

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

**SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON
LEWIS-BASISCHEN
CARBONYLKOMPLEXEN DER GRUPPE 8**



Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Christoph Schneider

Würzburg 2016



Synthese und Reaktivität von Lewis-basischen Carbonylkomplexen der Gruppe 8

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Christoph Schneider

aus Schweinfurt

Würzburg 2016

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: 13.04.2016

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 27.05.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Sandra
und
meiner Familie

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2012 bis Februar 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig selbstständig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Gauging metal Lewis basicity of zerovalent iron complexes *via* metal-only Lewis pairs

Holger Braunschweig, Rian D. Dewhurst, Florian Hupp, Christina Kaufmann, Ashwini K. Phukan, Christoph Schneider, Qing Ye

Chem. Sci. **2014**, *5*, 4099-4104.

Silver(I) and thallium(I) cations as unsupported bridges between two metal bases

Holger Braunschweig, Rian D. Dewhurst, Florian Hupp, Christoph Schneider

Chem. Commun. **2014**, *50*, 15685-15688.

Lewis Acid Binding and Transfer as a Versatile Experimental Gauge of the Lewis Basicity of Fe⁰, Ru⁰ and Pt⁰ Complexes

Holger Braunschweig, Carina Brunecker, Rian D. Dewhurst, Christoph Schneider, Benedikt Wennemann

Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 19195-19201.

Steric Control between Neutral Metal-Only Lewis Pairs and Metal-Stabilized Gallium and Gallinium Cations

Holger Braunschweig, Rian D. Dewhurst, Christoph Schneider

Organometallics **2016**, *35*, 1002-1007.

Darstellung und Reaktivität von Lewis-basischen Rutheniumcarbonylkomplexen

Carina Brunecker

Bachelorarbeit **2014**, Universität Würzburg.

Darstellung und Reaktivität von Lewis-basischen Osmiumcarbonylkomplexen

Robin Bissert

Bachelorarbeit **2015**, Universität Würzburg.

Der Nachdruck von Text, Tabellen und Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin beim entsprechenden Verlag.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Leuten bedanken, die mich während der Promotion begleitet und in dieser Zeit auf die eine oder andere Weise unterstützt haben:

Allen voran möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** für die Möglichkeit bedanken, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Vielen Dank Holger, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen in dieser Zeit sowie für das interessante Thema. Weiterhin möchte ich mich für deine ständige Unterstützung und Hilfsbereitschaft bedanken. Auch für die Möglichkeit der Teilnahme an internationalen Tagungen, auf denen ich meine Forschungsergebnisse präsentieren durfte, danke ich dir für die einmaligen Erlebnisse.

Ein großer Dank gilt auch meinem Laborkollegen **Dr. Klaus Dück**, der mir erst als Praktikant und später als Laborkollege das Handwerkszeug für das Arbeiten unter Schutzgas sowie die Wartung und Betreuung der Glove-Boxen beigebracht hat. Ich danke dir Klaus für die schöne Zeit und die ordentliche Arbeitsatmosphäre im Labor 210 sowie für die musikalische Unterhaltung im Laboralltag.

Vielen Dank **Dr. Florian Hupp** für stetige Hilfsbereitschaft und für die Einführung in die Welt der MOLP-Chemie! Gerade in der Anfangszeit meiner Promotion hattest du immer ein offenes Ohr für mich und standest mir bei Problemen mit Lewis-Addukten mit Rat und Tat zur Seite.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch meinen Praktikantinnen (**Christina Kaufmann, Carina Brunecker**) und Bachelorstudenten (**Carina Brunecker, Robin Bissert**) einen besonderen Dank aussprechen, die durch ihr fleißiges Arbeiten im Labor ebenfalls einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich mich besonders bei **Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Thomas Kramer** und **Dr. Florian Hupp** für die Einführung in die Welt der Kristallographie sowie für die Hilfe bei der Bedienung der X-Ray-Maschinen bedanken. Außerdem danke ich allen **X-Minions**, vor allem **Flo, Tom** und **Nicole** für zahlreiche Diskussionen und hilfreichen Tipps bei der Lösung von Kristallstrukturen und auftretenden Problemen.

Ein großes Dankeschön geht auch an **Dr. Florian Hupp** und **Dr. Thomas Kupfer** für das Korrekturlesen dieser Arbeit und der in diesem Zusammenhang erhaltenen Tipps.

Für die Anfertigung von quantenchemischen Berechnungen möchte ich mich bei **Prof. Dr. Ashwini Kumar Phukan** und **Dr. Mehmet Ali Celik** bedanken.

Bei **Dr. Rian D. Dewhurst** möchte ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit bei Publikationen sowie der Überarbeitung von Vorträgen bedanken. Ohne meinen **G-Brother** aus **G-Brunn** wären die Veröffentlichungen nie so schnell und reibungslos über die Bühne gegangen.

Außerdem möchte ich mich bei **Dr. Justin Wolf** für die interessante und lustige Zeit im Z7 während des ACII-Praktikums sowie für die Einführung in die aufregende Welt der Phosphane bedanken.

Ein Dank gebührt auch den Laboranten **Kai Hammond, Christine Werner, Felix Weißenberger** und **Sascha Stellwag-Konertz** für die Synthese von Grundchemikalien sowie der stetige Nachschub an Verbrauchsmaterialien und bei Bestellungen von Chemikalien und Laborausstattung. Auch bei den Mitarbeitern der Serviceabteilungen und Sekretariate im Institut für Anorganische Chemie möchte ich mich herzlich bedanken. Dazu zählen die analytischen Abteilungen wie NMR (*Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer*) und Elementaranalyse (*Sabine Timmroth, Liselotte Michels*), die technischen Abteilungen (*Alfred Schertzer, Berthold Fertig, Wolfgang Obert, Alois Ruf, Manfred Reinhardt*) und die Sekretariate (*Birgit Zepke, Sabine Timmroth, Cornelia Walter*).

Für die schöne Zeit und die tolle Arbeitsatmosphäre möchte ich mich auch bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des *Arbeitskreises Braunschweig* bedanken. Durch die freundliche Aufnahme und Zusammenarbeit ist zu so manchen Kollegen eine Freundschaft entstanden. Hierbei möchte ich besonders **Klaus, Tom, Silvia, Flo, Lisa, Nicole, Alex, Resi, Fergie, Hauke, Benne, Ulle, Christina** und **Annika** hervorheben, die mir alle sehr ans Herz gewachsen sind. Mit euch konnte man einfach richtig Spaß haben, sei es bei Tagungen oder AK-Feiern, aber auch außerhalb des Arbeitskreises bei Weinfesten, Weihnachtsmarktbesuchen oder privaten Feierlichkeiten. Besonders der Prager Crew mit dem legendären Pub Crawl möchte ich danken, ihr wart echt spitze! Ich hoffe, dass wir uns nicht aus den Augen verlieren und auch in Zukunft noch viel Feiern und Aktivitäten zusammen erleben werden.

Auch die großartigen Erfolge der **BoronBandits** beim ChemCup 2013 und 2014 sind natürlich nicht vergessen und ich möchte mich bei der Mannschaft, speziell bei **Chrissi Werner** Fußballgott, für die grandiose Teamleistung bedanken! Mein Dank gilt ebenfalls meinen Trainingspartnern im Krafraum: **Tom, Benne** und **Ulle**.

Eine Person möchte ich besonders hervorheben, die mich nicht nur während der Promotion sondern auch während dem Studium und sogar schon seit der 12. Klasse begleitet: Danke dir **Benne!** Nicht nur für den täglichen Spaziergang zum Lidl oder tegut in der Mittagspause, sondern auch für deine Unterstützung, Diskussionsbereitschaft, erfolgreicher Kooperation und vor allem FREUNDSCHAFT!

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Eltern **Christiane** und **Gerd Schneider**, meinem Bruder **Matthias** und meiner Schwester **Lisa** für ihre immerwährende Unterstützung bedanken. Ohne euch wäre mir das alles nicht möglich gewesen und ich danke euch, dass ihr immer an mich geglaubt habt!

Zu guter Letzt danke ich meiner Freundin **Sandra**, für die ständige Unterstützung sowie Toleranz gegenüber dem ganzen komischen Chemiekram. Danke dafür, dass du immer für mich da bist und mir stets den Rücken frei gehalten hast. **Du bist die Beste!** Auch ihren Eltern **Ute** und **Manfred** sowie ihrem Bruder **Heiko** mit **Anna** danke ich für zahlreiche unterhaltsame Abende neben dem Laboralltag in den letzten Jahren.

Vielen herzlichen Dank!

Abkürzungsverzeichnis

Å	=	Angström = 10^{-10} m	L	=	Ligand
Äqu.	=	Äquivalent(e)	m	=	Multiplett (NMR)
Ar	=	Aryl-	mmol	=	Milimol
Ar ^{Cl}	=	3,5-Bis(trichlor)phenyl-	μmol	=	Mikromol
Ar ^F	=	3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-	mL	=	Mililiter
BDE	=	Bindungsdissoziationsenergie	μL	=	Mikroliter
ber	=	berechnet	M	=	Metall
br	=	broad signal/ breites Signal	Me	=	CH ₃ ; Methyl-
^t Bu	=	<i>tert</i> -Butyl	Mes	=	C ₆ H ₂ Me ₃ ; Mesityl-
bzw	=	beziehungsweise	min	=	Minute
cal	=	Kalorien	MOLP	=	Metal-Only Lewis Pair
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre	NHC	=	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
°C	=	Grad Celsius	NMR	=	Nuklear Magnetic Resonance /Kernmagnetische Resonanz
cm	=	Zentimeter	PCy ₃	=	C ₁₈ H ₃₃ P; Tricyclohexylphosphan
CO	=	Carbonyl-; Kohlenstoffmonoxid	Ph	=	C ₆ H ₅ ; Phenyl-
δ	=	chemische Verschiebung (NMR)	PhF	=	C ₆ H ₅ F; Fluorbenzol
d	=	Dublett (NMR) <i>oder</i> Tag	Pin	=	Pinakol
DCM	=	CH ₂ Cl ₂ ; Dichlormethan	pm	=	Pikometer
dcpm	=	Bis(dicyclohexylphosphino)methan	PMe ₃	=	C ₃ H ₉ P; Trimethylphosphan
DEE	=	Diethylether	ppm	=	parts per million
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie	q	=	Quartett (NMR)
dppbp	=	4,4-bis(diphenylphosphino)biphenyl	R, R'	=	beliebiger Substituent (sofern nicht anders angegeben)
E	=	Hauptgruppenelement	RT	=	Raumtemperatur
Et	=	C ₂ H ₅ ; Ethyl-	s	=	Singulett (NMR)
<i>et al.</i>	=	<i>et alii</i> (lat.: und andere)	sec	=	second/ Sekunde
exp.	=	experimentell	Σ _{covrad}	=	Summe der Kovalenzradien
g	=	Gramm	thf	=	C ₄ H ₈ O, Tetrahydrofuran
gef	=	gefunden	UV	=	Ultraviolett
GOF	=	Goodness of Fit	ÜM	=	Übergangsmetall
h	=	hour/ Stunde	vs.	=	gegen
Hz	=	Hertz	ν̃	=	Wellenzahl
IMe	=	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden	X	=	Halogenid (sofern nicht anders angegeben)
IMes	=	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden			
IR	=	Infrarot			
<i>J</i>	=	Kopplungskonstante (NMR)			
K	=	Kelvin			
λ	=	Wellenlänge			

Verzeichnis nummerierter Verbindungen

1	[H ₃ N→BH ₃]	39	[(Cy ₃ P)(OC) ₄ Fe]
2	[(OC)(Ph ₃ P) ₂ IrCl]	40	[(IMes)(OC) ₄ Fe]
3	[(Ph ₃ P) ₃ RhCl]	41	<i>trans</i> -[(Cy ₃ P)(OC) ₄ Fe→GaCl ₃]
4	[Cp ₂ H ₂ W→BF ₃]	42	<i>trans</i> -[(IMes)(OC) ₄ Fe→GaCl ₃]
5	[Cp(OC) ₂ Co→HgCl ₂]	43	<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Fe]
6	[(Cp*)(Cp*Ga) ₂ Rh→GaCl ₃]	44	<i>trans</i> -[(IMe) ₂ (OC) ₃ Fe]
7	[(Cy ₃ P) ₂ Pt]	45	<i>trans</i> -[(^t BuNC) ₂ (OC) ₃ Fe]
8	[(Cy ₃ P) ₂ Pt→BeCl ₂]	46	<i>mer,trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Fe→GaCl ₃]
9	[(Cy ₃ P) ₂ Pt→AlCl ₃]	47	<i>mer,trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Fe→GaBr ₃]
10	[(Cy ₃ P) ₂ Pt→GaCl ₃]	48	<i>mer,cis</i> -[(IMe) ₂ (OC) ₃ Fe→GaCl ₃]
11	[(Cy ₃ P) ₂ Pt→SnCl ₂]	49	<i>fac,cis</i> -[(^t BuNC) ₂ (OC) ₃ Fe→GaCl ₃]
12	[(Cy ₃ P) ₂ Pt→PbCl ₂]	50	<i>trans</i> -[(IMes)(Me ₃ P)(OC) ₃ Fe]
13	[Ph ₃ P→GaCl ₃]	51	<i>mer,trans</i> -[(IMes)(Me ₃ P)(OC) ₃ Fe→GaCl ₃]
14	[IMe→GaCl ₃]	52	<i>trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ (OC) ₃ Fe]
15	[(ⁱ Pr ₃ P)(CAAC ^{Me})Pt→GaCl ₃]	53	<i>trans</i> -[(IMes) ₂ (OC) ₃ Fe]
16	[(OC) ₃ Fe]	54	<i>mer,trans</i> -[(Cy ₃ P) ₂ (OC) ₃ Fe–GaCl ₂][GaCl ₄]
17	[(OC) ₃ Fe ₂]	55	<i>mer,trans</i> -[(IMes) ₂ (OC) ₃ Fe–GaCl ₂][GaCl ₄]
18	[(OC) ₁₂ Fe ₃]	56	<i>cis</i> -[(dcpm)(OC) ₃ Fe]
19	[(OC) ₁₂ Ru ₃]	57	<i>mer,trans</i> -[(dcpm)(OC) ₃ Fe→GaCl ₃]
20	[(OC) ₁₂ Os ₃]	58	<i>mer,trans</i> -[(IMe)(Me ₃ P) ₂ (OC) ₂ Fe]
21	[(OC) ₄ Fe–Cr(CO) ₅] ²⁻	59	[(IMe)(Me ₃ P) ₂ (OC) ₂ Fe→GaCl ₃]
22	[(OC) ₄ Fe(GaCl ₃) ₂] ²⁻	60	[(Me ₃ P)(OC) ₄ Ru]
23	[{(OC) ₄ Ru} ₂ Hg] ²⁻	61	<i>cis</i> -[(Me ₃ P)(OC) ₄ Ru→GaCl ₃]
24	[(OC) ₄ Fe→InCl ₃] ²⁻	62	[(IMes)(OC) ₄ Ru]
25	[(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Os→W(CO) ₅]	63	<i>trans</i> -[(IMes)(OC) ₄ Ru→GaCl ₃]
26	[{(Me ₃ Si) ₂ NB}(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Ru→Cr(CO) ₅]	64	<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Ru]
27	[{(Me ₃ Si) ₂ NB}(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Os→Cr(CO) ₅]	65	<i>trans</i> -[(IMes)(Me ₃ P)(OC) ₃ Ru]
28	[{2-Ph ₂ P(C ₅ H ₄ N)} ₂ (OC) ₃ Ru→ZnCl ₂]	66	<i>mer,trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Ru→GaCl ₃]
29	[(Me ₃ N)(OC) ₄ Fe]	67	<i>mer,trans</i> -[(IMes)(Me ₃ P)(OC) ₃ Ru→GaCl ₃]
30	[(ⁿ Bu ₃ P)(OC) ₄ Fe]	68	<i>trans</i> -[(IMes) ₂ (OC) ₃ Ru]
31	[(IMes)(OC) ₄ Fe]	69	<i>mer,trans</i> -[(IMes) ₂ (OC) ₃ Ru–GaCl ₂][GaCl ₄]
32	[(OC) ₅ Fe→GaCl ₃]	70	[(Me ₃ P)(OC) ₄ Os]
33	[(Me ₃ P)(OC) ₄ Fe]	71	[(IMes)(OC) ₄ Os]
34	[(IMe)(OC) ₄ Fe]	72	<i>cis</i> -[(Me ₃ P)(OC) ₄ Os→GaCl ₃]
35	[(^t BuNC)(OC) ₄ Fe]	73	<i>trans</i> -[(IMes)(OC) ₄ Os→GaCl ₃]
36	<i>cis</i> -[(Me ₃ P)(OC) ₄ Fe→GaCl ₃]	74	<i>trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Os]
37	<i>cis</i> -[(IMe)(OC) ₄ Fe→GaCl ₃]	75	<i>trans</i> -[(IMes)(Me ₃ P)(OC) ₃ Os]
38	<i>cis</i> -[(^t BuNC)(OC) ₄ Fe→GaCl ₃]	76	<i>mer,trans</i> -[(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Os→GaCl ₃]

- 77 *mer,trans*-[(IMes)(Me₃P)(OC)₃Os→GaCl₃]
- 78 [(κ²,μ₂-DIMes)₂Ag₂][BF₄]₂
- 79 [{(OC)₅Fe}₂→(μ-Ag)][AlOR^F₄]
- 80 Na[B(C₆F₅)₄]
- 81 Ag[BAr^F₄]
- 82 Ag[BAr^{Cl}₄]
- 83 *mer,trans*-[{(Me₃P)₂(OC)₃Fe}₂→(μ-Ag)][BAr^{Cl}₄]
- 84 *mer,trans*-[{(IMe)₂(OC)₃Fe}₂→(μ-Ag)][BAr^{Cl}₄]
- 85 *mer,trans*-[{(Me₃P)₂(OC)₃Ru}₂→(μ-Ag)][BAr^{Cl}₄]
- 86 *mer,trans*-[{(Me₃P)₂(OC)₃Os}₂→(μ-Ag)][BAr^{Cl}₄]
- 87 *trans*-[(dcpm)₂(OC)₅Fe₂]
- 88 *mer,trans*-[(dcpm)₂(OC)₅Fe₂-(μ-GaCl₂)]
[GaCl₄]
- 89 [(dppbp)(OC)₈Fe₂]
- 90 PhCHO
- 91 PhSiH₃
- 92 PhH₂Si-(OCH₂Ph)
- 93 PhHSi-(OCH₂Ph)₂
- 94 PhCH₂OH
- 95 [(IMes)(OC)₃(Et₂HSi)FeH]
- 96 [(IMes)(OC)₃(PhH₂Si)FeH]
- 97 [(PinB)(Me₃P)₂(OC)₂OsH]
- 98 HBPIn
- 99 [(C₃H₅)₂Pt→SnBr₂]
- 100 [(C₃H₅)₂Pt→PbCl₂]
- 101 Na[BAr^{Cl}₄]
- 102 [(C₃H₅)₂Pt→SnBr]₂
- 103 [(C₃H₅)₂Pt→PbCl]₂
- 104 *mer,trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Fe-(μ-GaCl₂)]₂
[GaCl₄]₂
- 105 *mer,trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Ru-(μ-GaCl₂)]₂
[GaCl₄]₂
- 106 *mer,trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Os-(μ-GaCl₂)]₂
[GaCl₄]₂
- 107 *mer,trans*-[{(Me₃P)₂(OC)₃Fe→GaCl₃}]₂
(μ-Na)₂[BAr^{Cl}₄]₂
- 108 *mer,trans*-[{(Me₃P)₂(OC)₃Ru→GaCl₃}]₂
(μ-Na)₂[BAr^{Cl}₄]₂
- 109 *mer,trans*-[{(Me₃P)₂(OC)₃Os→GaCl₃}]₂
(μ-Na)₂[BAr^{Cl}₄]₂

Inhaltsverzeichnis

I.	EINLEITUNG	1
1.	DAS LEWIS-KONZEPT IN DER ORGANOMETALLCHEMIE.....	2
2.	METAL-ONLY LEWIS PAIRS UND DESSEN BINDUNGSKONZEPT	3
3.	GACL ₃ ALS LEWIS-SÄURE	5
4.	EINFLUSS DER LIGANDEN AN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN	7
5.	CARBONYLVERBINDUNGEN DER GRUPPE 8	12
6.	METAL-ONLY LEWIS PAIRS VON GRUPPE 8-CARBONYLKOMPLEXEN	16
7.	KATALYTISCHE ANWENDUNGEN VON METALLCARBONYLKOMPLEXEN	18
II.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	24
1.	SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON EISENCARBONYLKOMPLEXEN	24
1.1	Darstellung von [(OC) ₅ Fe→GaCl ₃]	24
1.2	Eisentetracarbonyle und deren Addukte	26
1.3	Eisentricarbonyle und deren Addukte.....	33
1.4	DFT-Berechnungen zu den Eisencarbonyladdukten.....	49
1.5	Eisendicarbonylkomplexe.....	50
2.	SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON RUTHENIUMCARBONYLKOMPLEXEN.....	53
2.1	Rutheniumtetracarbonyle und deren Addukte	53
2.2	Rutheniumtricarbonyle und deren Addukte	56
3.	SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON OSMIUMCARBONYLKOMPLEXEN	62
3.1	Osmiumtetracarbonyle und deren Addukte	62
3.2	Osmiumtricarbonyle und deren Addukte	66
4.	TRANSFEREXPERIMENTE	71
5.	MEHRKERNCARBONYLKOMPLEXE DER GRUPPE 8.....	78
5.1	Lewis-Säure verbrückte Mehrkerncarbonylkomplexe.....	79
5.2	Ligandenverbrückte Mehrkerncarbonylkomplexe	87
6.	GRUPPE 8-CARBONYLE IN DER KATALYSE.....	92
7.	HALOGENIDABSTRAKTIONSREAKTIONEN.....	97
7.1	Umsetzung von Gruppe 8-GaCl ₃ -Addukten mit GaCl ₃	97
7.2	DFT-Studien zu den Komplexen 66 und 105	100
7.3	Umsetzung von Gruppe 8-GaCl ₃ -Addukten mit Na[BAr ^{Cl} ₄].....	103

III. ZUSAMMENFASSUNG.....	106
IV. SUMMARY.....	112
V. EXPERIMENTALTEIL	118
1. ALLGEMEINES.....	118
1.1 Arbeitstechniken	118
1.2 Analytik.....	118
1.3 Ausgangsverbindungen.....	119
2. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG.....	120
2.1 Synthese von Eisencarbonylen und deren Addukte.....	121
2.2 Synthese von Rutheniumcarbonylen und deren Addukte	130
2.3 Synthese von Osmiumcarbonylen und deren Addukte	133
2.4 Verbrückte Gruppe 8-Metallcarbonyle.....	137
2.5 Halogenidabstraktion aus Gruppe 8-GaCl ₃ -Addukten	140
3. ANHANG ZU DEN QUANTENCHEMISCHEN BERECHNUNGEN	143
4. ANHANG ZU DEN EINKRISTALL-RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN	146
VI. LITERATUR.....	160

I. EINLEITUNG

Gilbert Newton Lewis hat das grundlegende Verständnis der chemischen Bindung durch seine Forschungen am Atom und dessen Elektronenhülle stark geprägt. Die nach ihm benannte Definition einer Säure und einer Base aus dem Jahr 1923 schuf eine Erweiterung des bis dahin bekannten Säure-Base-Begriffs. Im Vergleich zur bestehenden Brønsted Definition einer Säure-Base-Beziehung, bei dem das Proton eine zentrale Rolle einnimmt, ist das Lewis-Säure-Base-Konzept eine allgemeine und protonenunabhängige Definition. Dabei stellt eine Lewis-Säure einen Elektronenpaarakzeptor und eine Lewis-Base einen Elektronenpaardonor dar.^[1-3] Die Lewis-Säure kann aufgrund eines unbesetzten Orbitals am Zentralatom ein freies Elektronenpaar einer Lewis-Base unter Bildung eines Adduktkomplexes aufnehmen. Die dabei ausgebildete Bindung wird als dative Bindung bezeichnet. Diese weist laut IUPAC-Definition im Vergleich zu einer kovalenten Bindung eine deutliche Polarität, geringere Bindungsstärke und eine größere Bindungslänge auf.^[4] Im Allgemeinen lassen sich die Eigenschaften einer Bindung in der Praxis allerdings schwer überprüfen. Deshalb wird hier das von *Haaland* entwickelte „minimum-energy-rupture“-Konzept angewendet, bei dem die Energie der Bindungsspaltung beziehungsweise die Energie der getrennten Bindungspartner in der Gasphase untersucht wird. Eine heterolytische Bindungsspaltung spricht für eine dative Bindung und die beiden Lewis-Partner liegen wieder in ursprünglicher Form vor. Ein homolytischer Bindungsbruch dagegen bedeutet, dass es sich um eine kovalente oder ionische Bindung handelt.^[5] Ein klassisches Beispiel eines solchen Lewis-Säure-Base-Addukts ist der Amin-Boran-Komplex $[\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BH}_3]$ (**1**). Hier doniert das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom in das unbesetzte Orbital des Boratoms, was durch einen Pfeil von der Lewis-Base zur Lewis-Säure angezeigt wird. Allerdings wird diese Notation einer Donor-Akzeptor-Bindung immer noch kontrovers diskutiert.^[6-7]

Eine Verfeinerung des Lewis-Säure-Base-Konzeptes lieferte *Pearson* mit seinem HSAB-Prinzip, welches Lewis-Säuren und Lewis-Basen in „harte“ und „weiche“ Spezies einteilt. „Harte“ Teilchen weisen eine hohe Ladungsdichte und eine geringe Polarisierbarkeit auf, wohingegen „weiche“ Teilchen eine niedrige Ladungsdichte und eine hohe Polarisierbarkeit zeigen. Demzufolge reagieren „harte“ Lewis-Säuren bevorzugt mit „harten“ Lewis-Basen unter Ausbildung von überwiegend ionische Bindungen. „Weiche“ Lewis-Säuren hingegen

binden bevorzugt an „weiche“ Lewis-Basen unter Bildung einer kovalenten oder dativen Bindung.^[8-9]

Allerdings ist es nicht möglich, die Stärke von Lewis-Säuren und Lewis-Basen pauschal zu quantifizieren. So kann zwar die relative Stärke verschiedener Lewis-Säuren gegenüber der gleichen Lewis-Base bestimmt werden, eine andere Lewis-Base kann jedoch zu einer völlig anderen Reihenfolge führen, da die Adduktbildung und somit die Bindungsstärke von zu vielen Faktoren beeinflusst wird.^[8]

1. Das Lewis-Konzept in der Organometallchemie

Das Konzept der dativen Bindung von Lewis findet nicht nur bei Hauptgruppenelementen Anwendung, sondern spielt aktuell auch in der Organometallchemie eine wichtige Rolle. *Hieber* konnte bereits 1928 in der nach ihm benannten Basenreaktion zeigen, dass selbst Übergangsmetallkomplexe Protonen aufnehmen können.^[10-11] Komplexverbindungen bestehen im Allgemeinen aus einem Zentralatom und mehreren Liganden, wobei die Liganden Elektronen für eine Bindung mit dem Zentralatom zur Verfügung stellen. Somit reagiert das Zentralatom als Lewis-Säure (Akzeptor) und der Ligand als Lewis-Base (Donor). Diese Bindung kann, abhängig von der Art des Liganden, sowohl kovalenten, als auch dativen Charakter aufweisen. Solche Komplexe werden nach *Alfred Werner* als *Werner-Komplexe* bezeichnet.^[12] Allerdings kann das Zentralmetall auch als Lewis-Base reagieren und ein freies Elektronenpaar einer Lewis-Säure zur Verfügung stellen.^[13] Während Komplexverbindungen lange Zeit ausschließlich Lewis-saures Verhalten zugeschrieben wurde, gelang der Nachweis vom Lewis-basischen Charakter erst in den 1960er Jahren durch *Vaska* und *Wilkinson* (*Abbildung 1*).

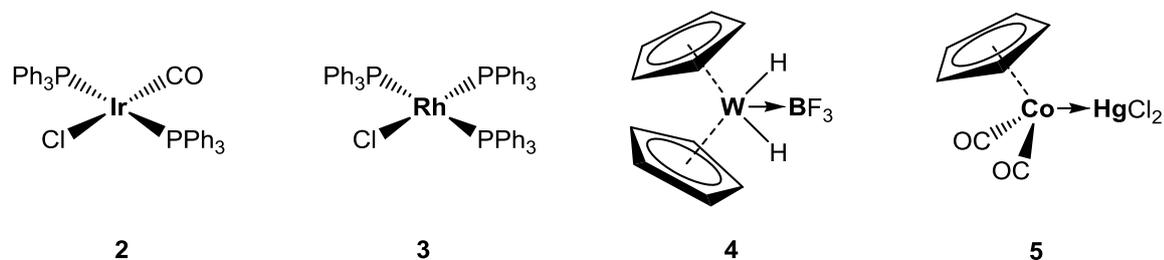


Abbildung 1: Organometallkomplexe von *Vaska* (2) und *Wilkinson* (3) sowie Adduktverbindungen von *Shriver* (4) und *Russel, Nowell* (5).

Studien über die Reaktivität des Vaska-Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{IrCl}]$ (**2**) und des Wilkinson-Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ (**3**) haben im Wesentlichen zur Entwicklung von Lewis-basischen Organometallkomplexen beigetragen.^[14-15] *Shriver* untersuchte in den 1970er Jahren als einer der Ersten den nukleophilen Charakter von Übergangsmetallkomplexen und postulierte mit dem Komplex $[\text{Cp}_2\text{H}_2\text{W}\rightarrow\text{BF}_3]$ (**4**) eine der ersten Adduktverbindungen zwischen einer Übergangsmetallverbindung und einer Lewis-Säure, was jedoch später von *Braunschweig* widerlegt werden konnte.^[16-18] Das erste Lewis-Säure-Base-Addukt eines Übergangsmetallkomplexes, das zweifelsfrei durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden konnte, wurde im Jahr 1972 von *Russel* und *Nowell* veröffentlicht. Ihnen gelang die Isolierung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Co}\rightarrow\text{HgCl}_2]$ (**5**), wobei zu diesem Zeitpunkt noch keine dative Bindung zwischen Cobalt und Quecksilber diskutiert wurde.^[19]

2. Metal-Only Lewis Pairs und dessen Bindungskonzept

In den darauffolgenden Jahren wurden im Detail Lewis-basische Organometallkomplexe und deren Adduktbildung mit Lewis-Säuren untersucht. Der erste strukturell bestätigte, neutrale Donor-Akzeptor-Komplex zwischen einem Übergangsmetallkomplex und einer Gruppe 13-Verbindung gelang *Fischer* mit der Synthese von $[(\text{Cp}^*)(\text{Cp}^*\text{Ga})_2\text{Rh}\rightarrow\text{GaCl}_3]$ (**6**).^[20] Der Vorteil der trivalenten Gruppe 13-Verbindungen liegt vor allem in der Gegenwart eines sterisch zugänglichen vakanten p -Orbitals, welches sich somit gut als σ -Akzeptor eignet. *Braunschweig* ist es später gelungen, mit der bereits bekannten Lewis-Base $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**7**) zahlreiche unverbrückte Addukte zwischen dem d -Block-Metall Platin und anderen s -, p -, d -Block-Metallen zu realisieren (*Abbildung 2*).

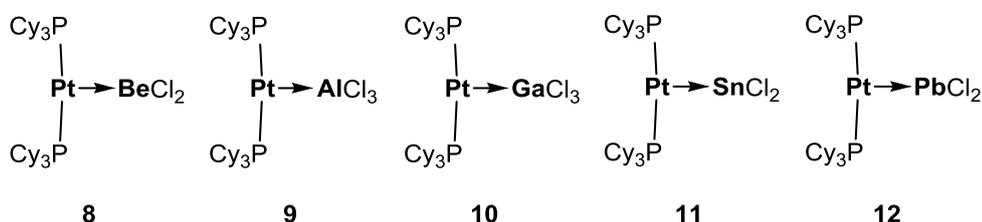


Abbildung 2: Ausgewählte Platin-Addukte von *Braunschweig*.

In diesem Zusammenhang wurde auch der Begriff *Metall-zentriertes Lewis-Paar* (engl. Metal-Only Lewis Pair, MOLP) geprägt, der eine dative Metall-Metall-Bindung von anderen

dativen Bindungen unterscheidet.^[21] So konnten unter anderem Addukte mit Lewis-Säuren der Hauptgruppenmetalle wie BeCl_2 ^[22], AlCl_3 ^[23], GaCl_3 ^[24], SnBr_2 ^[25] und PbCl_2 ^[25] synthetisiert werden. In all diesen Verbindungen liegt eine dative Bindung zwischen dem Platinfragment und der Lewis-Säure vor, wobei ein freies Elektronenpaar am Platin als σ -Donor und ein unbesetztes Orbital der Elementhalogenidverbindung als σ -Akzeptor fungiert. Um solche Addukte besser miteinander vergleichen zu können, wurde der relative Bindungsabstand (d_{rel}) eingeführt. Hierbei wird die Summe der Kovalenzradien^[26] der an der Bindung beteiligten Atome durch die experimentell bestimmte Bindungslänge dividiert. Der erhaltene Wert wird als ein Maß für die Stärke von dativen Bindungen angegeben und bewegt sich üblicherweise im Bereich von 0.9 bis 1.1. Durch das Einbeziehen der Kovalenzradien können somit verschiedenste Addukte aus dem ganzen Periodensystem miteinander verglichen werden.^[21]

Die Bindungssituation in einem Lewis-Säure-Base-Paar kann am besten mit dem inversen *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* (DCD-Modell) beschrieben werden (*Abbildung 3*).

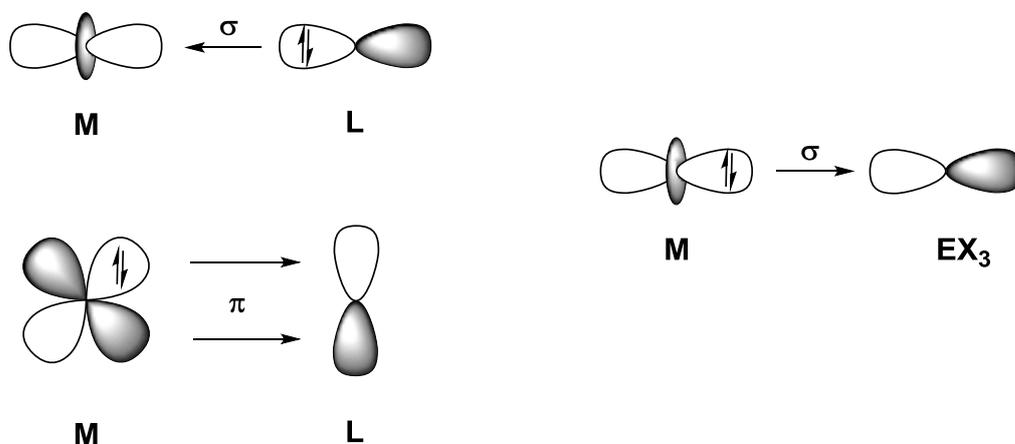


Abbildung 3: Darstellung der Orbitalwechselwirkungen im normalen (links) und im inversen (rechts) *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell*.

Dieses Modell wurde zwar speziell für Komplexe der allgemeinen Form $[\text{L}_2\text{M} \rightarrow \text{EX}_3]$ der Gruppe 10-Metalle und Gruppe 13-Elemente entwickelt, lässt sich jedoch im Allgemeinen auf alle Lewis-Säure-Base-Addukte zwischen Übergangsmetallen und Elementhalogeniden übertragen.^[27] Hierbei dient der Übergangsmetallkomplex als Lewis-Base und somit als σ -Donor, das Elementhalogenid als Lewis-Säure und σ -Akzeptor. Besitzt letztere zudem ein freies Elektronenpaar in einem Orbital von σ - oder π -Symmetrie, so ist auch eine σ -

beziehungsweise π -Rückbindung in ein leeres d -Orbital des Übergangsmetalls möglich. Ursprünglich wurde das DCD-Modell für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Donor-Akzeptor-Komplexen entwickelt, wobei dem Übergangsmetall die Rolle als σ -Akzeptor beziehungsweise als π -Donor zugeschrieben wird. Der Ligand fungiert hingegen als σ -Donor und π -Akzeptor.^[27-29]

Welche Art von Bindung letztendlich vorliegt, kann jedoch nicht direkt vorausgesagt werden. So reagiert die Lewis-Base [(Cy₃P)₂Pt] (**7**) mit GaBr₃ unter oxidativer Addition einer Ga-Br-Bindung, wohingegen bei der Reaktion mit GaCl₃ ein Lewis-Säure-Base-Addukt gebildet wird. *Sakaki* führte DFT-Studien zur oxidativen Addition von Borhalogeniden an Platinkomplexen durch. Daraus leitete er einen Mechanismus ab, welcher im ersten Schritt der oxidativen Addition von einer Annäherung der Reaktionspartner ausgeht. Diese führt zunächst zur Koordination des Borans und zur Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts, und erst im zweiten Schritt erfolgt die oxidative Addition an den Platinkomplex.^[30]

3. GaCl₃ als Lewis-Säure

In der vorliegenden Forschungsarbeit wurde die Stärke der Lewis-Basizität verschiedener Gruppe 8-Carbonyle relativ zueinander durch Adduktbildung mit GaCl₃ untersucht. Als Referenz wurde hierbei die Lewis-Säure GaCl₃ genutzt, welche im Folgenden kurz vorgestellt wird.

GaCl₃ liegt wie GaBr₃ und GaI₃ als Dimer in der Form Ga₂Cl₆ mit kantenverknüpften Tetraedern vor. Nur das GaF₃ unterscheidet sich von den anderen Galliumhalogeniden und liegt ionisch in einer verzerrten ReO₃-Struktur vor. Durch Abspaltung eines Halogens von den Trihalogeniden gelangt man zu den kationischen Galliumdihalogeniden. Weiterhin können aber auch Halogenide unter Bildung der anionischen GaX₄-Verbindungen aufgenommen werden. Alle Gruppe 13-Trihalogenide verhalten sich als Lewis-Säuren und können mit entsprechenden Donoren Adduktverbindungen eingehen. Dabei zeigt sich, dass gegenüber harten Donoren GaCl₃ eine schwächere Lewis-Säure darstellt als AlCl₃. Für weiche Donoren gilt hingegen umgekehrtes. Somit kann ein Trend innerhalb der Gruppe 13-Elemente bezüglich der Lewis-Acidität ausgemacht werden, der auch bei den Galliumhalogeniden beobachtet wird. Demnach erhöht sich die Stabilität der Addukte mit harten Donoren in der

Reihenfolge $\text{GaCl}_3 > \text{GaBr}_3 > \text{GaI}_3$, wobei sich bei weichen Donoren die Reihenfolge umkehrt.^[31]

Die Lewis-Säure GaCl_3 kann sowohl mit Donoren der Hauptgruppenelemente, als auch der Übergangsmetalle Addukte ausbilden. Für die Adduktbildung mit Hauptgruppenverbindungen wurden überwiegend Spezies mit freiem Elektronenpaar wie Phosphane, Carbene oder Amine verwendet. In *Abbildung 4* sind exemplarisch die Addukte zwischen GaCl_3 und PPh_3 (**13**) beziehungsweise IME (**14**) gezeigt.^[32-33] Addukte mit Übergangsmetallkomplexen sind in der Literatur weniger bekannt und werden oft als Nebenprodukte isoliert.^[34-38] Weiterhin konnten im Arbeitskreis *Braunschweig* einige Addukte wie $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**10**)^[24] oder $[(^i\text{Pr}_3\text{P})(\text{CAAC}^{\text{Me}})\text{Pt} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**15**)^[39] dargestellt werden (*Abbildung 4*).

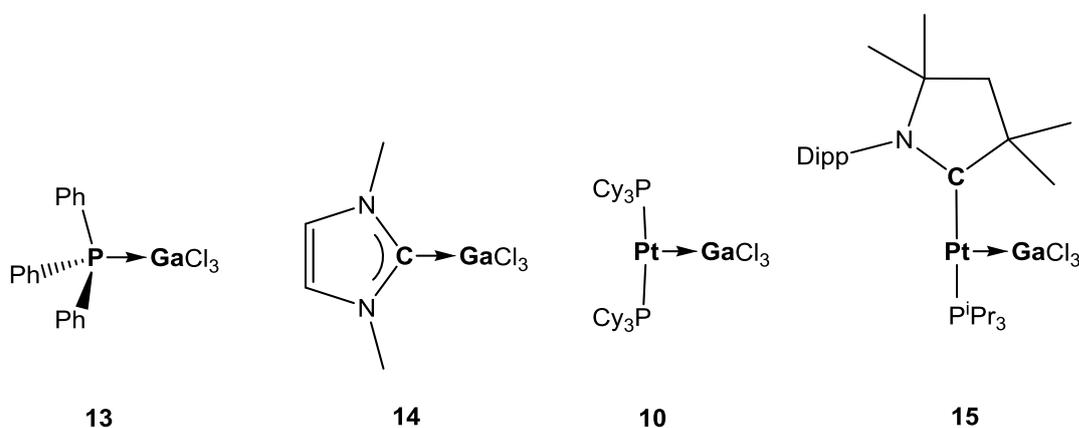


Abbildung 4: Darstellung ausgewählter Addukte der Form $[\text{L-GaCl}_3]$.

Neben der Bildung von Adduktverbindungen werden Lewis-Säuren im Allgemeinen auch für katalytische Zwecke eingesetzt. Der Einsatz von GaCl_3 findet beispielsweise bei der Friedel-Crafts Alkylierung^[40-41] oder bei Cycloadditionen^[42-43] als Katalysator Anwendung.

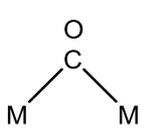
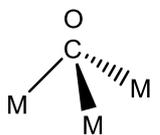
Aufgrund der erfolgreichen Darstellung von Adduktverbindungen zwischen Platinkomplexen und GaCl_3 im Arbeitskreis *Braunschweig*, wurde sich in dieser Forschungsarbeit ebenfalls auf GaCl_3 als Lewis-Säure beschränkt.

4. Einfluss der Liganden an Übergangsmetallkomplexen

Eine charakteristische Eigenschaft von Organometallkomplexen besteht darin, eine Vielzahl an verschiedenen Liganden binden zu können. Im Folgenden soll sich ausschließlich auf Carbonyl-, Phosphan-, *N*-heterocyclische Carben- und Isocyanidliganden beschränkt werden. Diese vier Ligandentypen zählen alle zur Kategorie der Neutralliganden, bei denen sich die Oxidationszahl des Zentralmetalls nicht verändert.

Kohlenstoffmonoxid ist ein weit verbreiteter und einer der wichtigsten Liganden in der Organometallchemie, der zahlreiche Vorteile mit sich bringt. Er ist ein stabiler und kostengünstiger 2-Elektronen-Donorligand, der über das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffatom an das Metallzentrum bindet.^[12, 44] Neben der relativ hohen Bindungsstärke bietet Kohlenstoffmonoxid zudem die Möglichkeit, verschiedene Bindungsmodi einzugehen, da es sowohl terminal als auch verbrückend vorliegen kann (*Tabelle 1*).^[45]

Tabelle 1: Darstellung der Bindungsarten des Carbonylliganden unter Angabe der entsprechenden Wellenzahlbereiche.^[45]

	frei	terminal	μ_2 -CO	μ_3 -CO
ν_{CO} [cm^{-1}]	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1700
	CO			

Ein Carbonylligand bringt dadurch auch analytisch einen Vorteil, da die IR-aktiven Streckschwingungen charakteristisch für den jeweiligen Bindungsmodus sind. Diese lassen sich eindeutig bestimmen, da die CO-Schwingungen isoliert von anderen Schwingungen im Molekül auftreten. Die Zahl und die Intensität der Schwingungsbanden im IR-Spektrum werden hauptsächlich durch die Symmetrie des Komplexes bestimmt und können anhand der Gruppentheorie abgeleitet werden. $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$ (**16**) besitzt beispielsweise eine D_{3h} -Symmetrie, was zwei IR-aktive Banden im IR-Spektrum zur Folge hat. Der Austausch eines Carbonylliganden ist mit der Veränderung der Symmetrie im Komplex und dementsprechend mit einer Änderung der Anzahl an IR-aktiven Banden verbunden. Das Gleiche gilt auch bei einer Koordinationszahländerung von beispielsweise fünf auf sechs, da sich hier ebenfalls die Symmetrie im Komplex verändert. Des Weiteren ist der CO-Ligand relativ leicht und

kontrolliert austauschbar. CO kann sowohl thermisch, als auch photochemisch aus dem Komplex entfernt und die freie Koordinationsstelle durch einen anderen Liganden wieder besetzt werden. Da es sich bei Kohlenstoffmonoxid um eine flüchtige Verbindung handelt, kann dieses leicht aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Prinzipiell unterscheidet man drei Klassen des Ligandenaustauschs, wobei der assoziative beziehungsweise der dissoziative Mechanismus die beiden Extrema darstellen. Bei einem assoziativen Mechanismus (Abbildung 5, I) wird zunächst ein Ligand an den Komplex angelagert, wodurch eine Zwischenstufe mit höherer Koordinationszahl entsteht. Im zweiten Schritt folgt dann die Ligand-Eliminierung. Die Anlagerung des Liganden stellt hierbei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Bei einer dissoziativen Substitution (Abbildung 5, III) wird zuerst ein Ligand vollständig aus dem Komplex abgespalten, wodurch eine Zwischenstufe mit niedrigerer Koordinationszahl gebildet wird. Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, auf den dann eine rasche Anlagerung eines neuen Liganden folgt.

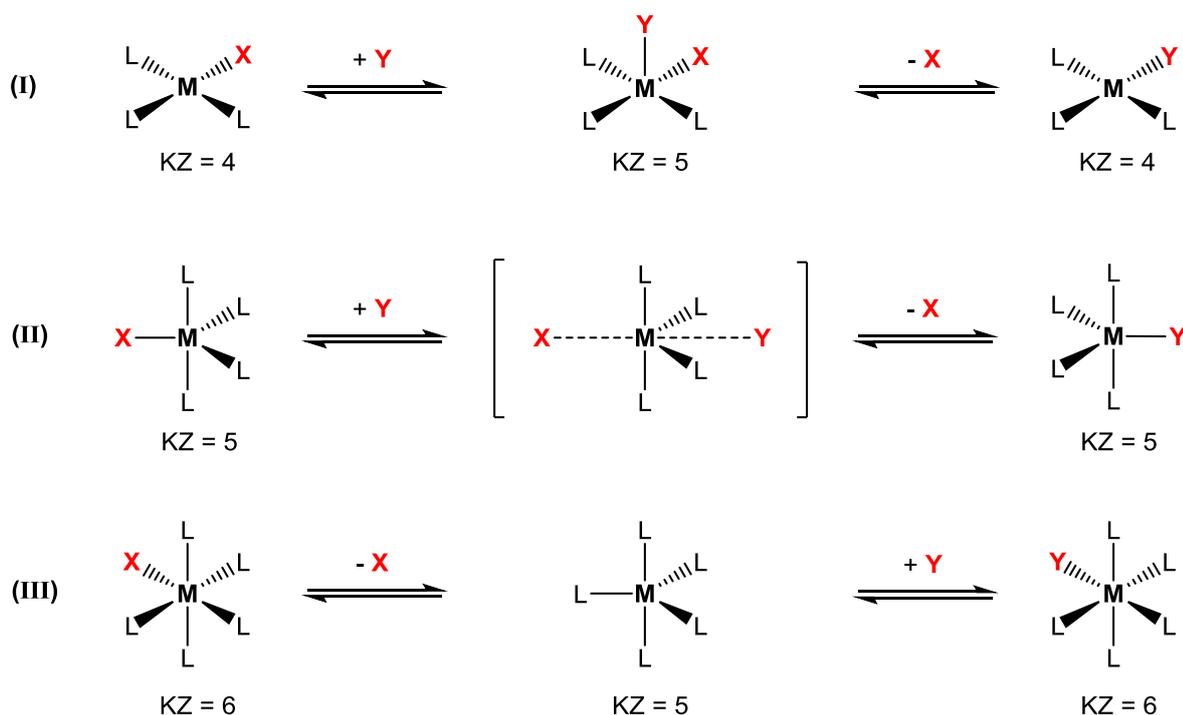


Abbildung 5: Vereinfachte Darstellung des assoziativen- (I), Interchange- (II) und dissoziativen- (III) Mechanismus der Ligandensubstitution.

Erfolgt die Anlagerung und Eliminierung der Liganden gleichzeitig, so spricht man von einem *Interchange*-Mechanismus (Abbildung 5, II). Hierbei bildet sich keine Zwischenstufe und die

Reaktion verläuft konzertiert. Allerdings wird diese Art der Substitution in der Praxis eher selten beobachtet und der Ligandenaustausch weist meist entweder assoziativen oder dissoziativen Charakter auf. Im Allgemeinen folgen 16- und 17-Valenzelektronenkomplexe einem assoziativen Mechanismus, während 18-Valenzelektronenkomplexe wie $[(OC)_5Fe]$ (**16**) einen dissoziativen Mechanismus bevorzugen.^[46]

Austausch des Sauerstoffatoms des Carbonylliganden durch die isoelektronische Einheit NR liefert formal Isocyanide, die den Carbonylliganden aus dem Metallkomplex verdrängen können. Elektronisch gesehen ist der Isocyanidligand ein stärkerer σ -Donor und schwächerer π -Akzeptor als der Carbonylligand. Durch Variation des Restes am Stickstoffatom können bei den Isocyaniden jedoch die sterischen und elektronischen Eigenschaften beeinflusst werden.^[45]

Ein weiterer in der Organometallchemie sehr verbreiteter Ligand ist die Klasse der Phosphane. Auch hier können die sterischen und elektronischen Eigenschaften durch Variation der Reste beeinflusst werden. Zudem verfügt diese Klasse über eine sehr gute analytische Sonde, die ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Übergangsmetallkomplexe sind oft weiche Lewis-Säuren und binden daher nach dem HSAB-Konzept stärker an das weiche Phosphan. Die Koordination von Phosphanen an Übergangsmetalle erfolgt durch eine σ -Donorbindung des freien Elektronenpaares. Phosphane können jedoch auch als π -Akzeptoren über die σ^* -Orbitale der P-R-Bindungen fungieren. Daher korreliert die Akzeptorfähigkeit der Phosphane auch direkt mit der Elektronegativität der Reste. Durch elektronegative Gruppen werden die σ^* -Orbitale energetisch abgesenkt, woraus eine gesteigerte Akzeptorfähigkeit resultiert. Somit stellen Alkylphosphane schlechte π -Akzeptoren dar, wohingegen die Akzeptorstärke von PF_3 annähernd mit CO verglichen werden kann.^[46-47] *C. Tolman* war einer der Ersten, der sich intensiv mit den elektronischen und sterischen Einflüssen von Trialkyl- und Triarylphosphanliganden in Metallkomplexen beschäftigt hat. Er nutzte die IR-Schwingung der Carbonylliganden in $[(R_3P)(OC)_3Ni]$ -Komplexen, um den nach ihm benannten Tolman'schen elektronischen Parameter (TEP) zu bestimmen. Hierdurch konnte das σ -Donorvermögen von Phosphanliganden durch die Lage der CO-Schwingungen im IR-Spektrum abgeschätzt werden. Ein stärkerer σ -Donor erhöht die Elektronendichte am Zentralmetall und somit auch im $CO-\pi^*$ -Orbital, was zu einer Verschiebung der Carbonylschwingung zu kleineren Wellenzahlen führt (*Tabelle 2*).^[44, 46, 48]

Tabelle 2: Ausgewählte TEP-Werte von $[(R_3P)(OC)_3Ni]$ -Komplexen, Kegelwinkel θ und $\%V_{bur}$ -Werte von $[LAuCl]$ -Komplexen mit $d(L-Au) = 2.00 \text{ \AA}$ ($L = NHC, Phosphan$).

	TEP [cm^{-1}] ^[a]	θ [$^\circ$] ^[b]	$\%V_{bur}$ ^[c]
PCy₃	2056.4	170	38.8
PMe₃	2064.1	118	27.3
PPh₃	2068.9	145	34.5
PF₃	2110.8	104	–
IMe	2025.4	–	26.3
IMes	2023.1	–	36.5

[a] Lit.^[49], [b] Lit.^[48], [c] Lit.^[50]

Aus *Tabelle 2* geht eindeutig hervor, dass Trialkylphosphane das größere σ -Donorvermögen besitzen, wohingegen Halogenphosphane eher schwächere σ -Donoren darstellen. Neben den elektronischen Eigenschaften eines Liganden ist auch der sterische Anspruch von Bedeutung. Die Größe eines Liganden beeinflusst nicht nur die Zahl der möglichen Liganden in einem Metallkomplex, sondern auch die Metall-Ligand-Bindung an sich. Ein erhöhter sterischer Anspruch der Liganden L führt zu einer Aufweitung des $M-L$ -Abstandes. Dies führt zu einer schlechteren Überlappung der beteiligten Orbitale, wodurch die Bindung geschwächt wird und die Stabilität der Komplexe abnimmt. Auch hier entwickelte *Tolman* den nach ihm benannten Kegelwinkel θ , der den räumlichen Anspruch eines Liganden definiert. Dieser Winkel errechnet sich ausgehend von der Spitze eines regelmäßigen zylindrischen Kegels bis zum äußeren Rand der Reste des Phosphans (*Abbildung 6*). In *Tabelle 2* sind exemplarisch einige Kegelwinkel von ausgewählten Phosphanliganden angegeben. Dabei ist zu erkennen, dass gerade Phosphane mit cyclischen Resten einen hohen Raumbedarf aufweisen.^[46, 48]

Eine weitere Klasse von Liganden stellen die N -heterocyclischen Carbene (NHC) dar, die sich in vielen Eigenschaften den Phosphanen ähneln. Erst mit der Isolierung des ersten freien NHC's durch *Arduengo* im Jahr 1991 taucht diese Ligandenklasse als potentieller Ligand nicht nur in der Organometallchemie, sondern auch in der Homogenkatalyse auf.^[51-52] N -heterocyclische Carbene sind durch das freie Elektronenpaar am Carben-Kohlenstoffatom sehr gute σ -Donoren mit eher schwachen π -Akzeptoreigenschaften. Die schwache π -Rückbindung resultiert aus der großen Energiedifferenz zwischen dem besetzten Orbital des Metalls und dem p -Orbital des Carbens. Außerdem steht diese π -Rückbindung in direkter Konkurrenz mit der π -Bindung der NHC-Stickstoffatome zum Carben-Kohlenstoff.^[44, 53-54]

Während durch elektronegative Substituenten am Carben-Kohlenstoff meist ein Carben im Singlet-Grundzustand bevorzugt wird, weisen Carbene mit Wasserstoff oder Alkylgruppen als Substituenten häufig einen Triplett-Grundzustand auf.^[55-57] Die elektronischen und sterischen Eigenschaften können analog zu den Phosphanen leicht durch Substitution am Rückgrat und Änderung der *N*-gebundenen Reste beeinflusst werden. NHC's sind im Vergleich zu Phosphanen etwas elektronenreicher, was sich anhand der TEP-Parameter aus *Tabelle 2* verdeutlichen lässt.^[46] Betrachtet man die sterischen Eigenschaften von NHC-Liganden, so unterscheidet sich diese doch wesentlich von den kegelförmigen Phosphanen. Der räumliche Aufbau ist eher von fächerartiger Struktur, die somit einer ungünstigen sterischen Anordnung durch Rotation um die M–C-Bindungsachse ausweichen kann. Um den räumlichen Anspruch eines NHC-Liganden zu beschreiben wurde das Konzept des prozentual verdeckten Volumens (*engl. buried volume, %V_{bur}*) eingeführt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die sterische Abschirmung verschiedener Liganden miteinander verglichen werden kann. Betrachtet man eine Kugel um ein Metallatom mit einem bestimmten Radius *r*, so beschreibt %V_{bur} den Teil der durch den Liganden verdeckt wird (*Abbildung 6*).^[50, 54]

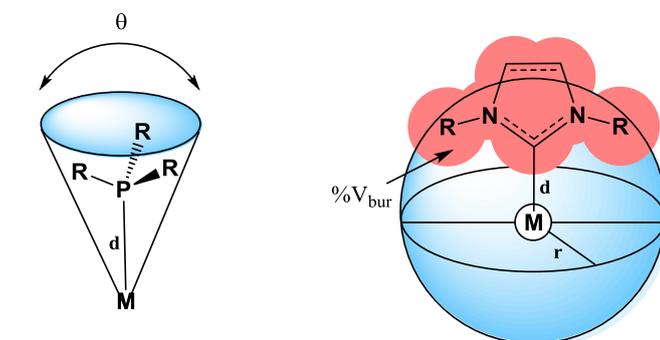


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Tolman'schen Kegelwinkels θ (links) und des prozentual verdeckten Volumens %V_{bur} (rechts).^[50]

Die %V_{bur}-Werte aus *Tabelle 2* verdeutlichen, dass sowohl bei den Phosphanen, als auch bei den NHC's die Größe der Reste R entscheidend für die räumliche Ausdehnung der Liganden ist.

In Bezug auf die Adduktbildung zwischen einer Lewis-Säure und einem Lewis-basischen Metallkomplex hat sich die Erhöhung der Lewis-Basizität des Komplexes durch Einführen starker σ -Donoren als Liganden als adäquates Mittel erwiesen, wobei jedoch der sterische Einfluss der Liganden nicht außer Acht gelassen werden darf. Ein zu stark abgeschirmter

Komplex verhindert unter Umständen die Annäherung einer Lewis-Säure an das Metallzentrum. Eine Variation der Ligandensphäre bringt jedoch häufig auch Vorteile mit sich, wie am Beispiel des Grubbs-Katalysators eindrucksvoll gezeigt werden konnte. Durch den Austausch eines Phosphans durch einen NHC-Liganden konnte die Aktivität des Grubbs-Katalysators der 2. Generation merklich gesteigert werden. Der Grund hierfür liegt jedoch nicht nur an der besseren σ -Donorfähigkeit des NHCs, sondern auch an der veränderten Sterik des Katalysatorkomplexes.^[58-61]

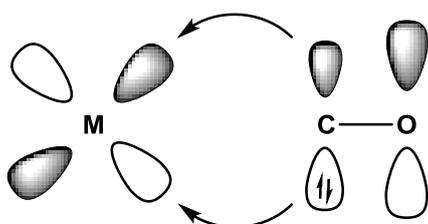
5. Carbonylverbindungen der Gruppe 8

Wie bereits erwähnt, wurden schon zahlreiche Untersuchungen zur Lewis-Basizität von Pt(0)-Verbindungen angestellt. Diese Forschungsarbeit beschäftigt sich mit der Lewis-Basizität von Verbindungen der Gruppe 8 in der Oxidationszahl Null. Die Synthese von Eisen-(0)-Verbindungen gelingt hierbei nur unter Verwendung von Neutralliganden, welche die Oxidationszahl des Komplexes nicht verändern. Hierzu eignen sich besonders die bereits diskutierten Carbonyl-, Phosphan-, NHC- und Isocyanidliganden. Aufgrund des relativ einfachen Austausches von CO aus Carbonylverbindungen der Gruppe 8 durch andere Liganden wurde im Rahmen dieser Forschungsarbeit diese Verbindungsklasse als Ausgangssubstanz gewählt.

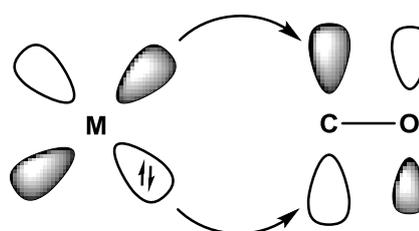
Die generelle Bindungssituation in Metallcarbonylverbindungen lässt sich am einfachsten mit dem DCD-Modell erklären. Dabei sind σ -Donor-, π -Donor- und π -Akzeptor-Wechselwirkungen zu berücksichtigen (*Abbildung 7*).^[45] Generell sind die σ -Donor- und die π -Akzeptor-Wechselwirkungen für die Bindungsbildung entscheidend, während die π -Donor-Wechselwirkungen vernachlässigbar klein sind.



σ -Donor-Wechselwirkung
"σ-Hinbindung"



π -Donor-Wechselwirkung
"π-Hinbindung"



π -Akzeptor-Wechselwirkung
"π-Rückbindung"

Abbildung 7: Relevante Orbitalwechselwirkungen in Metallcarbonylen.

Durch Koordination eines CO-Liganden an ein Metallatom wird Elektronendichte aus dem σ -HOMO des Carbonylliganden in ein leeres Orbital am Metall verschoben. Trotzdem wird eine Stärkung der C–O-Bindung beobachtet, was durch die Verkürzung der C–O-Bindungslänge verdeutlicht wird. Grund dafür ist die Überkompensation des Donor-Akzeptor-Bindungseffekts durch einen elektrostatischen Effekt, der aus der Verringerung der Polarisierung der C–O-Bindung resultiert. Zur Bindungsstabilisierung geht zudem Elektronendichte aus einem besetzten d -Orbital des Metallatoms in ein leeres π^* -Akzeptororbital des Liganden über, wodurch es zu einer Abnahme der C–O-Bindungsstärke verbunden mit einer Verringerung der Wellenzahl im IR-Spektrum kommt. Demzufolge wird die Stärke der M–C-Bindung durch die synergistische σ -Donor- und π -Akzeptorbindung erhöht. Quantenmechanische Rechnungen haben gezeigt, dass die Metall-Kohlenstoff-Bindungsstärke weit mehr vom Beitrag der π -Rückbindung als von dem der σ -Hinbindung abhängt.^[12, 62]

Der erste Metallcarbonylkomplex wurde 1888 von *Mond* und *Langer* per Zufall entdeckt. Hierbei handelte es sich um $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, welcher durch Überleiten von Kohlenstoffmonoxid über elementares Nickel gebildet wurde. Aus dieser Entdeckung entwickelte sich das Mond-Verfahren zur Reinigung von elementarem Nickel. Kurze Zeit später im Jahre 1891 konnte

die über Metall–Metall-Bindungen miteinander verknüpft sind (*Abbildung 8*). Die Ursache dafür könnte der größere Kovalenzradius sein, der zu einer Verlängerung der Metall–Metall-Bindung führt. Folglich würden sich auch der M–C-Abstand der verbrückenden Carbonyleinheit und der M–C–M-Winkel vergrößern, was möglicherweise die CO-Brücken entscheidend destabilisiert, weshalb diese bei den höheren Homologen gar nicht erst ausgebildet werden. Osmium bildet als einziger Vertreter in der Eisentriade auch vierkernige Komplexe der Form $[(OC)_{16}Os_4]$, $[(OC)_{15}Os_4]$ und $[(OC)_{14}Os_4]$ aus. Der formale Verlust einer CO-Einheit wird in dieser Reihe im Einklang mit der 18-Valenzelektronenregel durch den Aufbau von Osmium–Osmium-Bindungen ausgeglichen.^[12, 45-46]

Metallcarbonyle sind im Allgemeinen sehr reaktive Verbindungen und lassen sich relativ leicht in die entsprechenden kationischen oder anionischen Komplexe überführen. Die Synthese der Carbonyl-Kationen erfolgt über Oxidationsreaktionen, wobei die positive Ladung des Komplexes einen starken Einfluss auf die CO-Bindung hat. Dies ist aus der Verschiebung der CO-Schwingung im IR-Spektrum hin zu höheren Wellenzahlen ersichtlich und kann durch die verminderte π -Rückbindung sowie elektrostatische Effekte erklärt werden, welche zu einer Stärkung der CO-Bindung führen. Gängige Methoden zur Darstellung von Carbonyl-Anionen, sogenannten Carbonylmetallaten, sind die Reduktion der neutralen Carbonylkomplexe mit Alkali- oder Erdalkalimetallen beziehungsweise die Umsetzung mit starken Basen.^[46] So auch in der *Hieber'schen Basenreaktion*,^[11] bei der ein OH⁻-Anion an einen CO-Liganden von $[(OC)_5Fe]$ (**16**) addiert, wobei das so entstandene Carboxylat $[(OC)_4Fe(COOH)]^-$ nicht stabil ist und unter CO₂-Abspaltung zum Hydridokomplex zerfällt. Dieser reagiert bei Basenüberschuss weiter zum Dianion $[(OC)_4Fe]^{2-}$, der als Natriumsalz unter dem Namen *Collmans Reagenz*^[66] bekannt ist. Unter sauren Bedingungen entsteht hieraus der Carbonylhydridokomplex $[(OC)_4FeH_2]$, der von *Hieber* 1931 erstmals hergestellt wurde.^[11] Oft handelt es sich bei Metallhydridokomplexen jedoch nicht um hydridische H–Atome. Diese sind vielmehr von protischer Natur, weshalb der Komplex häufig als Protonensäure reagiert.^[12, 45-46]

6. Metal-Only Lewis Pairs von Gruppe 8-Carbonylkomplexen

Zweikernige Komplexe mit einer Bindung zwischen einem Gruppe 8-Metall und einem weiteren Metall existieren bereits seit den 1980er Jahren.^[67-70] Die Klassifizierung der Metall–Metall-Bindung in diesen Komplexen ist jedoch nicht immer eindeutig. Eine Einteilung in ionische, dative oder kovalente Wechselwirkungen stützt sich deshalb meistens auf quantenchemische Rechnungen und Reaktivitätsstudien. Dies gilt besonders für die folgenden Komplexe, bei denen eine Metall–Metall-Bindung zwischen einer anionischen Base und einem Neutralkomplex vorliegt. Neben weiteren literaturbekannten Beispielen sind die beiden anionischen Komplexe $[(OC)_4Fe-Cr(CO)_5]^{2-}$ (**21**) und $[(OC)_4Fe(GaCl_3)_2]^{2-}$ (**22**) als Vertreter dieser Verbindungsklasse herausgegriffen. Bei **21** handelt es sich um einen fünffach-koordinierten anionischen Eisenkomplex, der neben vier CO-Liganden eine Bindung zu einem neutralen Chromcarbonylfragment ausbildet. Verbindung **22** ist ein sechsfach-koordinierter anionischer Eisenkomplex mit vier CO- und zwei $GaCl_3$ -Liganden (Abbildung 9).^[71-72]

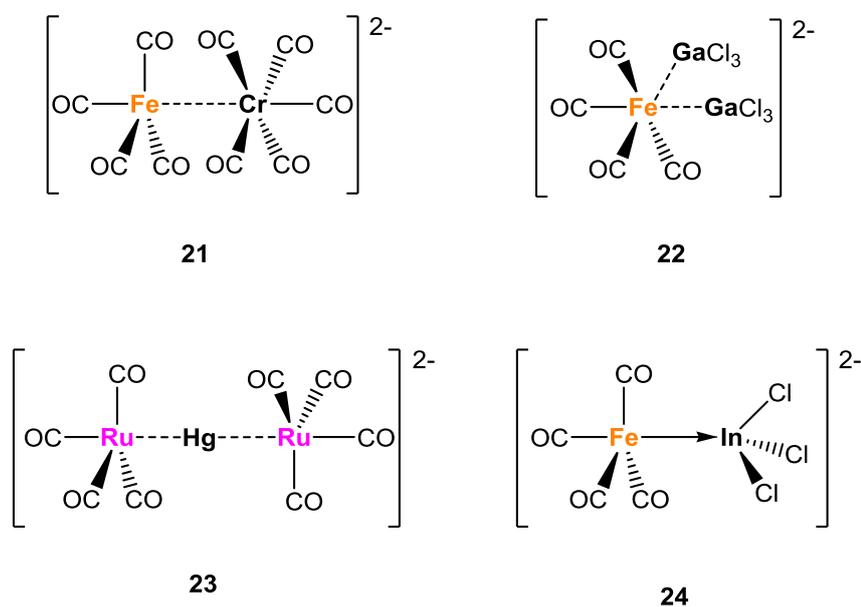


Abbildung 9: Ausgewählte anionische di- und trinukleare Komplexe von Carbonylverbindungen der Gruppe 8 mit Übergangmetallkomplexen.

Weiterhin gibt es auch Verbindungen der Form $[(OC)_4Ru]_2Hg^{2-}$ (**23**) bei denen zwei anionische Komplexe durch ein kationisches Übergangsmetall verbrückt werden.^[73-76] Am

Beispiel von $[(OC)_4Fe \rightarrow InCl_3]^{2-}$ (**24**) konnte *Neumüller* durch quantenchemische Rechnungen zeigen, dass hier eine dative Fe–In-Bindung vorliegt (*Abbildung 9*).^[77]

Neben diesen anionischen Komplexen sind auch neutrale Vertreter bekannt, bei denen es sich häufig um Verbindungen zwischen zwei Metallcarbonylkomplexen handelt. Am Donor-Fragment ist hierbei meist ein Carbonylligand durch einen stärkeren σ -Donorliganden wie Trialkylphosphan ausgetauscht, wohingegen das Akzeptor-Fragment oft eine reine Metallcarbonylverbindung ist. Derartige Komplexe mit dativen M–M-Wechselwirkungen sind in der Literatur zahlreich bekannt. Als repräsentative Beispiele dienen der Komplex $[(Me_3P)_2(OC)_3Os \rightarrow W(CO)_5]$ (**25**) oder die von *Braunschweig* dargestellten Ruthenium- und Osmiumborylenkomplexe^[78] **26** und **27** mit einer dativen Bindung zu einer $[(OC)_5Cr]$ -Einheit (*Abbildung 10*).^[79-84]

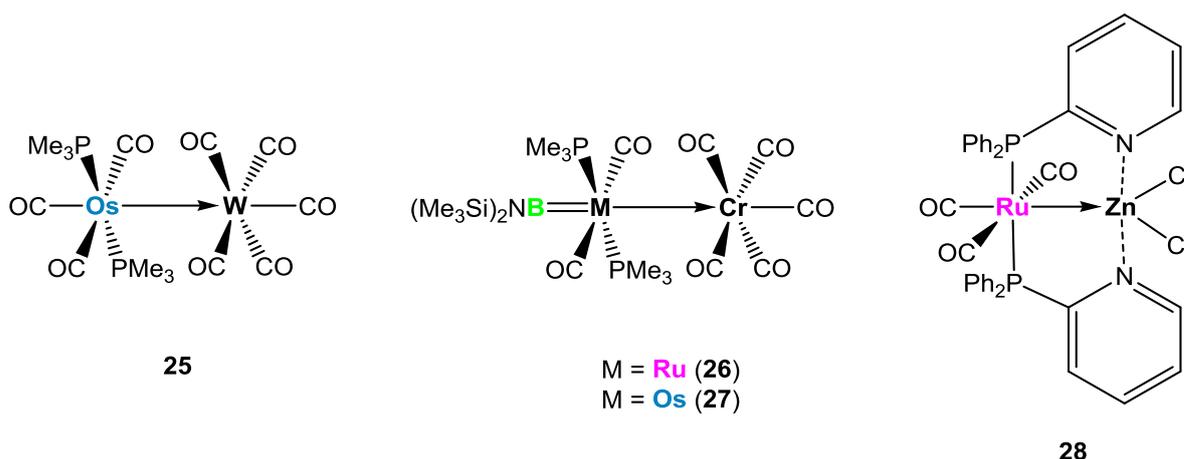


Abbildung 10: Ausgewählte neutrale Addukte zwischen Carbonylkomplexen der Gruppe 8 und Übergangsmetallverbindungen.

Eine weitere Klasse an Addukten wird aus Lewis-basischen Metallcarbonylen und Lewis-sauren Übergangsmetallhalogeniden gebildet. Neben der dativen Bindung zum Zentralmetall ist die Lewis-Säure hier jedoch zusätzlich über den Liganden der Lewis-Base verbrückt. So wird im Komplex $[\{2-Ph_2P(C_5H_4N)\}_2(OC)_3Ru \rightarrow ZnCl_2]$ (**27**) die Lewis-Säure über den Pyridinrest des Liganden durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung chelatisiert (*Abbildung 10*).^[85-88] Bislang existieren in der Literatur keine Beispiele für unverbrückte MOLPs zwischen neutralen Carbonylverbindungen der Gruppe 8 und Hauptgruppenmetallverbindungen. Aus diesem Grund und dem großen Potenzial für katalytische Anwendungen widmet sich die vorliegende Forschungsarbeit speziell der Klasse

der unverbrückten MOLPs, wobei insbesondere die Lewis-Basizität von Metallcarbonylen der Gruppe 8 gegenüber den Lewis-sauren Galliumhalogeniden untersucht werden soll.

7. Katalytische Anwendungen von Metallcarbonylkomplexen

Neben grundlegenden Studien zur Lewis-Basizität von Gruppe 8-Carbonylen werden diese auch auf eine mögliche katalytische Aktivität hin untersucht. Ein Katalysator ist als eine Verbindung definiert, die an der Reaktion teilnimmt, aber nicht verbraucht wird und am Ende wieder unverändert vorliegt. Aus diesem Grund kann ein Katalysator im Verhältnis zum Substrat in sehr geringen Mengen eingesetzt werden. Energetisch betrachtet erniedrigt ein Katalysator die freie Energie des Übergangszustandes ΔG^\ddagger , wodurch die Aktivierungsenergie sinkt und die Umsatzrate gesteigert wird. Der Katalysator nimmt jedoch keinen Einfluss auf die Thermodynamik oder die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (*Abbildung 11*).

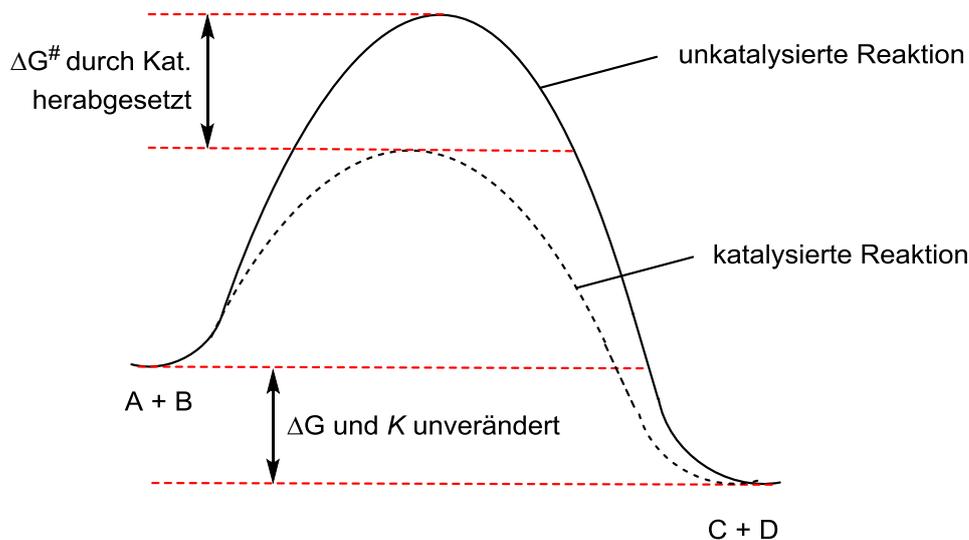


Abbildung 11: Vereinfachte Darstellung eines katalysierten und unkatalysierten Reaktionsverlaufs.^[44]

Prinzipiell unterscheidet man zwei Varianten, die homogene und die heterogene Katalyse. Bei einer Heterogenkatalyse befinden sich die Substrate in der einen Phase, beispielsweise in der Gasphase, und der Katalysator in einer anderen Phase, zum Beispiel als Feststoff. Bei der Homogenkatalyse liegen sowohl die Substrate, als auch der Katalysator in der gleichen Phase

vor, meist in einem Lösungsmittel. Organometallkomplexe eignen sich besonders gut für die Homogenkatalyse. Ein Vorteil ist zudem, dass die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Katalysators auch variiert werden können, womit eine Optimierung und Abstimmung auf ein bestimmtes Substrat ermöglicht wird. Dies führt oft zu höheren Ausbeuten sowie selektiveren Reaktionen, die sich häufig zudem spektroskopisch gut verfolgen lassen. Solche katalytischen Prozesse laufen meist in mehreren Schritten ab, die als Katalysezyklus bezeichnet werden. Oft wird die katalytisch aktive Spezies zu Beginn erst durch Abspaltung eines Liganden generiert, was die Anlagerung des Substrats und somit die Bildung eines Katalysator–Substrat-Addukts erst möglich macht. Der Umlagerung des Substrates über eine Zwischenstufe folgt anschließend die Abspaltung des Produkts und die Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies.^[44] Ein konkretes Beispiel eines solchen Katalysezyklus stellt die Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung dar (*Abbildung 12*).

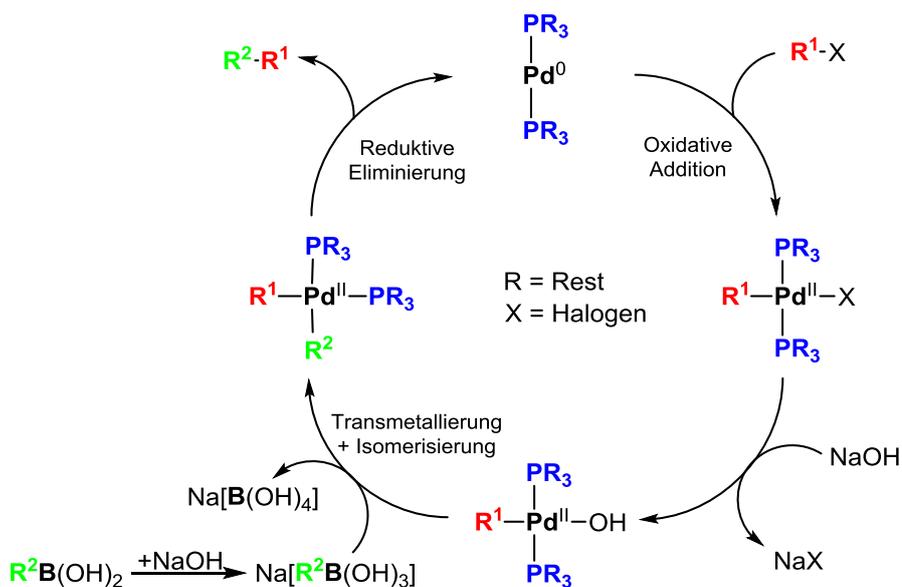


Abbildung 12: Darstellung des Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.^[89]

Hier findet zunächst eine oxidative Addition des Substrats R^1-X an dem aktiven Katalysator statt, der hierbei sowohl seine Oxidationsstufe, als auch seine Koordinationszahl um zwei erhöht. Voraussetzung für eine oxidative Addition ist eine freie Koordinationsstelle. Diese ist entweder von Beginn an vorhanden oder wird wie erwähnt durch Abspaltung eines Liganden

geschaffen. Letzteres wird vor allem bei sehr elektronenreichen Metallen bevorzugt beobachtet. Nach der Anlagerung und der Transmetallierung mit anschließender *trans-cis*-Isomerisierung findet eine reduktive Eliminierung statt, die das entstandene Produkt freisetzt und den aktiven Katalysator wieder zurückbildet. Für den letzten Schritt ist es wichtig, dass die beiden Abgangsgruppen *cis* zueinander stehen, da sonst keine reduktive Eliminierung stattfinden kann.^[44, 46] Viele metallkatalysierten Kupplungsreaktionen laufen nach diesem Katalysezyklus ab und es kommen vor allem Übergangsmetalle der Gruppe 10 in Komplexen mit 14-Valenzelektronen zum Einsatz.^[89-92] Verbindungen mit 16-Valenzelektronen müssen erst durch Ligandenabspaltung eine freie Koordinationsstelle schaffen, um aktiv an der Katalysereaktion teilnehmen zu können. Ein Beispiel hierfür ist der Wilkinson-Katalysator $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ (**3**), der bei der Hydrierung von Alkenen mit Wasserstoff eingesetzt wird.^[15] Auch bei 18-Valenzelektronenkomplexen muss zu Beginn eine freie Koordinationsstelle durch Ligandenabspaltung geschaffen werden, damit eine oxidative Addition stattfinden kann. Gerade Metallcarbonyle bieten sich dafür an, da der CO-Ligand leicht photolytisch entfernt werden kann.

Die oxidative Addition stellt hierbei einen wichtigen Schritt in vielen katalytischen Prozessen dar. Schon in den 1970er Jahren konnte gezeigt werden, dass Metall-Basen wie die *Vaska*-Komplexe der Form $[\text{L}_2(\text{OC})\text{MX}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3; \text{L} = \text{PR}_3, \text{etc.}$) nicht nur mit polaren Elektrophilen wie HCl oder CH_3I sondern auch mit H_2 oder R_3SiH unter oxidativer Addition reagieren können, die je nach Art des Reaktionspartners unterschiedlich abläuft.^[93-95] Handelt es sich um ein polares Elektrophil, so findet bevorzugt ein radikalischer oder $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus statt (*Abbildung 13 I+II*), bei einem unpolaren Molekül ist ein konzertierter Mechanismus mit einem Dreizentren-Übergangszustand wahrscheinlicher (*Abbildung 13 III*).^[46]

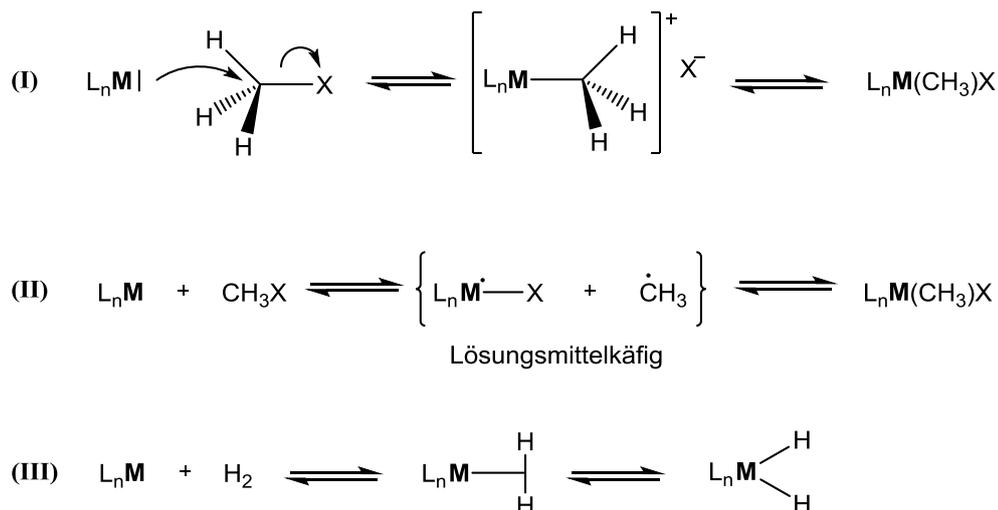


Abbildung 13: Allgemeine Darstellung der oxidativen Addition nach S_N2-(I), radikalischem (II) und konzertiertem (III) Mechanismus.^[46]

Sowohl der nukleophile Angriff des Komplexes an das Substrat, als auch die *side-on* Koordination des Wasserstoffs werden durch eine erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum begünstigt. *Sakaki* konnte wie bereits erwähnt durch DFT-Studien zur oxidativen Addition von Borhalogeniden an Platinkomplexen zeigen, dass dieser eine Präkoordination vorausgeht.^[30] Somit läuft die oxidative Addition bevorzugt an elektronenreichen Komplexen ab, da auch das Auftreten einer steigenden positiven Partialladung während der Reaktion durch eine erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum kompensiert werden kann.^[44, 96-98] Kinetische Studien der oxidativen Addition von *Chock* und *Halpern* an [(R₃P)₂(OC)IrX] (X = Cl, Br, I) und von *Douek* und *Wilkinson* an [(R₃P)₂(OC)RhCl] bei der Reaktion mit CH₃I oder H₂ haben gezeigt, dass die Reaktivität bei Anwesenheit stärkerer Donorliganden im Komplex gesteigert wird.^[99-101] Weiterhin ist die Oxidationszahl des Metalls zu berücksichtigen, da diese durch die oxidative Addition um zwei erhöht wird und somit die eingesetzten Metallkomplexe eine niedrige Oxidationsstufe aufweisen sollten. Dafür eignen sich besonders Organometallkomplexe mit der Oxidationszahl Null, was durch den Einsatz von Palladium(0)- und Platin(0)-komplexen in der Katalyse deutlich wird. Beispielsweise läuft die bereits erwähnte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung, die Heck-Reaktion oder die Negishi-Kupplung unter Verwendung von Palladium(0)-Spezies ab.^[89, 92, 102] Außerdem zeigt sich, dass die oxidative Addition an weniger abgeschirmten Metallzentren leichter abläuft. Dieser Umstand lässt sich anhand der höheren Koordination erklären, die durch zunehmende sterische Abschirmung destabilisiert

wird.^[44, 96-98] Basierend auf diesen Beobachtungen lässt sich sagen, dass die oxidative Addition als ein Schlüsselschritt in vielen katalytischen Prozessen bevorzugt an Organometallkomplexen mit geringer sterischer Abschirmung und erhöhter Elektronendichte abläuft. Somit ist die Basizität eines Übergangsmetallkomplexes von entscheidender Bedeutung, welche ihrerseits von der Art des Metalls und der Liganden beeinflusst wird. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Forschungsarbeit die Stärke der Lewis-Basizität von Gruppe 8-Carbonylen mit der Oxidationsstufe Null in Abhängigkeit von der Art und der Anzahl der Liganden untersucht.

Im Falle der Gruppe 8-Metalle sticht das Element Eisen hervor, da es zum einen ein großes Katalyse-Potenzial zeigt und zum anderen wesentlich billiger ist als die üblicherweise als Katalysator verwendeten Edelmetalle. Eisen macht einen Anteil von 4,7% der Erdkruste aus und ist somit ausreichend vorhanden.^[103] Weitere Vorteile sind die Umweltverträglichkeit und die geringere Toxizität im Vergleich zu den Edelmetallen.^[104] Viele Eisenverbindungen sind auch kommerziell verfügbar oder lassen sich im großen Maßstab relativ leicht darstellen.^[105] In den letzten Jahren wurde verstärkt an eisenhaltigen Katalysatoren geforscht und es konnten merkliche Fortschritte erzielt werden, darunter eisenkatalysierte Hydrierungen, Hydrosilylierungen, Kreuzkupplungen oder Reduktionen von Alkenen.^[106-111] Im Gegensatz dazu sind Beispiele für Gruppe 8-Carbonyle in der Oxidationsstufe Null, die in katalytischen Reaktionen zum Einsatz kommen, eher selten. $[(OC)_5Fe]$ (**16**) oder die entsprechenden zwei-beziehungsweise dreikernigen Analoga sind hierbei noch die häufigsten Vertreter und werden unter anderem bei der Reduktion von ungesättigten Verbindungen wie Alkinen und Amidinen oder bei Cycloadditionen erfolgreich eingesetzt.^[112-119] Katalytisch aktive Gruppe 8-Carbonyle mit σ -Donorliganden sind noch seltener und auf einige Tetra- oder Tricarbonylkomplexe begrenzt.^[120-121] Zu den erwähnenswerten Prozessen zählt die Alkylierung von Alkenen durch $[(Me_3N)(OC)_4Fe]$ ^[122] (**29**), die Reduktion von Alkinen durch $[(^nBu_3P)(OC)_4Fe]$ ^[123] (**30**) oder die Reduktion von Estern, Aldehyden und Ketonen durch $[(IMes)(OC)_4Fe]$ ^[124] (**31**) (*Abbildung 14*).

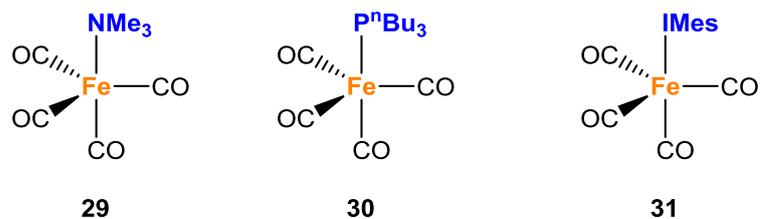


Abbildung 14: Ausgewählte katalytisch aktive Eisencarbonylkomplexe mit einem σ -Donorligand.

Vor allem aufgrund der Verfügbarkeit und der ökologischen Unbedenklichkeit konzentriert sich die Forschung hauptsächlich auf das Element Eisen, weshalb für Ruthenium- und Osmiumcarbonylkomplexe nur wenige katalytische Prozesse untersucht wurden. Bislang sind nur Reaktionen bekannt, die durch dreikernige Carbonylspezies katalysiert werden. So findet der Rutheniumkomplex $[(\text{OC})_{12}\text{Ru}_3]$ (**19**) bei Cycloadditionen oder Carbonylierungen als Katalysator Verwendung^[125-129] und der Osmiumkomplex $[(\text{OC})_{12}\text{Os}_3]$ (**20**) bei der Reduktion von Kohlenstoffmonoxid oder der C–N-Bindungsaktivierung.^[130-135]

II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

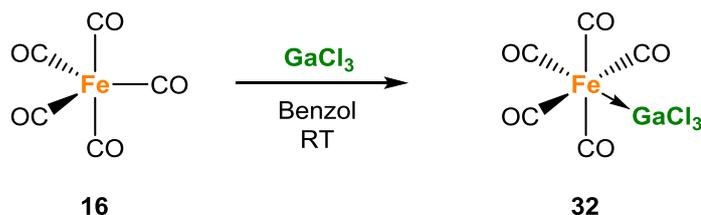
Bereits *Shriver* konnte in den 1970er Jahren einen Trend bei der Basizität von Metallkomplexen beobachten. Durch Einführen von σ -Donorliganden kann diese zusätzlich erhöht werden, wobei als wichtigstes Beispiel der Austausch von CO durch einen Phosphanliganden angeführt wurde. Gleichzeitig wurde ein genereller Trend bei Übergangsmetallkomplexen postuliert, wonach deren Basizität zu den höheren Homologen in einer Gruppe ansteigt.^[16] Auf dieser Grundlage soll in der vorliegenden Forschungsarbeit die Darstellung von Gruppe 8-Metallcarbonylen sowie deren Lewis-Basizität untersucht werden. Hierbei soll sowohl durch Variation der Liganden, als auch des Zentralmetalls eine Einteilung der Komplexe bezüglich ihrer Lewis-Basizität zueinander vorgenommen werden.

1. Synthese und Reaktivität von Eisencarbonylkomplexen

Zu Beginn wurden verschiedene Eisencarbonylkomplexe mit elektronisch und sterisch unterschiedlichen Liganden dargestellt. Zur Untersuchung der Lewis-Basizität wurden diese mit Lewis-sauren Galliumhalogeniden zu den entsprechenden Lewis-Addukten umgesetzt.

1.1 Darstellung von $[(OC)_5Fe \rightarrow GaCl_3]$

$[(OC)_5Fe]$ (**16**) ist einer der wenigen Carbonylkomplexe, der bereits in katalytischen Prozessen Anwendung gefunden hat. Da bislang kein einfaches Addukt des Eisenpentacarbonylfragments strukturell charakterisiert werden konnte, wird die Lewis-Basizität von **16** gegenüber $GaCl_3$ untersucht. Hierzu wird **16** mit einem Äquivalent der Lewis-Säure $GaCl_3$ in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt (*Schema 1*). Bereits nach wenigen Sekunden kann eine Trübung der Lösung festgestellt werden, welche auf eine Adduktbildung hindeutet. Die Reaktion ist bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen und das farblose Produkt **32** kann als Niederschlag isoliert werden.



Schema 1: Darstellung des Lewis-Addukts **32**.

Das IR-Spektrum von **32** zeigt drei Carbonylschwingungsbanden (2084, 2021, 1984 cm^{-1}), die auf einen klassischen oktaedrischen Komplex der Zusammensetzung $[\text{L}(\text{OC})_5\text{M}]$ hinweisen. Zudem ist eine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu **16** zu beobachten, welches nur zwei Schwingungsbanden (2002, 1979 cm^{-1})^[46] aufweist. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Lösung von **32** in Hexan/Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc und weist eine oktaedrische Geometrie auf (*Abbildung 15*). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **16** kommt es somit zu einer Erhöhung der Koordinationszahl von fünf auf sechs. Dies erklärt auch die unterschiedliche Anzahl an Streckenschwingungen der CO-Banden im IR-Spektrum, da eine Erweiterung von einer trigonal-bipyramidalen Geometrie zu einem Oktaeder auch eine Änderung der Symmetrie im Komplex nach sich zieht.

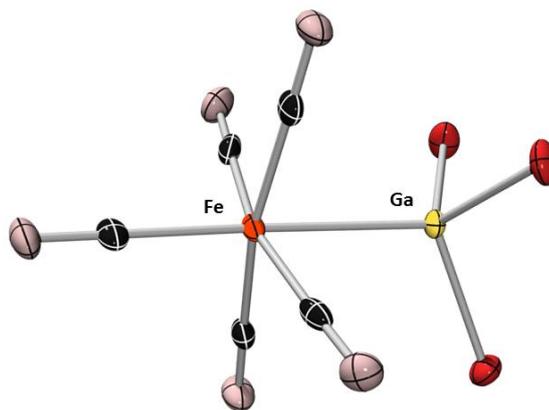


Abbildung 15: Molekülstruktur von **32** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Fe–Ga 254.7(1).

Die Fe–Ga-Bindungslänge im Addukt **32** beträgt 254.7(1) pm. Der daraus resultierende d_{rel} -Wert beträgt 1.00 und liegt somit im Bereich für eine dative Bindung. Dadurch konnte eindeutig gezeigt werden, dass selbst $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$ (**16**) Lewis-basischen Charakter aufweist und mit der Lewis-Säure GaCl_3 bereitwillig ein Lewis-Säure-Base-Paar bildet.

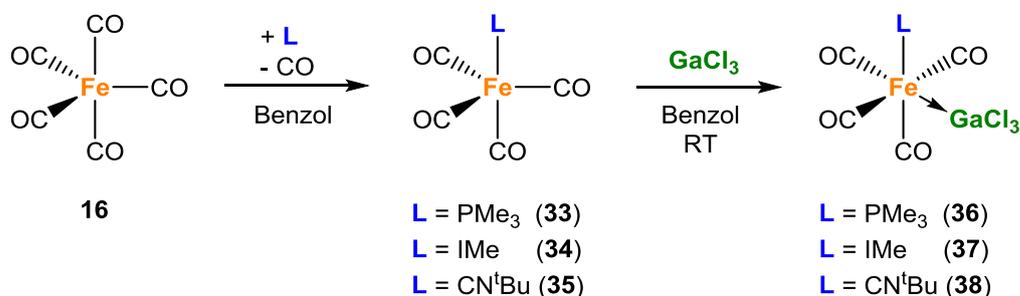
1.2 Eisentetracarbonyle und deren Addukte

Der Austausch eines Carbonyl- durch einen σ -Donorliganden sollte mit einer Erhöhung an Lewis-Basizität der Eisencarbonyle einhergehen, da hierdurch die Elektronendichte im Komplex erhöht wird. Hierzu wird **16** zunächst mit verschiedenen σ -Donorliganden umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen mit der Lewis-Säure GaCl_3 versetzt.

1.2.1 Eisentetracarbonyle mit sterisch anspruchslosen Liganden

Als σ -Donoren wurden der Phosphanligand PMe_3 , der NHC-Ligand IME und der Isocyanidligand CN^tBu verwendet. Alle drei Liganden sind starke σ -Donoren sowie schwache π -Akzeptoren und dadurch in der Lage, die Elektronendichte im Eisenkomplex deutlich zu erhöhen. Weiterhin ist der sterische Anspruch der Liganden PMe_3 , CN^tBu und IME eher gering, was eine Adduktbildung nicht behindern sollte.

Zunächst werden die Tetracarbonylkomplexe **33**, **34** und **35** in Anlehnung an Literaturvorschriften synthetisiert und anschließend in Benzol mit einem Äquivalent GaCl_3 bei Raumtemperatur umgesetzt. Die entstandenen Addukte können nach Kristallisation in guten bis moderaten Ausbeuten (**36**: 90%, **37**: 67%, **38**: 78%) isoliert werden (*Schema 2*).



Schema 2: Darstellung der Tetracarbonylkomplexe **33**, **34** und **35** sowie der Lewis-Addukte **36**, **37** und **38**.

Die Adduktbildung kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden, da es in allen drei Fällen im ^1H -NMR-Spektrum zu einer Verschiebung der Signalsätze zu höherer Frequenz kommt (Tabelle 3). Bei **36** kann im ^{31}P -NMR-Spektrum zusätzlich eine Verschiebung zu niedrigerer Frequenz im Vergleich zur Ausgangsverbindung **33** beobachtet werden.

Tabelle 3: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **33-38**.

	L =	$\delta (^1\text{H})$ [ppm] ^[a]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]
33	PMe ₃	1.65	34.52	2051, 1977, 1935 ^[b]
36		1.93	9.85	2108, 2057, 2026, 1995 ^[c]
34	IMe	3.81, 7.04	–	2040, 1959, 1938 ^[d]
37		3.99, 7.20	–	2108, 2057, 2026, 1995 ^[c]
35	CN ^t Bu	1.50	–	2167 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 2051, 1992, 1968 ^[e]
38		1.60	–	2217 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 2127, 2071, 2019, 1994 ^[c]

[a] gemessen in CD₂Cl₂, [b] Lit.^[136], [c] gemessen in CH₂Cl₂, [d] Lit.^[137], [e] Lit.^[138]

Der Vergleich der IR-Parameter der Lewis-Addukte **36-38** (Tabelle 3) mit den jeweiligen IR-Banden der Ausgangsverbindungen **33-35** offenbart eine zusätzliche Schwingungsbande. Dies geht erneut auf eine Erweiterung der Koordinationssphäre und der damit verbundenen Symmetrieänderung zurück. Die Ausgangsverbindungen **33-35** weisen eine trigonal-bipyramidale Geometrie auf, bei der drei Carbonylstreckschwingungen im IR-Spektrum zu erwarten sind, was auch experimentell bestätigt wird. Im Gegensatz dazu zeigen die Lewis-Addukte **36-38** vier Streckschwingungen, was auf eine *cis*-ständige Anordnung zwischen der Lewis-Säure GaCl₃ und den σ -Donorliganden im Oktaeder hinweist. Für die Komplexe **35** und **38** wird neben den Carbonylstreckschwingungen jeweils noch eine CN-Schwingung im IR-Spektrum aufgefunden. Neben der unterschiedlichen Anzahl der Streckschwingungen, die sich aus der veränderten Symmetrie der Komplexe ergibt, führt die Adduktbildung auch zu einer Verschiebung der Signale zu höheren Wellenzahlen. Der elektronenziehende Einfluss der Lewis-Säure führt zu einer Verringerung der Elektronendichte am Zentralatom, das wiederum die π -Rückbindung vom Eisen zum Kohlenstoff der CO-Liganden schwächt. Als

Folge werden die C–O-Bindungen gestärkt und deren Schwingungsanregung benötigt höhere Energien. Dieser Sachverhalt wird auch bei der Bildung der Lewis-Addukte **36–38** beobachtet.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch Abkühlen einer gesättigten Dichlormethanolösung von **36** und **38** auf -30 °C erhalten werden. Hierbei kristallisiert **36** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ und **38** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 16).

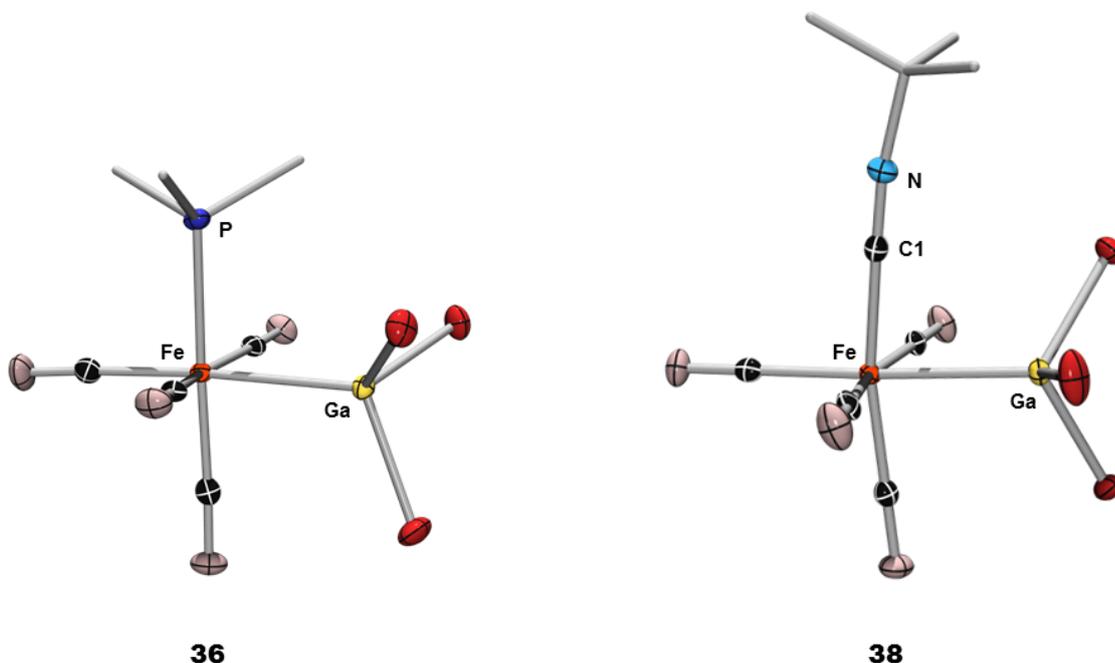


Abbildung 16: Molekülstrukturen von **36** und **38** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PMe_3 - und ^tBu -Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **36**: Fe–Ga 248.4(1), Fe–P 229.9(1), P–Fe–Ga 93.0(1). **38**: Fe–Ga 249.7(1), Fe–C1 189.5(2), C1–Fe–Ga 82.6(1).

Die Fe–Ga-Bindungslänge in **36** beträgt 248.4(1) pm und liefert somit einen d_{rel} -Wert von 0.98. Die Fe–Ga-Bindung in **38** ist mit 249.7(1) pm vergleichbar, wodurch sich ebenfalls ein relativer Abstand von 0.98 ergibt. Diese Werte liegen im Vergleich zu bereits bekannten MOLPs wie $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{AlCl}_3]$ (**9**; $d_{\text{rel}} = 0.93$) im erwarteten Bereich für eine Adduktbildung. Es ist somit davon auszugehen, dass die Lewis-Säure GaCl_3 in beiden Fällen ebenfalls über eine dative Bindung an das Eisenzentrum gebunden ist. Auffällig in beiden Molekülstrukturen ist die *cis*-ständige Anordnung der Lewis-Säure zum σ -Donorliganden. Während für das Addukt **37** bislang keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden können, deuten die IR- und NMR-Daten von **37**

jedoch auch auf eine *cis*-ständige Anordnung der Lewis-Säure zum Donorliganden hin. Da in allen Fällen die gleiche Lewis-Säure verwendet wurde, sind durch Vergleich der im Festkörper erhaltenen Fe–Ga-Bindungslängen erste Aussagen über die relative Lewis-Basizität von **36–38** möglich. Ein stärkerer σ -Donorligand sollte eine gesteigerte Lewis-Basizität die Lewis-Säure bedingen und somit zu einer stärkeren dativen Wechselwirkung mit der Lewis-Säure GaCl₃ und kürzerem Fe–Ga-Abständen führen. Ein Vergleich der Fe–Ga-Bindungen der Addukte **36** und **38** zeigt, dass der Fe–Ga-Abstand des PMe₃-substituierten Addukts **36** um 1.4 pm kürzer ist als der Abstand im CN^tBu-substituierten Komplex **38**. Die Verkürzung der Fe–Ga-Bindungslänge sollte demnach für eine erhöhte Lewis-Basizität von **33** im Vergleich zu **35** sprechen, wobei hier jedoch der Unterschied so gering ist, dass keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

Gandon et.al publizierten 2013 einen weiteren Ansatz zur Quantifizierung des Einflusses der Donorstärke eines Liganden.^[33] Dieser beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Pyramidalisierungswinkel des GaCl₃-Fragments und den elektronischen Eigenschaften des Liganden L in [L–GaCl₃]-Komplexen, die er an Tolman's Elektronischen Parametern (TEP) festmachte. Dabei geht er von einem trigonal-planarem GaCl₃ ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}} = 360^\circ$) aus, welches durch die Wechselwirkung des *p*-Orbitals am Gallium mit Orbitalen des Liganden eine zunehmende Pyramidalisierung ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}} < 360^\circ$) in Abhängigkeit der Donorstärke des Liganden erfährt. So ist eine Verkleinerung der TEP-Werte direkt mit einer Abnahme der Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel verbunden. Dieses Konzept kann hier ebenfalls als Indikator für eine Fe–Ga-Wechselwirkung herangezogen werden. Zu beachten ist jedoch, dass *Gandon* und Mitarbeiter nur Komplexe untersucht haben, bei denen die Lewis-Säure direkt mit dem Liganden als Lewis-Base interagierte. Bei Verwendung von σ -Donorligand-substituierten Carbonylkomplexen als Lewis-Base ist die Änderung der Winkelsumme hingegen mit Vorsicht zu berücksichtigen, da sich durch die Verwendung von Organometallkomplexen die sterischen Eigenschaften der gebildeten Addukte wesentlich voneinander unterscheiden. Aus den Molekülstrukturen der Addukte **36** und **38** können die Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel bestimmt werden ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: **36**: 312.4(2)°; **38**: 319.4(2)°). Der Vergleich zeigt, dass die Pyramidalisierung des GaCl₃-Fragments in **36** deutlich stärker ausgeprägt ist, was erneut auf eine größere Lewis-Basizität von **36** im Vergleich zu **38** hinweist. Eindeutiger ist hingegen der Vergleich der Fe–Ga-Bindungslängen beziehungsweise der Winkelsummen der Tetracarbonyladdukte **36** und **38** mit dem

Pentacarbonyladdukt **32**. Die Fe–Ga-Bindungslänge in **32** ist mit 254.7(1) pm deutlich länger als die der Tetracarbonyladdukte (**36**: 248.4(1) pm; **38**: 249.7(1) pm). Auch der Pyramidalisierungswinkel in **32** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: 324.5(1)°) ist wesentlich größer als in **36** und **38**. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die Eisentetracarbonyle stärkere Lewis-Basen sind als $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$ (**16**).

1.2.2 Eisentetracarbonyl mit sterisch anspruchsvollen Liganden

Um den sterischen Einfluss eines Liganden auf die Adduktbildung abschätzen zu können, werden neben PMe_3 und IMe auch die sterisch anspruchsvollen σ -Donoren PCy_3 und IMes verwendet, welche ein deutlich größeres verdecktes Volumen aufweisen. Der elektronische Parameter nach Tolman (TEP) hingegen ändert sich hierbei kaum, was somit auf eine ähnlich starke σ -Donorfähigkeit der Liganden schließen lässt (*Abbildung 17*).

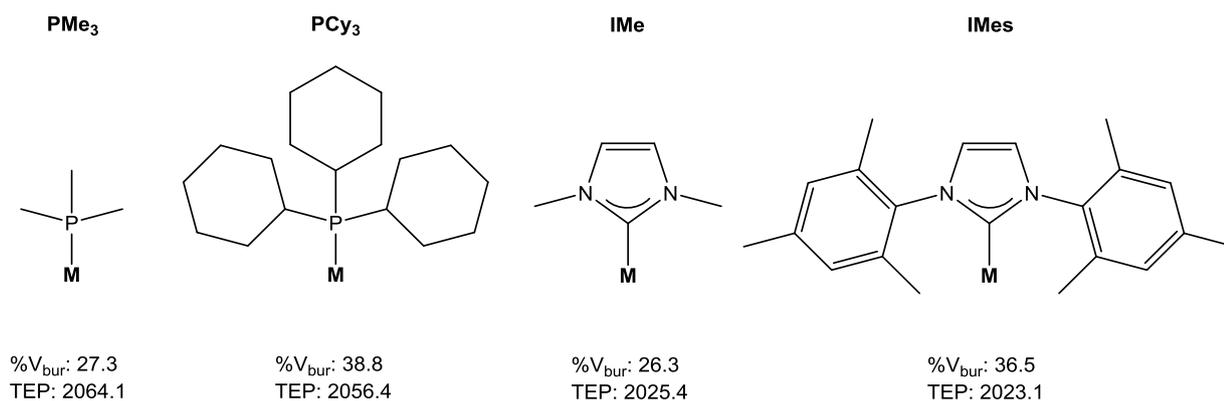
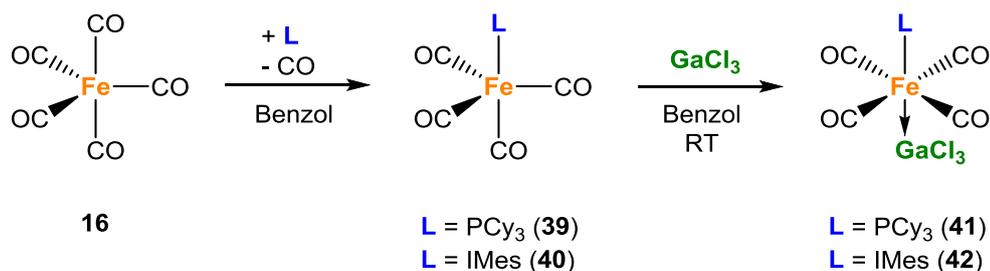


Abbildung 17: Sterischer (% V_{bur}) und elektronischer (TEP) Vergleich der Liganden PMe_3 , PCy_3 , IMe und IMes .

Hierzu werden die beiden Eisentetracarbonylkomplexe **39** und **40** nach Literaturvorschrift dargestellt und anschließend in Benzol bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent der Lewis-Säure GaCl_3 zu den entsprechenden Addukten **41** und **42** umgesetzt. Auch hier ist deren Bildung bereits nach wenigen Minuten durch Entstehung eines Feststoffes zu erkennen. Nach Kristallisation können die beiden Addukte in guten Ausbeuten (**41**: 83%; **42**: 93%) isoliert werden (*Schema 3*).



Schema 3: Darstellung der Eisentetracarbonyle **39** und **40** sowie deren Addukte **41** und **42**.

Im ^1H -NMR-Spektrum wird die Adduktbildung durch eine Verschiebung der Signalsätze zu höheren Frequenzen angezeigt. Für das Phosphan-substituierte Addukt **41** wird zusätzlich noch ein zu niedrigeren Frequenzen verschobenes ^{31}P -NMR-Signal beobachtet (Tabelle 4).

Tabelle 4: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **39-42**.

	L =	$\delta (^1\text{H})$ [ppm] ^[a]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}]
39	PCy ₃	0.96-1.96	80.2	2045, 1971, 1929 ^[b]
41		1.30-2.23	55.6	2036 ^[c]
40	IMes	2.08, 2.36, 7.03, 7.14	–	2035, 1949, 1915 ^[d]
42		2.09, 2.39, 7.13, 7.41	–	2062 ^[c]

[a] gemessen in CD_2Cl_2 , [b] Lit.^[136], [c] gemessen in CH_2Cl_2 , [d] Lit.^[124]

Die IR-Spektren von **39-42** lassen erneut auf die Geometrie dieser Komplexe schließen (Tabelle 4). So zeigen die Addukte **41** und **42** jeweils nur eine Streckschwingung, weshalb von einer *trans*-Anordnung der Lewis-Säure und des σ -Donorliganden ausgegangen werden kann. Erneut ist die Adduktbildung mit einer Geometrieänderung von einer trigonal-bipyramidalen Anordnung in **39** und **40** zu einem Oktaeder in **41** und **42** verbunden. Neben der unterschiedlichen Anzahl an IR-Banden verschieben sich diese auch zu höheren Wellenzahlen.

Für die Röntgenstrukturanalyse können durch Abkühlen einer gesättigten Dichlormethanlösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ geeignete Einkristalle gewonnen werden. Das Addukt **41** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ und das Addukt **42** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 18). Die Strukturen im Festkörper bestätigen eine

trans-Anordnung der Lewis-Säure zum σ -Donorliganden von **41** und **42**. Die Fe–Ga-Bindungslänge in **41** beträgt 250.7(1) pm, wodurch sich ein d_{rel} -Wert von 0.99 ergibt. Für **42** werden nahezu identische Parameter erhalten (Fe–Ga: 250.1(1) pm; $d_{\text{rel}} = 0.99$). Auch im Vergleich zu den *cis*-ständigen Addukten **36** (Fe–Ga: 248.4(1) pm; d_{rel} :0.98) und **38** (Fe–Ga: 249.7(1) pm; d_{rel} :0.98) sind die Unterschiede gering. Dies steht im Einklang mit den TEP-Werten von Tolman, da sich nur die sterischen und nicht die elektronischen Parameter der Komplexe verändern sollten (Abbildung 17). Die unterschiedliche Geometrie ist somit allein auf den größeren sterischen Anspruch der Liganden L zurückzuführen. Demnach deuten alle Befunde darauf hin, dass die Lewis-Säure GaCl₃ in **41** und **42** ebenfalls über eine dative Bindung an das Eisenzentrum gebunden ist.

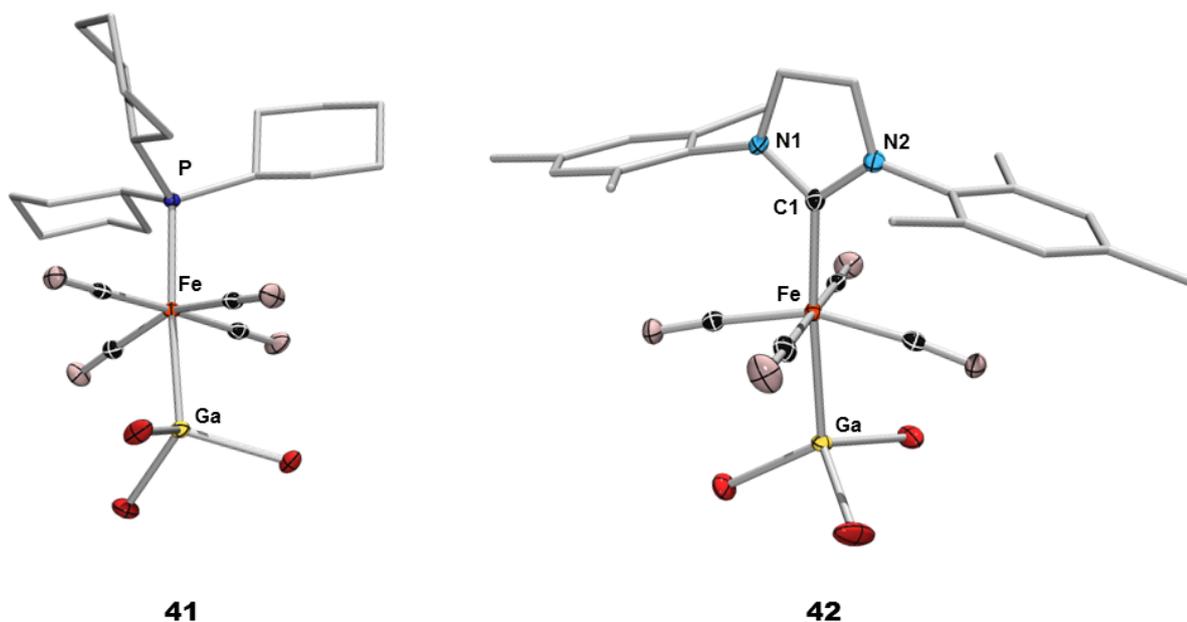


Abbildung 18: Molekülstrukturen von **41** und **42** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome des PCy₃- und IMes-Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **41**: Fe–Ga 250.7(1), Fe–P 233.4(1), P–Fe–Ga 174.6(1). **42**: Fe–Ga 250.1(1), Fe–C1 202.6(2), C1–Fe–Ga 175.1(1).

Im Gegensatz dazu sind die Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel in **41** ($\Sigma_{\text{Cl–Ga–Cl}}$: 320.7(2)°) und **42** ($\Sigma_{\text{Cl–Ga–Cl}}$: 319.0(2)°) deutlich größer als im PMe₃-substituierten Addukt **36** ($\Sigma_{\text{Cl–Ga–Cl}}$: 312.4(2)°), was vermuten lässt, dass der PCy₃- beziehungsweise der IMes-Ligand schwächere σ -Donoren sind als PMe₃. Dieser Befund widerspricht jedoch den TEP-Werten nach Tolman und den kaum veränderten Fe–Ga-Bindungslängen. Demnach ist die geringere

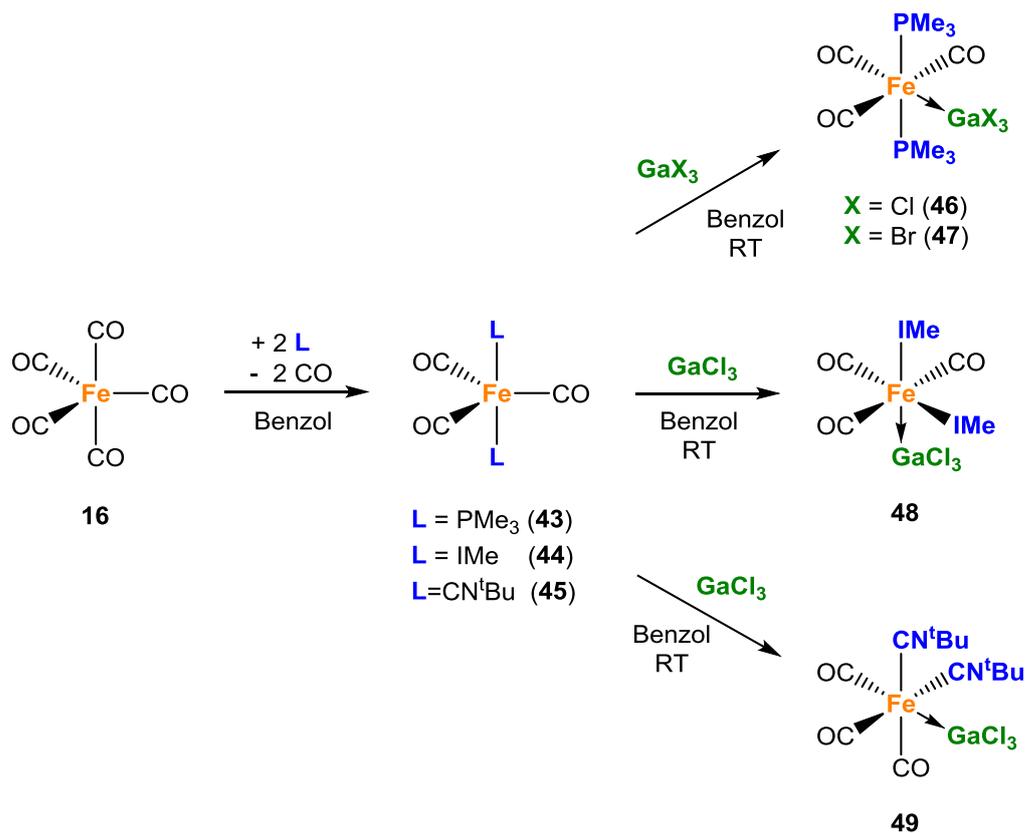
Pyramidalisierung in **41** und **42** vermutlich auf die *trans*-ständige Position zum Donorliganden in der axialen Position zurückzuführen. In dieser Anordnung unterliegt das GaCl₃-Fragment weniger stark dem sterischen Einfluss der anderen Liganden, wohingegen eine *cis*-ständige Position in der äquatorialen Ebene hierfür deutlich anfälliger ist. Somit scheint ein Vergleich der Winkelsummen nur bedingt zur Abschätzung der Lewis-Basizität der Carbonylkomplexe geeignet zu sein, da neben dem Raumanspruch der Liganden auch die Position im Oktaeder von entscheidender Bedeutung ist.

1.3 Eisentricarbonyle und deren Addukte

Ein weiterer Austausch eines Carbonylliganden durch einen zweiten σ -Donorliganden sollte die Lewis-Basizität der Eisencarbonyle nochmals erhöhen, da hierdurch die Elektronendichte im Komplex erneut gesteigert wird. Dies sollte auch einen deutlichen Einfluss auf die Lewis-Basizität dieser Komplexe haben.

1.3.1 Eisentricarbonyle mit sterisch anspruchslosen Liganden

Die Darstellung der zweifach-substituierten Eisencarbonyle der Form [L₂(OC)₃Fe] (L = PMe₃ (**43**), IMe (**44**), CN^tBu (**45**)) erfolgt hierbei in Anlehnung an Literaturvorschriften durch Umsetzung von [(OC)₅Fe] (**16**) mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Liganden in Benzol. Die Verbindungen **43-45** werden anschließend mit einem Äquivalent der Lewis-Säure GaCl₃ beziehungsweise GaBr₃ in Benzol umgesetzt. Erneut wird die Adduktbildung bereits nach wenigen Minuten durch eine Trübung der Lösungen angezeigt. Nach Kristallisation können die Addukte **46-49** in guten Ausbeuten (**46**: 72%, **47** 76%, **48** 78%, **49** 69%) isoliert werden (*Schema 4*).



Schema 4: Darstellung der Eisentricarbonyle **43-45** sowie deren Addukte **46-49**.

Um die Konformation der Addukte **46-49** aufzuklären, werden IR- und NMR-spektroskopische Studien durchgeführt. Analog zu den Ergebnissen bei **36** kann in den ³¹P-NMR-Spektren von **46** und **47** eine Verschiebung der ³¹P-NMR-Signale zu niedrigeren Frequenzen beobachtet werden, wobei der PMe₃-Signalsatz in den ¹H-NMR-Spektren jeweils zu höheren Frequenzen verschoben ist (*Tabelle 5*).

Tabelle 5: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **43**, **46** und **47**.

	Lewis-Säure	δ (¹ H) [ppm] ^[a]	δ (³¹ P{ ¹ H}) [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]
43	–	1.57	38.6	1879 ^[b]
46	GaCl ₃	1.86	12.4	2051, 1990, 1930 ^[c]
47	GaBr ₃	1.90	12.2	2051, 1992, 1957 ^[c]

[a] gemessen in CD₂Cl₂, [b] Lit.^[136], [c] gemessen in CH₂Cl₂

Auch die IR-Daten lassen durch eine Änderung der Anzahl an Carbonylstreckschwingungen von einer in **43** auf drei in **46** und **47** eine *cis*-Anordnung der Lewis-Säure und der beiden Donorliganden vermuten. Die Phosphanliganden sind hierbei *trans*-ständig zueinander angeordnet, weshalb von einer *meridionalen, trans*-ständigen Anordnung der Liganden in **46** und **47** ausgegangen werden kann.

Der Grund für die Verwendung von GaBr₃ für die Adduktbildung liegt in der Reaktivität von [(Cy₃P)₂Pt] (**7**) gegenüber Gallium(III)halogeniden. Hier hat sich gezeigt, dass **7** mit GaCl₃ unter Bildung eines einfachen Addukts reagiert, wohingegen die Umsetzung mit GaBr₃ oder GaI₃ mit der oxidativen Addition einer Ga–X-Bindung verbunden ist.^[24] Um diesen Effekt auch bei diesem System zu untersuchen, wird **43** neben GaCl₃ auch mit GaBr₃ umgesetzt. Obwohl eine oxidative Addition an **43** aufgrund der Koordinationszahl und der Valenzelektronenzahl von 18 als eher unwahrscheinlich einzustufen war, bestand demnach die Möglichkeit, das oxidative Additionsprodukt durch Abspaltung eines CO-Liganden zu erhalten. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sowohl GaCl₃, als auch GaBr₃ lediglich ein Lewis-Säure-Base-Addukt mit **43** auszubilden vermögen.

Die Konstitution von **46** und **47** in einer *mer,trans*-Anordnung kann durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle werden durch Abkühlen einer gesättigten Dichlormethanlösung bei –30 °C erhalten. Hierbei kristallisiert Addukt **46** in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* und **47** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Beide Molekülstrukturen zeigen eine oktaedrische Geometrie um das Eisenzentrum mit den *trans*-ständigen Phosphanliganden in den axialen Positionen. In der äquatorialen Ebene und somit *cis* zu den beiden Donorliganden befindet sich die Lewis-Säure, wodurch sich für **46** und **47** jeweils eine *meridionale, trans*-ständige Konformation ergibt (*Abbildung 19*).

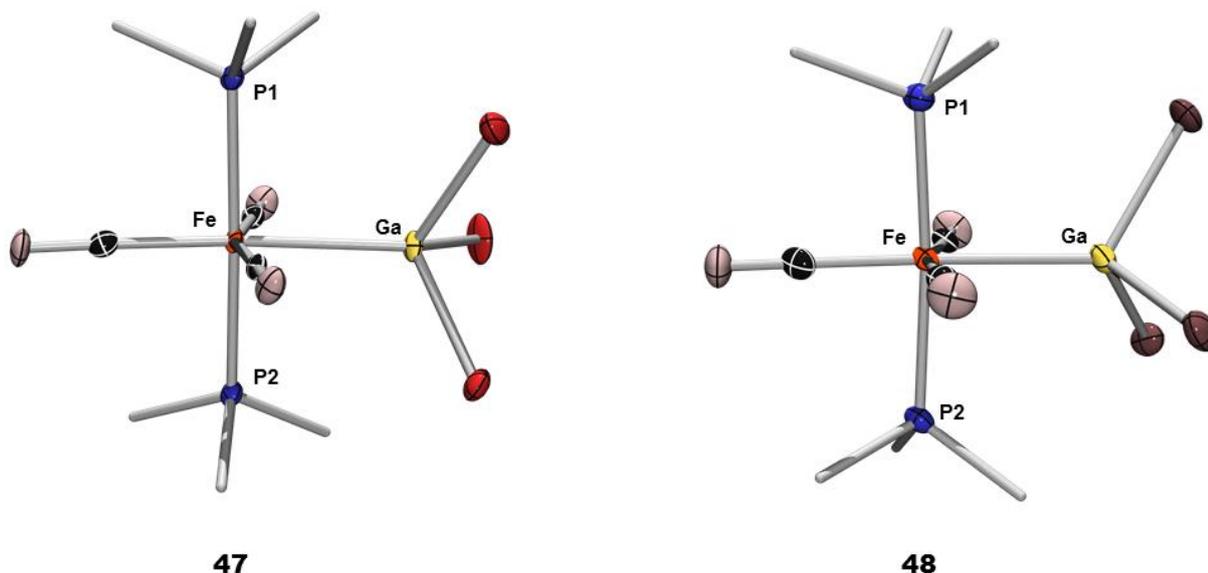


Abbildung 19: Molekülstrukturen von **46** und **47** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PMe_3 -Liganden nicht dargestellt. Die asymmetrische Einheit von beiden Addukten enthält jeweils zwei unabhängige Moleküle. Bindungslängen und -winkel weichen aber nur unwesentlich voneinander ab, weshalb nur eines der Moleküle abgebildet und diskutiert wird. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **46**: Fe–Ga 246.1(1), Fe–P1 226.5(1), Fe–P2 226.8(1), P1–Fe–Ga 90.4(1), P2–Fe–Ga 91.8(1), P1–Fe–P2 173.4(1). **47**: Fe–Ga 248.1(1), Fe–P1 227.7(1), Fe–P2 226.8(1), P1–Fe–Ga 92.2(1), P2–Fe–Ga 92.7(1), P1–Fe–P2 173.4(1).

Die Fe–Ga-Bindungslänge in **46** beträgt 246.1(1) pm, woraus sich ein d_{rel} -Wert von 0.97 ergibt. Der Fe–Ga-Abstand in **47** ist mit 248.1(1) pm geringfügig größer, was in einem d_{rel} -Wert von 0.98 resultiert. Obwohl dieser Unterschied nur relativ gering ist, deutet dieser Befund darauf hin, dass GaBr_3 eine schwächere Lewis-Säure ist als GaCl_3 . Dies widerspricht jedoch dem allgemeinen Trend im Periodensystem, wonach die Lewis-Acidität innerhalb einer Gruppe von oben nach unten zunimmt.^[31] Demnach sollte GaBr_3 eine stärkere Lewis-Säure sein als GaCl_3 . Offensichtlich spielen bei **46** und **47** auch sterische Aspekte eine Rolle, wobei die drei Bromliganden mehr Raum als die Chloridliganden benötigen, was einen größeren Fe–Ga-Bindungsabstand in **47** erklären könnte. Allerdings spielt auch die Stabilität des Lewis-Säure-Base-Addukts eine Rolle, welche laut HSAB-Prinzip mit der Härte der Eisencarbonyle korreliert. Geht man davon aus, dass das Eisenfragment in der Oxidationsstufe Null eher weich ist, so sollte GaBr_3 ein stabileres Addukt bilden als GaCl_3 .^[31] Die tatsächliche Härte der Fragmente kann jedoch nur sehr schwer eindeutig bestimmt werden. Die d_{rel} -Werte liegen für beide Addukte im Bereich einer dativen Bindung. Im Vergleich zu **36** (Fe–Ga: 248.4(1) pm) ist die Fe–Ga-Bindungslänge in **46** um 2.3 pm

verkürzt, was darauf hindeutet, dass das zweifach substituierte Eisencarbonyl **46** eine stärkere Lewis-Base ist als die einfach substituierte Verbindung **36**. Die Winkelsummen der X–Ga–X-Winkel (X = Cl, Br) der Addukte **46** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: 307.9(1)°) und **47** ($\Sigma_{\text{Br-Ga-Br}}$: 306.7(1)°) unterscheiden sich kaum, deuten aber eine geringfügig größere Pyramidalisierung von GaBr₃ in **47** an, weshalb **47** trotz des längeren Fe–Ga-Bindungsabstandes als stärkere Lewis-Base einzustufen ist. Im direkten Vergleich der Winkelsummen des Tetracarbonyls **36** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: 312.4(2)°) mit dem Tricarbonyl **46** belegt hingegen, dass die Einführung eines zweiten σ -Donorliganden die Lewis-Basizität des Eisencarbonylfragments erhöht. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass diese Änderungen auch mit dem größeren sterischen Anspruch des Komplexes durch einen zweiten PMe₃-Liganden zusammenhängen.

Während die Adduktbildung der Phosphan-substituierten Eisencarbonyle noch erwartungsgemäß verläuft, so ergibt sich für die NHC- und Isocyanid-substituierten Verbindungen ein anderes Bild. Das ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [(IMe)₂(OC)₃Fe→GaCl₃] (**48**) zeigt zwei Signalsätze im Verhältnis 1:1 für die IMe-Liganden, welche im Vergleich zur Ausgangsverbindung **44**, die nur einen Signalsatz für beide *trans*-ständigen Donorliganden zeigt, zu höheren Frequenzen verschoben sind. Das Auftreten von zwei Signalsätzen deutet entweder darauf hin, dass ein Isomerengemisch vorliegt oder dass die beiden Donorliganden nicht mehr *trans* sondern *cis* zueinander stehen und es somit zu einer Konformationsänderung gekommen ist. Die gleichen Befunde werden für [(^tBuNC)₂(OC)₃Fe→GaCl₃] (**49**) beobachtet, wobei das Intensitätsverhältnis der Signale nur 1:0.4 beträgt. Die Verschiebung der NMR-Resonanzen zu höheren Frequenzen untermauert indes eine erfolgreiche Adduktbildung (Tabelle 6).

Tabelle 6: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **44**, **45**, **48** und **49**.

	L =	δ (¹ H) [ppm]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]
44	IMe	3.82, 7.04 ^[a]	1959, 1841 ^[c]
48		3.47, 3.52, 7.14, 7.18 ^[a]	2048, 1970, 1918 ^[a]
45	CN ^t Bu	1.50 ^[b]	2130 (ν_{CN}), 1998, 1922 ^[d]
49		1.54, 1.57 ^[b]	2213, 2200 (ν_{CN}), 2088, 2044 ^[e]

[a] gemessen in CD₃CN, [b] gemessen in CD₂Cl₂, [c] Lit.^[137], [d] Lit.^[138], [e] gemessen in CH₂Cl₂,

In den IR-Spektren von **44** und **45** werden jeweils zwei Banden für die CO-Streckschwingungen aufgefunden, wohingegen eine axiale Anordnung der Donorliganden eigentlich nur eine Streckschwingung bedingen sollte. Die Addukte **48** und **49** zeigen je drei IR-Banden für die CO-Streckschwingung, wobei es hier nicht eindeutig möglich ist, eine Konformationsänderung zu belegen. Dieses Phänomen ist jedoch bereits literaturbekannt und wird auf die Abweichung von der idealen D_{3h} -Symmetrie zurückgeführt.^[138] So würde der Tausch eines IMe-Liganden mit der Position der Lewis-Säure zu keiner Änderung des Schwingungsmusters der Carbonylliganden führen. Für den zweifach Isocyanid-substituierten Komplex **49** werden zwei CN-Schwingungen und zwei CO-Schwingungen im IR-Spektrum beobachtet, was auf eine *faciale, cis*-ständige Anordnung hindeutet.

Durch Abkühlen von gesättigten Dichlormethanolösungen auf -30 °C können von **48** und **49** geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Hierbei kristallisiert Addukt **48** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und **49** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Abbildung 20).

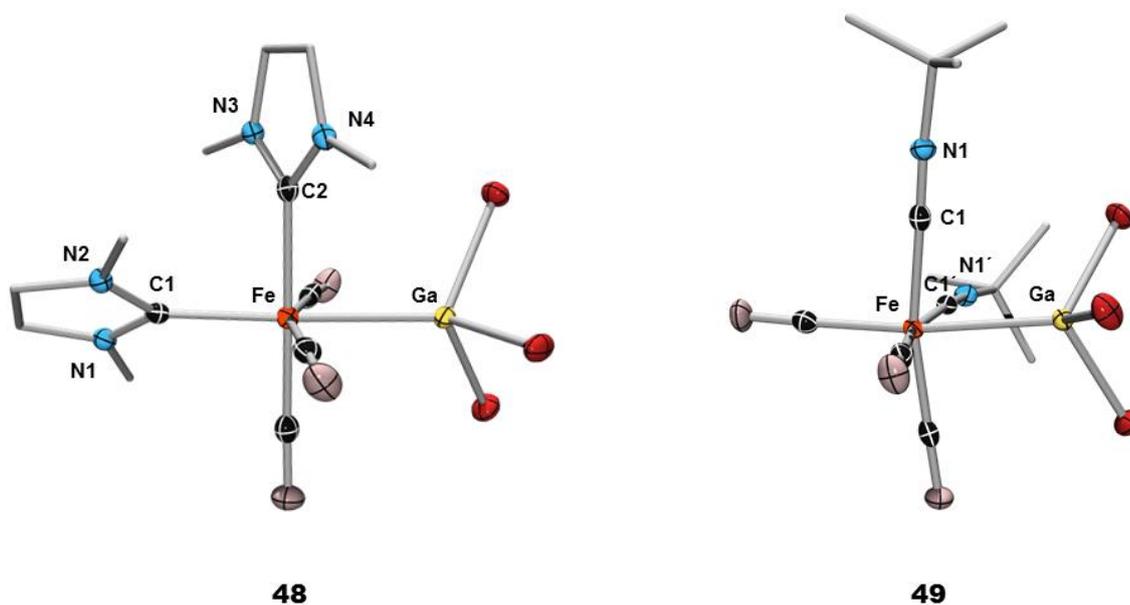


Abbildung 20: Molekülstrukturen von **48** und **49** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der IMe- und ^tBu-Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **48**: Fe–Ga 244.4(1), Fe–C1 201.7(1), Fe–C2 202.1(1), C1–Fe–Ga 177.8(1), C2–Fe–Ga 90.5(1), C1–Fe–C2 87.6(1). **49**: Fe–Ga 246.4(1), Fe–C1 189.1(2), C1–Fe–Ga 80.9(1).

Die Molekülstruktur von **48** im Festkörper steht im Einklang mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten und bestätigt eine *meridionale, cis*-ständige Konformation mit einem IMe-Ligand in *trans*-Stellung zur Lewis-Säure GaCl_3 und einem in *trans*-Stellung zu einem Carbonylliganden. Daraus resultieren zwei Signalsätze im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die IMe-Liganden, weshalb hier kein Isomerengemisch vorliegt. Die Festkörperstruktur von **49** belegt die zuvor bereits aus den IR-Daten abgeleitete *faciale, cis*-ständige Konformation. Aufgrund der hohen Symmetrie ist jedoch nur eine CN-Schwingung im IR-Spektrum und ein Signalsatz für den tert-Butylrest im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **49** zu erwarten. Demnach ist davon auszugehen, dass in Lösung ein Isomerengemisch vorliegt, was auch das unterschiedliche Intensitätsverhältnis der Signalsätze zueinander erklären würde. Eine temperaturabhängige NMR-Studie im Bereich von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ bis $+70\text{ }^\circ\text{C}$ liefert jedoch keine Veränderung des Intensitätsverhältnisses und auch die Variation der Reaktionsbedingungen führt zu keiner Veränderung. Somit kann nur vermutet werden, welche Anordnung das andere Isomer einnimmt. Im Fall einer *meridionalen, cis*- oder *meridionalen, trans*-Konformation wären im IR-Spektrum drei Streckschwingungen für die Carbonylliganden zu erwarten. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass aufgrund des geringen Anteils dieses Isomers die dritte Carbonylstreckschwingung unter den beiden anderen Streckschwingungen verborgen ist.

Eine Analyse der Fe–Ga-Bindungslängen ergibt für **48** (Fe–Ga: 244.4(1) pm) einen d_{rel} -Wert von 0.96 und für **49** (Fe–Ga: 246.4(1) pm) einen Wert von 0.97. Somit kann in beiden Addukten von der Gegenwart dativer Bindung ausgegangen werden, was im Einklang mit den Ergebnissen der Eisencarbonyl-MOLPs steht. Der Unterschied der Fe–Ga-Bindungslänge zwischen **48** und **49** ist mit 2.0 pm eher gering, deutet jedoch auf eine höhere Lewis-Basizität des IMe-substituierten Komplexes **48** im Vergleich zum Komplex **49** mit Isocyanidliganden hin. Die Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel unterscheiden sich deutlich in **48** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: $308.6(6)^\circ$) und **49** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: $313.3(2)^\circ$), wobei die stärkere Pyramidalisierung von **48** die bereits anhand der Fe–Ga-Bindungslänge vermutete stärkere Lewis-Basizität dieser Verbindung untermauert.

Somit können ausgehend von *trans*-ständigen Edukten bei den Eisentricarbonyladdukten **46-49** für drei unterschiedliche Arten von Liganden drei verschiedene Addukt-Konformationen erhalten werden (*Tabelle 7*).

Tabelle 7: Konformation, Fe–Ga-Bindungslängen und Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel für die Komplexe der Form [(L)₂(OC)₃Fe→GaCl₃].

	L =	Konformation	d _{Fe–Ga} [pm]	Σ _{Cl–Ga–Cl} [°]
46	PMe ₃	<i>mer, trans</i>	246.1(1)	307.9(1)
48	IMe	<i>mer, cis</i>	244.4(1)	308.6(6)
49	CN ^t Bu	<i>fac, cis</i>	246.4(1)	313.3(2)

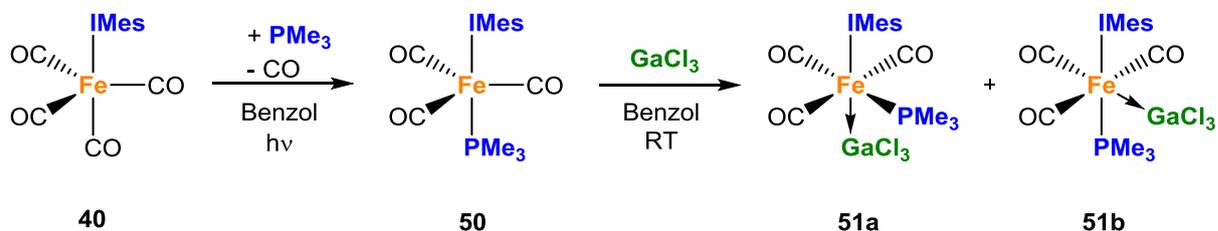
Die Fe–Ga-Bindungsabstände in *Tabelle 7* lassen einen Trend für die Lewis-Basizität in Abhängigkeit des verwendeten Liganden erkennen. So scheint das IMe-substituierte Eisencarbonyl **48** mit der kürzesten Fe–Ga-Bindung die größte Lewis-Basizität aufzuweisen, während der Isocyanid-substituierte Komplex **49** die schwächste Lewis-Base in der Reihe sein sollte. Bei Berücksichtigung der Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel wird dieser Trend jedoch nicht ganz bestätigt. Die Winkelsummen von **46** und **48** unterscheiden sich kaum, was auf eine ähnliche Lewis-Basizität hindeutet. Es muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass in **48** GaCl₃ in *trans*-Stellung zu einem IMe-Liganden steht, wohingegen in **46** und **49** die Lewis-Säure *trans* zu einem CO-Liganden angeordnet ist. Die wesentlich größere Winkelsumme im Isocyanid-substituierten Eisencarbonyl **49** deutet indes darauf hin, dass es sich hier um die schwächste Lewis-Base der drei Verbindungen handelt.

1.3.2 Heteroleptische Eisentricarbonylkomplexe

Durch die Substitution eines zweiten Carbonylliganden konnte eben belegt werden, dass sich die Lewis-Basizität durch Einführen eines zusätzlichen σ–Donors erhöht. Da bisher jedoch nur sterisch wenig anspruchsvolle Liganden verwendet wurden, kann lediglich eine Aussage über den elektronischen Einfluss durch σ–Donorliganden gemacht werden. Demzufolge wird im nächsten Schritt der sterische Anspruch der Komplexe etwas erhöht und das heteroleptische Eisentricarbonyl **50** mit einem kleinen (PMe₃) und einem sterisch anspruchsvollen σ–Donorliganden (IMes) dargestellt.

Die Synthese von [(IMes)(Me₃P)(OC)₃Fe] (**50**) gelingt ausgehend von [(IMes)(OC)₄Fe] (**40**) durch Umsetzung mit einem Äquivalent PMe₃ unter photolytischen Bedingungen in Benzol. Nach Aufarbeitung kann **50** als gelber, kristalliner Feststoff in guten Ausbeuten von 81% isoliert werden. Anschließend wird **50** in Benzol mit einem Äquivalent GaCl₃ bei Raumtemperatur versetzt, was bereits nach wenigen Minuten mit der Bildung eines

Niederschlags verbunden ist. Kristallisation aus Dichlormethan liefert das Addukt [(IMes)(Me₃P)(OC)₃Fe→GaCl₃] (**51**) als farblosen Feststoff in guten Ausbeuten von 68% (Schema 5).



Schema 5: Darstellung des heteroleptischen Eisentricarbonyls **50** sowie dessen Addukt **51**.

Die Bildung des heteroleptischen Eisencarbonyls **50** wird im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung durch ein neues Signal bei δ = 45.9 ppm bestätigt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zudem neue, zu höheren Frequenzen verschobene Signalsätze für die IMes- und PMe₃-Liganden. Das IR-Spektrum von **50** weist eine einzige CO-Streckschwingung auf, was auf eine trigonal-bipyramidale Geometrie mit axial stehenden σ-Donorliganden hindeutet (Tabelle 8).

Tabelle 8: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **40**, **50**, **51a** und **51b**.

	δ (¹ H) [ppm] ^[a]	δ (³¹ P{ ¹ H}) [ppm] ^[a]	ν _{CO} [cm ⁻¹]
40	2.08, 2.36, 7.03, 7.14	–	2035, 1949, 1915 ^[b]
50	1.08, 2.14, 2.28, 6.28, 6.88	45.9	1852 ^[c]
51a, 51b	1.50, 1.55, 2.01, 2.34, 2.35, 2.53, 6.98, 7.04, 7.14, 7.27	8.5, 13.5	2073, 2012, 1985 ^[c]

[a] gemessen in CD₂Cl₂, [b] Lit.^[124], [c] gemessen in CH₂Cl₂

Die Interpretation der spektroskopischen Daten des GaCl₃-Addukts **51** gestaltet sich hingegen schwieriger, da die NMR-Spektren mehrere Signalsätze offenbaren. Im ³¹P-NMR-Spektrum sind zwei neue Signale zu erkennen, die beide zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Die chemische Verschiebung dieser Signale steht im Einklang mit einer Adduktbildung,

wobei hier vermutlich ein Isomerengemisch vorliegt. Auch im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Isomere mit Signalsätzen in einem Intensitätsverhältnis von 1:0.7 zu erkennen, welche im Vergleich zu **50** zu höheren Frequenzen verschoben sind. Eine genaue Zuordnung der ^1H -NMR-Signale zu den beiden Isomeren ist jedoch nicht möglich. Im IR-Spektrum von **51** sind drei CO-Streckschwingungen zu beobachten, was zumindest für eines der Isomere auf eine *meridionale* Konformation im Oktaeder hindeutet. Durch Kristallisation von **50** aus Toluol beziehungsweise von **51** aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ können geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (*Abbildung 21*). Die Gegenwart von zwei Isomeren für **51** kann hierbei bestätigt werden und beide Isomere **51a** und **51b** können kristallographisch charakterisiert werden. Die heteroleptische Verbindung **50** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und die beiden Addukte in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$ (**51a**) beziehungsweise $P2_1/c$ (**51b**).

Wie erwartet zeigt **50** eine trigonal-bipyramidale Geometrie und die Addukte **51a** und **51b** jeweils eine *meridionale* Anordnung im Oktaeder. Hierbei unterscheiden sich die beiden Isomere durch die relative Anordnung der PMe_3 - und GaCl_3 -Liganden in Bezug auf den axialen IMes-Liganden. In **51a** besetzt GaCl_3 eine axiale Position und der PMe_3 -Ligand nimmt eine *cis*-Stellung zum IMes-Liganden ein, wohingegen in **51b** GaCl_3 in äquatorialer Position und der PMe_3 -Ligand in *trans*-Stellung zum IMes-Liganden vorliegt. Dieser Befund steht im Einklang mit den zwei unterschiedlichen NMR-Signalsätzen sowie den Ergebnissen der IR-Studien. Da in der Ausgangsverbindung **50** die beiden Donorliganden die axialen Positionen besetzen, führt die Adduktbildung im Fall des Isomers **51a** zu einer Umstrukturierung der Liganden im Komplex. Ähnliche Konformationsänderungen konnten bereits bei den Addukten $[(\text{L})_2(\text{OC})_3\text{Fe}\rightarrow\text{GaCl}_3]$ ($\text{L} = \text{IMe}$ (**48**); CN^tBu (**49**)) beobachtet werden. Das Isomerenverhältnis ist laut VT-NMR-Messungen im Bereich von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ bis $+70\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig.

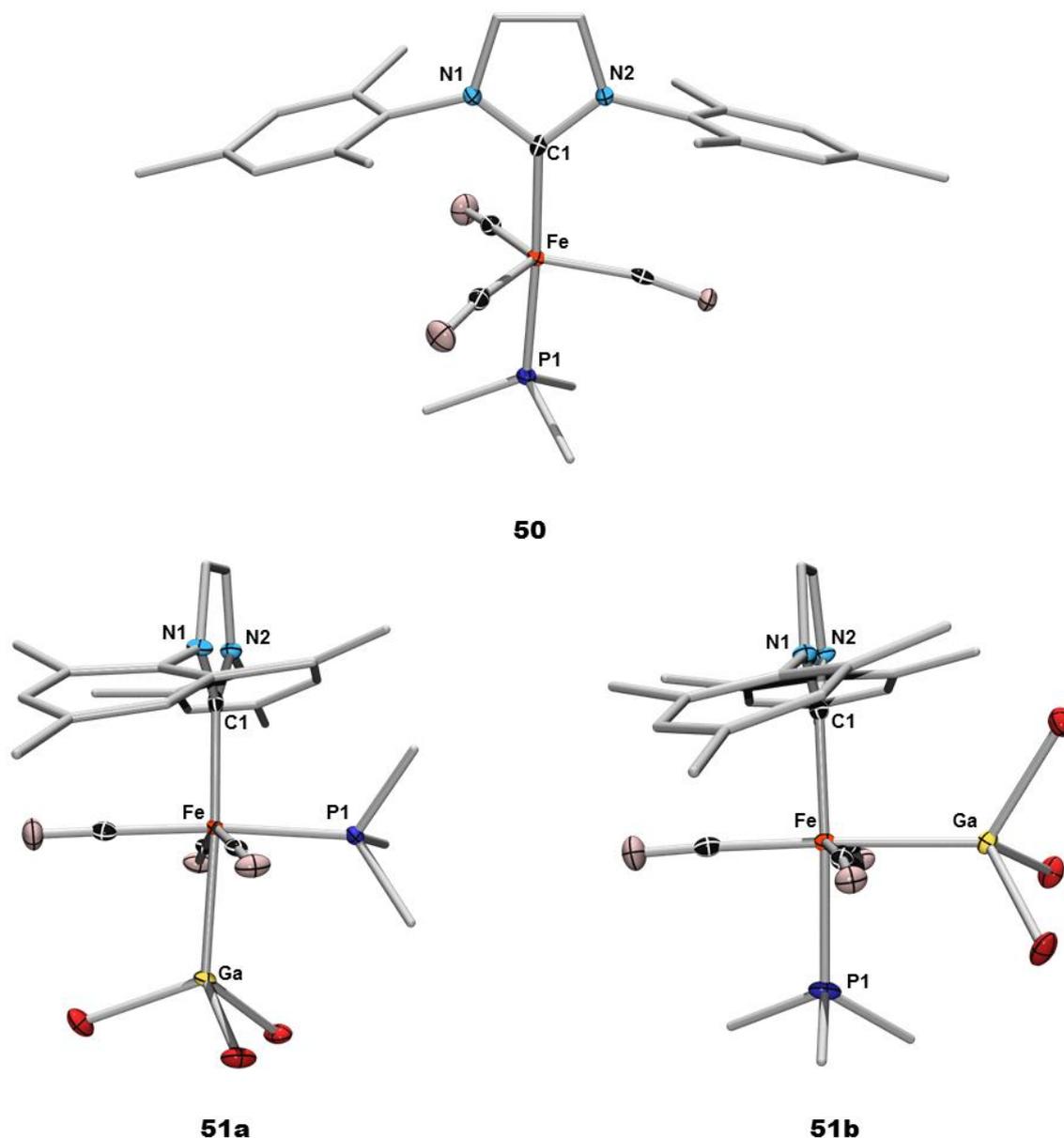


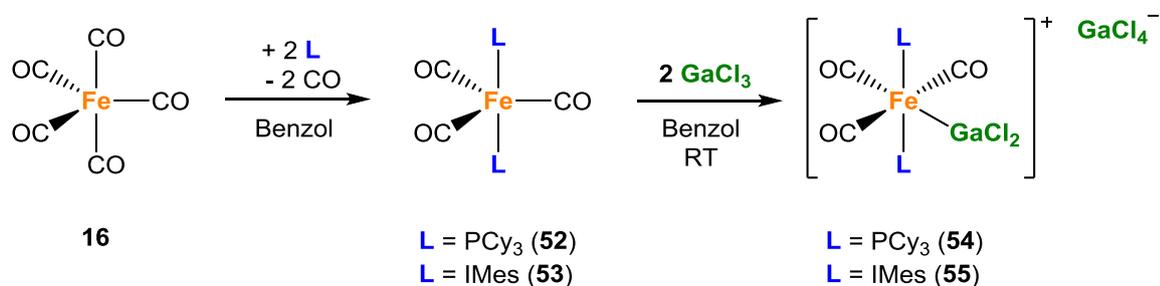
Abbildung 21: Molekülstrukturen von **50**, **51a** und **51b** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der IMes- und PMe₃-Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **50**: Fe–P1 219.8(1), Fe–C1 198.4(1), P1–Fe–C1 176.8(1). **51a**: Fe–Ga 246.8(1), Fe–P1 228.6(1), Fe–C1 205.6(1), C1–Fe–Ga 176.6(1), P1–Fe–Ga 90.3(2), C1–Fe–P1 92.9(1). **51b**: Fe–Ga 248.4(1), Fe–C1 203.8(4), Fe–P1 230.6(2), C1–Fe–Ga 92.3(1), P1–Fe–Ga 90.2(1), C1–Fe–P1 177.4(2).

Die Fe–Ga-Bindungslängen der beiden Isomere **51a** (246.8(1) pm) und **51b** (248.4(1) pm) liefern d_{rel} -Werte von 0.97 (**51a**) beziehungsweise 0.98 (**51b**), weshalb hier von typischen dativen Bindungen ausgegangen werden kann. Ein Vergleich der beiden Isomere miteinander zeigt, dass der Fe–Ga-Bindungsabstand von **51b** geringfügig größer ist als in **51a**, was

vermutlich auf die unterschiedliche Position von GaCl₃ in den Komplexen zurückzuführen ist. Eine axiale Position wie in **51a** bietet der Lewis-Säure mehr Raum, wodurch ein kürzerer Fe–Ga-Bindungsabstand möglich ist. Im Gegensatz dazu verhindert der sterische Anspruch der benachbarten PMe₃- und IMes-Liganden in einer äquatorialen Anordnung wie in **51b** eine stärkere Annäherung des Galliums an das Eisenzentrum. Dieser Befund wird durch die Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel in **51a** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: 307.6(1)°) und **51b** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: 305.7(2)°) unterstützt und der sterische Anspruch bei einer äquatorialen GaCl₃-Anordnung führt zu einer stärkeren Pyramidalisierung in **51b**. Somit sind die Winkelsummen der beiden Isomere **51a** und **51b** kleiner, während die Fe–Ga-Bindungsabstände größer sind als in den anderen Eisentricarbonyladdukten (*Tabelle 7*). Diese gegensätzlichen Befunde erschweren eine Abschätzung der Lewis-Basizität, wobei jedoch vor allem dem sterischen Anspruch des IMes-Liganden eine tragende Rolle in Bezug auf die Bindungsparameter zukommt und weniger dem elektronischen Einfluss.

1.3.3 Eisentricarbonyle mit sterisch anspruchsvollen Liganden

Zur besseren Analyse des sterischen Einflusses der Liganden auf die Adduktbildung werden im Folgenden Eisentricarbonyle mit zwei sterisch anspruchsvollen Liganden untersucht. Hierfür werden zunächst die PCy₃- und IMes-substituierten Komplexe [(Cy₃P)₂(OC)₃Fe] (**52**) und [(IMes)₂(OC)₃Fe] (**53**) in Anlehnung an Literaturvorschriften dargestellt und anschließend mit einem Äquivalent GaCl₃ bei Raumtemperatur in Benzol versetzt. Die Adduktbildung wird in beiden Fällen erneut durch die Entstehung eines Feststoffes angezeigt. Nach Aufarbeitung werden die Addukte in sehr guten (**54**: 93%) bis guten Ausbeuten (**55**: 65%) isoliert (*Schema 6*).



Schema 6: Darstellung der Eisentricarbonyle **52-55**.

Die Adduktbildung wird durch NMR-Spektroskopie in Lösung bestätigt. So wird für **54** eine Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals zu niedriger Frequenz und für beide Addukte im ^1H -NMR-Spektrum eine Verschiebung der Signalsätze zu höheren Frequenzen beobachtet (Tabelle 9). Während das IR-Spektrum von **53** zwei CO-Streckschwingungen aufgrund einer Abweichung von der idealen D_{3h} -Symmetrie aufweist (vgl. **44/45**), zeigen die Addukte **54** und **55** je drei CO-Streckschwingungen im IR-Spektrum, was auf eine *meridionale, trans*-ständige Konformation im Oktaeder hindeutet.

Tabelle 9: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **52-55**.

	L =	$\delta (^1\text{H})$ [ppm] ^[a]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹] ^[b]
52	PCy ₃	1.12-2.35	86.1	1855
54		1.38-2.37	62.5	2065, 2009, 1971
53	IMes	1.93, 2.34, 6.76, 6.82	–	1859, 1832
55		1.97, 2.38, 7.08, 7.23	–	2025, 2006, 1974

[a] gemessen in CD₂Cl₂, [b] gemessen in CH₂Cl₂

Die NMR-Studien zeigen jedoch auch, dass die Adduktbildung bei stöchiometrischer 1:1 Reaktionsführung nicht vollständig verläuft, sondern die Zugabe eines zweiten Äquivalents GaCl₃ benötigt. Demnach ist davon auszugehen, dass es sich bei **54** und **55** nicht um normale, einfache Addukte handelt. Diese Vermutung wird durch Röntgenstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen von **54** und **55** belegt. Hierbei kristallisiert **54** in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und **55** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 22).

Im Gegensatz zu allen bisherigen GaCl₃-Addukten zeigen die Festkörperstrukturen von **54** und **55** die Gegenwart von kationischen Komplexen mit einer am Eisenzentrum gebundenen [GaCl₂]-Einheit und [GaCl₄]-Gegenionen an, was im Einklang mit den 1:2-stöchiometrischen Umsetzungen steht. Offensichtlich führt der sterische Anspruch der PCy₃- und IMes-Liganden zu einer Disproportionierung von GaCl₃ in eine kationische [GaCl₂]⁺-Einheit und eine anionische [GaCl₄]⁻-Einheit.

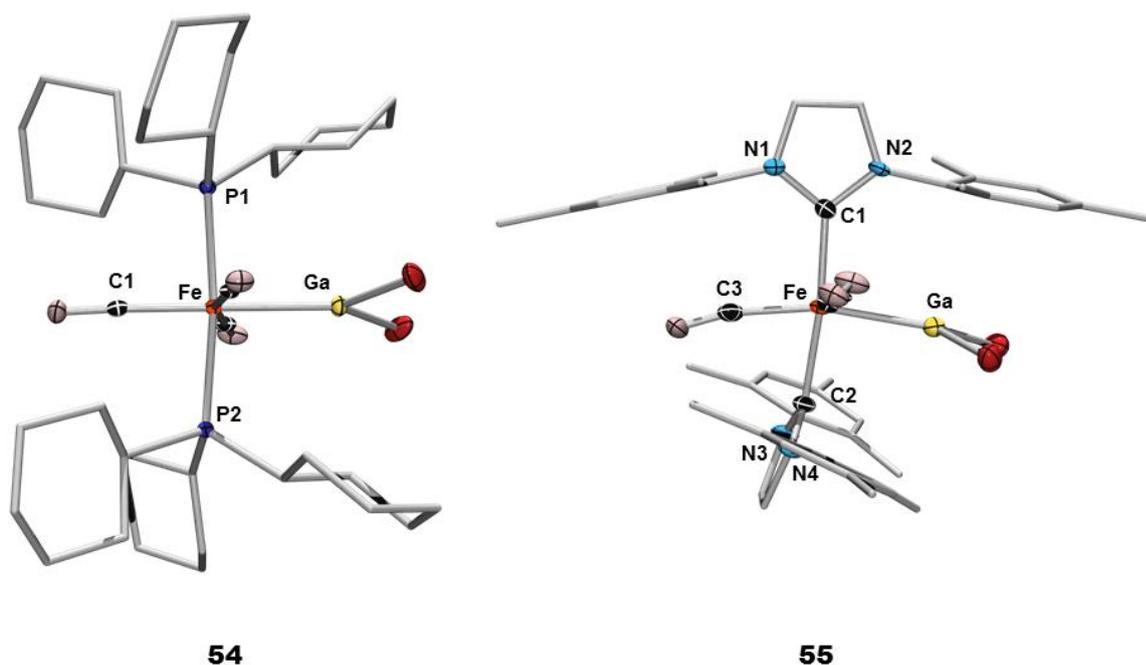


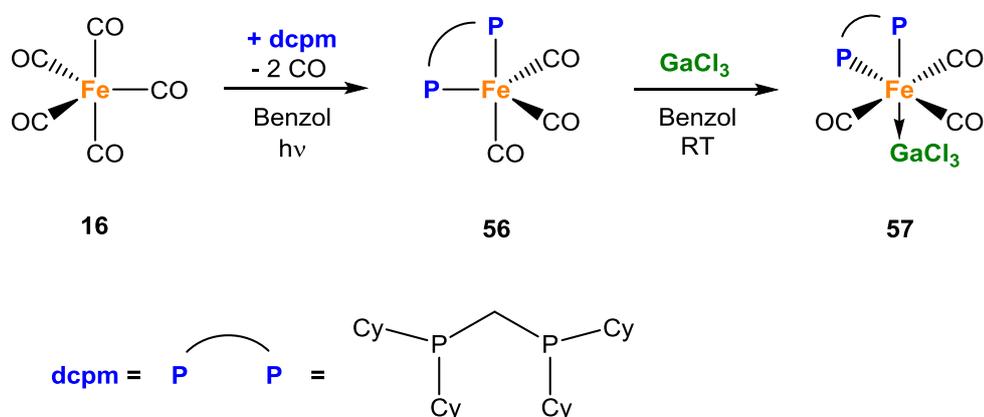
Abbildung 22: Molekülstrukturen von **54** und **55** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, $[\text{GaCl}_4]$ -Gegenionen und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PCy_3 - und IMes -Liganden nicht dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **55** enthält zwei unabhängige Moleküle. Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich aber nur unwesentlich voneinander, weshalb nur eines der Moleküle abgebildet und diskutiert wird. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **54**: Fe–Ga 236.9(1), Fe–P1 235.8(1), Fe–P2 236.3(1), C1–Fe–Ga 179.1(1), P1–Fe–P2 173.5(1). **55**: Fe–Ga 235.1(1), Fe–C1 204.7(4), Fe–C2 203.2(4), C3–Fe–Ga 166.1(2), C1–Fe–C2 173.4(2).

Die Fe–Ga-Bindungslängen von **54** (Fe–Ga: 236.9(1) pm) und **55** (Fe–Ga: 235.1(1) pm) liefern für beide Verbindungen einen d_{rel} -Wert von 0.93, welcher im Vergleich zu den bisher erhaltenen Werten für Eisencarbonyle wesentlich kleiner ist, jedoch immer noch im Bereich einer dativen Bindung liegt. Ob es sich hierbei wirklich um eine dative Bindung eines Fe(0)- $[\text{GaCl}_2]$ -MOLP handelt oder eher um eine kovalente Bindung zwischen einem Fe(II)-Zentrum und einer $[\text{GaCl}_2]$ -Einheit, kann nicht eindeutig geklärt werden. Die Wahrheit liegt vermutlich zwischen diesen beiden extremen Formulierungen.

Ein direkter Vergleich mit den bereits diskutierten GaCl_3 -Addukten ist ebenfalls nicht möglich, da es sich bei **54** und **55** nicht um neutrale, sondern um kationische Komplexe mit $[\text{GaCl}_2]^+$ -Fragmenten handelt. Erwähnenswert sind jedoch die C3–Fe–Ga-Winkel von **54** (179.1(1)°) und **55** (166.1(1)°). Während in **54** somit die C3–Fe–Ga-Achse nahezu linear ist, kommt es bei **55** zu einer deutlichen Abweichung aus der Linearität. Das Abwinkeln des Carbonylliganden und des $[\text{GaCl}_2]$ -Fragments ist hierbei eine direkte Konsequenz aus der

Anordnung der beiden axialen IMes-Liganden, welche aufgrund der Sterik um 88.6° verdreht zueinander angeordnet sind. Der CO-Ligand und das $[\text{GaCl}_2]^+$ -Fragment weichen diesem sterischen Druck aus, wodurch sich die beobachtete Anordnung ergibt. Vergleichbare kationische, dreifach koordinierte Galliumverbindungen sind in der Literatur rar und vor allem eine planare Anordnung um das Galliumatom ist sehr selten. In den meisten Fällen ist ein derartiges Strukturmotiv mit einer Dimerisierung, die hier vermutlich aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Donorliganden nicht stattfinden kann, oder einer vierfach-Koordination durch Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls verbunden.^[139-144]

Durch Einsatz von zwei sterisch anspruchsvollen Donorliganden wie in **54** und **55** kann somit kein einfaches GaCl_3 -Addukt erhalten werden. Da vermutlich der sterische Anspruch der beiden *trans*-ständigen Liganden eine Adduktbildung des Eisencarbonyls verhindert, wird auch versucht, ein Eisencarbonyl mit einem sterisch anspruchsvollen, *cis*-ständigen Chelatliganden darzustellen. Hierfür wird *dcpm* als Ligand gewählt, der wie PCy_3 auch Cyclohexylreste und somit einen ähnlichen sterischen Anspruch aufweist. Der Komplex $[(\text{dcpm})(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**56**) wird durch Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$ (**16**) mit einem Äquivalent *dcpm* in Benzol unter photolytischen Bedingungen bei Raumtemperatur erhalten und anschließend mit einem Äquivalent GaCl_3 bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt. Die Adduktbildung ist erneut mit der Bildung eines Niederschlags verbunden und $[(\text{dcpm})(\text{OC})_3\text{Fe} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**57**) kann durch Umkristallisation aus Dichlormethan in guten Ausbeuten von 94% als farbloser Feststoff isoliert werden (Schema 7). Die Umsetzung verläuft quantitativ mit nur einem Äquivalent GaCl_3 , weshalb hier davon ausgegangen werden kann, dass ein einfaches GaCl_3 -Addukt entstanden ist.



Schema 7: Darstellung der chelatisierten Eisentricarbonyle **56** und **57**.

Die Bildung von **56** und **57** kann durch ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **56** weist ein Signal bei $\delta = 22.7$ ppm auf, dass sich im Verlauf der Bildung von **57** zu niedrigeren Frequenzen ($\delta = 6.14$ ppm) verschiebt. Die drei CO-Streckschwingungen im IR-Spektrum von **56** ($1967, 1892, 1874\text{ cm}^{-1}$) belegen eine *cis*-ständige Anordnung des Chelatliganden. Das IR-Spektrum des Addukts **57** lässt ebenfalls drei CO-Streckschwingungen ($2049, 2006, 1980\text{ cm}^{-1}$) erkennen, die im Vergleich zu **56** zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Lewis-Säure GaCl_3 eine axiale Position besetzt und **57** somit eine *meridionale, trans*-ständige Konformation einnimmt. Kristallisation von **56** aus Benzol bei Raumtemperatur und von **57** aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ liefert geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen, wobei beide Verbindungen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisieren (Abbildung 23). Aufgrund der Qualität des erhaltenen Datensatzes kann die Festkörperstruktur von **57** lediglich als Beleg für das Strukturmotiv herangezogen werden, wohingegen die Bindungsparameter nicht diskutiert werden können.

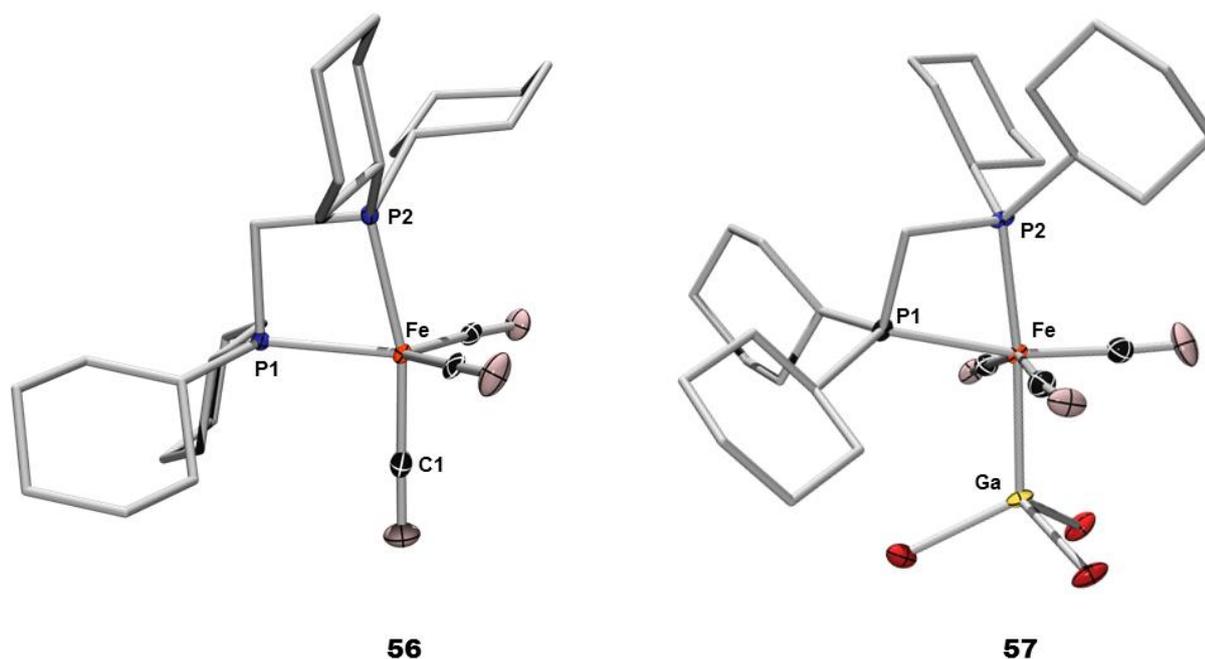


Abbildung 23: Molekülstrukturen von **56** und **57** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der dcpm-Liganden nicht dargestellt. Aufgrund der Qualität der Daten von **57** lassen sich keine Aussagen über Bindungslängen und -winkel treffen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: **56**: Fe–P1 220.9(3), Fe–P2 222.1(2), P2–Fe–C1 166.7(1), P1–Fe–P2 73.1(1).

Es ist ersichtlich, dass mit dem Chelatliganden dcpm eine Adduktbildung mit GaCl₃ stattfinden kann. Ein direkter Vergleich mit dem Komplex [(Cy₃P)₂(OC)₃Fe–GaCl₂][GaCl₄] (**54**) ist jedoch nicht möglich, da sich der sterische Anspruch der σ–Donoren PCy₃ und dcpm immer noch deutlich unterscheidet. Es zeigt sich allerdings, dass die *cis*-ständige Anordnung des Donorliganden in **57** deutlich mehr Raum für ungestörte Koordination der Lewis-Säure GaCl₃ bereitstellt.

1.4 DFT-Berechnungen zu den Eisencarbonyladdukten

Alle bisher strukturell charakterisierten GaCl₃-Addukte wurden auch durch quantenchemische Berechnungen von *Prof. Dr. Ashwini Kumar Phukan* untersucht. Hierzu wurden zum einen die Geometrie der Eisencarbonyladdukte optimiert und die berechneten Strukturparameter, im speziellen die Fe–Ga-Bindungslängen und die Cl–Ga–Cl-Winkelsummen, mit den experimentell erhaltenen Daten verglichen und zum anderen die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) berechnet (*Tabelle 10*).

Tabelle 10: Experimentelle und berechnete Fe–Ga-Bindungslängen, Cl–Ga–Cl-Winkelsummen und Bindungsdissoziationsenergien von Eisencarbonyladdukten.

	$d_{\text{exp.}}^{[a,b]}$ (Fe–Ga)	$d_{\text{calc.}}^{[b,c]}$ (Fe–Ga)	$\Sigma_{\text{Cl–Ga–Cl}}$ exp. [°] ^[a]	$\Sigma_{\text{Cl–Ga–Cl}}$ calc. [°] ^[c]	BDE ^[d] (M–Ga)
[(OC) ₅ Fe→GaCl ₃](32)	254.7(1)	263.8	324.5(1)	341.7	–27.80
[(Me ₃ P)(OC) ₄ Fe→GaCl ₃](36)	248.4(1)	251.0	312.4(2)	328.4	–41.33
[(^t BuNC)(OC) ₄ Fe→GaCl ₃](38)	249.7(1)	253.0	319.4(2)	332.0	–43.10
[(Me ₃ P) ₂ (OC) ₃ Fe→GaCl ₃](46)	246.1(1)	244.4	307.9(1)	317.2	–60.20
[(IMe) ₂ (OC) ₃ Fe→GaCl ₃](48)	244.4(1)	244.0	308.6(1)	327.2	–56.32
[(^t BuNC) ₂ (OC) ₃ Fe→GaCl ₃](49)	246.4(1)	246.5	313.3(2)	325.2	–56.00

[a] aus Festkörperstrukturen, [b] in [pm], [c] aus DFT-Berechnungen, [d] in kcal·mol^{–1}

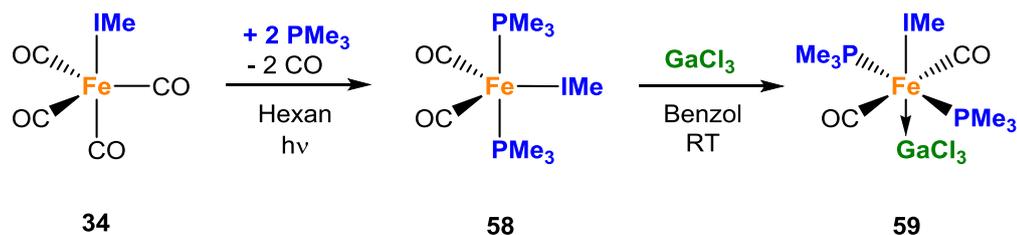
Die berechneten Fe–Ga-Bindungslängen und Cl–Ga–Cl-Winkelsummen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den kristallographischen Parametern und bestätigen somit den experimentell beobachteten Trend, dass mit zunehmender Anzahl an σ–Donorliganden die Fe–Ga-Bindungsabstände und der Pyramidalisierungsgrad zunehmen. Zudem belegen die Rechnungen, dass der NHC-substituierte Komplex mit dem kleinsten Fe–Ga-

Bindungsabstand den größten Pyramidalisierungswinkel aufweist. Demnach können auch quantenchemisch bestimmte Strukturparameter nicht eindeutig klären, welche Art von Ligand die Lewis-Basizität in Eisentricarbonylen am stärksten erhöht. Die Bindungsdissoziationsenergien lassen hingegen einen eindeutigen Trend für die Bildung der Addukte erkennen, wonach die Adduktbildung mit zunehmender Anzahl an σ -Donorliganden im Komplex favorisiert wird.

1.5 Eisendicarbonylkomplexe

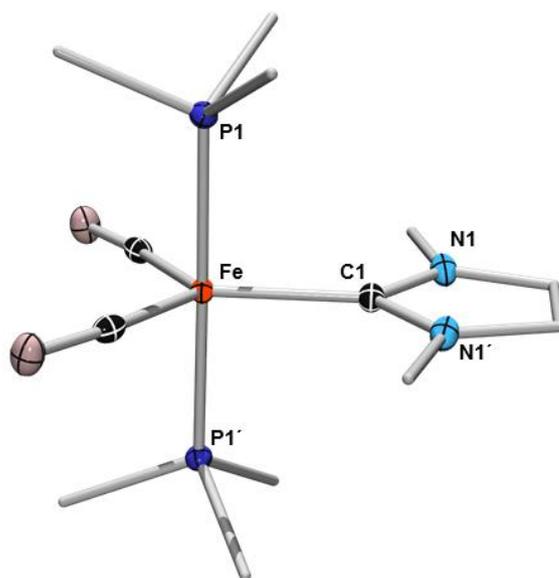
Der Austausch eines dritten Carbonylliganden durch einen σ -Donorliganden sollte die Lewis-Basizität der Eisencarbonyle noch weiter erhöhen. In der Literatur sind jedoch nicht viele neutrale Eisencarbonylkomplexe bekannt, bei denen mehr als zwei CO-Liganden aus $[(OC)_5Fe]$ durch andere Liganden ersetzt werden konnten. Am erfolgreichsten hat sich hierbei der Isocyanid-Ligand erwiesen, welcher sogar den Austausch aller Carbonylliganden ermöglicht.^[138] Eine weitere Möglichkeit ist durch Verwendung von bidentaten oder tridentaten Liganden gegeben, wodurch ebenfalls ein dritter CO-Ligand substituiert werden kann.^[145-148] Eisendicarbonyle mit nicht-chelatisierenden Liganden sind in der Literatur eher selten. Ein Beispiel hierfür ist mit dem $P(CF_3)_3$ -Liganden gelungen, mit dem drei CO-Liganden ersetzt werden konnten.^[149]

In der vorliegenden Forschungsarbeit ist die Synthese eines Eisendicarbonyls mit zwei Phosphan- und einem NHC-Liganden gelungen. Ein derartiges Substitutionsmuster ist bislang einzigartig. Die Darstellung des Komplexes $[(IMe)(PMe_3)_2(OC)_2Fe]$ (**58**) erfolgt hierbei durch Umsetzung von $[(IMe)(OC)_4Fe]$ (**34**) mit zwei Äquivalenten PMe_3 in Hexan bei Raumtemperatur unter photolytischen Bedingungen. Nach Aufarbeitung kann **58** in guten Ausbeuten von 86% als gelber Feststoff isoliert werden. Zur Abschätzung der Lewis-Basizität wird **58** anschließend mit einem Äquivalent $GaCl_3$ bei Raumtemperatur in Benzol versetzt, wodurch das Addukt $[(IMe)(PMe_3)_2(OC)_2Fe \rightarrow GaCl_3]$ (**59**) in moderaten Ausbeuten von 57% als schwach grüner Feststoff erhalten werden kann (*Schema 8*).



Schema 8: Darstellung des Eisendicarbonyls **58** und dessen Addukt **59**.

Bei Verwendung von nur einem Äquivalent PMe_3 verläuft die Reaktion nicht vollständig und es sind zwei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten. Dies deutet auf ein Produktgemisch aus dem heteroleptischen Komplex $[(\text{Ime})(\text{PMe}_3)(\text{OC})_3\text{Fe}]$ und **58** hin, wobei eine Abtrennung und Isolierung der heteroleptischen Spezies nicht möglich ist. Bei Verwendung von zwei Äquivalenten PMe_3 verläuft die Bildung von **58** selektiv und quantitativ, wie aus ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopischen Studien hervorgeht. Das ^{31}P -NMR-Signal von **58** wird bei $\delta = 42.8$ ppm detektiert und verschiebt sich bei Zugabe der Lewis-Säure GaCl_3 zu niedrigeren Frequenzen ($\delta = 18.1$ ppm), wodurch eine Adduktbildung bestätigt wird. Im IR-Spektrum von **58** ($1835, 1778 \text{ cm}^{-1}$) sind zwei Banden, im IR-Spektrum von **59** (1915 cm^{-1}) eine Bande für die CO-Streckschwingungen zu erkennen, wobei Letztere zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, was somit eine Adduktbildung weiter unterstützt. Während für **59** keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, gelingt dies für **58** durch Kristallisation aus Hexan bei -30 °C. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_12_1$ (Abbildung 24).



58

Abbildung 24: Molekülstruktur von **58** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PMe_3 - und des IMe -Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **58**: Fe–C1 200.8(2), Fe–P1 222.1(2), P2–Fe–C1 217.5(1), P1–Fe–C1 90.4(1).

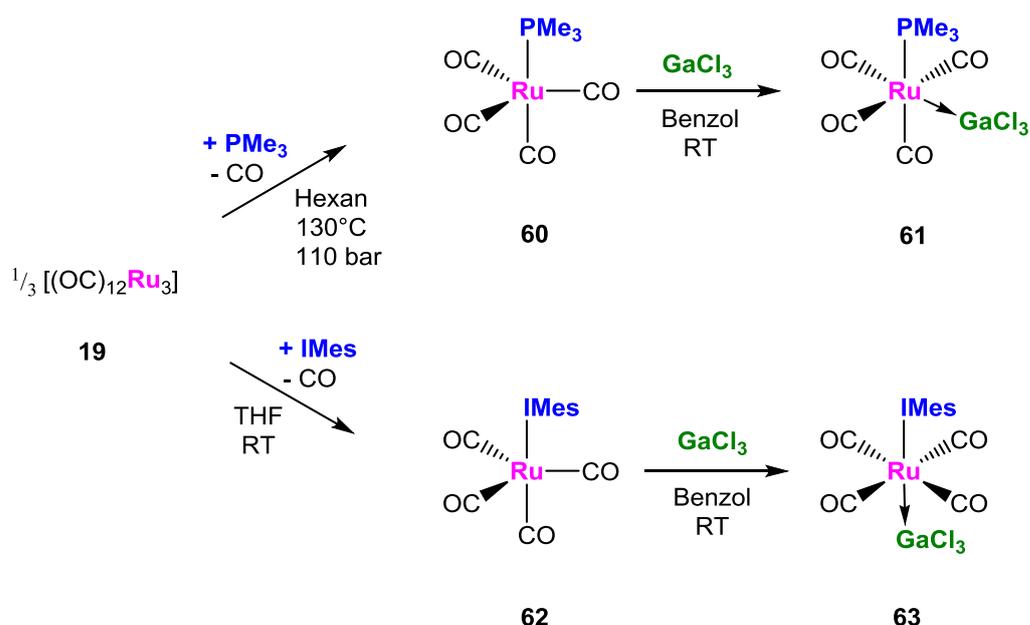
Die Molekülstruktur von **58** im Festkörper zeigt eine *meridionale, trans*-ständige Konformation, bei der die PMe_3 -Liganden die axialen Positionen besetzen und der IMe -Ligand in der äquatorialen Ebene sitzt. Komplex **58** stellt demnach eines der ersten NHC- und Phosphan-substituierten Eisendicarbonyle mit drei unverbrückten Donorliganden dar, welches zudem noch in guten Ausbeuten zugänglich ist. Dementsprechend ist auch das GaCl_3 -Addukt **59** das erste oktaedrische MOLP seiner Art, auch wenn dessen Festkörperstruktur bislang nicht bestimmt werden konnte.

2. Synthese und Reaktivität von Rutheniumcarbonylkomplexen

Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss der elektronischen und sterischen Eigenschaften verschiedener Liganden auf die Lewis-Basizität von Eisencarbonylen sowie deren Adduktbildung mit GaCl_3 eingehend untersucht. Im Folgenden soll nun der Einfluss des Zentralmetalls auf die Lewis-basischen Eigenschaften derartiger Carbonylkomplexe abgeschätzt werden. Um einen direkten Vergleich mit den bereits diskutierten Eisencarbonylen und deren Addukten zu ermöglichen, wird für die Rutheniumsysteme die gleiche Ligandenumgebung gewählt. Der Vergleich der M–Ga-Bindungslängen wird durch die unterschiedlichen Kovalenzradien^[26] der Metalle erschwert, daher wird diesbezüglich auf die d_{rel} -Werte zurückgegriffen.

2.1 Rutheniumtetracarbonyle und deren Addukte

Die Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Ru}]$ (**60**) erweist sich jedoch als nicht so einfach wie von $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Fe}]$ (**33**) und geht von $[(\text{OC})_{12}\text{Ru}_3]$ (**19**) aus. Zur Darstellung von **60** sind besondere Reaktionsbedingungen bei erhöhter Temperatur sowie Druck notwendig und gelingt in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *R. E. Cobble*, *F. W. B. Einstein* und *R. K. Pomeroy*.^[150] Hierbei wird ein Autoklav verwendet, um einen CO-Druck von 110 bar während der Reaktion zu erreichen. Nach Sublimation kann **60** in guten Ausbeuten von 73% als weißer Feststoff erhalten werden. Dessen Umsetzung mit einem Äquivalent GaCl_3 in Benzol liefert den Komplex $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Ru} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**61**), wobei die Adduktbildung erneut durch Bildung eines weißen Feststoffes bereits nach wenigen Minuten angezeigt wird. Nach Aufarbeitung kann **61** in guten Ausbeuten von 75% als farbloser Feststoff isoliert werden (*Schema 9*). Bei der Darstellung von $[(\text{IMes})(\text{CO})_4\text{Ru}]$ (**62**) kann indes auf die Verwendung eines Autoklaven verzichtet werden und folgt einer Literaturvorschrift von *M. L. Cole et al.*^[151] durch Umsetzung von **19** mit einem Äquivalent des IMes-Liganden bei Raumtemperatur in THF. Die Isolierung von **62** erfolgt als schwach orangefarbener Feststoff in guten Ausbeuten von 72%. Die Reaktion von **62** mit einem Äquivalent GaCl_3 bei Raumtemperatur in Benzol ist mit der Entstehung eines Feststoffes bereits nach wenigen Minuten verbunden und führt zur Bildung von $[(\text{IMes})(\text{CO})_4\text{Ru} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**63**), welches mit einer moderaten Ausbeute von 55% isoliert werden kann (*Schema 9*).



Schema 9: Darstellung der Rutheniumtetracarbonyle **60-63**.

Die Bildung der beiden Addukte **61** und **63** wird durch ^1H -NMR-spektroskopische Studien bestätigt und geht mit einer Verschiebung der beobachteten Signale zu höheren Frequenzen im Vergleich zu **60** und **62** einher. Zusätzlich wird für **63** eine Verschiebung des Signals zu niedrigeren Frequenzen im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet (Tabelle 11).

Tabelle 11: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **60-63**.

Ligand	$\delta (^1\text{H})$ [ppm]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}]
60	1.65 ^[a]	-1.14	2059, 1980, 1931 ^[c]
61	1.97 ^[a]	-15.4	2135, 2063, 2035 ^[c]
62	2.02, 2.12, 6.09, 6.78 ^[b]	-	2044, 2007, 1955, 1921 ^[b]
63	2.06, 2.39, 7.13, 7.42 ^[a]	-	2060 ^[c]

[a] gemessen in CD_2Cl_2 , [b] Lit.^[151], [c] gemessen in CH_2Cl_2

Durch die Anzahl der CO-Streckschwingungen in den IR-Spektren von **61** und **63** kann auf die Geometrie der Addukte geschlossen werden. Für **61** werden jedoch drei CO-Streckschwingungen aufgefunden, womit keine eindeutige Aussage bezüglich der Geometrie

gemacht werden kann. Eine *cis*-ständige Anordnung der Lewis-Säure GaCl₃ zum Donorliganden PMe₃ würde vier, eine *trans*-ständige Anordnung lediglich eine CO-Streckschwingung bedingen. Im IR-Spektrum von **63** ist hingegen nur eine Streckschwingung zu erkennen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass GaCl₃ *trans*-ständig zum Donorliganden IMes sitzt. Insgesamt kann für beide Addukte **61** und **63** eine Verschiebung der IR-Banden zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **60** beziehungsweise **62** beobachtet werden. Kristallisation von **61** aus Dichlormethan und **63** aus Fluorbenzol bei -30 °C liefert geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen. Hierbei kristallisiert **61** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna2*₁ und **63** in der monoklinen Raumgruppe *P2*₁/*n* (Abbildung 25).

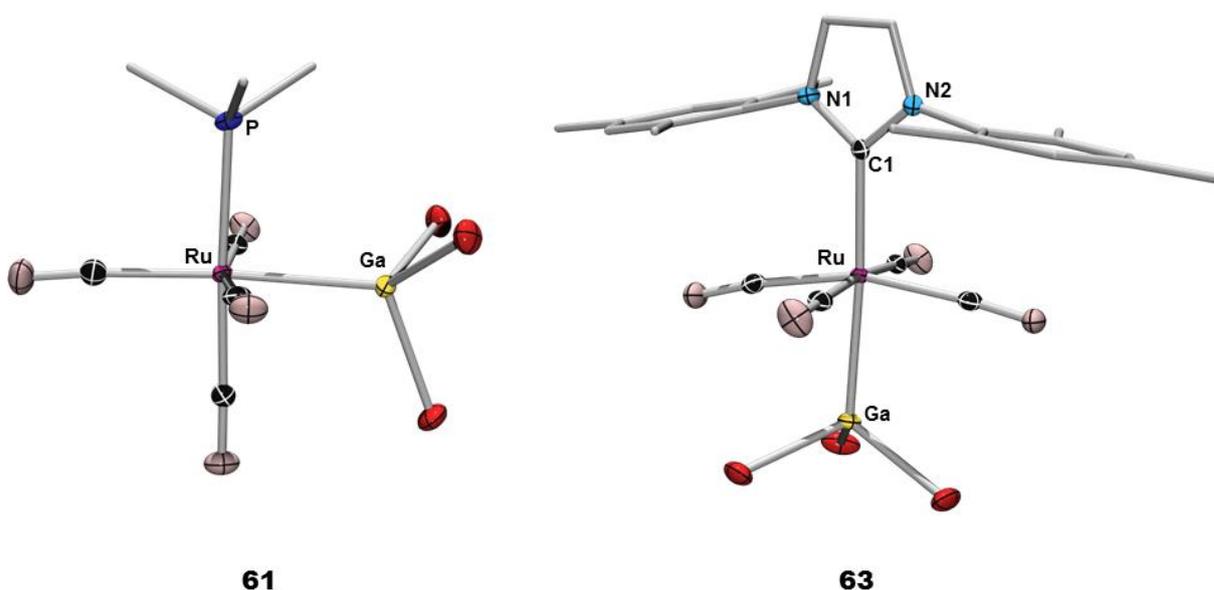


Abbildung 25: Molekülstrukturen von **61** und **63** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome des PMe₃- und des IMes-Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **61**: Ru–Ga 254.7(1), Ru–P 240.4(1), P–Ru–Ga 92.2(1). **63**: Ru–Ga 254.1(1), Ru–C1 217.2(2), C1–Ru–Ga 175.4(1).

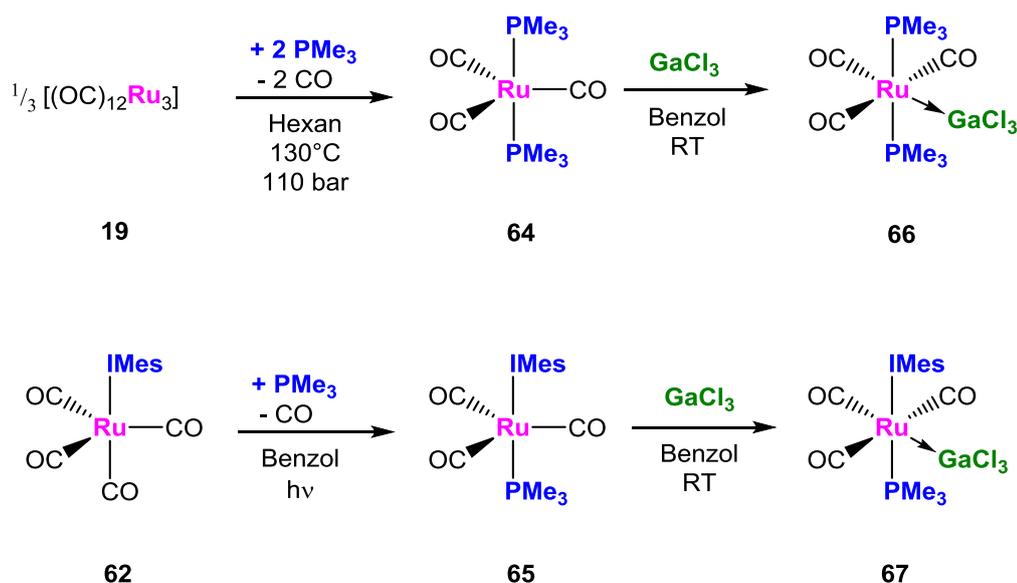
Die Molekülstrukturen im Festkörper von **61** und **63** bestätigen die von den spektroskopischen Daten vorhergesagte Geometrie. Der Ru–Ga-Bindungsabstand von 254.7(1) pm in **61** resultiert in einem d_{rel} -Wert von 0.95 und ist damit fast identisch zu den in **63** gefundenen Parametern (Ru–Ga: 254.1(1) pm; d_{rel} -Wert = 0.95). Somit besitzt die Ru–Ga-Bindung in beiden Fällen dativen Charakter. Auffallend ist, dass die unterschiedliche Position der Lewis-Säure GaCl₃ im Oktaeder von **61** und **63** kaum einen Einfluss auf die Ru–Ga-

Bindungslänge hat. Die Festkörperstrukturen von **61** und **63** zeigen demnach die gleiche geometrische Anordnung wie die analogen Eisentetracarbonyle **36** und **42**, womit ein direkter Vergleich der d_{rel} -Werte möglich wird. Diese unterschieden sich für die Ruthenium- (d_{rel} : **61** 0.95; **63** 0.95) und die entsprechenden Eisentetracarbonyladdukte (d_{rel} : **36** 0.98; **42** 0.99) deutlich, wobei die kleineren d_{rel} -Werte der Rutheniumverbindungen auf eine erhöhte Lewis-Basizität hindeuten könnten.

Dieser Trend wird durch den Vergleich der Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel von **61** und **63** ($\Sigma_{\text{Cl–Ga–Cl}}$: **61** 310.4(3)°; **63** 314.0(3)°) mit den entsprechenden Eisenanaloga ($\Sigma_{\text{Cl–Ga–Cl}}$: **36** 312.4(3)°; **42** 319.0(3)°) bestätigt. Der GaCl₃-Pyramidalisierungsgrad der jeweiligen Addukte (**61/36** und **63/42**) deutet auf eine erhöhte Lewis-Basizität der Rutheniumverbindungen hin. Zudem ist deutlich zu erkennen, dass die Winkelsumme der Cl–Ga–Cl-Winkel der Lewis-Säure kleiner ist, wenn diese eine axiale Position im Oktaeder besetzt. Somit lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem sterischen Einfluss der benachbarten Liganden und dem Pyramidalisierungsgrad von GaCl₃ herstellen.

2.2 Rutheniumtricarbonyle und deren Addukte

Auch die Rutheniumkomplexe sollten durch Substitution eines weiteren Carbonylliganden durch einen σ -Donorliganden eine Steigerung der Lewis-Basizität erfahren, weshalb die zwei Rutheniumtricarbonyle [(Me₃P)₂(OC)₃Ru] (**64**) und [(IMes)(Me₃P)(OC)₃Ru] (**65**) dargestellt werden. Die Synthese von **64** erfolgt analog zu **60** in einem Autoklaven unter den gleichen Bedingungen mit zwei Äquivalente PMe₃. Nach Sublimation kann **64** als weißer Feststoff in guten Ausbeuten von 80% erhalten werden. Um den sterischen Einfluss der Liganden auf die Adduktbildung mit GaCl₃ auch bei den Rutheniumcarbonylen untersuchen zu können, wird der heteroleptische Komplex **65** mit einem kleinen (PMe₃) und einem sterisch anspruchsvollen Liganden (IMes) dargestellt. Die Synthese gelingt hierbei durch Umsetzung von [(IMes)(OC)₄Ru] (**62**) mit einem Äquivalent PMe₃ unter photolytischen Bedingungen. Kristallisation aus Toluol liefert **65** als gelben, kristallinen Feststoff mit einer guten Ausbeute von 72%. Beide Rutheniumtricarbonyle **64** und **65** werden anschließend mit einem Äquivalent GaCl₃ in Benzol zu den entsprechenden Addukten umgesetzt (*Schema 10*).



Schema 10: Darstellung der Rutheniumtricarbonyle **64-67**.

Nach Aufarbeitung können die Komplexe $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Ru} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**66**) und $[(\text{IMes})(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Ru} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**67**) in guten Ausbeuten von 83% beziehungsweise 66% isoliert werden. Die Adduktbildung wird durch ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt. In beiden Fällen wird eine charakteristische Verschiebung der ^1H -NMR-Signalsätze zu höheren beziehungsweise des ^{31}P -NMR-Signals zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zu den jeweiligen Ausgangsverbindungen beobachtet (*Tabelle 12*).

Tabelle 12: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **64-67**.

	Ligand	$\delta (^1\text{H})$ [ppm] ^[a]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] ^[b]
64	PMe ₃	1.59	1.83	1876
66		1.88	-14.8	2086, 2022, 1988
65	IMes+PMe ₃	1.32, 2.07, 2.34, 6.99	8.93	1858
67		1.63, 2.26, 2.36, 7.06, 7.20	-16.2	2079, 2015, 1982

[a] gemessen in CD_2Cl_2 , [b] gemessen in CH_2Cl_2

Interessanterweise wird für **67** im Gegensatz zur Eisenverbindung **51** nur ein Signalsatz in den NMR-Spektren erhalten, was auf die Bildung eines einzigen Isomers hinweist. Die CO-Streckschwingungen von **66** und **67** werden jeweils mit drei Banden im IR-Spektrum

beobachtet, was auf eine *meridionale* Konformation schließen lässt. Für die Ausgangsverbindungen **64** und **65** wird hingegen jeweils nur eine CO-Streckschwingung detektiert, was eine *trans*-ständige Anordnung der beiden Donorliganden zueinander vermuten lässt.

Kristallisation aus einer gesättigten Toluollösung von **65** bei Raumtemperatur liefert geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Auch für **66** aus Dichlormethan und **67** aus Fluorbenzol können durch Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Hierbei kristallisiert **65** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, **66** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und **67** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 26).

Die Molekülstrukturen von **65-67** im Festkörper bestätigen die bereits durch spektroskopische Studien vermuteten Konformationen. Das Addukt **66** weist einen Ru–Ga-Bindungsabstand von 254.0(2) pm auf, woraus sich ein d_{rel} -Wert von 0.95 ergibt. Im Vergleich zum Eisenanalogon **46** (d_{rel} : 0.97) mit der gleichen *meridionalen*, *trans*-ständigen Konformation deutet der kleinere d_{rel} -Wert von **66** demnach eine höhere Lewis-Basizität der Rutheniumverbindung an, was durch eine kleinere Winkelsumme der Cl–Ga–Cl-Winkel in **66** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: $303.1(1)^{\circ}$) im Vergleich zu **46** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: $307.9(1)^{\circ}$) weiter untermauert wird. Die Ru–Ga-Bindungslänge in **67** (255.4(1) pm) liefert einen identischen d_{rel} -Wert von 0.95, was eine vergleichbare Lewis-Basizität nahe legt.

Wiederum weist der heteroleptische Rutheniumkomplex **67** einen kleineren d_{rel} -Wert auf als die analoge Eisenverbindung (d_{rel} : **51b** 0.98), was die gesteigerte Lewis-Basizität von Ruthenium im Vergleich zu Eisen aufzeigt. Dieser Befund wird jedoch durch Vergleich des GaCl_3 -Pryramidalisierungsgrades in beiden Verbindungen ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: **67** $307.9(1)^{\circ}$; **51b** $305.7(2)^{\circ}$) nicht unterstützt. Hier ist die Winkelsumme der Cl–Ga–Cl-Winkel in der Eisenverbindung **51b** kleiner als in dem Rutheniumcarbonyl **67**. Demnach kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob das heteroleptische Rutheniumtricarbonyl **65** eine höhere oder niedrigere Lewis-Basizität als **50** aufweist.

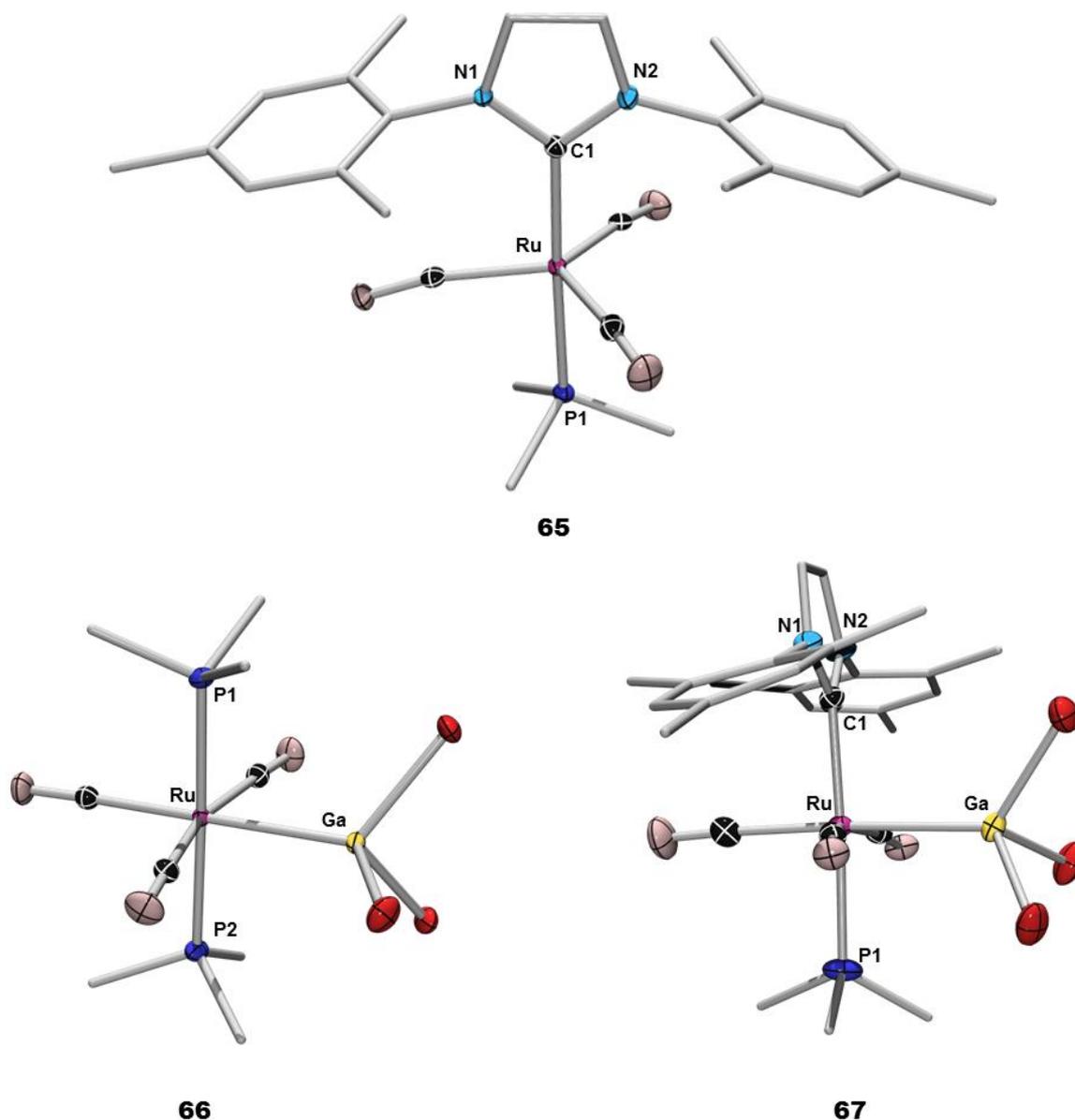
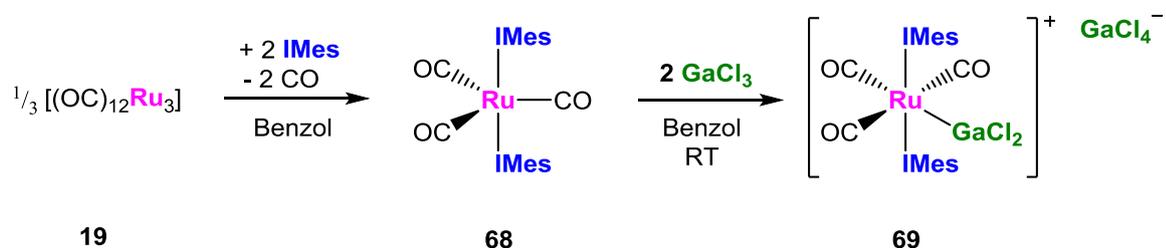


Abbildung 26: Molekülstrukturen von **65**, **66** und **67** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PMe_3 - und der IMes-Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **65**: Ru–P1 229.3(1), Ru–C1 208.7(2), P1–Ru–C1 177.6(1). **66**: Ru–Ga 254.0(2), Ru–P1 238.6(2), Ru–P2 237.9(2), P1–Ru–Ga 90.2(1), P2–Ru–Ga 90.1(1), P1–Ru–P2 176.3(1). **67**: Ru–Ga 255.4(1), Ru–P1 239.8(1), Ru–C1 214.0(4), P1–Ru–Ga 89.0(3), C1–Ru–Ga 93.9(1), P1–Ru–C1 177.1(1).

Wie im Kapitel 1.3.3 gezeigt wurde, sind keine GaCl_3 -Addukte von Eisencarbonylen mit sterisch anspruchsvollen Liganden zugänglich und es werden stattdessen Komplexe mit kationischen $[\text{GaCl}_2]^+$ -Einheiten gebildet. Da der Kovalenzradius von Ruthenium deutlich größer ist als der von Eisen soll im Folgenden untersucht werden, ob Rutheniumtricarbonyle mit zwei sterisch anspruchsvollen Liganden mit GaCl_3 zu einem einfachen Addukt umgesetzt

werden können. Hierzu wird der bereits literaturbekannte Komplex $[(\text{IMes})_2(\text{OC})_3\text{Ru}]$ (**68**) dargestellt, jedoch nicht nach der Vorschrift von *M. K. Whittlesey*^[152] durch Carbonylierung von $[(\text{IMes})(\text{H}_2\text{O})(\text{OC})\text{RuH}_2]$, sondern durch Umsetzung von $[(\text{OC})_{12}\text{Ru}_3]$ (**19**) mit zwei Äquivalenten IMes in THF. Nach Aufarbeitung kann **68** als orange-farbener Feststoff in einer guten Ausbeute von 90% erhalten werden. Die anschließende Umsetzung von **68** mit einem Äquivalent GaCl_3 in Benzol führt laut NMR-Spektroskopie zu einer Adduktbildung, wobei im ^1H -NMR-Spektrum jedoch noch Edukt detektiert werden kann. Deshalb wird ein weiteres Äquivalent GaCl_3 hinzugegeben, was zu einem vollständigen Umsatz von **68** führt. Die 1:2-Stöchiometrie dieser Reaktion legt nahe, dass auch für Ruthenium der kationische Komplex $[(\text{IMes})_2(\text{OC})_3\text{Ru}-\text{GaCl}_2]$ (**69**) mit einem $[\text{GaCl}_4]^-$ -Gegenion gebildet wird (Schema 11).



Schema 11: Darstellung des kationischen Komplexes $[(\text{IMes})_2(\text{OC})_3\text{Ru}-\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ (**69**).

Die Adduktbildung kann durch IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden, wobei eine Verschiebung der Signale von **69** ($\delta = 1.94, 2.38, 7.08, 7.23$ ppm) zu höheren Frequenzen zu beobachten ist (vgl. **68**: $\delta = 1.90, 2.34, 6.79, 6.84$ ppm). Auch die Banden der CO-Streckschwingungen im IR-Spektrum belegen eine erfolgreiche Umsetzung. So zeigt **68** zwei Streckschwingungen, obwohl auch hier aufgrund der NMR-Daten eine *trans*-ständige Anordnung der beiden Donorliganden und somit nur eine Bande im IR-Spektrum zu erwarten ist. Dieses Verhalten kann analog zum Eisenkomplex $[(\text{IMes})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**53**) auf die Abweichung von der idealen D_{3h} -Symmetrie zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu zeigt das IR-Spektrum von **69** drei CO-Streckschwingungen ($2049, 2033, 1985 \text{ cm}^{-1}$), die im Vergleich zu **68** ($1870, 1833 \text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Demnach kann von einer *meridionalen, trans*-ständigen Konformation in **69** ausgegangen werden. Da **68** bislang noch nicht strukturell im Festkörper charakterisiert wurde, werden durch Kristallisation aus Toluol bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, wobei **68** in der triklinen Raumgruppe $P-1$ kristallisiert (Abbildung 27).

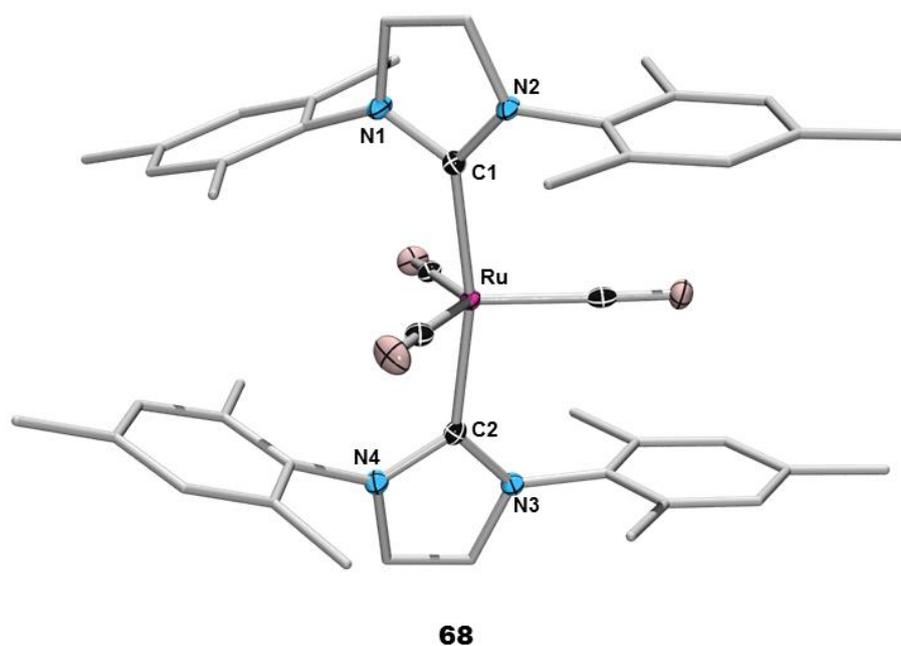


Abbildung 27: Molekülstruktur von **68** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der IMes-Liganden nicht dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **68** enthält drei unabhängige Moleküle. Bindungslängen und -winkel weichen aber nur unwesentlich voneinander ab, weshalb nur eines der Moleküle abgebildet und diskutiert wird. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **68**: Ru–C1 211.3(2), Ru–C2 211.9(2), C1–Ru–C2 167.5(1).

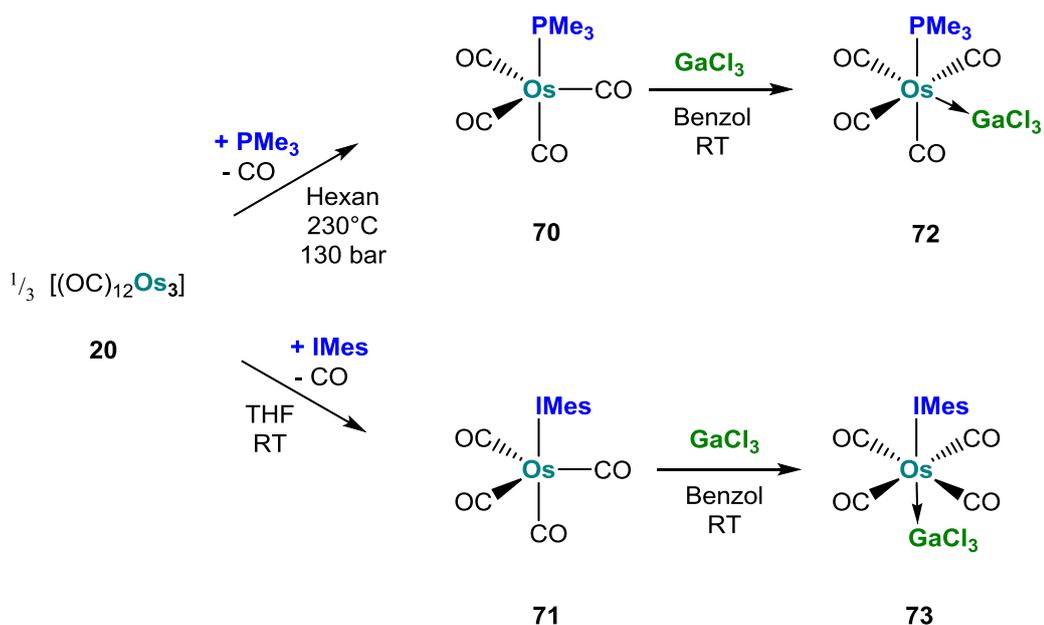
Der C1–Ru–C2-Winkel von 167.5(1)° zeigt eine deutliche Abweichung der beiden Donorliganden von der Linearität an, was das Auftreten zweier CO-Streckschwingungen im IR-Spektrum durch eine Abweichung von der idealen D_{3h} -Symmetrie erklärt. Für das Addukt **69** ist es bislang nicht gelungen, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die beobachtete Stöchiometrie der Reaktion lässt jedoch auch bei Ruthenium eine Dismutierung von GaCl_3 zu einem $[\text{GaCl}_2]^+$ - und einem $[\text{GaCl}_4]^-$ -Fragment vermuten. Demzufolge ist trotz des größeren Kovalenzradius von Ruthenium der sterische Anspruch der beiden IMes-Liganden vermutlich immer noch zu groß, um ein GaCl_3 an das abgeschirmte Zentralatom zu koordinieren.

3. Synthese und Reaktivität von Osmiumcarbonylkomplexen

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Übergang von Eisencarbonylen zu den größeren Rutheniumanaloga vermutlich eine Erhöhung der Lewis-Basizität zur Folge hat. Für Ruthenium und Osmium finden sich hingegen ähnliche Kovalenzradien. Osmium befindet sich jedoch in der 6. Periode und unterliegt relativistischen Effekten, wodurch es zu einer Kontraktion und energetischen Absenkung der $6s$ -Orbitale und einer Expansion und energetischen Anhebung der $5d$ -Orbitale kommt. Demzufolge sind die s -Elektronen näher am Kern lokalisiert, was zu einer höheren Abschirmung und zu einer erhöhten Elektronendichte führt.^[153-154] In Erwartung einer gesteigerten Lewis-Basizität werden analoge Osmiumcarbonyle sowie deren GaCl_3 -Addukte dargestellt, wodurch auch die Reihe der Gruppe 8-Metalle vervollständigt wird.

3.1 Osmiumtetracarbylyle und deren Addukte

Die Darstellung der Osmiumtetracarbylyle erfolgt analog zu den entsprechenden Rutheniumverbindungen, wobei als Ausgangsverbindung $[(\text{OC})_{12}\text{Os}_3]$ (**20**) dient. Zur Darstellung des Komplexes $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Os}]$ (**70**) wird **20** in Hexan mit einem Äquivalent PMe_3 versetzt und anschließend die Reaktion in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 230°C und einem CO -Druck von 130 bar durchgeführt. Nach 72 h kann **70** nach Sublimation in guten Ausbeuten von 60% als farbloser Feststoff isoliert werden. Wie bei der Synthese von $[(\text{IMes})(\text{OC})_4\text{Ru}]$ (**62**) gelingt die Darstellung von $[(\text{IMes})(\text{OC})_4\text{Os}]$ (**71**) ohne die Verwendung eines Autoklaven durch einfache Umsetzung von **20** mit einem Äquivalent IMes in THF. Kristallisation aus Dichlormethan liefert **71** in einer moderaten Ausbeute von 52% als schwach gelben Feststoff (*Schema 12*). **71** stellt hierbei das erste Osmiumcarbonyl mit einem NHC als σ -Donorligand dar. Für die Adduktsynthese wurden **70** und **71** jeweils mit einem Äquivalent GaCl_3 in Benzol versetzt, wobei in beiden Fällen die Bildung eines Feststoffs beobachtet werden kann. Nach Aufarbeitung können die Komplexe $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Os}\rightarrow\text{GaCl}_3]$ (**72**) und $[(\text{IMes})(\text{OC})_4\text{Os}\rightarrow\text{GaCl}_3]$ (**73**) in guten beziehungsweise moderaten Ausbeuten (**72**: 86%; **73**: 41%) isoliert werden (*Schema 12*).



Schema 12: Darstellung der Osmiumtetracarbonyle 70-73.

Die Adduktbildung kann hierbei erneut IR- und NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Demnach zeigten die ^1H -NMR-Spektren für beide Addukte die typische Verschiebung der Signale zu höheren sowie das ^{31}P -NMR-Spektrum von 72 die charakteristische Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen 70 und 71 (Tabelle 13).

Tabelle 13: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 70-73.

Ligand	$\delta (^1\text{H})$ [ppm] ^[a]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] ^[b]	
70	PMe ₃	1.85	-52.6	2057, 1971, 1929
72	PMe ₃	2.11	-55.2	2060, 1971, 1945, 1932
71	IMes	2.01, 2.12, 6.06, 6.79	-	2040, 1958, 1914
73	IMes	2.05, 2.39, 7.14, 7.44	-	2044

[a] gemessen in CD_2Cl_2 , [b] gemessen in CH_2Cl_2

Die IR-Spektren von 72 und 73 lassen zu höheren Wellenzahlen verschobene Banden für die CO-Streckschwingung erkennen, was die Bildung von GaCl_3 -Addukten weiter untermauert. Hierbei zeigt 72 vier Carbonylschwingungen, was auf eine *cis*-ständige Anordnung der Lewis-Säure zum Donorliganden schließen lässt. Bei 73 ist hingegen nur eine

Carbonylschwingung zu beobachten, was eine *trans*-ständige Anordnung der Lewis-Säure zum Donorliganden vermuten lässt (Tabelle 13). Da der Komplex [(IMes)(OC)₄Os] (**71**) ebenfalls noch nicht literaturbekannt ist, wird dieser auch durch IR- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Zudem können geeignete Einkristalle durch Kristallisation aus einer gesättigten Dichlormethanlösung bei –30 °C erhalten werden, wobei **71** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* kristallisiert (Abbildung 28).

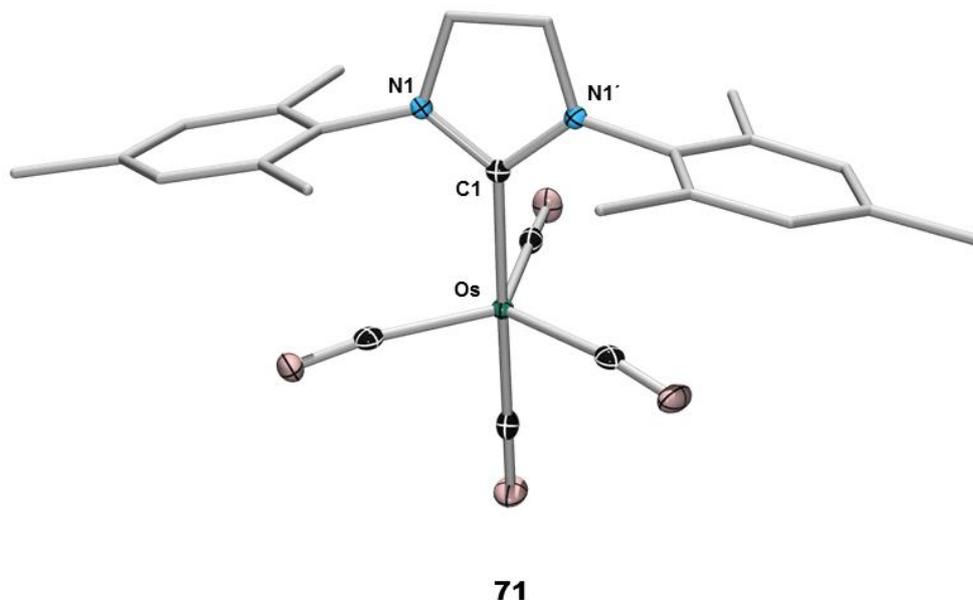


Abbildung 28: Molekülstruktur von **71** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome des IMes-Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]:**71**: Os–C1 213.8(3).

Die Molekülstruktur von **71** im Festkörper zeigt die gleiche Symmetrie wie die literaturbekannte analoge Rutheniumverbindung.^[151] In beiden Fällen nimmt der IMes-Ligand eine axiale Position in der trigonalen Bipyramide ein. Auch die GaCl₃-Addukte **72** und **73** können kristallographisch im Festkörper charakterisiert werden. Kristallisation von **72** aus Dichlormethan und **73** aus Fluorbenzol bei –30 °C liefert hierbei geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen. Das Addukt **72** kristallisiert hierbei in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ und **73** in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* (Abbildung 29).

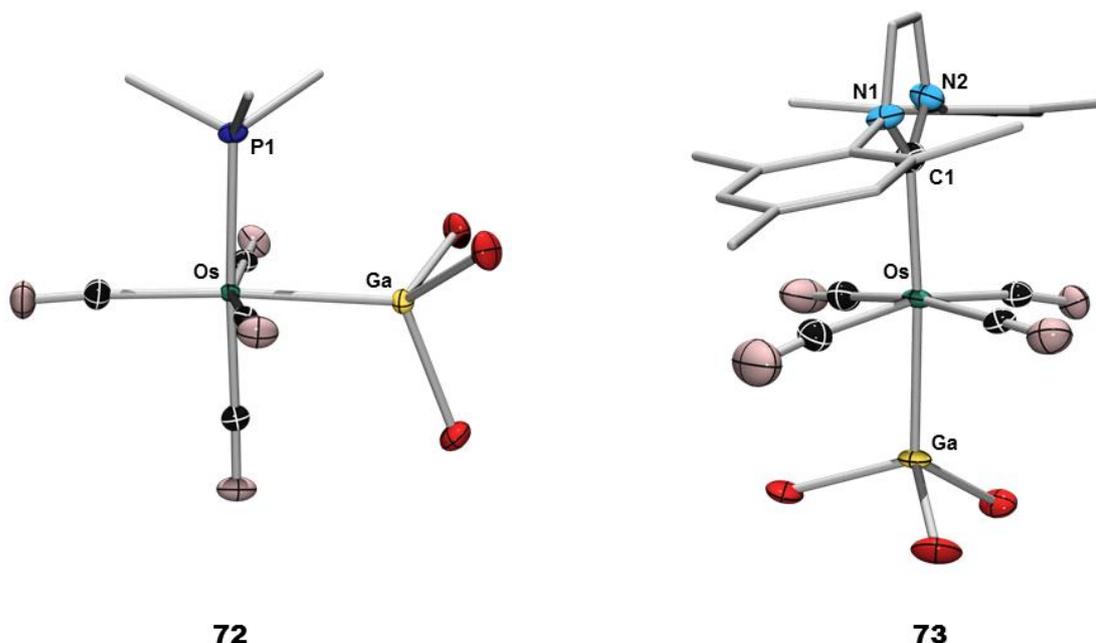


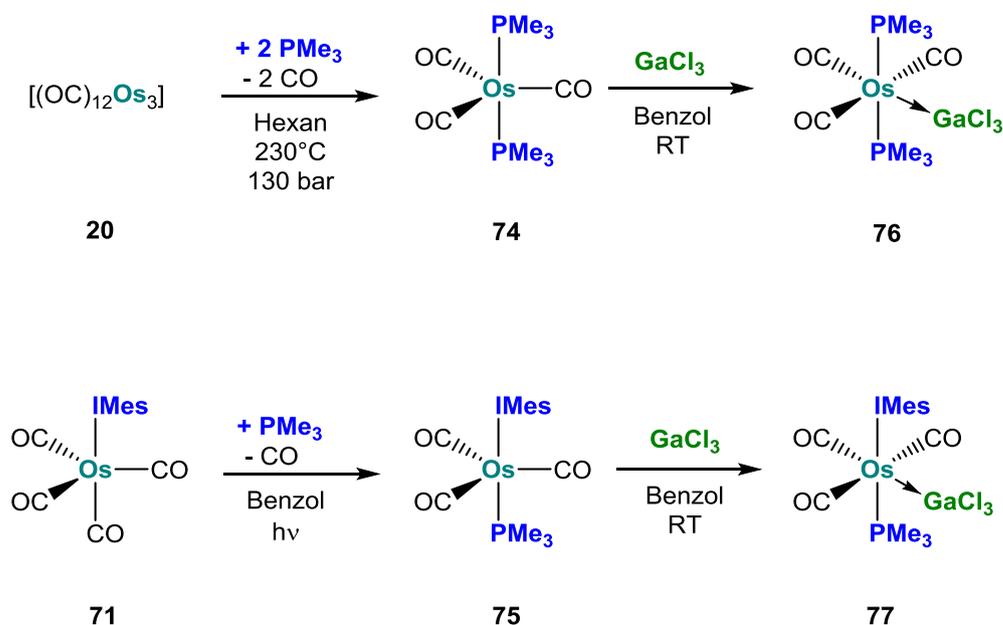
Abbildung 29: Molekülstrukturen von **72** und **73** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome des PMe_3 - und des IMes-Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **72**: Os–Ga 257.4(1), Os–P1 242.1(2), P1–Os–Ga 92.2(1). **73**: Os–Ga 257.5(2), Os–C1 218.9(5), C1–Os–Ga 178.0(1).

Aus den Os–Ga-Bindungsabständen von **72** (257.4(1) pm) und **73** (257.5(2) pm) ergeben sich d_{rel} -Werte von 0.97, welche im Vergleich zu den analogen Rutheniumcarbonylen **61** und **63** (d_{rel} : 0.95) geringfügig größer sind. Demzufolge scheint die Lewis-Basizität in den Osmiumcarbonylen nicht erhöht zu sein, weshalb eine leicht erhöhte Elektronendichte in den Osmiumverbindungen vermutlich nicht mit einer erhöhten Lewis-Basizität korreliert. Im Vergleich zu den analogen Eisencarbonylen **36** und **42** (d_{rel} : 0.98 und 0.99) deuten die Osmiumcarbonyle **72** und **73** jedoch erwartungsgemäß eine höhere Lewis-Basizität an. Aus der Winkelsumme der Cl–Ga–Cl-Winkel ergibt sich für **72** (310.1(2)°) ein größerer Pyramidalisierungsgrad als für **73** (313.9(2)°). Somit weist das Addukt **73** mit der *trans*-ständigen Lewis-Säure eine größere Winkelsumme auf als das Addukt **72** mit einer *cis*-Anordnung. Dieser Trend wurde bereits bei den analogen Rutheniumaddukten beobachtet ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: **66** 303.1(1)°; **67** 307.9(1)°), jedoch mit kleineren Winkelsummen. Dieser Befund deckt sich mit den Os–Ga-Abständen und unterstreicht damit, dass die Osmiumverbindungen weniger Lewis-basisch sind als die entsprechenden Rutheniumkomplexe. In Übereinstimmung mit den d_{rel} -Werten sind auch die Winkelsummen von **72** und **73** kleiner als

die der analogen Eisenaddukte **36** und **42** ($\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}}$: **36** 312.4(3)°; **42** 319.0(3)°). Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Lewis-Basizität der Osmiumverbindungen zwischen den Eisen- und den Rutheniumverbindungen einzuordnen ist.

3.2 Osmiumtricarbonyle und deren Addukte

Erste Untersuchungen an Osmiumtetracarbonylen haben gezeigt, dass sich der für Eisen und Ruthenium beobachtete Trend einer steigenden Lewis-Basizität innerhalb der Gruppe 8 im Periodensystem nicht fortsetzt. Um diese Aussage verallgemeinern zu können, werden auch Osmiumtricarbonyle dargestellt, was zudem einen Vergleich zwischen verschiedenen Osmiumverbindungen ermöglicht. Hierzu wird der Komplex $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Os}]$ (**74**) im Autoklaven unter analogen Bedingungen wie bei **70** unter Verwendung von zwei Äquivalenten PMe_3 dargestellt. Nach Sublimation kann **74** in moderaten Ausbeuten von 58% als farbloser Feststoff erhalten werden. Zusätzlich wird der heteroleptische Komplex $[(\text{IMes})(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Os}]$ (**75**) durch Umsetzung von $[(\text{IMes})(\text{OC})_4\text{Os}]$ (**71**) mit einem Äquivalent PMe_3 unter photolytischen Bedingungen dargestellt, der nach Aufarbeitung in guten Ausbeuten von 84% ebenfalls als farbloser Feststoff isoliert wird (*Schema 13*).



Schema 13: Darstellung der Osmiumtricarbonyle **74-77**

Die Osmiumtricarbonyl **74** und **75** werden anschließend durch Umsetzung mit einem Äquivalent GaCl₃ in Benzol zu den Addukten [(Me₃P)₂(OC)₃Os→GaCl₃] (**76**) und [(IMes)(Me₃P)(OC)₃Os→GaCl₃] (**77**) umgesetzt, welche nach Kristallisation in guten Ausbeuten von 74% (**76**) und 70% (**77**) als farblose Feststoffe erhalten werden (Schema 13). Erneut wird keine Isomerenbildung bei dem heteroleptischen Addukt **77** beobachtet (vgl. **67**). Die Adduktbildung kann in beiden Fällen durch ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Hierbei wird eine Verschiebung der Signale der Addukte **76** und **77** zu höheren (¹H-NMR) beziehungsweise niedrigeren (³¹P-NMR) Frequenzen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **74** und **75** (Tabelle 14) beobachtet.

Tabelle 14: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **74-77**.

	Ligand	δ (¹ H) [ppm] ^[a]	δ (³¹ P{ ¹ H}) [ppm] ^[a]	ν _{CO} [cm ⁻¹] ^[b]
74	PMe ₃	1.79	-49.4	1873
76		2.07	-55.7	2086, 2015
75	IMes+PMe ₃	1.18, 2.14, 2.24, 6.11, 6.86	-46.4	1853
77		1.81, 2.23, 2.38, 7.09, 7.20	-60.3	2081, 2007

[a] gemessen in CD₂Cl₂, [b] gemessen in CH₂Cl₂

Auch die Banden in den IR-Spektren von **76** und **77** bestätigen die Adduktbildung durch eine Verschiebung der CO-Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen. Während die Ausgangsverbindungen **74** und **75** jeweils eine CO-Streckschwingung zeigen, was eine *trans*-ständige Anordnung der beiden Donorliganden andeutet, werden bei den Addukten **76** und **77** je zwei Streckschwingungen für die Carbonylliganden aufgefunden, was typisch für eine *faciale*, *cis*-ständige Anordnung im Oktaeder ist (Tabelle 14).

Geeignete Einkristalle von **75**, **76** und **77** für Röntgenstrukturanalysen können durch Kristallisation aus Toluol (**75**), Dichlormethan (**76**) beziehungsweise Fluorbenzol (**77**) bei -30 °C erhalten werden. Hierbei kristallisieren **75**, **76** und **77** in den monoklinen Raumgruppen *C2/m*, *P2₁/n* beziehungsweise *P2₁/c* (Abbildung 30).

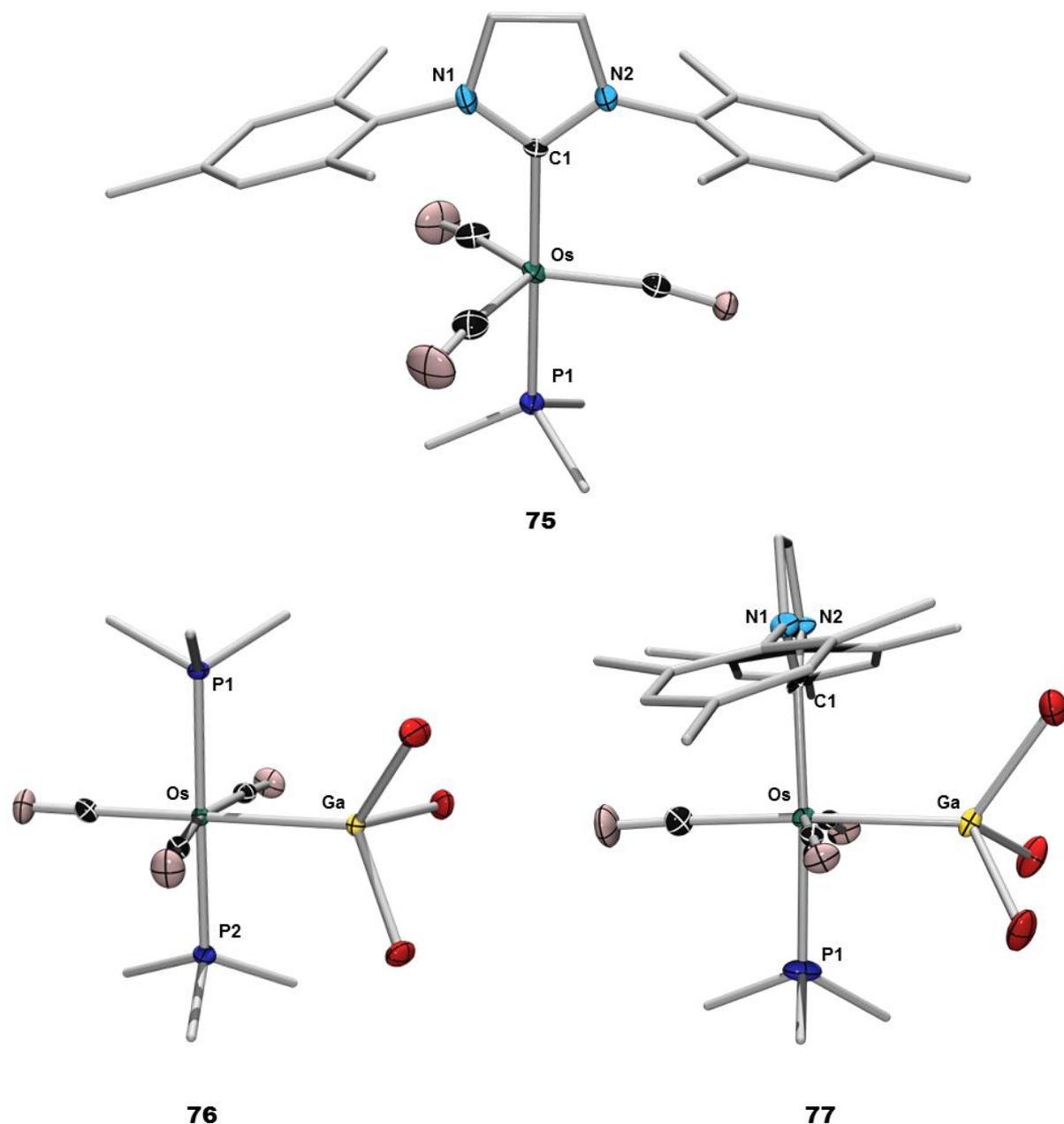


Abbildung 30: Molekülstrukturen von **75**, **76** und **77** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PMe_3 - und der IMes -Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **75**: Os–C1 213.6(1), Os–P1 233.5(2), C1–Os–P1 179.7(1). **76**: Os–Ga 256.3(1), Os–P1 238.9(1), Os–P2 239.4(1), P1–Os–P2 176.7(1), P1–Os–Ga 90.0(1), P2–Os–Ga 90.3(1). **77**: Os–Ga 257.3(1), Os–C1 214.3(4), Os–P1 240.6(1), C1–Os–P1 177.8(1), C1–Os–Ga 93.2(1), P1–Os–Ga 89.0(1).

Die Festkörperstrukturen von **76** und **77** bestätigen die vermutete *faciale*, *cis*-ständige Konformation nicht. Stattdessen ist für beide Addukte eine *meridionale* Anordnung der Donorliganden und des GaCl_3 im Oktaeder zu erkennen. Weiterhin stehen die beiden

σ -Donorliganden sowohl in **76**, als auch im heteroleptischen Komplex **77** *trans* zueinander. Diese Konformation würde theoretisch jedoch drei CO-Streckschwingungen im den IR-Spektren erwarten lassen. Das Fehlen einer Bande kann somit nur durch Überlagerung der einzelnen CO-Schwingungsbanden erklärt werden.

Die Os–Ga-Bindungslängen von **76** (256.3(1) pm) und **77** (257.3(1) pm) liefern d_{rel} -Werte von 0.96 beziehungsweise 0.97, welche somit beide im Bereich einer dativen Bindung liegen. Die Unterschiede zu den Osmiumcarbonyladdukten **72** und **73** sind jedoch gering, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich die Lewis-Basizität der Osmiumcarbonyle durch Austausch eines zweiten Carbonyl- durch einen σ -Donorliganden nur minimal erhöht. Ein Vergleich der d_{rel} -Werte von **76** und **77** mit den analogen Eisen- und Rutheniumverbindungen bestätigt den bereits bei den Tetracarbonylen beobachteten Trend einer Mittelstellung der Osmiumkomplexe im Hinblick auf die Lewis-Basizität (*Tabelle 15*).

Tabelle 15: Übersicht ausgewählter Eisen-, Ruthenium- und Osmiumtricarbonyle mit d_{rel} -Werten und Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel.

Verbindung	d_{rel}	$\Sigma_{\text{Cl-Ga-Cl}} [^\circ]$
$[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (46)	0.97	307.9(1)
$[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Ru} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (66)	0.95	303.1(1)
$[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Os} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (76)	0.96	303.2(2)
$[(\text{IMes})(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (51)	0.98 ^[a]	305.7(2) ^[a]
$[(\text{IMes})(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Ru} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (67)	0.95	307.9(1)
$[(\text{IMes})(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Os} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (77)	0.97	304.2(2)

[a] Wert des Isomers mit der gleichen Ligandenanordnung

Generell unterscheiden sich die d_{rel} -Werte der M–Ga-Bindungen in den Gruppe 8-Tricarbonylen nur sehr wenig. Die Analyse der Werte aus *Tabelle 15* ermöglicht jedoch eine erste Einordnung der unterschiedlichen Spezies nach der Lewis-Basizität des Zentralmetalls in der Reihenfolge Fe < Os < Ru. Dieser Trend wird aber durch die Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel nicht eindeutig bestätigt (*Tabelle 15*). Der Pyramidalisierungsgrad der zweifach Phosphan-substituierten Tricarbonyle ist für Ruthenium und Osmium nahezu identisch, was auf eine ähnliche Lewis-Basizität schließen lässt. Im Gegensatz dazu erlauben die Werte der heteroleptischen Komplexe keine genaue Aussage, da hier die

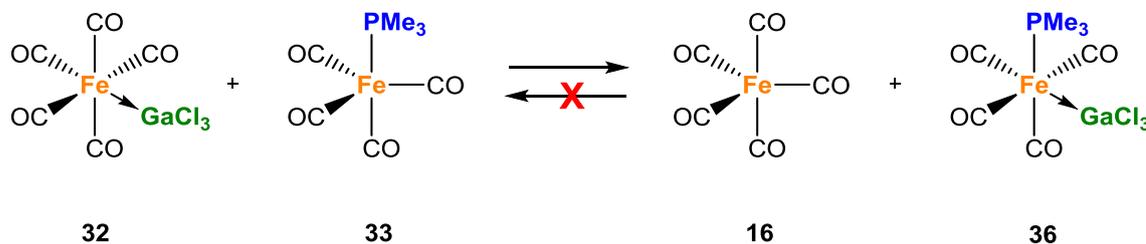
Osmiumverbindung den kleinsten und der Rutheniumkomplex den größten Pyramidalisierungsgrad aufweist. Somit kann nicht abschließend geklärt werden, welches der drei Gruppe 8-Metalle die höchste Lewis-Basizität in Carbonylkomplexen zeigt.

Auf die Synthese von Osmiumtricarbonylen mit zwei sterisch anspruchsvollen Liganden wird aufgrund der relativistischen Effekte verzichtet, welche auch die Bindungslängen in Osmiumverbindungen beeinflussen können. Der Kovalenzradius von Osmium entspricht ungefähr dem von Ruthenium und somit steht ähnlich wenig Raum für eine Adduktbildung mit GaCl_3 zur Verfügung.

4. Transferexperimente

Die strukturellen Parameter der GaCl₃-Addukte lassen zwar eine erste Abschätzung in Bezug auf die Lewis-Basizität der Gruppe 8-Carbonyle zu, eine eindeutige Klassifizierung war bisher jedoch nicht möglich. Deshalb werden zusätzlich Transferexperimente zwischen den verschiedenen Addukten durchgeführt. Hierbei wird sowohl der Einfluss des Ligandentyps, des Zentralmetalls, als auch die Anzahl der σ-Donorliganden auf die Lewis-Basizität der Komplexe untersucht. Experimentell wird hierbei eine Mischung eines GaCl₃-Addukts und eines Lewis-basischen Metallcarbonyls in einem J.-Young-NMR-Rohr gelöst und eine eventuelle Übertragung der Lewis-Säure vom Addukt auf das Metallcarbonyl durch NMR-Spektroskopie belegt.

Zunächst wird der Einfluss der Anzahl an σ-Donorliganden auf die Lewis-Basizität der Komplexe untersucht. Der Vergleich der Strukturparameter von [(OC)₅Fe] (**16**) mit [(Me₃P)(OC)₄Fe] (**33**) deuten an, dass der PMe₃-substituierte Komplex **33** Lewis-basischer ist als **16**. Dies wird durch Transferexperimente zwischen dem Addukt [(OC)₅Fe→GaCl₃] (**32**) und **33** bestätigt (*Schema 14*).

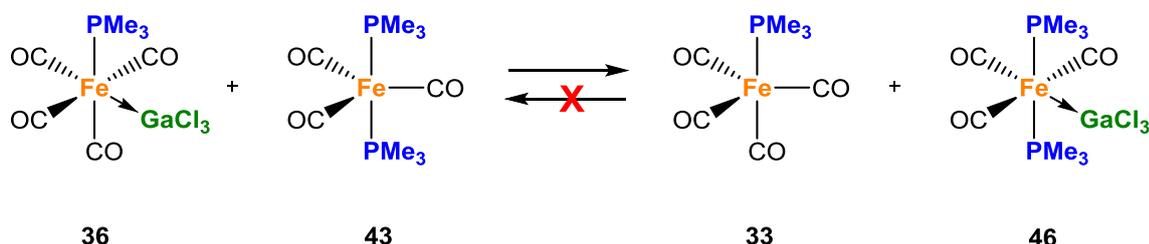


Schema 14: GaCl₃-Transfer von **32** auf **33**.

Um auszuschließen, dass eine generelle Übertragung der Lewis-Säure GaCl₃ stattfinden kann, wird zudem das Addukt [(Me₃P)(OC)₄Fe→GaCl₃] (**36**) mit **16** umgesetzt. Aus diesen beiden Transferexperimenten geht hervor, dass die Lewis-Säure GaCl₃ vom Eisenpentacarbonyladdukt **32** auf den Donor-substituierten Komplex **33** innerhalb von 3 h vollständig übertragen wird. Bei der Umsetzung von **36** mit **16** kann auch nach 48 h kein Transfer beobachtet werden.

Im nächsten Schritt werden Transferexperimente zwischen einem einfach und einem zweifach Donor-substituierten Komplex durchgeführt. In diesem Fall deuten die Strukturparameter

immer auf eine höhere Lewis-Basizität der zweifach substituierten Komplexe hin. Hierbei wird das Addukt **36** exemplarisch mit $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**43**) umgesetzt (Schema 15).



Schema 15: GaCl_3 -Transfer von Addukt **36** auf Komplex **43**.

Wie erwartet, ist ein quantitativer Transfer der Lewis-Säure GaCl_3 von **36** auf **43** zu beobachten, während die umgekehrte Reaktion zwischen dem Addukt **46** und **33** zu keiner Übertragung führt. Somit wird die Annahme, dass ein zweifach substituiertes Donor-Komplex Lewis-basischer ist als eine einfach substituierte Verbindung durch die Transferexperimente bestätigt. Hierdurch kann eindeutig die Tendenz abgeleitet werden, dass mit zunehmender Anzahl an σ -Donorliganden die Lewis-basischen Eigenschaften in Eisencarbonylen erhöht werden (Abbildung 31).

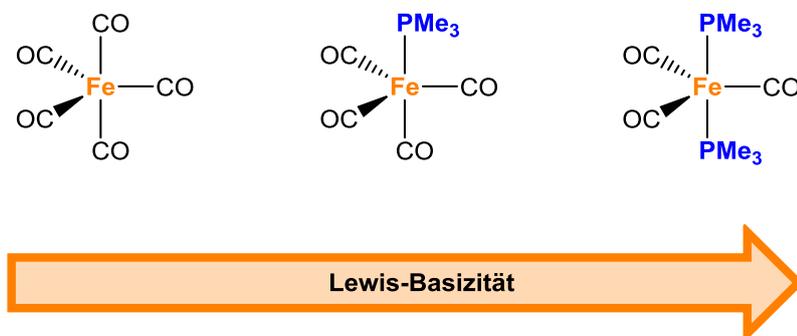
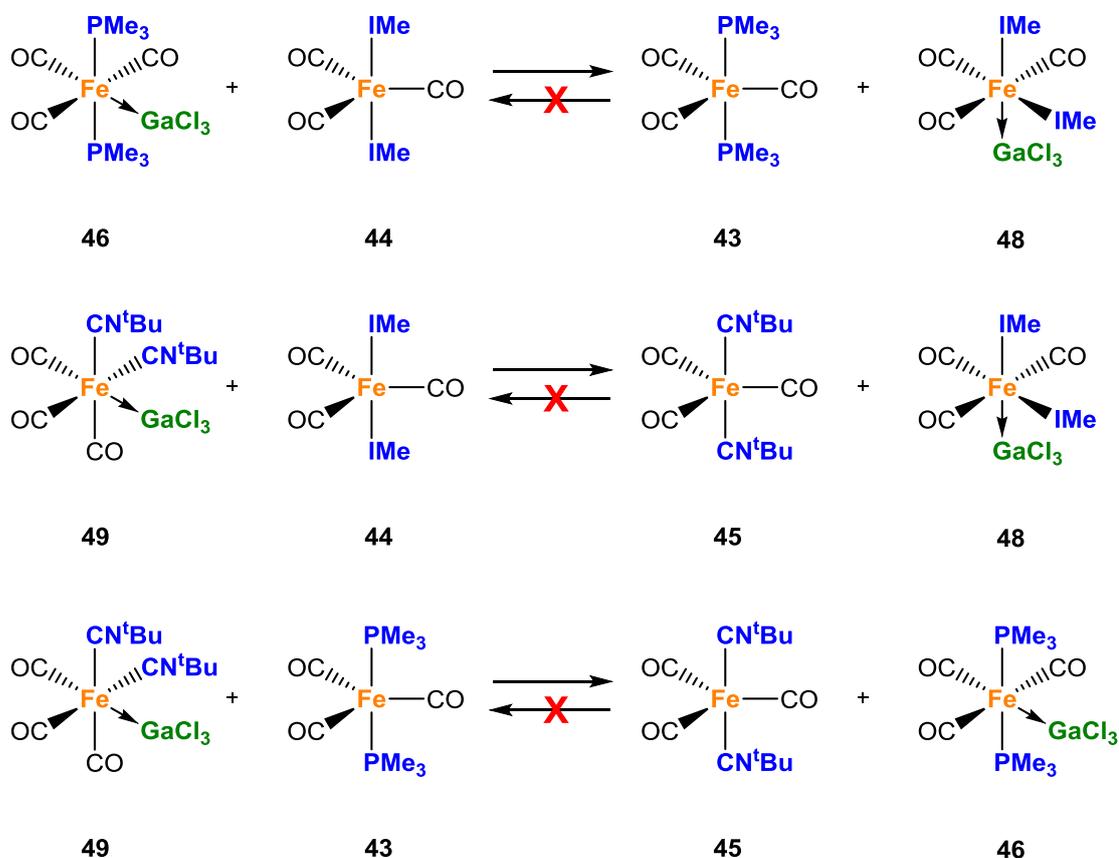


Abbildung 31: Einteilung ausgewählter Eisencarbonyle nach ihrer Lewis-Basizität in Abhängigkeit der Anzahl an Donorliganden.

Neben der Anzahl spielt jedoch auch die Natur der Liganden eine entscheidende Rolle für die Lewis-Basizität der Metallcarbonyle. Wie in der Einleitung bereits diskutiert, unterscheiden sich Phosphane, NHC's und Isocyanide in ihren σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften. Welchen Einfluss diese Unterschiede auf die Lewis-Basizität der Eisencarbonyle hat, wird ebenfalls durch Transferexperimente untersucht. Bereits der Vergleich der Strukturparameter

verschiedener zweifach substituierter Eisencarbonyle sowie deren Addukte lieferte erste Hinweise. So zeigt der IMe-substituierte Komplex **48** die kürzeste Fe–Ga-Bindungslänge, während der PMe_3 -substituierte Vertreter **46** den größten Pyramidalisierungsgrad aufweist. Demnach kann hierdurch keine eindeutige Aussage getroffen werden, weshalb Transferexperimente zwischen diesen Komplexen herangezogen werden (*Schema 16*).

Diese bestätigen den auf Grundlage der Fe–Ga-Bindungslängen ermittelten Trend für die Lewis-Basizität. So wird die Lewis-Säure GaCl_3 sowohl vom Phosphan- (**46**) als auch vom Isocyanid-substituierten Addukt (**49**) auf $[(\text{IMe})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**44**) übertragen, während ein Transfer vom IMe-substituierten Addukt **48** auf keines der Eisencarbonyle **43** und **45** beobachtet wird. Somit erhöht die Substitution mit einem NHC-Ligand die Lewis-Basizität in Eisencarbonylen am stärksten. Des Weiteren wird die Lewis-Säure GaCl_3 vom Isocyanid-substituierten Addukt **49** auf den Komplex $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**43**) übertragen, wohingegen der Rücktransfer von **46** auf **45** nicht abläuft. Dieser Befund lässt vermuten, dass der Phosphan-Ligand die Lewis-Basizität des Eisenzentrums stärker erhöht als der Isocyanid-Ligand.



Schema 16: Transferexperimente der zweifach-substituierten Eisentricarbonylkomplexe.

Diese Transferexperimente erlauben somit eine Einteilung der Lewis-Basizität in Abhängigkeit von der Natur der σ -Donorliganden wie in *Abbildung 32* dargestellt.

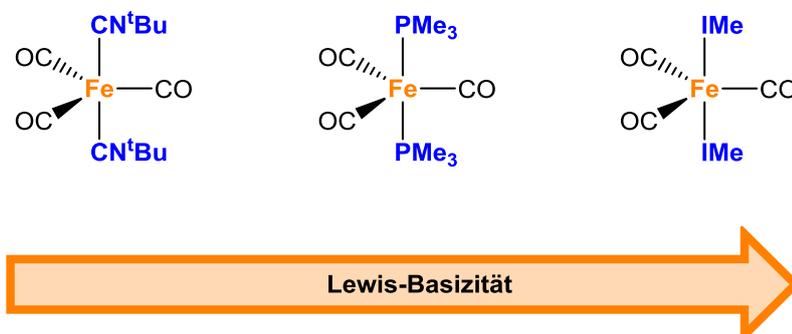
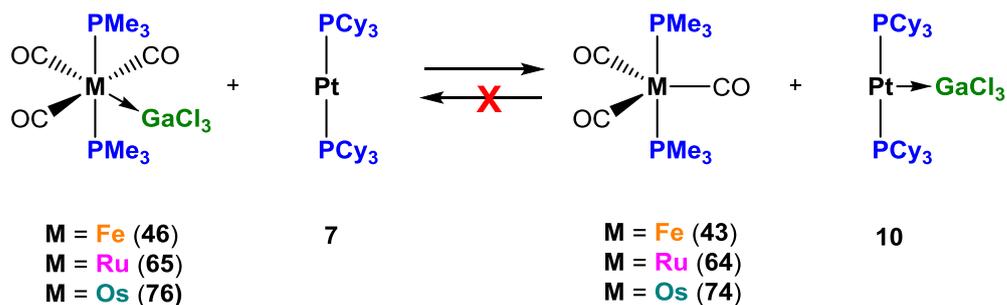


Abbildung 32: Einteilung ausgewählter Eisencarbonyle nach ihrer Lewis-Basizität in Abhängigkeit von der Art des σ -Donorliganden.

Nachdem der Einfluss der Anzahl und der Natur der σ -Donorliganden auf die Lewis-Basizität von Eisencarbonylen geklärt werden konnte, wird nachfolgend der Einfluss des Zentralmetalls untersucht. Die experimentellen Daten weisen den Ruthenium- und Osmiumcarbonylen eine höhere Lewis-Basizität zu als den Eisencarbonylen, was durch Transferexperimente bestätigt werden kann. Die Umsetzung des einfach substituierten Eisenaddukts **36** mit dem Rutheniumkomplex $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Ru}]$ (**60**) beziehungsweise die Reaktion des zweifach-substituierten Eisenaddukts **46** mit **60** soll den Einfluss des Zentralmetalls auf die Lewis-Basizität exemplarisch verdeutlichen (*Schema 17*).

Durch diese Versuche kann gezeigt werden, dass die Rutheniumcarbonyle bei gleicher Ligandenumgebung eine höhere Lewis-Basizität aufweisen als die analogen Eisencarbonyle. Darüber hinaus wird deutlich, dass selbst zweifach PMe_3 -substituierte Eisencarbonyladdukte die Lewis-Säure GaCl_3 noch auf die einfach-substituierte Rutheniumverbindung **60** übertragen können. Analoge Ergebnisse werden bei Transferexperimenten zwischen PMe_3 -substituierten Eisencarbonylen und deren Osmiumanaloga erhalten. Zudem deuten diese Befunde darauf hin, dass die Natur des Zentralmetalls einen größeren Einfluss auf die Lewis-Basizität von Carbonylkomplexen hat als die Anzahl der σ -Donorliganden.

Abschließend werden ausgewählte Gruppe 8-Carbonyle mit der starken Lewis-Base $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**7**) umgesetzt. Hierzu werden in Analogie zu den vorherigen Transferexperimenten die Addukte $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{M} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**46**), Ru (**66**), Os (**76**)) mit **7** beziehungsweise das Addukt $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt} \rightarrow \text{GaCl}_3]$ (**10**) mit den Eisen-, Ruthenium- und Osmiumcarbonylen $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**43**), Ru (**64**), Os (**74**)) zur Reaktion gebracht (Schema 19).



Schema 19: Transferexperimente zwischen Gruppe 8-Metallcarbonylen und Platin(0)-Komplexen.

In allen Fällen kann eine Übertragung der Lewis-Säure GaCl_3 von den Gruppe 8-Addukten auf **7** beobachtet werden, während das Platin-Addukt **10** keinen GaCl_3 -Transfer ermöglicht. Demnach zeigt der Platinkomplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**7**) eine höhere Lewis-Basizität, als alle Gruppe 8-Carbonyle. Auf Grundlage aller Transferexperimente kann somit ein eindeutiger Trend für die Stärke der Lewis-Basizität entnommen werden, wobei $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$ (**16**) die geringste und $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**7**) die größte Lewis-Basizität zuzuschreiben ist (Abbildung 33).

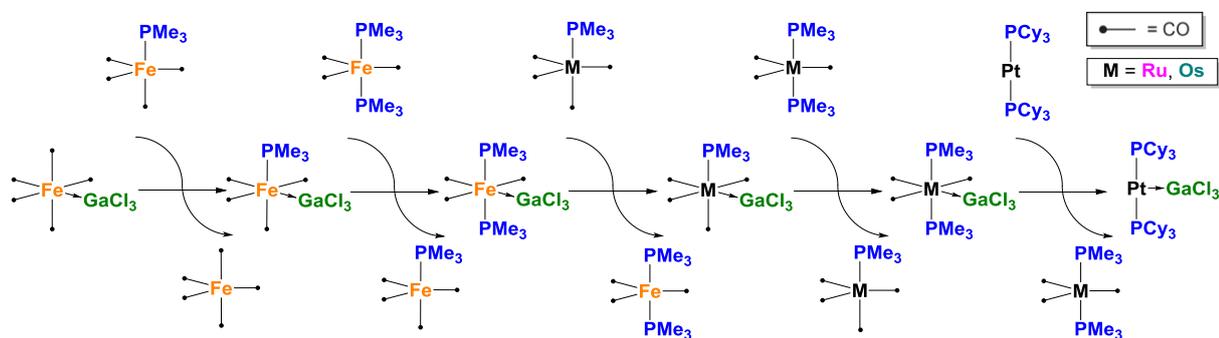
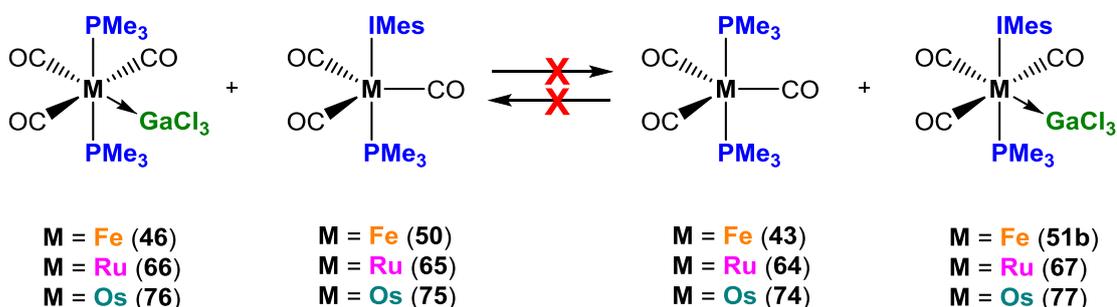


Abbildung 33: Einteilung von Gruppe 8-Metallcarbonylen nach ihrer Lewis-Basizität in Abhängigkeit von der Anzahl der σ -Donorliganden und der Art des Zentralmetalls.

Der Einfluss von NHC- und Phosphanliganden auf die Lewis-Basizität von Pt(0)-Verbindungen wurde bereits von *Braunschweig* eingehend untersucht. Hierbei konnte durch Transferexperimente und DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass der heteroleptische Komplex [(^tBu)(Cy₃P)Pt] eine höhere Lewis-Basizität aufweist als die homoleptischen Komplexe [(Cy₃P)₂Pt] und [(SIMes)₂Pt].^[155] Aus diesem Grund werden zusätzlich noch Transferexperimente zwischen den Phosphan-substituierten Komplexen [(Me₃P)₂(OC)₃M] (M = Fe(**43**), Ru(**64**), Os(**74**)) und den heteroleptischen Komplexen [(IMes)(Me₃P)(OC)₃M] (M = Fe(**50**), Ru(**65**), Os(**75**)) sowie deren Addukten durchgeführt, wobei nur der direkte Vergleich zwischen Komplexen mit gleichem Zentralmetall berücksichtigt wird (*Schema 20*).



Schema 20: Transferexperimente zwischen Gruppe 8-Metallcarbonylen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster.

Hierbei zeigt sich, dass in keinem Fall eine Übertragung der Lewis-Säure GaCl₃ stattfindet, weder auf die heteroleptischen Metallcarbonyle, noch von den heteroleptischen Addukten auf die einfachen Metallcarbonyle. Die NMR-Spektren zeigen ausschließlich die Signale der Ausgangsverbindungen. Offensichtlich sind hier die Unterschiede in der Lewis-Basizität zu gering für einen GaCl₃-Transfer. Dieser Befund erscheint zunächst überraschend, da sich die Lewis-Basizität der Eisencarbonyle beim Austausch der Phosphanliganden durch NHC's deutlich erhöht hat. Demzufolge sollten die heteroleptischen Komplexe **50**, **65** und **75** die stärkeren Lewis-Basen sein als die zweifach Phosphan-substituierten Carbonyle **43**, **64** und **74**. Offenbar wirkt der große sterische Anspruch des IMes-Liganden einer gesteigerten Lewis-Basizität der heteroleptischen Komplexe entgegen und verhindert somit einen Transfer der Lewis-Säure.

5. Mehrkerncarbonylkomplexe der Gruppe 8

Heteronukleare Mehrkernsysteme mit Metall–Metall-Wechselwirkungen sind ein intensiv erforschtes Gebiet vor allem in Bezug auf die Bildung von Ketten oder supramolekularen Einheiten, die sich in ein-, zwei- oder dreidimensionaler Richtung erstrecken können.^[156-157] Ein weiterer Grund liegt in den besonderen photophysikalischen Eigenschaften, die in Abhängigkeit von der Art der Metalle beobachtet werden können.^[158-159] Im Allgemeinen können zwei Arten von Mehrkernsystemen unterschieden werden, da die Metallzentren entweder unverbrückt oder über einen oder mehrere Liganden miteinander verknüpft sein können. Typisch bei derartigen Komplexen ist die Verwendung von chelatisierenden Liganden zur Verknüpfung von zwei oder mehreren Metallatomen.^[160-164] In $[(\kappa^2, \mu_2\text{-DIMes})_2\text{Ag}_2][\text{BF}_4]_2$ ^[165] (**78**) liegen beispielsweise zwei Silberkationen über einen chelatisierenden Di-NHC-Liganden verknüpft vor. Darüber hinaus berichtete *Krossing* über den Komplex $\{[(\text{OC})_5\text{Fe}]_2 \rightarrow (\mu\text{-Ag})\}[\text{AlOR}^{\text{F}_4}]$ ^[166] (**79**), in dem zwei $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$ -Einheiten über ein kationisches Silberzentrum verbunden wurden (*Abbildung 34*).

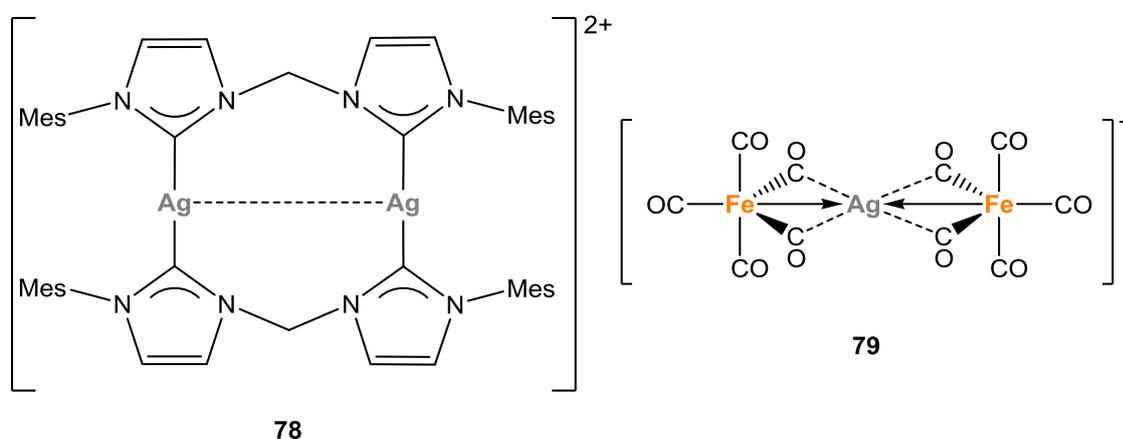


Abbildung 34: Ausgewählte kationische Mehrkernkomplexe.

Auf Grundlage dieser Arbeiten soll im Folgenden untersucht werden, ob ausgewählte zweifach Donor-substituierte Gruppe 8-Metallcarbonyle durch Umsetzung mit Silberkationen in mehrkernige Systeme zu überführen sind. Zudem werden auch Mehrkernsysteme basierend auf Eisencarbonylen und chelatisierenden Phosphanen entwickelt.

5.1 Lewis-Säure verbrückte Mehrkerncarbonylkomplexe

Zur Darstellung der silberverbrückten Gruppe 8-Metallcarbonyle kommt $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**82**) zum Einsatz. Generell eignen sich derartige Salze schwach-koordinierender Anionen (engl. *weakly coordinating anion*, WCA) besonders gut für die Stabilisierung kationischer Komplexe beziehungsweise zur Bereitstellung von nahezu „nackten“ Kationen. Diese Verbindungsklasse zeichnet sich durch die nur schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem Anion aus und ist insbesondere für Reaktionen unter sehr milden Bedingungen geeignet, da sie sehr leicht durch andere Liganden ausgetauscht werden können. Solche WCA's wie beispielsweise $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ oder $[\text{BF}_4]^-$ sind schon seit den 1970er Jahren bekannt.^[167-171] *Rosenthal* war einer der Ersten, der sich mit „nichtkoordinierenden“ Anionen beschäftigte und seitdem wächst das Interesse an WCA's stetig.^[172] Anwendung finden WCA's unter anderem in der Olefin-Polymerisation, in Diels-Alder Reaktionen oder als Elektrolyte für Li-Ionen Batterien.^[173-176] Der Grund für die schwache Wechselwirkung dieser Anionen liegt in deren strukturellen Aufbau begründet, der besonders gut durch Aryl-substituierte Borate wie $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**80**), $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**81**) oder $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**82**) veranschaulicht werden kann (*Abbildung 35*).

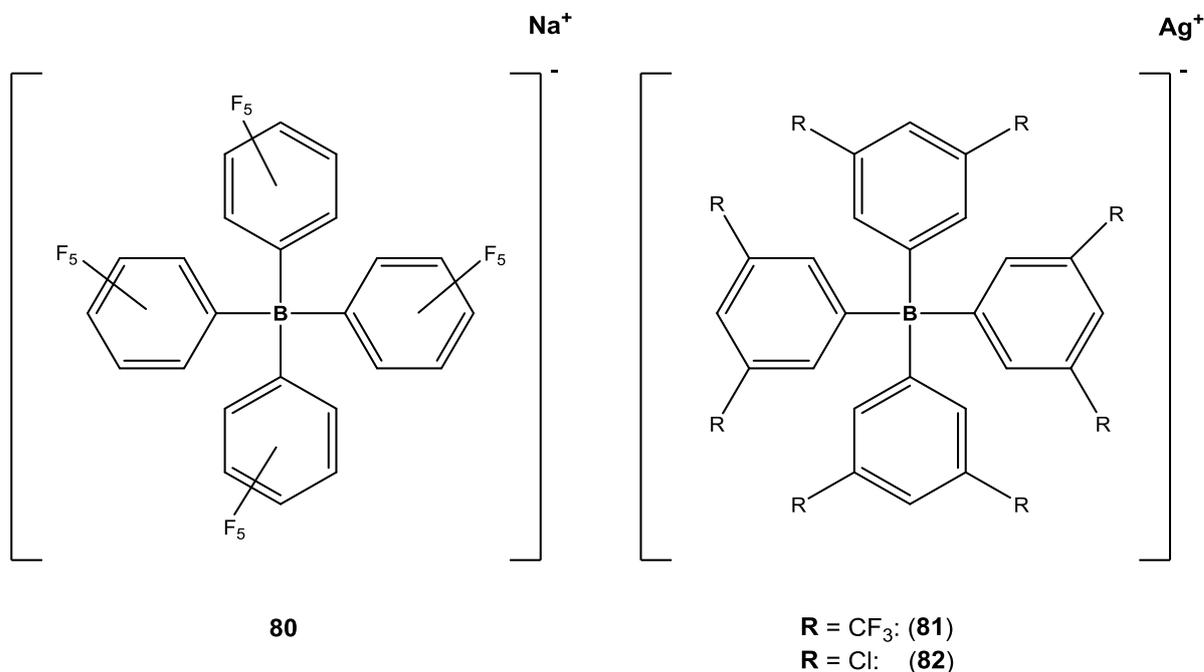
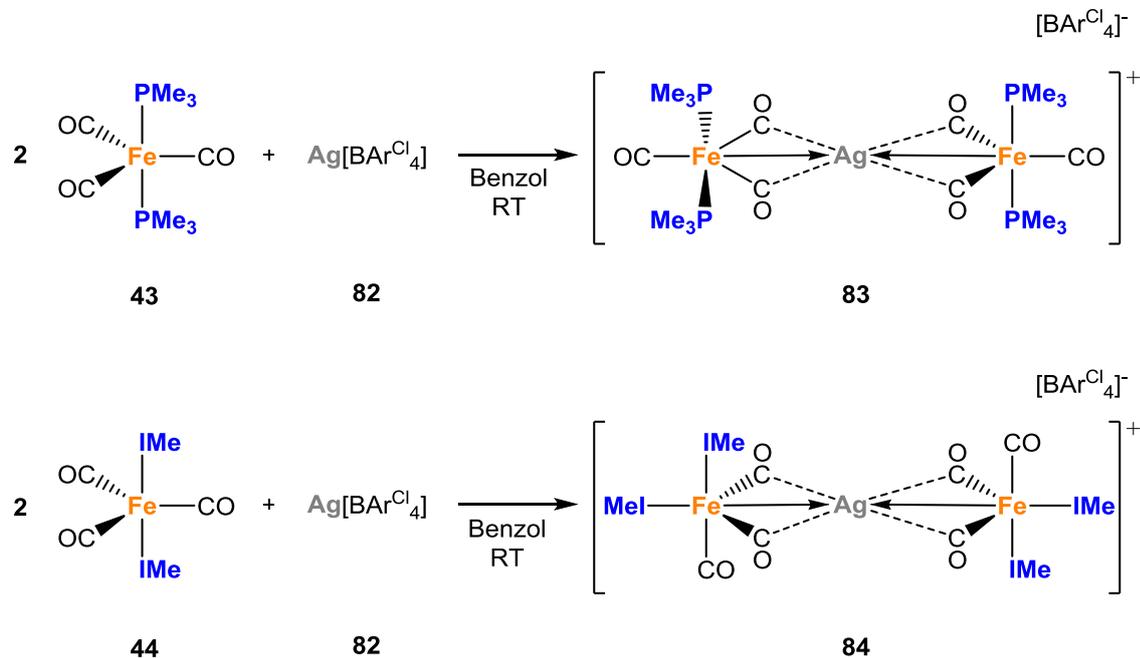


Abbildung 35: Ausgewählte Aryl-substituierte Borate **80**, **81** und **82**.

Das negativ geladene Boratom ist von vier Aromaten umgeben, wodurch eine räumliche Annäherung des Silberatoms erschwert wird. Zusätzlich wird die negative Ladung im Borat auf alle vier Aromaten verteilt, was zu einer Reduzierung der Ladungskonzentration am Boratom führt. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Kation und Anion kann zudem durch die Substituenten am Aromaten beeinflusst werden. Elektronenziehende Substituenten wie Halogene vermindern die Elektronendichte am Boratom weiter, wodurch die Kation-Anion-Wechselwirkung zusätzlich geschwächt wird. Aufgrund des einfachen synthetischen Zugangs wurde **82** als Ag^+ -Quelle gewählt, wobei aufgrund der Lichtempfindlichkeit von **82** sowie der daraus resultierenden Mehrkernsysteme unter Lichtausschluss gearbeitet werden muss.

Durch Umsetzung von **82** mit jeweils zwei Äquivalenten der Komplexe $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**43**) und $[(\text{IMe})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**44**) in Benzol können die Addukte $[\{(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}\}_2 \rightarrow (\mu\text{-Ag})]$ (**83**) und $[\{(\text{IMe})_2(\text{OC})_3\text{Fe}\}_2 \rightarrow (\mu\text{-Ag})]$ (**84**) dargestellt werden (Schema 21). In Analogie zu den Ergebnissen bei den GaCl_3 -Addukten wird die Adduktbildung durch die Entstehung eines Niederschlags angezeigt. Aufarbeitung liefert die Addukte **83** und **84** als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten (**83**: 76%; **84**: 60%).



Schema 21: Darstellung der silberverbrückten Addukte **83** und **84**.

Der Reaktionsverlauf kann hierbei IR- und NMR-spektroskopisch verfolgt werden, wobei das ^{31}P -NMR-Spektrum eine Verschiebung des Signals von **83** zu niedrigeren Frequenzen anzeigt. Im den ^1H -NMR-Spektren wird für **83** und **84** zudem die charakteristische Verschiebung der Signalsätze zu höheren Frequenzen beobachtet (Tabelle 16).

Tabelle 16: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **43**, **44**, **83** und **84**.

	Ligand	$\delta (^1\text{H})$ [ppm] ^[a]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]
43	PMe ₃	1.57	38.6	1879 ^[c]
83		1.69	23.3	1988, 1926, 1902 ^[b]
44	IMe	3.82, 7.04	–	1959, 1841 ^[d]
84		3.56, 6.95, 6.99, 7.04	–	1980, 1884, 1833 ^[b]

[a] gemessen in CD₂Cl₂, [b] gemessen in CH₂Cl₂, [c] Lit.^[136], [d] Lit.^[137],

Die Gegenwart von zwei Signalsätzen in einem relativen Verhältnis von 1:1 im ^1H -NMR-Spektrum von **84** lässt eine *cis*-Anordnung der IMe-Liganden vermuten. Im Gegensatz dazu steht die *trans*-ständige Anordnung der Ausgangsverbindung **44**, was somit auf eine Konformationsänderung zurückzuführen ist. Dies konnte bereits bei der Adduktbildung von [(IMe)₂(OC)₃Fe→GaCl₃] (**48**) beobachtet werden. Die Adduktbildung wird auch durch IR-Spektroskopie bestätigt, wobei die Banden der CO-Streckschwingungen der Addukte **83** und **84** zu hohen Wellenzahlen verschoben sind. Für beide Addukte werden jeweils drei CO-Streckschwingungen beobachtet, was sowohl auf eine *meridionale*, *trans*-ständige Konformation von **83** schließen lässt, als auch die durch NMR-Studien vermutete *meridionale*, *cis*-ständige Anordnung in **84** untermauert.

Kristallisation von **83** und **84** aus Fluorbenzol bei –30 °C liefert geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen. Hierbei kristallisiert **83** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* und **84** in der monoklinen Raumgruppe *I2/a* (Abbildung 36). Die Molekülstrukturen von **83** und **84** im Festkörper bestätigen die Mehrkernkomplexe mit je zwei durch ein Silberkation verbrücktes Eisencarbonylfragment. Zudem werden die vermuteten *cis*- beziehungsweise *trans*-Anordnungen der σ -Donorliganden bestätigt. Die beiden Fe–Ag-Bindungen in **83**

(262.7(1), 262.9(1) pm) weisen einen d_{rel} -Wert 0.95 auf, wohingegen in **84** (261.1(1) pm) ein Wert von 0.94 erhalten wird. Beide Werte deuten auf eine dative Fe–Ag-Wechselwirkung hin.

Bei der Analyse der Festkörperstrukturen von **83** und **84** fällt zudem auf, dass die jeweiligen Eisenfragmente verdreht zu einander stehen. In **83** stehen die Fragmente nahezu orthogonal zueinander (88.9°), wohingegen diese in **84** um 180° verdreht vorliegen. Aufgrund der hohen Symmetrie ist die Fe1–Ag–Fe1'-Achse in **84** perfekt linear, die Fe1–Ag–Fe2-Achse immer noch nahezu linear ($176.4(1)^\circ$). Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Addukten liegt in der Anordnung der Liganden. So besetzen die Phosphanliganden in **83** die axialen Positionen beider Fragmente, weshalb hier jeweils ein Carbonylligand auf der Fe1–Ag–Fe2-Achse liegt. Die restlichen vier CO-Liganden sind in Richtung Silberkation gerichtet, wobei die C1–Fe1–C3-Winkel mit $144.0(1)^\circ$ und C4–Fe2–C6-Winkel mit $143.0(1)^\circ$ kleiner sind als in einem idealen oktaedrischen Komplex. Im Gegensatz dazu ist in **84** je ein IMe-Ligand auf der Fe1–Ag–Fe1'-Achse lokalisiert, während der zweite IMe-Ligand der beiden Fragmente die axialen Positionen besetzen. Erneut zeigen die restlichen vier Carbonylliganden in Richtung des Silberkations mit einem zu **83** vergleichbaren C1–Fe1–C2-Winkel von $145.3(1)^\circ$. Die relativ kleinen C–Fe–C-Winkel in **83** und **84** deuten auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom der CO-Liganden und dem Silberkation hin. Eine nähere Betrachtung der C–Ag-Abstände der Carbonyle offenbart jedoch deutliche Unterschiede (**83**: C1–Ag 274.5(3), C3–Ag 271.1(3), C4–Ag 271.1(3), C6–Ag 265.7(3); **84**: C1–Ag 281.2(3), C2–Ag 257.2(3) ppm), was auf unterschiedlich starke Wechselwirkungen hinweist. Die stärkste Wechselwirkung wird hierbei in **84** (C2–Ag: 257.2(3)) beobachtet.

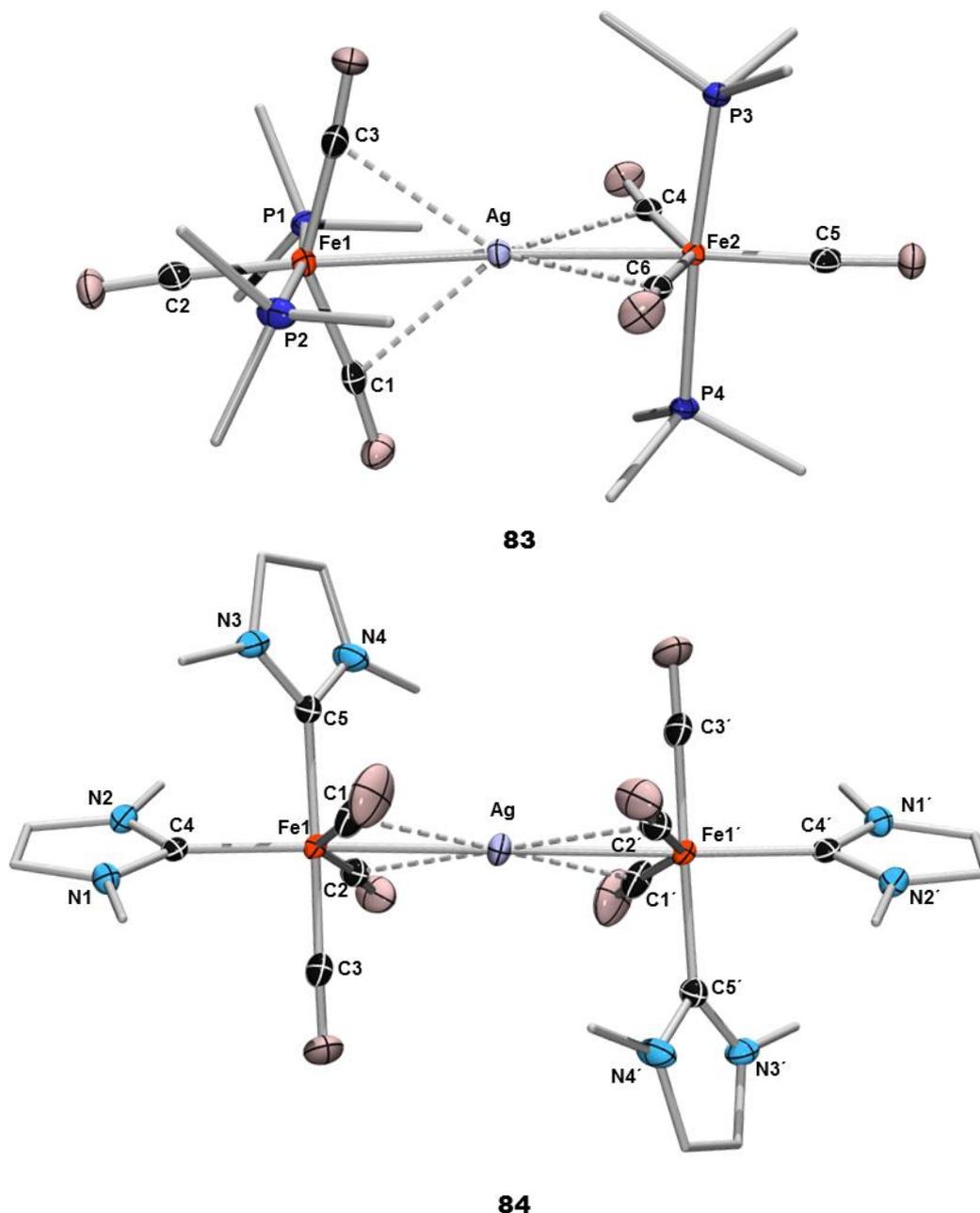
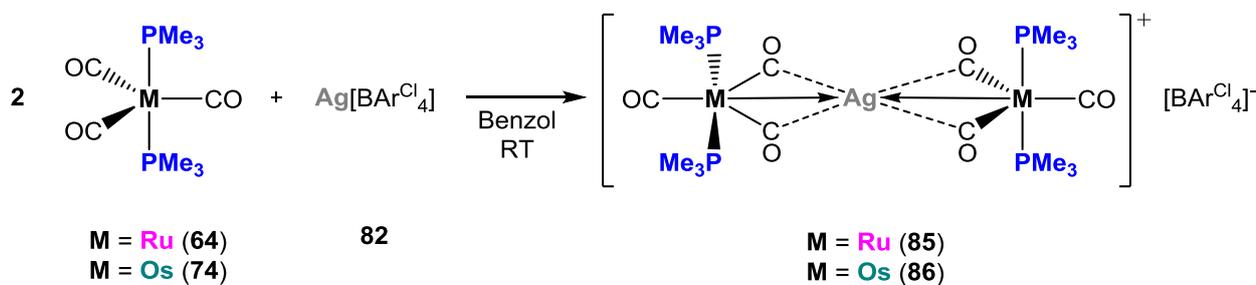


Abbildung 36: Molekülstrukturen von **83** und **84** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, die $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ -Gegenionen und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PMe_3 - und der IMe -Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **83**: Fe1–Ag 262.7(1), Fe2–Ag 262.9(1), C1–Ag 274.5(3), C3–Ag 271.1(3), C4–Ag 271.1(3), C6–Ag 265.7(3), P1–Fe1–P2 170.8(1), P3–Fe2–P4 174.4(1), Fe1–Ag–Fe2 176.4(1), C1–Fe1–C3 144.0(1), C4–Fe1–C6 143.0(1), P1–Fe1–P2-Fragment vs. P3–Fe2–P4-Fragment 88.9(2). **84**: Fe1–Ag 261.1(1), C1–Ag 281.2(3), C2–Ag 257.2(3), C4–Fe1–Ag 177.4(1), C1–Fe1–C2 145.3(1).

Vergleichbare Ag–CO-Wechselwirkungen konnten bereits von *Song et al.*^[161] sowie von *Krossing* und *Malinowski*^[166] in ähnlichen Komplexen beobachtet werden. So liegen die C–Ag-Bindungsabstände im Komplex $[\{(OC)_5Fe\}_2 \rightarrow (\mu-Ag)][AlOR^F_4]$ (**79**) in einem ähnlichen Bereich (C–Ag: 283.5, 281.1, 276.8, 291.3 pm) wie in **83** und **84**, sind jedoch geringfügig größer. Dies resultiert vermutlich aus der erhöhten Elektronendichte der Eisencarbonylfragmente in **83** und **84** aufgrund der Gegenwart von σ -Donorliganden. Somit zeigt die Synthese von **83** und **84**, dass Eisencarbonyle sowohl mit Hauptgruppenmetallverbindungen wie GaCl₃, als auch mit Übergangsmetallen wie Ag⁺ ein Lewis-Säure-Base-Paar bilden können.

Im Folgenden wird untersucht, ob sich diese Reaktivität auch auf die entsprechenden Ruthenium- und Osmiumcarbonyle übertragen lässt. Hierzu werden jeweils zwei Äquivalente der Komplexe $[(Me_3P)_2(OC)_3Ru]$ (**64**) und $[(Me_3P)_2(OC)_3Os]$ (**74**) mit Ag[BAr^{Cl}₄] (**82**) in Benzol bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht umgesetzt. Analog zu der Synthese der Eisencarbonyladdukte **83** und **84** zeichnet sich auch hier die Adduktbildung durch sofortige Bildung eines Feststoffes ab. Nach Aufarbeitung können die Addukte $[\{(Me_3P)_2(OC)_3Ru\}_2 \rightarrow (\mu-Ag)]$ (**85**) und $[\{(Me_3P)_2(OC)_3Os\}_2 \rightarrow (\mu-Ag)]$ (**86**) in guten bis moderaten Ausbeuten (**85**: 72%, **86**: 57%) isoliert werden (*Schema 22*).



Schema 22: Darstellung der silberverbrückten Addukte **85** und **86**.

Die Umsetzung kann mittels IR- sowie NMR-Spektroskopie verfolgt werden, die das gleiche Muster wie bei **83** und **84** erkennen lässt. Auch hier wird eine Verschiebung der ³¹P-NMR Signale zu niedrigeren Frequenzen sowie der ¹H-NMR-Signale zu höheren Frequenzen beobachtet (*Tabelle 17*). Im IR-Spektrum ist der Übergang von den Metallcarbonylen **64** und **74** zu den Addukten **83** und **84** mit einer Erhöhung der Anzahl der CO-Streckschwingungen

von eins auf drei sowie einer Verschiebung zu höheren Wellenzahlen verbunden. Diese Befunde deuten auf eine *meridionale* Konformation der Addukte hin, wobei die Ähnlichkeit zur analogen Eisenverbindung **83** axiale, *trans*-ständige PMe_3 -Liganden vermuten lässt.

Tabelle 17: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **64**, **74**, **85** und **86**.

	Zentralmetall	$\delta (^1\text{H})$ [ppm] ^[a]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] ^[b]
64	Ru	1.59	1.83	1876
85		1.69	-8.70	2012, 1956, 1926
74	Os	1.79	-49.4	1873
86		1.91	-55.8	2006, 1950, 1923

[a] gemessen in CD_2Cl_2 , [b] gemessen in CH_2Cl_2

Durch Kristallisation von **85** und **86** aus Fluorbenzol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ können geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Hierbei kristallisiert **85** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* und **86** in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* (Abbildung 37). Die Festkörperstrukturen von **85** und **86** ähneln der Molekülstruktur des Eisenanalogons **83** stark und bestätigen somit die *meridionale* Konformation. Wie in **83** liegt auch in **85** und **86** eine gestaffelte Anordnung der Carbonylfragmente vor, wobei die Rutheniumcarbonylfragmente in **83** um $88.9(2)^\circ$ zueinander verdreht sind. Im Gegensatz dazu ist die Verdrehung der P1–Os1–P2- und P3–Os2–P4-Fragmente mit $74.8(2)^\circ$ in **84** deutlich geringer.

Aus den M–Ag-Bindungsabständen in **85** (Ru1–Ag 270.3(1), Ru2–Ag 270.9(1) ppm) und **86** (Os1–Ag 272.3(1), Os2–Ag 272.5(1) ppm) können d_{rel} -Werte von 0.93 für **85** beziehungsweise 0.94 für **86** bestimmt werden, die somit für beide Addukte im Bereich einer dativen Bindung liegen. Ein Vergleich dieser Werte zeigt auch, dass die Rutheniumfragmente in **85** vermutlich etwas Lewis-basischer sind als die Osmiumfragmente in **86**. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den GaCl_3 -Addukten besitzen jedoch sowohl die Ruthenium- (**85**, d_{rel} : 0.93), als auch die Osmiumfragmente (**86**, d_{rel} : 0.94) eine höhere Lewis-Basizität als die analoge Eisenverbindung (**83**, d_{rel} : 0.95). Zudem wird in den Molekülstrukturen von **85** und **86** erneut eine schwache Wechselwirkung zwischen den zur Lewis-Säure gerichteten Carbonylliganden und dem Silberkation aufgefunden. Analog zur

Eisenverbindung **83** zeigen hierbei zwei CO-Liganden eine stärkere Ag–C-Wechselwirkung, was durch kleinere C–Ag-Abstände deutlich wird (*Abbildung 37*).

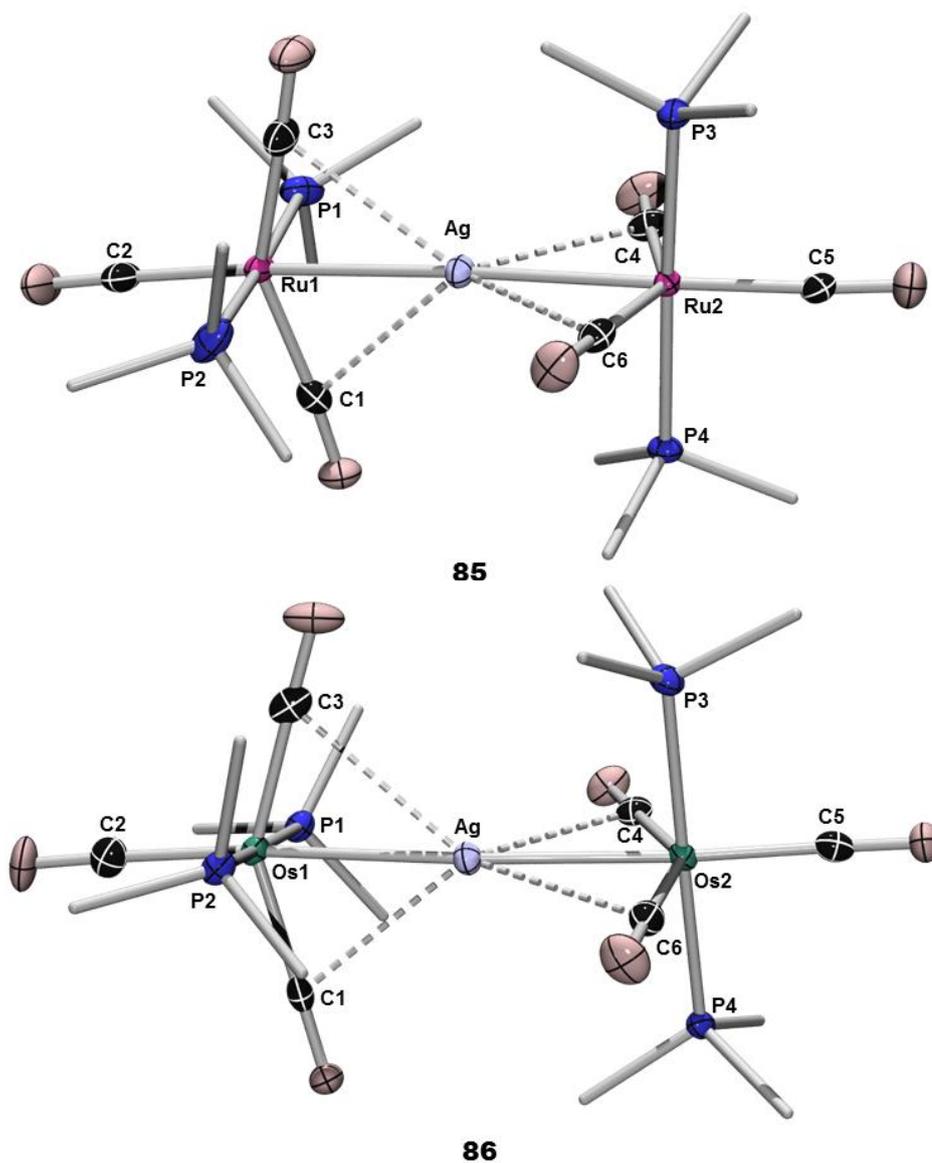


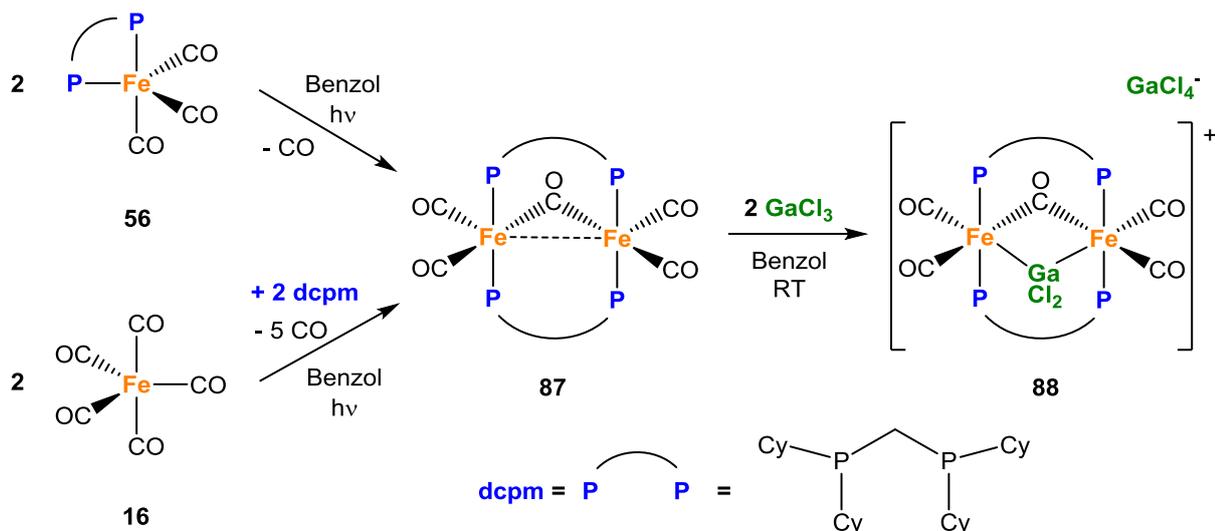
Abbildung 37: Molekülstrukturen von **85** und **86** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, die $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ -Gegenionen und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PMe_3 -Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: **85**: Ru1–Ag 270.3(1), Ru2–Ag 270.9(1), C1–Ag 283.5(3), C3–Ag 288.6(3), C4–Ag 281.0(3), C6–Ag 285.8(3), P1–Ru1–P2 175.7(1), P3–Ru2–P4 177.3(1), Ru1–Ag–Ru2 177.6(1), C1–Ru1–C3 148.4(1), C4–Ru1–C6 146.4(1), P1–Ru1–P2-Fragment vs. P3–Ru2–P4-Fragment 88.9(2). **86**: Os1–Ag 272.3(1), Os2–Ag 272.5(1), C1–Ag 290.1(3), C3–Ag 283.2(3), C4–Ag 277.5(3), C6–Ag 297.1(3), P1–Os1–P2 178.7(1), P3–Os2–P4 175.0(1), Os1–Ag–Os2 174.7(1), C1–Os1–C3 147.3(1), C4–Os1–C6 148.0(1), P1–Os1–P2-Fragment vs. P3–Os2–P4-Fragment 74.8(2).

Interessanterweise sind die C–Ag-Abstände in der Osmiumverbindung **86** noch unterschiedlicher zueinander (C1–Ag 290.1(3), C3–Ag 283.2(3), C4–Ag 277.5(3), C6–Ag 297.1(3) ppm) als in den Ruthenium- oder Eisencarbonyladdukten **83** und **85**.

Es konnte somit belegt werden, dass Gruppe 8-Carbonyle auch mit der Übergangsmetall-Lewis-Säure Ag^+ ein Lewis-Paar bilden können, welche bei gleicher Ligandenumgebung ähnliche Struktur motive aufweisen. Weiterhin hat sich gezeigt, dass in den oben beschriebenen Addukten eine Wechselwirkung zwischen Carbonylliganden und dem Silberkation auftreten.

5.2 Ligandenverbrückte Mehrkerncarbonylkomplexe

Neben den eben diskutierten Silberkation-verbrückten Komplexen **83-86** werden auch Systeme mit zwei Metallzentren dargestellt, die über Chelatliganden miteinander verknüpft sind. Hierbei wird zunächst auf $[(\text{dcpm})(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**56**) mit dem Chelatligand dcpm zurückgegriffen. Da in **56** die beiden Phosphorzentren jedoch an das gleiche Eisenzentrum gebunden sind, wird versucht, einen Zweikernkomplex durch Entfernen eines CO-Liganden unter photolytischen Bedingungen zu generieren. Hierzu wird **56** in Benzol für 5 d bestrahlt, was die Isolierung von $[(\text{dcpm})_2(\text{OC})_5\text{Fe}_2]$ (**87**) in guten Ausbeuten von 71% als braun-roten Feststoff ermöglicht. Alternativ kann **87** auch direkt aus $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$ (**16**) durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen an dcpm in Benzol unter photolytischen Bedingungen isoliert werden. Die Umsetzung ist hierbei mit einem Farbumschlag der Lösung von gelb nach rot verbunden, was möglicherweise auf die Bildung einer zweikernigen Verbindung zurückzuführen ist. Der zweikernige Komplex **87** kann anschließend durch Umsetzung mit GaCl_3 in das Addukt **88** überführt werden. Da zunächst eine 1:1-Stöchiometrie gewählt wurde, war die genaue Struktur von **88** unklar und es wurde eine einfache GaCl_3 -Adduktbildung vermutet. Diese Vermutung wird jedoch durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse widerlegt, welche die Gegenwart einer kationischen, verbrückenden $[\text{GaCl}_2]^+$ -Einheit sowie eines $[\text{GaCl}_4]^-$ -Gegenions zwischen den beiden Eisenzentren offenbart (*Schema 23*).



Schema 23: Darstellung der zweikernigen Eisenverbindung **87** und dessen Addukt **88**.

Demnach handelt es sich bei **88** um den zweikernigen Komplex $[\{(\text{dcpm})_2(\text{OC})_5\text{Fe}_2\}-(\mu\text{-GaCl}_2)][\text{GaCl}_4]$ (**88**). Im ^{31}P -NMR Spektrum wird die Umsetzung zum Addukt **88** durch eine Verschiebung des Signals zu niedrigeren Frequenzen angedeutet. In den IR-Spektren von **56**, **87** und **88** sind hingegen keine großen Veränderungen zu erkennen, da für alle drei Verbindungen jeweils drei CO-Streckschwingungen detektiert werden können. Diese verschieben sich bei Adduktbildung erwartungsgemäß zu höheren Wellenzahlen (*Tabelle 18*).

Tabelle 18: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **56**, **87** und **88**.

	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹] ^[b]
56	22.7	1967, 1892, 1874
87	76.5	1930, 1853, 1687
88	57.7	1980, 1947, 1785

[a] gemessen in CD_2Cl_2 , [b] gemessen in CH_2Cl_2

Kristallisation von **87** aus Toluol beziehungsweise von **88** aus Dichlormethan bei -30°C liefert geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen, wobei beide Verbindungen in der triklinen Raumgruppe $P-1$ kristallisieren (*Abbildung 38*).

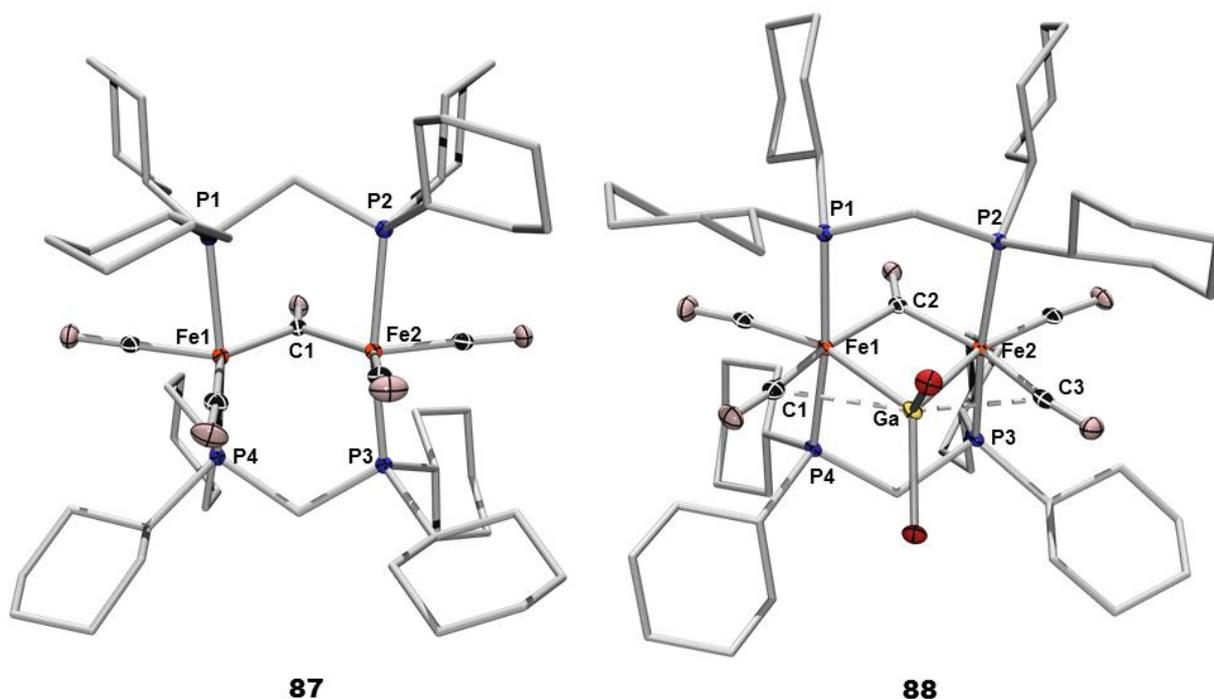
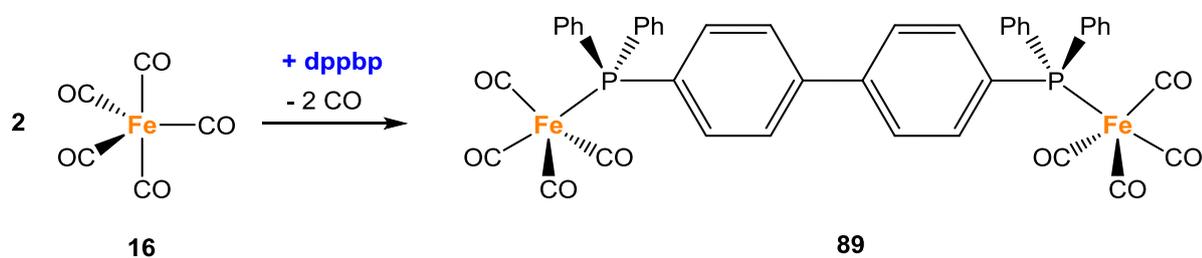


Abbildung 38: Molekülstrukturen von **87** und **88** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle, das $[\text{GaCl}_4]$ -Gegenion und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der dcpm-Liganden nicht dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **88** enthält jeweils zwei unabhängige Moleküle. Bindungslängen und -winkel weichen aber nur unwesentlich voneinander ab, weshalb nur eines der Moleküle abgebildet und diskutiert wird. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **87**: Fe1–Fe2 276.1(1), Fe1–C1 196.7(2), Fe2–C1 200.3(2), P1–Fe1–P4 163.6(1), P2–Fe2–P3 167.2(1). **88**: Fe1–Fe2 286.9(1), Fe1–Ga 247.2(1), Fe2–Ga 248.6(1), Fe1–C2 204.3(3), Fe2–C2 201.2(3), C1–Ga 248.1(3), C3–Ga 249.9(3), P1–Fe1–P4 170.7(1), P2–Fe2–P3 169.7(1).

Die Molekülstrukturen von **87** und **88** im Festkörper zeigen in beiden Fällen zwei verbrückende dcpm- sowie CO-Liganden. Zudem sind die zwei Eisenzentren in **88** durch eine $[\text{GaCl}_2]^+$ -Einheit verbrückt. Die Adduktbildung ist mit einer Verlängerung des Fe1–Fe2-Abstands beim Übergang von **87** (276.1(1) pm) zu **88** (286.9(1) pm) verbunden. Während der Fe–Fe-Abstand in **87** im typischen Bereich für eine Fe–Fe-Wechselwirkung in Eisencarbonylkomplexen (246–278 pm) liegt, ist der Fe–Fe-Abstand in **88** deutlich größer, weshalb die Gegenwart einer direkten Fe–Fe-Bindung in **88** nicht eindeutig belegt werden kann.^[177-179] Offensichtlich ist die zusätzliche $[\text{GaCl}_2]$ -Verbrückung für diesen Befund verantwortlich. Aus den Fe–Ga-Bindungsabständen in **88** können die d_{rel} -Werte von 0.97 und 0.98 abgeleitet werden, welche immer noch im Bereich für eine dative Bindung liegen. Diese Werte sind jedoch wesentlich größer als in den Komplexen $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}-\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$

(**54**) ($d_{\text{rel.}}$: 0.93) und $[(\text{IMes})_2(\text{OC})_3\text{Fe}-\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ (**55**) ($d_{\text{rel.}}$: 0.93), was vermutlich auf die Zweikernstruktur und den chelatisierenden Phosphanliganden zurückzuführen ist. Auch hier kann nicht eindeutig belegt werden, ob eine dative oder eine kovalente Bindung vorliegt, abhängig davon ob die positive Ladung am Gallium oder am Eisen lokalisiert ist. Die relativ kurzen C–Ga-Abstände (C1–Ga 248.1(3), C3–Ga 249.9(3) pm) deuten auf eine wesentliche Wechselwirkung der CO-Liganden mit dem Galliumzentrum hin.

Demnach ermöglicht die Verwendung von chelatisierenden Liganden in Eisencarbonylen zwar die Realisierung von Zweikernkomplexen, aufgrund der räumlichen Nähe der beiden Eisenzentren konnte jedoch nur eine verbrückende $[\text{GaCl}_2]^+$ -Einheit an die Eisenzentren koordiniert werden. Deshalb wird auch ein Komplex dargestellt, der anstelle eines chelatisierenden Liganden einen Brückenligand trägt, welcher den Abstand der beiden Eisenzentren zueinander deutlich aufweitet und eine direkte Wechselwirkung beziehungsweise eine Verbrückung verhindert. Hierzu wird $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$ (**16**) mit 0.5 Äquivalenten dppbp in Benzol unter photolytischen Bedingungen umgesetzt, wobei nach Aufarbeitung der Komplex $[(\text{dppbp})(\text{OC})_8\text{Fe}_2]$ (**89**) in guten Ausbeuten von 85% erhalten werden kann (*Schema 24*).



Schema 24: Darstellung des Dieisencarbonyls **89**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **89** zeigt jedoch zwei Signale ($\delta = 71.9, 72.1$ ppm) im Verhältnis 0.8:1, weshalb von der Bildung eines Isomerengemischs ausgegangen wird. Das relative Verhältnis ist hierbei nicht konstant und ändert sich nach jeder Kristallisation. Die gezielte Isolierung eines der beiden Isomere ist bis jetzt nicht gelungen. Das IR-Spektrum von **89** zeigt drei CO-Streckschwingungen ($2047, 1971, 1932$ cm^{-1}) für das Isomerengemisch. Vermutlich ist die hohe Symmetrie dafür verantwortlich, dass für die beiden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente nur drei Carbonylschwingungen im IR-Spektrum beobachtet werden. Kristallisation von **89** aus Pentan

bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse, wobei **89** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert (Abbildung 39).

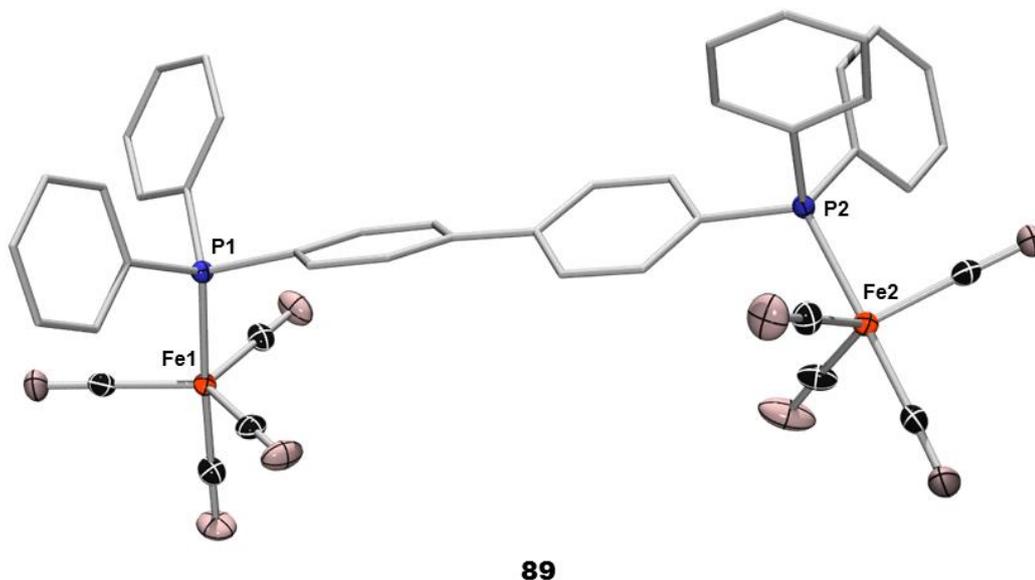


Abbildung 39: Molekülstruktur von **89** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome des dppbp-Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: **89**: Fe1–P1 224.7(1), Fe2–P2 224.3(1), Fe1(CO)₄ vs. Fe2(CO)₄ 14.1(1).

Die Molekülstruktur von **89** im Festkörper belegt die zweikernige Natur des Komplexes, wobei die Fe(CO)₄-Fragmente über den Phosphanliganden leicht verdreht ($14.1(1)^{\circ}$) miteinander verknüpft sind. Diese Molekülstruktur im Festkörper stellt demnach eines der beiden möglichen Isomere dar, wobei keine Zuordnung zu den entsprechenden NMR-Signalen möglich ist. Da **89** selbst nach Kristallisation immer noch als Isomerengemisch vorliegt ist davon auszugehen, dass beide Isomere als Einkristalle entstehen, wobei eine kristallographische Analyse des zweiten Isomers noch nicht gelungen ist.

Nachfolgend wird die Reaktivität von **89** gegenüber Lewis-Säuren untersucht. Hierzu wird **89** mit äquimolaren Mengen GaCl₃ in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei im ³¹P-NMR-Spektrum ein neuer Signalsatz bei niedrigeren Frequenzen beobachtet wird. Dies ist ein erster Hinweis für eine erfolgreiche Adduktbildung, wobei sich jedoch aufgrund des Isomerengemisches der Ausgangsverbindung und der Vielzahl an Signalen im Produktgemisch keine Aussage über die Struktur eines möglichen Addukts machen lässt.

Interessanterweise führt *Darcel* alle Experimente unter photolytischen Bedingungen durch, wohingegen *Royo* alle Reaktionen bei Raumtemperatur in Lösung ohne Bestrahlung durchgeführt hat. Die Reaktionsbedingungen von *Darcel* erscheinen jedoch sinnvoller, da der erste Schritt der Umsetzung die oxidative Addition des Silans an das Eisencarbonyl darstellt, welche erst nach Abspaltung eines CO-Liganden stattfinden kann (*Abbildung 40*). Die Bildung der Zwischenstufe $[(\text{IMes})(\text{OC})_3(\text{Et}_2\text{HSi})\text{FeH}]$ (**95**) konnte *Darcel* anhand des ^1H -NMR Signals bei $\delta = -9.29$ ppm für das Hydrid bestätigen. Die Art der Anlagerung des Esters an **95** konnte hingegen nicht genau bestimmt werden, weshalb zwei mögliche Zwischenstufen postuliert werden. Nach reduktiver Eliminierung des silylierten Acetals konnte der aktive Katalysator wieder zurückgewonnen werden.

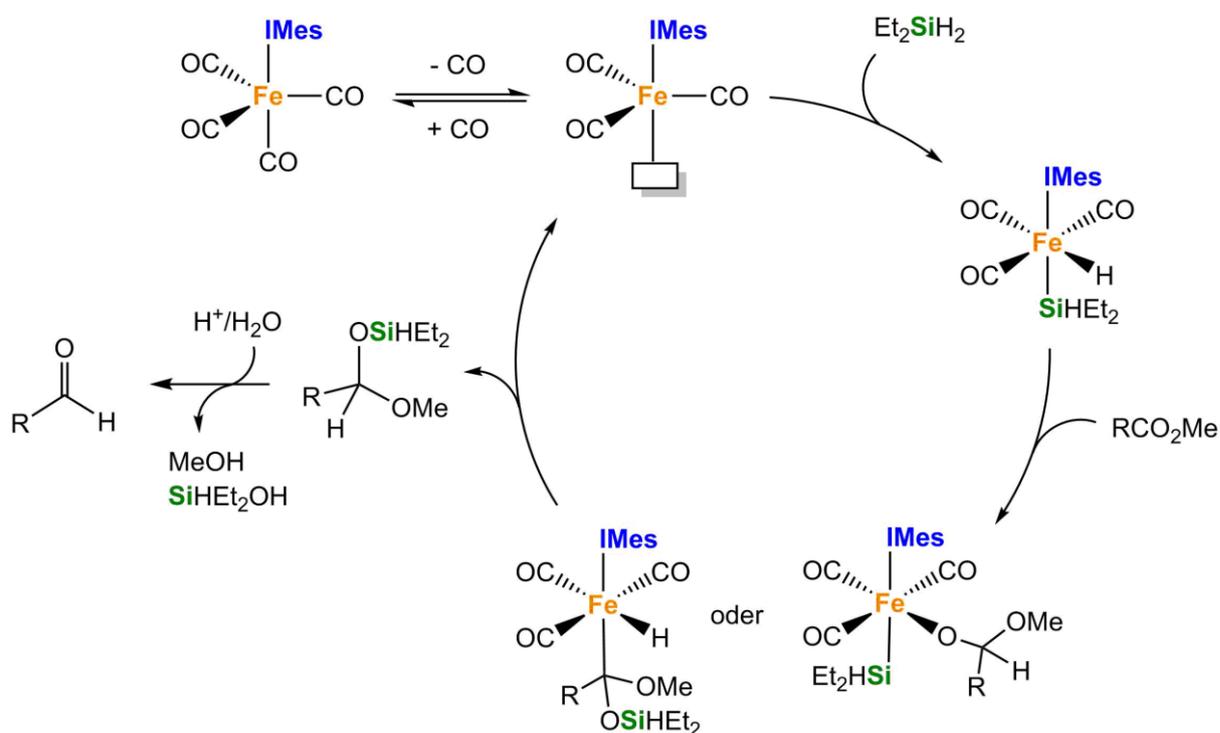
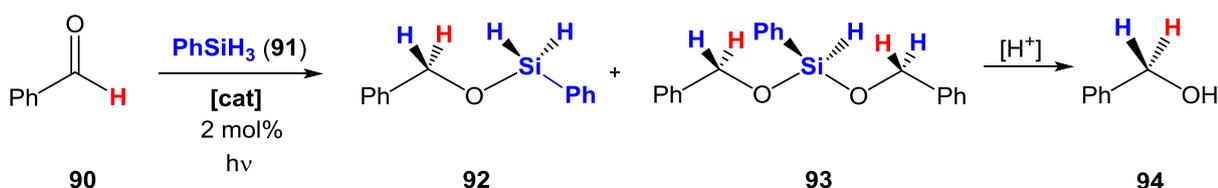


Abbildung 40: Postulierter Katalysezyklus nach *Darcel et al.*^[180]

Es wird vermutet, dass der gleiche Katalysezyklus für die Umsetzung von Aldehyden mit Silanen zu Alkoholen herangezogen werden kann. Deshalb wird zunächst der Komplex $[(\text{IMes})(\text{OC})_4\text{Fe}]$ (**40**) mit einem Äquivalent Phenylsilan (**91**) in C_6D_6 umgesetzt und für 2 h bestrahlt, wobei ein Signal bei $\delta = -9.10$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen ist, welches dem Eisen-gebundenen Wasserstoffatom in $[(\text{IMes})(\text{OC})_3(\text{PhH}_2\text{Si})\text{FeH}]$ (**96**) zugeordnet werden kann. Das erhaltene Signal liegt im Bereich des von *Darcel* beobachteten

Hydridsignals ($\delta = -9.29$ ppm) und somit kann davon ausgegangen werden, dass als erster Schritt eine oxidative Addition von PhSiH_3 (**91**) an das Eisencarbonyl stattfindet. Dieser Mechanismus gilt vermutlich auch für die höheren Homologen der Gruppe 8, was durch die Synthese von $[(\text{PinB})(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_2\text{OsH}]$ (**97**) belegt werden kann. So führt die Umsetzung des Pinakolboran (**98**) mit $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Os}]$ (**74**) in C_6D_6 zunächst zu keiner Reaktion. Erst bei Bestrahlung für 12 h können im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neue Signale beobachtet werden, die auf die Entstehung des Hydridokomplexes **97** ($\delta = -8.26$ ppm) hindeuten und somit die oxidative Addition von PhSiH_3 (**91**) bestätigen. Daher ist es fragwürdig, ob die Reaktionsbedingungen von *Royo* für eine Abspaltung eines CO-Liganden bei Raumtemperatur ausreichen. Um dies zu überprüfen wird die literaturbekannte Reaktion aus *Schema 25* erneut durchgeführt. Obwohl in der Literatur eine Umsetzung von über 99% angegeben wird, kann hier auch nach mehrmaligen Versuchen keine Umsetzung festgestellt werden. Deshalb wird die Reaktion unter photolytischen Bedingungen wiederholt, was letztendlich zur Bildung der Silyl-substituierten Produkte führt. Demzufolge werden alle Katalysereaktionen unter photolytischen Bedingungen nach folgendem Schema durchgeführt. Eine Lösung von Benzaldehyd (**90**) und Phenylsilan (**91**) wird mit dem entsprechenden Gruppe 8-Metallcarbonyl versetzt und anschließend für 2 h mit einer Quecksilber-Dampfampe bestrahlt, wobei der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt wird (*Schema 26*).



Schema 26: Katalytische Umsetzung von Benzaldehyd (**90**) mit Phenylsilan (**91**).

Zuerst werden die zu $[(\text{IMes})(\text{OC})_4\text{Fe}]$ (**40**) analogen Gruppe 8-Tetracarbonyle als Katalysatoren getestet. Hierbei zeigt sich, dass die NHC-substituierten Eisencarbonyle einen deutlich höheren Umsatz ermöglichen, als die Phosphan- oder Isocyanid-substituierten Komplexe. Zudem zeichnet sich ab, dass die Ruthenium- und Osmiumcarbonyle bei der Hydrosilylierung trotz der höheren Lewis-Basizität weniger katalytisch aktiv sind als die analogen Eisencarbonyle (*Tabelle 19*).

Tabelle 19: Übersicht der katalytischen Umsetzung von Benzaldehyd mit Phenylsilan in C₆D₆ bei Bestrahlung nach 2 h unter Verwendung von 2mol% [(L)(OC)₄M] als Katalysator.

	Metall (M)	Ligand (L)	Umsatz [%] ^[a]	Verhältnis [%] 92/93 ^[a]
34	Fe	IMe	100	10/90
39	Fe	IMes	89	3/97
35	Fe	CN ^t Bu	79	20/80
33	Fe	PMe ₃	50	26/74
62	Ru	IMes	58	5/95
60	Ru	PMe ₃	26	0/100
71	Os	IMes	13	22/78
70	Os	PMe ₃	2	0/100

[a] Ermittelt durch ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Daten aus *Tabelle 19* verdeutlichen auch, dass der sterische Einfluss des Liganden in Tetracarbonylen eher unbedeutend ist. Auch die σ -Donorfähigkeit der Liganden scheint nur bedingten Einfluss auf die Katalysatoraktivität zu haben. So liefern NHC-substituierte Komplexe zwar die höchste Umsatzrate, was mit der σ -Donorstärke korreliert, Phosphan-substituierte Eisencarbonyle führen jedoch trotz einer höheren Lewis-Basizität als die analogen Isocyanidkomplexe zu einem geringeren Umsatz. Weiterhin verlaufen die Reaktionen für die NHC-substituierten Carbonyle deutlich selektiver als bei den anderen Katalysatoren, was sich in den Verhältnissen der Zwischenstufen **92** und **93** widerspiegelt.

Der Übergang von den Eisencarbonylen zu den analogen Ruthenium- und Osmiumverbindungen sollte aufgrund der gesteigerten Lewis-Basizität zu einem höheren Umsatz führen, da hierdurch die oxidative Addition am Metallzentrum erleichtert sein sollte. Die Studien belegen jedoch genau das Gegenteil und die Umsatzrate fällt für Ruthenium und Osmium deutlich gegenüber den Eisencarbonylen. Der zuvor beobachtete Trend der Umsatzrate in Abhängigkeit von der Natur des σ -Donorliganden wird hingegen auch bei den Ruthenium- und Osmiumcarbonylen aufgefunden, während sich die Selektivitäten umkehren.

Um neben der Natur, auch den Einfluss der Anzahl der σ -Donorliganden auf die Hydrosilylierung zu untersuchen, kommen ebenfalls Eisentricarbonyle als Katalysatoren zum Einsatz. Da die Studien an den Tetracarbonylen eine deutlich höhere katalytische Aktivität der

Eisenkomplexe offenbart hat, beschränken sich die Untersuchungen zu den Tricarbonylen auf Eisen als Zentralmetall. Um die Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten, werden die Reaktionen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und die gleichen σ -Donorliganden gewählt. Auch bei den Tricarbonylen weisen die NHC-substituierten Vertreter eine höhere katalytische Aktivität auf als die Phosphan- oder Isocyanid-substituierten Komplexe (Tabelle 20).

Tabelle 20: Übersicht der katalytischen Umsetzung von Benzaldehyd mit Phenylsilan in C_6D_6 bei Bestrahlung nach 2 h unter Verwendung von 2mol% $[(L)_2(OC)_3M]$ als Katalysator.

	Metall (M)	Ligand (L)	Umsatz [%] ^[a]	Verhältnis [%] 92/93 ^[a]
53	Fe	IMes	91	11/89
44	Fe	IMe	89	7/93
45	Fe	CN ^t Bu	39	18/82
43	Fe	PMe ₃	21	24/76

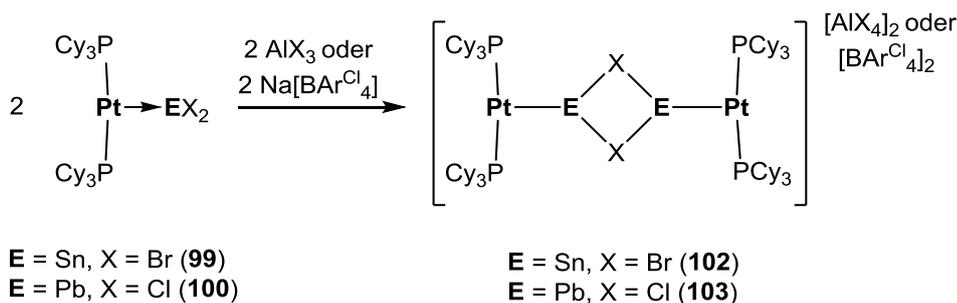
[a] Ermittelt durch ¹H-NMR-Spektroskopie

Interessanterweise zeigt der sterisch anspruchsvolle NHC-Ligand IMes einen etwas höheren Umsatz als der IMe-Ligand, jedoch bei einer geringeren Selektivität. Während die Umsatzrate bei den NHC-substituierten Tricarbonylen noch annähernd so groß ist wie bei den analogen Tetracarbonylen, so sinkt diese bei den Isocyanid- und Phosphan-substituierten Komplexen deutlich. Die Selektivitäten ändern sich hingegen kaum bei der Verwendung von **45** und **43** als Katalysatoren.

Zusammenfassend geht aus den Katalysestudien hervor, dass die NHC-substituierten Gruppe 8-Carbonyle einen deutlich höheren Umsatz ermöglichen als analoge Isocyanid- oder Phosphan-substituierte Komplexe. Während die Anzahl der NHC-Liganden offenbar kaum Einfluss auf die Reaktivität zu haben scheint, verlieren die zweifach-substituierten Isocyanid- und Phosphankomplexe im Vergleich zu den einfach-substituierten Carbonylen deutlich an Aktivität. Überraschenderweise führt die höhere Lewis-Basizität der analogen Ruthenium- und Osmiumverbindungen zu wesentlich niedrigeren Umsatzraten im Vergleich zu den Eisenkomplexen. Die hier aufgeführten Ergebnisse beziehen sich jedoch nur auf die Hydrosilylierung und können nicht verallgemeinert werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig.

7. Halogenidabstraktionsreaktionen

Die Abstraktion eines Chloridions aus einem GaCl₃-Addukt durch die Lewis-Säure GaCl₃ wurde bereits im Verlauf der Synthese von [(Cy₃P)₂(OC)₃Fe–GaCl₂][GaCl₄] (**54**) und [(IMes)₂(OC)₃Fe–GaCl₂][GaCl₄] (**55**) beobachtet. Dieser Befund lässt vermuten, dass eine gezielte Halogenidabstraktion auch aus anderen GaCl₃-Addukten der Eisencarbonyle möglich ist. Bereits in der Literatur konnte dies an Platinaddukten beobachtet werden. So konnten *Braunschweig* und Mitarbeiter zeigen, dass aus den Komplexen [(Cy₃P)₂Pt→EX₂] (EX₂ = SnBr₂ (**99**), PbCl₂ (**100**)) durch Umsetzung mit einem Äquivalent AlX₃ oder Na[BAR^{Cl}₄] (**101**) ein Halogenid entfernt und dadurch die kationischen Verbindungen [(Cy₃P)₂Pt–EX]₂ (EX = SnBr (**102**), PbCl (**103**)) dargestellt werden können.^[181] Im Gegensatz zu den Eisencarbonylen **54** und **55** bilden die Platinkomplexe **102** und **103** jedoch dimere Strukturen aus (*Schema 27*).



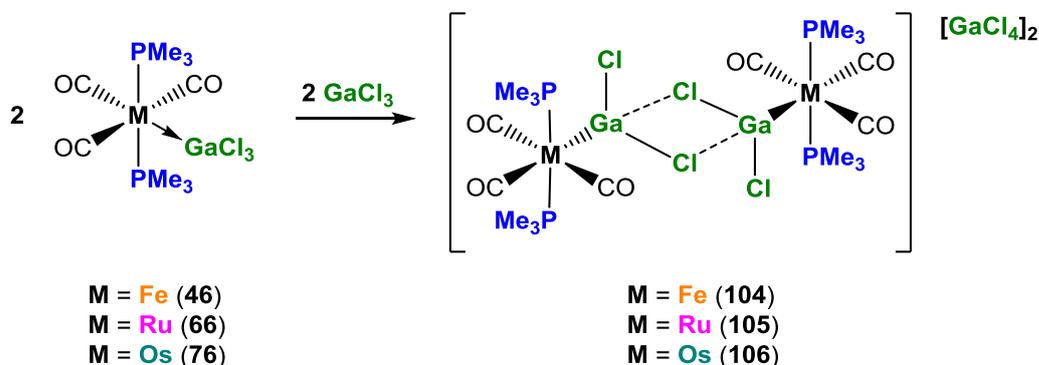
Schema 27: Darstellung der dimeren Platinkomplexe **102** und **103**.

DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass in **99** und **100** eine dative Bindung zwischen Platin und Zinn beziehungsweise Blei vorliegt, die entsprechenden Bindungen in den Komplexen **102** und **103** aber eher kovalenten Charakter aufweisen.

7.1 Umsetzung von Gruppe 8-GaCl₃-Addukten mit GaCl₃

Basierend auf diesen Ergebnissen wird im Folgenden versucht, die Addukte [(Me₃P)₂(OC)₃M→GaCl₃] (M = Fe (**46**), Ru (**66**), Os (**76**)) mit einem weiteren Äquivalent GaCl₃ umzusetzen und durch die Chloridabstraktion kationische Verbindung zu generieren. Hierzu werden die Addukte mit einem Äquivalent GaCl₃ bei Raumtemperatur in Dichlormethan versetzt, wodurch die kationischen Komplexe

$[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{M}-\text{GaCl}_2]_2[\text{GaCl}_4]_2$ (M = Fe (**104**), Ru (**105**), Os (**106**)) in mäßigen Ausbeuten von 38% (**104**), 35% (**105**) beziehungsweise 28% (**106**) erhalten werden können (Schema 28).



Schema 28: Darstellung der kationischen, dimeren Carbonylkomplexe **104-106**.

Die ^{31}P -NMR-Signale der drei kationischen Komplexe sind im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Im Gegensatz dazu weisen die Signale der Methylgruppen in den ^1H -NMR-Spektren eine Verschiebung zu höheren Frequenzen auf. Die Chloridabstraktion sollte zu keiner Konformationsänderung führen, weshalb **104-106** immer noch *meridionale*, *trans*-ständige Anordnungen annehmen sollten. Hierbei sind drei CO-Streckschwingungen in den IR-Spektren zu erwarten. Während diese für das Eisencarbonyl **104** auch beobachtet werden, zeigen die IR-Spektren von **105** und **106** lediglich eine beziehungsweise zwei Banden, was vermutlich auf eine Überlagerung der Signale zurückzuführen ist (Tabelle 21).

Tabelle 21: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten ausgewählter Verbindungen.

	Zentralmetall	$\delta (^1\text{H})$ [ppm] ^[a]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] ^[b]
46	Fe	1.86	12.4	2051, 1990, 1930 ^[b]
104		1.94	8.96	2069, 2027, 1993
66	Ru	1.88	-14.8	2086, 2022, 1988
105		1.99	-18.8	2024
76	Os	2.07	-55.7	2086, 2015
106		2.18	-57.6	2068, 2029

[a] gemessen in CD_2Cl_2 , [b] gemessen in CH_2Cl_2

Kristallisation von **105** aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse, wobei **105** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert (Abbildung 41). Die Molekülstruktur von **105** im Festkörper zeigt zwei $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Ru}-\text{GaCl}_2]$ -Fragmente, deren Galliumzentren über je ein Chloratom verbrückt werden. Das Strukturmotiv ähnelt somit den Platinkomplexen **102** und **103** und weniger den monomeren kationischen Verbindungen **54** und **55**. Obwohl für **104** und **106** bislang keine geeigneten Einkristalle gewonnen werden können, ist davon auszugehen, dass diese eine ähnliche Konstitution aufweisen, wie aus vergleichbaren IR- und NMR-Daten hervorgeht.

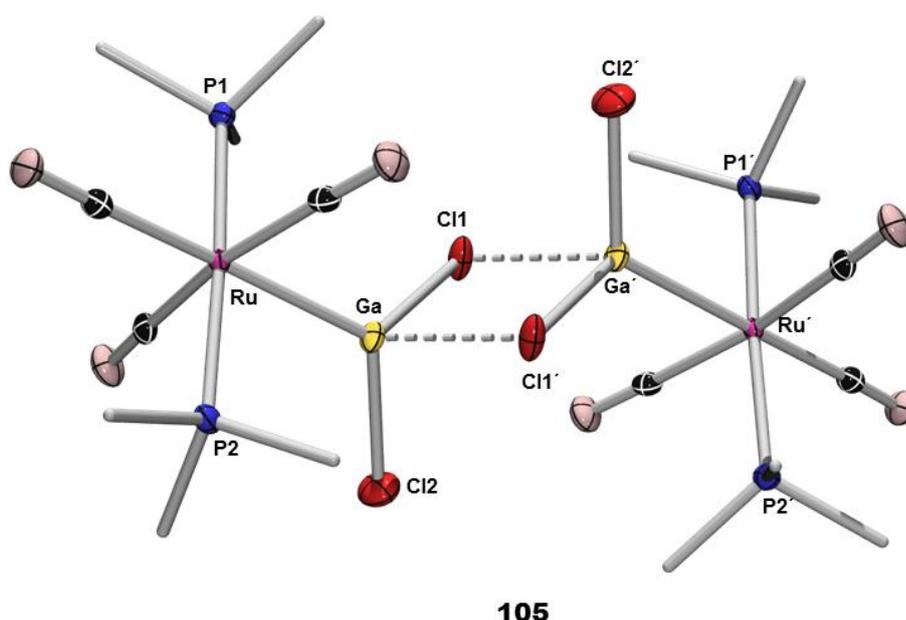


Abbildung 41: Molekülstruktur von **105** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösemittelmoleküle, $[\text{GaCl}_4]$ -Anionen und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PMe_3 -Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\text{ }^{\circ}]$: **105**: Ru–Ga 248.3(1), Ga–Cl1 233.5(1), Ga–Cl2 218.8(1), Ga–Cl1' 240.7(1), P1–Ru–P2 177.0(1), Cl1–Ga–Cl2 100.4(1), Cl1–Ga–Cl1' 86.0(1).

Die Ru–Ga-Bindungslänge von 248.3(1) pm ergibt einen d_{rel} -Wert von 0.93, der mit den Werten aus $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}-\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ (**54**) und $[(\text{IMes})_2(\text{OC})_3\text{Fe}-\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ (**55**) (d_{rel} : 0.93) identisch ist. Offensichtlich hat die Halogenidabstraktion und die Dimerisierung zudem keinen großen Einfluss auf die Ru–Ga-Bindungslänge (**66**: Ru–Ga 254.0(2) pm). Die Tatsache, dass **105** eine dimere Struktur aufweist, **54** und **55** aber nicht, ist vermutlich auf den geringeren sterischen Anspruch der PMe_3 -Liganden in **105** im Vergleich zu den PCy_3 - beziehungsweise IMes -Liganden in **54** und **55** zurückzuführen. In **105** verfügt jedes

Galliumatom formal durch die Wechselwirkung mit einem Chloratom des anderen Fragments über drei Chloridliganden, wobei der Ga–Cl-Abstand der verbrückenden Ga–Cl-Bindungen mit 240.7(1) pm deutlich größer ist als zu den kovalent gebundenen Chloratomen der [GaCl₂]-Einheiten (Ga–Cl1 233.5(1), Ga–Cl2 218.8(1) pm).

7.2 DFT-Studien zu den Komplexen **66** und **105**

Obwohl der d_{rel} -Wert von **105** (0.93) im Bereich einer dativen Bindung liegt, ist die Natur der Ru–Ga-Bindung nicht eindeutig zu bestimmen, weshalb quantenchemische Rechnungen von *Dr. Ali Mehmet Celik* an den Komplexen [(Me₃P)₂(OC)₃Ru→GaCl₃] (**66**) und [(Me₃P)₂(OC)Ru–GaCl₂][GaCl₄]₂ (**105**) durchgeführt wurden (*siehe Anhang*). Die Parameter der optimierten Geometrien und insbesondere die Ru–Ga-Bindungslängen (**66**: 254.0, **105**: 251.4 pm) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten (**66**: 254.0(2), **105**: 248.3(1) pm) (*Abbildung 42*). Dies trifft allerdings nur zu, wenn man die intermolekularen Dispersionswechselwirkungen und den Damping-Faktor (BJ) berücksichtigt, was bereits in Arbeiten von *Grimme*^[182] und *Braunschweig*^[181] beschrieben wurde.

Die NBO-Analyse^[183] zeigt, dass in beiden Verbindungen das Rutheniumatom aufgrund des signifikanten Ladungsflusses von den Phosphan- und Carbonylliganden zum Ruthenium eine negative Partialladung trägt (**66**: –0.695e; **105**: –0.722e). Die Partialladung am Galliumatom ist erwartungsgemäß für beide Komplexe positiv (**66**: 0.730e; **105**: 0.790e).

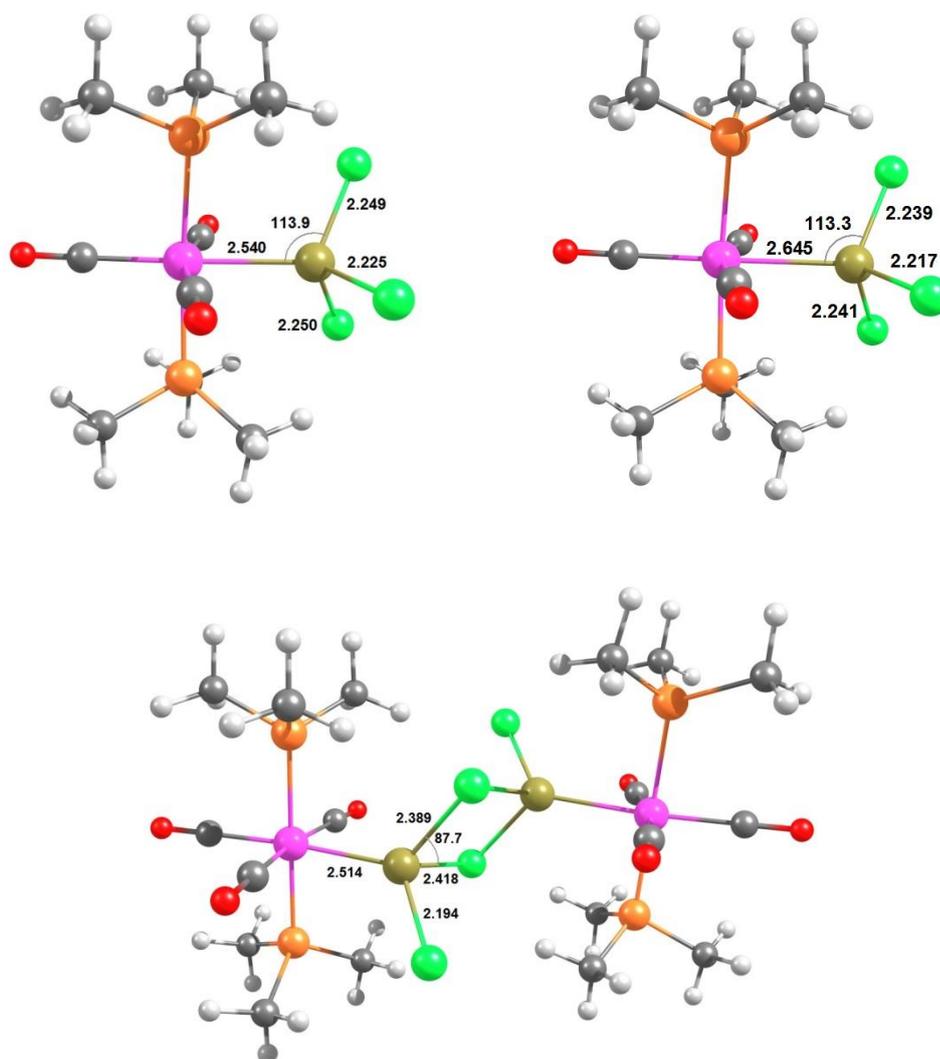


Abbildung 42: Optimierte Geometrien der Verbindungen **66** (**oben links:** constr.; **oben rechts:** non-constr.) und **105** (**unten**) mit Bindungslängen in Å und –winkel in (°).

Zur Untersuchung der Bindungssituation der Komplexe **66** und **105** wurde eine EDA-NOCV-Analyse (engl. *Energy Decomposition Analysis – Natural Orbitals of the Chemical Valence*)^[184-185] durchgeführt, die auf zwei Fragmentierungsmustern (**D** und **E**) basiert, wobei **D** eine Donor–Akzeptor-Wechselwirkung und **E** eine kovalente Elektronenpaarbindung zwischen dem Ruthenium- und dem Galliumfragment beschreibt. Die ΔE_{orb} Werte von **66** und **105** zeigen in Modell **E** (**66:** -91.5 ; **105:** -90.4 kcal·mol⁻¹) jeweils schwächere Wechselwirkungen als im Vergleich zu Modell **D** (**66:** -107.5 ; **105:** -182.6 kcal·mol⁻¹). Basierend auf den Arbeiten von *Frenking* ist die realistischste Beschreibung einer chemischen Bindung durch die kleinsten ΔE_{orb} Werte gegeben.^[186-188] Die Analyse der Kohn-Sham Molekülorbitale zeigt, dass sowohl das HOMO von **66**, als auch das HOMO und HOMO-1

von **105** die Ru–Ga– σ –Orbitale repräsentieren, während das pd -Hybridorbital von Ruthenium und das sp -Hybridorbital von Gallium die kovalente Elektronenpaarbindung ausbilden (Abbildung 43).

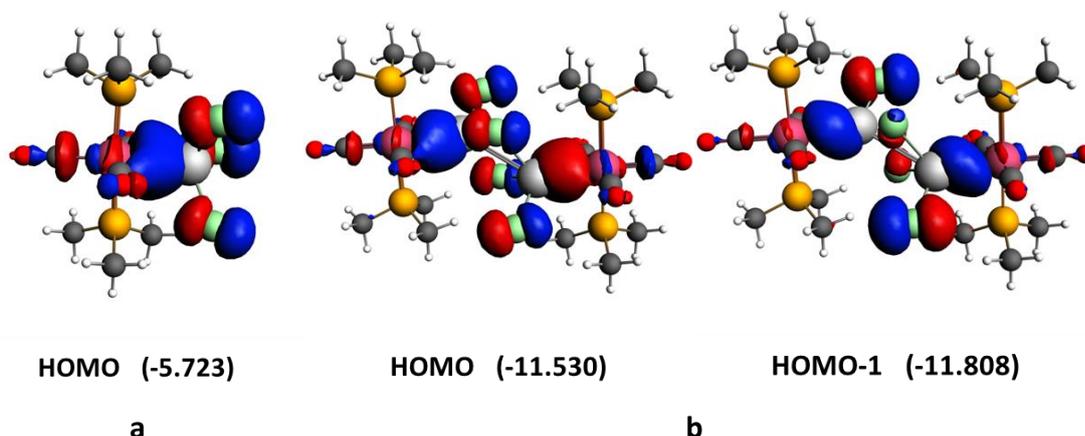


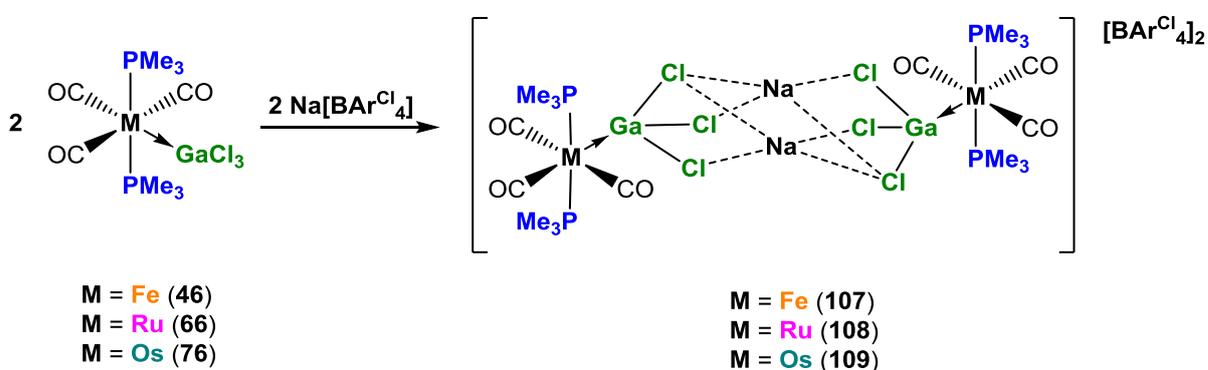
Abbildung 43: Abbildung des HOMO von **66** (a) sowie HOMO und HOMO-1 von **105** (b) (eV).

Die EDA-NOCV-Berechnungen belegen für **66** zudem, dass die elektrostatischen (ionischen) Wechselwirkungen ΔE_{elstat} ($-206.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) deutlich stärker sind als die kovalenten Wechselwirkungen ΔE_{orb} ($-91.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). In **105** sind dagegen die kovalenten Wechselwirkungen ΔE_{orb} ($-90.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) stärker ausgeprägt als die elektrostatischen Wechselwirkungen ΔE_{elstat} ($-51.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), wobei allgemein die größte Beteiligung an ΔE_{orb} vom σ -Orbital (**66**: 77.6%; **105**: 79.1%) ausgeht. Die Rechnungen zeigen auch, dass die Beteiligung von $\Delta E_{\pi\parallel}$ und $\Delta E_{\pi\perp}$ vernachlässigt werden kann und in der Summe einen Beitrag von ungefähr 10% zur absoluten Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} ausmacht. Die berechneten Bindungsdissoziationsenergien (BDE) deuten darauf hin, dass die Ru–Ga-Bindung in **66** etwas stärker ist als in **105**.

Die DFT-Studien haben somit gezeigt, dass die Ru–Ga-Bindung in **66** einen höheren ionischen Anteil, **105** hingegen einen höheren kovalenten Anteil besitzt. Jedoch lassen diese Ergebnisse immer noch keine eindeutige Aussage zu, welche Bindungssituation in den Komplexen **66** und **105** vorliegt.

7.3 Umsetzung von Gruppe 8-GaCl₃-Addukten mit Na[BAR^{Cl}₄]

Ein weiteres beispielsweise bei diversen Platinaddukten eingesetztes Halogenidabstraktionsmittel ist Na[BAR^{Cl}₄] (**101**). Deshalb wird im Folgenden die Reaktivität der Addukte [(Me₃P)₂(OC)₃M→GaCl₃] (M = Fe (**46**), Ru (**66**), Os (**76**)) gegenüber Na[BAR^{Cl}₄] (**101**) untersucht. Die Umsetzungen erfolgen hierbei analog zu den Abstraktionsreaktionen mit GaCl₃ durch Zugabe von einem Äquivalent Na[BAR^{Cl}₄] (**101**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Nach Aufarbeitung werden die kationischen Komplexe **107-109** in mäßigen Ausbeuten (**107**: 36%, **108**: 40%, **109**: 38%) isoliert (*Schema 29*).



Schema 29: Darstellung der Natriumverbrückten Carbonylkomplexe **107-109**.

NMR-spektroskopische Studien belegen einen selektiven Reaktionsverlauf, wobei die Signalsätze der ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren alle zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Im Gegensatz hierzu führt die Halogenidabstraktion mit GaCl₃ zu einer Verschiebung der ¹H-NMR-Signale zu höheren Frequenzen, was bereits auf ein anderes Strukturmotiv für **107-109** hindeutet. Die IR-Spektren von **107-109** zeigen alle eine Verschiebung der Signale zu höheren Wellenzahlen, wobei sich die Anzahl der CO-Streckschwingungen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **46**, **66** und **76** nicht verändert, was auf eine vergleichbare Geometrie dieser Komplexe hinweist (*Tabelle 22*).

Tabelle 22: Übersicht der NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Natrium-verbrückten Addukte **107-109** sowie deren Ausgangsverbindungen.

	Zentralmetall	$\delta (^1\text{H})$ [ppm] ^[a]	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] ^[b]
46	Fe	1.86	12.4	2051, 1990, 1930
107		1.82	9.71	2059, 2021, 1985
66	Ru	1.88	-14.8	2086, 2022, 1988
108		1.87	-16.4	2100, 2030, 1991
76	Os	2.07	-55.7	2086, 2015
109		2.05	-56.8	2103, 2031

[a] gemessen in CD_2Cl_2 , [b] gemessen in CH_2Cl_2

Umkristallisation von **107** aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ liefert geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse, wobei **107** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert (Abbildung 44).

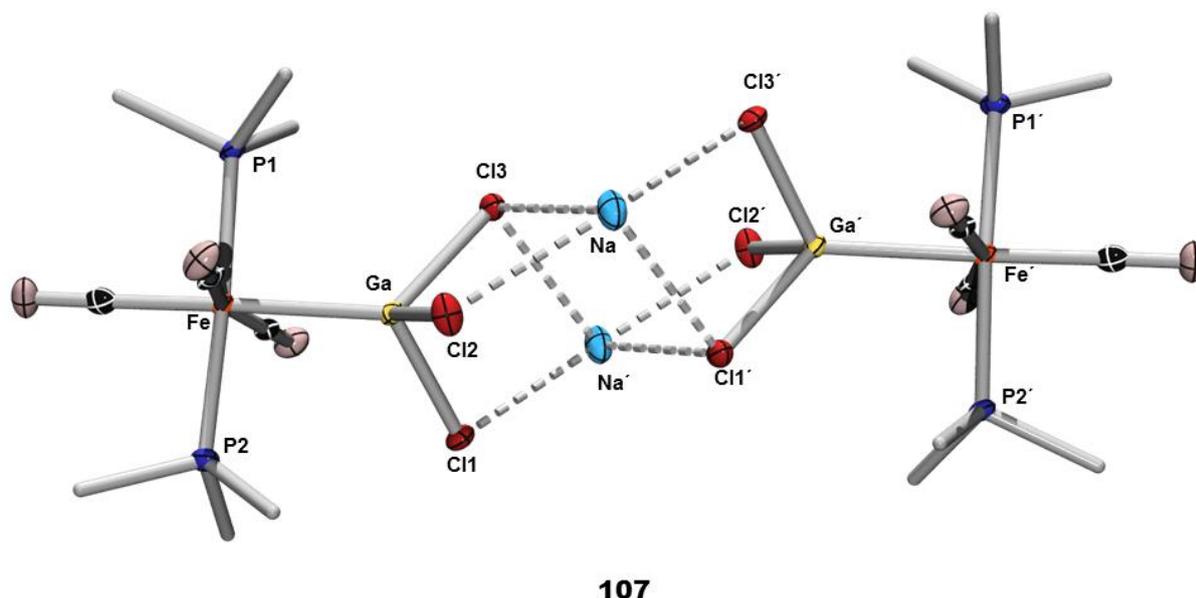


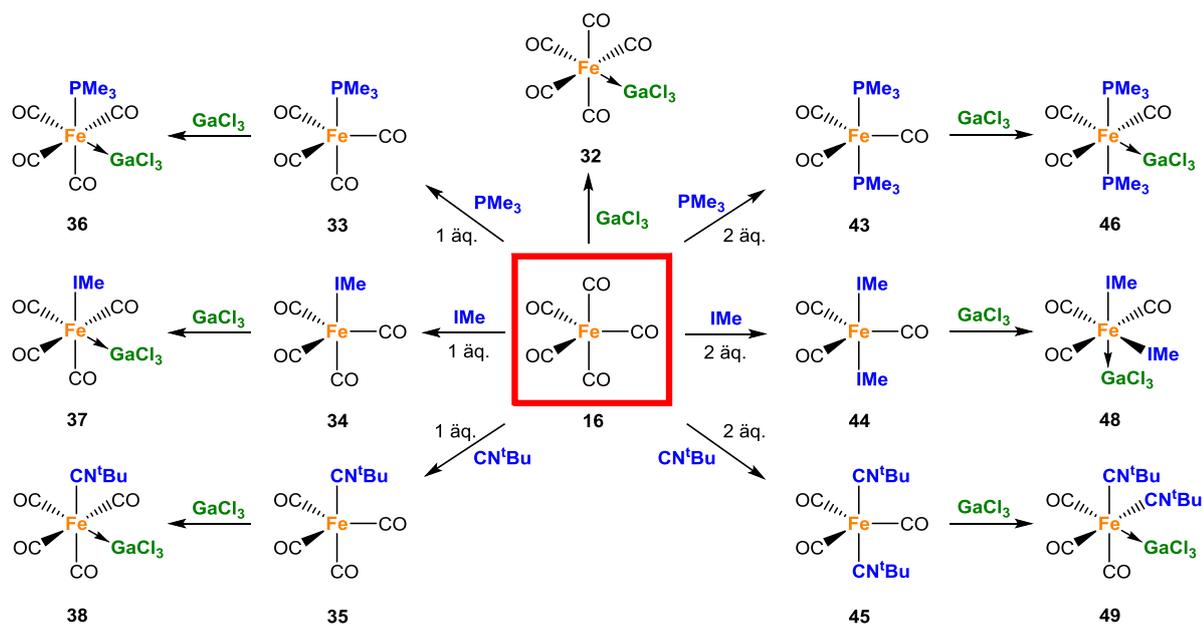
Abbildung 44: Molekülstruktur von **107** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte des jeweiligen Atoms. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ -Gegenionen und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der PMe_3 -Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\text{ }^\circ]$: **107**: Fe–Ga 243.6(1), Cl1–Na' 275.7(1), Cl2–Na 274.2(1), Cl3–Na 293.0(1), P1–Fe–P2 176.6(1).

Im Festkörper nimmt **107** eine dimere Struktur ein, in der zwei Eisencarbonylfragmente über die GaCl₃-Einheiten durch zwei Natriumkationen miteinander verbrückt sind. Im Vergleich zum Addukt **46** (246.1(1) pm) ist die Fe–Ga-Bindung in **107** (243.6(1) pm) leicht verkürzt. Auch wenn es in diesem Fall zu keiner Abspaltung eines Chloridions von den GaCl₃-Fragmenten kommt, folgt dieser Befund dem Trend, der bei Übergang von **66** (254.0(2) pm) zu **105** (248.3(1) pm) für die Ru–Ga-Abstände beobachtet wurde. Somit scheint die Koordination eines Natriumkations einen ähnlichen Effekt zu haben wie eine Halogenidabstraktion, wobei der Unterschied der Ru–Ga-Bindungsabstände mit 2.5 pm bei **46** zu **107** kleiner ist als bei **66** zu **105** mit 5.7 pm. Dies spiegelt sich auch in den IR- und NMR-Daten wider. Während die Unterschiede in den IR- und NMR-Signalen zwischen **66** und **105** durch die Abstraktion eines Chloridions deutlich zu erkennen sind, sind diese bei der Na-verbrückten Verbindung eher gering. Bisher ist es für **108** und **109** nicht gelungen, geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen zu erhalten. Der Reaktionsverlauf und die NMR-spektroskopischen Parameter von **108** und **109** deuten jedoch auf eine vergleichbare Zusammensetzung hin.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Lewis-Basizität von Carbonylkomplexen der Gruppe 8 durchgeführt. Hierzu wurde eine Reihe von Komplexen mit GaCl₃ als Lewis-Säure zu den entsprechenden Lewis-Addukten umgesetzt. Durch Analyse der experimentell ermittelten spektroskopischen und strukturellen Parameter sowie auf der Basis von Transferexperimenten wurde die relative Lewis-Basizität dieser Verbindungen zueinander bestimmt.

Durch Umsetzung von Eisenpenta-, -tetra- und -tricarbonylkomplexen mit den sterisch anspruchslosen Liganden PMe₃, IMe und CN^tBu mit der Lewis-Säure GaCl₃ wurde eine Serie von GaCl₃-Addukten dargestellt und diese durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Röntgenstruktur- und Elementaranalyse vollständig charakterisiert (*Schema 30*).

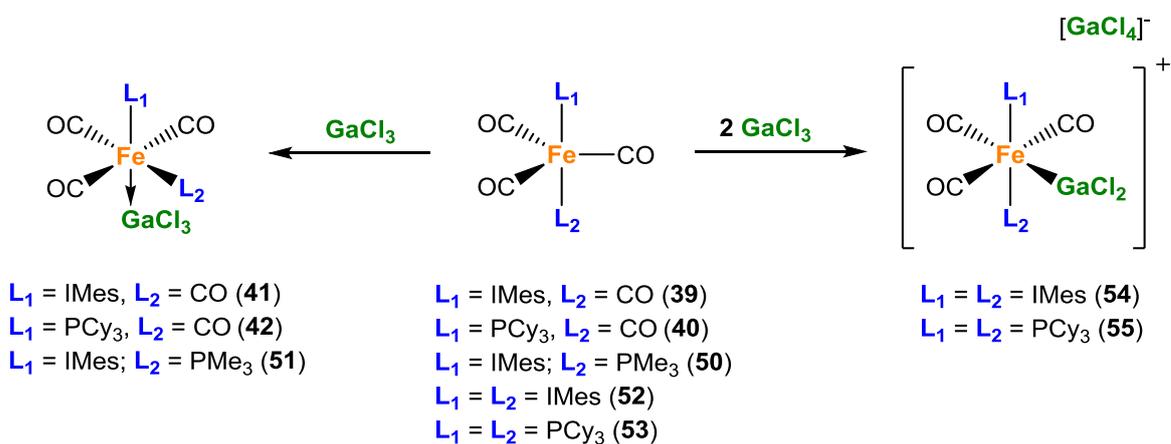


Schema 30: Darstellung verschiedener GaCl₃-Addukte von Eisencarbonylen.

Während die Eisentetracarbonyladdukte **36-38** die gleiche *cis*-Geometrie aufweisen ist die Adduktbildung bei den Eisentricarbonylen **43-45** mit Konformationsänderungen in den Addukten **46**, **48** und **49** verbunden. Hierbei zeigen die GaCl₃-Addukte **46**, **48** und **49** drei unterschiedliche Geometrien. Vergleicht man die Fe–Ga-Bindungslängen beziehungsweise

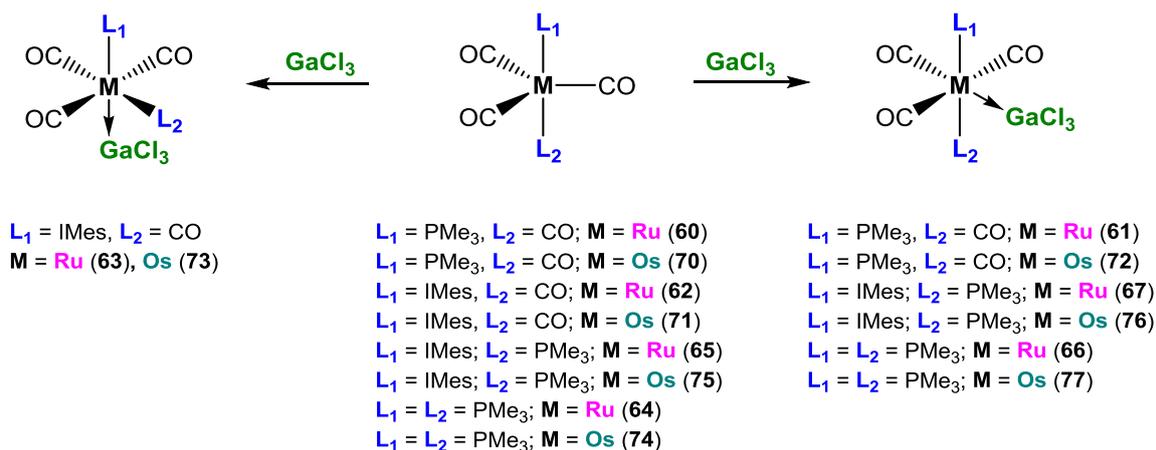
die Winkelsummen der Cl–Ga–Cl-Winkel, so zeichnet sich ein Trend für die Lewis-Basizität in Abhängigkeit von der Natur der σ -Donorliganden ab. Demnach weisen die IMe-substituierten Eisencarbonyle im Vergleich zu den PMe_3 - beziehungsweise ${}^t\text{BuNC}$ -substituierten Analoga die höchste Lewis-Basizität auf. Zudem konnte belegt werden, dass die Lewis-Basizität auch durch die Anzahl an σ -Donorliganden im Komplex erhöht wird.

Die schrittweise Erhöhung des sterischen Anspruchs der Liganden in den Eisencarbonylen erschwert die Adduktbildung und äußert sich auch in der *trans*-ständigen Anordnung der Lewis-Säure. Die Gegenwart von zwei sterisch anspruchsvollen Liganden verhindert indes die Adduktbildung mit GaCl_3 und es kommt zu einer Disproportionierung der Lewis-Säure in eine kationische $[\text{GaCl}_2]^+$ -Einheit, welche an das Eisenzentrum koordiniert und eine anionische $[\text{GaCl}_4]^-$ -Einheit, die als Gegenion fungiert (Schema 31).



Schema 31: Darstellung von Eisencarbonylen und Addukten mit sterisch anspruchsvollen Liganden.

Neben dem elektronischen und sterischen Einfluss der Liganden auf die Lewis-Basizität und die Adduktbildung in Eisencarbonylen wurde auch der Einfluss des Zentralatoms untersucht. Hierzu wurden analoge Ruthenium- und Osmiumcarbonyle dargestellt und mit der Lewis-Säure GaCl_3 umgesetzt. Hierbei wurde die Ligandensphäre im Vergleich zu den Eisencarbonylen nicht verändert (Schema 32).



Schema 32: Darstellung von GaCl_3 -Addukten verschiedener Ruthenium- und Osmiumcarbonyle.

Um die M–Ga-Bindungsabstände untereinander vergleichen zu können, wurde aufgrund der unterschiedlichen Kovalenzradien der Zentralmetalle der relative Abstand (d_{rel}) herangezogen, wodurch die relativen Lewis-Basizitäten abgeschätzt werden konnten. Hierbei konnte der gleiche Trend wie bei den Eisencarbonyladdukten beobachtet werden, dass mit steigender Anzahl an σ -Donorliganden die Lewis-Basizität erhöht wird. Weiterhin liegt aufgrund der kleineren d_{rel} -Werte die Vermutung nahe, dass sowohl Ruthenium-, als auch Osmiumcarbonyle Lewis-basischer sind als die entsprechenden Eisencarbonyle.

Diese Befunde wurden weiterhin durch Transferexperimente untermauert. Hierzu wurden verschiedene GaCl_3 -Addukte mit Carbonylkomplexen in CD_2Cl_2 umgesetzt und eine eventuelle Übertragung der Lewis-Säure GaCl_3 NMR-spektroskopisch verfolgt. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass die Lewis-Säure GaCl_3 jeweils erfolgreich auf die Komplexe mit der höheren Anzahl an σ -Donorliganden übertragen wird, was deren höhere Lewis-Basizität belegt. Zudem konnte bestätigt werden, dass Ruthenium- und Osmiumcarbonyle Lewis-basischer als die analogen Eisencarbonyle sind, zwischen Ruthenium und Osmium bei gleicher Ligandensphäre jedoch kaum Unterschiede in der Lewis-Basizität vorgefunden werden. Zusätzlich wurden auch ausgewählte Gruppe 8-Carbonyladdukte mit dem literaturbekannten Platinkomplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**7**) umgesetzt. Hierbei wurde in allen Fällen ein Transfer von GaCl_3 auf die Platinverbindung beobachtet, welche demnach die stärkste Lewis-Base in dieser Studie darstellt (*Abbildung 45*).

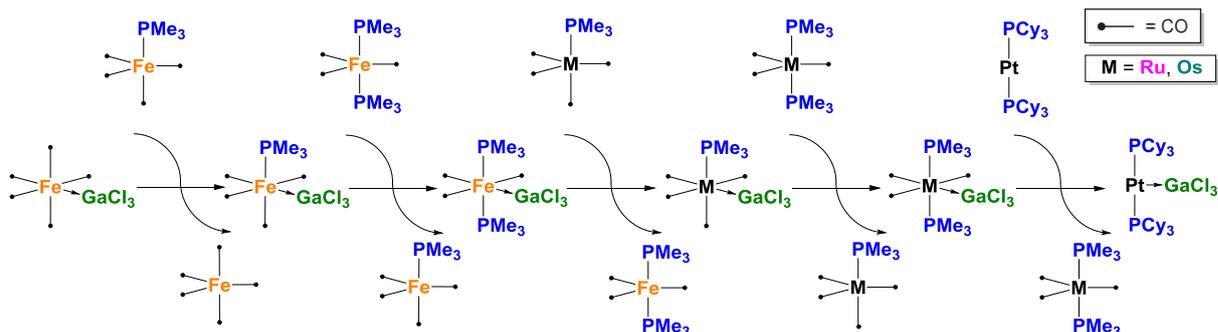
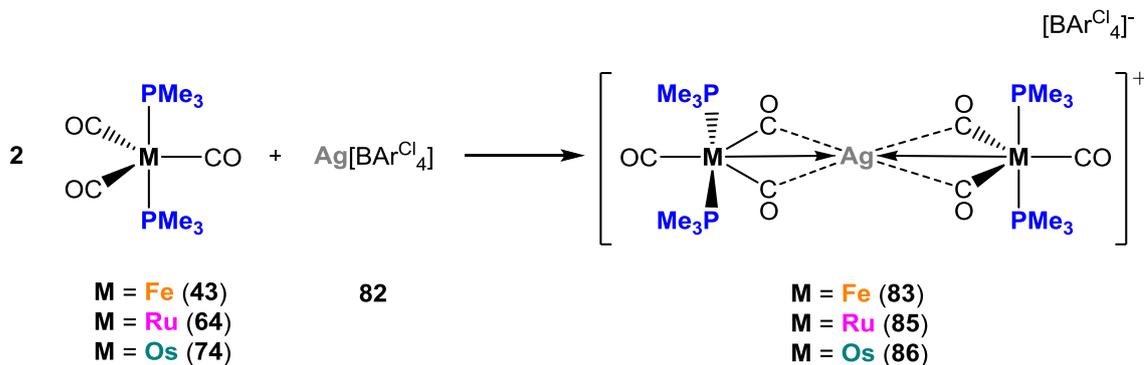


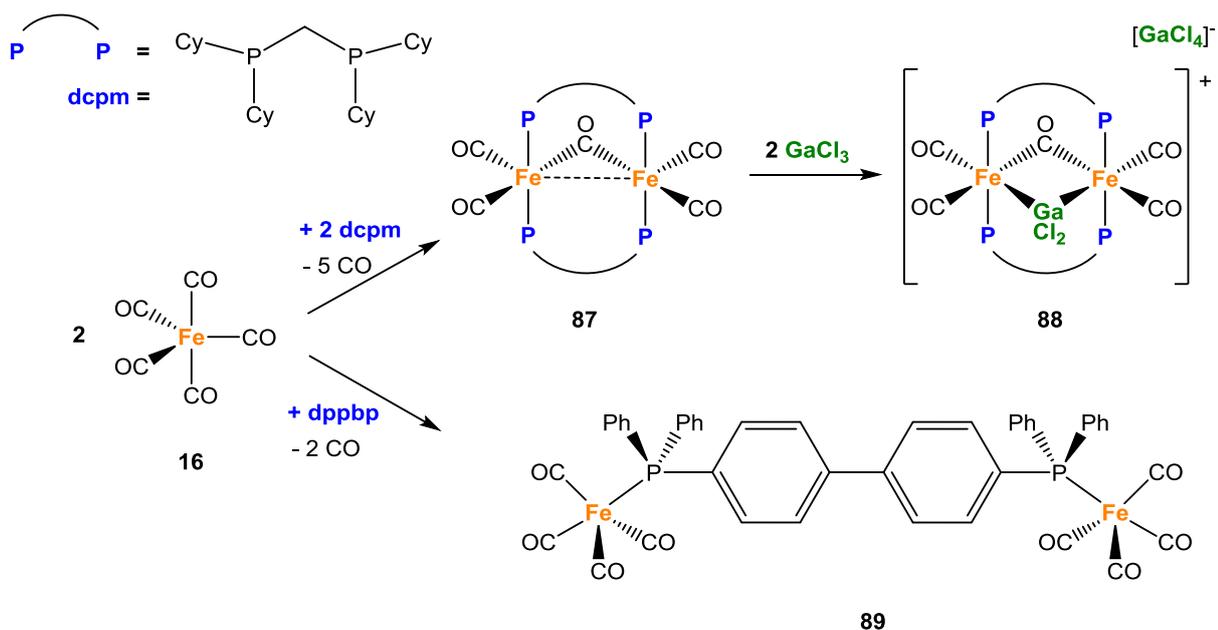
Abbildung 45: Transferexperimente zur Bestimmung der Stärke der Lewis-Basizität von Gruppe 8-Carbonylen in Abhängigkeit von der Anzahl der Donorliganden und der Art des Zentralatoms.

Neben einkernigen GaCl_3 -Addukten wurden auch dinukleare Gruppe 8-Carbonyle dargestellt. Hierzu wurde anstelle von GaCl_3 die Lewis-Säure Ag^+ eingesetzt, was zur Bildung der zweikernigen Addukte **83-86** führte. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass neben den Hauptgruppenmetallen wie Gallium auch Gruppe 8-Addukte mit Übergangsmetallen zugänglich sind (*Schema 33*).



Schema 33: Darstellung von Ag^+ -verbrückten Gruppe 8-Carbonylen.

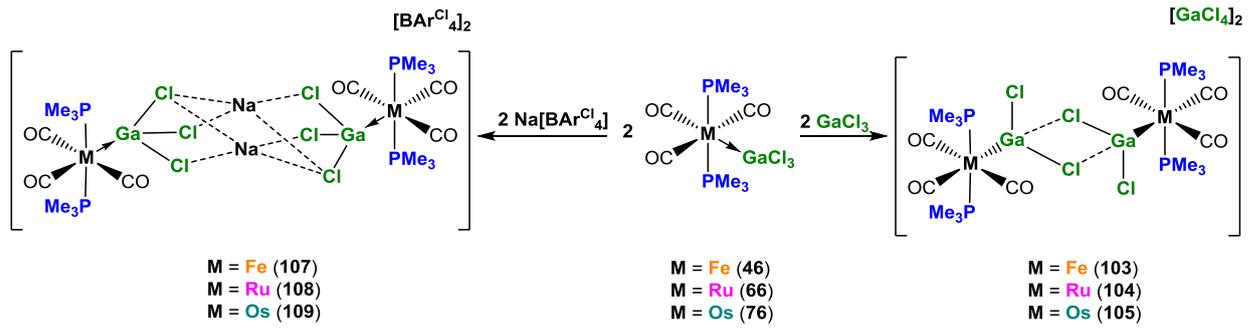
Des Weiteren konnten die zweikernigen Komplexe **87-89** mit chelatisierenden beziehungsweise verbrückenden Liganden dargestellt und deren Reaktivität gegenüber GaCl_3 untersucht werden. Der Unterschied zwischen diesen beiden Ligandenarten besteht darin, dass der M-M-Abstand bei Verwendung von chelatisierender Liganden eher gering ist, weshalb hier immer noch M-M-Wechselwirkungen möglich sind, während diese bei Verwendung eines Brückenliganden verhindert werden (*Schema 34*).



Schema 34: Darstellung von dinuklearen Eisencarbonylen und deren Addukten.

Ausgewählte Gruppe 8-Carbonyle wurden auch in Bezug auf ihre katalytische Aktivität in der Hydrosilylierung von Benzaldehyd (**90**) mit Phenylsilan (**91**) untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass NHC-substituierte Carbonylkomplexe einen höheren Umsatz ermöglichen als Phosphan- oder Isocyanid-substituierte Verbindungen. Zudem wurde deutlich, dass die analogen Ruthenium- und Osmiumcarbonyle eine wesentlich geringere Aktivität bei der Hydrosilylierung aufweisen als die Eisenanaloga, trotz einer höheren Lewis-Basizität.

Abschließend konnten Halogenidabstraktionsreaktionen exemplarisch an den GaCl_3 -Addukten **46**, **66** und **76** durch Umsetzung mit GaCl_3 demonstriert werden, wodurch die kationischen dimeren Komplexe **104-106** erhalten wurden. In diesen Komplexen sind formal zwei $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{M}-\text{GaCl}_2]^+$ -Einheiten durch Ga-Cl-Wechselwirkungen miteinander verbrückt. Im Gegensatz dazu führte die Umsetzung von **46**, **66** und **76** mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**101**) zu keiner Chloridabstraktion. Stattdessen konnte eine Verbrückung zweier GaCl_3 -Adduktfragmente durch zwei Natriumkationen beobachtet werden (Schema 35).

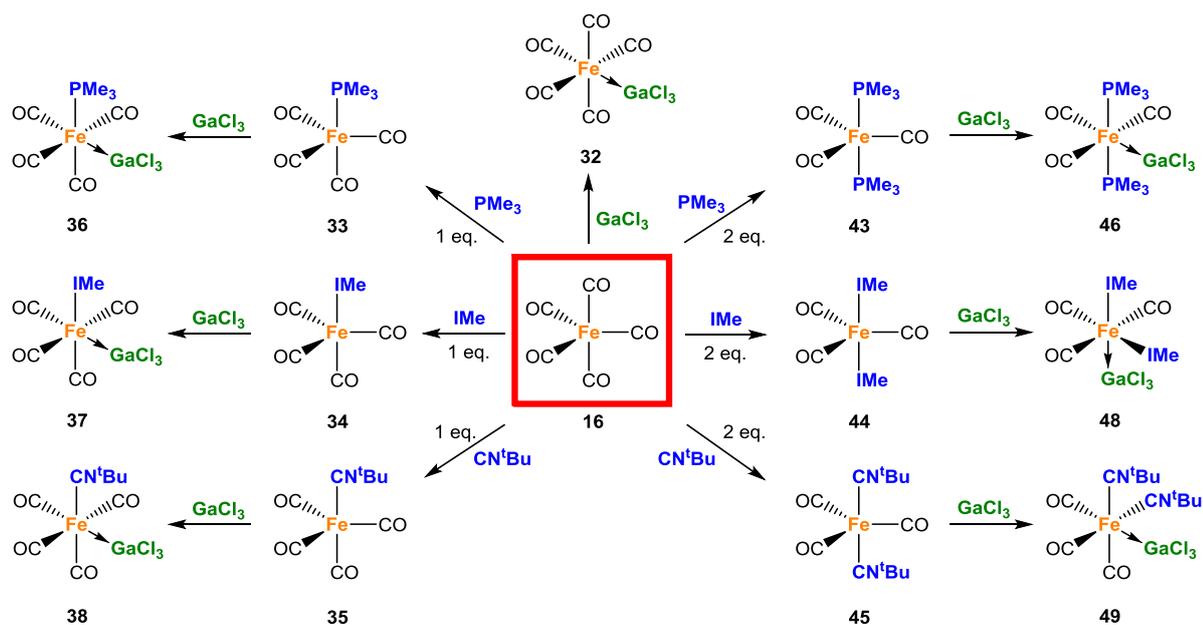


Schema 35: Umsetzung von ausgewählten $GaCl_3$ -Addukten mit $Na[BArCl_4]$ und $GaCl_3$.

IV. SUMMARY

This work describes a detailed study on the Lewis basicity of group 8 carbonyl complexes. Thus, a variety of carbonyl complexes was treated with GaCl₃ as Lewis acid to afford the corresponding Lewis adducts. Based on the analysis of spectroscopic and structural parameters of these adducts as well as on transfer experiments it was possible to evaluate the relative Lewis basicities of the metal carbonyl complexes.

The reaction of iron penta-, tetra- and tricarbonyl complexes with the sterically less demanding ligands PMe₃, IMe and ^tBuNC with the Lewis acid GaCl₃ yielded a series of GaCl₃ adducts, which could be fully characterized by NMR- and IR-spectroscopy, as well as X-ray diffraction and elemental analysis (*Scheme 1*).

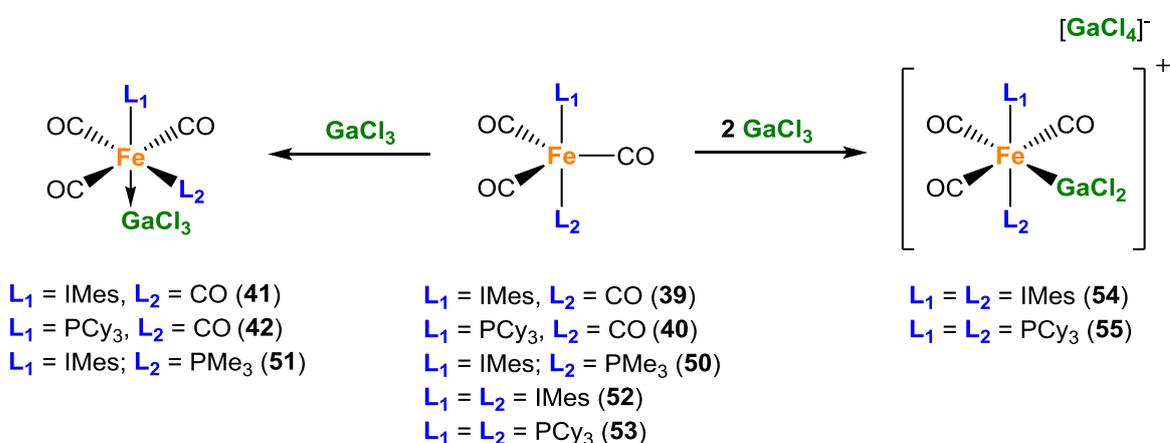


Scheme 1: GaCl₃-adducts of iron carbonyl complexes.

While the three iron tetracarbonyl adducts **36-38** adopt the same *cis* geometry, adduct formation of the iron carbonyl complexes **43-45** entails a conformational change in the adducts **46**, **48** and **49**. Here, different geometries were observed. Comparison of the Fe–Ga bond lengths and the sum of the Cl–Ga–Cl angles of the adducts revealed a clear trend for the Lewis basicity depending on the nature of the σ–donor ligand. Thus, IMe substituted

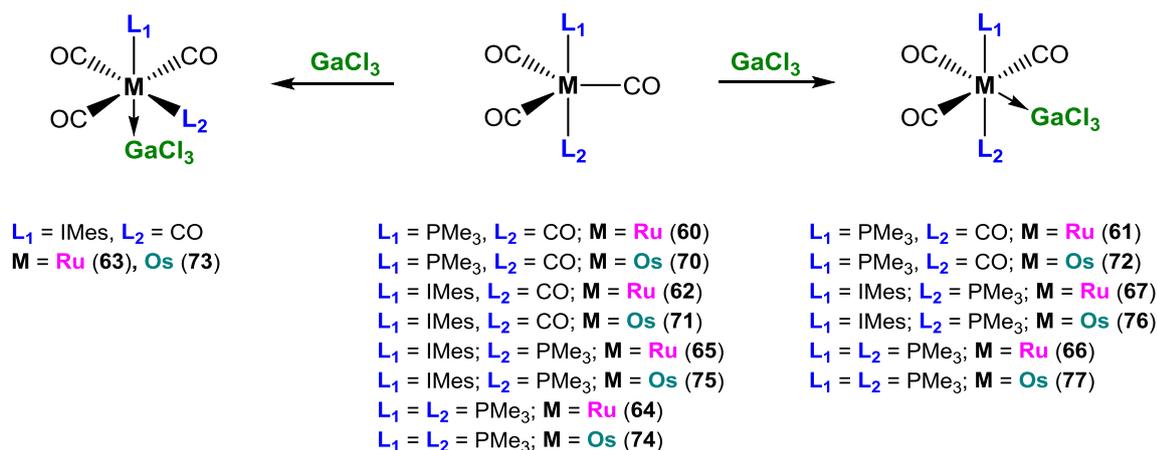
complexes showed the greatest Lewis basicity as compared to their PMe_3 and ${}^t\text{BuNC}$ substituted analogs. In addition, the more σ -donor ligands are present in the iron carbonyls, the higher their Lewis basicity.

Stepwise increase of the steric demand of the σ -donor ligands makes the adduct formation more difficult, which is illustrated in a *trans* position of the GaCl_3 . The presence of two bulky ligands fully hampered the formation of simpler GaCl_3 adducts. Instead disproportionation reactions of the Lewis acid into cationic $[\text{GaCl}_2]^+$ and anionic $[\text{GaCl}_4]^-$ unit took place, with the $[\text{GaCl}_2]^+$ fragment coordinated to the iron center and $[\text{GaCl}_4]^-$ as counterion (*Scheme 2*).



Scheme 2: Syntheses of iron tricarbonyl complexes with bulky ligands.

In addition to the electronic and steric influences of the ligands on the Lewis basicity and the adduct formation process of iron carbonyl complexes, the influence of the central atom was also investigated. To this end, analogous ruthenium- and osmium carbonyl complexes were prepared and treated with GaCl_3 , while the ligand sphere was retained with respect to the iron carbonyl complexes (*Scheme 3*).



Scheme 3: Syntheses of GaCl_3 adducts of various ruthenium- and osmium carbonyl complexes.

To enable a direct comparison of the M–Ga bond distances, the relative distance (d_{rel}) was employed, which accounts for the different covalent radii of the metal centers. Accordingly, the relative Lewis basicity of the different complexes could be evaluated. Here, the same trend as observed for the iron carbonyl complexes was revealed: the more σ -donor ligands are present, the higher the Lewis basicity. Also, the relatively small d_{rel} -values of the ruthenium- and osmium carbonyl complexes suggested a higher Lewis basicity as compared to the corresponding iron carbonyl complexes.

These results were clearly validated by transfer experiments. In general, several GaCl_3 adducts were reacted with carbonyl complexes in CD_2Cl_2 while a possible transfer of the Lewis acid GaCl_3 was monitored by NMR spectroscopy. The results showed that the Lewis acid GaCl_3 is transferred always to the complex with a higher number of σ -donor ligands, thus verifying the higher Lewis basicity of the latter complexes. In addition, the experiments also showed that ruthenium- and osmium carbonyl complexes are more Lewis basic than analogous iron carbonyl complexes while ruthenium and osmium feature a similar Lewis basicity. Additionally, transfer experiments between group 8 carbonyl adducts and the well-known Lewis base $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ (**7**) were carried out, which highlighted the strong Lewis basic character of the platinum compound **7** (Figure 1).

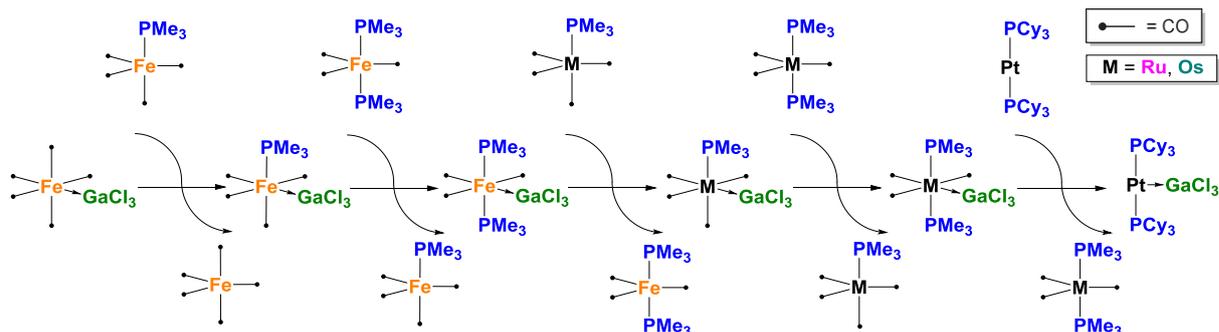
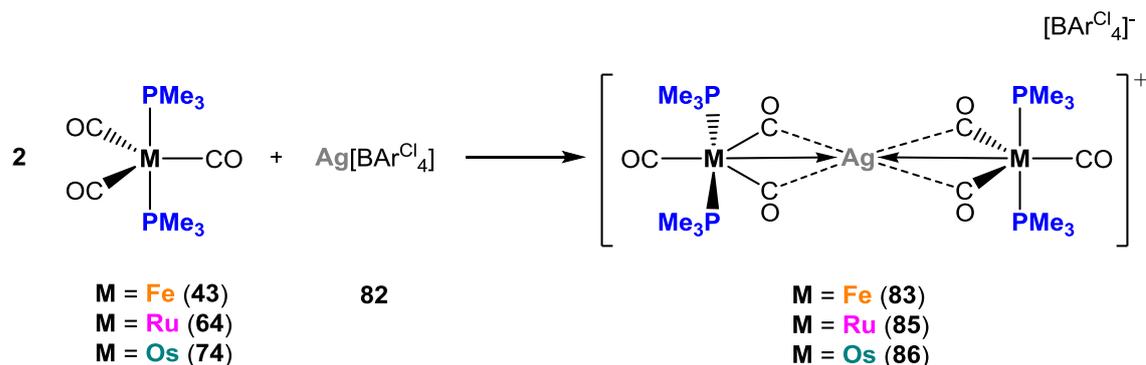


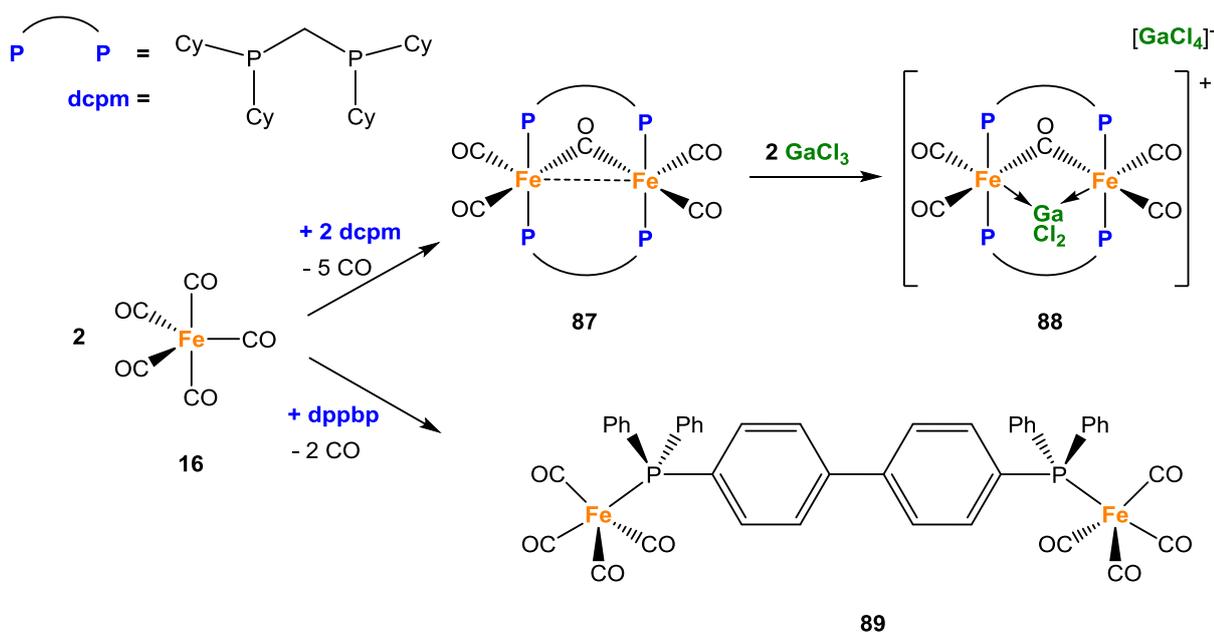
Figure 1: Transfer experiments used to evaluate the relative Lewis basicity of group 8 carbonyl complexes depending on the number of the donor ligands and the nature of the central metal.

In addition to these mononuclear GaCl_3 adducts, several dinuclear group 8 carbonyl complexes were prepared. Therefore, Ag^+ was used as Lewis acid instead of GaCl_3 , which resulted in the generation of the dinuclear adducts **83-86**. These results demonstrated that not only main group metals as gallium, but also transition metals can be employed in the syntheses of group 8 carbonyl adducts (*Scheme 4*).



Scheme 4: Syntheses of Ag^+ bridged group 8 carbonyl complexes.

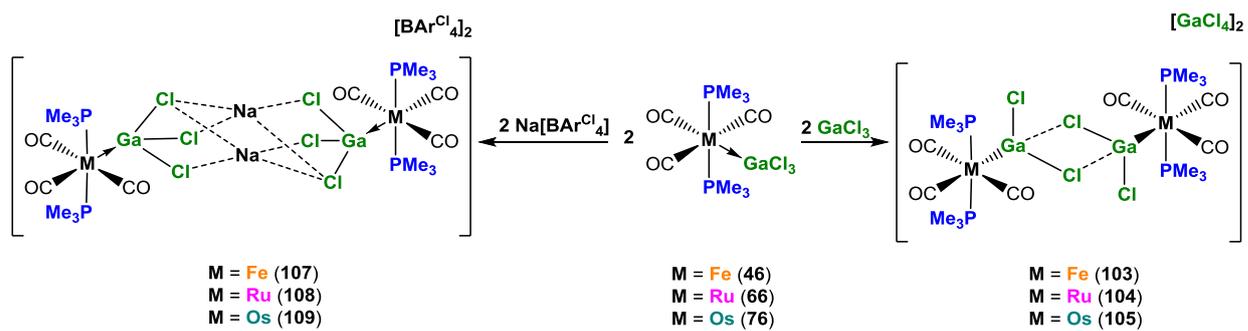
It was also possible to prepare the dinuclear complexes **87-89** featuring either chelating or bridging ligands and to study their reactivity towards GaCl_3 . The main difference between these two classes of ligands is provided by the fact that the M–M distance is much smaller in complexes bearing chelating ligands for which reason M–M communication remains possible here. By contrast, employing bridging ligands such an interaction can be ruled out completely (*Scheme 5*).



Scheme 5: Synthesis of dinuclear iron carbonyl complexes and adducts.

Selected group 8 carbonyl complexes were also used in catalysis experiments to evaluate their catalytic activity in the hydrosilylation of benzaldehyde (**90**) with phenylsilane (**91**). The study showed that NHC substituted carbonyl complexes enable a significantly higher turnover than phosphine- or isocyanid substituted complexes. In addition, ruthenium- and osmium carbonyl complexes are far less active catalysts in hydrosilylation reactions than corresponding iron carbonyl complexes, despite their higher Lewis basicity.

Addition of one equivalent of GaCl_3 to the adducts **46**, **66** and **76** resulted in chloride abstraction reactions to afford the cationic and dimeric complexes **104-106**. Here, two $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{M-GaCl}_2]^+$ units are bridged by Ga-Cl interactions. By contrast, treatment of **46**, **66** and **76** with $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**101**) did not result in chloride abstraction reactions. Instead, the dimeric complexes **107-109** were isolated, in which two GaCl_3 adducts are connected by two sodium cations (*Scheme 6*).



Scheme 6: Reaction of selected $GaCl_3$ adducts with $Na[BAr^{Cl}_4]$ and $GaCl_3$.

V. EXPERIMENTALTEIL

1. Allgemeines

1.1 Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit unter Argonatmosphäre (Argon 5.0) und Verwendung von Standard Schlenk-Techniken beziehungsweise in einer Glovebox der Firmen MBraun und Innovative Technology durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert: Pentan, Hexan (NaK), Benzol, THF (K), Toluol, DEE (Na), DCM, Fluorbenzol, Aceton (P_2O_5). Alle Lösungsmittel wurden entgast und unter Argon über den entsprechenden Molekularsieben (3\AA für Aceton, 4\AA für alle übrigen Lösungsmittel) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (D_6 -Benzol, D_8 -THF, D_2 -DCM, D_3 -MeCN) wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb 4\AA getrocknet.

Alle Photolyseexperimente wurden in Quarz-Gefäßen unter Verwendung einer Bogen-Photolampe des Typs Hg/Xe (400-550W) mit IR-Filter und einem Strahlungsbereich von 210-650 nm durchgeführt.

1.2 Analytik

Die Messung der *NMR-Spektren* erfolgte auf einem Bruker Avance 400 (1H : 400.1 MHz, $^{11}B\{^1H\}$: 128.4 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 100.6 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 162.0 MHz) oder einem Bruker Avance 500 (1H : 500.1 MHz, $^{11}B\{^1H\}$: 160.5 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 125.8 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 202.5 MHz). Die Messtemperatur betrug 296 K. Als Standard der 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -Messungen wurde das Restprotonensignal des Lösungsmittels (1H) beziehungsweise das Lösungsmittel selbst (^{13}C) verwendet. Alle ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Spektren wurden Protonen-Breitband entkoppelt aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ in ppm beziehen sich auf $SiMe_4$ (1H , ^{13}C), $[BF_3 \cdot OEt_2]$ (^{11}B) oder 85%iger H_3PO_4 (^{31}P) als externen Standard.

Die Aufnahme der *IR-Spektren* erfolgte mit einem JASCO FT/IR-6200 type A Spektrometer.

Die *Elementaranalysen* (C, H, N) wurden an einem Vario MICRO cube Elementaranalysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Verbindungen, deren Halogengehalt mehr als 25% betragen, wurden mit einem EuroEA3000 Elementaranalysator der Firma EuroVector durchgeführt.

1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]^{[189]}$, $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\rightarrow\text{GaCl}_3]^{[24]}$, $\text{IMes}^{[190]}$, $\text{IMe}^{[191]}$, $\text{PCy}_3^{[192]}$, $\text{PMe}_3^{[193]}$, $\text{dcpm}^{[194]}$, $\text{dppbp}^{[195]}$, $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^{[196]}$, $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^{[197]}$, $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Fe}]^{[198]}$, $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]^{[193]}$, $[(\text{IMes})(\text{OC})_4\text{Fe}]^{[124]}$, $[(\text{IMes})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]^{[124]}$, $[(^t\text{BuNC})(\text{OC})_4\text{Fe}]^{[138]}$, $[(^t\text{BuNC})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]^{[138]}$, $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Fe}]^{[199]}$, $[(\text{IMes})(\text{OC})_4\text{Ru}]^{[151]}$.

Folgende Substanzen wurden käuflich erworben und durch Destillation oder Sublimation gereinigt:

Benzaldehyd, GaCl_3 , GaBr_3 .

Folgende Substanzen wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufarbeitung verwendet:

Kohlenstoffmonoxid, $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$, $[(\text{OC})_{12}\text{Ru}_3]$, $[(\text{OC})_{12}\text{Os}_3]$, $^t\text{BuCN}$, PhSiH_3 , Pinakolboran.

2. Synthese und Charakterisierung

Allgemeine Versuchsvorschrift A:

In einer MBraun Glovebox wurde der entsprechende Organometallkomplex in 20 mL Benzol gelöst und mit GaCl_3 versetzt. Die Mischung wurde kurz geschüttelt und 10 min stehen gelassen. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Benzol (3 x 5 mL) und Pentan (3 x 5 mL) gewaschen.

Im Allgemeinen sind die GaCl_3 -Addukte in Lösung labil und zersetzen sich mit der Zeit.

Allgemeine Versuchsvorschrift B:

In einer MBraun Glovebox wurde unter Lichtausschluss der entsprechende Organometallkomplex in 15 mL Benzol gelöst und mit einer Lösung von $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ in 10 ml Benzol versetzt, wobei umgehend eine Trübung der vorher klaren Lösung zu beobachten war. Nach 10 min wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Benzol (3 x 5 mL) und Pentan (3 x 5 mL) gewaschen. Die erhaltenen Verbindungen sind Lichtempfindlich und müssen unter Ausschluss von Licht gelagert werden.

Allgemeine Versuchsvorschrift C:

Das GaCl_3 -Addukt wurde in 7 mL DCM in einem J. Young-NMR-Röhrchen gelöst und mit einem Äquivalent des entsprechenden Abstraktionsreagenz versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2.1 Synthese von Eisencarbonylen und deren Addukte

2.1.1 Darstellung von *cis*-[(OC)₅Fe→GaCl₃] (**32**)

In einem Schlenkrohr wurde [(OC)₅Fe] (**16**) (32.0 μ L, 50.0 mg, 0.26 mmol) in 20 mL Benzol gelöst und mit GaCl₃ (44.9 mg, 0.26 mmol) versetzt. Nach kurzem Schütteln bildete sich ein weißer Feststoff, der abfiltriert und mit Benzol (3 x 5 mL) und Pentan (3 x 5 mL) gewaschen wurde. Der Feststoff wurde in DCM gelöst, mit Pentan überschichtet und bei -30 °C kristallisiert, wonach **32** (69.2 mg, 0.18 mmol, 72%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₃CN): 2084, 2021, 1984 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CD₃CN, 297 K): δ = 211.1 (s, 5C, CO) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₅Cl₃FeGaO₅: C 16.14; Gefunden: C 15.96.

2.1.2 Darstellung von *trans*-[(IMe)(OC)₄Fe] (**34**)

Die Darstellung von **34** erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *B. Cetinkaya, P. Dixneuf* und *M. F. Lappert*.^[200]

Eine Lösung aus [(OC)₅Fe] (**16**) (0.30 mL, 440 mg, 2.25 mmol) in 40 mL THF wurde mit 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (208 mg, 2.25 mmol) versetzt. Die Mischung wurde über Nacht refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit warmen Hexan (5 x 20 mL) extrahiert, das Lösungsmittel eingeeengt und bei -30 °C kristallisiert, wonach **34** (411 mg, 1.56 mmol, 69%) als gelber Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₃CN): 1812 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 3.82 (s, 6H, CH₃), 7.04 (s, 2H, CH_{Imid}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 39.1, (s, 2C, CH₃), 123.01 (s, 2C, CH_{Imid}), 181.3 (s, 1C, C_{Imid}), 216.9 (s, 4C, CO) ppm.

Die erhaltenen IR- und NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[137]

2.1.3 Darstellung von *cis*-[(Me₃P)(OC)₄Fe→GaCl₃] (36)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(Me₃P)(OC)₄Fe] (**33**) (50.0 mg, 0.21 mmol) und GaCl₃ (43.3 mg, 0.21 mmol) durchgeführt. Der Rückstand wurde in DCM gelöst, mit Pentan überschichtet und bei –30 °C kristallisiert, wonach **36** (76.5 mg, 0.18 mmol, 90%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₂Cl₂): 2107, 2063, 2034, 1926 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.93 (d, ²J_{HP} = 12 Hz, 9H, CH₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 20.1 (d, ¹J_{CP} = 36 Hz, 3C, CH₃), 199.1-202.8 (m, 4C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 9.85 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₇H₉Cl₃FeGaO₄P: C 20.02; H 2.16. Gefunden: C 19.36; H 2.27.

2.1.4 Darstellung von *cis*-[(IMe)(OC)₄Fe→GaCl₃] (37)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(IMe)(OC)₄Fe] (**34**) (31.0 mg, 0.12 mmol) und GaCl₃ (20.7 mg, 0.12 mmol) durchgeführt. Hiernach wurde **37** (35.2 mg, 0.08 mmol, 67%) als schwach gelber Feststoff erhalten. Aufgrund der Labilität von **37** in Lösung war es nicht möglich, dieses zu kristallisieren oder durch ¹³C-NMR-Spektroskopie zu charakterisieren.

IR (CH₂Cl₂): 2108, 2057, 2026, 1995 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 3.99 (s, 6H, CH₃), 7.20 (s, 2H, CH_{imid}) ppm.

2.1.5 Darstellung von *cis*-[(^tBuNC)(OC)₄Fe→GaCl₃] (38)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(^tBuNC)(OC)₄Fe] (**35**) (30.0 mg, 0.12 mmol) und GaCl₃ (23.1 mg, 0.12 mmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei –30 °C konnte **38** (54.9 mg, 0.09 mmol, 78%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2217 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 2127, 2071, 2019, 1994 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.60 (s, 9H, ^tBu) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 29.8 (s, 3C, CH₃), 62.8 (s, 1C, C(CH₃)₃), 178.9 (s, 1C, CN^tBu), 200.9 (br, 2C, CO), 211.0 (s, 2C, CO) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₉H₉Cl₃FeGaO₄N: C 25.31; H 2.12; N 3.28. Gefunden: C 25.20; H 2.18; N 3.23.

2.1.6 Darstellung von *trans*-[(Cy₃P)(OC)₄Fe→GaCl₃] (41)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(Cy₃P)(OC)₄Fe] (**39**) (50.0 mg, 0.12 mmol) und GaCl₃ (19.6 mg, 0.12 mmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus C₆H₅F bei –30 °C konnte **41** (57.2 mg, 0.09 mmol, 83%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2036 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.30-1.40 (m, 12H, Cy), 1.49-1.56 (m, 6H, Cy), 1.80-1.97 (m, 12H, Cy), 2.21-2.23 (m, 3H, Cy) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 26.1 (d, ⁴J_{CP} = 2 Hz, 3C, Cy), 27.7 (d, ²J_{CP} = 11 Hz, 6C, Cy), 29.9 (d, ³J_{CP} = 3 Hz, 6C, Cy), 37.9 (d, ¹J_{CP} = 20 Hz, 3C, Cy), 205.7 (d, ²J_{CP} = 10 Hz, 4C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 55.6 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₂H₃₃Cl₃FeGaO₄P: C 42.32; H 5.33. Gefunden: C 42.03; H 5.34.

2.1.7 Darstellung von *trans*-[(IMes)(OC)₄Fe→GaCl₃] (42)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(IMes)(OC)₄Fe] (**39**) (30.0 mg, 0.06 mmol) und GaCl₃ (11.2 mg, 0.06 mmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus C₆H₅F bei –30 °C konnte **42** (38.4 mg, 0.06 mmol, 93%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2062 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 2.09 (s, 12H, CH₃), 2.39 (s, 6H, CH₃), 7.13 (s, 4H, CH), 7.41 (s, 2H, CH_{Imid}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 17.2 (s, 3C, CH₃), 20.9 (s, 2C, CH₃), 127.3 (s, 2C, CH_{Imid}), 128.3 (s, 4C, C_{Ar}), 130.2 (s, 4C, CH_{Ar}), 135.4 (s, 2C, C_{Ar}), 141.9 (s, 2C, C_{Ar}), 173.1 (s, 1C, C_{Imid}), 202.9 (s, 2C, CO), 210.6 (s, 1C, CO), 216.5 (s, 1C, CO) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₅H₂₄Cl₃FeGaN₂O₄(CH₂Cl₂): C 43.51; H 3.52; N 3.76. Gefunden: C 43.27; H 3.68; N 3.90.

2.1.8 Darstellung von *trans*-[(IMe)₂(OC)₃Fe] (44)

Die Darstellung von **44** erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *M. F. Lappert* und *P. L. Pye*.^[137]

Eine Lösung aus [(OC)₅Fe] (**16**) (0.35 mL, 510 mg, 2.60 mmol) in 40 mL THF wurde mit 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (556 mg, 5.72 mmol) versetzt und über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die orange-farbene Lösung vom schwarzen Feststoff abfiltriert. Anschließend wurden alle flüssigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Toluol/Pentan-Gemisch bei -30 °C umkristallisiert, wonach **44** (384 mg, 1.16 mmol, 44%) als orange-farbener Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₃CN): 1812 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, CD₃CN, 297 K): δ = 3.57 (s, 12H, CH₃), 6.05 (s, 4H, CH_{Imid}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CD₃CN, 297 K): δ = 39.3 (s, 4C, CH₃), 122.0 (s, 4C, CH_{Imid}), 195.3 (s, 2C, C_{Imid}), 223.1 (s, 3C, CO) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₁₃H₁₆FeN₄O₃: C 47.01; H 4.86; N 16.87. Gefunden: C 46.40; H 4.94; N 16.13.

2.1.9 Darstellung von *mer, trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Fe→GaCl₃] (**46**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(Me₃P)₂(OC)₃Fe] (**39**) (30.0 mg, 0.10 mmol) und GaCl₃ (20.7 mg, 0.10 mmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei -30 °C konnte **46** (35.3 mg, 0.07 mmol, 72%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2051, 1990, 1930 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.86 (vt, $N=|{}^2J_{\text{HP}}+{}^4J_{\text{HP}}| = 10$ Hz, 18H, CH₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 20.3-20.9 (m, 6C, CH₃), 207.0 (t, ${}^2J_{\text{CP}} = 18$ Hz, 1C, CO), 207.5 (t, ${}^2J_{\text{CP}} = 23$ Hz, 2C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 12.4 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₉H₁₈Cl₃FeGaO₃P₂: C 23.09; H 3.88. Gefunden: C 23.33; H 3.79.

2.1.10 Darstellung von *mer, trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Fe→GaBr₃] (**47**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(Me₃P)₂(OC)₃Fe] (**39**) (20.0 mg, 0.07 mmol) und GaBr₃ (23.1 mg, 0.07 mmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei -30 °C konnte **47** (31.4 mg, 0.05 mmol, 76%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2051, 1992, 1957 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.90 (vt, $N=|{}^2J_{\text{HP}}+{}^4J_{\text{HP}}| = 9$ Hz, 18H, CH₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 19.9-20.7 (m, 6C, CH₃), 207.6 (t, ${}^2J_{\text{CP}} = 23$ Hz, 3C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR**

(162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 12.2$ (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₉H₁₈Br₃FeGaO₃P₂: C 17.97; H 3.02. Gefunden: C 18.44; H 3.07.

2.1.11 Darstellung von *mer, cis*-[(*Ime*)₂(OC)₃Fe→GaCl₃] (**48**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(*Ime*)₂(OC)₃Fe] (**44**) (30.0 mg, 0.09 mmol) und GaCl₃ (17.1 mg, 0.09 mmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus MeCN bei –30 °C konnte **48** (36.6 mg, 0.07 mmol, 78%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₃CN): 2048, 1970, 1918 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₃CN, 297 K): $\delta = 3.47$ (s, 6H, CH₃), 3.52 (s, 6H, CH₃), 7.14 (s, 2H, CH_{Imid}), 7.18 (s, 2H, CH_{Imid}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CD₃CN, 297 K): $\delta = 39.0$ (s, 6C, CH₃), 40.0 (s, 6C, CH₃), 125.9 (s, 2C, CH_{Imid}), 126.5 (s, 2C, CH_{Imid}), 174.3 (s, 1C, C_{Imid}), 177.9 (s, 1C, C_{Imid}), 211.3 (s, 1C, CO), 212.2 (s, 2C, CO) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₁₃H₁₆Cl₃FeGaN₄O₃: C 30.72; H 3.17; N 11.02. Gefunden: C 31.16; H 3.43; N 11.02.

2.1.12 Darstellung von *fac, cis*-[(^tBuNC)₂(OC)₃Fe→GaCl₃] (**49**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(^tBuNC)₂(OC)₃Fe] (**45**) (50.0 mg, 0.16 mmol) und GaCl₃ (30.6 mg, 0.16 mmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei –30 °C konnte **49** (54.9 mg, 0.11 mmol, 69%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Die NMR-Daten zeigen Signalsätze für zwei isomere Verbindungen.

IR (CH₂Cl₂): 2213, 2200 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 2088, 2044 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 1.54$ (s, 9H, ^tBu), 1.57 (s, 9H, ^tBu) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 29.9$ (s, 6C, CH₃), 30.4 (s, 6C, CH₃), 61.2 (s, 1C, C(CH₃)₃), 61.4 (s, 1C, C(CH₃)₃), 140.3 (br, 2C, CN^tBu), 199.2 (m, CO), 204.3 (m, CO) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₁₃H₁₈Cl₃FeGaN₂O₃: C 32.38; H 3.76; N 5.51. Gefunden: C 32.76; H 3.90; N 5.92.

2.1.13 Darstellung von *trans*-[(IMes)(Me₃P)(OC)₃Fe] (**50**)

Zu einer Lösung von [(IMes)(OC)₄Fe] (**39**) (465 mg, 0.98 mmol) in 50 mL Benzol wurde ein Überschuss an PMe₃ (0.31 mL, 224 mg, 2.95 mmol) gegeben. Die Lösung wurde für 16 h bestrahlt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Toluol bei –30 °C umkristallisiert, wonach **50** (418 mg, 0.80 mmol, 81%) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₂Cl₂): 1852 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.08 (d, ²J_{HP} = 10 Hz, 9H, CH₃), 2.14 (s, 12H, CH₃), 2.28 (s, 6H, CH₃), 6.28 (s, 2H, CH), 6.88 (s, 4H, CH) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 18.6 (s, 4C, CH₃), 19.1 (d, ¹J_{CP} = 32 Hz, 9C, CH₃), 21.2 (s, 2C, CH₃), 123.4 (d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, 2C, CH_{imid}), 129.5 (s, 4C, CH), 136.7 (s, 4C, C_q), 138.5 (s, 2C, C_q), 138.6 (s, 2C, C_q), 196.2 (d, ²J_{CP} = 12 Hz, C, C_{imid}), 218.3 (d, ²J_{CP} = 32 Hz, 3C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 45.9 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₇H₃₃FeN₂O₃P: C 62.32; H 6.39; N 5.38. Gefunden: C 62.48; H 6.26; N 5.38.

2.1.14 Darstellung von *mer, trans*-[(IMes)(Me₃P)(OC)₃Fe→GaCl₃] (**51**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(IMes)(Me₃P)(OC)₃Fe] (**50**) (20.0 mg, 38.4 μmol) und GaCl₃ (6.80 mg, 38.4 μmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei –30 °C konnte **51** (18.3 mg, 26.3 μmol, 68%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Die NMR-Daten zeigen Signalsätze für zwei isomere Verbindungen.

IR (CH₂Cl₂): 2073, 2012, 1985 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.50 (d, ²J_{HP} = 11 Hz, 9H, CH₃), 1.55 (d, ²J_{HP} = 11 Hz, 9H, CH₃), 2.01 (s, 12H, CH_{Ar}), 2.34 (s, 12H, CH_{Ar}), 2.35 (s, 6H, CH_{Ar}), 2.53 (s, 6H, CH_{Ar}), 6.98 (br, 2H, CH_{Ar}), 7.04 (br, 4H, CH_{Ar}), 7.14 (s, 4H, CH_{Ar}), 7.27 (s, 2H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 18.6 (d, ¹J_{CP} = 34 Hz, 3C, CH₃), 19.0 (s, 2C, CH₃), 20.4 (d, ¹J_{CP} = 32 Hz, 3C, CH₃), 20.7 (s, 2C, CH₃), 21.2 (s, 4C, CH₃), 21.3 (s, 4C, CH₃), 124.5 (d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, 2C, CH_{imid}), 125.7 (s, 2C, CH_{imid}), 127.2 (s, 4C, CH_{Ar}), 129.6 (s, 4C, CH_{Ar}), 130.7 (s, 4C, C_q), 136.2 (s, 4C, C_q), 136.7 (s, 4C, C_q), 138.6 (s, 4C, C_q), 140.9 (s, 2C, C_q), 141.4 (s, 2C, C_q), 179.3 (d, ²J_{CP} = 13 Hz, 1C, C_{imid}), 183.9 (d, ²J_{CP} = 16 Hz, 1C, C_{imid}), 207.9 (d, ²J_{CP} = 32 Hz, 2C, CO), 208.1 (d, ²J_{CP} = 19 Hz, 1C, CO), 208.3 (d, ²J_{CP} = 25 Hz, 2C, CO), 209.2 (d, ²J_{CP} = 23 Hz, 1C, CO)

ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 8.5$ (s), 13.5 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{FeGaN}_2\text{O}_3\text{P}$: C 46.56; H 4.78; N 4.02. Gefunden: C 46.38; H 4.70; N 3.69.

2.1.15 Darstellung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**52**)

Die Synthese von **52** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *K. H. Whitmire* und *T. R. Lee* ^[199] durchgeführt.

Eine Lösung aus $[(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**16**) (0.24 mL, 350 mg, 1.79 mmol) in 50 ml Benzol wurde mit PCy_3 (1.10 g, 3.93 mmol) versetzt und für 16 h bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol bei -30 °C umkristallisiert, wonach **52** (970 mg, 1.43 mmol, 80%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wurde.

IR (CH_2Cl_2): 1855 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm^{-1} . ^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 1.12$ -1.31 (m, 18H, Cy), 1.55-1.62 (m, 6H, Cy), 1.71-1.84 (m, 24H, Cy), 2.26-2.35 (m, 18H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 27.0$ (s, 6C, Cy), 28.4 (vt, $N=|^2J_{\text{CP}}+^4J_{\text{CP}}| = 10$ Hz, 12C, Cy), 30.6 (s, 12C, Cy), 39.4 (vt, $N=|^1J_{\text{CP}}+^3J_{\text{CP}}| = 20$ Hz, 6C, Cy), 218.0 (t, $^2J_{\text{CP}} = 27$ Hz, 3C, CO) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 86.1$ (s); **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{FeO}_3\text{P}_2$: C 66.85; H 9.49. Gefunden: C 67.00; H 9.38.

2.2.16 Darstellung von *mer, trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}-\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ (**54**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}]$ (**52**) (30.0 mg, 44.3 μmol) und GaCl_3 (15.6 mg, 88.7 μmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ bei -30 °C konnte **54** (35.2 mg, 41.3 μmol , 93%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH_2Cl_2): 2065, 2009, 1971 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm^{-1} . ^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 1.38$ -1.44 (m, 18H, Cy), 1.65-1.67 (m, 12H, Cy), 1.83 (s, 6H, Cy), 1.99-2.03 (m, 24H, Cy), 2.35-2.37 (m, 6H, Cy) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 25.8$ (s, 6C, Cy), 27.8 (vt, $N=|^2J_{\text{CP}}+^4J_{\text{CP}}| = 10$ Hz, 12C, Cy), 31.0 (s, 12C, Cy), 40.3 (vt, $N=|^1J_{\text{CP}}+^3J_{\text{CP}}| = 18$ Hz, 12C, Cy), 207.3 (t, $^2J_{\text{CP}} = 17$ Hz, 2C, CO), 208.0 (t, $^2J_{\text{CP}} = 19$ Hz, 2C, CO) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 62.5$ (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{Cl}_6\text{FeGa}_2\text{O}_3\text{P}_2$: C 44.49; H 6.32. Gefunden: C 43.97; H 6.10.

2.2.17 Darstellung von *mer, trans*-[(IMes)₂(OC)₃Fe–GaCl₂][GaCl₄] (**55**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(IMes)₂(OC)₃Fe] (**53**) (30.0 mg, 40.1 μmol) und GaCl₃ (14.1 mg, 80.2 μmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus C₆H₅F bei –30 °C konnte **55** (28.8 mg, 26.1 μmol, 65%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2025, 2006, 1974 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.97 (s, 24H, CH₃), 2.38 (s, 12H, CH₃), 7.08 (s, 8H, CH_{Ar}), 7.23 (s, 4H, CH_{Imid}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 18.8 (s, 8C, CH₃), 21.3 (s, 4C, CH₃), 129.2 (s, 8C, CH_{Ar}), 131.4 (s, 4C, CH_{Imid}), 135.1 (s, 8C, C_q), 137.6 (s, 4C, C_q), 143.2 (s, 4C, C_q), 169.8 (s, 2C, C_{Imid}), 204.5 (s, 1C, CO), 205.4 (s, 2C, CO) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₄₅H₄₈Cl₆FeGa₂N₄O₃: C 49.09; H 4.39; N 5.09. Gefunden: C 49.42; H 4.46; N 5.42.

2.1.18 Darstellung von *cis*-[(dcpm)(OC)₃Fe] (**56**)

In einem Schlenkrohr wurde eine Lösung von [(OC)₅Fe] (**16**) (0.17 mL, 250 mg, 1.28 mmol) in 50 ml Benzol mit dcpm (521 mg, 1.28 mmol) versetzt und für 16 h bestrahlt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und aus Benzol bei RT umkristallisiert, wonach **56** (271 mg, 0.49 mmol, 38%) als gelber, kristalliner Feststoff isoliert wurde.

IR (CH₂Cl₂): 1967, 1892, 1874 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.04-1.22 (m, 12H, Cy), 1.26-1.43 (m, 8H, Cy), 1.51-1.59 (m, 4H, Cy), 1.65-1.77 (m, 12H, Cy), 1.86-1.95 (m, 8H, Cy), 2.48 (t, ²J_{HP} = 9 Hz, 2H, CH₂) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 26.4 (s, 4C, Cy), 27.5 (vt, N=|²J_{CP}+⁴J_{CP}| = 10 Hz, 8C, Cy), 28.1-28.6 (m, 8C, Cy), 39.7 (vt, N=|¹J_{CP}+³J_{CP}| = 16 Hz, 4C, Cy), 223.7 (t, ²J_{CP} = 7 Hz, 3C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 22.7 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₈H₄₆FeO₃P₂: C 61.32; H 8.45. Gefunden: C 60.92; H 8.23.

2.1.19 Darstellung von *mer, trans*-[(dcpm)(OC)₃Fe→GaCl₃] (**57**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(dcpm)(OC)₃Fe] (**56**) (30.0 mg, 54.7 μmol) und GaCl₃ (9.61 mg, 54.7 μmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei –30 °C konnte **57** (37.5 mg, 51.7 μmol, 94%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2049, 2006, 1980 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.24-1.52 (m, 20H, Cy), 1.72-1.86 (m, 4H, Cy), 1.91-2.24 (m, 20H, Cy), 3.14 (t, ²J_{HP} = 10 Hz, 2H, CH₂) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 25.9 (s, 4C, Cy), 27.5 (vt, N=²J_{CP}+⁴J_{CP}) = 12 Hz, 8C, Cy), 29.1-29.4 (m, 8C, Cy), 40.4 (br, 4C, Cy), 207.7 (s, 2C, CO), 211.2 (br, 1C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 6.14 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₈H₄₆Cl₃FeGaO₃P₂(CH₂Cl₂)_{0.5}: C 45.06; H 6.13. Gefunden: C 44.49; H 6.03.

2.1.20 Darstellung von *mer,trans*-[(*Ime*)(Me₃P)₂(OC)₂Fe] (**58**)

Eine Lösung aus [(*Ime*)(OC)₄Fe] (**34**) (100 mg, 0.38 mmol) in 50 ml Hexan wurde mit PMe₃ (78.5 μ L, 57.6 mg, 0.76 mmol) versetzt und für 16 h bestrahlt. Der entstandene, gelbe Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wonach **58** (117 mg, 0.32 mmol, 86%) als gelber, feiner Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₂Cl₂): 1835, 1778 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.13 (s, 18H, CH₃), 3.38 (s, 6H, CH₃), 6.22 (s, 2H, CH) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 22.1-22.3 (m, 6C, CH₃), 38.7 (s, 6C, CH₃), 120.7 (s, 2C, CH_{Imid}), 207.4 (t, ²J_{CP} = 28 Hz, 1C, C_{Imid}), 222.9 (t, ²J_{CP} = 33 Hz, 2C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 42.8 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₁₃H₂₆FeN₂O₂P₂: C 43.35; H 7.28; N 7.78. Gefunden: C 42.78; H 7.16; N 7.64.

2.1.21 Darstellung von [(*Ime*)(Me₃P)₂(OC)₂Fe→GaCl₃] (**59**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(*Ime*)(Me₃P)₂(OC)₂Fe] (**52**) (30.0 mg, 0.08 mmol) und GaCl₃ (14.7 mg, 0.08 mmol) durchgeführt. Hierdurch konnte **59** (25.6 mg, 0.05 mmol, 57%) als schwach grüner Feststoff erhalten werden. Aufgrund der Labilität von **59** in Lösung war es nicht möglich, diesen zu kristallisieren oder durch ¹³C-NMR-Spektroskopie zu charakterisieren.

IR (CH₃CN): 1915 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₃CN, 297 K): δ = 1.35 (vt, N=²J_{HP}+⁴J_{HP}) = 9 Hz, 18H, CH₃), 3.80 (s, 6H, CH₃), 7.16 (s, 2H, CH_{Imid}) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₃CN, 297 K): δ = 18.1 (s) ppm.

2.2 Synthese von Rutheniumcarbonylen und deren Addukte

2.2.1 Darstellung von [(Me₃P)(OC)₄Ru] (**60**)

Die Synthese von **60** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *L. R. Martin, F. W. B. Einstein* und *R. K. Pomeroy*^[201] durchgeführt.

In einem speziellen 250 mL Glaseinsatz mit Schlenkaufsatz wurde [(OC)₁₂Ru₃] (**19**) (2.00 g, 3.10 mmol) in 120 mL Hexan suspendiert, mit PMe₃ (1.00 mL, 714 mg, 9.40 mmol) versetzt und der Glaseinsatz in einen Autoklaven gegeben. Anschließend wurde der Autoklav mit Kohlenstoffmonoxid bis zu einem Druck von 70 bar geflutet. Daraufhin wurde die Mischung unter Rühren auf 130°C erhitzt, sodass sich ein endgültiger Druck von 110 bar einstellte. Nach 24 h wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, der Druck abgelassen und die gelbe Lösung in einen Schlenkkolben überführt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei 0 °C entfernt und der Rückstand bei einem Druck von 1x10⁻³ mbar bei Raumtemperatur sublimiert. Hierdurch wurde **60** (2.05 g, 6.81 mmol, 73%) als farbloser Feststoff erhalten.

IR (CH₂Cl₂): 2059, 1980, 1931 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.65 (d, ²*J*_{HP} = 10 Hz, 9H, CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -1.14 (s) ppm.

Die erhaltenen NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[202]

2.2.2 Darstellung von *cis*-[(Me₃P)(OC)₄Ru→GaCl₃] (**61**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(Me₃P)(OC)₄Ru] (**60**) (40.0 mg, 141 μmol) und GaCl₃ (24.4 mg, 141 μmol) durchgeführt. Nach Kristallisation in DCM aus -30 °C konnte **61** (48.1 mg, 108 μmol, 75%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **61** in allen gängigen Lösungsmitteln konnte kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (CH₂Cl₂): 2135, 2063, 2035 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.97 (d, ²*J*_{HP} = 11 Hz, 9H, CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -15.4 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₇H₉Cl₃GaO₄PRu: C 18.07; H 1.95. Gefunden: C 18.13; H 2.08.

2.2.3. Darstellung von *trans*-[(IMes)(OC)₄Ru→GaCl₃] (**63**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(IMes)(OC)₄Ru] (**62**) (10.0 mg, 19.4 μmol) und GaCl₃ (3.41 mg, 19.4 μmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus C₆H₅F bei -30 °C konnte **63** (7.42 mg, 10.6 μmol, 55%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2060 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 2.06 (s, 12H, CH₃), 2.39 (s, 6H, CH₃), 7.13 (s, 4H, CH_{Ar}), 7.42 (s, 2H, CH_{Imid}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 17.1 (s, 4C, CH₃), 20.8 (s, 2C, CH₃), 125.9 (s, 2C, CH_{Imid}), 130.2 (s, 4C, C_q), 135.0 (s, 4C, CH_{Ar}), 136.0 (s, 2C, C_q), 141.9 (s, 2C, C_q), 169.5 (s, 1C, C_{Imid}), 189.5 (s, 4C, CO) ppm **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₅H₂₄Cl₃GaO₄N₂Ru(C₆H₅F)_{0.5}: C 45.31; H 3.67; N 3.77. Gefunden: C 45.17; H 3.62; N 4.02.

2.2.4 Darstellung von *trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Ru] (**64**)

Die Synthese wurde analog zu **60** unter Verwendung von [(OC)₁₂Ru₃] (2.00 g, 3.10 mmol) und PMe₃ (1.91 mL, 1.40 g, 18.8 mmol) durchgeführt. Nach Sublimation bei 1x10⁻³ mbar bei 50 °C konnte **64** (2.53 g, 7.51 mmol, 80%) als farbloser Feststoff isoliert werden.

IR (CH₂Cl₂): 1876 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.59 (vt, $N=|{}^2J_{\text{HP}}+{}^4J_{\text{HP}}| = 8$ Hz, 18H, CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.83 (s) ppm.

Die erhaltenen NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[202]

2.2.5 Darstellung von *trans*-[(IMes)(Me₃P)(OC)₃Ru] (**65**)

Zu einer Lösung von [(IMes)(OC)₄Ru] (**62**) (10.0 mg, 19.4 μmol) in 7 mL Benzol wurde PMe₃ (2.00 μL, 0.32 mg, 19.4 μmol) gegeben und der Ansatz für 30 min bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol bei -30 °C umkristallisiert, wonach **65** (8.24 mg, 14.1 μmol, 72%) als gelber kristalliner Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₂Cl₂): 1858 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.32 (d, ${}^2J_{\text{HP}} = 10$ Hz, 9H, CH₃), 2.07 (s, 12H, CH₃), 2.34 (s, 6H, CH₃), 6.99 (br, 6H, CH) ppm. **¹³C{¹H}-**

NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 18.2 (s, 4C, CH₃), 20.4 (s, 3C, CH₃), 21.0 (s, 2C, CH₃), 123.1 (d, $^4J_{CP}$ = 3 Hz, 2C, CH_{imid}), 128.9 (s, 4C, CH), 136.4 (s, 4C, C_q), 138.1 (s, 2C, C_q), 138.7 (s, 2C, C_q), 185.7 (d, $^2J_{CP}$ = 63 Hz, C, C_{imid}), 212.7 (d, $^2J_{CP}$ = 18 Hz, 3C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 8.93 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₇H₃₃N₂O₃PRu: C 57.33; H 5.88; N 4.95. Gefunden: C 57.23; H 6.05; N 4.79.

2.2.6 Darstellung von *mer, trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Ru→GaCl₃] (**66**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(Me₃P)₂(OC)₃Ru] (**64**) (50.0 mg, 148 μ mol) und GaCl₃ (26.2 mg, 148 μ mol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei -30 °C konnte **66** (59.7 mg, 116 μ mol, 83%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **66** in allen gängigen Lösungsmitteln konnte kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (CH₂Cl₂): 2086, 2022, 1988 ($\tilde{\nu}_{CO}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.88 (vt, $N=|^2J_{HP}+^4J_{HP}|$ = 4 Hz, 18H, CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -14.8 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₉H₁₈Cl₃GaO₃P₂Ru: C 21.06; H 3.53. Gefunden: C 20.90; H 3.56.

2.2.7 Darstellung von *mer, trans*-[(IMes)(Me₃P)(OC)₃Ru→GaCl₃] (**67**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(IMes)(Me₃P)(OC)₃Ru] (**65**) (10.0 mg, 17.9 μ mol) und GaCl₃ (3.12 mg, 17.9 μ mol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus C₆H₅F bei -30 °C konnte **67** (8.72 mg, 11.7 μ mol, 66%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2079, 2015, 1982 ($\tilde{\nu}_{CO}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.63 (d, $^2J_{HP}$ = 8 Hz, 9H, CH₃), 2.26 (br, 12H, CH₃), 2.36 (s, 6H, CH₃), 7.06 (s, 2H, CH_{imid}), 7.20 (s, 4H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 19.1 (d, $^1J_{CP}$ = 35 Hz, 3C, CH₃), 19.7 (br, 4C, CH₃), 21.2 (s, 2C, CH₃), 125.8 (d, $^4J_{CP}$ = 2 Hz, 2C, CH_{imid}), 130.2 (s, 4C, CH_{Ar}), 137.0 (s, 4C, C_q), 137.4 (s, 2C, C_q), 141.1 (s, 2C, C_q), 174.5 (d, $^2J_{CP}$ = 63 Hz 1C, C_{imid}), 192.3 (d, $^2J_{CP}$ = 10 Hz 1C, CO), 195.4 (d, $^2J_{CP}$ = 15 Hz 2C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -16.2 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₇H₃₃Cl₃GaO₃N₂PRu: C 43.72; H 4.48; N 3.78. Gefunden: C 44.35; H 4.79; N 3.10.

2.2.8 Darstellung von *trans*-[(IMes)₂(OC)₃Ru] (**68**)

Die Synthese von **68** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *M. L. Cole et al.*^[151] durchgeführt.

Zu einer Suspension von [(OC)₁₂Ru₃] (**19**) (135 mg, 0.21 mmol) in 40 mL THF wurde langsam eine Lösung von IMes (514 mg, 0.21 mmol) in 10 mL THF zugetropft. Die Lösung wurde für 8 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen (3 x 10 mL), wonach **68** (450 mg, 0.57 mmol, 90%) als orange-farbenen Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₂Cl₂): 1870, 1833($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.90 (s, 24H, CH₃), 2.34 (s, 12H, CH₃), 6.79 (s, 4H, CH), 6.84 (s, 8H, CH) ppm.

Die erhaltenen NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[152]

2.2.9 Darstellung von *mer, trans*-[(IMes)₂OC)₃Ru–GaCl₂][GaCl₄] (**69**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(IMes)₂(OC)₃Ru] (**68**) (10.0 mg, 12.6 μ mol) und GaCl₃ (4.4 mg, 25.2 μ mol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei –30 °C konnte **69** (8.2 mg, 7.2 μ mol, 55%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2049, 2033, 1985 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.94 (s, 24H, CH₃), 2.38 (s, 12H, CH₃), 7.08 (s, 8H, CH_{Imid}), 7.23 (s, 4H, CH_{Ar}) ppm.

2.3 Synthese von Osmiumcarbonylen und deren Addukte

2.3.1 Darstellung von [(Me₃P)(OC)₄Os] (**70**)

Die Synthese von **70** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *L. R. Martin, F. W. B. Einstein* und *R. K. Pomeroy*^[201] durchgeführt.

In einem speziellen 250 mL Glaseinsatz mit Schlenkaufsatz wurde [(OC)₁₂Os₃] (**20**) (2.00 g, 2.20 mmol) in 120 mL Hexan suspendiert, mit PMe₃ (0.70 mL, 0.52 g, 6.60 mmol) versetzt und der Glaseinsatz in einen Autoklaven gegeben. Anschließend wurde der Autoklav mit Kohlenstoffmonoxid bis zu einem Druck von 80 bar geflutet. Daraufhin wurde die Mischung

unter Rühren auf 230 °C erhitzt, sodass sich ein endgültiger Druck von 130 bar einstellte. Nach 72 h wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, der Druck abgelassen und die gelbe Lösung in einen Schlenkkolben überführt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand bei einem Druck von 1×10^{-3} mbar bei 50 °C sublimiert, wonach **70** (1.38 g, 3.97 mmol, 60%) als farbloser Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₂Cl₂): 2057, 1971, 1929 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 1.85$ (d, ²J_{HP} = 10 Hz, 9H, CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = -52.6$ (s) ppm.

Die erhaltenen IR- und NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[203]

2.3.2 Darstellung von [(IMes)(OC)₄Os] (**71**)

Zu einer Suspension von [(OC)₁₂Os₃] (**20**) (500 mg, 0.55 mmol) in 20 mL THF wurde langsam eine Lösung von IMes (503 mg, 1.65 mmol) in 10 mL THF zugetropft und die Mischung für 24 h bei 75 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol (3 x 10 mL) extrahiert. Alle flüssigen Bestandteile des Filtrats wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus DCM bei -30 °C umkristallisiert, wonach **71** (521 mg, 0.86 mmol, 52%) als schwach gelber Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₂Cl₂): 2040, 1958, 1914 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 2.01$ (s, 12H, CH₃), 2.12 (s, 6H, CH₃), 6.06 (s, 2H, CH_{Imid}), 6.79 (s, 4H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 18.2$ (s, 2C, CH₃), 20.9 (s, 4C, CH₃), 123.3 (s, 2C, CH_{Imid}), 129.8 (s, 4C, CH), 135.8 (s, 2C, C_q), 137.3 (s, 4C, C_q), 139.7 (s, 2C, C_q), 157.8 (s, C, C_{Imid}), 191.8 (s, 4C, CO) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₅H₂₄N₂O₄Os: C 49.49; H 3.99; N 4.62. Gefunden: C 49.59; H 3.90; N 4.70.

2.3.3 Darstellung von *cis*-[(Me₃P)(OC)₄Os→GaCl₃] (**72**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(Me₃P)(OC)₄Os] (**70**) (31.0 mg, 88.1 μmol) und GaCl₃ (15.5 mg, 88.1 μmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei -30 °C konnte **72** (38.8 mg, 74.1 μmol, 86%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **72** in allen

gängigen Lösungsmitteln konnte kein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (CH_2Cl_2): 2060, 1971, 1945, 1932 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm^{-1} . **^1H -NMR** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 2.11$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 10$ Hz, 9H, CH_3) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -55.2$ (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_3\text{GaOsO}_4\text{P}$: C 15.16; H 1.64. Gefunden: C 15.23; H 2.05.

2.3.4 Darstellung von *trans*-[(IMes)(OC) $_4$ Os \rightarrow GaCl $_3$] (**73**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(IMes)(OC) $_4$ Os] (**71**) (40.0 mg, 65.8 μmol) und GaCl $_3$ (6.0 mg, 65.8 μmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ bei -30 °C konnte **73** (21.6 mg, 26.8 μmol , 41%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH_2Cl_2): 2044 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm^{-1} . **^1H -NMR** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 2.05$ (s, 12H, CH_3), 2.39 (s, 6H, CH_3), 7.14 (s, 4H, CH_{Ar}), 7.44 (s, 2H, CH_{Imid}) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 17.9$ (s, 4C, CH_3), 21.3 (s, 2C, CH_3), 126.2 (s, 2C, CH_{Imid}), 130.8 (s, 4C, CH_{Ar}), 135.5 (s, 4C, C_q), 136.4 (s, 2C, C_q), 142.7 (s, 2C, C_q), 151.3 (s, 1C, C_{Imid}), 172.8 (s, 4C, CO) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{GaN}_2\text{OsO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$: C 42.36; H 3.33; N 3.19. Gefunden: C 42.86; H 3.39; N 3.21.

2.3.5 Darstellung von *trans*-[(Me $_3$ P) $_2$ (OC) $_3$ Os] (**74**)

Die Synthese wurde analog zu **70** unter Verwendung von [(OC) $_{12}$ Os $_3$] (**20**) (1.00 g, 1.10 mmol) und PMe $_3$ (0.70 mL, 0.52 g, 6.60 mmol) durchgeführt. Nach Sublimation bei 1×10^{-3} mbar bei 70 °C konnte **74** (817 mg, 1.92 mmol, 58%) als farbloser Feststoff isoliert werden.

IR (CH_2Cl_2): 1873 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm^{-1} . **^1H -NMR** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 1.79$ (vt, $N = |^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}}| = 8$ Hz, 18H, CH_3) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -49.4$ (s) ppm.

Die erhaltenen IR- und NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[203]

2.3.6 Darstellung von *trans*-[(IMes)(Me₃P)(OC)₃Os] (**75**)

In einem Schlenkrohr wurde [(IMes)(OC)₄Os] (**71**) (200 mg, 0.33 mmol) in 50 mL Benzol mit PMe₃ (30.0 μL, 25.1 mg, 0.33 mmol) versetzt und die Lösung für 5 h bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol bei –30 °C umkristallisiert, wonach **75** (185 mg, 0.28 mmol, 84%) als farbloser Feststoff zu erhalten wurde.

IR (CH₂Cl₂): 1853 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.18 (d, ²J_{HP} = 10 Hz, 9H, CH₃), 2.14 (s, 12H, CH₃), 2.24 (s, 6H, CH₃), 6.11 (s, 2H, CH_{Imid}), 6.86 (s, 4H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 18.8 (s, 4C, CH₃), 20.4 (d, ¹J_{CP} = 36 Hz, 3C, CH₃), 21.2 (s, 2C, CH₃), 122.5 (d, ⁴J_{CP} = 2 Hz, 2C, CH_{Imid}), 129.7 (s, 4C, CH), 136.4 (s, 4C, C_q), 138.5 (s, 2C, C_q), 138.8 (s, 2C, C_q), 164.2 (d, ²J_{CP} = 59 Hz, C, C_{Imid}), 201.9 (d, ²J_{CP} = 13 Hz, 3C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = –46.4 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₂₇H₃₃N₂O₃POs: C 49.53; H 5.08; N 4.28. Gefunden: C 49.64; H 4.92; N 3.93.

2.3.7 Darstellung von *mer, trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Os→GaCl₃] (**76**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(Me₃P)₂(OC)₃Os] (**74**) (20.0 mg, 46.9 μmol) und GaCl₃ (8.26 mg, 46.9 μmol) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei –30 °C konnte **76** (21.0 mg, 35.1 μmol, 74%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **76** in allen gängigen Lösungsmitteln konnte kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (CH₂Cl₂): 2086, 2015 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 2.07 (vt, N=|²J_{HP}+⁴J_{HP}| = 8 Hz, 18H, CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = –55.7 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₉H₁₈Cl₃GaOsO₃P₂: C 17.94; H 3.01. Gefunden: C 18.07; H 3.18.

2.3.8 Darstellung von *mer, trans*-[(IMes)(Me₃P)(OC)₃Os→GaCl₃] (**77**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(IMes)(Me₃P)(OC)₃Os] (**75**) (15.0 mg, 22.9 μmol) und GaCl₃ (4.00 mg, 22.9 μmol)

durchgeführt. Nach Kristallisation aus C_6H_5F bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **77** (13.3 mg, $16.1\text{ }\mu\text{mol}$, 70%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CD_2Cl_2): 2081, 2007 ($\tilde{\nu}_{CO}$) cm^{-1} . **1H -NMR** (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 1.81$ (d, $^2J_{HP} = 10$ Hz, 9H, CH_3), 2.23 (s, 12H, CH_3), 2.38 (s, 6H, CH_3), 7.09 (s, 4H, CH_{Ar}), 7.20 (s, 2H, CH_{Imid}) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 18.9$ (d, $^1J_{CP} = 40$ Hz, 3C, CH_3), 19.4 (s, 4C, CH_3), 21.2 (s, 2C, CH_3), 125.8 (s, 2C, CH_{Imid}), 130.8 (s, 4C, CH_{Ar}), 136.9 (s, 2C, C_q), 137.3 (s, 4C, C_q), 142.0 (s, 2C, C_q), 155.4 (d, $^2J_{CP} = 55$ Hz 1C, C_{Imid}), 173.9-174.1 (m, 1C, CO), 178.5 (d, $^2J_{CP} = 10$ Hz 2C, CO) ppm. **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -60.3$ (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $C_{27}H_{33}Cl_3GaN_2OsO_3P(C_6H_5F)$: C 42.76; H 4.13; N 3.02. Gefunden: C 42.95; H 4.36; N 2.81.

2.4 Verbrückte Gruppe 8-Metallcarbonyle

2.4.1 Darstellung von *mer, trans*- $[(Me_3P)_2(OC)_3Fe]_2 \rightarrow (\mu-Ag)[BAR^{Cl}_4]$ (**83**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **B** unter Verwendung von $[(Me_3P)_2(OC)_3Fe]$ (**43**) (40.0 mg, $137\text{ }\mu\text{mol}$) und $Ag[BAr^{Cl}_4]$ (**82**) (48.2 mg, $69.4\text{ }\mu\text{mol}$) durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **83** (67.1 mg, $52.3\text{ }\mu\text{mol}$, 76%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH_2Cl_2): 1988, 1926, 1902 ($\tilde{\nu}_{CO}$) cm^{-1} . **1H -NMR** (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 1.69$ (vt, $N=|^2J_{HP}+^4J_{HP}| = 9$ Hz, 36H, CH_3), 6.98-7.00 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.01-7.03 (m, 8H, CH_{Ar}) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 22.7$ -23.1 (m, 12C, CH_3), 123.4 (s, 4C, CH_{Ar}), 133.3 (q, $^3J_{CB} = 4$ Hz, 8C, C_q), 133.4-133.6 (m, 8C, CH_{Ar}), 165.1 (q, $^1J_{CB} = 49$ Hz, 4C, C_q), 209.8-210.8 (m, 2C, CO), 213.8-214.4 (m, 4C, CO) ppm. **$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -7.8$ (s) ppm. **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 23.3$ (d, $^2J_{PAg} = 18$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $C_{42}H_{48}AgBCl_8Fe_2O_6P_4$: C 39.20; H 3.76. Gefunden: C 39.86; H 3.63.

2.4.2 Darstellung von *mer, trans*- $[(Ime)_2(OC)_3Fe]_2 \rightarrow (\mu-Ag)[BAR^{Cl}_4]$ (**84**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **B** unter Verwendung von $[(Ime)_2(OC)_3Fe]$ (**44**) (10.0 mg, $30.9\text{ }\mu\text{mol}$) und $Ag[BAr^{Cl}_4]$ (**82**) (10.8 mg, $15.4\text{ }\mu\text{mol}$)

durchgeführt. Nach Kristallisation aus DCM bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte **84** (12.4 mg, $9.18\text{ }\mu\text{mol}$, 60%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Aufgrund der Labilität von **84** in Lösung konnte kein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (CH_2Cl_2): 1980, 1884, 1833 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm^{-1} . **^1H -NMR** (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 3.56$ (br, 24H, CH_3), 6.95 (br, 8H, CH_{Imid}), 6.99 (br, 4H, CH_{Ar}), 7.04 (br, 8H, CH_{Ar}) ppm. **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -7.0$ (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{AgBCl}_8\text{Fe}_2\text{O}_6\text{N}_8$: C 43.93; H 3.24; N 8.20. Gefunden: C 43.81; H 3.33; N 7.82.

2.4.3 Darstellung von *mer, trans*- $\{[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Ru}]_2 \rightarrow (\mu\text{-Ag})\}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**85**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **B** unter Verwendung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Ru}]$ (**64**) (15.6 mg, $22.3\text{ }\mu\text{mol}$) und $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (7.0 mg, $11.2\text{ }\mu\text{mol}$) durchgeführt. Nach Kristallisation aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte **85** (21.8 mg, $15.8\text{ }\mu\text{mol}$, 72%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH_2Cl_2): 2012, 1956, 1926 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm^{-1} . **^1H -NMR** (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 1.69$ (vt, $N=|{}^2J_{\text{HP}}+{}^4J_{\text{HP}}| = 8\text{ Hz}$, 36H, CH_3), 6.99-7.00 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.02-7.04 (m, 8H, CH_{Ar}) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 23.1$ (vt, $N=|{}^1J_{\text{CP}}+{}^3J_{\text{CP}}| = 36\text{ Hz}$, 12C, CH_3), 123.4 (s, 4C, CH_{Ar}), 133.1 (q, ${}^3J_{\text{CB}} = 4\text{ Hz}$, 8C, C_q), 133.4-133.6 (m, 8C, CH_{Ar}), 165.1 (q, ${}^1J_{\text{CB}} = 49\text{ Hz}$, 4C, C_q), 196.9-197.2 (m, 2C, CO), 207.9-208.3 (m, 4C, CO) ppm. **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -6.9$ (s) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = -8.70$ (d, ${}^2J_{\text{PAg}} = 8\text{ Hz}$) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{AgBCl}_8\text{O}_6\text{P}_4\text{Ru}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{F})_{0.5}$: C 37.66; H 3.58. Gefunden: C 37.32; H 3.60.

2.4.4 Darstellung von *mer, trans*- $\{[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Os}]_2 \rightarrow (\mu\text{-Ag})\}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (**86**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **B** unter Verwendung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Os}]$ (**74**) (20.0 mg, $46.9\text{ }\mu\text{mol}$) und $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (16.5 mg, $23.5\text{ }\mu\text{mol}$) durchgeführt. Nach Kristallisation aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte **86** (21.1 mg, $13.5\text{ }\mu\text{mol}$, 57%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2006, 1950, 1923 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.91 (vt, $N=|{}^2J_{\text{HP}}+{}^4J_{\text{HP}}| = 8$ Hz, 36H, CH₃), 6.99-7.00 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.02-7.05 (m, 8H, CH_{Ar}) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 23.9 (vt, $N=|{}^1J_{\text{CP}}+{}^3J_{\text{CP}}| = 40$ Hz, 12C, CH₃), 123.4 (s, 4C, CH_{Ar}), 133.3 (q, , ${}^3J_{\text{CB}} = 4$ Hz, 8C, C_q), 133.4-133.6 (m, 8C, CH_{Ar}), 165.1 (q, ${}^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, 4C, C_q), 180.0 (td, ${}^2J_{\text{CAg}} = 3$ Hz, ${}^2J_{\text{CP}} = 9$ Hz, 2C, CO), 195.4 (td, ${}^2J_{\text{CAg}} = 5$ Hz, ${}^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, 4C, CO) ppm. **¹¹B{¹H}-NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -6.9 (s) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -55.8 (d, ${}^2J_{\text{PAg}} = 8$ Hz) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₄₂H₄₈AgBCl₈Os₂O₆P₄: C 32.43; H 3.11. Gefunden: C 32.40; H 3.12.

2.4.5 Darstellung von *trans*-[(dcpm)₂(OC)₅Fe₂] (**87**)

Zu einer Lösung aus [(OC)₅Fe] (**16**) (0.50 mL, 725 mg, 3.70 mmol) in 70 ml Benzol wurde mit dcpm (1.51 g, 3.70 mmol) versetzt und für 8 d bestrahlt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und der Rückstand aus Toluol bei -30 °C umkristallisiert, wobei **87** (1.44 g, 1.31 mmol, 71%) als braun-roter Feststoff isoliert werden konnte.

Alternativ konnte **87** auch durch Bestrahlung von **56** erhalten werden. Hierzu wurde **56** in 50 ml Benzol für 5 d bestrahlt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und aus Toluol bei -30 °C umkristallisiert, wonach **87** als braun-roter Feststoff erhalten wurde.

IR (CH₂Cl₂): 1930, 1853, 1687 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 1.25-1.35 (m, 8H, Cy), 1.38-1.52 (m, 16H, Cy), 1.66-1.79 (m, 24H, Cy), 1.90-1.99 (m, 16H, Cy), 2.03-2.09 (m, 4H, CH₂), 2.26-2.35 (m, 8H, Cy), 2.42-2.54 (m, 16H, Cy) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 22.4 (s, 2C, CH₂), 26.7 (s, 8C, Cy), 28.1 (s, 16C, Cy), 30.0 (m, 16C, Cy), 40.6 (m, 8C, Cy), 237.7-238.3 (s, 5C, CO) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 76.5 (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₅₅H₉₂Fe₂O₅P₄: C 61.08; H 8.68. Gefunden: C 61.44; H 8.43.

2.4.6 Darstellung von *mer, trans*-[(dcpm)₂(OC)₅Fe₂-(μ -GaCl₂)] [GaCl₄] (**88**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **A** unter Verwendung von [(dcpm)₂(OC)₅Fe₂] (**87**) (50.0 mg, 45.7 μ mol) und GaCl₃ (16.1 mg, 91.4 μ mol) durchgeführt.

Nach Kristallisation aus DCM bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte **88** (60.1 mg, $41.9\text{ }\mu\text{mol}$, 91%) als roter, kristalliner Feststoff erhalten werden.

IR (CH_2Cl_2): 1980, 1947, 1785 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm^{-1} . **$^1\text{H-NMR}$** (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 1.30\text{--}1.60$ (m, 42H, Cy), 1.75-2.17 (m, 38H, Cy), 2.22-2.39 (m, 8H, Cy), 2.41-2.55 (m, 4H, CH_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 21.2$ (s, 2C, CH_2), 26.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7\text{ Hz}$, 8C, Cy), 27.3 (s, 4C, Cy), 27.9-28.2 (m, 12C, Cy), 28.8 (s, 4C, Cy), 30.9 (s, 4C, Cy), 31.3 (s, 4C, Cy), 32.2 (s, 4C, Cy), 39.9 (s, 4C, Cy), 44.1 (s, 4C, Cy), 212.2-212.8 (m, 2C, CO), 214.4-214.7 (m, 2C, CO), 259.6 (t, $^1J_{\text{CP}} = 11\text{ Hz}$, 1C, CO) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 57.7$ (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{55}\text{H}_{92}\text{Cl}_6\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_5\text{P}_4$: C 46.49; H 6.53. Gefunden: C 46.51; H 6.46.

2.4.7 Darstellung von $[(\text{dppbp})(\text{OC})_8\text{Fe}_2]$ (**89**)

Eine Lösung aus dppbp (667 mg, 1.28 mmol) in Benzol wurde mit $[(\text{OC})_5\text{Fe}]$ (**16**) (500 mg, 2.56 mmol) versetzt und 16 h bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (5 x 10 mL) extrahiert, eingengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert, wonach **89** (937 mg, 1.09 mmol, 85%) als hellbrauner, kristalliner Feststoff erhalten wurde.

IR (CH_2Cl_2): 2047, 1971, 1932 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm^{-1} . **$^1\text{H-NMR}$** (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 6.94$ (d, $^3J = 8\text{ Hz}$, 2H, CH), 7.02 (br, 12H, CH), 7.10 (d, $^3J = 8\text{ Hz}$, 2H, CH), 7.23 (d, $^3J = 8\text{ Hz}$, 2H, CH), 7.26 (d, $^3J = 8\text{ Hz}$, 2H, CH), 7.57-7.65 (m, 12H, CH) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 71.9, 72.1$ ppm.

2.5 Halogenidabstraktion aus Gruppe 8- GaCl_3 -Addukten

2.5.1 Darstellung von *mer, trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe-GaCl}_2]_2[\text{GaCl}_4]_2$ (**104**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift C unter Verwendung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})_3\text{Fe}\rightarrow\text{GaCl}_3]$ (**46**) (10.0 mg, $21.4\text{ }\mu\text{mol}$) und GaCl_3 (3.80 mg, $21.4\text{ }\mu\text{mol}$) durchgeführt. Hierdurch konnte **104** (5.30 mg, $8.23\text{ }\mu\text{mol}$, 38%) als farbloser Feststoff erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **104** in allen gängigen Lösungsmitteln konnte kein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (CH₂Cl₂): 2069, 2027, 1993 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 1.94$ (vt, $N = |^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}}| = 8$ Hz, 36H, CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 8.96$ (s) ppm.

2.5.2 Darstellung von *mer, trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Ru–GaCl₂]₂[GaCl₄]₂ (**105**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **C** unter Verwendung von [(Me₃P)₂(OC)₃Ru→GaCl₃] (**66**) (10.0 mg, 19.5 μ mol) und GaCl₃ (3.41 mg, 19.5 μ mol) durchgeführt. Hierdurch konnte **105** (9.52 mg, 6.9 μ mol, 35%) als farbloser Feststoff erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **105** in allen gängigen Lösungsmitteln konnte kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (CH₂Cl₂): 2024 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 1.99$ (vt, $N = |^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}}| = 8$ Hz, 36H, CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = -18.8$ (s) ppm. **Elementaranalyse** (%) berechnet für C₁₈H₃₆Cl₁₂Ga₄O₆P₄Ru₂: C 15.68; H 2.63. Gefunden: C 15.56; H 2.92.

2.5.3 Darstellung von *mer, trans*-[(Me₃P)₂(OC)₃Os–GaCl₂]₂[GaCl₄]₂ (**106**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **C** unter Verwendung von [(Me₃P)₂(OC)₃Os→GaCl₃] (**74**) (5.00 mg, 8.30 μ mol) und GaCl₃ (1.46 mg, 8.30 μ mol) durchgeführt. Hierdurch konnte **106** (2.21 mg, 2.84 μ mol, 34%) als farbloser Feststoff erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **106** in allen gängigen Lösungsmitteln konnte kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (CH₂Cl₂): 2068, 2029 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 2.18$ (vt, $N = |^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}}| = 8$ Hz, 36H, CH₃) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = -57.6$ (s) ppm.

2.5.4 Darstellung von *mer, trans*-[{(Me₃P)₂(OC)₃Fe→GaCl₃}(μ -Na)₂][BAr^{Cl}₄]₂ (**107**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **C** unter Verwendung von [(Me₃P)₂(OC)₃Fe→GaCl₃] (**46**) (10.0 mg, 21.4 μ mol) und Na[BAr^{Cl}₄] (**101**) (13.2 mg, 21.4 μ mol) durchgeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Kristallisation aus DCM konnte **107** (7.83 mg, 7.62 μ mol, 36%) als farbloser Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2059, 2021, 1985 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 1.82$ (vt, $N=|{}^2J_{\text{HP}}+{}^4J_{\text{HP}}| = 8$ Hz, 36H, CH₃) 7.00-7.02 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.03-7.07 (m, 8H, CH_{Ar}) ppm. **¹¹B{¹H}-NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = -7.00$ (br) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 9.71$ (s) ppm.

2.5.5 Darstellung von *mer, trans*-[{(Me₃P)₂(OC)₃Ru→GaCl₃}(μ-Na)₂][BAr^{Cl}₄]₂ (**108**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift C unter Verwendung von [(Me₃P)₂(OC)₃Ru→GaCl₃] (**66**) (5.00 mg, 9.70 μmol) und Na[BAr^{Cl}₄] (**101**) (6.00 mg, 9.70 μmol) durchgeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Kristallisation aus DCM konnte **108** (4.21 mg, 3.92 μmol, 40%) als farbloser Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2100, 2030, 1991 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 1.87$ (vt, $N=|{}^2J_{\text{HP}}+{}^4J_{\text{HP}}| = 8$ Hz, 36H, CH₃) 6.99-7.01 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.02-7.06 (m, 8H, CH_{Ar}) ppm. **¹¹B{¹H}-NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = -7.01$ (s) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = -16.4$ (s) ppm.

2.5.6 Darstellung von *mer, trans*-[{(Me₃P)₂(OC)₃Os→GaCl₃}(μ-Na)₂][BAr^{Cl}₄]₂ (**109**)

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift C unter Verwendung von [(Me₃P)₂(OC)₃Os→GaCl₃] (**76**) (5.00 mg, 8.30 μmol) und Na[BAr^{Cl}₄] (**101**) (5.10 mg, 8.30 μmol) durchgeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Kristallisation aus DCM konnte **109** (3.64 mg, 3.13 μmol, 38%) als farbloser Feststoff erhalten werden.

IR (CH₂Cl₂): 2103, 2031 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) cm⁻¹. **¹H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 2.05$ (vt, $N=|{}^2J_{\text{HP}}+{}^4J_{\text{HP}}| = 8$ Hz, 36H, CH₃) 7.00-7.02 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.03-7.07 (m, 8H, CH_{Ar}) ppm. **¹¹B{¹H}-NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = -7.02$ (s) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = -56.8$ (s) ppm.

3. Anhang zu den quantenchemischen Berechnungen

DFT-Rechnungen von Prof. Dr. Ashwini Kumar Phukan

Die DFT-Rechnungen der Bindungsdissoziationsenergien (BDE) für die Fe–Ga-Bindungen erfolgten auf dem PBE(DFT-D3-BJDAMP)/DZP-TZ2P Level der Theorie. Molekülstrukturen, die durch die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, sind fett markiert und die Verbindungen, die nicht über eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten sind mit einem “*” gekennzeichnet.

Tabelle 22: Übersicht der berechneten Energien und Bindungslängen verschiedener Eisencarbonyl- sowie Platinkomplexe.

Molecule	E _{Pauli}	E _{Elast}	E _{Orb}	E _{Int}	E _{Prep}	BDE	Bond lengths
*Fe-mono-NHC	131.27	-99.78	-75.85	-72.06	26.43	-45.63	2.522
*Fe-mono-PMe	130.37	-99.96	-75.61	-72.81	31.48	-41.33	2.510
*Fe-mono-BNSi	131.53	-99.10	-73.26	-72.34	27.14	-45.20	2.524
Fe-mono-CN^tBu	121.25	-91.96	-69.41	-68.49	25.39	-43.10	2.530 (2.497)
<i>cis</i> -Fe-(NHC) ₂	151.26	-122.0	-92.56	-88.92	32.6	-56.32	2.440 (2.442)
<i>trans</i> -Fe-(PMe) ₂	166.16	134.28	-98.92	101.66	41.14	-60.2	2.444 (2.461)
<i>trans</i> -Fe-(Bor) ₂	173.67	-138.0	-98.86	109.31	45.1	-64.2	2.459 (2.445)
Fe-(CN^tBu)₂	144.64	114.42	-86.0	-90.0	34.0	-56.0	2.465 (2.464)
*Fe(CO) ₅ -GaCl ₃	92.52	-65.21	-51.0	-43.75	15.96	-27.80	2.638
Pt(PCy₃)₂-GaCl₃	153.71	120.52	-95.83	-114.0	35.16	-78.84	2.391 (2.402)

DFT-Rechnungen von Dr. Ali Mehmet Celik

Die Geometrieoptimierungen der Verbindungen **66** und **105** wurden auf dem BP86^[204-205] Level unter Verwendung von Turbomol 6.6^[206] durchgeführt, wobei ein Mischung aus Basissätzen verwendet wurde. Für Nichtmetalle wurde def2-TZVP^[207] und für Ruthenium und Gallium def2-QZVP^[207] genutzt. DFT-D3^[208] wurde verwendet, um die van der Waals Kräfte zu integrieren sowie die Becke-Johnson Dämpfung^[209] (BJ) in die Berechnungen mit einbezogen. Die Geometrieoptimierungen von **66** und **105** wurden ohne Geometriebeschränkungen durchgeführt. Zusätzlich wurde für **66** eine beschränkte Geometrieoptimierung durchgeführt, bei der die Ruthenium- und Galliumatome in Bezug auf die Molekülstruktur eingefroren wurden, da die nichtbeschränkte Geometrieoptimierung zu einer Struktur konvergierte, bei der die Ru–Ga-Bindungslängen weniger gut mit den experimentellen Daten übereinstimmte.

Die NBO Ladungen wurden auf dem gleichen theoretischen Level berechnet.^[183] Beide Verbindungen wurden als Minima der berechneten Vibrationsfrequenzen charakterisiert, wobei die *resolution-of-identity* (RI) Methode genutzt wurde.^[210]

Die EDA-NOCV-Analyse (engl. = *Energy Decomposition Analysis – Natural Orbitals of the Chemical Valence*)^[184-185] wurde mit dem Programmpaket ADF 2013.01^[211] auf dem BP86 Level durchgeführt, dabei wurde der *triple- ζ -quality* Basissatz TZ2P^[212] genutzt, der relativistische Effekte mit der ZORA Annäherung berücksichtigt.^[213] Für die EDA-NOCV-Berechnungen wurden die RI-D3(BJ)-BP86/def2-TZVP+def2-QZVP optimierten Geometrien verwendet. Für den Effekt der Dispersionswechselwirkungen auf die EDA-NOCV-Berechnungen wurden die D3 Dispersionskorrekturen inklusive der BJ Dämpfung verwendet. Dieses Level der Theorie wird als D3(BJ)+BP86/TZ2P//RI-D3(BJ)-BP86/def2-TZVP+def2-QZVP bezeichnet.

In der EDA wird die Bindungsdissoziationsenergie D_e eines Moleküls AB aufgeteilt in die Präparationsenergie ΔE_{prep} und die intrinsische Energie ΔE_{int} :

$$\Delta E (= -D_e) = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{prep}} \quad (1)$$

Weiterhin wird die intrinsische Energie ΔE_{int} in vier Hauptkomponenten geteilt:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{disp}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (2)$$

Der ΔE_{elstat} Parameter beschreibt die quasiklassische elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen den Fragmenten, berechnet mit einer eingefrorenen elektronischen Dichteverteilung der Fragmente in der Geometrie des Moleküls. ΔE_{disp} beschreibt die intramolekulare Dispersionsenergie. Die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten wird durch ΔE_{Pauli} beschrieben. Dies beinhaltet destabilisierende Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen und der sterischen Abstoßung der Fragmente. Der stabilisierende Orbital-Interaktions-Term ΔE_{orb} wird als letzter Schritt der Berechnung der Energieseparierungsanalyse durchgeführt, wenn die Kohn-Sham Orbitale zu ihrer optimalen Form relaxiert sind.

Tabelle 23: EDA-NOCV-Resultate der Ru-Ga-Bindungsanalyse von **66** und **105** auf dem D3(BJ)+BP86/TZ2P//RI-D3(BJ)-BP86/def2-TZVP+def2-QZVP Level der Theorie.

Complex	66	66	105	105
Fragmentation Patterns	D ^[c]	E ^[c]	D ^[c]	E ^[c]
Fragment 1	Ru(CO) ₃ (PMe ₃) ₂	Ru(CO) ₃ (PMe ₃) ₂ ⁺	Ru(CO) ₃ (PMe ₃) ₂	Ru(CO) ₃ (PMe ₃) ₂ ⁺
Fragment 2	GaCl ₃	GaCl ₃ ⁻	[[Ga ₂ Cl ₂ (μ-Cl) ₂]- Ru(CO) ₃ (PMe ₃) ₂] ²⁺	[[Ga ₂ Cl ₂ (μ-Cl) ₂]- Ru(CO) ₃ (PMe ₃) ₂] ⁺
ΔE_{int}	-85.2	-142.8	-171.9	-43.5
ΔE_{Pauli}	165.2	175.0	163.1	119.5
ΔE_{elstat} ^[a]	-123.2 (49.2%)	-206.6 (65.0%)	-131.0 (39.1%)	-51.1 (31.3%)
ΔE_{disp} ^[a]	-19.7 (7.9%)	-19.7 (6.2%)	-21.6 (6.4%)	-21.6 (13.2%)
ΔE_{orb} ^[a]	-107.5 (42.9%)	-91.5 (28.8%)	-182.6 (54.5%)	-90.4 (55.5%)
ΔE_{σ} ^[b] Ru → Ga	-84.3 (78.4%)	-	-142.7 (78.2%)	-
ΔE_{σ} ^[b] Ru – Ga	-	-71.0 (77.6%)	-	-71.5 (79.1%)
$\Delta E_{\pi_{\parallel}}$ ^[b] Ru → Ga	-2.5 (2.3%)	-4.6 (5.0%)	-10.4 (5.7%)	-3.7 (5.8%)
$\Delta E_{\pi_{\perp}}$ ^[b] Ru → Ga	-4.3 (4.0%)	-5.2 (5.7%)	-9.4 (5.1%)	-5.3 (4.0%)
ΔE_{σ} ^[b] Ga → Ru	-2.0 (1.9%)	-	-2.4 (1.3%)	-
Rest ^[b]	-14.4 (13.4%)	-10.7 (11.7%)	-17.7 (9.7%)	-10.0 (11.1%)
ΔE_{prep}	42.8	100.4	69.1	7.1
-D _e	-42.4	-42.4	-102.8	-36.4

[a] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil zu den gesamten attraktiven Wechselwirkungen an: $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{disp}} + \Delta E_{\text{orb}}$. [b] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil zu den gesamten Orbitalwechselwirkungen an: ΔE_{orb} . [c] D: Donor-Akzeptor-Bindungsmodell; E: Elektronenpaar-Bindungsmodell

4. Anhang zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an folgenden Diffraktometern durchgeführt:

Bruker X8-Apex II: mit NONIUS FR-591 Drehanodengenerator, CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$)

Bruker D8-Quest: mit CMOS-Flächendetektor, Mehrspiegelmonochromator und $\text{I}\mu\text{S}$ Microfocus Quelle unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$)

Die erhaltenen Strukturdaten wurden mittels direkter Methoden (ShelXS) oder intrinsischer Phasenmethoden (ShelXT) gelöst, durch Fourier-Expansion erweitert und mit dem ShelX-Softwarepaket verfeinert.^[214] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und allen Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen sowie in die Berechnung der Strukturdaten einbezogen. Für die Verfeinerungsschritte mit ShelXL wurde in der graphischen Oberfläche des ShelXLe GUI gearbeitet.^[215] Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden durch das Pov-Ray Programm erstellt.^[216] Kristallographische Daten (CIFs) der veröffentlichten Verbindungen wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) hinterlegt und können unter www.ccdc.ac.uk/data_request/cif angefordert werden.

Experimentalteil

Verbindung	32	36	38
CCDC Nummer	1004635	1004636	1004637
Empirische Formel	$C_5Cl_3FeGaO_5$	$C_7H_9Cl_3FeGaO_4P$	$C_9H_9Cl_3FeGaNO_4$
M ($g \cdot mol^{-1}$)	371.97	420.03	427.09
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	9.0504(17)	12.3102(5)	7.2763(3)
<i>b</i> (Å)	10.731(2)	8.7578(4)	22.2271(9)
<i>c</i> (Å)	11.634(4)	13.2384(5)	9.6226(4)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	92.431(15)	90.00	90.5320(10)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volume (Å ³)	1128.9(5)	1427.24(10)	1556.21(11)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	2.189	1.955	1.823
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	4.374	3.573	3.183
<i>F</i> (000)	712	824	840
Beugungsbereich	2.95 bis 26.73°	2.79 bis 26.37°	1.83 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	8510	20310	14459
Unabhängige Reflexe	2256	2907	3178
Minimale/Maximale Transmission	0.5260/0.6940	0.5664/0.7454	0.5920/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	2256 / 136 / 2	2907 / 157 / 1	3178 / 175 / 0
GOF von F^2	0.938	0.991	1.025
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0131,$ $wR^2 = 0.0273$	$R_1 = 0.0130,$ $wR^2 = 0.0305$	$R_1 = 0.0195,$ $wR^2 = 0.0461$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0137,$ $wR^2 = 0.0275$	$R_1 = 0.0137,$ $wR^2 = 0.0308$	$R_1 = 0.0227,$ $wR^2 = 0.0472$
Maximale/Minimale Restelektornendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.349 / -0.329	0.274 / -0.146	0.543 / -0.415

Experimentalteil

Verbindung	41	42	46
CCDC Nummer	1448424	1448423	1004638
Empirische Formel	C ₂₂ H ₃₃ Cl ₃ FeGaO ₄ P	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₅ FeGaN ₂ O ₄	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ FeGaO ₃ P ₂
M (g·mol ⁻¹)	624.37	733.31	468.09
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
a (Å)	11.2213(4)	10.7556(18)	17.8670(16)
b (Å)	14.6564(6)	21.110(3)	13.5823(12)
c (Å)	16.1887(6)	14.383(4)	15.9356(14)
α (°)	90	90.00	90.00
β (°)	90	107.649(12)	109.018(3)
γ (°)	90	90.00	90.00
Volume (Å ³)	2662.46(17)	3112.1(10)	3656.1(6)
Z	4	4	8
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.558	1.565	1.701
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.944	1.795	2.879
F(000)	1280	1480	1872
Beugungsbereich	2.286 bis 26.894°	2.21 bis 26.81°	1.21 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	25725	26426	61891
Unabhängige Reflexe	5660	6541	7463
Minimale/Maximale Transmission	0.6459/0.7454	0.6597/0.7454	0.6012/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	5660 / 289 / 0	6541 / 358 / 0	7463 / 355 / 0
GOF von F ²	1.028	1.042	1.008
Finale R-Werte [I>2σ (I)]	R ₁ = 0.0232, wR ² = 0.0533	R ₁ = 0.0306, wR ² = 0.0749	R ₁ = 0.0366, wR ² = 0.0873
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0258, wR ² = 0.0544	R ₁ = 0.0367, wR ² = 0.0781	R ₁ = 0.0521, wR ² = 0.0954
Maximale/Minimale Restelektornendichte (e·Å ⁻³)	0.289 / -0.226	1.155 / -1.257	1.328 / -0.977

Experimentalteil

Verbindung	47	48	49
CCDC Nummer	1004642	1004639	1004640
Empirische Formel	$C_9H_{18}Br_3FeGaO_3P_2$	$C_{14}H_{18}Cl_5FeGaN_4O_3$	$C_{13}H_{18}Cl_3FeGaN_2O_3$
M ($g \cdot mol^{-1}$)	601.47	593.14	482.21
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pnma</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	17.8212(17)	8.6242(5)	11.8260(8)
<i>b</i> (Å)	16.5290(17)	14.4623(8)	18.0027(12)
<i>c</i> (Å)	26.155(3)	17.4482(10)	9.6374(6)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	90.00	98.852(2)	90.00
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volume (Å ³)	7704.4(13)	2150.3(2)	2051.8(2)
<i>Z</i>	16	4	4
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	2.074	1.832	1.561
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	8.540	2.572	2.422
<i>F</i> (000)	4608	1184	968
Beugungsbereich	1.56 bis 26.85°	1.84 bis 26.37°	2.26 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	109474	32196	18070
Unabhängige Reflexe	8256	4394	2165
Minimale/Maximale Transmission	0.1431/0.2702	0.6149/0.7454	0.6417/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	8256 / 355 / 0	4394 / 257 / 0	2165 / 115 / 0
GOF von F^2	1.094	1.018	0.991
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0385,$ $wR^2 = 0.0850$	$R_1 = 0.0254,$ $wR^2 = 0.0577$	$R_1 = 0.0204,$ $wR^2 = 0.0437$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0675,$ $wR^2 = 0.0993$	$R_1 = 0.0332,$ $wR^2 = 0.0610$	$R_1 = 0.0285,$ $wR^2 = 0.0473$
Maximale/Minimale Restelektornendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	1.119 / -1.000	0.649 / -0.473	0.296 / -0.223

Experimentalteil

Verbindung	50	51a	51b
CCDC Nummer	1448426	1448420	1448421
Empirische Formel	C ₃₃ H ₃₉ FeN ₂ O ₃ P	C ₂₇ H ₃₃ Cl ₃ FeGaN ₂ O ₃ P	C ₃₉ H ₄₅ Cl ₃ FeGaN ₂ O ₄ P
M (g·mol ⁻¹)	598.48	696.44	852.66
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	9.396(2)	11.196(3)	9.826(2)
<i>b</i> (Å)	9.9612(16)	22.850(4)	17.838(8)
<i>c</i> (Å)	16.940(2)	13.571(2)	22.715(8)
α (°)	85.736(12)	90.00	90
β (°)	85.929(17)	102.173(10)	101.19(2)
γ (°)	78.230(19)	90.00	90
Volume (Å ³)	1545.4(5)	3393.9(12)	3906(3)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.286	1.363	1.450
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.575	1.532	1.346
<i>F</i> (000)	632	1424	1760
Beugungsbereich	2.218 bis 26.802°	2.06 bis 26.81°	2.155 bis 26.856°
Gemessene Reflexe	19091	28570	142428
Unabhängige Reflexe	6504	7185	8380
Minimale/Maximale Transmission	0.6939/0.7454	0.6501/0.7454	0.6980/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	6504 / 370 / 0	7185 / 352 / 0	8380 / 460 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.027	1.064	1.108
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0398, wR ² = 0.0769	R ₁ = 0.0303, wR ² = 0.0716	R ₁ = 0.0518, wR ² = 0.1328
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0649, wR ² = 0.0848	R ₁ = 0.0383, wR ² = 0.0741	R ₁ = 0.0724, wR ² = 0.1416
Maximale/Minimale Restelektornendichte (e·Å ⁻³)	0.436 / -0.384	0.718 / -0.380	1.285 / -0.493

Experimentalteil

Verbindung	54	55	56
CCDC Nummer	1448422	1448425	–
Empirische Formel	C ₅₃ H ₈₁ Cl ₆ FeGa ₂ O ₃ P ₂	C ₉₆ H ₁₀₁ Cl ₁₂ FFe ₂ Ga ₄ N ₈ O ₆	C ₂₈ H ₄₆ FeO ₃ P ₂
M (g·mol ⁻¹)	1236.10	2297.82	548.44
Temperature (K)	100(2)	100(2)	296(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	11.684(2)	21.114(4)	10.050(13)
<i>b</i> (Å)	15.787(3)	20.940(4)	21.20(3)
<i>c</i> (Å)	16.292(3)	23.476(4)	13.687(18)
α (°)	101.106(8)	90	90.00
β (°)	95.429(8)	94.039(7)	107.13(3)
γ (°)	96.512(9)	90	90.00
Volume (Å ³)	2908.6(10)	10353(3)	2787(6)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.411	1.474	1.307
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.536	1.665	0.683
<i>F</i> (000)	1286	4680	1176
Beugungsbereich	2.305 bis 26.759°	2.165 bis 26.748°	1.83 bis 27.10°
Gemessene Reflexe	45407	287964	34297
Unabhängige Reflexe	12053	21990	6141
Minimale/Maximale Transmission	0.6893/0.7454	0.6495/0.7454	0.5911/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	12053 / 605 / 522	21990 / 1292 / 78	6141 / 307 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.045	1.143	1.016
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0322, wR ² = 0.0729	R ₁ = 0.0653, wR ² = 0.1453	R ₁ = 0.0353, wR ² = 0.0802
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0442, wR ² = 0.0784	R ₁ = 0.0873, wR ² = 0.1547	R ₁ = 0.0520, wR ² = 0.0871
Maximale/Minimale Restelektornendichte (e·Å ⁻³)	1.405 / -0.531	1.052 / -2.342	0.473 / -0.329

Experimentaltteil

Verbindung	58	61	63
CCDC Nummer	–	1415055	1415056
Empirische Formel	$C_{13}H_{26}FeN_2O_2P_2$	$C_7H_9Cl_3GaO_4PRu$	$C_{25}H_{24}Cl_3GaN_2O_4Ru$
M ($g \cdot mol^{-1}$)	360.15	465.25	693.60
Temperature (K)	296(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Trigonal	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$P3_121$	$Pna21$	$P2_1/n$
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
a (Å)	8.8854(8)	12.4714(14)	10.778(2)
b (Å)	8.8854(8)	8.8124(10)	17.753(3)
c (Å)	19.7217(17)	13.5135(16)	16.624(3)
α (°)	90.00	90	90.00
β (°)	90.00	90	103.322(15)
γ (°)	120.00	90	90.00
Volume (Å ³)	1348.4(2)	1485.2(3)	3095.3(10)
Z	3	4	4
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.331	2.081	1.488
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.019	3.474	1.647
$F(000)$	570	896	1384
Beugungsbereich	2.65 bis 26.35°	2.759 bis 26.767°	2.26 bis 26.85°
Gemessene Reflexe	15750	8891	46743
Unabhängige Reflexe	1839	2971	6602
Minimale/Maximale Transmission	0.6916/0.7454	by point group/mmm for scaling	0.6762/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	1839 / 96 / 0	2971 / 157 / 1	6602 / 331 / 0
GOF von F^2	1.123	1.056	1.045
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0150,$ $wR^2 = 0.0385$	$R_1 = 0.0150,$ $wR^2 = 0.0358$	$R_1 = 0.0279,$ $wR^2 = 0.0604$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0155,$ $wR^2 = 0.0387$	$R_1 = 0.0154,$ $wR^2 = 0.0359$	$R_1 = 0.0395,$ $wR^2 = 0.0630$
Maximale/Minimale Restelektornendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.238 / –0.127	0.860 / –0.542	0.479 / –0.414

Experimentalteil

Verbindung	65	66	67
CCDC Nummer	1415054	1415057	1415058
Empirische Formel	C ₃₃ H ₃₉ N ₂ O ₃ PRu	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₅ GaO ₃ P ₂ Ru	C ₃₉ H ₄₃ Cl ₃ F ₂ GaN ₂ O ₃ PRu
M (g·mol ⁻¹)	643.70	598.24	933.86
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	9.391(8)	8.960(6)	9.947(2)
<i>b</i> (Å)	9.952(6)	12.923(9)	17.915(3)
<i>c</i> (Å)	16.784(11)	19.143(12)	23.042(5)
α (°)	85.426(17)	90	90.00
β (°)	86.26(2)	97.90(2)	101.826(14)
γ (°)	77.14(3)	90	90.00
Volume (Å ³)	1522.6(19)	2195(2)	4018.8(14)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.404	1.810	1.543
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.603	2.674	1.334
<i>F</i> (000)	668	1176	1896
Beugungsbereich	1.22 bis 27.11°	1.907 bis 26.754°	2.27 bis 26.82°
Gemessene Reflexe	30747	35367	30521
Unabhängige Reflexe	6665	4664	8457
Minimale/Maximale Transmission	0.6553/0.7454	0.6187/0.7454	0.6497/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	6665 / 358 / 0	4664 / 233 / 36	8457 / 518 / 48
GOF von <i>F</i> ²	1.121	1.052	1.042
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0276, wR ² = 0.0629	R ₁ = 0.0289, wR ² = 0.0763	R ₁ = 0.0421, wR ² = 0.0988
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0331, wR ² = 0.0646	R ₁ = 0.0294, wR ² = 0.0767	R ₁ = 0.0580, wR ² = 0.1105
Maximale/Minimale Restelektornendichte (e·Å ⁻³)	0.582 / -0.582	1.842 / -1.533	1.523 / -0.836

Experimentaltteil

Verbindung	68	71	72
CCDC Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C ₁₆₃ H ₁₇₆ N ₁₂ O ₉ Ru ₃	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ O ₄ Os	C ₇ H ₉ Cl ₃ GaO ₄ OsP
M (g·mol ⁻¹)	2750.37	606.66	554.38
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pnma</i>	<i>Pna</i> 21
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	11.9236(17)	15.8145(9)	12.5020(5)
<i>b</i> (Å)	21.794(3)	19.413(8)	8.8053(3)
<i>c</i> (Å)	30.189(4)	7.594(10)	13.5439(5)
α (°)	69.777(5)	90	90
β (°)	83.061(5)	90	90
γ (°)	77.650(5)	90	90
Volume (Å ³)	7181.5(17)	2332(3)	1490.96(10)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.272	1.728	2.470
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.374	5.502	10.962
<i>F</i> (000)	2884	1184	1024
Beugungsbereich	2.16 bis 26.78°	2.576 bis 26.757°	2.759 bis 26.758°
Gemessene Reflexe	153751	39347	49864
Unabhängige Reflexe	30320	2559	3044
Minimale/Maximale Transmission	0.6709/0.7454	0.5537/0.7454	0.2641/0.3975
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	30320 / 1724 / 0	2559 / 157 / 0	3044 / 157 / 1
GOF von <i>F</i> ²	1.024	1.111	1.454
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0415, wR ² = 0.1027	R ₁ = 0.0138, wR ² = 0.0320	R ₁ = 0.0207, wR ² = 0.0556
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0570, wR ² = 0.1123	R ₁ = 0.0156, wR ² = 0.0329	R ₁ = 0.0211, wR ² = 0.0564
Maximale/Minimale Restelektornendichte (e·Å ⁻³)	1.899 / -1.098	1.392 / -0.815	0.794 / -2.429

Experimentalteil

Verbindung	73	75	76
CCDC Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C ₃₁ H ₂₉ Cl ₃ FGaN ₂ O ₄ Os	C ₂₇ H ₃₃ N ₂ O ₃ OsP	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ GaO ₃ OsP ₂
M (g·mol ⁻¹)	878.83	654.72	602.44
Temperature (K)	100(2)	121(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i>	<i>C2/m</i>	<i>P21/n</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	11.011(9)	15.4461(18)	8.9830(12)
<i>b</i> (Å)	22.861(13)	12.090(3)	12.9064(19)
<i>c</i> (Å)	13.858(12)	16.857(6)	19.160(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	107.62(3)	95.66(2)	97.911(4)
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	3324(4)	3132.6(14)	2200.3(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.756	1.388	1.819
Absorbtionskoeffizient (mm ⁻¹)	4.913	4.147	7.502
<i>F</i> (000)	1712	1296	1136
Beugungsbereich	2.135 bis 26.797°	2.398 bis 26.787°	2.664 bis 26.800°
Gemessene Reflexe	42609	3506	4679
Unabhängige Reflexe	7031	3506	4679
Minimale/Maximale Transmission	0.3667/0.4845	0.6412/0.7454	0.3250/0.4844
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	7031 / 394 / 0	3506 / 184 / 6	4679 / 178 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.076	1.308	1.043
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0344, wR ² = 0.0782	R ₁ = 0.0174, wR ² = 0.0546	R ₁ = 0.0171, wR ² = 0.0445
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0497, wR ² = 0.0884	R ₁ = 0.0195, wR ² = 0.0580	R ₁ = 0.0188, wR ² = 0.0460
Maximale/Minimale Restelektornendichte (e·Å ⁻³)	2.198 / -2.003	0.827 / -0.762	1.705 / -0.629

Experimententeil

Verbindung	77	83	84
CCDC Nummer	–	1027227	–
Empirische Formel	C ₃₉ H ₄₃ Cl ₃ F ₂ GaN ₂ O ₃ OsP	C ₄₈ H ₅₃ AgBCl ₈ FFe ₂ O ₆ P ₄	C ₅₀ H ₄₄ AgBCl ₈ Fe ₂ N ₈ O ₆
M (g·mol ⁻¹)	1022.99	1382.76	1366.91
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P21/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>I2/a</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	9.926(5)	18.930(5)	15.666(3)
<i>b</i> (Å)	17.865(3)	23.904(3)	11.584(3)
<i>c</i> (Å)	22.965(5)	26.047(3)	31.435(15)
α (°)	90	90.00	90.00
β (°)	101.65(3)	90.00	101.01(2)
γ (°)	90	90.00	90.00
Volume (Å ³)	3988(2)	11786(4)	5600(3)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.704	1.559	1.621
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4.148	1.333	1.295
<i>F</i> (000)	2024	5584	2752
Beugungsbereich	2.140 bis 26.788°	2.31 bis 26.80°	2.20 bis 26.72°
Gemessene Reflexe	69763	77629	45565
Unabhängige Reflexe	8494	12550	5880
Minimale/Maximale Transmission	0.4966/0.7454	0.6138/0.7454	0.6982/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	8494 / 506 / 108	12550 / 692 / 450	5880 / 349 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.046	1.018	1.035
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0277, wR ² = 0.0638	R ₁ = 0.0330, wR ² = 0.0603	R ₁ = 0.0324, wR ² = 0.0850
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0341, wR ² = 0.0662	R ₁ = 0.0587, wR ² = 0.0677	R ₁ = 0.0393, wR ² = 0.0898
Maximale/Minimale Restelektornendichte (e·Å ⁻³)	1.511 / -0.934	0.451 / -0.419	1.367 / -0.889

Experimentalteil

Verbindung	85	86	87
CCDC Nummer	1415059	–	1448417
Empirische Formel	C ₄₈ H ₅₃ AgBCl ₈ FO ₆ P ₄ Ru ₂	C ₄₅ H ₅₃ AgBCl ₈ FO ₆ Os ₂ P ₄	C ₅₅ H ₉₂ Fe ₂ O ₅ P ₄
M (g·mol ⁻¹)	1473.20	1651.46	1068.87
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	19.124(3)	16.844(5)	10.900(4)
<i>b</i> (Å)	23.988(6)	16.981(3)	12.120(4)
<i>c</i> (Å)	26.448(7)	21.462(6)	21.564(7)
α (°)	90.00	90.00	82.724(14)
β (°)	90.00	102.34(2)	76.397(12)
γ (°)	90.00	90.00	85.928(16)
Volume (Å ³)	12133(5)	5997(3)	2744.0(16)
<i>Z</i>	8	4	2
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.613	1.829	1.294
Absorbtionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.315	5.060	0.690
<i>F</i> (000)	5872	3192	1148
Beugungsbereich	2.15 bis 26.86°	2.104 bis 26.827°	2.35 bis 26.76°
Gemessene Reflexe	117639	153627	45089
Unabhängige Reflexe	12851	12804	11593
Minimale/Maximale Transmission	0.6745/0.7454	0.6067/0.7454	0.6823/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	12851 / 652 / 12	12804 / 640 / 0	11593 / 595 / 0
GOF von <i>F</i> ²	0.986	1.072	1.007
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0286, wR ² = 0.0650	R ₁ = 0.0227, wR ² = 0.0470	R ₁ = 0.0355, wR ² = 0.0825
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0378, wR ² = 0.0713	R ₁ = 0.0322, wR ² = 0.0503	R ₁ = 0.0553, wR ² = 0.0896
Maximale/Minimale Restelektornendichte (e·Å ⁻³)	0.809 / -0.747	2.122 / -0.804	0.440 / -0.395

Experimentaltteil

Verbindung	88	89	105
CCDC Nummer	1448419	–	1415060
Empirische Formel	C ₁₄₀ H ₂₀₉ Cl ₁₂ F ₅ Fe ₄ Ga ₄ O ₁₀ P ₈	C ₄₄ H ₂₈ Fe ₂ O ₈ P ₂	C ₂₀ H ₄₀ Cl ₁₆ Ga ₄ O ₆ P ₄ Ru ₂
M (g·mol ⁻¹)	3322.51	858.30	1548.62
Temperature (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	16.566(3)	10.9097(12)	12.076(2)
<i>b</i> (Å)	18.049(3)	18.915(2)	17.782(3)
<i>c</i> (Å)	28.340(5)	19.145(2)	12.641(3)
α (°)	93.576(7)	90	90.00
β (°)	102.578(7)	90.131(4)	96.243(12)
γ (°)	100.080(7)	90	90.00
Volume (Å ³)	8098(2)	3950.7(8)	2698.4(9)
<i>Z</i>	2	4	2
Berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.363	1.443	1.906
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.336	0.869	3.455
<i>F</i> (000)	3452	1752	1504
Beugungsbereich	2.12 bis 26.71°	2.153 bis 26.794°	2.29 bis 26.78°
Gemessene Reflexe	209823	102047	29489
Unabhängige Reflexe	34165	8406	5709
Minimale/Maximale Transmission	0.6778/0.7454	0.6639/0.7454	0.6636/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	34165 / 1757 / 1182	8406 / 505 / 0	5709 / 241 / 0
GOF von <i>F</i> ²	0.988	1.048	1.017
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0382, wR ² = 0.0913	R ₁ = 0.0310, wR ² = 0.0765	R ₁ = 0.0277, wR ² = 0.0500
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0528, wR ² = 0.0971	R ₁ = 0.0395, wR ² = 0.0818	R ₁ = 0.0449, wR ² = 0.0544
Maximale/Minimale Restelektornendichte (e·Å ⁻³)	2.440 / -0.932	0.474 / -0.276	1.007 / -0.760

Experimentalteil

Verbindung	107		
CCDC Nummer	–		
Empirische Formel	$C_{66}H_{60}B_2Cl_{22}Fe_2Ga_2Na_2$ O_6P_4		
M ($g \cdot mol^{-1}$)	2171.66		
Temperature (K)	100(2)		
Strahlung, λ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$C2/c$		
<i>Parameter der Einheitszelle</i>			
a (Å)	19.262(3)		
b (Å)	17.134(3)		
c (Å)	28.187(4)		
α (°)	90.00		
β (°)	109.175(9)		
γ (°)	90.00		
Volume (Å ³)	8786(2)		
Z	4		
Berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.642		
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.729		
$F(000)$	4336		
Beugungsbereich	2.24 bis 26.81°		
Gemessene Reflexe	43647		
Unabhängige Reflexe	9404		
Minimale/Maximale Transmission	0.6306/0.7454		
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2		
Daten / Parameter / Einschränkungen	9404 / 484 / 0		
GOF von F^2	1.057		
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0327,$ $wR^2 = 0.0710$		
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0441,$ $wR^2 = 0.0745$		
Maximale/Minimale Restelektornendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.987 / -0.356		

VI. LITERATUR

- [1] J. N. Brönsted, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, 42, 718.
- [2] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, The Chemical Catalog Co., **1923**.
- [3] G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.* **1938**, 226, 293.
- [4] *Compendium of Chemical Terminology (Goldbook)*, Vol. 2.3.3, International Union of Pure and Applied Chemistry, **2014**.
- [5] A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 992-1007.
- [6] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2–7.
- [7] G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2–9.
- [8] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581–586.
- [9] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 643–648.
- [10] W. Hieber, F. Sonneckal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1928**, 61B, 558-565.
- [11] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 1-28.
- [12] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, 4th ed., W. de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [13] M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127-148.
- [14] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 679-980.
- [15] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711-1732.
- [16] D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 386-392.
- [17] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3509-3510.
- [18] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1613-1614.
- [19] I. W. Nowell, D. R. Russel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1393-2395.
- [20] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans* **2005**, 55-62.
- [21] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4326-4346.,.
- [22] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4239-4241.
- [23] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew Chem Int Ed* **2007**, 46, 7782-7784.
- [24] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8595-8597.
- [25] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Heid, F. Hupp, S. S. Sen, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 425-435.
- [26] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.

- [27] C. Goedecke, P. Hillebrecht, T. Uhlemann, R. Haunschild, G. Fenking, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1470-1479.
- [28] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71-C79.
- [29] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [30] G. Zeng, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5290-5297.
- [31] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, W. de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [32] B. Bothakur, A. K. Phukan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11603-11609.
- [33] A. El-Hellani, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, C. Bour, V. Gondon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11493-11502.
- [34] M. Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, F. Schröder, R. A. Fischer, *Dalton Trans* **2005**, 44-54.
- [35] R. Grubba, A. Ordyszewska, L. Ponikiewski, G. Gudat, J. Pikies, *Dalton Trans* **2016**, *45*, 2172-2179.
- [36] M. Gorlov, A. Fischer, L. Kloo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3906-3909.
- [37] A. S. Borovik, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1999**, *18*, 2668-2676.
- [38] U. Vogel, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1491-1495.
- [39] N. Arnold, H. Braunschweig, P. B. Brenner, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Haehnel, T. Kramer, I. Krummenacher, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12357-12362.
- [40] K. Matuszek, A. Chrobok, J. M. Hogg, F. Coleman, M. SwadKzba-Kwasny, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4255-4262.
- [41] B. Michelet, G. Thiery, C. Bour, V. Gandon, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10925-10938.
- [42] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2839-2842.
- [43] A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem Commun* **2006**, 1236-1238.
- [44] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, **2009**.
- [45] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, Vol. 6*, B.G. Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [46] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Vol. 5*, Walter de Gruyter GmbH, **2014**.
- [47] G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, J. Grobe, W. Golla, D. L. Van, B. Krebs, M. Läge, *Organometallics* **2002**, *21*, 2921-2930.
- [48] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [49] T. Dröge, F. Glorius, *Angew Chem Int Ed* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [50] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem Commun* **2010**, *46*, 841-861.
- [51] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [52] I. A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.

- [53] A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3577-3582.
- [54] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457.
- [55] T. E. Taylor, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576-1584.
- [56] A. S. Nazran, D. Griller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 850-851.
- [57] J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7162-7168.
- [58] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [59] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew Chem Int Ed* **1995**, *34*, 2039-2041.
- [60] N. S. Antonova, J. J. Carbo, J. M. Poblet, *Organometallics* **2009**, *28*, 4283-4287.
- [61] B. F. Straub, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 204-214.
- [62] A.S.Goldman, K. Kragh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12159-12166.
- [63] W. L. Gilliland, A. A. Blanchard, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 234-237.
- [64] L. Mond, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1891**, *59*, 604-607.
- [65] L. Mond, C. Langer, *J. Chem. Soc., Trans.* **1891**, *59*, 1090-1093.
- [66] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 342-347.
- [67] H. Lei, J. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17399-17401.
- [68] H. Deng, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8538-8540.
- [69] D. V. Khasnis, H. L. Bozec, P. H. Dixneuf, R. D. Adams, *Organometallics* **1986**, *5*, 1772-1777.
- [70] H. L. Bozec, P. H. Dixneuf, R. D. Adams, *Organometallics* **1984**, *3*, 1919-1921.
- [71] L. W. Arndt, M. Y. Darensbourg, T. Delord, B. T. Bancroft, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2617-2627.
- [72] E. Leiner, O. Hampe, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 584-590.
- [73] S. Chun, E. A. Meyers, F. Liu, S. Lim, S. G. Shore, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 23-29.
- [74] B. A. Sosinsky, R. G. Shong, B. J. Fitzgerald, N. Norem, C. O'Rourke, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3124-3129.
- [75] C. G. Pierpont, B. A. Sosinsky, R. G. Shong, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3247-3248.
- [76] S. Alvarez, M. Ferrer, R. Reina, O. Rossell, M. Seco, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 291-303.
- [77] M. Esser, B. Neumüller, W. Petz, J. Uddin, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 915-920.
- [78] S. Bertsch, R. Bertermann, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. K. Phukan, C. Saalfrank, A. Vargas, B. Wennemann, Q. Ye, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4326-4329.
- [79] S. Coco, P. Espinet, F. Mayor, X. Solans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2503-2509.

- [80] F. Jiang, H. A. Jenkins, K. Biradha, H. B. Davis, R. K. Pomeroy, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **2000**, *19*, 5049-5062.
- [81] J. A. Shipley, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, *Organometallics* **1991**, *10*, 3620-3629.
- [82] H. B. Davis, F. W. B. Einstein, P. G. Glavina, T. Jones, R. K. Pomeroy, R. Rushman, *Organometallics* **1989**, *8*, 1030-1039.
- [83] F. W. B. Einstein, T. Jones, R. K. Pomeroy, P. Rushman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2707-2708.
- [84] T. Funaioli, F. Marchetti, G. Fachinetti, *Chem Commun* **1999**, 2043-2044.
- [85] S. Li, T. C. W. Mak, Z. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3475-3483.
- [86] H. Song, Q. Wang, Z. Zhang, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 15-21.
- [87] W. Chan, Z. Zhang, T. C. W. Mak, C. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 803-809.
- [88] H. Song, Z. Zhang, T. C. W. Mak, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 113-119.
- [89] A. O. King, N. Okukado, E. Negishi, *J.S.C. Chem. Comm.* **1977**, 683-684.
- [90] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638.
- [91] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49.
- [92] R. F. Heck, J. J. P. Nolley, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [93] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386-392.
- [94] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 335-344.
- [95] J. P. Collman, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *7*, 53.
- [96] G. Mann, Q. Shelby, A. H. Roy, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, *22*, 2775-2789.
- [97] M. Yamashita, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5344-5345.
- [98] W. D. Jones, V. L. Kuykendall, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2615-2622.
- [99] W. H. Thompson, C. T. S. Jr., *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 769-774.
- [100] I. C. Douek, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc. A* **1969**, 2604-2610.
- [101] B. P. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3511-3514.
- [102] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [103] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente*, S. Hirzel Verlag, **1999**.
- [104] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3363-3367.
- [105] C. Bolm, J. Legros, J. L. Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217-6254.
- [106] K. Junge, K. Schröder, M. Beller, *Chem Commun* **2011**, *47*, 4849-4859.
- [107] W. M. Czaplik, M. Mayer, J. Cvengros, A. J. v. Wangelin, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 396-417.
- [108] R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282-2291.
- [109] B. A. F. L. Bailly, S. P. Thomas, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1435-1445.
- [110] G. Bauer, K. A. Kirchner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5918-5920.

- [111] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794-13807.
- [112] S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, *Angew Chem Int Ed* **2009**, *48*, 9507-9510.
- [113] L. Lu, Y. Li, K. Junge, M. Beller, *Angew Chem Int Ed* **2013**, *52*, 8382-8386.
- [114] H. Li, Z. He, X. Guo, W. Li, X. Zhao, Z. Li, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4176-4179.
- [115] Y. Sunada, H. Kawakami, T. Imaoka, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9511-9514.
- [116] B. E. Eaton, B. Rollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6245-6246.
- [117] M. S. Sigman, C. E. Kerr, B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7545-7546.
- [118] M. S. Sigman, B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11783-11788.
- [119] M. S. Sigman, B. E. Eaton, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7488-7491.
- [120] S. Fleischer, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5120-5124.
- [121] M. Haberberger, E. Irran, S. Enthaler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2797-2802.
- [122] J. Elzinga, H. Hogeveen, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *45*, 3957-3969.
- [123] S. Enthaler, M. Haberberger, E. Irran, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1613-1623.
- [124] S. Warratz, L. Postigo, B. Royo, *Organometallics* **2013**, *32*, 893-897.
- [125] Z. A. Kasun, L. M. Geary, M. J. Kirsche, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7545-7547.
- [126] D. Zhou, E. Yoneda, K. Onisuka, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **2002**, 2868-2869.
- [127] A. Saxena, F. Perez, M. J. Kirsche, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5883-5886.
- [128] N. Hasegawa, V. Charra, S. Inoue, Y. Fukumoto, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8070-8073.
- [129] L. Yang, H. Huang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3468-3517.
- [130] M. G. Thomas, B. F. Beier, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1296-1297.
- [131] R. A. Sanchez-Delgado, M. Rosales, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *J. Mol. Catal.* **1995**, *96*, 231-243.
- [132] G. B. Shulpin, Y. N. Kozlov, L. S. Shulpina, W. A. Carvalho, D. Mandelli, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15065-15074.
- [133] R. P. Ferrari, G. A. Vaglio, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *20*, 141-143.
- [134] G. A. Vaglio, O. Gambino, R. P. Ferrari, G. Cetini, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *7*, 193-194.
- [135] Y. Shvo, R. M. Laine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 753-754.
- [136] G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, G. Reichenbach, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 367-376.
- [137] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172-2180.
- [138] M. O. Albers, N. J. Coville, E. Singleton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1069-1079.
- [139] G. Linti, G. Li, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 82-91.
- [140] K. Ueno, M. Hirotsu, N. Hatori, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692.

- [141] K. Ueno, T. Watanabe, H. Ogino, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 403-408.
- [142] N. D. Coombs, W. Clegg, A. L. Thompson, D. J. Willock, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5449-5451.
- [143] K. K. Pandey, P. Patidar, S. Aldridge, *J. Phys. Chem. A.* **2010**, *114*, 12099-12105.
- [144] K. Ueno, T. Watanabe, H. Tobita, H. Ogino, *Organometallics* **2003**, *22*, 4375-4377.
- [145] V. P. L. Velasquez, T. M. A. Jazzazi, A. Malassa, H. Görls, G. Gessner, S. H. Heinemann, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1072-1078.
- [146] B. Bichler, C. Holzhaecker, M. Glatz, B. Stöger, K. Kirchner, *Acta. Cryst.* **2015**, *B71*, 524-534.
- [147] P. O. Lagaditis, P. E. Sues, J. F. Sonnenberg, K. Y. Wan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1367-1380.
- [148] P. Jaunky, H. W. Schmalke, M. Alfonso, T. Fox, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 801-810.
- [149] A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4751-4755.
- [150] R. E. Cobble, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, E. R. Spetch, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 77-88.
- [151] M. I. Bruce, M. L. Cole, R. S. C. Fung, C. M. Forsyth, M. Hilder, P. C. Junk, K. Konstas, *Dalton Trans* **2008**, 4118-4128.
- [152] R. F. R. Jazzar, P. H. Bhatia, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2003**, *22*, 670-683.
- [153] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- [154] P. Pyykkö, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 45-64.
- [155] J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985-11992.
- [156] M. J. Katz, K. Sakai, D. B. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1884-1895.
- [157] T. Yamaguchi, F. Yamazaki, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 743-744.
- [158] R. Echeverria, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2022-2026.
- [159] A. C. Tsipis, G. N. Gkekas, *Dalton Trans* **2013**, *42*, 8307-8316.
- [160] H. Song, Z. Zhang, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5928-5933.
- [161] H. Song, Z. Zhang, Z. Hui, C. Che, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3146-3154.
- [162] S. Li, T. C. W. Mak, Z. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3475-3483.
- [163] E. Kühnel, I. V. Shishkov, F. Rominger, T. Oeser, P. Hoffmann, *Organometallics* **2012**, *31*, 8000-8011.
- [164] K. Matsumoto, N. Matsumoto, A. Ishii, T. Tsukuda, M. Hasegawa, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2009**, 6795-6801.

- [165] Y. A. Wanniarachchi, M. A. Khan, L. M. Slaughter, *Organometallics* **2004**, *23*, 5581-5584.
- [166] P. J. Malinowski, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13460-13462.
- [167] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [168] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [169] A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5041-5051.
- [170] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133-139.
- [171] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502.
- [172] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331-335.
- [173] F. Kita, H. Sakata, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, J. Nie, N. V. Pavlenko, Y. Yagzpskii, *J. Power Sources* **2000**, *90*, 27.
- [174] F. Kita, H. Sakata, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, N. V. Pavlenko, Y. Yagzpskii, *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 581.
- [175] E. Y. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [176] T. J. Barbarich, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 289-331.
- [177] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1976**, *73*, 4290-4293.
- [178] C. A. Murillo, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5178-5179.
- [179] C. Figliola, L. Male, L. S. Horswell, R. S. Grainger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 3146-3156.
- [180] H. Li, L. C. M. Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcent, J. B. Sortais, C. Darcel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045-8049.
- [181] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Heid, F. Hupp, S. S. Sen, *Chem. Sci.* **2015**, *6*.
- [182] D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Mück-Lichenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11118.
- [183] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [184] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962.
- [185] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [186] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260.
- [187] P. Parameswaran, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8807.
- [188] M. A. Celik, G. Frenking, B. Neumüller, W. Petz, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1.
- [189] T. Yoshida, S. Otsuka, T. Matsuda, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113-123.
- [190] X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nature Protocols* **2011**, *6*, 69-77.
- [191] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [192] K. Issleib, A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 258-270.
- [193] M. L. Luetkens, A. P. Sattelberger, H. H. Murray, J. D. Basil, J. P. Fackler, R. A. Jones, D. E. Heaton, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 305.

- [194] J. Wolf, M. Manger, U. Schmidt, G. Fries, D. Barth, B. Weberndörfer, D. A. Vicic, W. D. Jones, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1867-1875.
- [195] M. Stol, D. J. M. Snelders, H. Kooijman, A. L. Spek, G. P. M. v. Klink, G. v. Koten, *Dalton Trans.* **2007**, 2589-2593.
- [196] R. Anulewiczostrowska, T. Klis, D. Krajewski, B. Lewandowski, J. Serwatowski, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 7329-7331.
- [197] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15685-15689.
- [198] S. K. Nayak, G. J. Farrell, T. J. Burkey, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2236.
- [199] K. H. Whitmire, T. R. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 98-106.
- [200] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1827-1833.
- [201] L. R. Martin, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2777-2785.
- [202] G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, A. Madami, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 554-560.
- [203] G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, P. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 547-553.
- [204] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
- [205] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
- [206] *TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; Karlsruhe* **2013**, <http://www.turbomole.com>.
- [207] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [208] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [209] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [210] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [211] G. T. Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. v. Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [212] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernoojs, *At. Data. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483.
- [213] E. V. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [214] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica A* **2008**, *64*, 112-122.
- [215] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [216] C. Cason, *Persistence of Vision Pty. Ltd.* **2009**, <http://www.povray.org/download/>.

