingengt und mit 15 ml Pentan versetzt. Daraus lassen sich nach ein paar Tagen bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ dunkelbraune Nadeln der Zusammensetzung $\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppm})_3$ **22** (Röntgenstrukturanalyse) isolieren.

Eine Reproduktion war bisher nicht möglich. Auch eine Filtration über Filterflocken brachte kein verwertbares Ergebnis.

$\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppm})_3$ **22**

$\text{C}_{75}\text{H}_{66}\text{Ni}_3\text{P}_6\text{Te}_2$ (1584.47):

FD-MS (Toluol): m/z 1583.0 ($[\text{}^{58}\text{Ni}_3\text{}^{128}\text{Te}_2(\text{dppm})_3]^+$)

5.6.4.3 Das System Ni(COD)₂/Cp^x₂Nb(Te₂H)/dppe bei 110 °C

Eingesetzte Stoffmengen: 200 mg (0.73 mmol) Ni(COD)₂

230 mg (0.36 mmol) Cp^x₂Nb(Te₂H)

140 mg (0.35 mmol) Ph₂PCH₂CH₂PPh₂

Die Filtration des Rückstands mit Toluol über 2 cm SiO₂ ergibt eine grünbraune Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt eine Rohausbeute von 120 mg (entspricht 39 %, bezogen auf Ni(COD)₂). Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan (1:1) erhält man grüne Plättchen der Zusammensetzung Ni(dppe)₂ **23**. Der obere Teil des Kieselgels ist nach der Filtration schwarz gefärbt.

Ni(dppe)₂ **23**

C₅₂H₄₈NiP₄ (855.47):

FD-MS (Toluol): *m/z* 854.4 ([⁵⁸Ni(dppe)₂]⁺)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 73.00 %	H: 5.66 %
	gefunden:	C: 72.45 %	H: 5.66 %

5.6.4.4 Das System Ni(COD)₂/Cp^x₂Nb(Te₂H)/dppp bei 110 °C

Bei jeder Aufarbeitungsmethode (Ausfällen mit Pentan aus Toluol; Filtration über SiO₂, Filterflocken, Celite[®]) lässt sich jeweils nur ein Produkt isolieren. Dieses besteht aus Ni(dppp)₂ **24**, löst sich in Toluol mit gelber Farbe und kristallisiert in braunen Prismen.

Ni(dppp)₂ **24**

C₅₄H₅₂NiP₄ (883.59):

FD-MS (Toluol): *m/z* 882.1 ([⁵⁸Ni(dppp)₂]⁺)

5.6.4.5 Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^x_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{PPhMe}_2$ bei 110 °C

Eingesetzte Stoffmengen: 130 mg (0.47 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$

160 mg (0.25 mmol) $\text{Cp}^x_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$

70 mg (0.50 mmol) PPhMe_2

Zu dem in 10 ml Toluol aufgenommenen Rückstand werden 40 ml Pentan gegeben. Der entstandene schwarze Niederschlag wird über Filterflocken abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Das Filtrat ist nur schwach grün gefärbt und wird nicht weiter untersucht. Mit Toluol kann das abgeschiedene Produkt als schwarzviolette Lösung von den Filterflocken isoliert werden, wobei ein dunkler, unlöslicher Rückstand auf der Fritte verbleibt. Die violettschwarze Substanz aus dem Filtrat konnte bisher noch nicht charakterisiert werden.

5.6.4.6 Das System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}^x_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})/\text{dppm}$ bei Raumtemperatur

Eingesetzte Stoffmengen: 200 mg (0.73 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$

240 mg (0.36 mmol) $\text{Cp}^x_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$

140 mg (0.36 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$

Aus der chromatographischen Aufarbeitung mit Toluol über silanisiertem SiO_2 (Säule 15 cm, \varnothing 3cm) resultiert eine zunächst schwarze, dann ins Rotbraun übergehende Bande, die 80 mg einer noch unbekanntes Substanz enthält. Mit THF lässt sich nochmals eine braune Bande eluieren, die 110 mg eines Produkts enthält, das noch nicht charakterisiert werden konnte.

5.6.5 Untersuchungen im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{dppm}$

Bei den Versuchen dieses Abschnitts wurden sowohl Temperatur, Aufarbeitung als auch Stöchiometrie variiert.

5.6.5.1 Das System Ni(COD)₂/Cp'₂Nb(Te₂)H/dppm bei Raumtemperatur

Eingesetzte Stoffmengen: 140 mg (0.51 mmol) Ni(COD)₂
150 mg (0.25 mmol) Cp'₂Nb(Te₂)H
100 mg (0.26 mmol) Ph₂PCH₂PPh₂

Die Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man 230 mg eines braunen Produkts. Umkristallisationsversuche führten bis jetzt noch zu keinem Erfolg.

5.6.5.2 Das System Ni(COD)₂/Cp'₂Nb(Te₂)H/dppm bei 110 °C

Chromatographie an silanisiertem Kieselgel

Eingesetzte Stoffmengen: 140 mg (0.51 mmol) Ni(COD)₂
130 mg (0.22 mmol) Cp'₂Nb(Te₂)H
90 mg (0.23 mmol) Ph₂PCH₂PPh₂

Die Chromatographie mit Toluol an silanisiertem SiO₂ (Säule 15 cm, Ø 3 cm) liefert eine braune Zone, die 280 mg Substanz enthält. Dieses Produkt hat laut FD-MS eine Molmasse von ca. 2700 *mu*. Bisher konnte noch kein Kristall gezogen werden, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet ist.

Chromatographie an SiO₂

Eingesetzte Stoffmengen: 110 mg (0.40 mmol) Ni(COD)₂
230 mg (0.39 mmol) Cp'₂Nb(Te₂)H
80 mg (0.21 mmol) dppm

Durch chromatographische Aufarbeitung mit Toluol über SiO₂ (Säule 15 cm, Ø 3 cm) erhält man zunächst 40 mg einer roten Zone, die noch nicht näher bestimmt werden konnte. Anschließend folgt eine intensive grüne Zone (60 mg), die nach FD-Massenspektrum aus Cp'₄Nb₂Te₂ [77] besteht. Eine weitere braunviolette Zone kann zwar eluiert werden, zersetzt sich aber rasch.

6 Zusammenfassung

Als Quellen für Tellurliganden bilden die Niobocenditelluride $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** und $\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **2**[#] die Grundlage dieser Arbeit. Ausgehend von ihnen wurden durch Reaktion mit binären Übergangsmetallcarbonylen sowie $\text{Ni}(\text{COD})_2$ neue Metalltelluridcluster dargestellt und charakterisiert. Ferner standen Untersuchungen der Reaktivität der neu dargestellten Verbindungen im Mittelpunkt.

Das erste Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem System $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}/\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Dieses reagiert sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ zu $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}\}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **5**. Aufgrund der schlechten Kristallqualität von **5** erfolgte die Strukturaufklärung und Charakterisierung an dessen Derivat $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{HFe}_2(\text{CO})_6\}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ **6**, das sich aus **5** und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ darstellen lässt.

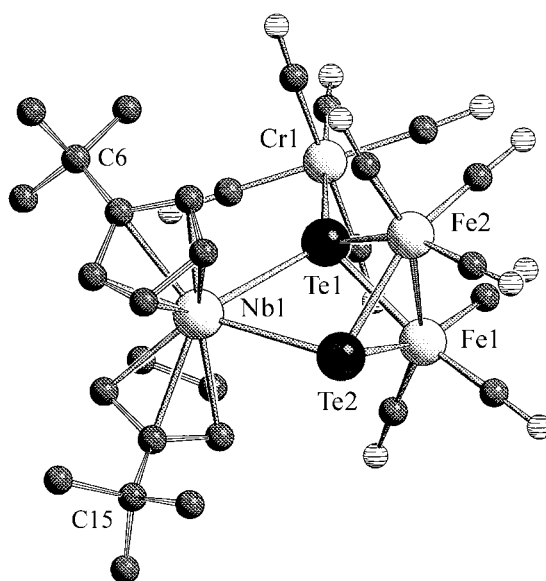


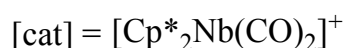
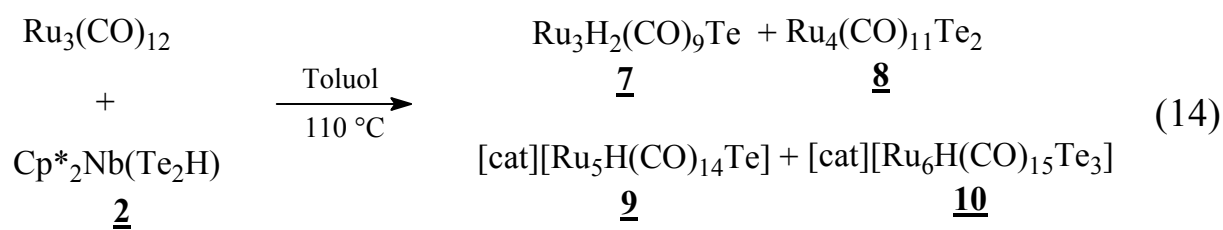
Abb. 22. Struktur von *vic*- $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{HFe}_2(\text{CO})_6\}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ **6** (Schakal-Plot).

Wie Abbildung 22 zeigt, besteht **6** aus dem Strukturgerüst von **1**, in dessen Te-Te-Bindung eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit eingeschoben ist. Die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe ist an das zentrale Telluratombereich und in Nachbarschaft (*vic*) zur Nb-H-Gruppe koordiniert. Bei der Umkristallisation von **6** kristallisiert nur das *vic*-Stereoisomer aus, während das *opp*-Stereoisomer in der Mutterlauge angereichert wird.

Tieftemperatur- ^1H -NMR-Untersuchungen an *vic*-**6** dokumentieren zwei dynamische Prozesse. Bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ beginnen die Multipletts der C_5H_4 -Protonen breiter zu werden, bis schließlich bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ nur noch vier Multipletts (C_5H_4) und ein Singulett (*t*Bu-Gruppe) vorhanden sind. Dieser Prozess ist reversibel und belegt eine Rotation um die $\text{Cp}'\text{-Nb}$ -Achsen, die bei tieferer Temperatur durch sterische Hinderung zwischen den *t*Bu-Gruppen und der voluminösen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit unterbunden wird. Über $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine weitere Gruppe von Signalen aus C_5H_4 -Multipletts, sowie jeweils einem Singulett für die *t*Bu-Gruppe und das Nb-H-Proton sichtbar. Dieser Satz ist dem *opp*-Isomer zuzuordnen, das durch Wanderung der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe an das laterale Te-Atom gebildet wird. Das Verhältnis von *opp*-**6** zu *vic*-**6** beträgt bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ 55:45 und ist gleich dem Verhältnis, das im Rohprodukt gefunden wird.

Das zweite Kapitel der vorliegenden Arbeit befasst sich mit Rutheniumtelluridclustern. Untersucht werden deren Darstellung, die Reaktivität gegenüber dem Chelatphosphan dppm, sowie elektrochemische Eigenschaften.

Während bei der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** ein komplexes Gemisch entsteht, das nicht zu trennen war, konnten bei der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2** vier verschiedene Produkte isoliert und vollständig charakterisiert werden (Gl. 14).



Die beiden schwierig zu trennenden Verbindungen **7** und **8** sind bereits bekannt, im Unterschied zu **8** ist die Struktur von **7** aber bisher nur mangelhaft aufgeklärt. Den Strukturen **9** und **10** gemeinsam ist das Kation $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$.

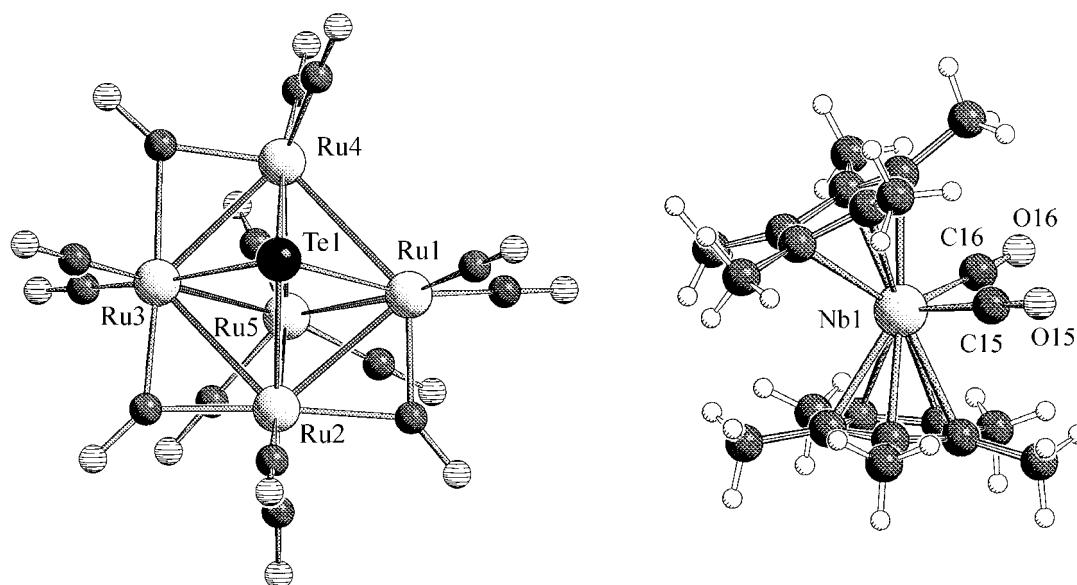


Abb. 23. Struktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Ru}_5\text{H}(\text{CO})_{14}\text{Te}]$ **9**, Anion links und Kation rechts (Schakal-Plot).

Im Anion von **9** bilden fünf Ruthenium- und ein Telluratome ein Oktaeder. Die CO-Gruppen sind endständig bzw. μ_2 -verbrückend auf die Rutheniumatome verteilt (Abb. 23).

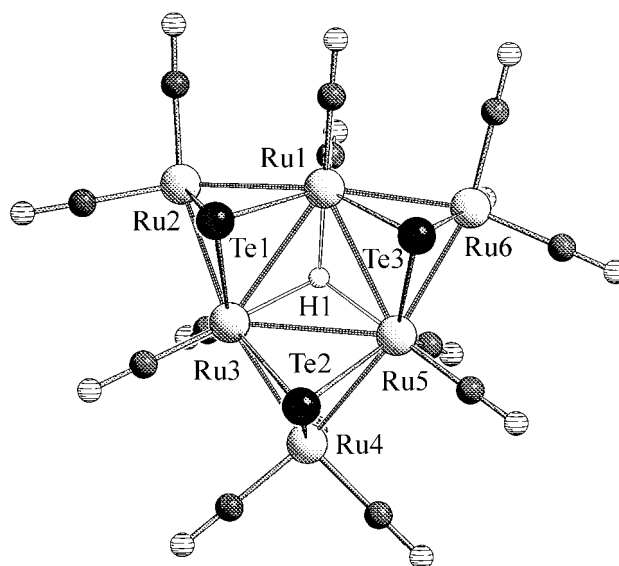
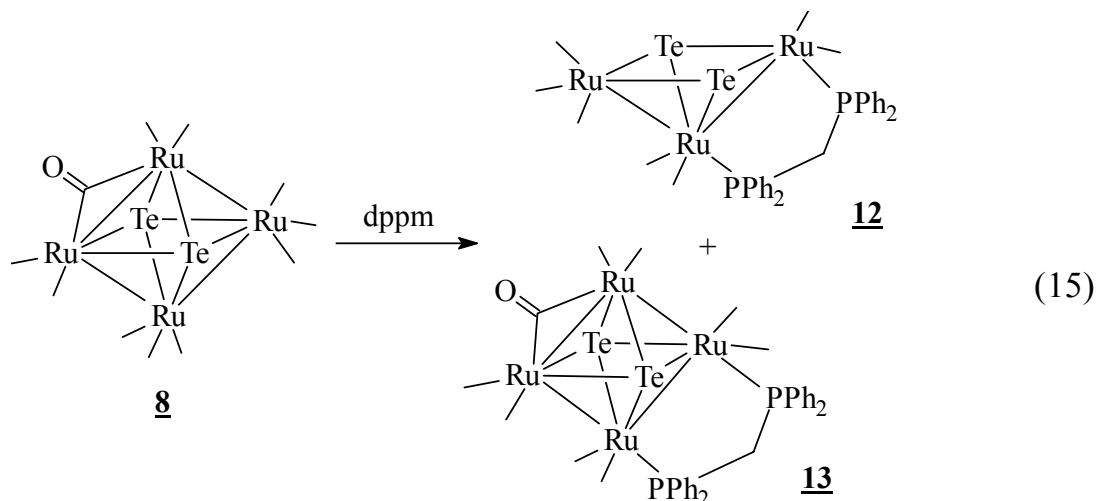


Abb. 24. Struktur von $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}\text{Te}_3]^-$ (Schakal-Plot).

Das Anion von **10** wird aus drei eckenverknüpften Ru_3Te -Tetraedern aufgebaut, die ein annähernd planares Dreieck aus sechs Rutheniumatomen bilden (Abb. 24).

Das zentrale Ru₃-Dreieck wird durch ein μ₃-Hydrid überbrückt, das durch die außergewöhnliche Hochfeldlage seines ¹H-NMR-Signals auffällt. Von diesem Strukturtyp ist das analoge Sulfidclusteranion [Ru₆H(CO)₁₅S₃]⁻ bisher der einzige weitere Vertreter.



Die beiden Cluster 7 und 8 wurden zunächst im Gemisch und dann einzeln der Reaktion mit dppm unterworfen.

Aus Ru₃H₂(CO)₉Te 7 und dppm wird das Derivat Ru₃H₂(CO)₇(dppm)Te 11 erhalten.

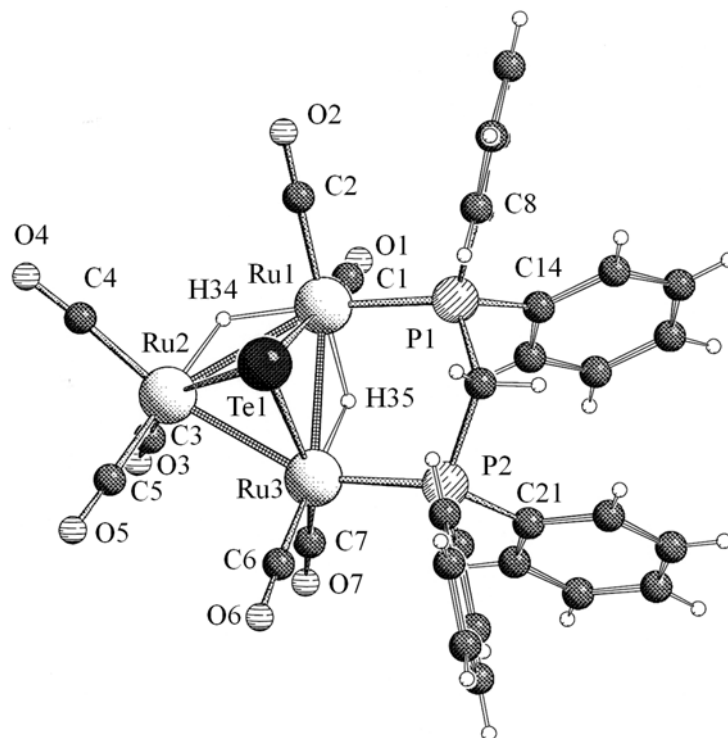


Abb. 25. Struktur von Ru₃H₂(CO)₇(dppm)Te 11 (Schakal-Plot).

Anhand der Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung (Abb. 25) konnte erstmals indirekt die Struktur von **7** bestimmt werden. ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen von **11** bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ betätigen die unsymmetrische Verteilung der beiden Hydridbrücken über die Ru_3 -Basis.

Durch die Reaktion von **8** mit dem Chelatphosphan dppm (Gl. 15) entstand neben dem schon bekannten Produkt $\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\text{dppm})\text{Te}_2$ **13** auch der neue Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})\text{Te}_2$ **12** (Abb. 26).

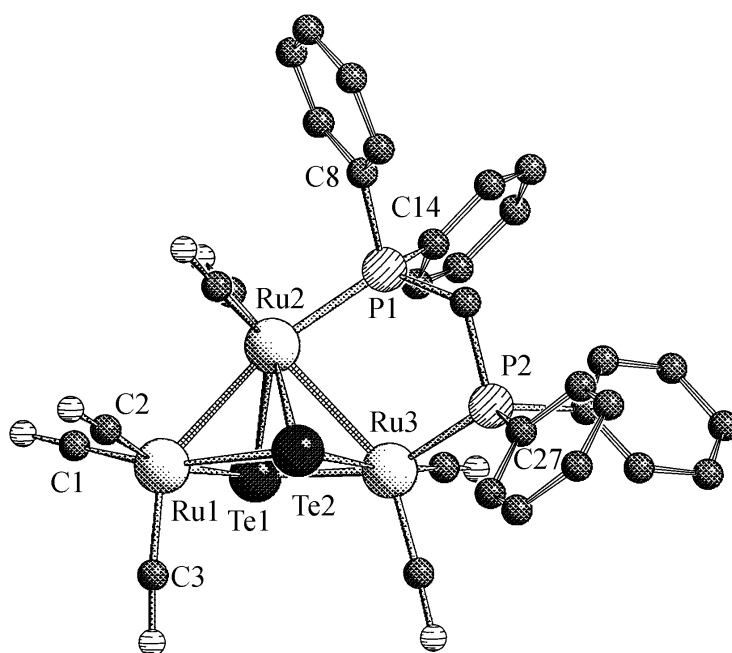


Abb. 26. Struktur von $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})\text{Te}_2$ **12** (Schakal-Plot).

Der dritte Abschnitt dieser Arbeit ist den Nickeltelluridverbindungen gewidmet. Zunächst wurden die Umsetzungen der Niobocenditelluride **1** und **2** mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ untersucht. Aufgrund der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit konnten bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen immer noch die Edukte isoliert werden. Etwaig gebildete Produkte waren entweder instabil oder nicht mehr löslich.

Weitere Versuche wurden anschließend mit $\text{Ni}(1,5\text{-COD})_2$ unter Zusatz von Phosphanen, meistens dppm, durchgeführt. Hierbei gelang die Synthese von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ **14** (Abb. 27) aus **2**, $\text{Ni}(\text{COD})_2$ im Molverhältnis 1:1 und einem halben Äquivalent dppm in siedendem Toluol.

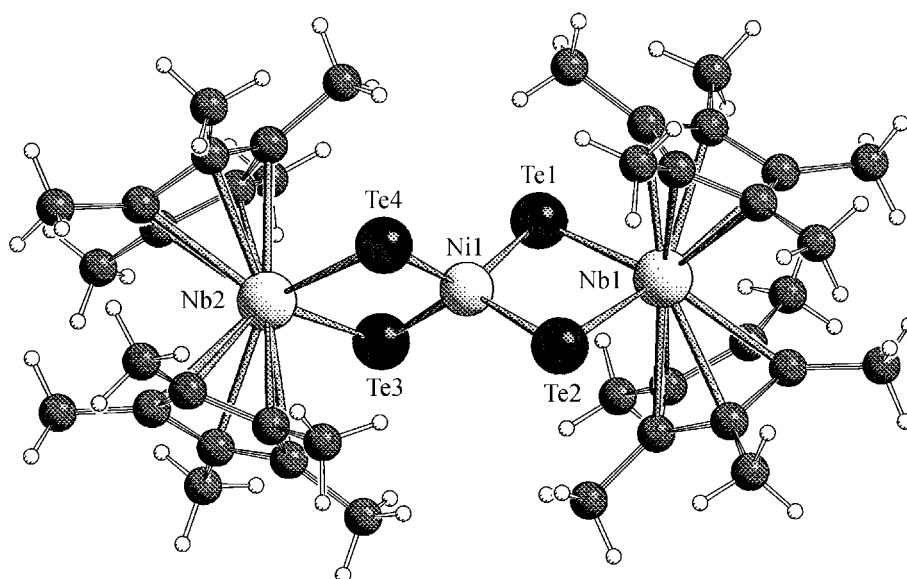


Abb. 27. Struktur von $\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4$ **14** (Schakal-Plot).

Bemerkenswert an diesem Metalltelluridkomplex ist die verzerrt tetraedrische Anordnung der Telluratome um das Nickelatom. Ausdruck dieser Verzerrung sind Abstände zwischen Te(1)-Te(3) und Te(2)-Te(4) fast im Bereich bindender Wechselwirkungen. In den vergleichbaren Verbindungen $(\text{Cp}'_2\text{NbTe}_2)_2\text{W}\cdot\text{W}(\text{CO})_4$ **15** und $(\text{Cp}^*_2\text{NbSe}_2)_2\text{Mo}$ **16** sind die Chalkogenatome tetraedrisch um das zentrale Metall angeordnet.

Versuche zur Oxidation von **14** mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ führten zur Bildung von $[\text{Cp}^*_2\text{NbF}_2]\text{PF}_6$. Durch Austausch von $[\text{PF}_6]^-$ gegen das nicht koordinierende Anion $[\text{BPh}_4]^-$ gelang die Synthese von $[\text{Cp}^*_4\text{Nb}_2\text{NiTe}_4]\text{BPh}_4$ **18**. Die Zusammensetzung dieser Verbindung konnte durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie sowie ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig bestimmt werden.

Zur Darstellung größerer Nickeltelluridcluster wurde in den Reaktionssystemen der Anteil an $\text{Ni}(\text{COD})_2$ erhöht. Die Aufarbeitung durch Chromatographie an SiO_2 erwies sich schnell als ungeeignet. Schließlich gelang die Gewinnung der Verbindung **20**, die laut vorläufiger Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung $\text{Cp}^*_2\text{Nb}_2\text{Ni}_5\text{Te}_7(\text{dppm})_2$ besitzt. Die genaue Bestimmung der Struktur scheiterte bisher an der Kristallqualität und der Reproduzierbarkeit.

Durch Reaktion von $\text{Cp}^x_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H}) \underline{\mathbf{2}}^x$ mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und dppm entstanden die Cluster **21** und **22** (Abb. 28, 29), deren Strukturen bestimmt werden konnten.

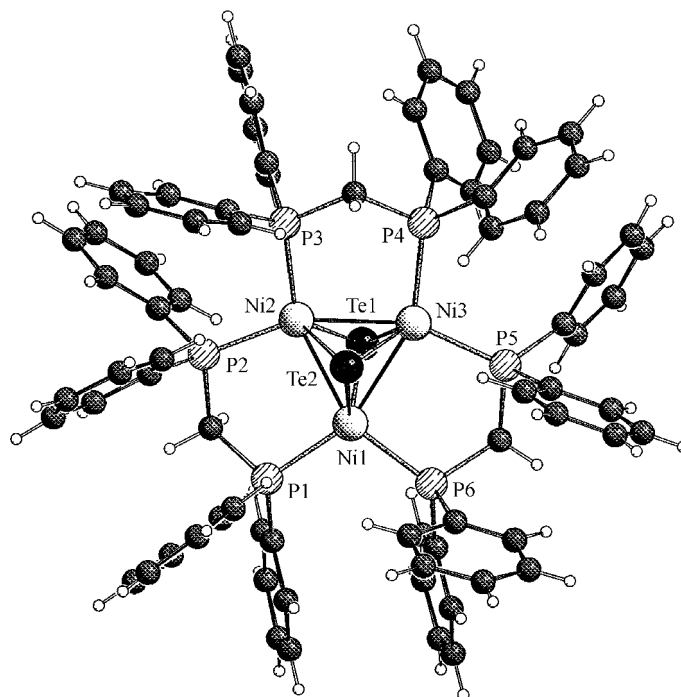


Abb. 28. Struktur von $\text{Ni}_3\text{Te}_2(\text{dppm})_2$ **22** (Schakal-Plot).

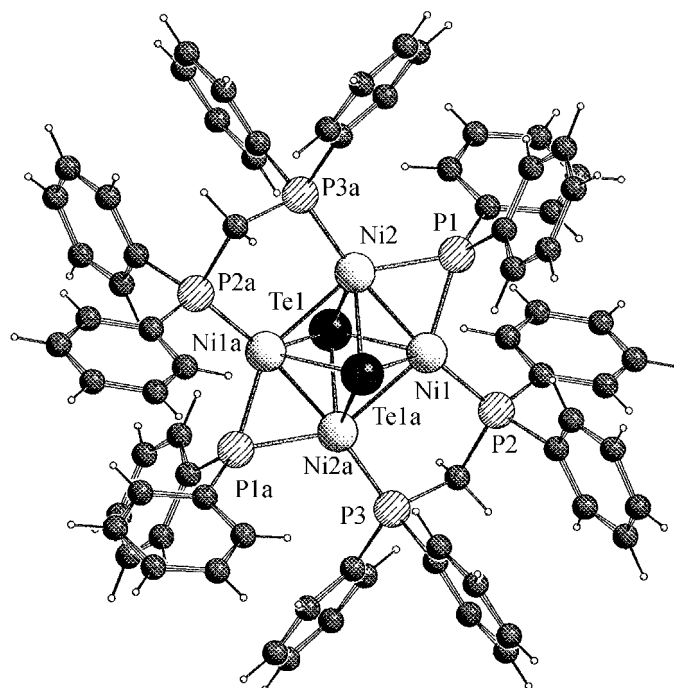


Abb. 29. Struktur von $\text{Ni}_4\text{Te}_2(\text{dppm})_2(\text{PPh}_2)_2$ **21** (Schakal-Plot).

Leider konnten von beiden Verbindungen aufgrund mangelnder Reproduzierbarkeit keine Elementaranalysen bzw. NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden.

Wie diese Arbeit zeigt, sind die Niobocentelluride $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}$ **1** und $\text{Cp}^\#_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})$ **2**[#] leistungsfähige Lieferanten von Telluridliganden. Die mit binären Metallcarbonylen und $\text{Ni}(\text{COD})_2$ gebildeten Telluridcluster und -komplexe überzeugen durch ihre Vielfalt. Die Strukturen sind gesteuert von der Natur der Metalle und der organischen Liganden. Von großem Interesse dürfte zudem auch die Reaktivität dieser Verbindungen sein.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Nachr. Chem. 50, **2002**, 609.
- [2] R. Philip, G. R. Kumar, P. Mathur, S. Ghose, Optics Comm. 178, **2000**, 469.
- [3] E. Hecht, Optik, 2. Auflage, R. Oldenburg Verlag, München **1999**, 646.
- [4] Q. F. Zhang, Y. Song, W. Y. Wong, W. H. Leung, X. Xin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **2002**, 1963.
- [5] D. L. Long, W. T. Wong, S. Shi, X. Q. Xin, J. S. Huang, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1997**, 4361.
- [6] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, D. Lucas, W. Meier, Y. Mugnier, B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter, J. Organomet. Chem. 564, **1998**, 71.
- [7] M. A. Ansari, J. A. Ibers, Coord. Chem. Rev. 100, **1990**, 223.
- [8] M. G. Kanatzidis, Angew. Chem. 107, **1995**, 2281.
- [9] L. C. Roof, J. W. Kolis, Chem. Rev. 93, **1993**, 1037.
- [10] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, J. Am. Chem. Soc. 111, **1989**, 9240.
- [11] Z. Nomikou, B. Schubert, R. Hoffmann, M. L. Steigerwald, Inorg. Chem. 31, **1992**, 2201.
- [12] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, Eur. J. Inorg. Chem. **2002**, 279.
- [13] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. S. Merola, Inorg. Chem. 29, **1990**, 728.
- [14] L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, Inorg. Chem. 31, **1992**, 2056.
- [15] P. Sekar, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 41, **2002**, 450.
- [16] L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, Angew. Chem. 104, **1992**, 924.
- [17] P. Sekar, F. P. Arnold, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 41, **2002**, 577.
- [18] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter, B. Wrackmeyer, Angew. Chem. 109, **1997**, 361.

-
- [19] H. Brunner, H. Cattey, D. Evrard, M. M. Kubicki, Y. Mugnier, E. Vigier, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1315.
- [20] H. Brunner, A. C. Stückl, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Angew. Chem.* **113**, **2001**, 2529.
- [21] H. Brunner, D. Lucas, T. Monzon, Y. Mugnier, B. Nuber, B. Stubenhofer, A. C. Stückl, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* **6**, **2000**, 493.
- [22] H. Brunner, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **603**, **2000**, 135.
- [23] W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **91**, **1958**, 296.
- [24] L. E. Bogan, Jr., D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *J. Organomet. Chem.* **250**, **1983**, 429.
- [25] D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **22**, **1983**, 1854.
- [26] L. E. Bogan, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, **1985**, 3843.
- [27] J. R. Eveland, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **108**, **1996**, 841.
- [28] J. R. Eveland, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **109**, **1997**, 1241.
- [29] D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **20**, **1981**, 3583.
- [30] D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Organometallics*, **1**, **1982**, 499.
- [31] L. C. Roof, D. M. Smith, G. W. Drake, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **34**, **1995**, 337.
- [32] P. Mathur, V. D. Reddy, R. J. Bohra, *J. Organomet. Chem.* **401**, **1991**, 339.
- [33] R. E. Bachmann, K. H. Whitmire, *Organometallics* **12**, **1993**, 1988.
- [34] M. Shieh, P.-F. Chen, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* **32**, **1993**, 3389.
- [35] B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *J. Organomet. Chem.* **513**, **1996**, 1.
- [36] R. E. Bachmann, K. H. Whitmire, *J. Organomet. Chem.* **479**, **1994**, 31.

- [37] J. M. Fischer, W. E. Piers, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Inorg. Chem.* **34**, **1994**, 2499.
- [38] W. A. Howard, G. Parkin, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **14**, **1994**, 25.
- [39] J. H. Shin, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics* **18**, **1999**, 6.
- [40] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, **1993**, 9822.
- [41] M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Angew. Chem.* **99**, **1987**, 955.
- [42] H. Sitzmann, D. Saurenz, G. Wolmershäuser, A. Klein, R. Boese, *Organometallics* **20**, **2001**, 700.
- [43] J. H. Shin, W. Savage, V. J. Murphy, J. B. Bonanno, D. G. Churchill, G. J. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1732.
- [44] G. Erker, R. Nolte, G. Tainturier, A. Rheingold, *Organometallics* **8**, **1989**, 454.
- [45] M. Brandl, H. Brunner, J. Wachter, M. Zabel, *Organometallics* **21**, **2002**, 3069.
- [46] A. J. Deeming in E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Band 7, Pergamon-Verlag, **1995**, 726.
- [47] D. Cauzzi, C. Graiff, G. Predieri, A. Tiripicchio in P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Hrsg.), *Metal Clusters in Chemistry*, Band 1, Wiley-VCH, New York **1999**, 193.
- [48] R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Inorg. Chem.* **26**, **1987**, 2807.
- [49] R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Organometallics* **7**, **1988**, 503.
- [50] P. Mathur, B. H. S. Thimmappa, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **29**, **1990**, 4658.
- [51] S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, **1992**, 5477.
- [52] E. J. Houser, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **32**, **1993**, 4069.
- [53] E. Sappa, O. Gambino, G. Cetini, *J. Organomet. Chem.* **35**, **1972**, 375.
- [54] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. G. Lodge, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 719.

-
- [55] U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Angew. Chem.* 103, **1991**, 1147.
- [56] C. E. Housecroft, S. M. Draper, A. D. Hattersley, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* 614-615, **2000**, 202.
- [57] H. T. Schacht, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, M. Koite, H. J. Kneuper, J. R. Shapley, *J. Organomet. Chem.* 368, **1989**, 169.
- [58] B. F. G. Johnson, T. M. Layer, J. Lewis, A. Martín, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* 429, **1992**, C 41.
- [59] C. J. Gilmore, P. Woodward, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3453.
- [60] S. D. Brown, I. D. Salter, A. J. Dent, G. F. M. Kitchen, A. G. Orpen, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1227.
- [61] S. Bhaduri, K. Sharma, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1769.
- [62] R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, T. A. Wolfe, *Nouv. J. Chim.* 12, **1988**, 481.
- [63] H. Schumann, M. Magerstädt, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* 240, **1982**, 407.
- [64] J. Zhang, W. K. Leong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1249.
- [65] A. J. Downard, B. H. Simpson, A. M. Bond, *J. Organomet. Chem.* 240, **1982**, 407.
- [66] M. I. Bruce, J. G. Matison, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 247, **1983**, 321.
- [67] E. Vigier, M. M. Kubicki, persönliche Mitteilung.
- [68] A. J. Kahaian, J. B. Thoden, L. F. Dahl, *J. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 353.
- [69] M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 374.
- [70] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, **1974**, Kapitel 5.
- [71] B. S. Lim, D. V. Fomitchev, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 40, **2001**, 4257.

- [72] M. Zabel, persönliche Mitteilung.
- [73] H. Brunner, G. Gehart, W. Meier, J. Wachter, A. Riedel, S. Elkrami, Y. Mugnier, B. Nuber, *Organometallics* 13, **1994**, 134.
- [74] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* 22, **1983**, 3802.
- [75] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 100, **1988**, 1300.
- [76] H. Hartung, U. Baumeister, B. Walther, M. Maschmeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 578, **1989**, 177.
- [77] H. Brunner, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1151.
- [78] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band III, 3. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, 1799.
- [79] H. J. Bach, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **1990**.
- [80] R. A. Bell, S. A. Cohen, N. M. Doherty, R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *Organometallics* 5, **1986**, 972.
- [81] H. Brunner, G. Gehart, W. Meier, J. Wachter, B. Wrackmeyer, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 436, **1992**, 313.
- [82] B. Stubenhofer, Dissertation, Universität Regensburg, **1997**.
- [83] M. I. Bruce, M. Jensen, N. L. Jones, *Inorg. Synth.* 28, **1990**, 216.
- [84] E. Speyer, H. Wolf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 60, **1927**, 1424.
- [85] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* 102, **1969**, 3608.
- [86] A. N. Nesmeyanov, R. B. Materikova, I. R. Lyatifov, T. Kh. Kurbanov, N. S. Kochetkova, *J. Organomet. Chem.* 145, **1978**, 241.
- [87] T. Birchall, I. Drummond, *Inorg. Chem.* 10, **1971**, 399.
- [88] D. J. Krysan, P. B. Mackenzie, *J. Org. Chem.* 55, **1990**, 4229.

8 Anhang

Tab. 14. Kristallographische Daten von $\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{HFe}_2(\text{CO})_6\} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ **6**.

	6 ·C ₇ H ₈
Summenformel	C ₃₆ H ₃₄ CrFe ₂ NbO ₁₁ Te ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1154.44
Kristallgröße (mm ³)	0.10×0.09×0.06
Kristallsystem	triklin
<i>a</i> (Å)	11.9395(11)
<i>b</i> (Å)	12.1697(11)
<i>c</i> (Å)	16.2833(14)
α (°)	81.170(10)
β (°)	72.634(10)
γ (°)	62.643(9)
<i>V</i> (Å ³)	20052(4)
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
Dichte ρ _{ber.} (g cm ⁻³)	1.912
Instrument	STOE IPDS
Temperatur (K)	173
μ (mm ⁻¹)	2.733
Absorptionskorrektur	numerisch
Durchlässigkeit	0.8872/0.7563
Messbereich	1.88<Θ<25.82
Gemessene Reflexe	17821
Beobachtete Reflexe (<i>I</i> >2.0σ(<i>I</i>))	7172
Zahl der LS-Parameter	478
Restelektronendichte (e/Å ³)	0.800/-0.395
<i>R</i> ₁	0.0258
<i>wR</i> ₂	0.0559

Tab. 15. Kristallographische Daten von Ru₄(CO)₁₁Te₂ **8**,
[Cp*₂Nb(CO)₂][Ru₅H(CO)₁₄Te] **9** und [Cp*₂Nb(CO)₂][Ru₆H(CO)₁₅Te₃] **10**.

	8	9	10
Summenformel	C ₁₁ O ₁₁ Ru ₄ Te ₂	C ₃₆ H ₃₁ NbO ₁₆ Ru ₅ Te	C ₃₇ H ₃₁ NbO ₁₇ Ru ₆ Te ₃
Molmasse [g·mol ⁻¹]	967.59	1444.46	1829.75
Kristallgröße (mm ³)	0.32×0.08×0.02	0.30×0.16×0.04	0.28×0.20×0.18
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
<i>a</i> (Å)	17.329(2)	11.418(1)	15.680(1)
<i>b</i> (Å)	6.9793(5)	13.872(2)	11.270(1)
<i>c</i> (Å)	16.2379(16)	15.119(1)	28.005(1)
α (°)		75.39(1)	
β (°)	93.300(13)	68.72(1)	91.81(1)
γ (°)		88.49(1)	
<i>V</i> (Å ³)	1960.6(3)	2153.6(4)	4946.3(5)
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>
<i>Z</i>	4	2	4
Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ (g cm ⁻³)	3.278	2.227	2.457
Instrument	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS
Temperatur (K)	173	173	173
μ (mm ⁻¹)	5.99	2.70	3.80
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Durchlässigkeit	0.316/0.198	0.814/0.596	0.619/0.501
Messbereich	1.77< Θ <25.68	1.92< Θ <25.82	1.95< Θ <25.85.0
Gemessene Reflexe	14228	30370	35081
Beobachtete Reflexe (<i>I</i> >2.0 σ (<i>I</i>))	3686	7744	9372
Zahl der LS-Parameter	253	532	580
Restelektronendichte (e/Å ³)	2.223/-1.732	0.889/-0.366	0.704/-0.392
<i>R</i> ₁	0.051	0.018	0.022
<i>wR</i> ₂	0.139	0.046	0.048

Tab. 16. Kristallographische Daten von Ru₃H₂(CO)₇(dppm)Te **11** und Ru₃(CO)₇(dppm)Te₂ **12**.

	11 ·CH ₂ Cl ₂	12 ·C ₇ H ₈
Summenformel	C ₃₃ H ₂₆ Cl ₂ O ₇ P ₂ Ru ₃ Te	C ₃₉ H ₃₀ O ₇ P ₂ Ru ₃ Te ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1098.19	1230.98
Kristallgröße (mm ³)	0.60×0.42×0.24	0.24×0.12×0.06
Kristallsystem	triklin	triklin
<i>a</i> (Å)	12.036(2)	9.949(1)
<i>b</i> (Å)	12.142(1)	20.224(2)
<i>c</i> (Å)	13.063(2)	22.378(2)
α (°)	93.92(2)	104.42(1)
β (°)	93.23(2)	101.71(1)
γ (°)	101.27(2)	100.11(1)
<i>V</i> (Å ³)	1863.0(3)	4146.8(6)
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2	4
Dichte ρ _{ber.} (g cm ⁻³)	1.958	1.972
Instrument	STOE IPDS	STOE IPDS
Temperatur (K)	173	173
μ (mm ⁻¹)	2.241	2.581
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Durchlässigkeit	0.442/0327	0.895/0.705
Messbereich	2.69<Θ<26.69	1.95<Θ<25.84
Gemessene Reflexe	23893	34867
Beobachtete Reflexe (<i>I</i> >2.0σ(<i>I</i>))	7293	11420
Zahl der LS-Parameter	439	955
Restelektronendichte (e/Å ³)	1.063/-1.077	0.815/-0.511
<i>R</i> ₁	0.026	0.027
<i>wR</i> ₂	0.073	0.059

Tab. 17. Kristallographische Daten von Cp*₄Nb₂NiTe₄ **14**, Ni₄Te₂(dppm)₂(PPh₂)₂ **21** und Ni₃Te₂(dppm)₃ **22**.

	14 ·C ₇ H ₈	21 ·C ₇ H ₈	22 ·3C ₇ H ₈
Summenformel	C ₄₇ H ₆₈ Nb ₂ NiTe ₄	C ₈₁ H ₇₂ Ni ₄ P ₆ Te ₂	C ₈₆ H ₉₀ Ni ₃ P ₆ Te ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1387.93	1721.25	1860.83
Kristallgröße (mm ³)	0.30×0.13×0.12	0.25×0.21×0.13	0.24×0.16×0.09
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
<i>a</i> (Å)	9.8875(5)	11.4998(10)	14.9913(9)
<i>b</i> (Å)	15.0698(6)	12.0350(11)	15.9967(12)
<i>c</i> (Å)	32.4161(19)	13.8561(12)	20.0218(14)
α (°)		91.110(11)	74.412(8)
β (°)	97.537(7)	106.959(10)	70.014(7)
γ (°)		97.773(11)	73.065(8)
<i>V</i> (Å ³)	4788.4(4)	1813.9(3)	4239.5(6)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	4	1	2
Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ (g cm ⁻³)	1.925	1.576	1.458
Instrument	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS
Temperatur (K)	173	173	173
μ (mm ⁻¹)	3.28	1.99	1.493
Absorptionskorrektur		numerisch	numerisch
Durchlässigkeit	0.649/0.588	0.812/0.661	0.909/0.768
Messbereich	2.54< Θ <25.92	2.78< Θ <25.79	2.24< Θ <21.00
Gemessene Reflexe	43147	25350	19063
Beobachtete Reflexe (<i>I</i> >2.0 σ (<i>I</i>))	8839	6465	8693
Zahl der LS-Parameter	487	395	847
Restelektronendichte (e/Å ³)	1.006/-0.624	2.013/-0.411	0.544/-0.355
<i>R</i> ₁	0.026	0.034	0.038
<i>wR</i> ₂	0.067	0.089	0.068

Tab. 18. Abkürzungen.

Abkürzung	Verbindung
Cp'	<i>t</i> BuC ₅ H ₄
Cp [#]	Cp* = C ₅ Me ₅ , Cp [×] = C ₅ Me ₄ Et
COD	1,5-Cyclooctadien
dppe	Bis(diphenylphosphanyl)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphanyl)methan
dppp	Bis(diphenylphosphanyl)propan

Dank

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

Mein besonderer Dank gilt:

Meinen Laborkollegen Walter Meier und Andreas Lange für die gute Zusammenarbeit und das ausgezeichnete Laborklima.

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau N. Kastner-Pustet, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn H. Schüller und Frau S. Stempfhuber für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. K. K. Mayer, Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. M. Zabel und Herrn A. Dietrich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Y. Mugnier und Frau Dr. H. Cattey für Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen.

Herrn Jochen Abke, Herrn Andreas Köllnberger, Herrn Matthias Weber, Herrn Heiko Werner und Herrn Christian Zettler für die Freundschaft und alle Unternehmungen.

Herrn Maximilian Schönherr für seine kompetente Hilfe in allen Computerfragen.

Meiner Freundin Renate für ihre Liebe und Unterstützung.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern und meiner Schwester für deren stete Unterstützung und Verständnis im Laufe meiner universitären Ausbildung.