

# Carbonylkomplexe der Platinmetalle

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Christian Bach**

geboren am 20. November 1968

in Witten/Ruhr

\*

Januar 1999

Referent: Prof. Dr. Helge Willner  
Korreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies  
Tag der  
mündlichen Prüfung: 11. Februar 1999

*Aufgeschriebene Gedanken sind nichts mehr  
als die Spur eines Spaziergängers im Sande:  
Man sieht wohl den Weg, den er genommen hat,  
aber um zu wissen, was er auf dem Weg gesehn,  
muß man seine eigenen Augen gebrauchen.*

Arthur Schopenhauer



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1996 bis Oktober 1998 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Helge Willner angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Willner möchte ich mich an dieser Stelle für die Themenstellung und seine freundliche und stete Unterstützung bedanken.

Herrn Prof. Dr. F. Aubke danke ich für die Ermöglichung eines Aufenthalts an der University of British Columbia (Vancouver, Kanada).

Ich möchte mich weiterhin bedanken bei

Herrn Dr. R. Wartchow für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen,

Herrn Dr. G. Balzer für die Durchführung der NMR-Experimente,

Herrn Dr. V. Jonas (San Diego, USA) für die *ab-initio*-Berechnungen,

der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Löhr sowie den Glasbläsern Herrn Scholz und Herrn Düngefeld für die Anfertigung zahlreicher Apparaturen

und bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises und des Instituts, insbesondere bei Britta von Ahsen, Bianca Bley, Dagmar Grüne, Rodion Kopitzky, Holger Pernice, Stefan Sander, Dieter Scheffler und Jörg Wurringa für das sehr angenehme Arbeitsklima.

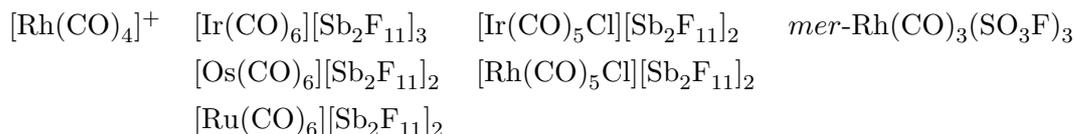
Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank Matthias, Anne und Pia Bodenbinder für ihre Gastfreundschaft während der Zeit in Vancouver sowie Monika Hartl für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Diese Arbeit wurde von der Degussa AG, Bayer AG und der Solvay Fluor und Derivate GmbH in Form von Chemikalienspenden großzügig unterstützt.



## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Carbonylkomplexe der Platinmetalle synthetisiert und charakterisiert:



Das Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  wurde in Fluorsulfonsäure erzeugt sowie Raman-, IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Darüberhinaus wurden erste experimentelle Anzeichen (Synthese, Schwingungsspektroskopie) für die Existenz des homologen Kations  $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$ , isoliert als  $[\text{Ir}(\text{CO})_4][\text{AlCl}_4]$ , gefunden.

Das Salz  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  wurde durch reduktive Carbonylierung von  $\text{IrF}_6$  mit CO in  $\text{SbF}_5$  synthetisiert und Raman-, IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Von den spektroskopisch bereits charakterisierten Verbindungen  $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  (M=Ru, Os) konnten erstmals Einkristalle aus HF/ $\text{SbF}_5$  für Röntgenstrukturanalysen gezüchtet werden.

Das vor einigen Jahren zufällig und nicht reproduzierbar erhaltene, aber mittels Röntgenstrukturanalyse identifizierte,  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  wurde gezielt dargestellt und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. In Analogie dazu konnte die Verbindung  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  synthetisiert und mittels Schwingungsspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden.

Alle genannten Metallcarbonyle weisen höhere CO-Streckschwingungen und, soweit bestimmt, kleinere  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen als freies CO auf. Daraus kann geschlossen werden, daß in der Metall-Kohlenstoff-Bindung die  $\pi$ -Rückbindung gegenüber der  $\sigma$ -Hinbindung eine nur untergeordnete Rolle spielt. Die Metall-Kohlenstoff-Bindung wird unter gleichzeitiger Stärkung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung geschwächt. Diese Interpretation wird durch den allgemeinen Trend der aus den Röntgenstrukturanalysen bestimmten Bindungabstände bestätigt, da die Kohlenstoff-Metall-Abstände in diesen Verbindungen länger, und die Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstände kürzer sind als in den meisten bekannten Metallcarbonyl-Komplexen mit terminal gebundenem Kohlenmonoxid.

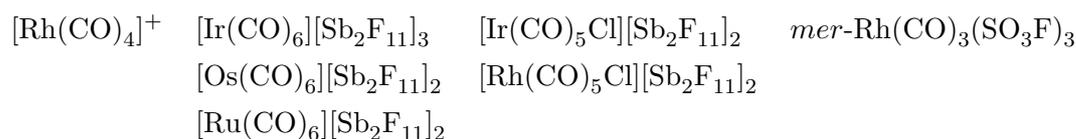
### Stichworte:

Carbonylkomplexe, Platinmetalle, Schwingungsspektroskopie, Strukturaufklärung



## Abstract

In the course of this work the following carbonyl complexes of the platinum metals have been synthesized:



The  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  cation was synthesized in fluorosulfuric acid and it was characterized by Raman-, IR- and  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectroscopy. Furthermore the first experimental evidence for the existence of  $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$  was found (synthesis, vibrational spectra of  $[\text{Ir}(\text{CO})_4][\text{AlCl}_4]$ ).

The salt  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  was prepared by reductive carbonylation of  $\text{IrF}_6$  with CO in liquid  $\text{SbF}_5$  as solvent and reaction medium and it was characterized by Raman-, IR- and  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectroscopy. For the first time it was possible to obtain single crystals of the known compounds  $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) and to determine the X-ray structures.

A couple of years ago  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  was found by chance as a result of an irreproducible experiment and its X-ray structure was determined. Now it was possible to synthesize this compound in good yield and to further investigate it by using vibrational spectroscopy. The analogous  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  was also synthesized and identified by vibrational spectroscopy and X-ray diffraction.

All mentioned metal carbonyls have a higher CO stretching frequency and, as far as it was determined, smaller  $^{13}\text{C}$  chemical shifts than free CO. It can be concluded that M–C  $\pi$ -backbonding is much less important than M–C  $\sigma$ -bonding. The M–C bond is weakened while the C–O bond is strengthened simultaneously. This interpretation is supported by the results obtained from X-ray diffraction experiments, where the M–C distances are longer and the C–O distances are shorter than in most known metal carbonyl complexes with terminal CO groups.

### Keywords:

carbonyl complexes, platinum metals, vibrational spectroscopy, structure elucidation



AO	Atomorbital
CSD	Cambridge Structural Database
DTGS	deutertes Triglycinsulfat
d.Th.	der Theorie
$E_A$	Aktivierungsenergie nach Arrhenius
$\Delta G_{298}^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie bei 298 K
$\Delta H^\ddagger$	Aktivierungsenthalpie
HOAO	höchstliegendes, besetztes Atomorbital
HOMO	höchstliegendes, besetztes Molekülorbital
$I$	Kernspin
IR	Infrarot
$^i J$	Kopplungskonstante über $i$ Bindungen
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_{CO}$	CO-Kraftkonstante
$k_c$	CO-Wechselwirkungskraftkonstante <i>cis</i>
$k_t$	CO-Wechselwirkungskraftkonstante <i>trans</i>
LUMO	tiefstliegendes, unbesetztes Molekülorbital
m	mittelstark
M	Metall
MO	Molekülorbital
MAS	magic angle spinning
n.b.	nicht beobachtet
NMR	magnetische Kernresonanz
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
Ra	Raman
s	stark
$\Delta S^\ddagger$	Aktivierungsentropie
$T$	Temperatur
$T_c$	Koaleszenztemperatur
TMS	Tetramethylsilan
vs	sehr stark
vw	sehr schwach
w	schwach
$\delta_{ABC}$	Deformationsschwingung zwischen den Atomen ABC
$\delta^{13C}$	$^{13}C$ -chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\nu_{rot}$	Rotationsfrequenz
$\nu_{AB}$	Streckschwingung zwischen den Atomen AB



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Bindungssituation</b>	<b>7</b>
2.1	Das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell . . . . .	7
2.2	Neuere theoretische Erkenntnisse . . . . .	8
2.3	Modifiziertes Bindungsmodell . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Allgemeine Syntheseprinzipien</b>	<b>13</b>
3.1	Homoleptische Metallcarbonyl-Kationen . . . . .	13
3.1.1	Carbonylierung unter Erhalt der Oxidationsstufe . . . . .	13
3.1.2	Reduktive Carbonylierung . . . . .	13
3.1.3	Oxidative Carbonylierung . . . . .	14
3.2	Carbonylfluorosulfate . . . . .	14
3.2.1	Addition von CO an Metallfluorosulfate . . . . .	14
3.2.2	Reduktive Carbonylierung . . . . .	15
3.2.3	Oxidation eines Metallcarbonyls . . . . .	15
3.2.4	Metathese . . . . .	15
3.3	Pentacarbonylchloride . . . . .	15
3.3.1	Ligandenaustausch . . . . .	15

3.3.2	Oxidation eines Metallcarbonyls . . . . .	16
3.3.3	Oxidative Carbonylierung . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Supersaure Reaktionsmedien</b>	<b>17</b>
4.1	Definition . . . . .	17
4.1.1	Fluorsulfonsäure $\text{HSO}_3\text{F}$ . . . . .	17
4.1.2	Antimonpentafluorid $\text{SbF}_5$ . . . . .	18
4.1.3	„Magische Säure“ ( $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ ) . . . . .	19
4.1.4	Fluorantimonsäure ( $\text{HF}/\text{SbF}_5$ ) . . . . .	19
4.2	Thermisch stabile Salze der Metallcarbonyl-Kationen . . . . .	20
4.2.1	„Schwach-koordinierende“ Anionen . . . . .	20
4.2.2	Das Undecafluorodiantimonat(V)-Anion $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . . . . .	21
<b>5</b>	<b>Charakterisierung</b>	<b>23</b>
5.1	Schwingungsspektroskopie . . . . .	24
5.1.1	CO-Kraftkonstanten . . . . .	24
5.1.2	Berechnung von CO-Kraftkonstanten . . . . .	25
5.2	$^{13}\text{C}$ -Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) . . . . .	29
5.2.1	Kernresonanz-Spektroskopie an Festkörpern (MAS-NMR) . . . . .	30
5.2.2	Dynamische Kernresonanz-Spektroskopie (DNMR) . . . . .	31
<b>6</b>	<b>Hexacarbonyl-Kationen</b>	<b>37</b>
6.1	Iridium und Rhodium . . . . .	37
6.2	Ruthenium und Osmium . . . . .	40
6.3	Platin . . . . .	40
<b>7</b>	<b>Tetracarbonyl-Kationen</b>	<b>43</b>
7.1	Rhodium . . . . .	44

---

7.1.1	Chemisches Verhalten des Kations $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ . . . . .	45
7.2	Iridium . . . . .	49
<b>8</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>51</b>
8.1	$[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ . . . . .	51
8.1.1	Synthese . . . . .	51
8.1.2	Eigenschaften des $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ . . . . .	52
8.1.3	Charakterisierung . . . . .	52
8.2	$[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	58
8.2.1	Synthese . . . . .	58
8.2.2	Charakterisierung . . . . .	58
8.3	$[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	61
8.3.1	Synthese . . . . .	61
8.3.2	Charakterisierung . . . . .	61
8.4	$[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ . . . . .	64
8.4.1	Synthese . . . . .	64
8.4.2	Charakterisierung . . . . .	64
8.5	$[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$ . . . . .	72
8.5.1	Synthese . . . . .	72
8.5.2	Charakterisierung . . . . .	72
8.6	<i>mer</i> - $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$ . . . . .	74
8.6.1	Synthese . . . . .	74
8.6.2	Charakterisierung . . . . .	74
8.7	$[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	77
8.7.1	Synthese . . . . .	77
8.7.2	Charakterisierung . . . . .	77

8.8	[Ir(CO) <sub>5</sub> Cl][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> . . . . .	82
8.8.1	Synthese . . . . .	82
8.8.2	Charakterisierung . . . . .	82
<b>9</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>85</b>
9.1	Hexacarbonyl-Kationen . . . . .	85
9.1.1	Synthesen . . . . .	85
9.1.2	Spektroskopische Trends der Hexacarbonyl-Kationen . . . . .	86
9.2	Tetracarbonyl-Kationen . . . . .	91
9.3	<i>mer</i> -Rh(CO) <sub>3</sub> (SO <sub>3</sub> F) <sub>3</sub> . . . . .	93
9.4	Pentacarbonylchlorid-Kationen . . . . .	93
9.5	Kristallstrukturen . . . . .	94
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>97</b>
10.1	Apparatives . . . . .	97
10.1.1	Vakuumtechnik . . . . .	97
10.1.2	Schwingungsspektroskopie . . . . .	100
10.1.3	NMR-Spektroskopie . . . . .	100
10.2	Chemikalien . . . . .	101
10.2.1	Aus Beständen des Arbeitskreises . . . . .	101
10.2.2	Aus eigener Synthese . . . . .	103
10.3	Details der Röntgenstrukturanalysen . . . . .	104

# Tabellenverzeichnis

1.1	Einkernige homoleptische neutrale Metallcarbonyle. . . . .	3
1.2	Einkernige homoleptische Metallcarbonyl-Kationen. . . . .	3
1.3	Einkernige homoleptische Metallcarbonyl-Anionen (Carbonylate). . . . .	4
1.4	Einige Carbonylfluorosulfate der Übergangsmetalle. . . . .	4
1.5	Pentacarbonylchlorid-Komplexe. . . . .	5
4.1	Mögliche Symmetrien des Anions $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . . . . .	22
8.1	Schwingungswellenzahlen für $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ . . . . .	55
8.2	Bindungsabstände und -winkel im Kation $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$ . . . . .	60
8.3	Bindungsabstände und -winkel im Kation $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$ . . . . .	63
8.4	Schwingungswellenzahlen für $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ in $\text{HSO}_3\text{F}$ . . . . .	67
8.5	Wertetabelle der dyn. $^{13}\text{C}$ -NMR Experimente des Kations $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ . . . . .	71
8.6	Schwingungswellenzahlen für „ $[\text{Ir}(\text{CO})_4][\text{AlCl}_4]$ “. . . . .	73
8.7	Schwingungswellenzahlen für <i>mer</i> - $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$ . . . . .	76
8.8	Schwingungswellenzahlen für $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	78
8.9	Bindungsabstände und -winkel im Kation $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$ . . . . .	81
8.10	Schwingungswellenzahlen für $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	83
9.1	Zusammenstellung der bekannten $d^6$ -Metallhexacarbonyle . . . . .	88

9.2	Interne Bindungsabstände verschiedener Metallcarbonyl-Kationen. . . . .	95
9.3	Signifikante sek. CF-Kontakte verschiedener Metallcarbonyl-Kationen . . .	96
10.1	Aufnahmebedingungen der Schwingungsspektren. . . . .	100
10.2	[Ru(CO) <sub>6</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Kristalldaten und ihre Bestimmung . . . . .	105
10.3	[Ru(CO) <sub>6</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Intramolekulare Bindungsabstände. . . . .	106
10.4	[Ru(CO) <sub>6</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Bindungswinkel. . . . .	106
10.5	[Ru(CO) <sub>6</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Torsionswinkel. . . . .	107
10.6	[Os(CO) <sub>6</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Kristalldaten und ihre Bestimmung . . . . .	108
10.7	[Os(CO) <sub>6</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Intramolekulare Bindungsabstände. . . . .	109
10.8	[Os(CO) <sub>6</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Bindungswinkel. . . . .	109
10.9	[Os(CO) <sub>6</sub> ][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Torsionswinkel. . . . .	110
10.10	[Rh(CO) <sub>5</sub> Cl][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Kristalldaten und ihre Bestimmung . . . . .	111
10.11	[Rh(CO) <sub>5</sub> Cl][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Intramolekulare Bindungsabstände. . . . .	112
10.12	[Rh(CO) <sub>5</sub> Cl][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Bindungswinkel. . . . .	113
10.13	[Rh(CO) <sub>5</sub> Cl][Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> : Torsionswinkel. . . . .	114

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematisches M–CO-Bindungsmodell . . . . .	8
2.2	Rudimentäres Wechselwirkungsdiagramm für CO . . . . .	9
2.3	Schematisches modifiziertes M–CO-Bindungsmodell. . . . .	11
4.1	Geometrie des $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Anions. . . . .	22
5.1	Schwingungsbilder der Valenzschwingungen für $\text{M}(\text{CO})_6$ ( $O_h$ ). . . . .	26
5.2	Schwingungsbilder der Valenzschwingungen für $\text{M}(\text{CO})_4$ ( $D_{4h}$ ). . . . .	27
5.3	Schwingungsbilder der Valenzschwingungen für $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ( $C_{4v}$ ). . . . .	28
5.4	Schwingungsbilder der Valenzschwingungen für <i>mer</i> - $\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_3$ ( $C_{2v}$ ). . . . .	28
5.5	Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren eines Kerns im Gleichwicht. . . . .	33
6.1	Übersicht über die isosteren homoleptischen $d^6$ -Hexacarbonyle. . . . .	38
7.1	Reaktionspfade von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in Fluorsulfonsäure. . . . .	46
8.1	Raman-Spektrum von $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ . . . . .	54
8.2	Infrarot-Spektrum von $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ . . . . .	54
8.3	$^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum von $[\text{Ir}(^{13}\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ . . . . .	57
8.4	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	60
8.5	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	63

---

8.6	Raman-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ in $\text{HSO}_3\text{F}$ . . . . .	65
8.7	Raman-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ . . . . .	66
8.8	Infrarot-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ in $\text{HSO}_3\text{F}$ . . . . .	66
8.9	Temperaturabhängige $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ in $\text{HSO}_3\text{F}$ . . .	69
8.10	Arrhenius- u. Eyring-Plot der dyn. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ . .	70
8.11	Raman-Spektrum von <i>mer</i> - $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$ . . . . .	75
8.12	Infrarot-Spektrum von <i>mer</i> - $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$ . . . . .	75
8.13	Raman-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	78
8.14	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	80
8.15	Raman-Spektrum von $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . . . . .	83
9.1	Schwingungsspektren ( $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich) der Spezies $[\text{M}(\text{CO})_6]^{n+}$ . . . . .	89
9.2	CO-Kraftkonstanten $k_{\text{CO}}$ und $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ der Spezies $[\text{M}(\text{CO})_6]^n$ . . . . .	90
10.1	Vakuumapparatur . . . . .	98
10.2	Glasgeräte . . . . .	99

# 1 Einleitung

Der überwiegende Teil der heute bekannten organometallischen Substanzen gehört zur Gruppe der Metallcarbonylkomplexe und zählt zu einer der bestuntersuchten Verbindungsklassen in der Chemie überhaupt. Metallcarbonylkomplexe finden in unzähligen chemischen Prozessen Anwendung und sind sowohl in der homogenen als auch in der heterogenen Katalyse von großer Bedeutung [1, 2, 3].

Den Anfang der Metallcarbonylchemie markiert eine zufällige Entdeckung aus dem Jahre 1868. Bei dem Versuch, Phosgen  $\text{COCl}_2$  durch Reaktion von Kohlenmonoxid und Chlor an heißen Platinoberflächen zu katalysieren, erhielt Schützenberger die Platincarbonylchloride<sup>1</sup>  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pt}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Pt}_2(\text{CO})_3\text{Cl}_4$  [4, 5]. Allgemeines Interesse fanden die Metallcarbonyle erst im Jahre 1890 mit der ebenfalls zufälligen Entdeckung des Nickeltetracarbonyls  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  von Mond und Langer [6], da sich dieses hervorragend zur Herstellung von Reinstnickel (Mond-Verfahren) eignet [7].

Seit Beginn dieses Jahrhunderts wurden viele Metallcarbonylverbindungen dargestellt, wobei insbesondere die katalytischen Eigenschaften vieler dieser Verbindungen in der organischen Synthese die Forschungsbemühungen vorantrieben [8, 9]. Dabei fällt der weitaus kleinere Teil aller heute bekannten Metallcarbonyle auf die Gruppe der homoleptischen Carbonylkomplexe. In *homoleptischen* Komplexen befindet sich in der Koordinationssphäre des Zentralatoms ausschließlich eine Ligandenart (hier: Kohlenmonoxid),

---

<sup>1</sup>Entgegen den Nomenklaturregeln nach IUPAC werden in dieser Arbeit die chemischen Formeln von *neutralen* Carbonylkomplexe nicht in eckige Klammern gesetzt, um diese auch formal deutlich von den *ionischen* unterscheiden zu können.

während bei *heteroleptischen* Komplexen mindestens zwei verschiedene Ligandenarten vorhanden sind.

Die Zusammensetzung homoleptischer Metallcarbonylkomplexe wird prinzipiell durch die Elektronenkonfiguration am Metallatom bestimmt:

1. Metallatome mit gerader Elektronenzahl bilden entweder einkernige neutrale Komplexe oder einkernige geladene Komplexe. Diese erfüllen im allgemeinen die Edelgasregel, d.h. die Summe der *d*-Elektronen des Metallatoms und der von den Liganden zur Bindung beigesteuerten Elektronen ergibt 18 Elektronen, wodurch am Metallatom formal die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases erreicht wird [10]. Mittlerweile sind aber auch einkernige homoleptische Metallcarbonyle bekannt, welche der 18-Elektronenregel nicht gehorchen.
2. Metallatome ungerader Elektronenanzahl bilden mehrkernige Carbonylkomplexe wie z.B.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  oder  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und erfüllen somit ebenfalls die Edelgasregel <sup>1</sup>. Eine wichtige Ausnahme stellt der paramagnetische 17-Elektronenkomplex  $\text{V}(\text{CO})_6$  dar, der aus sterischen Gründen nicht zu dimerisieren vermag.

Während neutrale und anionische homoleptische Carbonylkomplexe (Tab. 1.1 und 1.3) in großer Zahl bekannt sind, waren homoleptische Carbonylkationen bis 1990 mit Ausnahme der 1961 von Hieber und Kruck dargestellten Kationen  $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$  (M=Mn, Re) [11] nahezu unbekannt.

Erst eine weitere Zufallsentdeckung (Willner und Aubke 1990) sorgte für neue Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Metallcarbonylkationen. Der Versuch, CO im supersauren System Fluorsulfonsäure  $\text{HSO}_3\text{F}$  und Gold(III)fluorosulfat  $\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_3$  zu protonieren, führte unerwartet zur Bildung des Kations  $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$  in Lösung [12], welches später auch aus  $\text{SbF}_5$  als  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salz isoliert werden konnte [13]. Das daraus abgeleitete Syntheseprinzip, Carbonylkationen der Übergangsmetalle aus den Fluorosulfaten der Edelmetalle in supersauren Medien darzustellen, eröffnet ungeahnte präparative Möglichkeiten auf diesem Gebiet und erlaubt den Zugang zu einer ganzen Reihe von homoleptischen Metallcarbonylkationen (Tab. 1.2) [14].

---

<sup>1</sup>Metall-Metall Bindungen steuern zwei Elektronen zur Elektronenbilanz bei.

Tabelle 1.1: Einkernige homoleptische neutrale Metallcarbonyle, die unter Normalbedingungen stabil sind [1].

Gruppe 6	Gruppe 7	Gruppe 8	Gruppe 9	Gruppe 10
$\text{Cr}(\text{CO})_6$		$\text{Fe}(\text{CO})_5$		$\text{Ni}(\text{CO})_4$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$		$\text{Ru}(\text{CO})_5$ [15]		
$\text{W}(\text{CO})_6$		$\text{Os}(\text{CO})_5$ [15]		

Tabelle 1.2: Einkernige homoleptische Metallcarbonyl-Kationen.

Gruppe 7	Gruppe 8	Gruppe 9	Gruppe 10	Gruppe 1	Gruppe 2
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ [11]	$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ [16]			$[\text{Cu}(\text{CO})_n]^+$ n=1-4 [17]	
$[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ [18]	$[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$ [19]	$[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ [20]	$[\text{Pd}(\text{CO})_4]^{2+}$ [21]	$[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$ n=1-3 [22, 17, 23]	
$[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ [11]	$[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$ [19]	$[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ [20]	$[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ [21]	$[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ [12]	$[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ [24]

In diesem Zusammenhang sind zwei weitere Verbindungsklassen neben den homoleptischen Metallcarbonylkationen von großer Bedeutung: die Metallcarbonylfluorosulfate  $\text{M}^n(\text{CO})_x(\text{SO}_3\text{F})_n$ , welche häufig bei Carbonylierungsreaktionen in Fluorsulfonsäure entstehen (Tab. 1.4), sowie die Pentacarbonylchlorid-Komplexe  $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}$ .

Tabelle 1.3: Einkernige homoleptische Metallcarbonyl-Anionen (Carbonylate).

Gruppe 4	Gruppe 5	Gruppe 6	Gruppe 7	Gruppe 8	Gruppe 9
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{V}(\text{CO})_5]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{CO})_4]^{4-}$	$[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{CO})_3]^{3-}$
[25]	[25]	[25]	[25]	[26]	[25]
	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$		$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$		$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
	[1]		[1]		[1]
$[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{Nb}(\text{CO})_5]^{3-}$	$[\text{Mo}(\text{CO})_4]^{4-}$	$[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$	$[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{Rh}(\text{CO})_3]^{3-}$
[25]	[25]	[25]	[18]	[1]	[25]
	$[\text{Nb}(\text{CO})_6]^-$				$[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$
	[27]				[1]
$[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{Ta}(\text{CO})_5]^{3-}$	$[\text{W}(\text{CO})_4]^{4-}$	$[\text{Re}(\text{CO})_4]^{3-}$	$[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$
[25]	[25]	[25]	[25]	[1]	[25]
	$[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$		$[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$		$[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$
	[27]		[1]		[1]

Tabelle 1.4: Einige Carbonylfluorosulfate der Übergangsmetalle.

Gruppe 7	Gruppe 8	Gruppe 9	Gruppe 10	Gruppe 1
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SO}_3\text{F}$				
[28]				
	$\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{SO}_3\text{F})_2$	$\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$	$\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$	
	[14]	[20]	[29]	
			$[\text{Pd}_2(\text{CO})_2](\text{SO}_3\text{F})_2$	
			[30]	
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{SO}_3\text{F}$	$\text{Os}(\text{CO})_4(\text{SO}_3\text{F})_2$	$\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$	$\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$	$\text{Au}(\text{CO})\text{SO}_3\text{F}$
[28]	[14]	[31]	[29]	[12]

---

Tabelle 1.5: Pentacarbonylchlorid-Komplexe von Metallen mit  $d^6$ -Elektronenkonfiguration.

Gruppe 6	Gruppe 7	Gruppe 8	Gruppe 9
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$ [32]	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ [33, 34]	$[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Cl}]^+$ [35]	
$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$ [32]			$[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$ [20]
$[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$ [32]	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ [34, 36, 37]		$[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$ [20]



# 2 Bindungssituation

## 2.1 Das Dewar-Chat-Duncanson-Modell

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse zwischen Metallatomen des *d*-Blocks und Kohlenmonoxid hat sich das Bindungsmodell nach Dewar-Chat-Duncanson [38, 39, 40] bewährt, welches die Bindung als Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beschreibt, wobei das Kohlenmonoxid gleichzeitig als  $\sigma$ -Donor (Hinbindung) und als  $\pi$ -Akzeptor (Rückbindung) fungiert (Abb. 2.1).

Das überwiegend am Kohlenstoffatom lokalisierte  $5\sigma$ -Orbital des CO wechselwirkt als HOMO (Abb. 2.2) unter Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung mit einem freien  $\sigma$ -Orbital des Metallatoms, wodurch die Elektronendichte am Metallatom erhöht wird. Nach dem Prinzip der Elektroneutralität wird diesem Effekt entgegengewirkt, indem eine  $\pi$ -Rückbindung zwischen dem HAO des Metallatoms und dem  $2\pi^*$ -Orbital (LUMO) des CO ausgebildet wird. Die  $\pi$ -Rückbindung erhöht somit die Elektronendichte in dem antibindenden  $2\pi^*$ -Orbital im CO, was zu einer Erniedrigung Bindungsstärke und somit der CO-Kraftkonstante in Metallcarbonylen verglichen mit freiem gasförmigen CO ( $k_{CO}=18.6 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$  [41]) führt.

Der weitaus größte Teil aller bekannten Metallcarbonyle weisen geringere CO-Kraftkonstanten als die des freien CO auf, so daß davon ausgegangen werden kann, daß allein der  $\pi$ -Rückbindungsanteil den dominierenden Betrag zur gesamten M-CO-Bindungsenergie liefert. Dieser auf der Basis experimenteller Befunde gezogene Schluß wird inzwischen durch zahlreiche theoretische Arbeiten bestätigt [42].

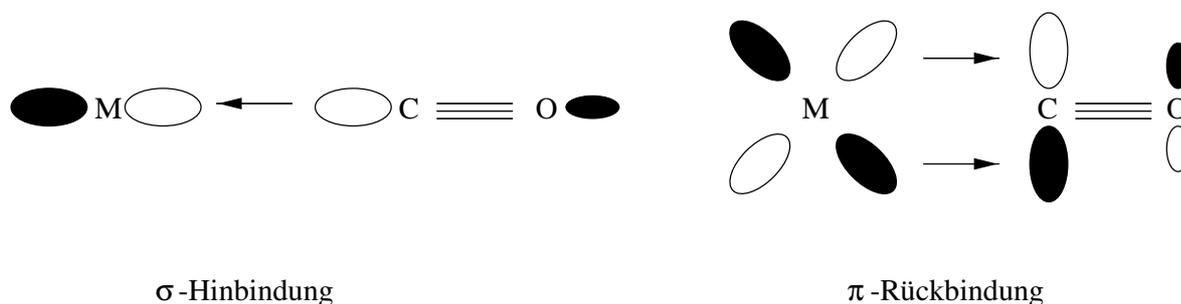


Abbildung 2.1: Schematisches M–CO-Bindungsmodell nach [2].

Positive geladene Metallcarbonyle weisen dagegen CO-Kraftkonstanten auf, die mit zunehmender Ladung am Zentralatom deutlich höher liegen als die im freien CO. Daraus ist zu schließen, daß in diesen Verbindungen die  $\pi$ -Rückbindung im Vergleich zur  $\sigma$ -Hinbindung eine nur untergeordnete Rolle spielt. Auch diese Interpretation wird heute durch theoretische Studien eindeutig gestützt [43].

## 2.2 Neuere theoretische Erkenntnisse

Auch heute gilt noch die allgemeine Lehrmeinung, die hohen CO-Kraftkonstanten in Metallcarbonylen können mit dem antibindenden Charakter des  $5\sigma$ -Orbital (HOMO) im CO erklärt werden [44]. Durch die Bindung zum Metallatom wird aus diesem Elektronendichte abgezogen, was folglich zu einer Verstärkung der CO-Bindung führt.

Neuere Arbeiten zeigen aber, daß sich diese Theorie, die Einzug in viele Lehrbücher gefunden hat, nicht mehr aufrecht erhalten läßt. Das  $5\sigma$ -Orbital (HOMO) im CO weist keinesfalls antibindenden, sondern durchaus bindenden Charakter auf [45].

Bei der theoretischen Betrachtung der Bindungssituation stellte sich heraus, daß elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Metallatom und dem CO nicht zu vernachlässigen sind [46, 47].

Das CO-Molekül weist ein sehr kleines Dipolmoment auf, welches auf der Seite des Kohlenstoffatoms den negativen Pol hat. Daraus darf allerdings keinesfalls geschlossen werden, daß auch die negative Partialladung im CO am Kohlenstoffatom lokalisiert ist.

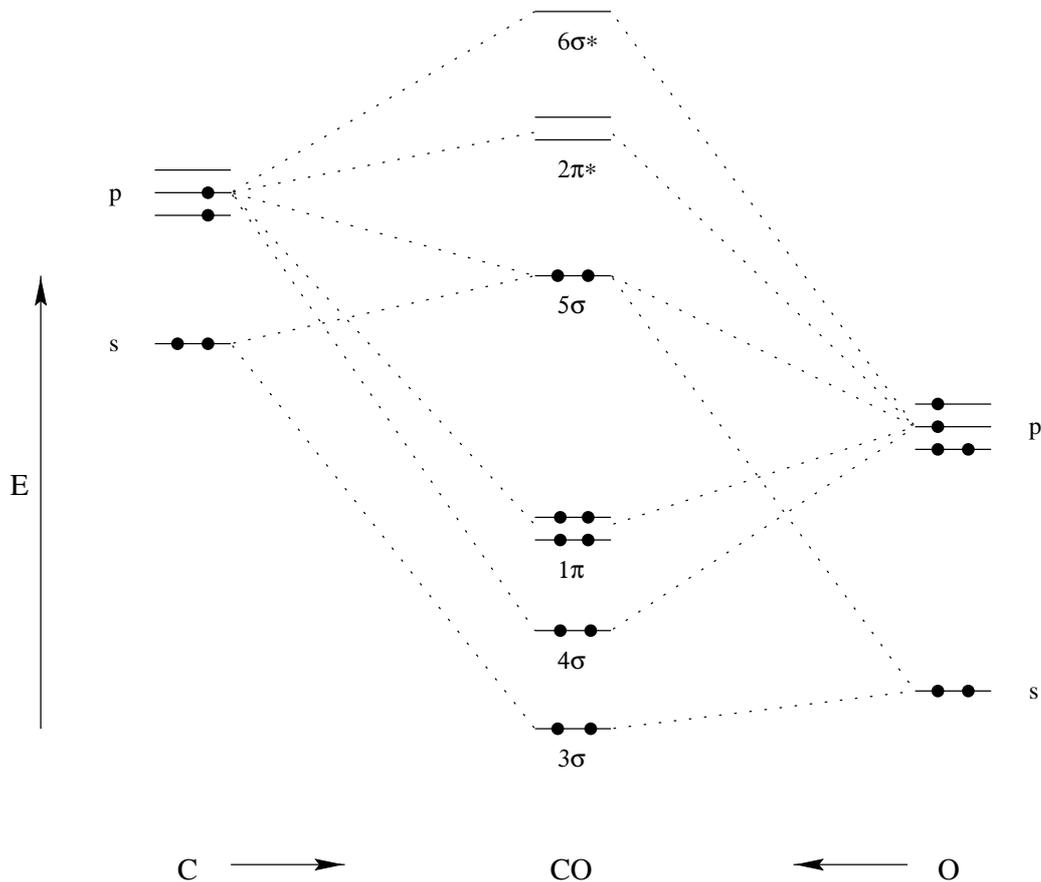


Abbildung 2.2: Rudimentäres Wechselwirkungsdiagramm für CO mit angedeuteter  $sp$ -Hybridisierung des  $5\sigma$ -Orbitals nach [2]. Die  $1s$ -Orbitale sind nicht berücksichtigt, da sie an der Bindung nicht beteiligt sind.

Das Sauerstoffatom ist der elektroneivere Partner und konzentriert somit die negative Partiaalladung im freien CO auf sich.

Für die Ausrichtung des Dipolmoments ist die topologische Form der Ladungsverteilung entscheidend. Die Ladung am Sauerstoff ist sehr konzentriert und hauptsächlich in  $\pi$ -Richtung ausgerichtet, wodurch sich die Dipolkomponenten aufheben. Dagegen ist die Ladungsverteilung des am Kohlenstoffatom lokalisierten  $5\sigma$ -MO sehr diffus, so daß im CO-Molekül trotz der am Sauerstoffatom lokalisierten negativen Partiaalladung das negative Ende des Dipols am Kohlenstoffende liegt.

Nähert sich ein positiv geladenes Metallatom dem Kohlenstoffatom, so wird dessen effektive Elektronegativität derart erhöht, daß die Elektronen im CO vom Sauerstoff- zum Kohlenstoffatom verschoben werden. Dadurch wird die Kovalenz der CO-Bindung und folglich die CO-Bindung selbst verstärkt, was wiederum zu einer Erhöhung der CO-Kraftkonstante führt.

### 2.3 Modifiziertes Bindungsmodell

Nicht zuletzt die Synthese neuer Metallcarbonyl-Kationen seit Beginn der 90er Jahre und der damit verbundene Zugang zu experimentellen Daten hat zur Weiterentwicklung eines seit fast fünfzig Jahren allgemein anerkannten Bindungsmodells geführt.

Das Bindungsmodell nach Dewar-Chatt-Duncanson ist folglich nicht als falsch zu betrachten, bedarf aber einer Modifizierung, welche den neuen theoretischen Erkenntnissen Rechnung trägt (Abb. 2.3). Die  $\sigma$ -Hinbindung aus dem  $5\sigma$ -MO ist als Pfeil vom CO in Richtung des Metallatoms M dargestellt. Die Komponente der  $\pi$ -Rückbindung aus den  $d$ -Orbitalen in die  $\pi^*$ -MO des CO wird durch die halbkreisförmigen Pfeile in Richtung des CO repräsentiert. Fettgedruckte Pfeile symbolisieren den überwiegenden, dünne Pfeile den untergeordneten Bindungsanteil. Die beschriebenen elektrostatischen Einflüsse sind durch die Angabe der Partialladungen berücksichtigt.

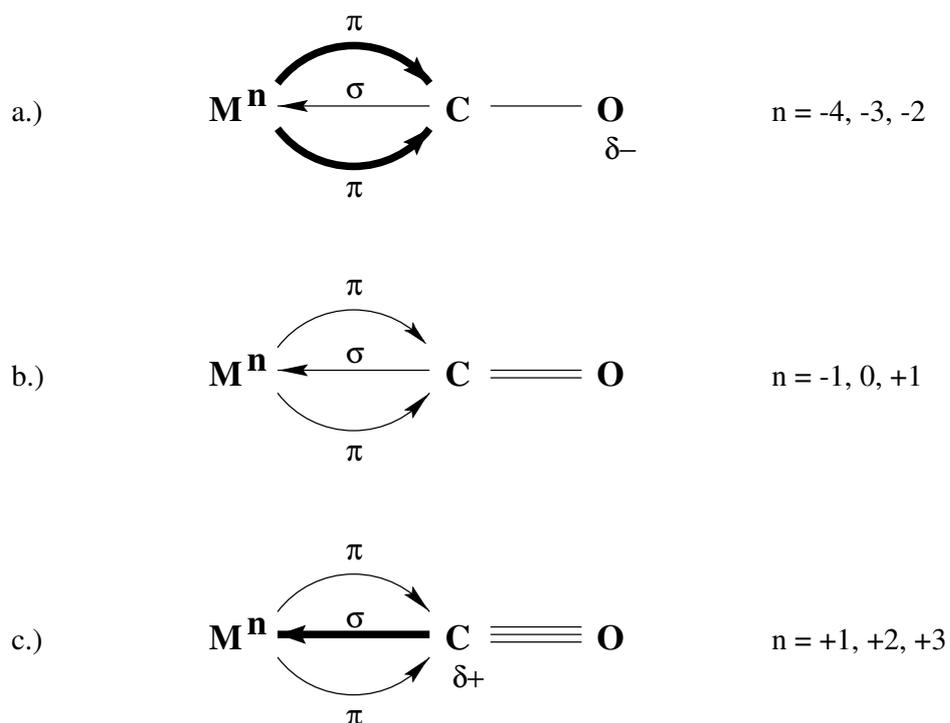


Abbildung 2.3: Schematisches modifiziertes Bindungsmodell für a.) überwiegend  $\pi$ -gebundene Metallcarbonylate in niedrigen Oxidationsstufen, b.) Metallcarbonyle in mittleren Oxidationsstufen und c.) überwiegend  $\sigma$ -gebundene Metallcarbonylkationen in hohen Oxidationsstufen.



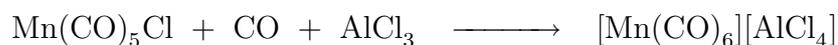
# 3 Allgemeine Syntheseprinzipien

## 3.1 Homoleptische Metallcarbonyl-Kationen

Die Synthese von homoleptischen Metallcarbonylkationen kann prinzipiell auf drei verschiedenen Wegen erfolgen: durch Carbonylierung unter Erhalt der Oxidationsstufe am Metallatom, durch reduktive Carbonylierung oder durch oxidative Carbonylierung.

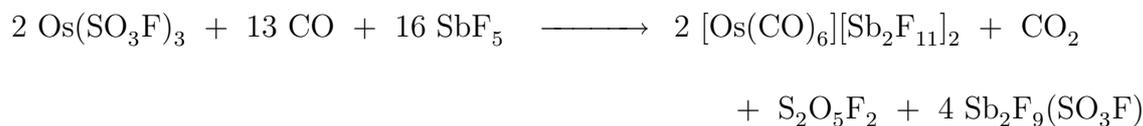
### 3.1.1 Carbonylierung unter Erhalt der Oxidationsstufe

Ein oder mehrere Liganden eines heteroleptischen Carbonylkomplexes werden durch Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Halogenidakzeptors substituiert. Die Oxidationsstufe des Metallatoms ändert sich nicht. Als Beispiel dient die Synthese des Kations  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$  [11]:



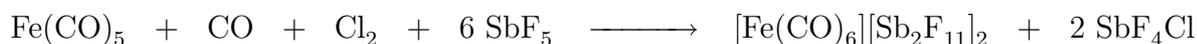
### 3.1.2 Reduktive Carbonylierung

Dieses Syntheseprinzip ermöglicht den Zugang zu dem weitaus größten Teil der bekannten homoleptischen Metallcarbonylkationen. Die Reduktion der Metallfluorosulfate erfolgt mit CO unter gleichzeitiger Carbonylierung und Solvolyse in  $\text{SbF}_5$ . Dies führt beispielsweise zur Bildung des Hexacarbonylkations  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$  [19]. Das Kohlenmonoxid fungiert hier sowohl als Reduktionsmittel als auch als Ligand:



### 3.1.3 Oxidative Carbonylierung

Die Darstellung des Kations  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$  führte bisher nur über dieses Synthesepinzip zum Erfolg [16]. Dabei findet unter Oxidation des Metallatoms gleichzeitig Komplexierung mit Kohlenmonoxid statt. Das Oxidationsmittel muß einerseits stark genug sein, das Metallatom zu oxidieren, andererseits muß es das CO unter den Reaktionsbedingungen nicht oder nur in geringem Maße oxidieren. Diese Anforderungen erfüllen z.B.  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{AsF}_5$  oder  $\text{XeF}_2$ .



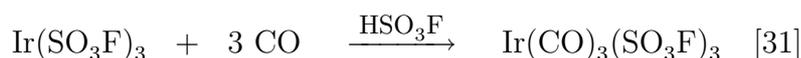
## 3.2 Carbonylfluorosulfate

Die Synthese von Metallcarbonylfluorosulfaten gelingt durch Addition von CO an ein Fluorosulfat unter Erhalt der Oxidationsstufe am Metallatom, durch reduktive Carbonylierung, durch Oxidation eines Metallcarbonyls unter gleichzeitiger Koordination der Fluorosulfatgruppen  $[\text{SO}_3\text{F}]^-$  oder durch Metathesereaktion.

Die Reaktionen werden in der Regel unter gleichzeitiger Solvolyse in Fluorsulfonsäure als Lösemittel durchgeführt.

### 3.2.1 Addition von CO an Metallfluorosulfate

Die Metallfluorosulfate liegen in der endgültigen Oxidationsstufe vor und werden lediglich carbonyliert.



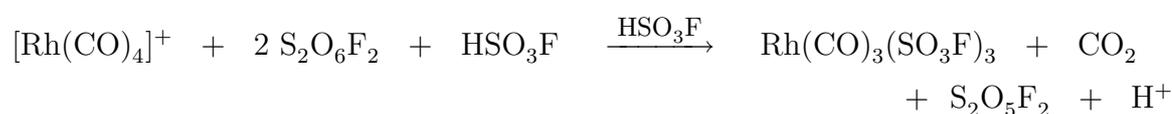
### 3.2.2 Reduktive Carbonylierung

Die Metallfluorosulfate der Metalle werden unter gleichzeitiger Reduktion durch CO teilweise carbonyliert.



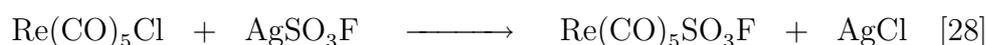
### 3.2.3 Oxidation eines Metallcarbonyls

Auch hierbei sind die CO-Liganden bereits im Molekül vorhanden. Die Fluorosulfatgruppen werden unter gleichzeitiger Oxidation des Metallatoms durch  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  eingebaut. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Synthese von  $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  ist das bisher einzige bekannte Beispiel für diesen Reaktionstyp:



### 3.2.4 Metathese

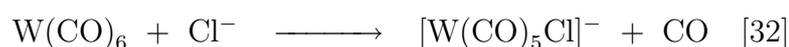
Bei diesem Reaktionstyp sind die CO-Liganden bereits im Molekül vorhanden, und die Fluorosulfatgruppen werden durch Ligandenaustausch in den Komplex eingebaut.



## 3.3 Pentacarbonylchloride

Die Synthese von Pentacarbonylchlorid-Komplexen erfolgt durch Ligandenaustausch, Oxidation eines Metallcarbonyls oder durch oxidative Carbonylierung eines Carbonylchlorids.

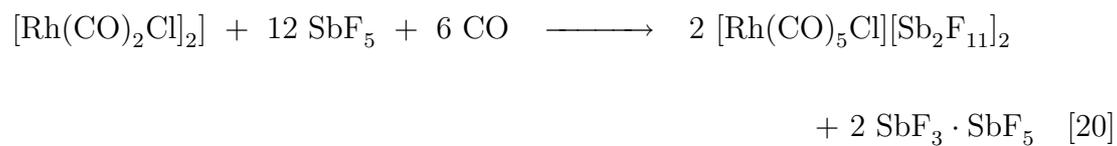
### 3.3.1 Ligandenaustausch



### 3.3.2 Oxidation eines Metallcarbonyls



### 3.3.3 Oxidative Carbonylierung



# 4 Supersaure Reaktionsmedien

## 4.1 Definition

Als supersaure Medien werden sehr starke Brönstedt-Säuren, sehr starke Lewis-Säuren oder Gemische aus beiden (konjugierte Supersäuren) bezeichnet.

Definitionsgemäß gelten dabei alle Brönstedt-Säuren, die eine höhere Acidität als 100% Schwefelsäure aufweisen, als Brönstedt-Supersäuren [48]. Dazu gehören beispielsweise wasserfreie Perchlorsäure  $\text{HClO}_4$  und die Halogensulfonsäuren  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  und  $\text{HSO}_3\text{F}$  [49].

Zu den Lewis-Supersäuren zählen alle Lewis-Säuren, die eine höhere Acidität als wasserfreies Aluminiumtrichlorid aufweisen [50], wie z.B. die Pentafluoride der Elemente Niob, Tantal, Arsen und Antimon [49].

Zu den typischen Vertretern konjugierter Supersäuren zählen die Systeme  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$  und  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  [49].

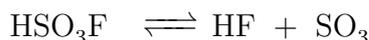
### 4.1.1 Fluorsulfonsäure $\text{HSO}_3\text{F}$

Die leichtbewegliche und farblose Fluorsulfonsäure, die formal als  $\text{HF}/\text{SO}_3$  aufzufassen ist, unterliegt folgendem Autoionisationsgleichgewicht:



Es sind folglich elektrophile Kationen in Fluorsulfonsäure existent, wenn diese weder durch  $[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}]^+$  protoniert werden noch gegenüber einer Substitution oder Addition durch das Fluorosulfat-Anion  $[\text{SO}_3\text{F}]^-$  labil sind.

Die Fluorsulfonsäure ist für Carbonylierungsreaktionen ein sehr nützliches Lösemittel, da sie über einen weiten Temperaturbereich ( $-89\text{ °C}$  bis  $+163\text{ °C}$ ) flüssig ist und somit sowohl für Tieftemperaturstudien als auch für Reaktionen bei hohen Temperaturen geeignet ist. Sie kann unter wasserfreien Bedingungen in Glasapparaturen gehandhabt werden, da Dissoziation erst bei Temperaturen deutlich über  $25\text{ °C}$  erfolgt:



Darüberhinaus ist Fluorsulfonsäure mit dem Oxidationsmittel Bis(fluorosulfonyl)peroxid  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  in jedem Verhältnis mischbar. Diese Mischungen sind stark oxidierend und ionisierend [51]. Sie eignen sich hervorragend zur Oxidation vieler Metalle zu den entsprechenden binären Fluorosulfaten [52], die wiederum ausgezeichnete Ausgangsverbindungen zur Synthese vieler Metallcarbonyl-Kationen sind [14]. Obwohl sich weniger als  $0.01\text{ mol/L}$  Kohlenmonoxid bei  $1\text{ bar}$  und  $25\text{ °C}$  in Fluorsulfonsäure lösen [12], verlaufen Carbonylierungen in  $\text{HSO}_3\text{F}$  unter diesen Bedingungen in der Regel sehr schnell.

$\text{HSO}_3\text{F}$  hat sich als geeignetes Lösemittel zur Züchtung von Einkristallen einiger Metallcarbonylfluorosulfate wie *cis*- $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$  erwiesen [29, 30]. Allerdings neigt Fluorsulfonsäure zur Bildung übersättigter Lösungen und polymerer Fluorosulfate, was wiederum die Bildung von Einkristallen aus diesen Systemen erschwert.

### 4.1.2 Antimonpentafluorid $\text{SbF}_5$

Reines Antimonpentafluorid ist unter den Lewis-sauren Elementfluoriden als Reaktionsmedium besonders geeignet, da es im Bereich von  $+8\text{ °C}$  bis  $+141\text{ °C}$  flüssig ist. Im Gegensatz dazu sind z.B.  $\text{AsF}_5$  und  $\text{PF}_5$  unter Normalbedingungen gasförmig oder wie  $\text{NbF}_5$  und  $\text{BiF}_5$  fest.

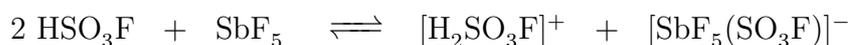
Flüssiges Antimonpentafluorid ist ein extrem schlecht ionisierendes Lösemittel. Folglich liegen Ausgangsverbindungen und Produkte bei Carbonylierungsreaktionen in  $\text{SbF}_5$  häufig suspendiert und nicht gelöst vor. Aus diesem Grund sind Carbonylierungen in reinem  $\text{SbF}_5$  zeitaufwendig, aber zur Synthese von höher geladenen Metallcarbonyl-Kationen wie  $[\text{M}(\text{CO})_6]^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) notwendig, da diese in Fluorsulfonsäure nicht existent sind [14].

Darüberhinaus ist Antimonpentafluorid ein starkes Oxidationsmittel, was die Verwendung als Reaktionsmedium einschränkt [49]. So werden beispielsweise  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  [53] oder  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$  und  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$  [20] bereits bei 25 °C durch  $\text{SbF}_5$  oxidiert.

Die extrem hohe Viskosität des Antimonpentafluorids erschwert eine gezielte Züchtung von Einkristallen.

### 4.1.3 „Magische Säure“ ( $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ )

Die Zugabe von Antimonpentafluorid zu Fluorsulfonsäure führt unter Bildung einer konjugierten Supersäure zu einer drastischen Erhöhung der Säurestärke um mehrere Größenordnungen [54]. Durch die Komplexierung des Fluorosulfat-Anions durch  $\text{SbF}_5$  wird die Basizität herabgesetzt:



Das System  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$  ist sehr viel komplexer als diese Reaktionsgleichung suggeriert. So lassen sich mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie unterschiedliche Anionen nachweisen, darunter auch das  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Anion [49]. Obwohl dieses nur in Konzentrationen von wenigen Mol-% vorliegt, lassen sich häufig  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze aus „Magischer Säure“ erhalten, wie z.B.  $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  [55] und  $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  [24, 56].

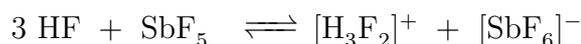
Der Grund dafür liegt in der sehr geringen Löslichkeit der  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze und damit in der Verschiebung des Gleichgewichts.

### 4.1.4 Fluorantimonsäure ( $\text{HF}/\text{SbF}_5$ )

Die Mischung aus wasserfreiem Fluorwasserstoff und  $\text{SbF}_5$  ist die stärkste flüssige Supersäure, die bisher bekannt ist [49]. Dieses System vereint die hervorragenden Eigenschaften des HF als Lösemittel und die Lewis-sauren Eigenschaften des Antimonpentafluorids. Die Acidität der relativ schwachen Säure HF wird durch Zugabe von  $\text{SbF}_5$  drastisch erhöht. Obwohl Fluorsulfonsäure eine sehr viel stärkere Säure als HF ist, ist das System  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  um den Faktor  $10^4$  acider als eine Mischung aus  $\text{HSO}_3\text{F}$  und  $\text{SbF}_5$  gleicher Zusammensetzung.

Darüberhinaus wird die hohe Viskosität des Antimonpentafluorids schon durch Spuren von HF herabgesetzt, so daß die Fluorantimonsäure ein exzellentes Medium zur Züchtung von Einkristallen ist, insbesondere für Metallcarbonyle, die in Fluorsulfonsäure nicht stabil sind.

Die Protolyse des  $\text{SbF}_5$  in Fluorwasserstoff gibt folgende Gleichung wieder:



Neben dem Hexafluoroantimonat(V)-Ion  $[\text{SbF}_6]^-$  liegen mit zunehmender Konzentration an  $\text{SbF}_5$  vermehrt die höheren Homologen  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  und  $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$  vor.

Im Gegensatz zum System  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$  stellt das  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ion im System  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  die dominante Spezies im Konzentrationsbereich 20–40 Mol-%  $\text{SbF}_5$  dar [49].

Während  $\text{HSO}_3\text{F}$  und  $\text{SbF}_5$  in Glasgeräten handhabbar sind, müssen alle Reaktionen mit Fluorwasserstoff in Apparaturen aus PFA durchgeführt werden.

## 4.2 Thermisch stabile Salze der Metallcarbonyl-Kationen

### 4.2.1 „Schwach-koordinierende“ Anionen

Die Metallcarbonyl-Kationen sind aufgrund ihrer am Metallatom lokalisierten positiven Ladung stark elektrophil, d.h. sie sind gegenüber nukleophiler Substitution der CO-Liganden oder nukleophilen Addition am Zentralatom sehr empfindlich. Um Metallcarbonyl-Kationen in thermisch stabilen Salzen zu erhalten, ist dem Kation ein Anion anzubieten, welches so schwach basisch ist, daß es nicht zu einer Substitution der Liganden oder Addition des Gegenanions am Metallatom kommt.

Zu diesen als „schwach-koordinierend“ bezeichneten Anionen zählen beispielsweise die sterisch anspruchsvollen Teilchen  $[\text{OTeF}_5]^-$  [57],  $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$  [58],  $[\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6]^-$  [23] oder  $[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]^{2-}$  [21].

Aber auch die sterisch weniger anspruchsvollen Anionen  $[\text{UF}_6]^-$  [59],  $[\text{AsF}_6]^-$  [60] oder  $[\text{SbF}_6]^-$  [61] sind in der Lage, bestimmte Metallcarbonyl-Kationen in Salzen zu stabilisieren.

Die ersten bekannten Metallcarbonyl-Kationen  $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) wurden mit dem Tetrachloroaluminat(III)-Ion  $[\text{AlCl}_4]^-$  als thermisch stabile Salze isoliert [11]. Der Versuch, die isosteren Kationen  $[\text{M}(\text{CO})_6]^{2+}$ , ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Os}$ ) als  $[\text{AlX}_4]^-$ -Salze ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zu erhalten, mißlang aber aufgrund der relativ hohen Basizität dieser Anionen [62].

Der größte Teil aller thermisch stabilen Salze der Metallcarbonyl-Kationen wurde jedoch mit dem Anion  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  erhalten, welche während der Synthesen in flüssigem Antimonpentafluorid entstehen [14].

#### 4.2.2 Das Undecafluorodiantimonat(V)-Anion $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

Neben der geringen Nukleophilie des  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Anions zeichnet sich dieses Molekül durch eine hohe strukturelle Flexibilität aus [63]. Durch sekundäre interionische Wechselwirkungen weicht es von der idealen  $D_{4h}$ -Symmetrie ab, wie sie z.B. in den Salzen  $[\text{H}_3\text{F}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  und  $[\text{H}_2\text{F}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  vorliegt [64]. Diese strukturelle Vielfalt ergibt sich im wesentlichen durch Deformation des  $\text{Sb}-\text{F}_\mu-\text{Sb}$  Brückenwinkels  $\beta$  und durch Torsion der beiden equatorialen  $\text{SbF}_4$ -Ebenen um den Torsionswinkel  $\tau$  (Abb. 4.1). Allein durch Variation dieser Winkel sind die in Tab. 4.1 aufgeführten sechs verschiedenen Punktgruppen für das  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Anion möglich.

Abgesehen von den Deformationen der Winkel  $\beta$  und  $\tau$  manifestieren sich sekundäre interionische Kontakte zwischen den Metallcarbonyl-Kationen und dem Anion  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  dadurch, daß viele interionische Abstände in diesen Salzen kleiner sind als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien. Allerdings ist bei der Diskussion der aus Röntgenstrukturanalysen ermittelten sekundären interionischen Abständen zu bedenken, daß einerseits die oft großen Schwingungsellipsoide der Fluoratome eine Interpretation erschweren. Andererseits bleibt offen, ob nicht gerade bei den großen oktaedrisch koordinierten, zweifach geladenen Metallcarbonyl-Kationen, die je Formeleinheit zwei  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Anionen enthalten, eventuell reine Packungseffekte im Kristall (Platzmangel) für die Unterschreitung der van-der-Waals-Radien verantwortlich sind.

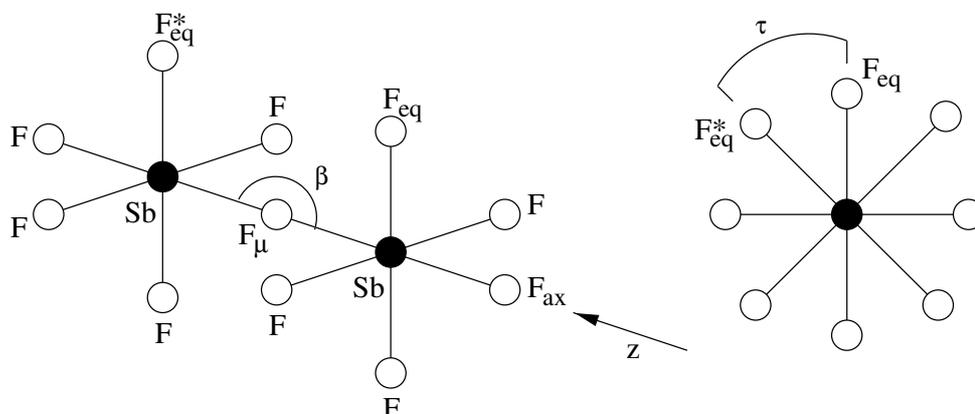


Abbildung 4.1: Geometrie des [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>-Anions. Links: ungestörte  $D_{4h}$ -Symmetrie. Rechts: Blick entlang der z-Achse zur Verdeutlichung des Torsionswinkels  $\tau$

Tabelle 4.1: Mögliche Symmetrien des Undecafluorodiantimonat(V)-Anions [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>.

	$D_{4h}$	$D_4$	$D_{4d}$	$C_{2v}$	$C_2$	$C_s$
$\beta$	180°	180°	180°	< 180°	< 180°	< 180°
$\tau$	0°	45° > $\tau$ > 0°	45°	0°	45° > $\tau$ > 0°	45°

Aus diesen Gründen gelten nur die sekundären interionischen Kontakte als *signifikant*, bei denen die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 10% unterschritten ist. Alle anderen interionischen Kontakte sind als *marginal* anzusehen und in diesem Zusammenhang nicht diskussionswürdig.

Die herausragende Bedeutung dieses Anions für die thermische Stabilität der [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>-Salze wird allein dadurch deutlich, daß diese in der Regel bis weit über 100 °C thermisch stabil sind, wie das Beispiel [Hg(CO)<sub>2</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> zeigt: hier existieren sowohl sekundäre HgF- als auch CF-Kontakte [56]. Im bemerkenswerten Gegensatz dazu finden sich in dem thermisch instabilen Salz [Ag(CO)][B(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] lediglich AgF-Kontakte, aber keine CF-Wechselwirkungen [22, 65].

## 5 Charakterisierung

Neben den verschiedenen Methoden wie Schwingungsspektroskopie, NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse nimmt gerade bei der Durchführung von „Eintopfsynthesen“ in Vakkumapparaturen bekannter Volumina die Aufstellung der Massenbilanzen zur Verfolgung dieser Reaktionen eine nicht zu unterschätzende Rolle ein.

Aus der Stoffmenge einer Ausgangsverbindung  $n_a$  und der Masse des festen Produkts  $m_p$  kann dessen Molmasse  $M_p$  errechnet werden, unter der Voraussetzung, daß es sich bei dem Produkt um einen Reinstoff handelt. Bei Vorliegen eines Gemisches ergibt sich die mittlere Molmasse aller Komponenten.

$$M_p = \frac{m_p}{n_a} \quad (5.1)$$

Dieser Wert kann mit der aus den Atommassen berechneten Molmasse des zu erwartenden Produkts verglichen werden.

Da sich CO in Supersäuren praktisch nicht löst [12], kann bei Reaktionen in Lösung anhand des Verhältnisses der Stoffmenge der Metallionen und der im Verlauf der Reaktion aus der Gasphase abreagierten Stoffmenge CO auf die Anzahl der je Metallion koordinierten CO-Moleküle geschlossen werden.

Abweichungen ergeben sich vor allem bei unvollständiger Trocknung fester Produkte, insbesondere beim Arbeiten in schwerflüchtigen Medien wie  $\text{SbF}_5$  oder  $\text{HSO}_3\text{F}$ .

Somit stellt eine stimmige Massenbilanz ein zwar notwendiges, aber keinesfalls hinreichendes Kriterium für die Identifizierung eines Produkts dar.

## 5.1 Schwingungsspektroskopie

Mithilfe der Schwingungsspektroskopie lassen sich aus Anzahl, Lage und Intensität der Banden im Raman- und IR-Spektrum die Symmetrie, Kraftkonstanten und somit die Bindungsverhältnisse im vermessenen Molekül bestimmen [66, 67].

Die Schwingungsspektroskopie ist somit die mit Abstand wichtigste Methode zur Identifizierung von Metallcarbonylen, da die charakteristischen CO-Streckschwingungen im Wellenzahlenbereich von  $1700 - 2300 \text{ cm}^{-1}$  isoliert vorliegen, so daß sie leicht zu identifizieren und von anderen Schwingungen unterscheidbar sind [14, 68]. Die Interpretation der anderen Fundamentalschwingungen der hier untersuchten Metallcarbonyl-Kationen, welche im Bereich um  $500 \text{ cm}^{-1}$  zu finden sind, wird durch die ebenfalls dort liegenden Schwingungen des Anions  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  erschwert. Da das oft verzerrte Anion (s. S. 21) eine niedrigere Symmetrie als  $D_{4h}$  aufweist, sind die Schwingungsbanden aufgesplittet [13, 21]. Diese Zuordnungsprobleme können durch die Vermessung der entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -markierten Proben z.T. umgangen werden. Alle Schwingungen, an denen C-Atome beteiligt sind, reagieren hierbei durch Änderung ihrer Bandenlage (Isotopen-shift).

Bei den homoleptischen Metallcarbonylen handelt es sich in der Regel um hochsymmetrische Moleküle mit einem Inversionszentrum. Nur in diesen Fällen gilt das Ausschlußprinzip, daß Raman-aktive Schwingungen nicht IR-aktiv sind. Aus diesem Grund sind hier für eine eindeutige Charakterisierung sowohl Raman- als auch IR-Spektren zwingend notwendig.

### 5.1.1 CO-Kraftkonstanten

Sofern die Molekülsymmetrie bekannt ist, lassen sich für verschiedene Metallcarbonyle mit der Methode nach Cotton und Kraihanzel (CK-Methode) die CO-Kraftkonstanten näherungsweise aus experimentell bestimmten Frequenzen der CO-Streckschwingungen ermitteln [69]. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß die Streckschwingungen streng harmonisch und völlig frei von Kopplungen mit anderen Molekülbewegungen sind. Somit sind die Streckschwingungen der einzelnen CO-Liganden über elektronische

Wechselwirkungen miteinander gekoppelt. Die resultierenden Wechselwirkungskraftkonstanten sind stets positiv, was sich phänomenologisch wie folgt deuten läßt:

Mit der Streckung *einer* CO-Bindung wird deren  $\pi$ -Anteil geschwächt. Das führt zu einer energetischen Absenkung des antibindenden  $2\pi^*$ -MO (s. S. 9), welches nun besser mit den  $\pi$ -AO des Metalls überlappen kann. Durch die so verstärkte  $\pi$ -Wechselwirkung *dieses* M–CO-Fragments werden Elektronen aus den *anderen* M–CO- $\pi$ -Bindungen abgezogen, wodurch deren CO-Bindung wiederum verstärkt wird.

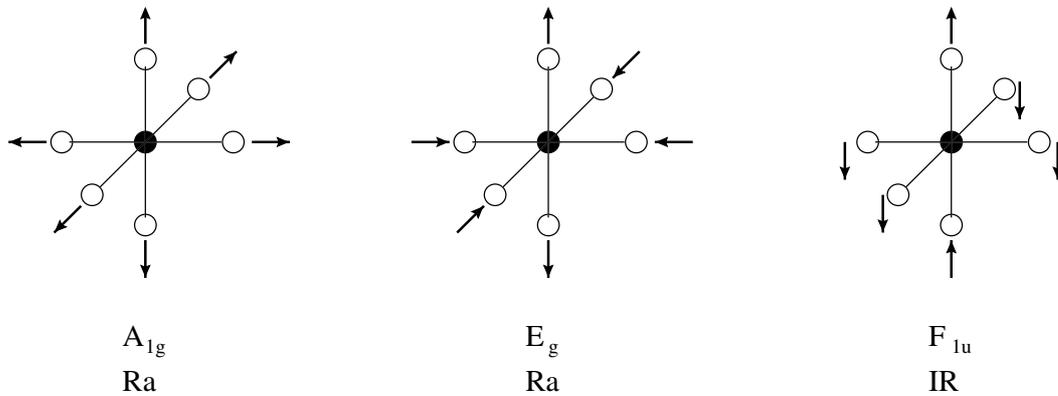
Mit abnehmender M–CO- $\pi$ -Rückbindung erhöht sich die Kraftkonstante  $k_{CO}$  unter gleichzeitiger Verringerung der Wechselwirkungskraftkonstanten  $k_t$  und  $k_c$ . Die Unterscheidung der Wechselwirkungskraftkonstanten  $k_t$  und  $k_c$  begründet sich darin, daß *cis*-ständige CO-Gruppen nur ein  $d\pi$ -Orbital gemeinsam beanspruchen, während sich *trans*-ständige CO-Gruppen zwei  $d\pi$ -Orbitale teilen ( $k_t \approx 2k_c$ ).

### 5.1.2 Berechnung von CO-Kraftkonstanten

Im folgenden sind die Sekulargleichungen zur Berechnung der CO-Kraftkonstanten nach der CK-Methode für Metallcarbonyle verschiedener Stöchiometrien und Symmetrien aufgeführt [69]. Die Abb. 5.1–5.4 zeigen die dazugehörigen Schwingungsbilder der CO–Streckschwingungen (Valenzschwingungen) in den einzelnen Rassen sowie deren Raman- bzw. IR-Aktivität (Ra/IR). Die Metallatome sind als schwarze Kugeln symbolisiert, die CO-Liganden der Übersicht wegen nur mit einer weißen Kugel. Alle anderen Liganden X sind pauschal als graue Kugeln dargestellt. Es sind nur die Symmetrien berücksichtigt, welche die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen einnehmen.

*Legende*

- $k_{CO}$  : Kraftkonstante CO in  $10^2 \text{ Nm}^{-1}$
- $k_c$  : Wechselwirkungskraftkonstante CO  $10^2 \text{ Nm}^{-1}$
- $k_t$  : Wechselwirkungskraftkonstante CO  $10^2 \text{ Nm}^{-1}$
- $\nu$  : Frequenz der CO-Streckschwingung  $\text{cm}^{-1}$
- $\mu_{CO}$  : reduzierte Masse CO (0.14583 amu)

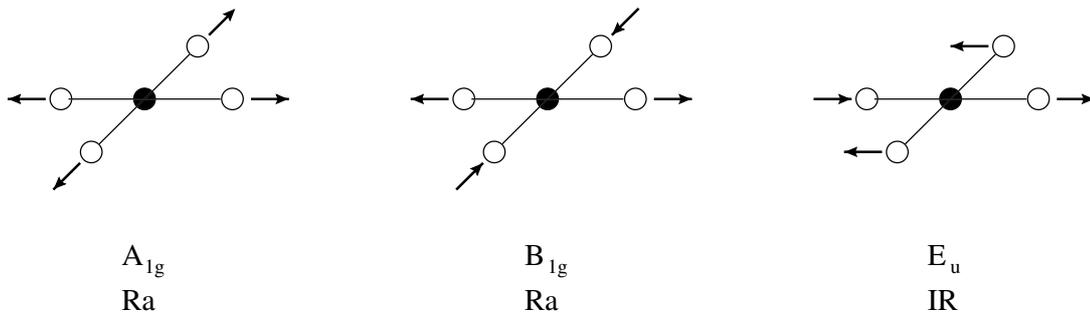
$M(CO)_6$ Abbildung 5.1: Schwingungsbilder der Valenzschwingungen für  $M(CO)_6$  ( $O_h$ ).

Die Sekulargleichungen zur Berechnung der CO-Kraftkonstanten ergeben sich zu (Lefende s. S. 25) [69]:

$$A_{1g} : (5.889 \times 10^{-7})\nu^2 = \mu(k_{CO} + k_t + 4k_c)$$

$$E_g : (5.889 \times 10^{-7})\nu^2 = \mu(k_{CO} + k_t - 2k_c)$$

$$F_{1u} : (5.889 \times 10^{-7})\nu^2 = \mu(k_{CO} - k_t)$$

Abbildung 5.2: Schwingungsbilder der Valenzschwingungen für  $M(\text{CO})_4$  ( $D_{4h}$ ).

Die Sekulargleichungen zur Berechnung der CO-Kraftkonstanten ergeben sich zu (Legende s. S. 25) [69]:

$$A_{1g} : (5.889 \times 10^{-7})\nu^2 = \mu(k_{CO} + k_t + 2k_c)$$

$$B_{1g} : (5.889 \times 10^{-7})\nu^2 = \mu(k_{CO} + k_t - 2k_c)$$

$$E_u : (5.889 \times 10^{-7})\nu^2 = \mu(k_{CO} - k_t)$$

$M(CO)_5X$

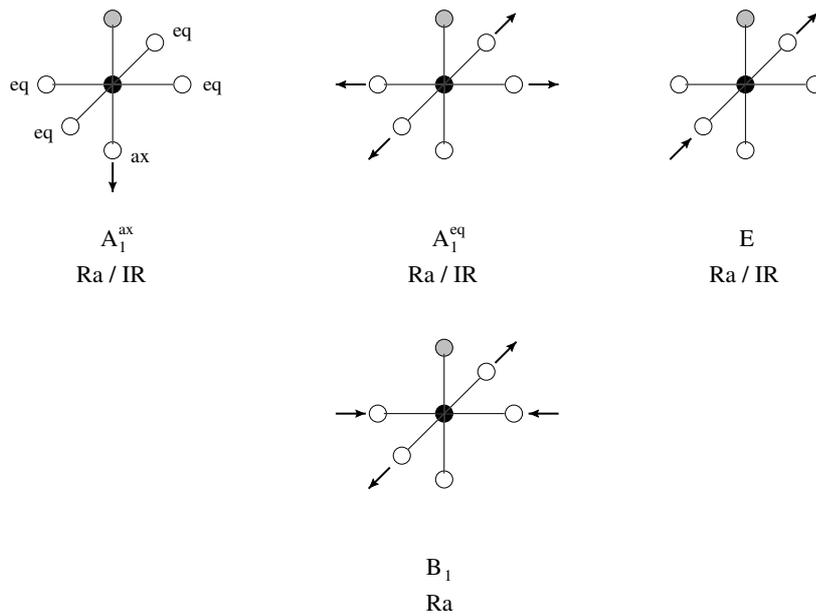


Abbildung 5.3: Schwingungsbilder der Valenzschwingungen für  $M(CO)_5X$  ( $C_{4v}$ ).

$mer-M(CO)_3X_3$

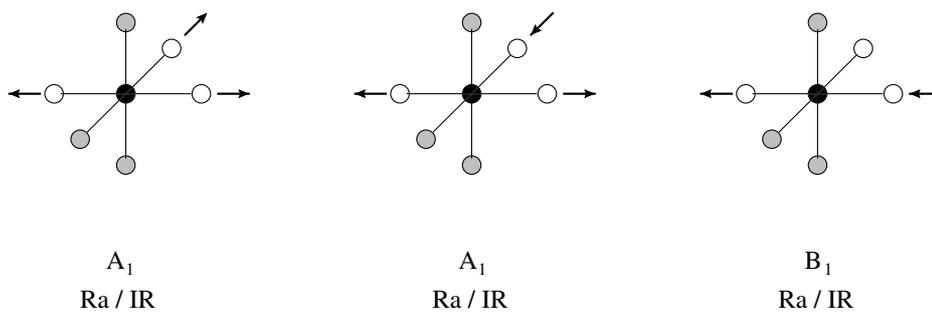


Abbildung 5.4: Schwingungsbilder der Valenzschwingungen für  $mer-M(CO)_3X_3$  ( $C_{2v}$ ).

## 5.2 $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Aus einem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind unmittelbar die chemische Verschiebung  $\delta^{13}\text{C}$  und die indirekte (skalare) Spin-Spin-Kopplungskonstante  $J_{MC}$  ablesbar. Diese Parameter sind sehr eng mit der Struktur und den Bindungsverhältnissen verknüpft [70, 71].

Die effektive Magnetfeldstärke  $B_{eff}$  am Kernort in der Probe ist dem äußeren, angelegten Magnetfeld  $B_0$  über die dimensionslose Abschirmungskonstante  $\sigma$  direkt proportional:

$$B_{eff} = B_0 - \sigma \cdot B_0$$

Da die Lage der NMR-Absorptionssignale vom äußeren Feld  $B_0$  abhängig ist, wird diese relativ zu einer Referenzverbindung angegeben [72]. In der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wird meist Tetramethylsilan (TMS) als Referenz verwendet, so daß sich aus den gemessenen Resonanzfrequenzen der Probe  $\nu_{Probe}$  und der Referenz  $\nu_{Ref}$  die Signallage  $\Delta\nu$  bestimmen läßt.

$$\Delta\nu = \nu_{Probe} - \nu_{Ref}$$

Die Signallage wird wegen der um den Faktor  $10^6$  höheren Meßfrequenz als chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm (parts per million) angegeben. Diese ist dimensionslos, von Meßparametern unabhängig und für diesen Kern in einer spezifischen Umgebung charakteristisch.

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_{Ref}} \cdot 10^6$$

Die Wechselwirkung benachbarter Kerndipole führt zur einer Feinstruktur der NMR-Signale. Ein Maß dafür ist die Spin-Spin-Wechselwirkungskonstante  $J_{MC}$ , deren Größe durch die elektronische Wechselwirkung der koppelnden Kerne bestimmt wird [73]. Zu den wichtigsten Einflüssen zählen dabei Hybridisierung, Bindungswinkel und -abstände sowie freie Elektronenpaare und  $\pi$ -Bindungen in der Nachbarschaft der Kerne.

### 5.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie an Festkörpern (MAS-NMR)

Die Aufnahme hochauflösender NMR-Spektren von Festkörpern ist mit der herkömmlichen *Pulse Fourier Transform Technik* aufgrund der dabei auftretenden extrem breiten, diffusen und komplexen Absorptionslinien nicht möglich [72]. So gehen wichtige Informationen über die Bindungsverhältnisse und die Struktur der Probe, die aus chemischen Verschiebungen, Spin-Spin-Kopplungen und relativen Intensitäten der Signale zu gewinnen sind, verloren [74].

Diese typische Linienverbreitung bei Festkörpern hat im wesentlichen drei Ursachen:

- Die chemische Verschiebung ist von der Orientierung des Kerns im Magnetfeld abhängig (Anisotropie).
- Es treten merkbare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Spin-Spin-Kopplungen über große Entfernung aufgrund der eingefrorenen Molekülbewegungen auf.
- Die Spin-Gitter-Relaxation, d.h. der Energieaustausch zwischen Spinsystem und Umgebung, ist sehr langsam.

Diese Schwierigkeiten treten in NMR-Spektren von Fluiden nicht auf, da sich durch die ungerichtete Bewegung der Teilchen die Anisotropien und Wechselwirkungen herausmitteln. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist hier sehr viel kleiner.

Mit Hilfe der *Magic Angle Spinning* Technik (MAS) kann das Problem der Anisotropie der chemischen Verschiebung umgangen werden, und es können hochauflösende NMR-Spektren von Festkörpern gemessen werden. Die Anisotropie ist derart vom Winkel, mit dem die Probe zum Magnetfeld steht, abhängig, daß sich bei  $54.7^\circ$  (*Magic Angle*) die Anisotropie zu Null mittelt [70]. Wird die Probe in diesem Winkel mit hoher Geschwindigkeit im Magnetfeld (5000 Hz) rotiert, so wird die extreme Linienverbreitung im Spektrum unterdrückt.

Durch die Rotation ist jedes Signal im MAS-NMR-Spektrum von Rotationsseitenbanden umgeben. Der Abstand der Banden ist durch die Rotationsfrequenz gegeben, so daß durch zwei Messungen mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten die isotrope

chemische Verschiebung ermittelbar ist. Letztere bleibt konstant, während die Rotationsseitenbanden ihre Position ändern. Rotationsseitenbanden treten nicht auf, wenn die Rotationsfrequenz größer als die Anisotropie der Abschirmung ist.

In Festkörper-NMR-Spektren sind u.U. auch mehr Signale und somit mehr Informationen im Vergleich zu Spektren aus fluider Phase zu finden [74]:

- Ist die Symmetrie in der Kristallebene geringer als die im freien Molekül, sind chemisch äquivalente Kerne des Moleküls im Feststoff nicht mehr äquivalent.
- Chemisch äquivalente Kerne können in der Elementarzelle kristallographisch unterschiedliche Lagen einnehmen.
- In fluider Phase können durch Konformationsprozesse (z.B. Rotation) chemisch nicht äquivalente Kerne als äquivalent erscheinen, da diese Prozesse schneller sind als die NMR-Zeitskala. Durch eingefrorene Bewegungen im Kristall kann im Festkörper-NMR-Spektrum der gleichen Probe die scheinbare Äquivalenz aufgelöst werden.

Obwohl die MAS-Technik eine sinnvolle Registrierung und Auswertung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Festkörpern ermöglicht, ist gerade die Vermessung der  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze von homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen mit experimentellem Aufwand und Schwierigkeiten verbunden. Zur Aufnahme von MAS-NMR-Spektren ist im Vergleich zur Messung in fluider Phase eine sehr viel größere Stoffmenge der Probe notwendig. Die hohe Molmasse dieser Substanzen ( $>1000$  g/mol) und die geringe natürliche Häufigkeit des Isotops  $^{13}\text{C}$  (1.1%) erfordert eine möglichst hohe und damit teure Anreicherung dieses Isotops in der Probe. Um akzeptable Signal/Rausch-Verhältnisse zu erreichen, sind MAS-NMR-Messungen aufgrund der langsamen Spin-Gitter-Relaxation sehr zeitintensiv.

### 5.2.2 Dynamische Kernresonanz-Spektroskopie (DNMR)

Die NMR-Spektroskopie eignet sich hervorragend zur experimentellen Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten, thermischer Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien chemischer Gleichgewichte in fluider Phase [71, 73]. Die bestimmbaren Geschwindigkeitskonstanten liegen in der Größenordnung  $10^1$  bis  $10^5$  s $^{-1}$ , d.h. mit der

NMR-Spektroskopie lassen sich dynamische Prozesse quantitativ beobachten, die für herkömmliche Meßmethoden der Kinetik zu schnell sind.

Liegt ein Kern in einem Gleichgewicht in zwei verschiedenen, nicht equivalenten Zuständen A und B vor, sind im NMR-Spektrum des Systems die Signale beider Zustände zu registrieren. Die Linienform des NMR-Spektrums eines solchen Systems ist von der Geschwindigkeit des Austausches zwischen den Zuständen und somit von der Temperatur abhängig (Abb. 5.5)

Bei tiefen Temperaturen  $T$  sind zwei Signale entsprechend den beiden Zuständen A und B zu erkennen. Mit zunehmender Temperatur und damit wachsender Geschwindigkeitskonstante  $k$  laufen die Signale unter ständiger Verbreiterung zusammen, um bei der von der Meßfrequenz abhängigen Koaleszenztemperatur  $T_C$  nur noch ein breites Signal auszubilden. Bei weiterer Temperaturerhöhung oberhalb  $T_C$  ist nur noch ein sich zunehmend schärfer ausbildendes Signal zu erkennen, welches sich im Schwerpunkt  $\bar{\nu}$  der beiden ursprünglichen Signale  $\nu_A$  und  $\nu_B$  befindet ( $x$ : Stoffmengenanteil).

$$\begin{aligned}x_A \cdot \nu_A + x_B \cdot \nu_B &= \bar{\nu} \\x_A + x_B &= 1\end{aligned}$$

Typische Beispiele für dynamische Prozesse dieser Art sind Mesomerie- oder Isomerie-Vorgänge. Allerdings müssen die Signale A und B nicht zwangsläufig von zwei Spezies stammen, sondern es kann sich um eine Spin-Spin-Kopplung nur einer Spezies handeln, die erst bei tieferen Temperaturen sichtbar wird (Austauschphänomene).

Liegen möglichst viele Einzelspektren bei unterschiedlichen Temperaturen  $T$  vor, ist mittels Linienformanalyse für jede Temperatur die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Prozesses zu ermitteln [75]:

Die Linienform hängt im wesentlichen vom Abstand der beiden Signale  $\Delta\nu$ , den Spin-Spin-Relaxationszeiten  $T_{2A}$  und  $T_{2B}$ , den Stoffmengenanteilen  $x$  sowie der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ab. Außer  $k$  können alle Parameter aus den experimentellen Einzelspektren ermittelt und zur Berechnung von theoretischen Spektren verwendet werden. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wird für jede Temperatur solange mit der least-square-Methode [71] variiert, bis das theoretische mit dem experimentellen Spektrum möglichst

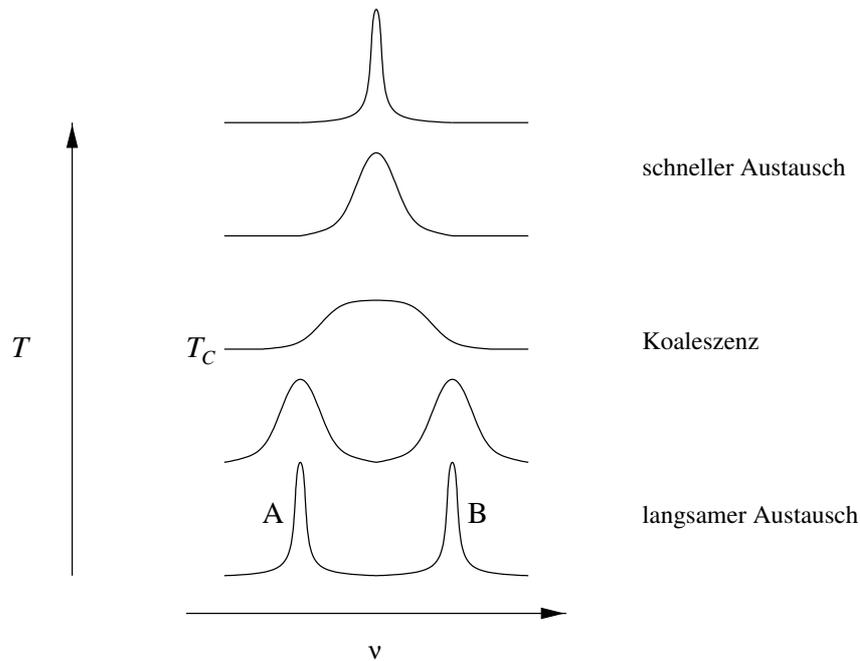


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren eines Kerns im Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$  (s. Text,  $T$  Meßtemperatur,  $T_C$  Koaleszenztemperatur).

gut übereinstimmt. So läßt sich für jedes Einzelspektrum ein  $k/T$ -Wertepaar ermitteln, die zusammen zur Bestimmung thermodynamischer Größen dieses Systems nach den Methoden von Arrhenius oder Eyring geeignet sind [76].

### Auswertung nach Arrhenius

Nach Arrhenius hängt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  von der thermischen Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Temperatur  $T$  ab ( $k_0$ : Frequenzfaktor,  $R$ : allgemeine Gaskonstante):

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/R \cdot T}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R \cdot T}$$

Durch eine Auftragung  $\ln k$  vs.  $1/T$  läßt sich aus der Steigung  $-E_A/R$  der resultierenden Geraden die thermische Aktivierungsenergie  $E_A$  bestimmen. Für monomolekulare Prozesse läßt sich daraus die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  ermitteln:

$$\Delta H^\ddagger = E_A - R \cdot T$$

Die Auswertung nach Arrhenius findet heute kaum noch Anwendung, da oft chemisch schwer interpretierbare Ergebnisse erhalten werden [77].

### Auswertung nach Eyring

Der Theorie des aktivierten Übergangskomplexes (Eyring) folgend, ist die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  verknüpft:

$$k = \chi \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / R \cdot T}$$

$\chi$ : Transmissionskoeffizient (hier = 1 gesetzt)

$k_B$ : Boltzmann-Konstante ( $1.381 \times 10^{23}$  J/K)

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum ( $6.626 \times 10^{34}$  Js)

$R$ : allgemeine Gaskonstante ( $8.3144$  J/(K  $\times$  mol) )

Hieraus erhält man unter Berücksichtigung der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  gemäß

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

folgende Gleichung:

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \left( \frac{\chi \cdot k_B}{h} \right)$$

Die Auftragung  $\ln k/T$  vs.  $1/T$  liefert eine Gerade, aus deren Steigung und Abzissenabschnitt  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  hervorgeht.

Da diese Größen sehr viel besser als  $E_A$  zum Vergleich ähnlicher Prozesse geeignet sind, ist die Auswertung nach Eyring heute die Methode der Wahl.



# 6 Hexacarbonyl-Kationen

Die oktaedrisch koordinierten Hexacarbonyle mit  $d^6$ -Elektronenkonfiguration nehmen in der Reihe der homoleptischen Carbonylverbindungen der Übergangsmetalle eine besondere Stellung ein. Ausgehend von den neutralen Metallhexacarbonylen der Chrom-Gruppe sollten andere isostere  $d^6$ -Metallionen („pseudo-Chromatome“) ebenfalls Hexacarbonyle bilden, was bei den im Vergleich zum Chrom elektronenärmeren Metallen zur Bildung von Metallcarbonyl-Anionen (Carbonylate) und bei den elektronenreicheren Metallen zur Bildung von Metallcarbonyl-Kationen führt. Die 1961 dargestellten Kationen  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$  und  $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$  waren die ersten synthetisierten, homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen überhaupt und unter den Hexacarbonylen bis in jüngste Vergangenheit die einzig bekannten.

Die große Anzahl an mittlerweile experimentell zugänglichen und thermisch stabilen  $d^6$ -Metallhexacarbonylen (Abb. 6.1) verdeutlicht die praktische Bedeutung der 18-Elektronenregel, die mögliche Existenz und Zusammensetzung von Koordinationsverbindungen abzuschätzen.

## 6.1 Iridium und Rhodium

Aufgrund der ungeraden Anzahl von Valenzelektronen bilden Iridium und Rhodium mehrkernige neutrale Carbonyle wie  $\text{M}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$  und  $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$ . Darüberhinaus sind unzählige heteroleptische Carbonylverbindungen dieser Elemente bekannt sowie spektroskopisch und in ihrem chemischen Verhalten untersucht [1]. Die Existenz

n	3-	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

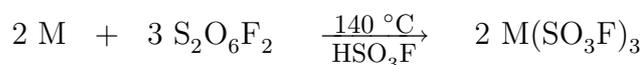
Carbonylate
neutrale Carbonyle
Carbonylkationen

Abbildung 6.1: Übersicht über die isosteren homoleptischen  $d^6$ -Hexacarbonyle  $[M(CO)_6]^n$  der Übergangsmetalle. Die Komplexe der grau hinterlegten Metallatome sind als thermisch stabile Verbindungen isolierbar.

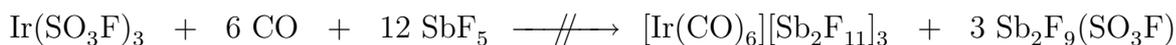
von homoleptischen einkernigen Carbonylverbindungen dagegen beschränkt sich auf die anionischen Carbonylate  $[M(CO)_4]^-$  und  $[M(CO)_3]^{3-}$  (s. Tab.1.3, S. 4).

Der Versuch, die Kationen  $[M(CO)_6]^{3+}$  des Iridiums und Rhodiums in Anlehnung an die erfolgreiche Synthese der Kationen  $[M(CO)_6]^{2+}$  ( $M=Os, Ru$ ) durch Carbonylierung der Metallfluorosulfate  $M(SO_3F)_3$  [19] darzustellen, hat sich als untauglich erwiesen.

Die Oxidation der Metallpulver zu den Ausgangsverbindungen  $M(SO_3F)_3$  ( $M=Ir, Rh$ ) verläuft nur sehr langsam und unter großen Verlusten an  $S_2O_6F_2$ , so daß nach mehreren Wochen Reaktionszeit nur wenige Milligramm der Fluorosulfate zur Verfügung stehen [78, 79].



Eine anschließende Carbonylierung des Iridiumfluorosulfats unter Solvolyse in  $HSO_3F$  führt zur Bildung von  $Ir(CO)_3(SO_3F)_3$ . Die Reaktion mit CO in Antimonpentafluorid liefert nicht das erwartete Hexacarbonyl-Kation [31].

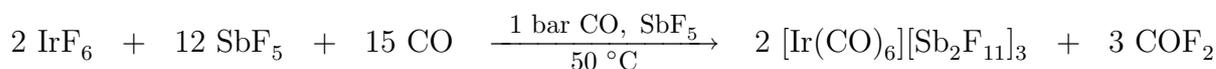




Auch der Versuch einer direkten Carbonylierung der kommerziell erhältlichen Trichloride  $\text{MCl}_3$  in supersauren Medien führte nicht zum Erfolg, da die hohe kinetischen Stabilität der Chloride die Reaktion hemmt.

Für eine mögliche Synthese der Kationen  $[\text{M}(\text{CO})_6]^{3+}$  sind folglich reaktivere Ausgangsverbindungen zu wählen, in denen das Metallatom mindestens in der Oxidationsstufe III vorliegt, um eine direkte oder reduktive Carbonylierung zu ermöglichen. Hierzu bieten sich die Metallhexafluoride, die durch direkte Fluorierung der Elemente zugänglich sind, an.

Das Iridiumhexafluorid hat sich als sehr wertvolle Ausgangsverbindung für die Synthese des  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  herausgestellt. Es ist thermisch stabil, problemlos aus den Elementen bei 250 °C darstellbar und weist bei 25 °C einen Dampfdruck größer 100 mbar auf, was eine bequeme Handhabung in Vakuumapparaturen ermöglicht. Trotz der hohen Reaktivität gegenüber CO in  $\text{SbF}_5$  kann  $\text{IrF}_6$  in herkömmlichen Glasapparaturen zur Reaktion gebracht werden. Bereits bei einem Druck von 1 bar CO und bei einer Temperatur von 50 °C findet innerhalb weniger Stunden eine vollständige Umsetzung statt. Der gleiche Reaktionsablauf läßt sich bei der Verwendung der konjugierten Supersäure  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  (Molverhältnis 1:1) anstatt reiner  $\text{SbF}_5$  als Reaktionsmedium beobachten, wobei sich ein farbloses Pulver bildet. Die darin enthaltenen Kristallite sind aber für eine röntgenographische Strukturbestimmung zu klein. Der Grund dafür liegt darin, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit viel größer ist als das Kristallwachstum. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist vermutlich durch den hohen Gewinn an Gitterenergie bei der Bildung eines Salzes mit einem dreiwertigen Kation begründet.



Die Übertragung dieser Synthesestrategie auf das Rhodium ist bisher gescheitert. Die Darstellung des thermisch instabileren Rhodiumhexafluorids aus dem zur Verfügung stehenden Metallpulver und Fluor ist sehr schwierig, da hierzu Temperaturen notwendig

sind, die deutlich über 400 °C liegen. Die alternative Darstellung von  $\text{RhF}_6$  durch Verbrennung eines Rhodiumdrahts in Fluoratmosphäre konnte nicht durchgeführt werden, da Rhodiumdraht nicht zur Verfügung stand.

Auch der Syntheseversuch, das Salz  $[\text{Rh}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  durch Ligandenaustausch aus  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  zu erhalten, führte nicht zum Erfolg. Auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit in  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  unter einem CO-Druck von 2 bar (50 °C) konnte keine Umsetzung zum  $[\text{Rh}(\text{CO})_6]^{3+}$  beobachtet werden.

## 6.2 Ruthenium und Osmium

Die Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Kationen  $[\text{M}(\text{CO})_6]^{2+}$  (M=Ru, Os) aus den Metallfluorosulfaten sind bereits ausführlich beschrieben worden [19]. In Anlehnung an die erfolgreiche Synthese des  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  konnte das  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$  aus  $\text{OsF}_6$  in  $\text{SbF}_5$  unter CO-Atmosphäre dargestellt werden [80].

Während beim  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  eine gezielte Züchtung von Einkristallen aufgrund der hohen Ladung des Kations mißglückt ist, konnten im Rahmen dieser Arbeit die Salze  $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  (M=Ru, Os) aus dem Reaktionsmedium  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  sehr leicht als Einkristalle erhalten werden. Dieses gelingt allerdings nur während der Synthese, da auch  $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  (M=Ru, Os) in  $\text{HF}$ ,  $\text{SbF}_5$  und einer Mischung aus beiden so wenig löslich sind, daß eine Züchtung von Einkristallen aus den amorphen Pulvern unmöglich durchführbar scheint.

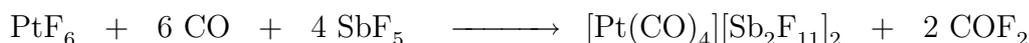
## 6.3 Platin

Nach der erfolgreichen Synthese von  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$  und  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  aus den hochvalenten Metallfluoriden stellt die Synthese des in der Reihe der 5*d*-Metalle folgenden Kations  $[\text{Pt}(\text{CO})_6]^{4+}$  eine große Herausforderung dar. Da sich  $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$  in  $\text{SbF}_5$  nur zum Tetracarbonyl  $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$  reaktiv carbonylieren läßt, bietet sich die Verwendung von Platinhexafluorid  $\text{PtF}_6$  als Ausgangsverbindung zur Synthese des Salzes  $[\text{Pt}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_4$  an.

Im Experiment zeigte sich jedoch, daß sich  $\text{PtF}_6$  in  $\text{SbF}_5$  mit CO nicht zum Pt(IV) reaktiv carbonylieren läßt.



Es findet vielmehr weitergehende Reduktion bis zum Pt(II) unter Bildung der schon bekannten  $d^8$ -Spezies  $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$  statt.



Diese alternative Reaktionsführung zur Darstellung des  $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  weist gegenüber dem in der Literatur beschriebenen Syntheseweg ausgehend vom  $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$  [21] wesentliche Vorteile auf:

1. Die Ausgangsverbindung  $\text{PtF}_6$  läßt sich sehr viel schneller (wenige Minuten) und in größeren Mengen als das  $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$  (mehrere Tage) darstellen, wenn entsprechende Apparaturen zur Verfügung stehen.
2.  $\text{PtF}_6$  ist wesentlich reaktiver gegenüber CO, so daß die reduktive Carbonylierung zum  $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  sehr viel schneller abläuft als bei der Verwendung von  $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$ .
3. Bei der Reaktion mit  $\text{PtF}_6$  entsteht lediglich das gasförmige  $\text{COF}_2$  als Nebenprodukt. Das hierbei erhaltene Produkt ist wesentlich reiner als das Produkt aus der Synthese mit  $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$ .

Somit haben sich die hochvalenten Metallfluoride über Osmium und Iridium hinaus auch beim Platin als wertvolle Ausgangsverbindungen zur Synthese homoleptischer Metallcarbonyl-Kationen herausgestellt, obwohl im Fall des Platinhexafluorids nicht das erwartete  $[\text{Pt}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_4$  erhalten werden konnte.



## 7 Tetracarbonyl-Kationen

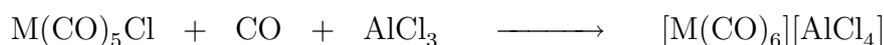
Quadratisch planare Komplexe mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration, zu denen  $\pi$ -Komplexe wie das Zeisesche Salz  $K[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  [1] und die Verbindung  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  [4] gehören, sind aus vielfältigen Gründen von Interesse. Da diese 16-Elektronenkomplexe die Edelgasregel verletzen und koordinativ ungesättigt sind, gehen besonders die Vertreter in niedrigen Oxidationsstufen bereitwillig –auch reversible– oxidative Additionsreaktionen ( $d^8 \leftrightarrow d^6$ ) ein. Dieses Verhalten zeigen insbesondere Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe, worauf auch ihre katalytische Wirkung in Polymerisations-, Hydrierungs- und Hydroformylierungsreaktionen zurückzuführen ist [3]. Als herausragende Beispiele für diesen Katalysatortyp sind die Verbindungen *trans*- $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  (Vaska-Katalysator) [81] und  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (Wilkinson-Katalysator) [82] zu nennen.

Obwohl sich unter der großen Anzahl bekannter Komplexe mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration auch viele Carbonylverbindungen finden, wurden die elementaren Vertreter, die homoleptischen Carbonylkationen  $[\text{M}(\text{CO})_4]^{n+}$ , bisher weder theoretisch noch experimentell näher untersucht. Eine Ausnahme bilden dabei die Kationen  $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$  und  $[\text{Pd}(\text{CO})_4]^{2+}$ , die als thermisch stabile Salze  $[\text{M}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ ) [21] und  $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]$  [83] durch reduktive Carbonylierung von  $\text{Pd}[\text{Pd}(\text{SO}_3\text{F})_6]$  bzw.  $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$  und  $\text{SbF}_5$  erhalten werden konnten.

Da die isoelektronischen, homoleptischen Cyanometallate und Isonitril-Komplexe des Rhodiums und Iridiums bekannt sind, sollten die entsprechenden Kationen  $[\text{M}(\text{CO})_4]^+$  ( $\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$ ) existent sein.

Das Syntheseprinzip, Metallfluorosulfate mit CO unter Solvolyse in Supersäuren zu Carbonylkationen umzusetzen, läßt sich auf Rhodium und Iridium nicht übertragen, da die-

se Metalle nur sehr langsam und in geringem Maße von  $S_2O_6F_2$  in Fluorsulfonsäure zu den Metallfluorosulfaten oxidiert werden. Aus diesen Gründen sind für die Synthese der Kationen  $[M(CO)_4]^+$  ( $M=Rh, Ir$ ) Ausgangsverbindungen günstig, in denen das Metall bereits in der Oxidationsstufe I vorliegt. In Anlehnung an die direkte Carbonylierung der Carbonylchloride  $M(CO)_5Cl$  mithilfe der Lewis-Säure  $AlCl_3$  zu den Kationen  $[M(CO)_6]^+$  ( $M=Mn, Re$ )[11]

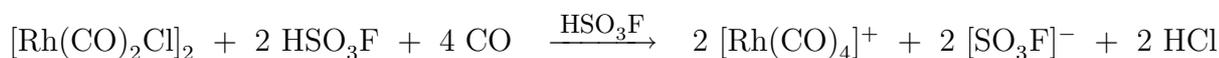


bietet sich die Verwendung der kommerziell erhältlichen Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-Verbindungen  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  und  $[Ir(CO)_3Cl]_n$  für die Synthese von  $[M(CO)_4]^+$  ( $M=Rh, Ir$ ) im supersauren System  $HSO_3F/SbF_5$  an.

## 7.1 Rhodium

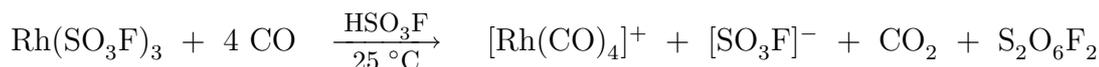
Die Umsetzung von  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  suspendiert in  $SbF_5$  unter CO-Atmosphäre (1-2 bar) erweist sich zur Darstellung des Kations  $[Rh(CO)_4]^+$  als ungeeignet. Bei Reaktionstemperaturen über  $25\text{ }^\circ\text{C}$  setzt Oxidation des Rhodiums durch Antimonpentafluorid ein. Es bildet sich sehr schnell eine intensiv grüngefärbte Suspension, aus der sich nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck ein inhomogener weißgrüner Feststoff isolieren läßt, der u.a. aus einer Verbindung mit koordiniertem Kohlenmonoxid besteht (s. unten).

Wird  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  dagegen in Fluorsulfonsäure unter CO-Atmosphäre (1-2 bar) gelöst, bildet sich innerhalb weniger Minuten unter CO-Aufnahme eine je nach Konzentration von orange bis dunkelrot gefärbte klare Lösung, die das Kation  $[Rh(CO)_4]^+$  enthält.



Durch Entfernen der flüchtigen Reaktionsbestandteile unter vermindertem Druck gelang es jedoch nicht, aus der roten Reaktionslösung das  $[Rh(CO)_4]^+$  als  $[SO_3F]^-$ -Salz zu isolieren.

Unabhängig von dieser Arbeit wurde im Arbeitskreis Aubke (Vancouver, Kanada) das Fluorosulfat  $\text{Rh}(\text{SO}_3\text{F})_3$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$  mit CO umgesetzt [79]. Durch reduktive Carbonylierung konnte hierbei ebenfalls die Bildung des Kations  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  beobachtet werden.



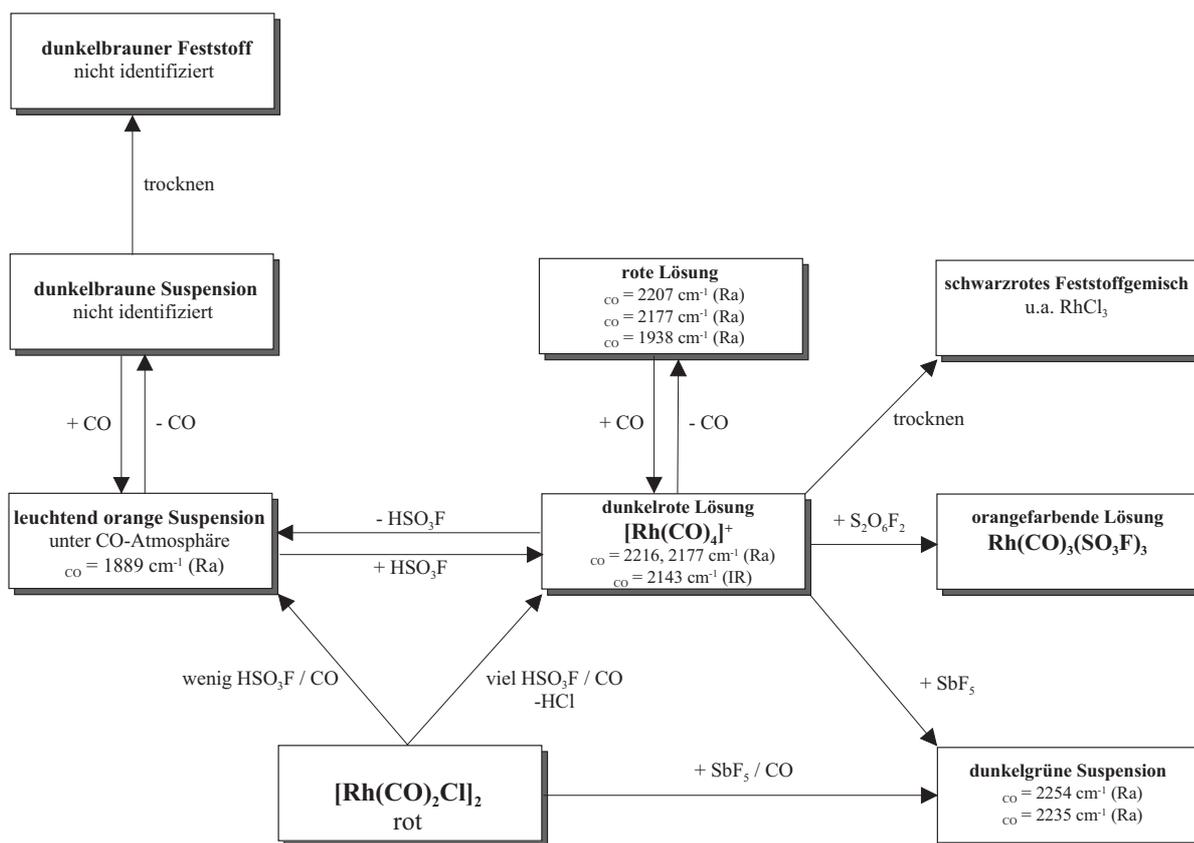
### 7.1.1 Chemisches Verhalten des Kations $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$

Das Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  weist einige besondere chemische Eigenschaften auf, die auf ein komplexes Redoxverhalten zwischen Rh(I) und Rh(III) ( $d^8 \leftrightarrow d^6$ ) hindeuten.

#### $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ in $\text{HSO}_3\text{F}$

Das Ausgangsprodukt  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  ist in Fluorsulfonsäure nicht unzersetzt löslich und bildet erst in Gegenwart von CO das Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ . Wie Abb. 7.1 zu entnehmen ist, ist dabei die Menge des Lösemittels  $\text{HSO}_3\text{F}$  von entscheidendem Einfluß auf den Reaktionsverlauf. In Gegenwart von wenig  $\text{HSO}_3\text{F}$  bildet sich unter CO-Atmosphäre eine leuchtend orangen Suspension, die laut Ramanspektrum eine Carbonylspezies mit verbrückendem Kohlenmonoxid ( $\nu_{\text{CO}}$ :  $1889 \text{ cm}^{-1}$ ) enthält. Da bei der Bildung dieser Spezies in der Gasphase  $\text{SO}_2$  nachgewiesen werden kann, ist eine Oxidation des Rh(I) zu Rh(III) zu vermuten. Eine genaue schwingungsspektroskopische Charakterisierung ist nicht möglich, da diese leuchtend orange Suspension nur unter CO-Atmosphäre existent ist. Nach Entfernung des Kohlenmonoxids bildet sich eine dunkelbraune Suspension, von der nach vollständigem Entfernen der Fluorsulfonsäure unter CO-Abgabe ein nicht näher zu identifizierender, schwarzbrauner Feststoff verbleibt. Während dieser Feststoff nach erneuter Zugabe von  $\text{HSO}_3\text{F}$  nicht wieder carbonyliert werden kann, bilden sowohl die leuchtend orange als auch die dunkelbraune Suspension nach Zugabe von  $\text{HSO}_3\text{F}$  reversibel das Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ .

Mithilfe ramanspektroskopischer Untersuchungen läßt sich zeigen, daß das  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in Fluorsulfonsäure nur unter CO-Atmosphäre existent ist. Wird das gasförmige Kohlenmonoxid über dieser Lösung entfernt, können im Ramanspektrum zusätzliche CO-Streckschwingungen bei  $2207 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2177 \text{ cm}^{-1}$  und  $1938 \text{ cm}^{-1}$  unter gleichzeitiger Intensitätsabnahme der dem Tetracarbonyl-Kation zugeordneten Banden bei  $2217 \text{ cm}^{-1}$  und

Abbildung 7.1: Reaktionspfade von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in Fluorsulfonsäure unter CO-Atmosphäre.

$2177 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Durch Zugabe von gasförmigem CO bildet sich wiederum das  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ . Eine genaue Identifizierung dieses sich reversibel bildenden Produkts ist nur sehr schwer möglich, da eine *in-situ* IR-spektroskopische Untersuchung unter definierter CO-Atmosphäre in Fluorsulfonsäure nicht durchgeführt werden konnten.

Bei Temperaturen um  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  sind die Fluorsulfonsäurelösungen des Kations  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  nicht stabil. Unter Bildung von  $\text{SO}_2$  und eines nicht identifizierbaren braunen Rückstandes setzt innerhalb von zwölf Stunden vollständige Oxidation durch  $\text{HSO}_3\text{F}$  ein. Dagegen kann die  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ -Fluorsulfonsäurelösung bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Tage unzersetzt aufbewahrt werden.

Das vollständige Entfernen aller flüchtigen Bestandteile einer  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ -Fluorsulfonsäurelösung führt unter CO-Freisetzung zur Bildung eines schwarzroten, glänzenden Feststoffgemisches, welches, wie schwingungsspektroskopische Untersuchungen ergaben,

weitherhin mindestens eine Carbonylspezies ( $\nu_{\text{CO}}$ : 2172  $\text{cm}^{-1}$  und 2134  $\text{cm}^{-1}$ ) enthält. Darüberhinaus konnten aus diesem Gemisch violette Einkristalle isoliert werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse als Rhodiumtrichlorid identifiziert wurden.

### **[Rh(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> in SbF<sub>5</sub>**

Es ist nicht möglich, das Salz [Rh(CO)<sub>4</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>] aus der [Rh(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Fluorsulfonsäurelösung durch Zugabe von SbF<sub>5</sub> zu erhalten. Bereits bei Temperaturen ab 20 °C kann eine schnelle Oxidation des Rh(I) durch SbF<sub>5</sub> unter Bildung dunkelgrüner Suspensionen, aus denen sich nach Trocknung ein weißgrüner Feststoff isolieren läßt, beobachtet werden. Dieser Feststoff zeigt im Ramanspektrum zwei scharfe CO-Banden bei 2255  $\text{cm}^{-1}$  und 2235  $\text{cm}^{-1}$  sowie Banden, die dem Anion [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup> zugeordnet werden können. Es sind jedoch keine Banden vorhanden, die einer Fluorosulfatgruppe zuzuordnen sind. Die genaue Identifizierung dieses Produktes wird dadurch erschwert, daß eine Aufnahme von eindeutigen IR-Spektren nicht gelingt. Aus der Vielzahl der hierbei zu registrierenden CO-Banden ist zu vermuten, daß die Probe mit den AgBr-Scheiben reagiert.

Man könnte vermuten, daß es sich bei dem weißgrünen Feststoff um [Rh(CO)<sub>6</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>3</sub> handelt. Der Vergleich der CO-Streckschwingungen der isosteren Hexacarbonyle untereinander zeigt, daß sich die Wellenzahlen dieser Schwingungen innerhalb einer Nebengruppe nur maximal um etwa  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden (s. Tab. 9.1, S. 88). Die ramanaktiven CO-Streckschwingungen des [Ir(CO)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> liegen bei 2295  $\text{cm}^{-1}$  und 2276  $\text{cm}^{-1}$ , die des grünen Feststoffes bei 2255  $\text{cm}^{-1}$  und 2235  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden des Feststoffes liegen somit deutlich zu tief, um einem Kation [Rh(CO)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> zugeordnet werden zu können.

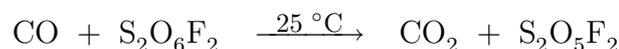
Die Tatsache, daß sich von dem weißgrünen Feststoff nach einigen Tagen Lagerung bei Tageslicht und bei einer Temperatur von 20 °C nur noch sehr schlechte Ramanspektren (zunehmende Fluoreszenz) registrieren lassen, führt zu der Vermutung, daß es sich um eine instabile Carbonylverbindung, vergleichbar dem intensiv gefärbten 17e<sup>-</sup>-Komplex V(CO)<sub>6</sub>, handelt. Da die Lage der ramanaktiven CO-Streckschwingungen dieser Rhodiumverbindung bei 2255  $\text{cm}^{-1}$  und 2235  $\text{cm}^{-1}$  der der zweiwertigen Hexacarbonyl-Kationen der Elemente der Eisengruppe (2259–2218  $\text{cm}^{-1}$ ) sehr ähnlich sind, könnte es sich um einen oktaedrisch koordinierten 17e<sup>-</sup>-Carbonylkomplex mit einem Rh(II)

als Zentralatom handeln. Gestützt wird diese Vermutung dadurch, daß die Farbe Grün typisch für Rhodium(II)-Verbindungen ist.

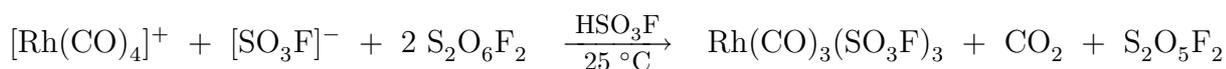
Wird die Ausgangsverbindung  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  dagegen in einem Gemisch aus HF und  $\text{SbF}_5$  (1:1) mit CO bei 50 °C über mehrere Tage zur Reaktion gebracht, bildet sich unter oxidativer Carbonylierung das Pentacarbonylchlorid  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ .

### $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ in $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2/\text{HSO}_3\text{F}$

Ein unerwartetes Ergebnis ergab der Versuch, das koordinierte Kohlenmonoxid des Kations  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  mittels  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  in Fluorsulfonsäure vollständig zu Kohlendioxid zu oxidieren.



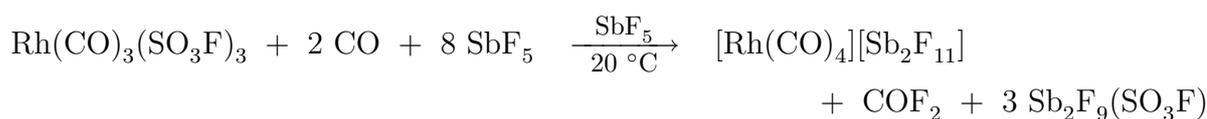
Ziel des Versuchs war es, mittels quantitativer IR-Spektroskopie aus der Menge des entstandenen  $\text{CO}_2$  die Anzahl der koordinierten Kohlenmonoxidmoleküle des  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  nachzuweisen. Anstatt einer vollständigen Oxidation des koordinierten CO konnte aber lediglich eine partielle Decarbonylierung unter Oxidation des Rh(I) zu Rh(III) und Bildung des Tris(carbonyl)rhodium(III)fluorosulfats  $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  beobachtet werden.



Sowohl in Lösung als auch im Feststoff konnte nur das *mer*-Isomere dieser Rhodiumverbindung schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum *mer*- $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  [31] gelang eine gezielte Herstellung von Einkristallen zur röntgenographischen Untersuchung des *mer*- $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  bisher nicht. Lösungen des *mer*- $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  in Fluorsulfonsäure neigen stark zur Übersättigung, so daß weder durch langsames Entfernen des Lösemittels im Vakuum noch durch schrittweise Absenkung der Temperatur Einkristalle erhalten werden konnten. Das Produkt konnte bisher nur als amorphes Pulver isoliert werden. Auch die Variation der Lösemittelzusammensetzung durch vermehrte Zugabe von  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ , in welchem das *mer*- $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$

unlöslich ist, führte nicht zum Erfolg. Durch die Zugabe von  $\text{SbF}_5$  zur Fluorsulfonsäurelösung des  $\text{mer-Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  konnte eine bernsteinfarbene, kristalline Substanz erhalten werden, die sich allerdings röntgenographisch nicht eindeutig charakterisieren ließ. Sicher ist jedoch, daß es sich hierbei um eine polymere Rhodiumverbindung mit koordiniertem CO handelt. Die Frage, ob die im Kristallverbund vorhandenen  $[\text{SbF}_6]$ - bzw.  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ -Einheiten koordiniert sind oder als Anionen vorliegen, ist nicht geklärt. Somit ist nicht zu entscheiden, ob es sich hierbei um ein Carbonylkation handelt.

Die Reaktion von CO mit festem  $\text{mer-Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$ , suspendiert in  $\text{SbF}_5$ , bei 20 °C ergab ein weiteres völlig unerwartetes und bisher noch nicht reproduzierbares Ergebnis. Bei dieser Umsetzung bildete sich ein hellgelber Feststoff, der im Ramanspektrum die gleichen CO-Streckschwingungen zeigt, wie eine Lösung des Kations  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in Fluorsulfonsäure. Da dieses Spektrum keine Banden, die typisch für  $[\text{SO}_3\text{F}]$ -Gruppen sind, dafür aber typischen Banden für  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  um  $700\text{ cm}^{-1}$ - $800\text{ cm}^{-1}$  zeigt, kann auf eine reduktive Carbonylierung des  $\text{mer-Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  unter Bildung des Salzes  $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  geschlossen werden.



Dieses Ergebniss ist insofern unerwartet, da bei allen anderen Experimenten in  $\text{SbF}_5$  und unter CO-Atmosphäre das Rh(I) stets zum Rh(III) oxidiert wurde und nicht, wie in diesem Fall, eine Reduktion von Rh(III) durch CO zu Rh(I) beobachtet werden konnte.

## 7.2 Iridium

Die Synthese von Ir(I)-Verbindungen durch Reduktion von Ir(III) und Ir(IV) mit CO im supersauren System  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$  gelingt nicht. So reagiert beispielsweise  $\text{IrCl}_3$  in diesen Systemen überhaupt nicht,  $\text{Ir}(\text{SO}_3\text{F})_3$  bildet  $\text{mer-Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  [31] und  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  setzt sich nur zu undefinierten Produktgemischen um. Synthesen in Anlehnung an die Darstellung des Vaska-Katalysators  $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  [81] oder gar dessen direkte Verwendung ist gänzlich ungeeignet, da sowohl das koordinierte als auch das freie Triphenylphosphin  $\text{PPh}_3$  mit supersauren Medien reagiert.

Die Übertragung der beim Rhodium erfolgreichen Syntheseroute, das Carbonylchlorid  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$  unter Solvolyse in  $\text{HSO}_3\text{F}$  zum Kation  $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$  zu carbonylieren, schlug fehl. Bereits bei Raumtemperatur wird Iridium(I) sofort durch die Fluorsulfonsäure unter Bildung von  $\text{SO}_2$  oxidiert. Die entstehende grünliche Lösung enthält nach Maßgabe der Schwingungsspektren keine Spezies mit koordiniertem CO. In  $\text{SbF}_5$  setzt ebenfalls Oxidation unter Bildung eines weißen Feststoffs ein, der ebenfalls kein koordiniertes CO mehr enthält. Wie beim Rhodium läßt sich das  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$ , allerdings in  $\text{HF}/\text{SbF}_5$ , oxidativ zum  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  carbonylieren. Letzteres konnte bisher nur einmal und nicht reproduzierbar im Arbeitskreis Aubke (Vancouver, Kanada) zufällig erhalten werden.

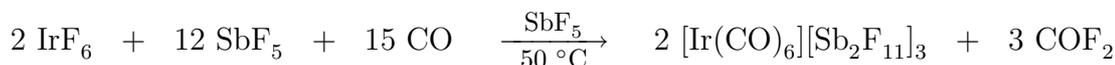
Aus diesem Grund wurde für weitere Syntheseversuche auf die Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  zurückgegriffen. Frühere Arbeiten zur Untersuchung katalytisch wirksamer Iridiumcarbonylspezies in  $\text{NaCl}:\text{AlCl}_3$ -Schmelzen zeigen zudem, daß aus diesen Medien durch die Umsetzung von  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$  mit CO neue Iridiumcarbonyle zu erwarten sind [84]. So wurde u.a. eine Schmelze erhalten, die im IR-Spektrum eine einzelne CO-Streckschwingung bei  $2125\text{ cm}^{-1}$  zeigt, die auf ein quadratisch planares  $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$  hinweist.

Eigene Umsetzungen von  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$  in  $\text{NaCl}:\text{AlCl}_3$ -Schmelzen verschiedener Zusammensetzungen unter 1-3 bar CO führen zu gelb bis dunkelroten, wachsartigen Feststoffen, die große Mengen fluoreszierende Anteile enthalten und somit ramanspektroskopisch auch bei tiefen Temperaturen nicht zu vermessen sind. Erst beim Übergang zu reinen  $\text{AlCl}_3$ -Schmelzen und bei einem equimolaren Verhältnis  $\text{AlCl}_3:[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$  können trotz weiterhin starker Fluoreszenz im Raman-Spektrum zwei sehr intensitätsschwache CO-Streckschwingungen bei  $2216\text{ cm}^{-1}$  und  $2170\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.

# 8 Experimentelles

## 8.1 $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$

### 8.1.1 Synthese



In einem im Vakuum gut ausgeheizten 60 mL Glaskolben mit PTFE-Ventil werden bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  nacheinander *ohne* zwischenzeitiges Auftauen 5 mL Antimonpentafluorid, 130 mg (0.42 mmol) Iridiumhexafluorid und soviel CO einkondensiert, daß sich im Kolben bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ein CO-Druck von 1 bar einstellen kann. Nach Erwärmen auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich aus der anfänglich klargelben Lösung innerhalb weniger Minuten eine hellgelbe Suspension.

Nach jeweils 90 min Reaktionszeit unter kräftigem Rühren bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  werden das entstehende  $\text{COF}_2$  und nicht umgesetztes CO im Vakuum bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt und die CO-Atmosphäre erneuert, bis sich letztlich eine reinweiße Suspension aus  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  in  $\text{SbF}_5$  gebildet hat.

Die Trocknung des Produkts erfolgt in mehreren Schritten: zuerst wird die noch warme, aber nicht mehr geheizte Suspension solange im Vakuum eingengt, bis sich der Feststoff nach wenigen Minuten hellgelb zu verfärben beginnt. Daraufhin wird das Produkt mit etwa 1 bar CO beaufschlagt und solange bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, bis das Produkt wieder reinweiß ist. Diese Abfolge aus Evakuieren und Beaufschlagen mit CO wird so oft wiederholt, bis 693 mg eines reinweißen, trockenen Feststoffs zurückbleiben.

Aus der Massenbilanz errechnet sich für das Produkt eine Molmasse, die mit 1633 g/mol etwa 5% unterhalb des theoretischen Wertes von 1718 g/mol für  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  liegt. Zur Synthese des Isotopomers  $[\text{Ir}({}^{13}\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  wird  ${}^{13}\text{CO}$  verwendet und entsprechend vorgegangen.

### 8.1.2 Eigenschaften des $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$

Die signifikanteste Eigenschaft des  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  ist die extreme Hydrolyseempfindlichkeit. An Luft zersetzt sich das weiße Hexacarbonyl innerhalb von Sekunden irreversibel zu schwarzen, öligen Produkten.

Bei langsamer Hydrolyse und unter Vakuum verfärbt sich das weiße Salz zunächst gelblich. So lange die Substanz noch gelb ist, kann diese unter CO-Atmosphäre wieder zum Hexacarbonyl regeneriert werden, wobei die Gegenwart von wenig  $\text{SbF}_5$  beschleunigend wirkt.

Durch schwingungsspektroskopische Beobachtungen kann gezeigt werden, daß mit zunehmender Hydrolyse die Intensitäten der charakteristischen CO-Streckschwingungen des Hexacarbonyls  $2295\text{ cm}^{-1}$  (Ra),  $2276\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $2254\text{ cm}^{-1}$  (IR) zugunsten zusätzlicher Banden in diesem Bereich abnehmen. Die Vielzahl der bei diesen Messungen neu auftretenden Banden deutet auf das Vorliegen eines Gemisches verschiedener Carbonylspezies hin. Die Analyse der Raman-Spektren wird durch häufig auftretende Fluoreszenz erschwert.

### 8.1.3 Charakterisierung

#### Elementaranalyse

Die Elementaranalyse des  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  beschränkt sich auf die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts.

$[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  :

berechnet: C 4.20%

gefunden: C 3.78%

## Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektren des  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  sind in den Abb. 8.1 und 8.2 dargestellt. Die Zuordnung der gemessenen Banden sowie ein Vergleich mit dem theoretisch berechneten Werten erfolgt in Tab. 8.1.

Das IR-Spektrum zeigt im CO-Streckschwingungsbereich neben der Bande bei  $2254\text{ cm}^{-1}$  einige weitere, die Hydrolyseprodukten zuzuordnen sind. Die fortschreitende Hydrolyse führt zur kontinuierlichen Abnahme der Intensität dieser, dem Hexacarbonyl-Kation zugeordneten Bande. Im Gegensatz dazu sind im Raman-Spektrum keine Hydrolyseprodukte zu beobachten, da die Messung der Probe in einem vakuumdicht verschließbaren Röhrchen erfolgte. Darin konnten die Hydrolyseprodukte vor Aufnahme des Spektrums bequem mit CO zum Hexacarbonyl regeneriert werden.

Die experimentellen Kraftkonstanten im  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  errechnen sich zu:

$$k_{CO} = 20.78 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$$

$$k_t = 0.26 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$$

$$k_c = 0.06 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$$

Die CO-Kraftkonstante  $k_{CO}$  im  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  liegt weit über der des freien, gasförmigen CO ( $18.60 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ ) und bereits sehr nahe am Schwellenwert von  $21.30 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$  des  $[\text{HCO}]^+$ -Kations, bei dem von einer reinen  $\sigma$ -Bindung zwischen Kohlenstoff und dem Proton ausgegangen werden kann. Folglich spielt die  $\pi$ -Rückbindung im  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  nur eine sehr untergeordnete Rolle, was sich ebenso in den kleinen Wechselwirkungskraftkonstanten  $k_t$  und  $k_c$  widerspiegelt.

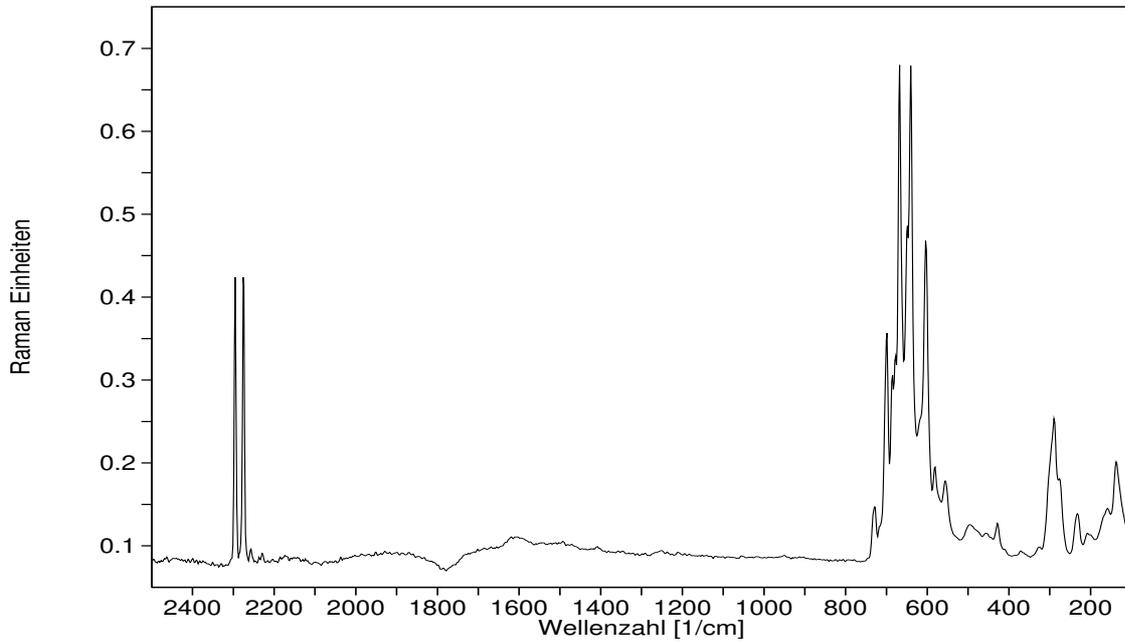


Abbildung 8.1: Raman-Spektrum von  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ .

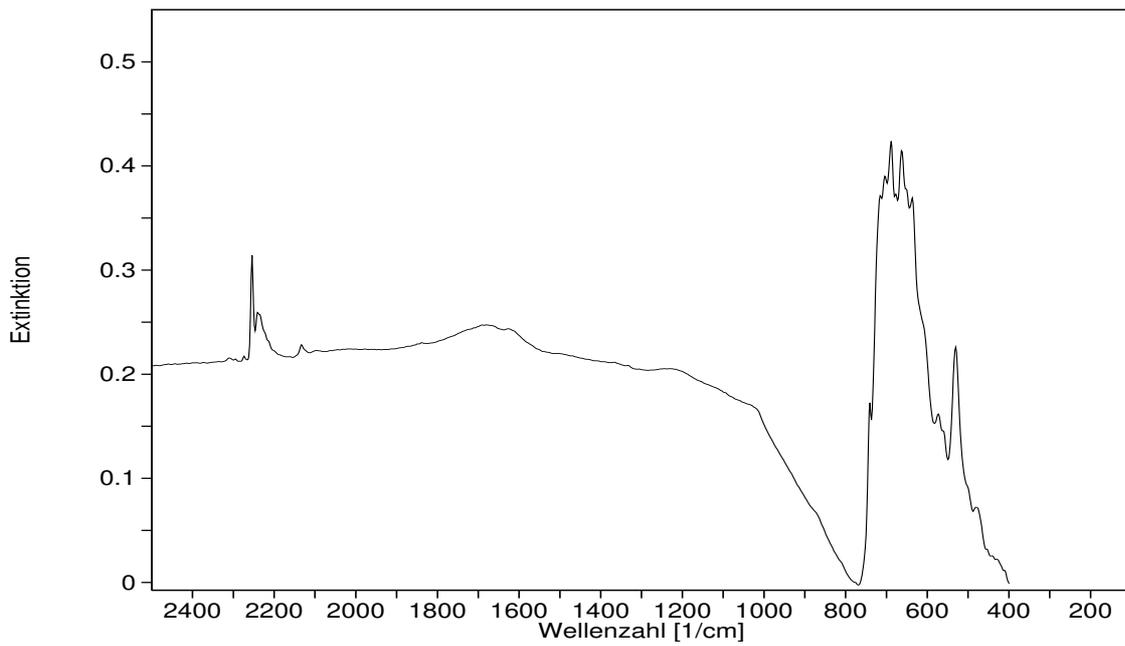


Abbildung 8.2: Infrarot-Spektrum von  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ .

Tabelle 8.1: Experimentelle und berechnete [85] Schwingungswellenzahlen für  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$			$[\text{Ir}(^{13}\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$			Aktivität	Zuordnung
exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$	exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$		
2295 s	2272	-23	2241			Ra	$A_{1g}(\nu_{\text{CO}})$
2276 s	2245	-31	2222			Ra	$E_g(\nu_{\text{CO}})$
2254 s	2228	-26	2203			IR	$F_{1u}(\nu_{\text{CO}})$
729 w			728			Ra	} $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$
699 m			699			Ra	
689 vs			689			IR	
668 vs			668			Ra	
663 vs			664			IR	
641 vs			640			Ra	
636 vs			635			IR	
604 s			604			Ra	
581 m			580			Ra	
555 m			555			Ra	
573 w-m			572			IR	
531 s	528	-3	513			IR	
480 w						IR	$[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$
428 w	402	-26	422			Ra	$A_{1g}(\nu_{\text{MC}}) ?$
289 m			289			Ra	} $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$
232 w			232			Ra	
138 w-m	107	-31	136			Ra	$F_{1u}(\delta_{\text{CMC}}) ?$

## NMR-Spektroskopie

Das  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum des  $[\text{Ir}(^{13}\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  ist in Abb. 8.3 dargestellt. Die zwei Signale bei 127 ppm und 121 ppm (relativ zu TMS) wurden durch Messung bei verschiedenen Rotationsfrequenzen als isotrope Verschiebung identifiziert. Durch gezielte Hydrolyse änderte sich das Integralverhältnis zugunsten des höherfrequenten Peaks bei 127 ppm (Abb. 8.3 oben). Folglich ist dieses Signal einem Hydrolyseprodukt, und das Signal bei 121 ppm dem Hexacarbonyl zuzuordnen. Die partielle Hydrolyse während der Probenzubereitung war wie bei der Messung des IR-Spektrums nicht zu vermeiden.

Aufgrund der hohen Halbwertsbreite der MAS-Signale ist weder die Kopplung  $^1J(^{191}\text{Ir}-^{13}\text{C})$  noch die Kopplung  $^1J(^{193}\text{Ir}-^{13}\text{C})$  beobachtbar ( $^{191}\text{Ir}$  :  $I = 3/2$  37.3%,  $^{193}\text{Ir}$  :  $I = 3/2$  62.7%).

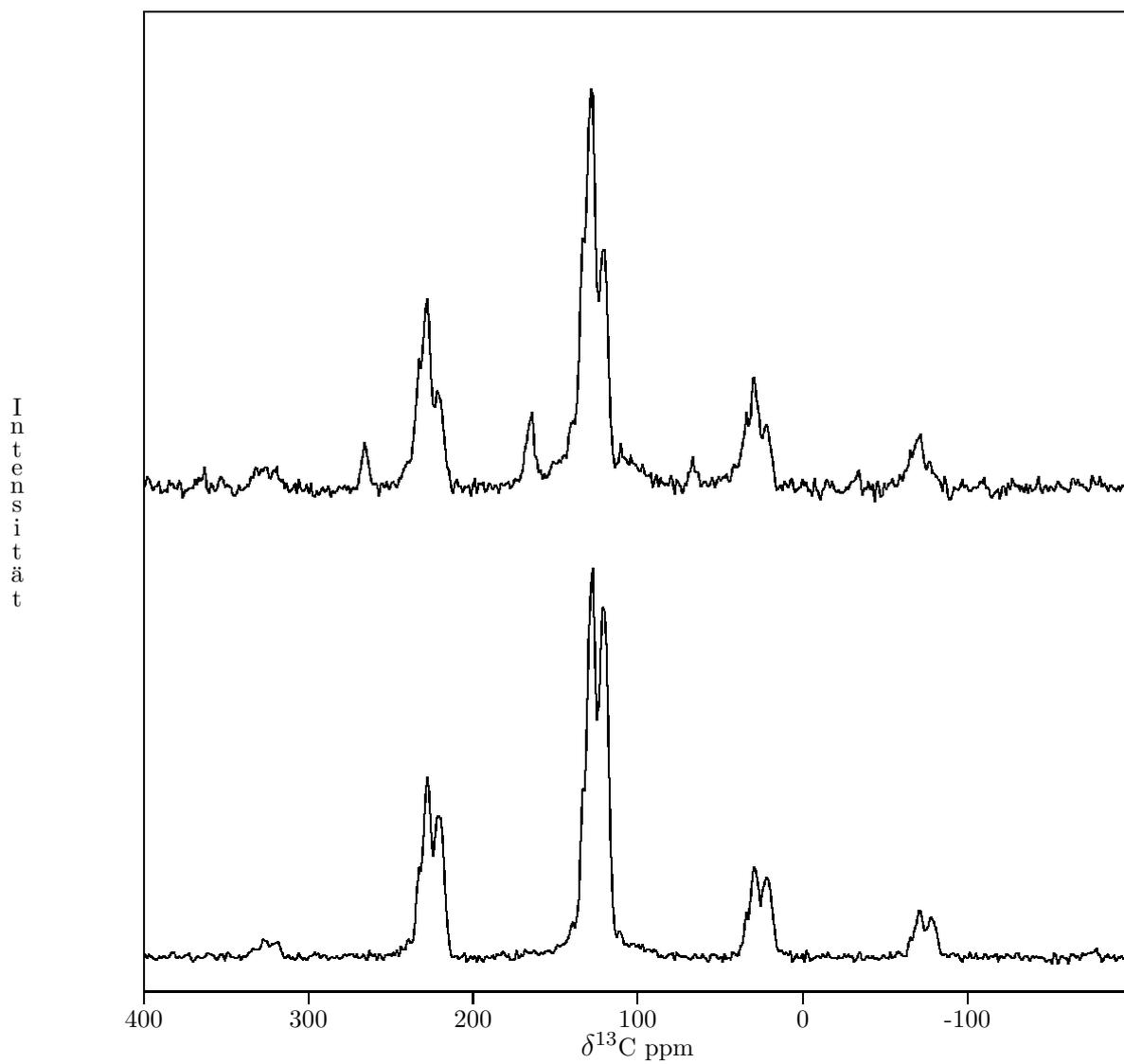


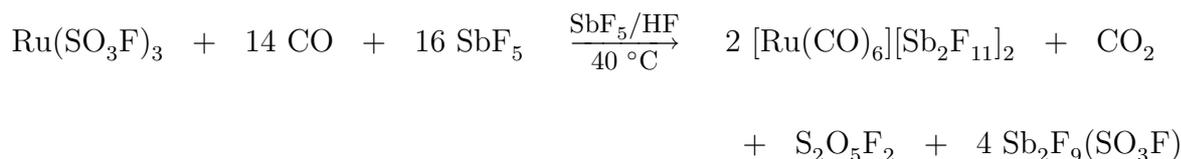
Abbildung 8.3:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $[\text{Ir}(^{13}\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ .

Oben: nach gezielter Hydrolyse.

Unten: direkt nach der Probenbereitung.

## 8.2 [Ru(CO)<sub>6</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub>

### 8.2.1 Synthese



In einem 100 mL PFA-Kolben werden 0.5 g (1.3 mmol) Ru(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub> eingewogen und bei –196 °C ohne zwischenzeitliches Erwärmen mit 4.5 g (20.8 mmol) Antimonpentafluorid, 0.4 g (20.8 mmol) Fluorwasserstoff und mit so viel CO beaufschlagt, daß sich im Kolben bei 25 °C ein CO-Druck von 1.5 bar einstellen kann. Nach Erwärmen auf 40 °C wird die Reaktionsmischung für etwa 20 Minuten kräftig gerührt. Anschließend bildet sich aus der anfänglich dunkelbraunen Lösung innerhalb weniger Minuten eine hellbraune Lösung, aus der sich unter weiterer Aufhellung große Mengen farbloser nadelförmiger Kristalle abscheiden.

Nach weiteren drei Stunden Reaktionszeit ohne Rühren bei 25 °C werden alle flüchtigen Reaktionsprodukte im Vakuum entfernt, und der entstandene farblose Kristallbrei wird im Vakuum getrocknet, bis etwa 1.6 g (1.4 mmol) [Ru(CO)<sub>6</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> in Form von größtenteils farblosen, trockenen Mikrokristalliten zurückbleiben.

### 8.2.2 Charakterisierung

#### Schwingungs- und NMR-Spektroskopie

Die Eigenschaften sowie die Schwingungs- und NMR-Spektren des [Ru(CO)<sub>6</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben [19, 80].

Die experimentellen Kraftkonstanten im [Ru(CO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> errechnen sich zu:

$$k_{CO} = 19.82 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$$

$$k_t = 0.31 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$$

$$k_c = 0.10 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$$

Die <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebung wurde zu 166 ppm bestimmt.

Die CO-Kraftkonstante  $k_{\text{CO}}$  im  $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$  liegt weit über der des freien, gasförmigen CO ( $18.60 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ ). Die RuC- $\pi$ -Rückbindung spielt im  $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$  nur eine sehr untergeordnete Rolle, was sich ebenso in den kleinen Wechselwirkungskraftkonstanten  $k_t$  und  $k_c$  sowie in der geringen  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebung widerspiegelt.

### Röntgenstrukturanalyse

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  ist in Abb. 8.4 dargestellt<sup>1</sup>. Die experimentell bestimmten und theoretischen [85] internen Bindungsparameter des Kations  $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$  sind in Tab. 8.2, die Einzelheiten der Bestimmung der Kristalldaten sowie die vollständigen experimentellen internen Bindungsparameter sind ab S. 104 aufgeführt.

Der gemittelte RuC-Bindungsabstand im Kation  $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$  von 203.9 pm liegt deutlich über dem Mittelwert von 189.6 pm, der anhand 1435 in der Cambridge Structural Database (CSD) registrierten Kristallstrukturen von Rutheniumverbindungen mit terminalen CO-Liganden ermittelt wurde [87]. Der gemittelte CO-Bindungsabstand im Kation  $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$  liegt dagegen mit 109.4 pm unterhalb dem anhand von 10022 im CSD registrierten Kristallstrukturen für Komplexe mit terminalen CO-Liganden berechneten Mittelwert von 114.5 pm [87].

Dieses Ergebnis bestätigt den mithilfe schwingungsspektroskopischer Daten getroffenen Rückschluß, daß die RuC- $\pi$ -Rückbindung hier nur eine sehr untergeordnete Rolle (verlängerte RuC-Bindung, verkürzte CO-Bindung) spielt.

---

<sup>1</sup>Die Abbildung wurde mithilfe des Programms *Ortep-3 for Windows* erstellt [86].

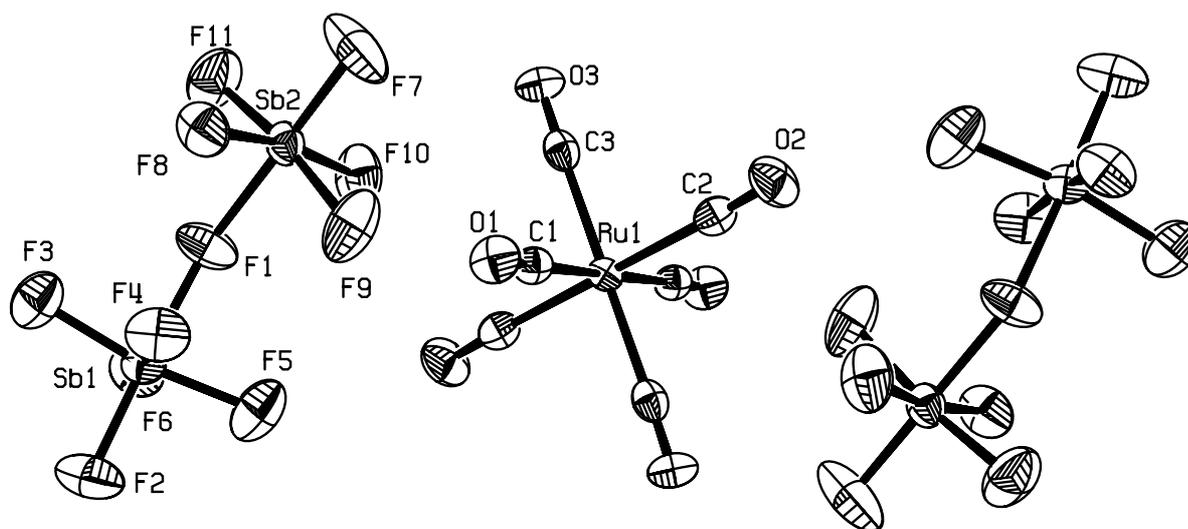


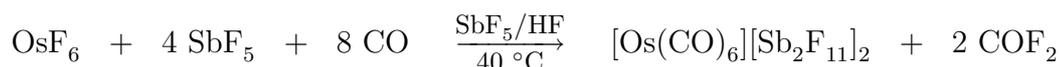
Abbildung 8.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 8.2: Experimentelle und berechnete [85] Bindungsabstände und -winkel im Kation  $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$ .

hline A	B	$d(\text{AB}) / \text{pm}$		A	B	C	$\angle(\text{ABC}) / ^\circ$
		exp.	BP86/ECP2				exp.
Ru(1)	C(1)	204.4(8)	202.8	C(1)	Ru(1)	C(1)	180.0
Ru(1)	C(2)	202.7(9)	202.8	C(2)	Ru(1)	C(2)	180.0
Ru(1)	C(3)	204.5(8)	202.8	C(3)	Ru(1)	C(3)	180.0
O(1)	C(1)	108.6(10)	113.0	C(1)	Ru(1)	C(2)	89.3(3)
O(2)	C(2)	109.4(12)	113.0	C(1)	Ru(1)	C(3a)	90.1(3)
O(3)	C(3)	110.1(9)	113.0	C(1)	Ru(1)	C(2a)	90.7(3)
				C(1)	Ru(1)	C(3)	89.9(3)
				C(2)	Ru(1)	C(3)	89.0(3)
				C(2)	Ru(1)	C(3a)	91.0(3)

## 8.3 $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$

### 8.3.1 Synthese



In einem 100 mL PFA-Kolben werden bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  nacheinander *ohne* zwischenzeitiges Auftauen 2.3 g (10.5 mmol) Antimonpentafluorid, 0.2 g (10.3 mmol) Fluorwasserstoff, 0.13 g (0.43 mmol) Osmiumhexafluorid und soviel CO einkondensiert, daß sich im Kolben bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ein CO-Druck von 1.5 bar einstellen kann. Nach Erwärmen auf  $40\text{ }^\circ\text{C}$  wird die Reaktionsmischung für etwa 20 Minuten kräftig gerührt. Anschließend hellt sich die anfänglich gelbe Lösung innerhalb weniger Minuten auf. Aus dieser Lösung scheiden sich farblose, nadelförmige Kristalle ab.

Nach weiteren drei Stunden Reaktionszeit ohne Rühren bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  werden alle flüchtigen Reaktionsprodukte im Vakuum entfernt, und der entstandene, leicht violette Kristallbrei wird im Vakuum getrocknet, bis etwa 0.6 g (0.5 mmol)  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  in Form von größtenteils violetten, trockenen Mikrokristalliten zurückbleiben.

### 8.3.2 Charakterisierung

#### Schwingungs- und NMR-Spektroskopie

Die Eigenschaften, Schwingungs- und NMR-Spektren des  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben [19, 80].

Die experimentellen Kraftkonstanten im  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$  errechnen sich zu:

$$\begin{aligned} k_{CO} &= 19.76 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1} \\ k_t &= 0.40 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1} \\ k_c &= 0.16 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1} \end{aligned}$$

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung wurde zu 147 ppm bestimmt.

Die CO-Kraftkonstante  $k_{CO}$  im  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$  liegt weit über der des freien, gasförmigen CO ( $18.60 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ ). Die  $\pi$ -Rückbindung spielt im  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$  nur eine sehr unter-

geordnete Rolle, was sich ebenso in den kleinen Wechselwirkungskraftkonstanten  $k_t$  und  $k_c$  sowie in der geringen  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebung widerspiegelt.

### Röntgenstrukturanalyse

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  ist in Abb. 8.5 dargestellt<sup>1</sup>. Die experimentell bestimmten und theoretischen [85] internen Bindungsparameter des Kations  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$  sind in Tab. 8.3, die Einzelheiten der Bestimmung der Kristalldaten sowie die vollständigen experimentellen internen Bindungsparameter sind ab S. 104 aufgeführt.

Der gemittelte OsC-Bindungsabstand im Kation  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$  von 202.7 pm liegt deutlich über dem Mittelwert von 190.2 pm, der anhand 1443 in der Cambridge Structural Database (CSD) registrierten Kristallstrukturen von Osmiumverbindungen mit terminalen CO-Liganden ermittelt wurde [87]. Der gemittelte CO-Bindungsabstand im Kation  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$  liegt dagegen mit 110.2 pm unterhalb dem anhand von 10022 im CSD registrierten Kristallstrukturen für Komplexe mit terminalen CO-Liganden berechneten Mittelwert von 114.5 pm [87].

Dieses Ergebnis bestätigt den mithilfe schwingungsspektroskopischer Daten getroffenen Rückschluß, daß die OsC- $\pi$ -Rückbindung hier nur eine sehr untergeordnete Rolle (verlängerte OsC-Bindung, verkürzte CO-Bindung) spielt.

---

<sup>1</sup>Die Abbildung wurde mithilfe des Programms *Ortep-3 for Windows* erstellt [86].

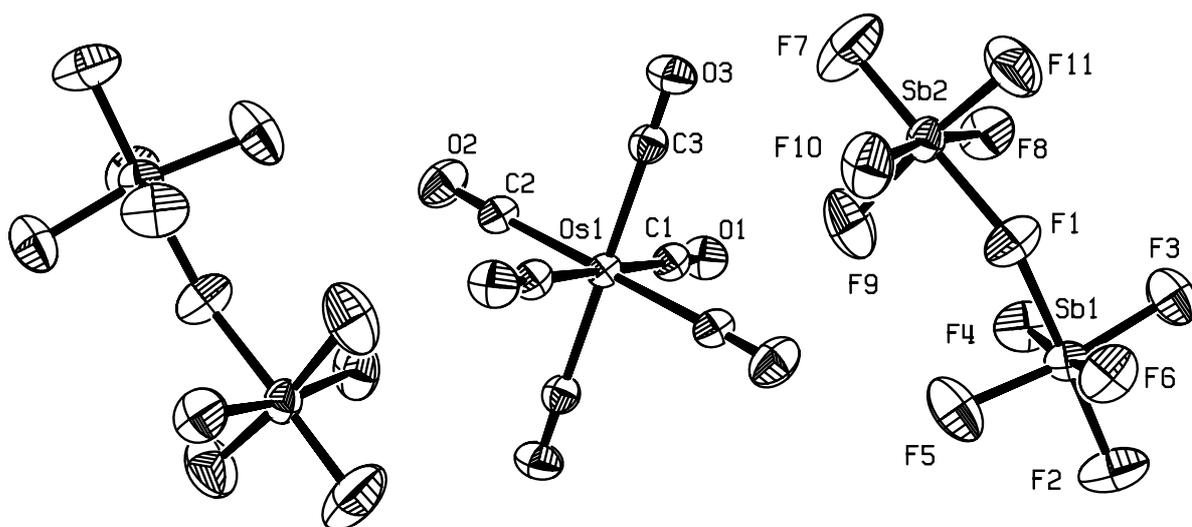


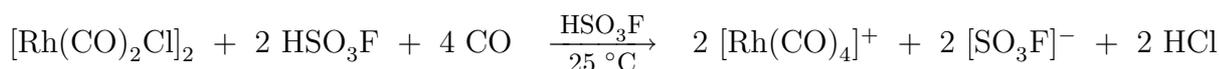
Abbildung 8.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 8.3: Experimentelle und berechnete [85] Bindungsabstände und -winkel im Kation  $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$ .

A	B	$d(\text{AB}) / \text{pm}$		A	B	C	$\angle(\text{ABC}) / ^\circ$
		exp.	BP86/ECP2				exp.
Os(1)	C(1)	203.1(5)	204.5	C(1)	Os(1)	C(1)	180.0
Os(1)	C(2)	201.7(6)	204.5	C(2)	Os(1)	C(2)	180.0
Os(1)	C(3)	203.2(5)	204.5	C(3)	Os(1)	C(3)	180.0
O(1)	C(1)	109.9(6)	113.0	C(1)	Os(1)	C(2)	88.8(2)
O(2)	C(2)	110.9(8)	113.0	C(1)	Os(1)	C(3a)	90.0(2)
O(3)	C(3)	109.7(6)	113.0	C(1)	Os(1)	C(2a)	91.2(2)
				C(1)	Os(1)	C(3)	90.0(2)
				C(2)	Os(1)	C(3)	88.9(2)
				C(2)	Os(1)	C(3a)	91.1(2)

## 8.4 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$

### 8.4.1 Synthese



In einem 20 mL Glaskolben mit PTFE-Ventil werden 0.04 g (0.1 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  vorgelegt und bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  etwa 2 ml Fluorsulfonsäure aufkondensiert. Ohne zwischenzeitliches Erwärmen wird über die Gasphase soviel CO hinzugefügt, daß sich bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ein CO-Druck von 2 bar im Reaktionsgefäß einstellen kann. Nach Erwärmung auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich unter kräftigem Rühren aus der ursprünglich trübroten Lösung innerhalb weniger Minuten eine klare rote Lösung. Diese Lösung ist bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Stunden und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  über Tage stabil.

### 8.4.2 Charakterisierung

#### Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektren des  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  gelöst in Fluorsulfonsäure sind in den Abb. 8.6 und 8.8 dargestellt. Abb. 8.7 zeigt das Ramanspektrum des Salzes  $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ . Eine genaue Zuordnung der gemessenen Banden und ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten erfolgt in Tab. 8.4 nur für den CO-Streckschwingungsbereich, da die anderen Fundamentalschwingungen des Kations durch die sehr intensitätsstarken Banden des Lösemittels verdeckt sind bzw. im Ramanspektrum des  $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  nicht eindeutig zu erkennen sind.

Die experimentellen Kraftkonstanten im  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  errechnen sich zu:

$$k_{\text{CO}} = 19.00 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$$

$$k_t = 0.87 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$$

$$k_c = 0.17 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$$

Die CO-Kraftkonstante  $k_{\text{CO}}$  im  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  liegt im Bereich der Kraftkonstante des freien CO ( $18.60 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ ). Die  $\pi$ -Rückbindung im  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  ist somit erwartungs-

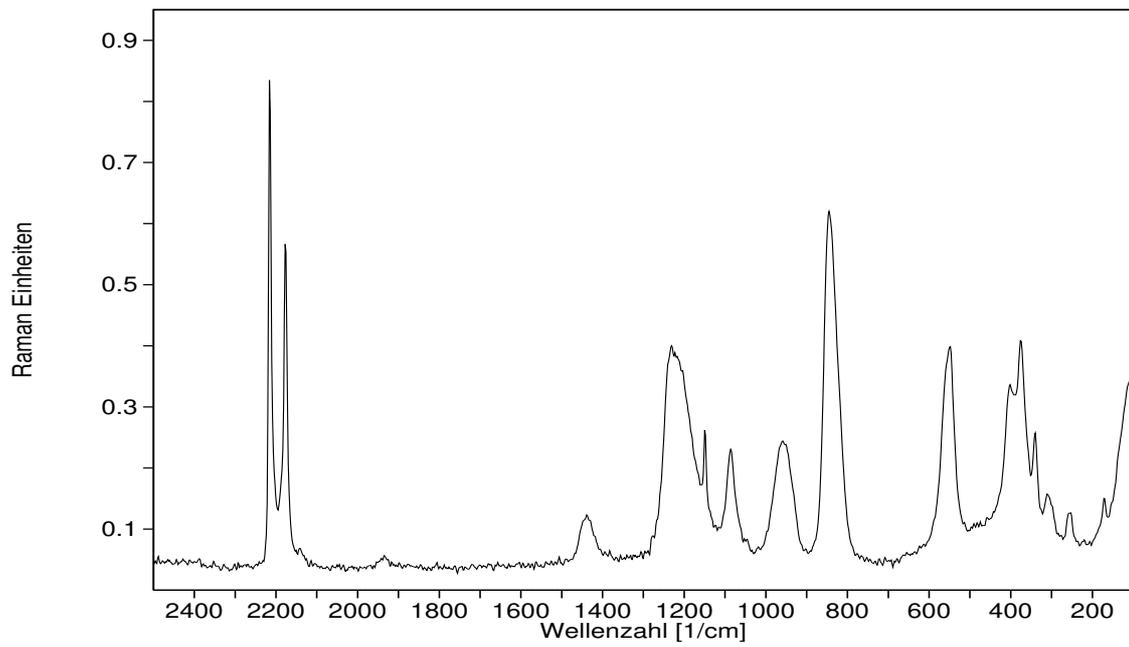


Abbildung 8.6: Raman-Spektrum von  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$ .

gemäß wesentlich ausgeprägter als in den Metallcarbonyl-Kationen höherer Oxidationsstufen.

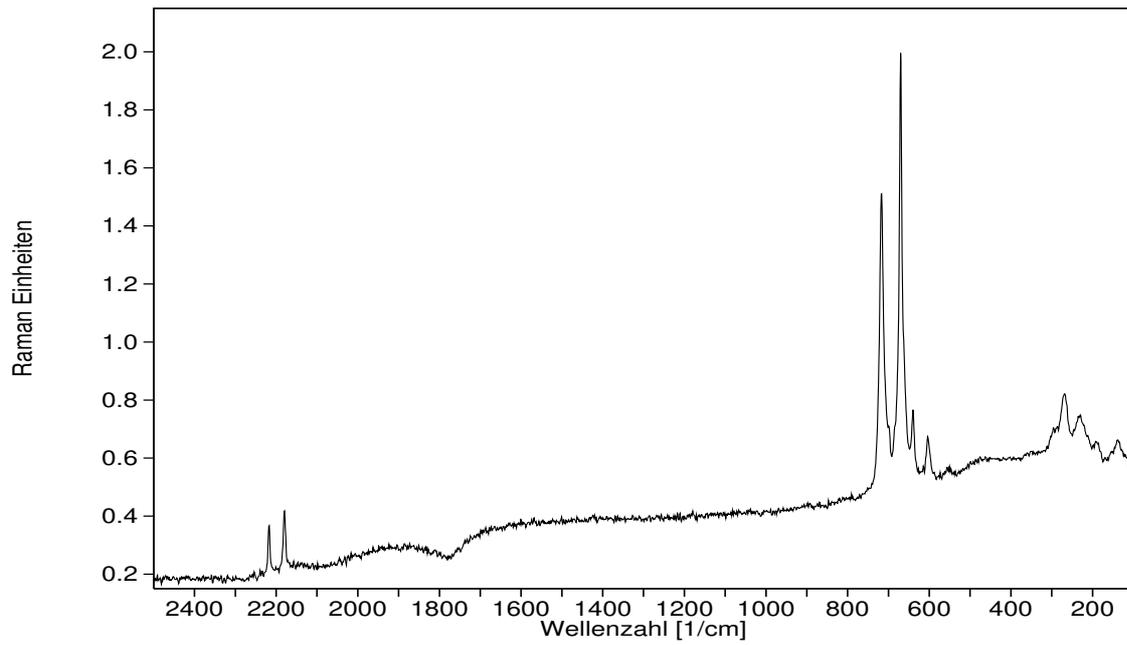


Abbildung 8.7: Raman-Spektrum von  $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ .

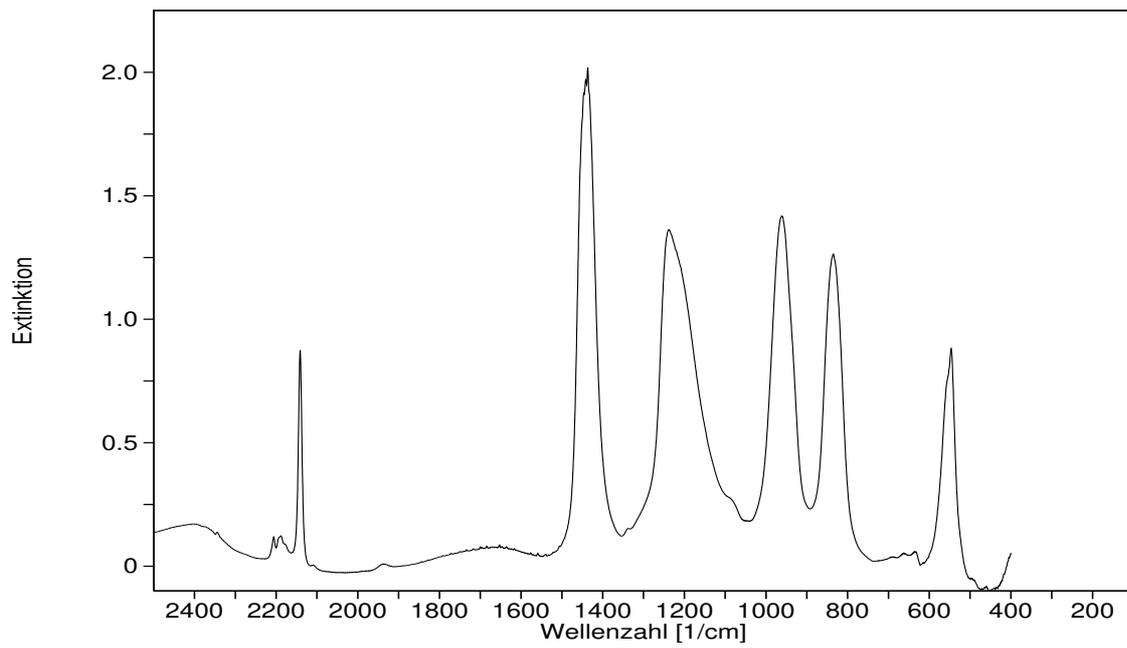


Abbildung 8.8: Infrarot-Spektrum von  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$ .

Tabelle 8.4: Experimentelle und berechnete [85] Schwingungswellenzahlen<sup>†</sup> für  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$			$[\text{Rh}({}^{13}\text{CO})_4]^+$			Aktivität	Zuordnung
exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$	exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$		
2216 s	2199	-17	2164	2147	-17	Ra	$A_{1g} (\nu_{\text{CO}})$
(2217 m)		(-18)					
2177 s	2151	-26	2127	2101	-26	Ra	$B_{1g} (\nu_{\text{CO}})$
(2180 m)		(-29)					
2141 vs	2120	-21	2094	2072	-22	IR	$E_u (\nu_{\text{CO}})$

<sup>†</sup> Die Werte in Klammern gelten für  $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ .

## NMR-Spektroskopie

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wird etwa 1 mL einer frisch synthetisierten  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ -Fluorsulfonsäurelösung unter Schutzgasatmosphäre in ein NMR-Röhrchen mit rotationssymmetrischen PTFE-Ventil abgefüllt, mit 0.5 bar CO bei 25 °C beaufschlagt und vakuumdicht verschlossen. Die temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Kations  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  sind in Abb. 8.9 dargestellt. Bei 23 °C ist ein Singulett bei 172.5 ppm zu erkennen, das sich mit abnehmender Temperatur stark verbreitert. Unterhalb der Koaleszenztemperatur  $T_C$  von  $-68$  °C bildet sich ein Dublett bei 173.5 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 61.1 Hz heraus. Dieser Wert liegt im Bereich von typischen Rh-C Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{Rh}-\text{C}}$  [71]. Der Unterschied der chemischen Verschiebung von 1 ppm zwischen der Signallage des Singulett und dem Schwerpunkt des Dubletts erklärt sich durch Meßungenauigkeiten aufgrund der Messungen über einen sehr großen Meßbereich von  $\pm 106$  °C.

Durch eine komplette Linienformanalyse (s. Tab. 8.5) lassen sich über eine Auswertung nach Arrhenius und Eyring folgende thermodynamischen Daten ermitteln.

$$E_A = 38.5 \pm 0.5 \text{ kJmol}^{-1} \quad (\text{Arrhenius})$$

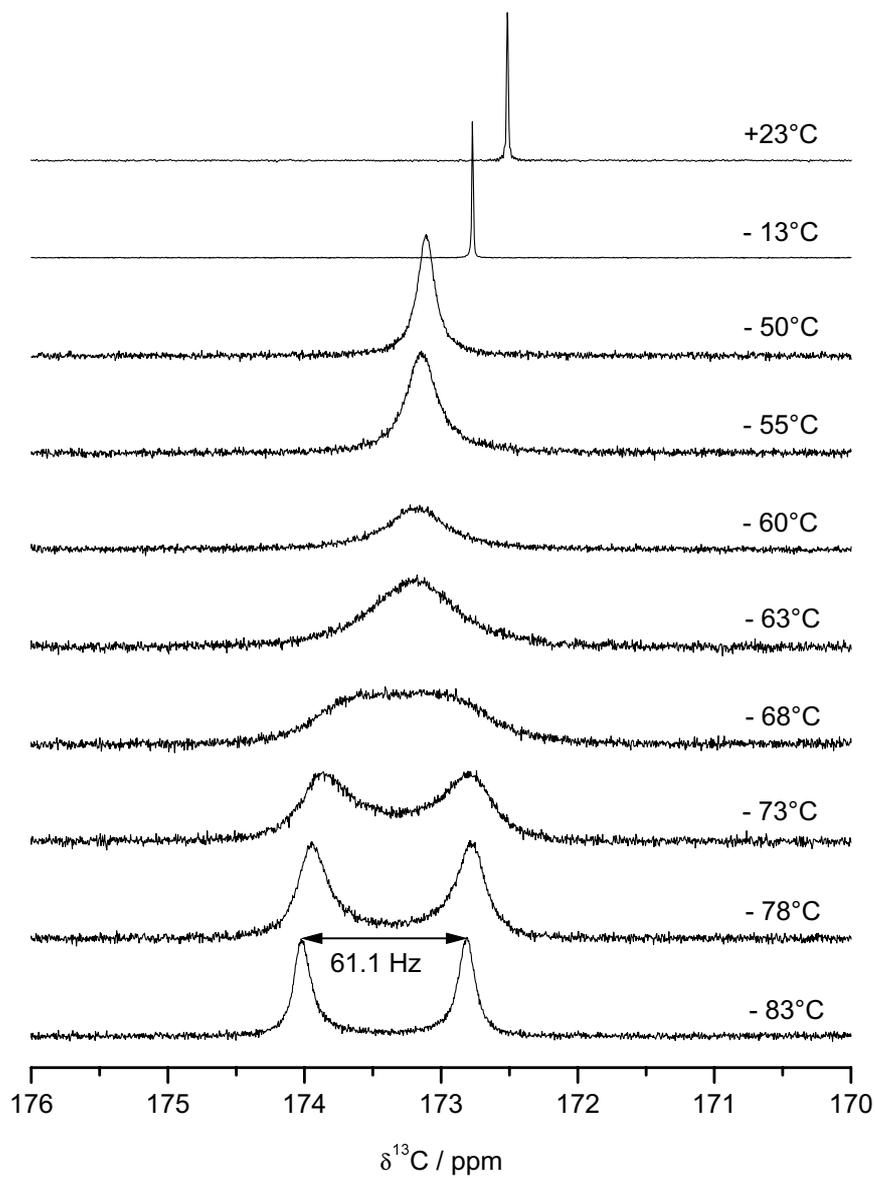
$$\Delta H^\ddagger = 36.0 \pm 0.5 \text{ kJmol}^{-1} \quad (\text{Arrhenius})$$

$$\Delta H^\ddagger = 36.8 \pm 0.5 \text{ kJmol}^{-1} \quad (\text{Eyring})$$

$$\Delta S^\ddagger = 175.1 \pm 2.6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (\text{Eyring})$$

$$\Delta G_{298}^\ddagger = -48.5 \pm 2.6 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (\text{Eyring})$$

Die nach Arrhenius und Eyring berechneten Werte für die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

Abbildung 8.9: Temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$ .

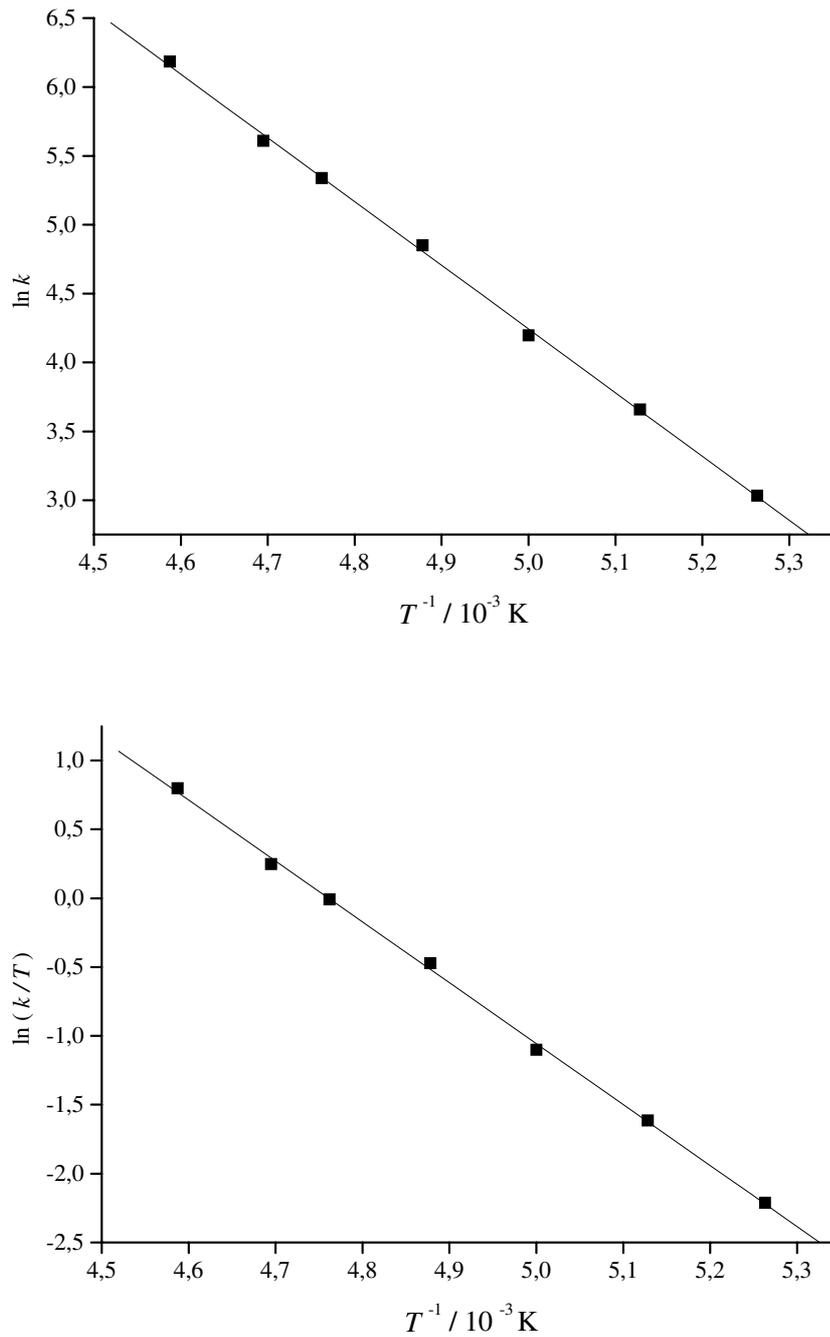


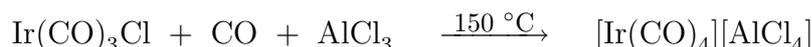
Abbildung 8.10: Arrhenius- (oben) und Eyring-Plot (unten) der dynamischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$ .

Tabelle 8.5: Wertetabelle der dynamischen  $^{13}\text{C}$ -NMR Experimente des Kations  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in Fluorsulfonsäure.

$T/K$	$T^{-1} / 10^{-3}K$	$k / \text{s}^{-1}$	$\ln k$	$\ln (k/T)$
190	5.263	20.8	3.034	-2.213
195	5.128	38.9	3.660	-1.613
200	5.000	66.5	4.197	-1.101
205	4.878	127.9	4.851	-0.472
210	4.762	208.3	5.339	-0.008
213	4.695	273.2	5.610	0.249
218	4.587	485.4	6.185	0.801

## 8.5 $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$

### 8.5.1 Synthese



0.2 g einer gut durchmengten, equimolaren Mischung aus  $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$  und  $\text{AlCl}_3$  werden in einem Duranglasrohr (Länge: 200 mm, Inndurchmesser: 6 mm) eingewogen und bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  soviel CO aufkondensiert, daß sich bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  in dem Rohr ein CO-Druck von 3 bar einstellen kann. Nach dem Abschmelzen wird das Glasrohr für zwölf Stunden vollständig in ein Ölbad ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) eingetaucht. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei sich aus der dunkelroten Schmelze ein dunkelgelber, wachsartiger Feststoff bildet, der sehr hydrolyseempfindlich ist.

### 8.5.2 Charakterisierung

#### Schwingungsspektroskopie

Die Auflistung der dem Kation  $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$  des auf S. 72 beschriebenen Produktgemisches<sup>1</sup> zugeordneten Banden sowie ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten erfolgt in Tab. 8.6 nur für den CO-Streckschwingungsbereich. Die anderen Fundamentalschwingungen des Kations und des Anions sind aufgrund der starken Fluoreszens in den Ramanspektren nicht zu erkennen. Die Zuordnung der IR-aktiven Bande bei  $2125\text{ cm}^{-1}$  erfolgt in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Bande [84]. Die experimentellen Kraftkonstanten im  $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$  errechnen sich unter diesen Annahmen zu:

$$k_{\text{CO}} = 18.80 \times 10^2 \text{ N/m}$$

$$k_t = 0.59 \times 10^2 \text{ N/m}$$

$$k_c = 0.20 \times 10^2 \text{ N/m}$$

---

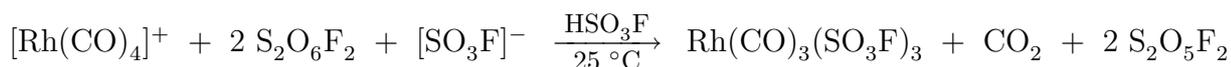
<sup>1</sup>im folgenden als „ $[\text{Ir}(\text{CO})_4][\text{AlCl}_4]$ “ bezeichnet

Tabelle 8.6: Experimentelle und berechnete [85] Schwingungswellenzahlen für „ $[\text{Ir}(\text{CO})_4][\text{AlCl}_4]$ “ in  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{Ir}(\text{CO})_4][\text{AlCl}_4]$			$[\text{Ir}^{13}\text{CO}][\text{AlCl}_4]$			Aktivität	Zuordnung
exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$	exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$		
2216 s	2200	-16		2147		Ra	$A_{1g}(\nu_{\text{CO}})$
2170 s	2150	-20		2099		Ra	$B_{1g}(\nu_{\text{CO}})$
2125 vs	2112	-13		2064		IR	$E_u(\nu_{\text{CO}})$

## 8.6 *mer*-Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub>

### 8.6.1 Synthese



In einem Schenkel eines Doppelkolbens (s. Abb. 10.1.1c, S. 99) wird eine frische Lösung von  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in Fluorsulfonsäure hergestellt und das überschüssige CO bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt. Ohne zwischenzeitliches Erwärmen wird ein dreifacher, molarer Überschuß an  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  aufkondensiert und die Reaktionsmischung auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Innerhalb weniger Minuten verfärbt sich die bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  kräftig gerührte Reaktionslösung unter heftiger Gasentwicklung orange. Nach zwei weiteren Stunden Reaktionszeit werden bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und daraufhin ein dreifacher, molarer Überschuß an  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  aufkondensiert.

Innerhalb weiterer zwölf Stunden Reaktionszeit bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich unter kräftigem Rühren ein gelbweißer Feststoff. Das entstandene Produkt wird durch mehrmaliges Abdekantieren der gelborangen Mutterlauge und Zurückkondensieren des  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ -Gemisches auf den Feststoff solange gewaschen, bis das *mer*-Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub> in Form eines gelblweißen, feinpulverigen Feststoffs zurückbleibt.

Das Produkt wird anschließend im Vakuum bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

### 8.6.2 Charakterisierung

#### Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektren des *mer*-Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub> sind in den Abb. 8.11 und 8.12 dargestellt. Eine genaue Zuordnung der gemessenen Banden und ein Vergleich mit den Schwingungsspektren des Ir(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub> [31] erfolgt in Tab. 8.7 nur für den CO-Streckschwingungsbereich. Die Vielzahl der anderen Banden werden den verschiedenen Schwingungsmoden der Fluorosulfat-Gruppen in Anlehnung an [31] zugeordnet.

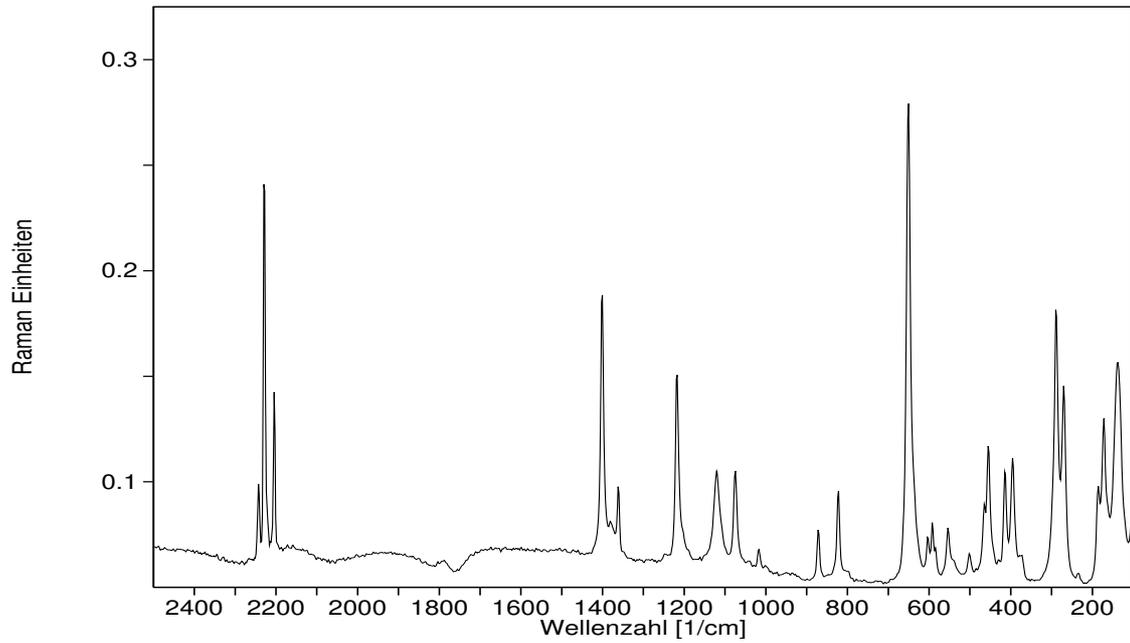
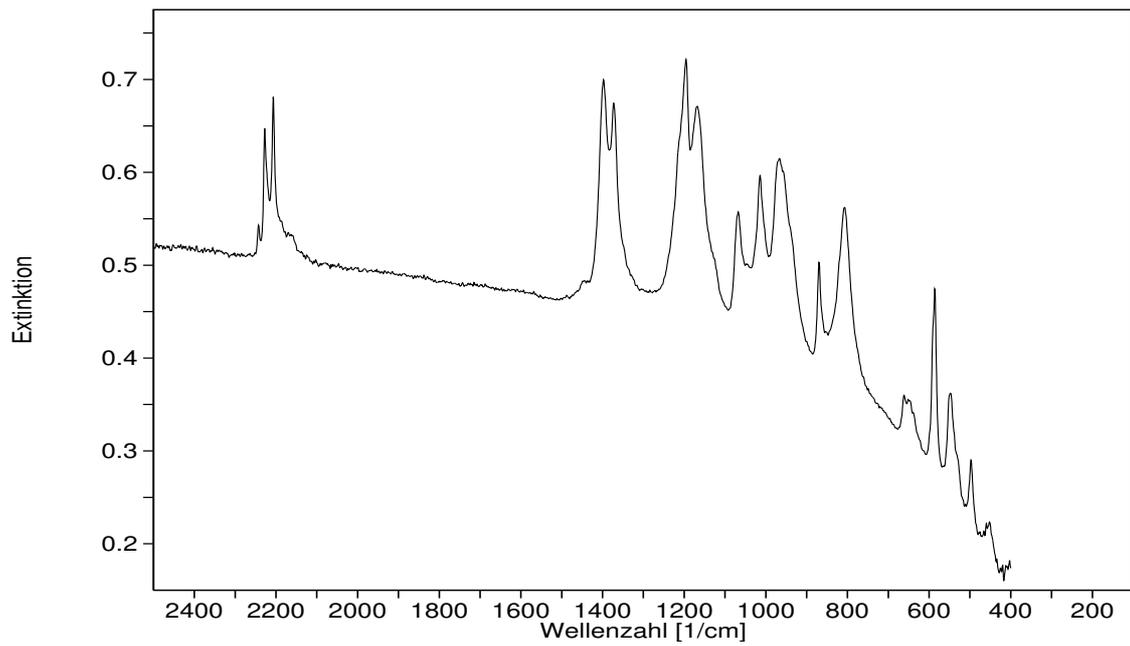
Abbildung 8.11: Raman-Spektrum von *mer*-Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub>.Abbildung 8.12: Infrarot-Spektrum von *mer*-Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub>.

Tabelle 8.7: Experimentell ermittelte Schwingungswellenzahlen für  $mer\text{-Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  und  $mer\text{-Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$  [31] in  $\text{cm}^{-1}$ .

$mer\text{-Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$		$mer\text{-Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$		Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	
2243 w	2243 vw	2249 vs	2294 w	$A_1 (\nu_{\text{CO}})$
2229 s	2228 s	2206 w	2208 s	$A_1 (\nu_{\text{CO}})$
2205 s	2206 s	2196s	2198 s	$B_2 (\nu_{\text{CO}})$
1401 s	1398 vs		1409 s	} $[\text{SO}_3\text{F}]$ bzw. nicht zugeordnet
1381 vw	1373 vs	1380 m	1394 vs	
1361 w				
1218 s	1196 vs	1215 s	1213 s	
1120 w	1168 vs			
1075 w	1068 s	1056 m	1030 s	
1018 vw	1014 s	1024 m	1011 s	
		1007	987 vs	
			932 w	
	967 vs			
871 w	870 m			
822 w	807 m	825 m	829 s	
		815 w	818 s	
			802 s	
651 vs	661 s		658 m	
		640 s	643 m	
603 vw				
592 vw				
585 vw	586 s	585 w	595 s	
554 vw	548 w	554 m	548 m	
		543 m	530 s	
501 vw	497 w	512 m		
465 vw				
455 w		450 m	451 s	
414 w				
396 w		403 w		
289 s				
270 s		276 s		
185 vw				
172 w				
138 s		137 s		

## 8.7 $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$

### 8.7.1 Synthese



In einem 100 mL PFA-Kolben werden zu 0.155 g (0.4 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  jeweils 2 mL  $\text{SbF}_5$  und HF kondensiert. Anschließend wird soviel CO einkondensiert, daß sich im Kolben bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ein CO-Druck von 2 bar einstellen kann.

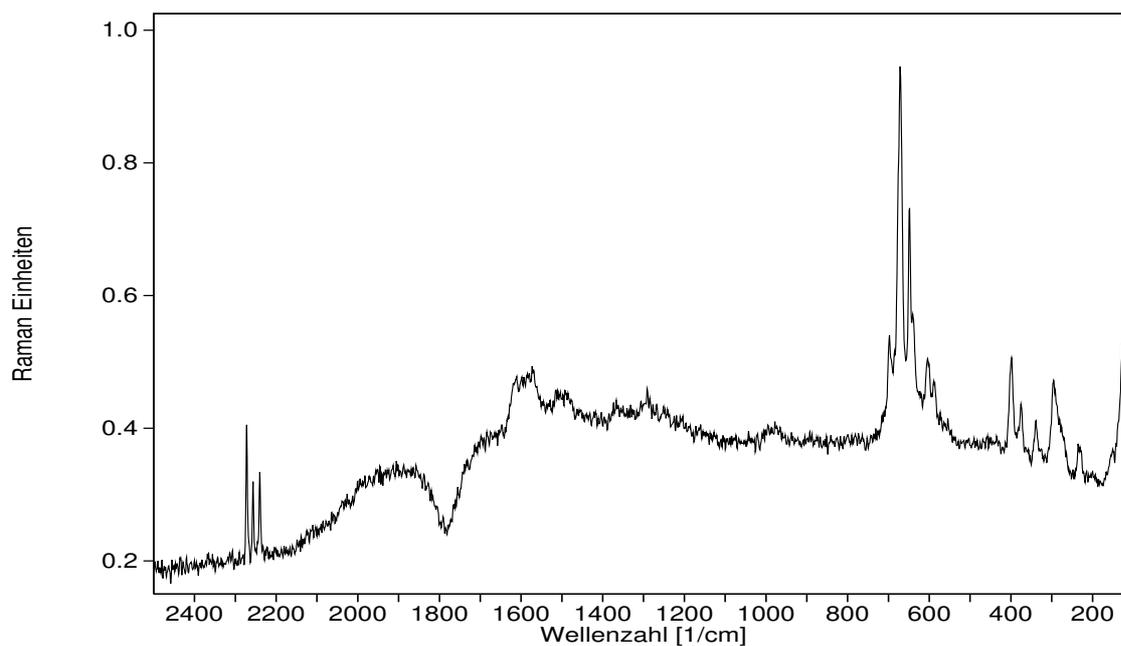
Die Reaktionsmischung wird bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  für drei Stunden kräftig gerührt, wobei sich die zunächst schwarzrote Suspension zunehmend aufhellt. Nach weiteren drei Tagen Reaktionszeit bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ohne Rühren und unter mehrfachem Umschwenken des Kolbens bildet sich ein schwachgelber Niederschlag, der anschließend im Vakuum vollständig getrocknet wird. Dieser getrocknete Feststoff enthält sowohl das Redoxprodukt  $\text{SbF}_3 \cdot \text{SbF}_5$  in Form eines grauweißen, amorphen Pulvers als auch das Salz  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  in Form gelblicher Kristalle.

Aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten beider Bestandteile gelingt eine Trennung durch Umkristallisation in wasserfreier HF nicht.

### 8.7.2 Charakterisierung

#### Schwingungsspektroskopie

Das Ramanspektrum des  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  ist in Abb. 8.13 dargestellt. Das IR-Spektrum ist nicht abgebildet, da von dem reinen Produkt kein Spektrum gemessen werden konnte. Die Zuordnung der gemessenen Banden sowie ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten erfolgt in Tab. 8.8.

Abbildung 8.13: Raman-Spektrum von  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ .Tabelle 8.8: Experimentelle und berechnete [88] Schwingungswellenzahlen für  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman			IR			Zuordnung
exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$	exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$	
2272 s	2245	-27	n.b.	2245		$A_1 (\nu_{\text{CO}})$
2257 m	2222	-35	inaktiv	inaktiv		$B_1 (\nu_{\text{CO}})$
2240 m	2196	-44	n.b.	2196		$A_1 (\nu_{\text{CO}})$
n.b.	2205		2233 s	2205	-28	$E (\nu_{\text{CO}})$
398 m	394	-4	n.b.	398		$A_1 (\nu_{\text{RhC}})$
339 w	320	-19	n.b.	320		$A_1 (\nu_{\text{RhCl}})$

## Röntgenstrukturanalyse

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  ist in Abb. 8.14 dargestellt<sup>1</sup>. Die experimentell bestimmten und theoretischen [85] internen Bindungsparameter des Kations  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$  sind in Tab. 8.9, die Einzelheiten der Bestimmung der Kristalldaten sowie die vollständigen experimentellen internen Bindungsparameter sind ab S. 104 aufgeführt.

Der gemittelte RhC-Bindungsabstand im Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$  von 201.1 pm liegt deutlich über dem Mittelwert von 184.7 pm, der anhand 238 in der Cambridge Structural Database (CSD) registrierten Kristallstrukturen von Rhodiumverbindungen mit terminalen CO-Liganden ermittelt wurde [87]. Der gemittelte CO-Bindungsabstand im Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$  liegt dagegen mit 110.1 pm unterhalb dem anhand von 10022 im CSD registrierten Kristallstrukturen für Komplexe mit terminalen CO-Liganden berechneten Mittelwert von 114.5 pm [87].

Dieses Ergebnis bestätigt den mithilfe schwingungsspektroskopischer Daten getroffenen Rückschluß, daß die RhC- $\pi$ -Rückbindung hier nur eine sehr untergeordnete Rolle (verlängerte RhC-Bindung, verkürzte CO-Bindung) spielt.

---

<sup>1</sup>Die Abbildung wurde mithilfe des Programms *Ortep-3 for Windows* erstellt [86].

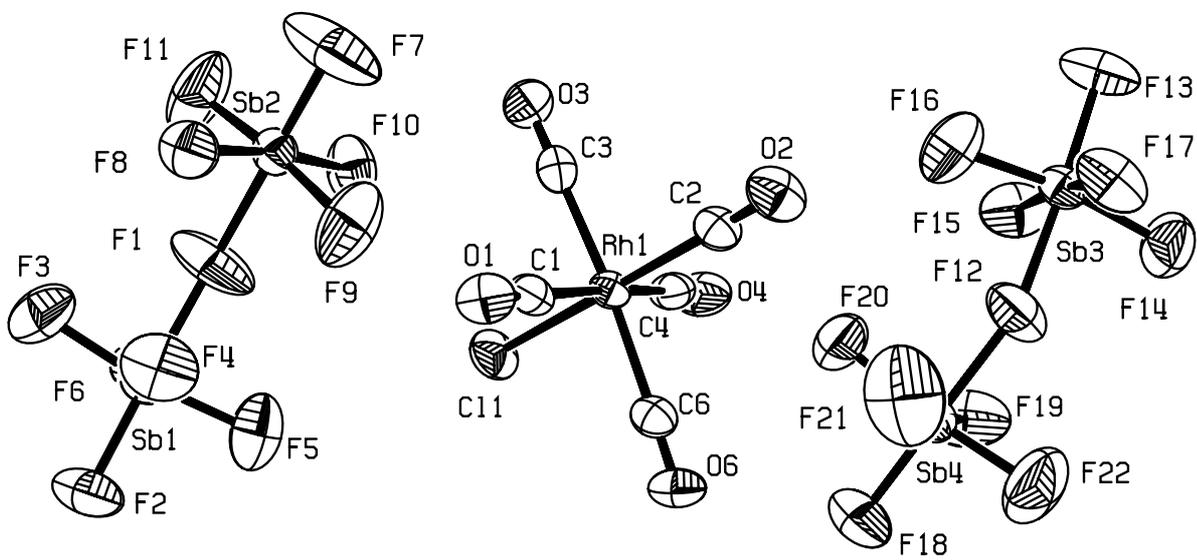


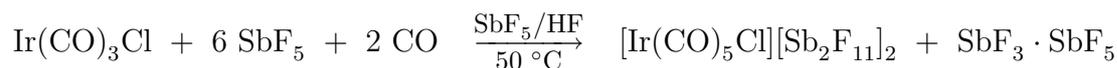
Abbildung 8.14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ . Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 8.9: Experimentelle und berechnete [88] Bindungsabstände und -winkel im Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$ .

A	B	$d(\text{AB}) / \text{pm}$		A	B	C	$\angle(\text{ABC}) / ^\circ$	
		exp.	BP86/ECP2				exp.	BP86/ECP2
Rh(1)	C(1)	199.9(12)	202.0	C(1)	Rh(1)	C(6)	90.1(4)	
Rh(1)	C(2)	203.2(12)	203.5	C(1)	Rh(1)	C(2)	92.6(4)	94.6
Rh(1)	C(3)	201.5(10)	202.0	C(1)	Rh(1)	C(3)	90.3(4)	
Rh(1)	C(4)	200.8(11)	202.0	C(1)	Rh(1)	C(4)	173.5(5)	
Rh(1)	C(6)	200.0(10)	202.0	C(2)	Rh(1)	C(3)	91.1(4)	94.6
Rh(1)	Cl(1)	229.4(3)	236.8	C(2)	Rh(1)	C(4)	94.0(4)	94.6
O(1)	C(1)	110.7(14)	112.6	C(2)	Rh(1)	C(6)	94.7(4)	94.6
O(2)	C(2)	108.7(15)	112.8	C(3)	Rh(1)	C(4)	89.3(4)	
O(3)	C(3)	110.7(13)	112.6	C(3)	Rh(1)	C(6)	174.2(5)	
O(4)	C(4)	110.2(14)	112.6	C(4)	Rh(1)	C(6)	89.6(4)	
O(6)	C(6)	110.3(12)	112.6	Cl(1)	Rh(1)	C(1)	88.3(3)	
				Cl(1)	Rh(1)	C(2)	178.9(3)	
				Cl(1)	Rh(1)	C(3)	88.3(3)	
				Cl(1)	Rh(1)	C(4)	85.1(3)	
				Cl(1)	Rh(1)	C(6)	86.0(3)	
				Rh(1)	C(1)	O(1)	179.5(8)	177.4
				Rh(1)	C(2)	O(2)	179.3(9)	
				Rh(1)	C(3)	O(3)	179.7(10)	177.4
				Rh(1)	C(4)	O(4)	176.9(10)	177.4
				Rh(1)	C(6)	O(6)	179.0(10)	177.4

## 8.8 [Ir(CO)<sub>5</sub>Cl][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub>

### 8.8.1 Synthese



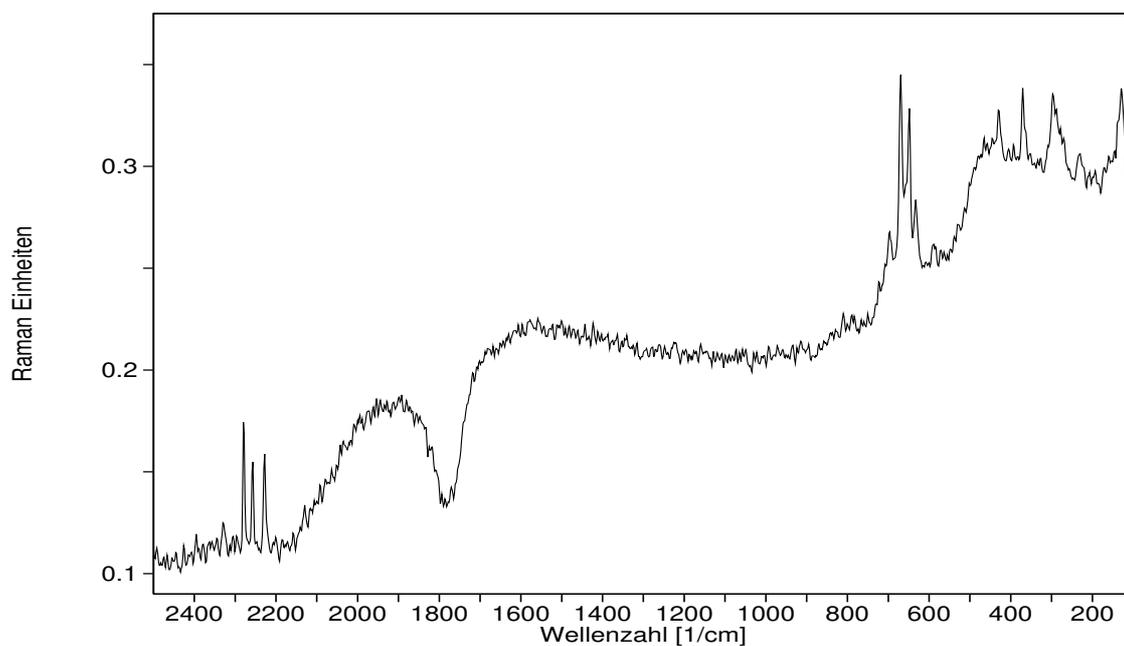
In einem 100 mL PFA-Kolben werden zu 155 mg (0.5 mmol) Ir(CO)<sub>3</sub>Cl bei −196 °C jeweils 2 mL SbF<sub>5</sub> und HF kondensiert. Anschließend wird soviel CO dazukondensiert, daß sich bei 25 °C ein CO-Druck von 2 bar einstellen kann.

Die Reaktionsmischung wird bei 50 °C über zwei Tage kräftig gerührt, wobei sich die zunächst schwarze Suspension zunehmend aufhellt, bis letztlich ein grauweißer, amorpher Feststoff übrigbleibt, der im Vakuum vollständig getrocknet wird.

### 8.8.2 Charakterisierung

#### Schwingungsspektroskopie

Das Ramanspektrum des [Ir(CO)<sub>5</sub>Cl][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> ist in Abb. 8.15 dargestellt. Das IR-Spektrum ist nicht abgebildet, da von dem reinem Produkt kein Spektrum gemessen werden konnte. Die Zuordnung der gemessenen Banden sowie ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten erfolgt in Tab. 8.10.

Abbildung 8.15: Raman-Spektrum von  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ .Tabelle 8.10: Experimentelle und berechnete [88] Schwingungswellenzahlen für  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman			IR			Zuordnung
exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$	exp.	BP86/ECP2	$\Delta\nu$	
2279 s	2252	-27	2279	2252	-27	$A_1 (\nu_{\text{CO}})$
2257 m	2224	-33	inaktiv	inaktiv		$B_1 (\nu_{\text{CO}})$
2228 m	2181	-47	2227 s	2181	-46	$A_1 (\nu_{\text{CO}})$
n.b.	2203		2232 vs	2203	-29	$E (\nu_{\text{CO}})$
430m	425	-5	n.b.	425		$A_1 (\nu_{\text{IrC}})$
371m	341	-30	n.b.	341		$A_1 (\nu_{\text{IrCl}})$



# 9 Diskussion und Ausblick

## 9.1 Hexacarbonyl-Kationen

### 9.1.1 Synthesen

Das Kation  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  ist das bisher einzig bekannte Beispiel für einen homoleptischen Carbonylkomplex eines dreiwertigen Metalls. Der Existenzbereich der isosteren Hexacarbonyle der  $d^6$ -Metalle konnte damit auf die neunte Nebengruppe ausgedehnt werden. Die reduktive Carbonylierung von hochvalenten Metallfluoriden, in diesem Fall Iridiumhexafluorid, hat sich als lohnende Synthesestrategie herausgestellt. Nach diesem Prinzip gelangen ebenfalls die Synthese der bereits bekannten Salze  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  und  $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  aus  $\text{OsF}_6$  bzw.  $\text{PtF}_6$ . Auf den Einsatz von kommerziell nicht erhältlichem  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  und Fluorsulfonsäure kann hierbei verzichtet werden. Darüberhinaus sind die Reaktionen bei moderaten Druck- und Temperaturbedingungen innerhalb weniger Stunden abgeschlossen. Dagegen steht als Nachteil die Verwendung aggressiver Metallfluoride, zu deren Herstellung elementares Fluor und im Fall des Platins drastische Reaktionsbedingungen notwendig sind.

Mit der Synthese des Kations  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  scheint die höchst mögliche Oxidationsstufe eines Hexacarbonyl-Kations erreicht zu sein. Das in der Reihe der Metalle mit  $d^6$ -Elektronenkonfiguration folgende Carbonylkation  $[\text{Pt}(\text{CO})_6]^{4+}$  läßt sich in supersauren Medien weder durch reduktive Carbonylierung von  $\text{PtF}_6$  noch durch direkte Carbonylierung unter Erhalt der Oxidationsstufe IV aus  $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$  darstellen. Erfolgsversprechender wäre eine mögliche Synthese von  $[\text{Rh}(\text{CO})_6]^{3+}$  aus  $\text{RhF}_6$  durch reduktive Carbony-

lierung. Die Schwierigkeit hierbei ist die Synthese des Ausgangsproduktes  $\text{RhF}_6$ , welches in grösseren Mengen nur durch Verbrennung eines elektrisch geheizten Rhodiumdrahtes in Fluoratmosphäre sinnvoll zu erhalten ist.

### 9.1.2 Spektroskopische Trends der Hexacarbonyl-Kationen

Mit den höchstliegenden CO-Streckschwingungen und der größten CO-Kraftkonstante aller bisher bekannten, oktaedrisch koordinierten Metallhexacarbonyle sowie der geringsten  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung aller Metallcarbonyl-Komplexe überhaupt nimmt das Kation  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  in seinen spektroskopischen Eigenschaften eine besondere Stellung ein.

Die Übersicht der bisher bekannten, homoleptischen Hexacarbonyle der  $d^6$ -Metalle zeigt, daß im Gegensatz zu den kationischen alle anionischen und neutralen Hexacarbonyle der Nebengruppen 4–9 bekannt sind (Tab. 9.1).

Die Zunahme des  $\pi$ -Rückbindungsanteils mit steigender negativer Ladung am Zentralatom und die damit verbundene, stabilisierende Wirkung begründet die eher leichte Zugänglichkeit der anionischen und neutralen Metallcarbonyle. Dagegen wird die Synthese der Metallcarbonyle mit steigender positiver Ladung erschwert, da diese, neben dem Rückgang der stabilisierenden M–CO  $\pi$ -Wechselwirkung, sehr leicht nukleophil angegriffen und substituiert werden können. So gelingt die Darstellung der Kationen – mit Ausnahme der Elemente der Mangangruppe – nur in supersauren Medien.

Tab. 9.1 zeigt eine Zusammenstellung der Schwingungsspektren (CO-Streckschwingungsbereich) aller bisher bekannten, isosteren Hexacarbonyle der  $5d$ -Metalle und Abb. 9.2 die Abhängigkeit der CO-Kraftkonstanten<sup>1</sup> sowie der  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von der Ordnungszahl bzw. Ladung des Metalls. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten des freien CO und des Kations  $[\text{HCO}]^+$  angegeben.

Alle drei CO-Streckschwingungen verschieben sich mit zunehmender Oxidationsstufe des Metalls zu höheren Wellenzahlen. Während sich der Abstand zwischen den beiden

<sup>1</sup>Die Raman-Spektren von  $[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-}$  und  $[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$  sind bisher nicht bekannt. Die Kraftkonstanten wurden durch Extrapolation aus dem linearen Zusammenhang zwischen  $\nu_{\text{CO}}^2(\text{F}_{1u})$  und  $k_{\text{CO}}$  der restlichen vier  $[\text{M}(\text{CO})_6]$ -Spezies zu  $12.8$  und  $14.2 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$  abgeschätzt.

ramanaktiven Banden  $A_{1g}$  und  $E_g$  kontinuierlich von  $105\text{ cm}^{-1}$  im  $W(\text{CO})_6$  bis hinunter auf  $19\text{ cm}^{-1}$  im Kation  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  verringert, nimmt die totalsymmetrische  $A_{1g}$ -Bande an Intensität relativ zur  $E_g$ -Bande zu. Die Ursache für diesen Trend vom  $W(\text{CO})_6$  bis zum  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  ist in der abnehmenden elektronischen Schwingungskopplung der CO-Liganden zu suchen.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung ist ebenfalls von der Oxidationsstufe der Metalle abhängig. Sie korreliert mit der Bindungsordnung im CO und ist der Stärke der  $\pi$ -Rückbindung direkt proportional, d.h. mit abnehmender  $\pi$ -Wechselwirkung verringert sich die chemische Verschiebung [89]. Mit wachsender Ladung am Zentralatom von -2 nach +3 sinken die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, während die CO-Kraftkonstanten gleichzeitig steigen.

Aufgrund des Trends der spektroskopischen Daten läßt sich zusammenfassend feststellen, daß mit zunehmender positiver Ladung und abnehmender Elektronendichte das Metallatom immer weniger in der Lage ist, Elektronen für die  $\pi$ -Rückbindung zu liefern. Als Konsequenz erhöhen sich kontinuierlich die Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen und die CO-Kraftkonstanten, während die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung geringer wird.

Dieser Trend ließe sich über die Gruppe 9 hinaus verfolgen, wenn die isosteren Spezies  $[\text{Pt}(\text{CO})_6]^{4+}$  und  $[\text{Au}(\text{CO})_6]^{5+}$  existent wären. Die Kationen  $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$  ( $d^8$ , quadratisch planar) und  $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$  ( $d^{10}$ , linear) sind die von diesen Metallen bisher bekannten Carbonylkationen mit dem höchsten CO-Gehalt.

Tabelle 9.1: Zusammenstellung der bekannten d<sup>6</sup>-Metallhexacarbonyle [M<sup>n</sup>(CO)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> mit spektroskopischen Daten

<b>Gruppe</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	
<b>M<sup>n</sup></b>	<b>Ti<sup>2-</sup></b>	<b>V<sup>-</sup></b>	<b>Cr<sup>0</sup></b>	<b>Mn<sup>+</sup></b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>3+</sup></b>	
A <sub>1g</sub>	1/cm	2020 [67]	2119 [67]	2185 [20]	2241 [16]		
E <sub>g</sub>	1/cm	1895 [67]	2027 [67]	2128 [20]	2220 [16]		
F <sub>1u</sub>	1/cm	1748 [90]	1858 [67]	2000 [67]	2100 [20]	2204 [16]	
δ <sup>13</sup> C	1/cm	246 [90]	224 [91]	212 [92]	195 [20]	179 [16]	
<b>M<sup>n</sup></b>	<b>Zr<sup>2-</sup></b>	<b>Nb<sup>-</sup></b>	<b>Mo<sup>0</sup></b>	<b>Tc<sup>+†</sup></b>	<b>Ru<sup>2+</sup></b>	<b>Rh<sup>3+</sup></b>	
A <sub>1g</sub>	1/cm		2121 [67]		2254 [19]		
E <sub>g</sub>	1/cm		2025 [67]		2222 [19]		
F <sub>1u</sub>	1/cm	1757 [90]	2000 [67]		2199 [19]		
δ <sup>13</sup> C	ppm	245 [90]	217 [90]	204 [92]	166 [19]		
<b>M<sup>n</sup></b>	<b>Hf<sup>2-</sup></b>	<b>Ta<sup>-</sup></b>	<b>W<sup>0</sup></b>	<b>Re<sup>+</sup></b>	<b>Os<sup>2+</sup></b>	<b>Ir<sup>3+</sup></b>	
A <sub>1g</sub>	1/cm		2126 [67]	2197 [20]	2259 [19]	2295 [20]	
E <sub>g</sub>	1/cm		2021 [67]	2122 [20]	2218 [19]	2276 [20]	
F <sub>1u</sub>	1/cm	1757 [90]	1850 [66]	1998 [67]	2084 [20]	2190 [19]	2254 [20]
δ <sup>13</sup> C	ppm	244 [90]	211 [92]	192 [92]	171 [20]	147 [19]	121 [20]

† obwohl [Tc(CO)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> bekannt sein soll, fehlen spektroskopische Daten

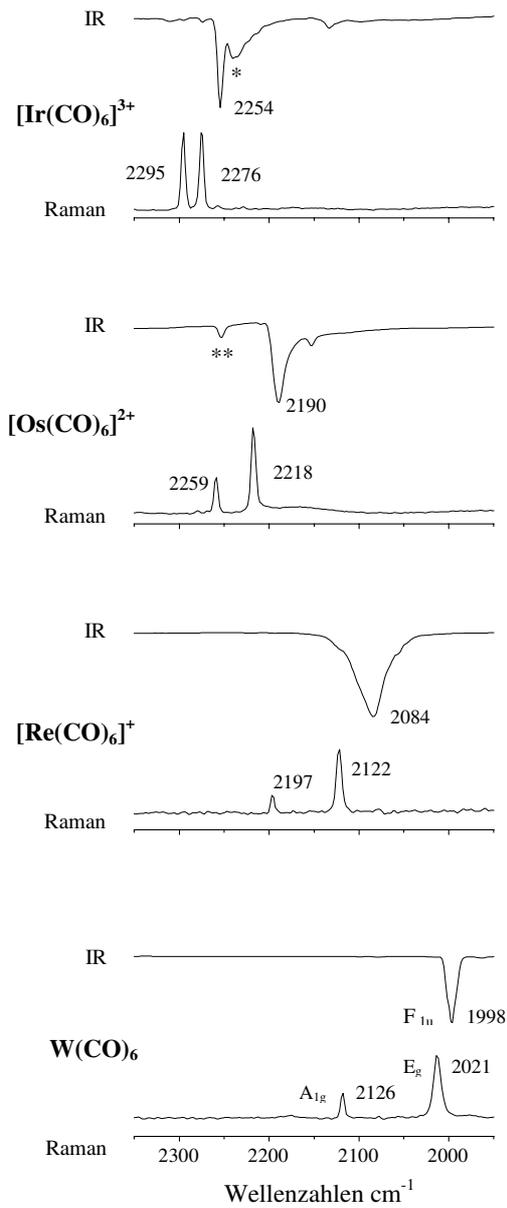


Abbildung 9.1: Schwingungsspektren ( $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich) der bekannten isosteren Hexacarbonyl-Spezies  $[\text{M}(\text{CO})_6]^{n+}$  ( $n=0-3$ ) der 5d-Metalle (\*, \*\* Hydrolyseprodukte).

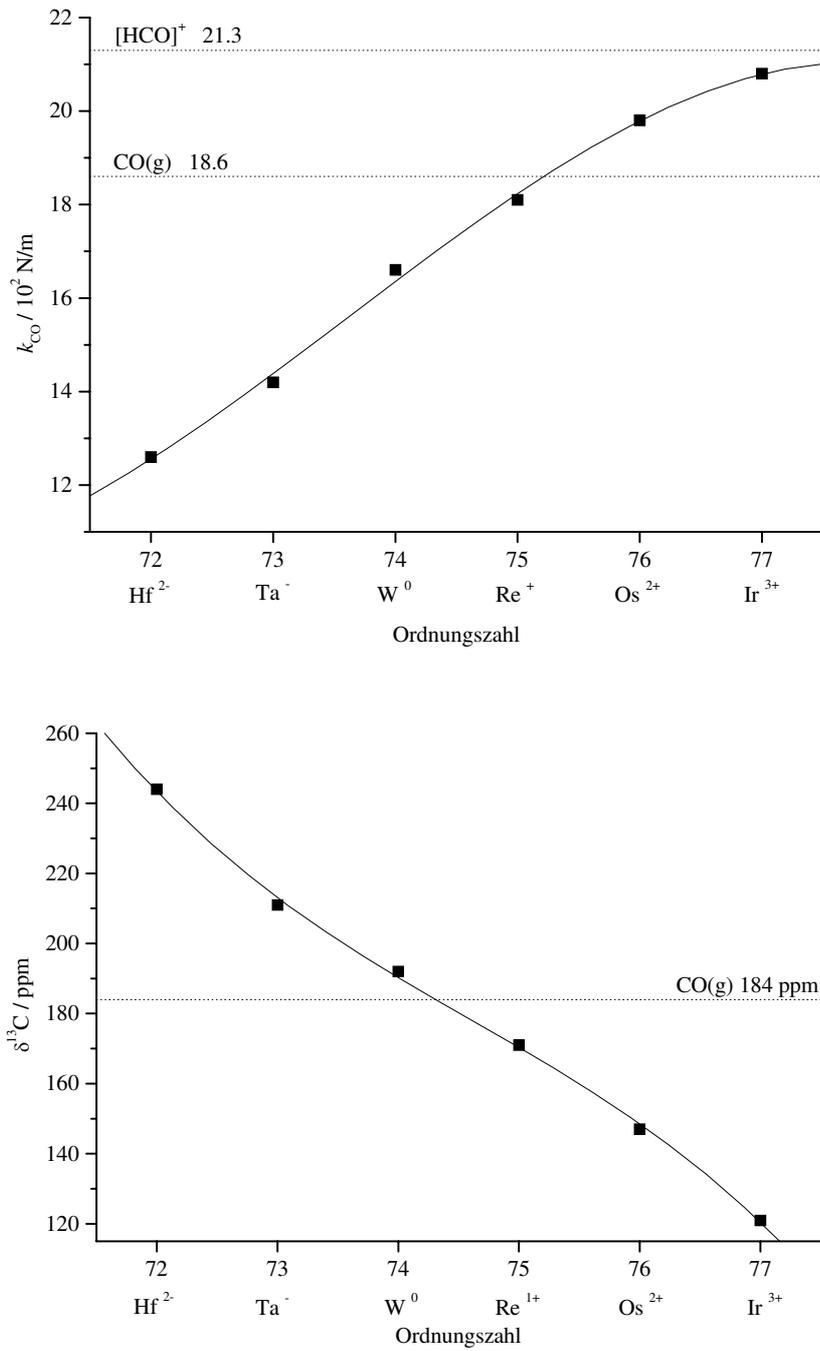


Abbildung 9.2: CO-Kraftkonstanten  $k_{CO}$  (oben) und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung  $\delta^{13}\text{C}$  (unten) der bekannten isosteren der bekannten isosteren Hexacarbonyl-Spezies  $[\text{M}(\text{CO})_6]^n$  der 5d-Metalle in Abhängigkeit der Ordnungszahl.

## 9.2 Tetracarbonyl-Kationen

Mit der Synthese des Kations  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  ist es gelungen, den Existenzbereich homoleptischer Carbonylkationen auf das Element Rhodium auszudehnen. Obwohl es möglich war, das Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in Fluorsulfonsäure darzustellen sowie schwingungs- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch zu charakterisieren, bleibt das vornehmlichste Ziel, eine reproduzierbare Synthese des thermisch stabilen Salzes  $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$  zu entwickeln. Weitere Carbonylierungsversuche mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  sind erfolgsversprechend, die bisher nur unter oxidativer Carbonylierung zur Bildung des Pentacarbonylchlorid-Kations  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$  geführt haben. Innerhalb der Gruppe der homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen nimmt das  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  somit eine besondere Rolle ein, da die Verwendung supersaurer Medien zur Synthese hier an Grenzen stößt. Sowohl Antimonpentafluorid als auch Fluorsulfonsäure oxidieren Rhodium(I). Es ist bisher nicht reproduzierbar gelungen, das Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  unter Erhalt der Oxidationsstufe I in  $\text{SbF}_5$  zu synthetisieren. Die Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  als nichtoxidierendes, Lewis-saures Reaktionsmedium zur Darstellung des Salzes  $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{AlCl}_4]$  kann eine lohnende Synthese-strategie sein. Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen ersten Anzeichen für die Existenz des homologen Kations  $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$  könnten als Grundlage weiterer Synthesever-suche dienen.

Aus den Ergebnissen der dynamischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente von  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in Fluorsulfonsäure lassen sich wichtige Rückschlüsse auf das chemische Verhalten ziehen. Da es sich um ein koppelndes System ( $^1J_{\text{Rh}-\text{C}}$ ) handelt, bei dem die Kopplung nur bei Temperaturen weit unter  $25\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet wird, kann darauf geschlossen werden, daß die CO-Liganden am Rhodium permanent dissoziieren und assoziieren. Ob der Austausch des CO dabei über die Gasphase oder über gelöstes CO abläuft, bleibt offen.



Auf einen solchen dissoziativen Mechanismus deutet die positive Aktivierungsentropie von  $175.1\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  hin, da für einen bimolekularen Mechanismus gemäß



eine negative Aktivierungsentropie zu erwarten wäre [93].

Bei der Betrachtung der Zahlenwerte der mittels dynamischer NMR-Experimente bestimmten thermodynamischen Daten ist zu bedenken, daß insbesondere der Wert für  $\Delta S^\ddagger$  stark fehlerbehaftet ist, da bei der Auswertung der Spektren die transversale Relaxationszeit  $T_2$  über die Halbwertsbreiten der Signale bei tiefen Temperaturen bestimmt wird, die hier theoretisch nicht austauschverbreitert sein dürften. Die Aktivierungsentropie sollte deshalb nur bezüglich des Vorzeichens interpretiert werden. Die Aktivierungsenthalpie ist weniger und  $\Delta G_{298}^\ddagger$  kaum fehlerbehaftet, da letztere aus den kovarianten Größen  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta H^\ddagger$  berechnet wird, so daß sich der Fehler in  $\Delta G_{298}^\ddagger$  fast aufhebt.

Die Aktivierungsenthalpie liegt mit  $36.8 \text{ kJmol}^{-1}$  in der gleichen Größenordnung wie die von vergleichbaren Prozessen. So wurde die Aktivierungsenthalpie des CO-Austausches am  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in Toluol zu  $50.2 \text{ kJmol}^{-1}$  bestimmt [94]. Die Werte für verschiedene CO-Austauschprozesse an Gold- und Silbercarbonyl-Kationen in  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$  liegen im Bereich von  $65\text{--}75 \text{ kJmol}^{-1}$  [95]. Die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  ist der Energie des Schwingungsfreiheitsgrades, der im Übergangszustand in einen Translationsfreiheitsgrad überführt wird, und somit  $\nu_{MC}$  proportional. Da letzterer Wert bei allen Carbonylkomplexen sehr ähnlich ist, liegen auch die Werte für die  $\Delta H^\ddagger$  in der gleichen Größenordnung.

Eine weitergehende Interpretation des Reaktionsmechanismus durch Variation des Lösemittels durch Zugabe von  $\text{SbF}_5$ , wie z.B. in [95] beschrieben, ist aufgrund der hierbei eintretenden Oxidation des  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  nicht möglich. Da dieses nur in Gegenwart von Kohlenmonoxid in der Gasphase existent ist und freies CO in Fluorsulfonsäure praktisch unlöslich ist [14], ist ein Mechanismus nach (1) wahrscheinlicher.

Besonderes Interesse gilt dem Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  hinsichtlich einer eventuellen katalytischen Anwendung in der organischen Synthese. Quadratisch planare  $d^8$ -Spezies sind koordinativ ungesättigt und unterliegen somit bevorzugt einer reversiblen oxidativen Addition. Letztere ist in vielen katalytischen Prozessen der entscheidende Reaktionsprozeß, wobei sich besonders Verbindungen des einwertigen Rhodiums durch hohe Aktivität und Selektivität hervortun [96]. Für eine Überprüfung der katalytischen Aktivität des  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  ist es allerdings notwendig, dieses als thermisch stabiles Salz vorliegen zu haben, da es kaum organische Substrate gibt, die in Fluorsulfonsäure unzersetzt handhabbar sind. Die thermisch stabilen  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ -Salze der isosteren Kationen  $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$

(M=Pd, Pt) werden bereits eingehend auf ihre katalytische Aktivität in Polymerisationsreaktionen [97] und bei der Synthese tertiärer Carbonsäuren [98] untersucht.

### 9.3 *mer*-Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub>

Die unerwartete Synthese des Carbonylfluorosulfats *mer*-Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub> durch Oxidation von [Rh(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> mit S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub> in Fluorsulfonsäure stellt ein Indiz für die Bereitschaft des Kations [Rh(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> dar, oxidative Additionsreaktionen einzugehen. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die anschließende – zwar nicht reproduzierbare – Synthese des Salzes [Rh(CO)<sub>4</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>] durch Reduktion des *mer*-Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub> mit CO in SbF<sub>5</sub> gelungen ist. Zusammengenommen handelt es sich bei dieser Reaktionsfolge um eine oxidative Addition mit darauffolgender reduktiver Eliminierung. Diese Abfolge bildet den elementaren Schritt vieler katalytischer Prozesse.

Für eine genaue Charakterisierung des Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub> neben der Existenz des meridionalen auch die des facialen Isomeren in Lösung zu überprüfen. Da beide Isomere der entsprechenden Iridiumverbindungen bekannt sind [31], bieten sich vergleichende Studien an. Darüberhinaus sollte es wie beim Iridium möglich sein, aus Fluorsulfonsäure Einkristalle von *mer*-Rh(CO)<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub> für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

### 9.4 Pentacarbonylchlorid-Kationen

Durch die Umsetzung von [Ir(CO)<sub>3</sub>Cl]<sub>n</sub> mit CO in HF/SbF<sub>5</sub> ist es gelungen, eine gezielte Synthese für das im Arbeitskreis Aubke (Vancouver, Kanada) zufällig erhaltene [Ir(CO)<sub>5</sub>Cl][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> zu entwickeln. Dieses Pentacarbonylchlorid-Kation war bisher nur über eine Röntgenstrukturanalyse in seiner Molekülstruktur bekannt und konnte hier erstmals schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Das [Rh(CO)<sub>5</sub>Cl][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> konnte unter Verwendung von [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> bei entsprechender Reaktionsführung erstmals dargestellt werden sowie durch Röntgenstrukturanalyse und Schwingungsspektroskopie charakterisiert werden.

Eine genaue Analyse der Schwingungsspektren wurde allerdings dadurch erschwert, daß es bisher nicht gelungen ist, die Produkte rein zu erhalten. So konnte das als Nebenprodukt entstandene Addukt  $\text{SbF}_3 \cdot \text{SbF}_5$  nicht abgetrennt werden. Dadurch begründet sich die geringe Intensität der zum Kation gehörenden Schwingungsbanden in den Ramanpektren.

Um eine genaue schwingungsspektroskopische Analyse durchführen zu können, die neben den intensitätsstärksten CO-Streckschwingungen auch eine Zuordnung anderer Fundamentalschwingungen der Kationen zuläßt, ist es unerläßlich, reine Produkte zu erhalten. Eine Möglichkeit bestünde darin, die Oxidation der einwertigen Metallatome durch Xenondifluorid durchzuführen, während gleichzeitig die Zusammensetzung des Reaktionsmediums  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  derart gewählt wird, daß nur stöchiometrische Mengen Antimonpentafluorid vorhanden sind, die zur Bildung des Anions  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  notwendig sind.

## 9.5 Kristallstrukturen

Die Diskussion der Kristallstrukturen ist hier lediglich auf interne Bindungsparameter der Metallcarbonyl-Kationen beschränkt, welche die Natur der Bindung zwischen Metall und Kohlenmonoxid widerspiegeln, sowie auf signifikante sekundäre interionische Kontakte zwischen den Fluoratomen der Anionen und den Kohlenstoffatomen der Kationen. Als signifikant gelten CF-Abstände, die geringer als 290 pm sind, was einer Unterschreitung der Summe der van der-Waals-Radien des Fluors und Kohlenstoffs (322 ppm [99]) um mindestens 10% entspricht.

In Tab. 9.2 sind die durchschnittlichen Bindungsabstände  $d(\text{MC})$ ,  $d(\text{CO})$  und  $d(\text{MCl})$  der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Molekülstrukturen, vergleichbarer bekannter Verbindungen und die mithilfe der Cambridge Structural Database (CSD) bestimmten Mittelwerte angegeben [87].

Die Tatsache, daß die hohen Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen in den Metallcarbonyl-Kationen durch die reduzierte MC- $\pi$ -Rückbindung und die dadurch bedingten kurzen, starken CO-Bindungen erklärbar sind, findet sich in tendenziell verkürzten CO- und z.T. deutlich verlängerten MC-Bindungsabständen wieder. Allerdings ist eine Interpretation der Bindungssituation in den Metallcarbonyl-Komplexe anhand von Bin-

Tabelle 9.2: Interne Bindungsabstände verschiedener Metallcarbonyl-Kationen in pm.

Verbindung	$d(\text{MC})$		$d(\text{CO})$		$d(\text{MCl})$	
	exp.	CSD	exp.	CSD	exp.	CSD
$[\text{Fe}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$	189.6	178.2	111.6	114.5		
$[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$	203.9	189.6	109.4	114.5		
$[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$	202.7	190.2	110.2	114.5		
$[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$	201.1	184.7	110.1	114.5	229.4	237.4
$[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$	202.0	187.6	108.0	114.5	232.1	239.1

Bindungslängen alleine sehr problematisch, was sich am Beispiel der CO-Bindungsabstände leicht verstehen läßt. So ergibt sich aus den 10022 in der CSD registrierten CO-Bindungsabständen für terminal gebundene CO-Liganden ein Mittelwert von 114.5 pm, während der untere Viertelwert 113.2 und der obere Viertelwert 115.6 pm betragen. Dieses bedeutet, die Hälfte aller registrierten CO-Bindungslängen in einem sehr engen Bereich von 2.4 pm variieren und letztlich innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind. Die oft hohen Standardabweichungen vieler Strukturbestimmungen erlauben keine sinnvolle Diskussion.

Die Veränderungen der Bindungssituation in Metallcarbonyl-Komplexen kann folglich anhand der Schwingungsspektroskopie sehr viel besser nachvollzogen werden als anhand von Bindungsabständen, da die CO-Streckschwingungen sehr viel sensibler auf elektronische Veränderungen im Molekül reagieren.

In Tab. 9.3 sind die signifikanten sekundären CF-Kontakte zwischen den Kohlenstoffatomen der Kationen und den Fluoratomen des Anions  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Molekülstrukturen sowie vergleichbarer bekannter Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 9.3: Signifikante sekundäre CF-Kontakte verschiedener Metallcarbonyl-Kationen in pm.

Verbindung	C-Atom	F-Atom	$d_{sek}(CF)$
$[Fe(CO)_6][Sb_2F_{11}]_2$	C(1)	F(9)	288.7
$[Ru(CO)_6][Sb_2F_{11}]_2$	C(1)	F(9)	288.3
$[Os(CO)_6][Sb_2F_{11}]_2$	C(1)	F(9)	287.1
$[Rh(CO)_5Cl][Sb_2F_{11}]_2$	C(2)	F(20)	288.8
	C(4)	F(20)	288.8

# 10 Anhang

## 10.1 Apparatives

### 10.1.1 Vakuumtechnik

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der meisten verwendeten Chemikalien wurden sämtliche Synthesen unter Vakuum nach einer von Stock entwickelten Methode durchgeführt [100]. Die in Abb. 10.1.1 skizzierte Vakuumapparatur aus Duran-Glas mit Normschliffen NS 14.5 wurde mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe (Edwards England, Typ E2M5, Saugvermögen  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ , Endvakuum  $10^{-4} \text{ mbar}$ ) permanent evakuiert. Alternativ konnte die Apparatur mit einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Deutschland, Typ TSU 050, Endvakuum  $< 10^{-6} \text{ mbar}$ ) zur Erzielung von Hochvakuum evakuiert werden.

Die während des Betriebs auf  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  eingekühlte Kühlfalle zwischen Pumpe und Apparatur diente zum Schutz der Pumpe vor korrosiven Chemikalien und verhinderte die Rückdiffusion von Pumpenöl in die Apparatur. Die Druckmessung in der Apparatur erfolgte mit einem Kapazitätsmanometer (Setra USA, Typ 204E). Das Pirani-Manometer an der Pumpfalle (Edwards England, Typ PRE 10K) diente der Kontrolle, ob nicht-kondensierbare Gase wie Luft oder CO abgepumpt werden. Die einzelnen Abschnitte der Apparatur ließen sich über Glasventile mit Teflonspindeln (Young England, „Young-Ventile“) voneinander vakuumdicht abtrennen. Als Dichtmaterial für die Schliffverbindungen diente Halocarbon-Fett oder -Wachs.

Als Reaktionsgefäße wurden mit Young-Ventilen unterschiedliche verschließbare Einhalsrundkolben aus Duran-Glas verschiedener Volumina (10–60 ml) verwendet (Abb.10.1.1a–

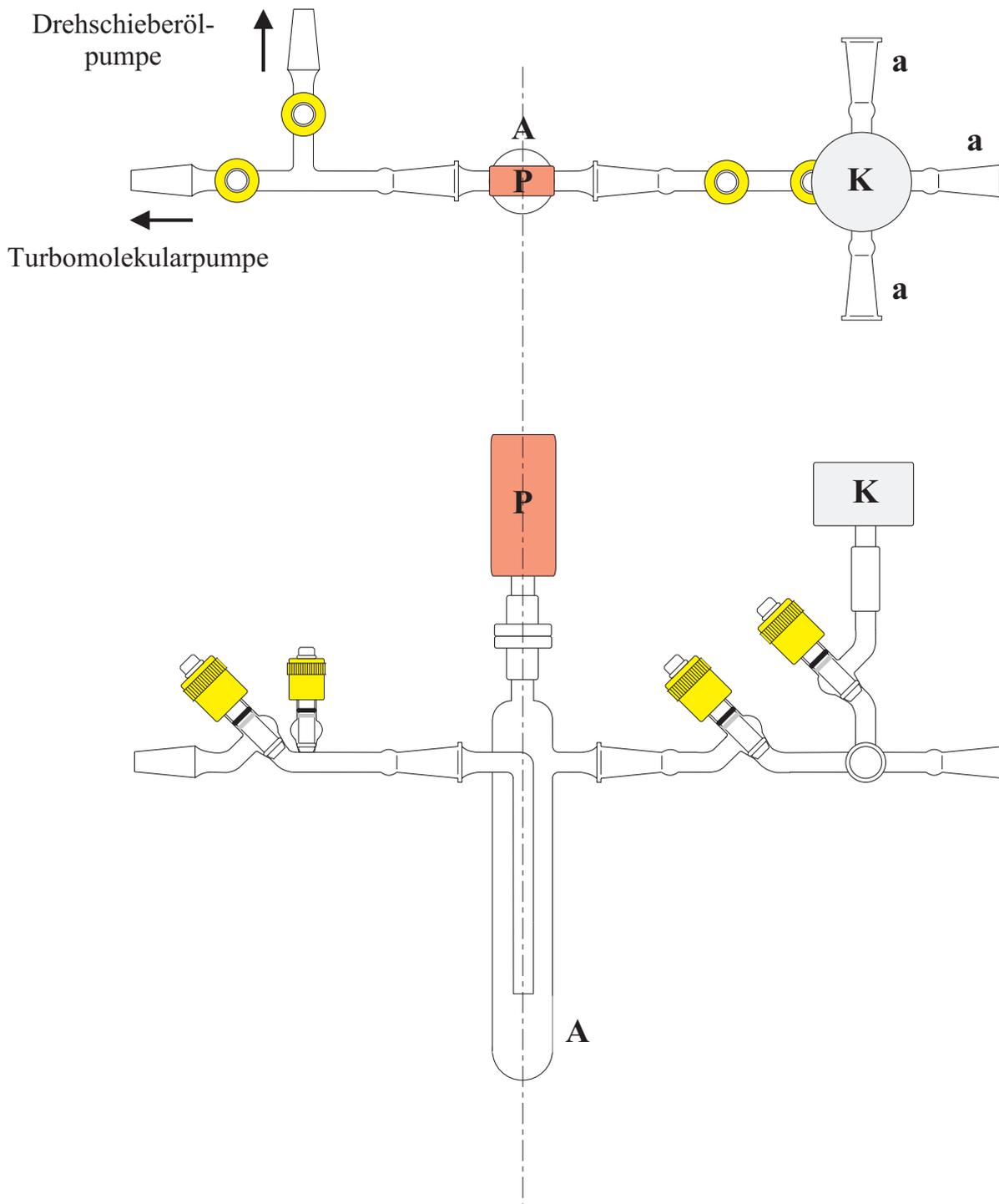


Abbildung 10.1: Vakuumanlage zur Synthese der Carbonylkationen.

A Pumpenfalle, K Kapazitätsmanometer,  
P Pirani-Meßröhre, a Normschliff NS 14.5.

Oben: Aufsicht.

Unten: Seitenansicht

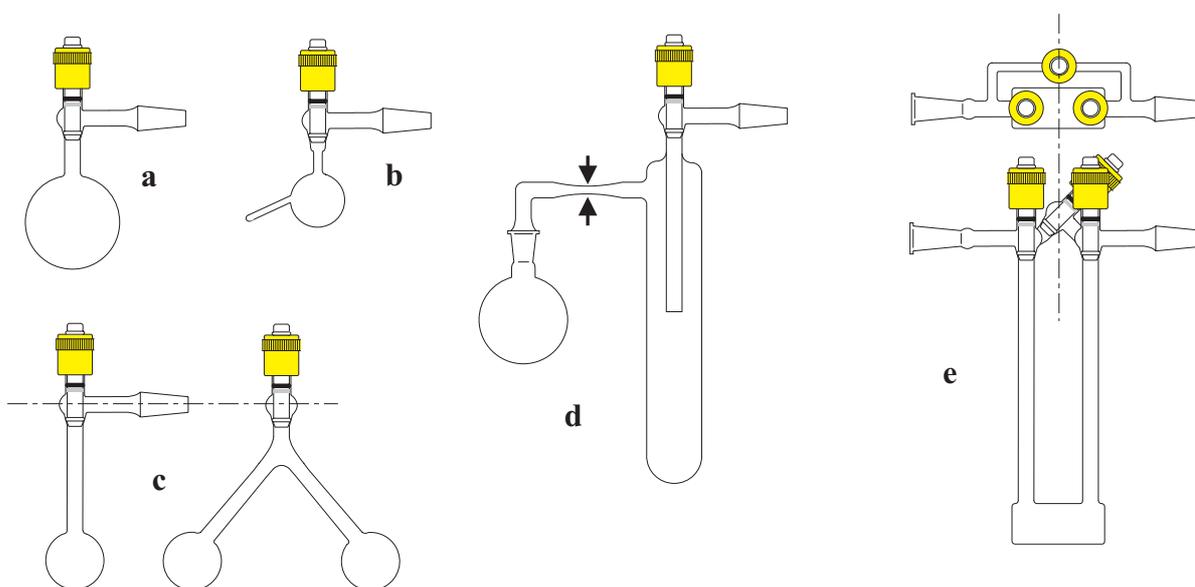


Abbildung 10.2: Vakuumgefäße aus Duran-Glas.

- a Einhalsrundkolben
- b Einhalsrundkolben mit 6mm-Rohr für *in-situ*-Ramanmessungen
- c Doppelkolben
- d Vorratsgefäß für  $\text{SbF}_5$  und  $\text{HSO}_3\text{F}$
- e U-Rohrfalle für flüssiges  $\text{CO}$

c). Reaktionen mit Fluorwasserstoff wurden in 100 ml PFA-Einhalsrundkolben (Bohlender Deutschland) mit aufgesetztem Nadelventil (Galtek Deutschland) durchgeführt.

Die Handhabung hydrolyseempfindlicher Feststoffe sowie die Bereitung der spektroskopischen Proben erfolgte in verschiedenen Handschuhboxen unter Stickstoffatmosphäre (Mecaplex Typ 3011, Schweiz) oder unter Argonatmosphäre (MBraun MB150 B/G-II und MB200 MOD1-I, Deutschland).

Alle hydrolyseempfindlichen Flüssigkeiten ( $\text{SbF}_5$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$  und  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ ) wurden unter Vakuum in mit Young-Ventilen vakuumdicht verschließbaren Vorratsgefäßen aus Duran-Glas (Abb. 10.1.1d) bei 25 °C aufbewahrt.

Tabelle 10.1: Aufnahmebedingungen der Schwingungsspektren.

	IR (Gas)	IR	Raman
Hersteller	Nicolet	Bruker	Bruker
Typ	400D Impact	IFS 66v	IFS 66 FRA 106
Strahlenquelle	SiC-Globar	SiC-Globar	Nd-YAG-Laser 1064 nm
Strahlenteiler	KBr/Ge	KBr/Ge	CaF <sub>2</sub>
Detektor	DTGS	DTGS	Halbleiter
Meßbereich	4000–400cm <sup>1</sup>	4000–400cm <sup>1</sup>	5000–100cm <sup>1</sup>
Auflösung	2 cm <sup>-1</sup> /4 cm <sup>-1</sup>	2 cm <sup>-1</sup> /4 cm <sup>-1</sup>	4 cm <sup>-1</sup>
Scans	32	64	256–1024

### 10.1.2 Schwingungsspektroskopie

Die Aufnahmebedingungen der Schwingungsspektren sind in Tab. 10.1 zusammengestellt. Die Gasspektren (IR) wurden in Duran-Glasküvetten mit 0.5 mm starken Siliciumfenstern gemessen. Die Proben für Festkörperspektren wurden entweder zwischen Silberbromid-Scheiben verrieben (IR) oder in Glaskapillaren (Raman) aufgenommen. Flüssige Proben wurden direkt aus den Reaktionsgefäßen aus Duran-Glas (Raman) bzw. als Film zwischen Siliciumscheiben (IR) vermessen.

### 10.1.3 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren stand ein Bruker MSL 200 Spektrometer zur Verfügung.

Die Festkörperspektren wurden mithilfe der MAS-Technik aufgenommen. Die Proben befanden sich in einem Tiegel aus Zirkoniumdioxid mit PFA-Inlett, das sich mit einer PFA-Kappe luftdicht verschließen ließ. Während die Rotationsfrequenz  $\nu_{rot}$  des Probenkopfes bei den abgebildeten Spektren 5000 Hz betrug, wurde zur Unterscheidung der isotropen Verschiebung von den Rotationsseitenbanden jeweils eine zweite Messung mit 4000–4500 Hz durchgeführt.

Flüssige Proben wurden in NMR-Röhrchen aus Duran-Glas, die über ein Glasventil mit einer rotationsymmetrischen Teflonspindel vakuumdicht verschließbar waren, vermessen.

Als Standard diente entweder Adamantan (MAS-Spektren) oder  $\text{CDCl}_3$  (Lösungs-Spektren), die chemische Verschiebung wurde in allen Fällen auf TMS bezogen.

Die Meßfrequenz lag bei 50.326 MHz.

## 10.2 Chemikalien

### 10.2.1 Aus Beständen des Arbeitskreises

#### **Aluminiumtrichlorid $\text{AlCl}_3$ (> 99.99%, Chempur)**

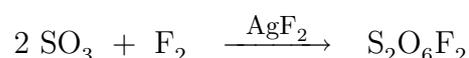
Das Aluminiumtrichlorid wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt und ausschließlich unter Argonatmosphäre in einer Trockenbox gehandhabt.

#### **Antimonpentafluorid $\text{SbF}_5$ (technisch, Elf Atochem USA)**

Das bei Normaldruck destillierte Rohprodukt wurde im Vakuum in eine auf minimal  $7 - 8\text{ }^\circ\text{C}$  (Schmelzpunkt  $\text{SbF}_5$ ) gekühlte Kühlfalle (Abb.10.1.1d,  $\rightarrow\leftarrow$  Abschmelzstelle) umkondensiert. Das Auskristallisieren des  $\text{SbF}_5$  ist unbedingt zu vermeiden, da sich das Produkt hierbei ausdehnt und die Kühlfalle sprengen kann.

#### **Difluorperoxodisulfat $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$**

Die Darstellung gelingt durch die katalytische Fluorierung von Schwefeltrioxid [101].



Es kann in vakuumdicht verschließbaren Vorratsfallen aus Duran-Glas aufbewahrt werden.

#### **Edelmetalle (> 99%, Degussa)**

Das Ruthenium-, Osmium-, Rhodium-, Iridium- und Platinpulver wurden ohne weitere Aufbereitung eingesetzt.

#### **Fluor $\text{F}_2$ (98-99%, Solvay)**

Das Gas wurde ohne weitere Reinigung aus der Druckflasche über ein Druckminderventil

in eine Vakuumapparatur (Edelstahl) expandiert und konnte dort über verschiedene Anschlüsse entnommen werden.

**Fluorsulfonsäure  $\text{HSO}_3\text{F}$  (technisch, Bayer)**

Fluorsulfonsäure wurde wie beim  $\text{SbF}_5$  beschrieben gereinigt und aufbewahrt, wobei während des Umkondensierens eine Temperatur von  $-89\text{ }^\circ\text{C}$  nicht unterschritten werden darf.

**Fluorwasserstoff HF (99%, Riedel de Haen)**

Der in einer Vakuumapparatur (Edelstahl) aufbewahrte wasserfreie Fluorwasserstoff wurde ohne weitere Reinigung über verschiedene Anschlüsse entnommen.

**Iridium(I)carbonylchlorid  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  (> 95%, Chempur)**

Das  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt und ausschließlich unter Argonatmosphäre in einer Trockenbox oder unter Vakuum gehandhabt.

**Kohlenmonoxid CO (99%, Linde)**

Das Gas wurde aus der Druckgasflasche über ein Druckminderventil in eine beidseitig mit Teflonventilen verschließbare, auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlte U-Rohrfalle einkondensiert (Abb.10.1.1e). Aus dieser Falle konnte anschließend die benötigte Menge trockenes CO in die Vakuuapparatur und Reaktionsgefäße expandiert werden.

**Kohlenmonoxid  $^{13}\text{CO}$  (99%, IC Chemicals USA)**

Die benötigte Gasmenge wurde ohne weitere Aufbereitung direkt aus dem Vorratsgefäß (Lecture Bottle) in den Reaktionsraum expandiert. Überschüssiges  $^{13}\text{CO}$  konnte bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  an einem Molsieb, welches sich in einer vakuumdicht verschließbaren Kühlfalle befand, adsorbiert und wiederverwendet werden. Das während der Synthesen nicht abreagierte  $^{13}\text{CO}$  wurde ebenfalls wiedergewonnen. Durch Einkühlen des Reaktionsgefäßes auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  konnte die Kontamination des  $^{13}\text{CO}$  mit flüchtigen Reaktionsprodukten vermieden werden.

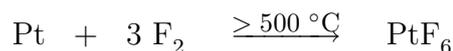
**Di- $\mu$ -chloro-tetracarbonyldirhodium(I)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$** 

(> 99%, Acros-Chimica und Chempur)

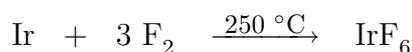
Das  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt und bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

**Platinhexafluorid PtF<sub>6</sub>**

Die Darstellung von PtF<sub>6</sub> gelingt durch die Verbrennung eines elektrisch geheizten Platindrahts unter Fluoratmosphäre [102].

**10.2.2 Aus eignener Synthese****Iridiumhexafluorid IrF<sub>6</sub>**

Die Darstellung von IrF<sub>6</sub> gelingt durch die direkte Fluorierung von elementarem Iridium.

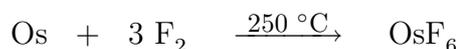


In einem heizbaren Hochdruckautoklaven, dessen Druckraum aus Nickel gefertigt ist (Volumen 8.5 ml), werden 250 mg (1.3 mmol) Iridiumpulver eingewogen, der Reaktionsraum evakuiert, auf  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  eingekühlt und soviel Fluor (1.5 mmol) einkondensiert, daß sich bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  im Reaktor ein Fluordruck von etwa 5 bar einstellen kann. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  wird der Reaktionsraum erneut auf  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  eingekühlt und nach 30 Minuten kurz evakuiert. Diese Prozedur aus Einkondensieren, Reaktion und Evakuieren wird dreimal wiederholt.

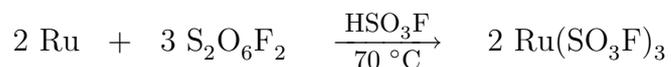
Nachdem der Autoklav letztmals kurz bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  evakuiert wird, können 342 mg (1.1 mmol, 87% d.Th.) Iridiumhexafluorid in Form eines leichtflüchtigen, leuchtendgelben Feststoffes (Dampfdruck bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  größer 100 mbar) gewonnen werden, welcher aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und Reaktivität direkt aus dem Reaktor unter Vakuum expandiert und weiterverarbeitet werden muß.

**Osmiumhexafluorid OsF<sub>6</sub>**

OsF<sub>6</sub> wird durch die direkte Fluorierung von elementarem Osmium dargestellt. Die Versuchsdurchführung entspricht der für IrF<sub>6</sub>.

**Rutheniumfluorosulfat Ru(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub>**

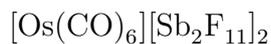
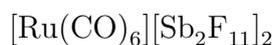
Die Darstellung von Ru(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub> gelingt durch die Umsetzung von Rutheniumpulver mit Difluorperoxodisulfat in Fluorsulfonsäure.



In einem 60 ml Einhalsrundkolben werden 250 mg (2.5 mmol) Rutheniumpulver eingewogen und 2 ml HSO<sub>3</sub>F sowie 1 g (5 mmol) S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub> aufkondensiert. Nach einigen Minuten Reaktionszeit unter kräftigem Rühren bei 70 °C bildet sich eine dunkelbraune Reaktionsmischung, die noch sehr viel Metallpulver enthält. Nach weiteren 36 Stunden Reaktionszeit ist die Umsetzung vollständig, das dunkelbraune Produkt wird im Vakuum getrocknet und kann ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet werden.

### 10.3 Details der Röntgenstrukturanalysen

Die Einzelheiten zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kristallstrukturbestimmungen für



sowie die jeweils vollständigen internen Bindungsparameter sind in den Tab. 10.2–10.13 aufgeführt.

Tabelle 10.2:  $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Kristalldaten und ihre Bestimmung

Parameter		Wert
Kristallhabitus		irregulär, farblos
Kristallgröße	mm	$0.18 \times 0.37 \times 0.28$
Gitterkonstanten	pm	$a = 979.8(1)$ , $b = 1256.7(1)$ , $c = 1055.5(1)$ $\beta = 110.78(1)^\circ$
Zellvolumen	$10^6 \text{ pm}^3$	1215.1(3)
Formeleinheiten		2
Kristallsystem		monoklin
Dichte	$\text{g}/\text{cm}^3$	3.209
Raumgruppe		P21/n (Nr. 14)
Meßgerät		Stoe IPDS (Imaging Plate)
Strahlung		Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur	K	300
Meßbereich		$5.2^\circ \leq \theta \leq 56.5^\circ$
Abtastmodus		168 Aufnahmen ( $\Delta\phi = 1.5^\circ$ )
F(000)		1060
Absorptionskorrektur		keine
Extinktionskorrektur		keine
gemessene Reflexe		14730
davon symmetrieunabhängig		2932
$R_{\text{intern}}$		0.111
beobachtete Reflexe		1665 mit $ F_o  \geq \sigma(F_o)$
Strukturaufklärung		direkte Methoden, SHELXS-86 [103]
Strukturverfeinerung		SHELXL-93 [104]
R		0.0330
$R_w$		0.0692
S		1.01

Tabelle 10.3:  $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Intramolekulare Bindungsabstände  $d(\text{AB})$  in pm.

A	B	$d(\text{AB})$	A	B	$d(\text{AB})$
Sb(1)	F(1)	205.2(5)	Sb(2)	F(9)	184.9(6)
Sb(1)	F(2)	184.7(5)	Sb(2)	F(10)	185.0(6)
Sb(1)	F(3)	183.5(6)	Sb(2)	F(11)	180.4(7)
Sb(1)	F(4)	184.6(6)	Ru(1)	C(1)	204.4(8)
Sb(1)	F(5)	182.7(7)	Ru(1)	C(2)	202.7(9)
Sb(1)	F(6)	185.6(5)	Ru(1)	C(3)	204.5(8)
Sb(2)	F(1)	200.3(5)	O(1)	C(1)	108.6(10)
Sb(2)	F(7)	183.8(8)	O(2)	C(2)	109.4(12)
Sb(2)	F(8)	186.9(5)	O(3)	C(3)	110.1(9)

Tabelle 10.4:  $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Bindungswinkel  $\angle(\text{ABC})$  in  $^\circ$ .

A	B	C	$\angle(\text{ABC})$	A	B	C	$\angle(\text{ABC})$
F(1)	Sb(1)	F(2)	175.9(2)	F(8)	Sb(2)	F(10)	170.6(2)
F(1)	Sb(1)	F(3)	86.0(2)	F(8)	Sb(2)	F(11)	91.7(3)
F(1)	Sb(1)	F(4)	86.4(2)	F(9)	Sb(2)	F(10)	86.2(3)
F(1)	Sb(1)	F(5)	83.9(2)	F(9)	Sb(2)	F(11)	171.8(3)
F(1)	Sb(1)	F(6)	83.2(2)	F(10)	Sb(2)	F(11)	92.7(3)
F(2)	Sb(1)	F(3)	96.4(3)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	148.4(3)
F(2)	Sb(1)	F(4)	96.8(3)	C(1)	Ru(1)	C(2)	89.3(3)
F(2)	Sb(1)	F(5)	93.5(3)	C(1)	Ru(1)	C(3a)	90.1(3)
F(2)	Sb(1)	F(6)	93.6(2)	C(1)	Ru(1)	C(1)	180.00
F(3)	Sb(1)	F(4)	89.5(3)	C(1)	Ru(1)	C(2a)	90.7(3)
F(3)	Sb(1)	F(5)	169.7(3)	C(1)	Ru(1)	C(3)	89.9(3)
F(3)	Sb(1)	F(6)	87.6(2)	C(2)	Ru(1)	C(3)	89.0(3)
F(4)	Sb(1)	F(5)	92.1(3)	C(1a)	Ru(1)	C(2)	90.7(3)
F(4)	Sb(1)	F(6)	169.4(2)	C(2)	Ru(1)	C(2)	180.0
F(5)	Sb(1)	F(6)	88.9(3)	C(2)	Ru(1)	C(3a)	91.0(3)
F(1)	Sb(2)	F(7)	176.5(3)	C(1a)	Ru(1)	C(3)	89.9(3)
F(1)	Sb(2)	F(8)	85.1(2)	C(2a)	Ru(1)	C(3)	91.0(3)
F(1)	Sb(2)	F(9)	86.6(3)	C(3)	Ru(1)	C(3)	180.0
F(1)	Sb(2)	F(10)	87.1(3)	C(1a)	Ru(1)	C(2)	89.3(3)
F(1)	Sb(2)	F(11)	85.3(3)	C(1a)	Ru(1)	C(3)	90.1(3)
F(7)	Sb(2)	F(8)	91.7(3)	C(2a)	Ru(1)	C(3)	89.0(3)
F(7)	Sb(2)	F(9)	91.9(3)	Ru(1)	C(1)	O(1)	177.5(8)
F(7)	Sb(2)	F(10)	96.0(3)	Ru(1)	C(2)	O(2)	177.4(7)
F(7)	Sb(2)	F(11)	96.3(3)	Ru(1)	C(3)	O(3)	178.6(8)
F(8)	Sb(2)	F(9)	88.3(3)				

Tabelle 10.5:  $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Torsionswinkel  $\tau(\text{ABCD})$  in  $^\circ$ .

A	B	C	D	$\tau(\text{ABCD})$
F(3)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	107.4(6)
F(4)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	17.6(5)
F(5)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	-74.9(6)
F(6)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	-164.5(6)
F(8)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	-52.0(5)
F(9)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	36.6(6)
F(10)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	122.9(6)
F(11)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	-144.1(6)

Tabelle 10.6:  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Kristalldaten und ihre Bestimmung

Parameter		Wert
Kristallhabitus		irregulär, gelb
Kristallgröße	mm	$0.15 \times 0.20 \times 0.41$
Gitterkonstanten	pm	$a = 980.0(1)$ , $b = 1254.4(1)$ , $c = 1053.6(1)$ $\beta = 110.80(1)^\circ$
Zellvolumen	$10^6 \text{ pm}^3$	1210.8(2)
Formeleinheiten		2
Kristallsystem		monoklin
Dichte	$\text{g/cm}^3$	3.465
Raumgruppe		P21/n (Nr. 14)
Meßgerät		Stoe IPDS (Imaging Plate)
Strahlung		Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur	K	300
Meßbereich		$4.8^\circ \leq \theta \leq 56.3^\circ$
Abtastmodus		160 Aufnahmen ( $\Delta\phi = 1.5^\circ$ )
F(000)		1124
Absorptionskorrektur		keine
Extinktionskorrektur		keine
gemessene Reflexe		14034
davon symmetrieunabhängig		2922
$R_{\text{intern}}$		0.111
beobachtete Reflexe		2493 mit $ F_o  \geq \sigma(F_o)$
Strukturaufklärung		direkte Methoden, SHELXS-86 [103]
Strukturverfeinerung		SHELXL-93 [104]
R		0.0276
$R_w$		0.0608
S		1.15

Tabelle 10.7:  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Intramolekulare Bindungsabstände  $d(\text{AB})$  in pm.

A	B	$d(\text{AB})$	A	B	$d(\text{AB})$
Sb(1)	F(1)	205.4(4)	Sb(2)	F(9)	185.9(5)
Sb(1)	F(2)	184.8(4)	Sb(2)	F(10)	185.0(4)
Sb(1)	F(3)	183.3(5)	Sb(2)	F(11)	182.9(5)
Sb(1)	F(4)	184.3(5)	Os(1)	C(1)	203.1(5)
Sb(1)	F(5)	184.5(5)	Os(1)	C(2)	201.7(6)
Sb(1)	F(6)	187.1(4)	Os(1)	C(3)	203.2(5)
Sb(2)	F(1)	200.1(5)	O(1)	C(1)	109.9(6)
Sb(2)	F(7)	184.4(6)	O(2)	C(2)	110.9(8)
Sb(2)	F(8)	186.0(4)	O(3)	C(3)	109.7(6)

Tabelle 10.8:  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Bindungswinkel  $\angle(\text{ABC})$  in  $^\circ$ .

A	B	C	$\angle(\text{ABC})$	A	B	C	$\angle(\text{ABC})$
F(1)	Sb(1)	F(2)	176.51(17)	F(8)	Sb(2)	F(10)	170.97(17)
F(1)	Sb(1)	F(3)	86.05(18)	F(8)	Sb(2)	F(11)	91.32(19)
F(1)	Sb(1)	F(4)	86.01(17)	F(9)	Sb(2)	F(10)	86.2(2)
F(1)	Sb(1)	F(5)	84.51(19)	F(9)	Sb(2)	F(11)	172.3(2)
F(1)	Sb(1)	F(6)	82.97(18)	F(10)	Sb(2)	F(11)	92.3(2)
F(2)	Sb(1)	F(3)	96.0(2)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	148.1(3)
F(2)	Sb(1)	F(4)	96.8(2)	C(1)	Os(1)	C(2)	88.8(2)
F(2)	Sb(1)	F(5)	93.3(2)	C(1)	Os(1)	C(3a)	90.0(2)
F(2)	Sb(1)	F(6)	94.3(2)	C(1)	Os(1)	C(1)	180.0
F(3)	Sb(1)	F(4)	89.5(2)	C(1)	Os(1)	C(2a)	91.2(2)
F(3)	Sb(1)	F(5)	170.29(19)	C(1)	Os(1)	C(3)	90.0(2)
F(3)	Sb(1)	F(6)	86.95(19)	C(2)	Os(1)	C(3)	88.9(2)
F(4)	Sb(1)	F(5)	92.1(2)	C(1a)	Os(1)	C(2)	91.2(2)
F(4)	Sb(1)	F(6)	168.62(17)	C(2)	Os(1)	C(2)	180.0
F(5)	Sb(1)	F(6)	89.7(2)	C(2)	Os(1)	C(3a)	91.1(2)
F(1)	Sb(2)	F(7)	176.55(19)	C(1a)	Os(1)	C(3)	90.0(2)
F(1)	Sb(2)	F(8)	84.74(18)	C(2a)	Os(1)	C(3)	91.1(2)
F(1)	Sb(2)	F(9)	87.4(2)	C(3)	Os(1)	C(3)	180.0
F(1)	Sb(2)	F(10)	87.36(18)	C(1a)	Os(1)	C(2)	88.8(2)
F(1)	Sb(2)	F(11)	84.9(2)	C(1a)	Os(1)	C(3)	90.0(2)
F(7)	Sb(2)	F(8)	91.9(2)	C(2a)	Os(1)	C(3)	88.9(2)
F(7)	Sb(2)	F(9)	91.5(2)	Os(1)	C(1)	O(1)	178.7(6)
F(7)	Sb(2)	F(10)	95.9(2)	Os(1)	C(2)	O(2)	178.2(5)
F(7)	Sb(2)	F(11)	96.1(2)	Os(1)	C(3)	O(3)	179.4(5)
F(8)	Sb(2)	F(9)	89.0(2)				

Tabelle 10.9:  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Torsionswinkel  $\tau(\text{ABCD})$  in  $^\circ$ .

A	B	C	D	$\tau(\text{ABCD})$
F(3)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	108.6(4)
F(4)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	18.8(4)
F(5)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	-73.7(4)
F(6)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	-164.0(4)
F(8)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	-53.2(4)
F(9)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	36.1(4)
F(10)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	122.4(4)
F(11)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	-145.0(4)

Tabelle 10.10:  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Kristalldaten und ihre Bestimmung

Parameter		Wert
Kristallhabitus		irregulär, gelb
Kristallgröße	mm	$0.11 \times 0.17 \times 0.24$
Gitterkonstanten	pm	$a = 972.1(1)$ , $b = 1260.2(1)$ , $c = 1053.8(1)$ $\beta = 106.51(1)^\circ$
Zellvolumen	$10^6 \text{ pm}^3$	1237.7(2)
Formeleinheiten		2
Kristallsystem		monoklin
Dichte	$\text{g/cm}^3$	3.175
Raumgruppe		P21 (Nr. 4)
Meßgerät		Stoe IPDS (Imaging Plate)
Strahlung		Mo-K $\alpha$ Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur	K	300
Meßbereich		$5.0^\circ \leq \theta \leq 56.5^\circ$
Abtastmodus		154 Aufnahmen ( $\Delta\phi = 1.5^\circ$ )
F(000)		1068
Absorptionskorrektur		empirisch
Extinktionskorrektur		keine
gemessene Reflexe		13905
davon symmetrieunabhängig		5989
$R_{\text{intern}}$		0.060
beobachtete Reflexe		4487 mit $ F_o  \geq \sigma(F_o)$
Strukturaufklärung		direkte Methoden, SHELXS-86 [103]
Strukturverfeinerung		SHELXL-93 [104]
R		0.0367
$R_w$		0.0739
S		1.06

Tabelle 10.11:  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Intramolekulare Bindungsabstände  $d(\text{AB})$  in pm.

A	B	$d(\text{AB})$	A	B	$d(\text{AB})$
Sb(1)	F(1)	202.3(9)	Sb(4)	F(12)	198.2(9)
Sb(1)	F(2)	184.5(8)	Sb(4)	F(18)	184.0(12)
Sb(1)	F(3)	182.6(9)	Sb(4)	F(19)	184.4(9)
Sb(1)	F(4)	182.6(9)	Sb(4)	F(20)	185.3(8)
Sb(1)	F(5)	179.1(10)	Sb(4)	F(21)	182.4(11)
Sb(1)	F(6)	186.7(8)	Sb(4)	F(22)	179.0(12)
Sb(2)	F(1)	197.7(10)	Rh(1)	Cl(1)	229.4(3)
Sb(2)	F(7)	182.1(14)	Rh(1)	C(1)	199.9(12)
Sb(2)	F(8)	186.0(7)	Rh(1)	C(2)	203.2(12)
Sb(2)	F(9)	183.0(9)	Rh(1)	C(3)	201.5(10)
Sb(2)	F(10)	185.6(8)	Rh(1)	C(4)	200.8(11)
Sb(2)	F(11)	179.3(11)	Rh(1)	C(6)	200.0(10)
Sb(3)	F(12)	203.8(9)	O(1)	C(1)	110.7(14)
Sb(3)	F(13)	185.4(7)	O(2)	C(2)	108.7(15)
Sb(3)	F(14)	183.6(9)	O(3)	C(3)	110.7(13)
Sb(3)	F(15)	182.4(9)	O(4)	C(4)	110.2(14)
Sb(3)	F(16)	184.3(11)	O(6)	C(6)	110.3(12)
Sb(3)	F(17)	185.7(8)			

Tabelle 10.12:  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Bindungswinkel  $\angle(\text{ABC})$  in  $^\circ$ .

A	B	C	$\angle(\text{ABC})$	A	B	C	$\angle(\text{ABC})$
F(1)	Sb(1)	F(2)	175.6(4)	F(10)	Sb(2)	F(11)	89.7(4)
F(1)	Sb(1)	F(3)	85.6(4)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	154.7(6)
F(1)	Sb(1)	F(4)	85.9(4)	F(12)	Sb(3)	F(13)	175.8(3)
F(1)	Sb(1)	F(5)	85.9(4)	F(12)	Sb(3)	F(14)	86.0(4)
F(1)	Sb(1)	F(6)	82.1(4)	F(12)	Sb(3)	F(15)	87.5(4)
F(2)	Sb(1)	F(3)	96.0(4)	F(12)	Sb(3)	F(16)	83.9(4)
F(2)	Sb(1)	F(4)	98.1(4)	F(12)	Sb(3)	F(17)	84.4(3)
F(2)	Sb(1)	F(5)	92.3(4)	F(13)	Sb(3)	F(14)	97.4(4)
F(2)	Sb(1)	F(6)	94.0(4)	F(13)	Sb(3)	F(15)	94.9(4)
F(3)	Sb(1)	F(4)	88.7(4)	F(13)	Sb(3)	F(16)	92.5(4)
F(3)	Sb(1)	F(5)	171.0(4)	F(13)	Sb(3)	F(17)	93.2(4)
F(3)	Sb(1)	F(6)	87.0(4)	F(14)	Sb(3)	F(15)	89.8(4)
F(4)	Sb(1)	F(5)	93.3(4)	F(14)	Sb(3)	F(16)	169.5(5)
F(4)	Sb(1)	F(6)	167.5(3)	F(14)	Sb(3)	F(17)	88.1(4)
F(5)	Sb(1)	F(6)	89.3(4)	F(15)	Sb(3)	F(16)	92.6(4)
F(1)	Sb(2)	F(7)	177.2(5)	F(15)	Sb(3)	F(17)	171.8(3)
F(1)	Sb(2)	F(8)	85.8(3)	F(16)	Sb(3)	F(17)	88.2(4)
F(1)	Sb(2)	F(9)	87.4(4)	F(12)	Sb(4)	F(18)	177.4(5)
F(1)	Sb(2)	F(10)	86.7(3)	F(12)	Sb(4)	F(19)	84.8(4)
F(1)	Sb(2)	F(11)	86.6(5)	F(12)	Sb(4)	F(20)	88.2(4)
F(7)	Sb(2)	F(8)	91.9(4)	F(12)	Sb(4)	F(21)	85.1(5)
F(7)	Sb(2)	F(9)	90.9(6)	F(12)	Sb(4)	F(22)	85.4(5)
F(7)	Sb(2)	F(10)	95.6(4)	F(18)	Sb(4)	F(19)	92.6(5)
F(7)	Sb(2)	F(11)	95.1(6)	F(18)	Sb(4)	F(20)	91.3(4)
F(8)	Sb(2)	F(9)	87.3(4)	F(18)	Sb(4)	F(21)	97.5(6)
F(8)	Sb(2)	F(10)	172.1(3)	F(18)	Sb(4)	F(22)	95.1(5)
F(8)	Sb(2)	F(11)	92.1(4)	F(19)	Sb(4)	F(20)	88.7(4)
F(9)	Sb(2)	F(10)	90.1(4)	F(19)	Sb(4)	F(21)	168.5(4)
F(9)	Sb(2)	F(11)	174.0(5)	F(19)	Sb(4)	F(22)	91.5(5)
F(20)	Sb(4)	F(21)	85.6(5)	C(1)	Rh(1)	C(6)	90.1(4)
F(20)	Sb(4)	F(22)	173.6(5)	C(2)	Rh(1)	C(3)	91.1(4)
F(21)	Sb(4)	F(22)	93.1(6)	C(2)	Rh(1)	C(4)	94.0(4)
Sb(3)	F(12)	Sb(4)	156.3(5)	C(2)	Rh(1)	C(6)	94.7(4)
Cl(1)	Rh(1)	C(1)	88.3(3)	C(3)	Rh(1)	C(4)	89.3(4)
Cl(1)	Rh(1)	C(2)	178.9(3)	C(3)	Rh(1)	C(6)	174.2(5)
Cl(1)	Rh(1)	C(3)	88.3(3)	C(4)	Rh(1)	C(6)	89.6(4)
Cl(1)	Rh(1)	C(4)	85.1(3)	Rh(1)	C(1)	O(1)	179.5(8)
Cl(1)	Rh(1)	C(6)	86.0(3)	Rh(1)	C(2)	O(2)	179.3(9)
C(1)	Rh(1)	C(2)	92.6(4)	Rh(1)	C(3)	O(3)	179.7(10)
C(1)	Rh(1)	C(3)	90.3(4)	Rh(1)	C(4)	O(4)	176.9(10)
C(1)	Rh(1)	C(4)	173.5(5)	Rh(1)	C(6)	O(6)	179.0(10)

Tabelle 10.13:  $[\text{Rh}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ : Torsionswinkel  $\tau(\text{ABCD})$  in  $^\circ$ .

A	B	C	D	$\tau(\text{ABCD})$
F(3)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	87.2(13)
F(4)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	-1.8(13)
F(5)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	-95.4(14)
F(6)	Sb(1)	F(1)	Sb(2)	174.7(14)
F(8)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	-35.7(13)
F(9)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	51.8(13)
F(10)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	142.0(13)
F(11)	Sb(2)	F(1)	Sb(1)	-128.1(14)
F(14)	Sb(3)	F(12)	Sb(4)	-117.8(12)
F(15)	Sb(3)	F(12)	Sb(4)	-27.8(12)
F(16)	Sb(3)	F(12)	Sb(4)	65.0(12)
F(17)	Sb(3)	F(12)	Sb(4)	153.8(12)
F(19)	Sb(4)	F(12)	Sb(3)	56.1(12)
F(20)	Sb(4)	F(12)	Sb(3)	-32.8(12)
F(21)	Sb(4)	F(12)	Sb(3)	-118.5(12)
F(22)	Sb(4)	F(12)	Sb(3)	148.0(12)

# Literaturverzeichnis

- [1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. VCH, Weinheim, 1988.
- [2] C. Elschenbroich, A. Salzer. *Organometallchemie*. Teubner, Stuttgart, 1993.
- [3] R.H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. Wiley Interscience, New York, 1994.
- [4] P. Schützenberger. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1868**; 10: 188.
- [5] P. Schützenberger. *C. R. Acad. Sci.* **1870**; 70: 1134.
- [6] L. Mond, C. Langer, F. Quincke. *Trans. Chem. Soc.* **1890**; 57: 749.
- [7] C. Langer. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**; 43: 3671.
- [8] J.M. Bregault, C. Jarjour, S. Yolou. *J. Mol. Catal.* **1978**; 4: 225.
- [9] Y. Souma. *Report of the Government Industrial Research Institute* **1979**; 356: 1.
- [10] P.R. Mitchel, R.V. Parish. *J. Chem. Ed.* **1969**; 46: 811.
- [11] W. Hieber, T. Kruck. *Z. Naturforsch.* **1961**; 16b(11): 709.
- [12] H. Willner, F. Aubke. *Inorg. Chem.* **1990**; 29: 2195.
- [13] H. Willner, J. Schaebs, G. Hwang, F. Mistry, R. Jones, J. Trotter, F. Aubke. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**; 114: 8972.
- [14] H. Willner, F. Aubke. *Angew. Chem.* **1997**; 109: 2506.

- [15] F. Calderazzo, F. L'Eplattenier. *Inorg. Chem.* **1967**; 6: 1220.
- [16] B. Bley, H. Willner, F. Aubke. *Inorg. Chem.* **1997**; 36: 158.
- [17] Y. Souma, J. Iyoda, H. Sano. *Inorg. Chem.* **1976**; 15: 968.
- [18] W. Hieber. *Z. Naturforsch. B* **1965**; 20: 1159.
- [19] C. Wang, B. Bley, G. Balzer-Jöllenbeck, A.R. Lewis, S.C. Siu, H. Willner, F. Aubke. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**; 2071.
- [20] *diese Arbeit.*
- [21] G. Hwang, C. Wang, F. Aubke, H. Willner, M. Bodenbinder. *Can. J. Chem.* **1993**; 71: 1532.
- [22] P.K. Hurlburt, O.P. Anderson, S.H. Strauss. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**; 113: 6277.
- [23] J.J. Rack, B. Moasser, J.D. Gargulak, W.L. Gladfelter, H.D. Hochheimer, S.H. Strauss. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**; 658.
- [24] H. Willner, M. Bodenbinder, C. Wang, F. Aubke. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**; 1189.
- [25] J.E. Ellis. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**; 31: 1.
- [26] F. Feigel, P. Krumholz. *Monatsh. Chem.* **1932**; 59: 314.
- [27] C.G. Dewey, J.E. Ellis, K.L. Fjare, K.M. Pfahl, G.F.P. Warnock. *Organometallics* **1983**; 2: 388.
- [28] S.P. Mallela, F. Aubke. *Inorg. Chem.* **1985**; 24: 2969.
- [29] G. Hwang, C. Wang, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke. *J. Fluorine Chem.* **1994**; 66: 159.
- [30] C. Wang, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke. *Inorg. Chem.* **1994**; 33: 779.

- 
- [31] C. Wang, A.R. Lewis, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, H. Willner, F. Aubke. *Inorg. Chem.* **1996**; 35: 1279.
- [32] E.W. Abel, I.S. Butler, J.G. Reid. *J. Chem. Soc.* **1963**; 2068.
- [33] E.O. Brimm, M.A. Lynch jr., W.J. Sesny. *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**; 76.
- [34] E.W. Abel, G. Wilkinson. *J. Chem. Soc.* **1959**; 1501.
- [35] L. Iqbal, T.C. Waddington. *J. Chem. Soc. (A)* **1968**; 2958.
- [36] H. Schulten. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1940**; 243: 164.
- [37] W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1941**; 248: 243.
- [38] J.S. Dewar. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**; C71.
- [39] J. Chatt, R.G. Wilkins. *J. Chem. Soc.* **1952**; 2622.
- [40] J. Chatt, L.A. Duncanson. *J. Chem. Soc.* **1953**; 2939.
- [41] R.B. King, M.B. Bisnette. *J. Organomet. Chem.* **1967**; 8: 287.
- [42] E.R. Davidson, K.L. Kunze, F.B.C. Machado, S.J. Chakravorty. *Acc. Chem. Res.* **1993**; 26: 628.
- [43] S. Dapprich, G. Frenking. *J. Phys. Chem.* **1995**; 99: 9352.
- [44] R.L. de Kock, A.C. Sarapu, R.F. Fenske. *Inorg. Chem.* **1971**; 10: 38.
- [45] A.L. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S.H. Strauss. *J. Phys. Chem. A* **1997**; 101: 9551.
- [46] A.S. Goldman, K. Krogh-Jespersen. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**; 118: 12159.
- [47] R. Szilagyi, G. Frenking. *Organometallics* **1997**; 16: 4807.
- [48] R.J. Gillespie, T.E. Peel. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1972**; 9: 1.
- [49] G.A. Olah, J. Sommer, G.K.S. Prakash. *Superacids*. Wiley Interscience, New York, 1985.

- [50] G.A. Olah, G.K.S. Prakash. *Science* **1979**; 206: 13.
- [51] W.V. Cicha, F.G. Herring, F. Aubke. *Can. J. Chem.* **1990**; 68: 102.
- [52] F. Aubke, M.S.R. Cader, F. Mistry . Synthetic fluorine chemistry. Wiley Interscience, New York, 1992.
- [53] C. Bach. *Diplomarbeit Uni Hannover* **1996**.
- [54] R. Jost, J. Sommer. *Rev. Chem. Intermed.* **1988**; 9: 171.
- [55] D. Zhang, S.J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke. *Inorg. Chem.* **1996**; 35: 6113.
- [56] M. Bodenbinder, G. Balzer-Jöllenebeck, H. Willner, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, C. Wang, F. Aubke. *Inorg. Chem.* **1996**; 35: 82.
- [57] S.H. Strauss, M.D. Noirot, O.P. Anderson. *Inorg. Chem.* **1985**; 24: 4307.
- [58] S.H. Strauss. *Chem. Rev.* **1993**; 93: 927.
- [59] M. Adelheim, W. Bacher, E.G. Höhn, E. Jacob. *Chem. Ber.* **1991**; 124: 1559.
- [60] C.D. Desjardins, D.B. Edwards, J. Passmore. *Can. J. Chem.* **1979**; 57: 2714.
- [61] E. Bernhardt. *noch unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [62] W. Hieber, V. Frey, P. John. *Chem. Ber.* **1967**; 100: 1961.
- [63] D.M. Bruce, J.E. Holloway, D.R. Russel. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**; 1627.
- [64] D. Mootz, K. Bartmann. *Angew. Chem.* **1988**; 100: 424.
- [65] P.K. Hurlburt, J.J. Rack, J.S. Luck, S.F. Deck, J.D. Webb, O.P. Anderson, S.H. Strauss. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**; 116: 10003.
- [66] H. Siebert. *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*. Springer, Berlin, 1966.
- [67] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*. Wiley & Sons, New York, 1978.

- [68] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke. *Schwingungsfrequenzen I*. Thieme, Stuttgart, 1981.
- [69] F.A. Cotton, C.S. Kraihanzel. *J. Amer. Chem. Soc.* **1962**; 84: 4432.
- [70] S. Cradock E.A.V Ebsworth, D.W.H. Rankin. *Structural Methods in Inorganic Chemistry*. Blackwell, Oxford, 1991.
- [71] H. Günther. *NMR-Spektroskopie*. Thieme, Stuttgart, 1983.
- [72] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart, 1991.
- [73] H. Friebolin. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. VCH, Weinheim, 1991.
- [74] C.A. Fyfe. *Solid State NMR Spectroscopy for Chemists*. C.F.C. Press, Ontario (Canada), 1983.
- [75] J. Sandström. *Dynamic NMR Spectroscopy*. Academic Press, 1982.
- [76] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. VCH, Weinheim, 1987.
- [77] G. Binsch, H. Kessler. *Angew. Chem.* **1980**; 92: 445.
- [78] K.C. Lee, F. Aubke. *J. Fluorine Chem.* **1982**; 19: 501.
- [79] F. Aubke. *persönliche Mitteilung*.
- [80] B. Bley. *Dissertation Uni Hannover 1997*.
- [81] J.F. Young, J.A. Osborne, F.H. Jardine, G. Wilkinson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**; 131.
- [82] L. Vaska, J.W. di Luzio. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**; 83: 2784.
- [83] G. Hwang, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke. *Inorg. Chem.* **1993**; 32: 4667.
- [84] L.J. Tortorelli, P.A. Flowers, B.L. Harward, G. Mamantov, L.N. Klatt. *J. Organomet. Chem.* **1992**; 429: 119.

- [85] V. Jonas, W. Thiel. *Organometallics* **1998**; 17: 353.
- [86] L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.* **1997**; 565.
- [87] A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor.  
*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**; 1.
- [88] V. Jonas. *noch unveröffentlichte Ergebnisse.*
- [89] C.A. Fyfe. *Mol. Phys.* **1963**; 301.
- [90] J.E. Ellis,. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**; 112: 6022.
- [91] G.F.P. Warnock, S.B. Philson, J.E. Ellis.  
*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**; 14: 893.
- [92] B.E. Mann. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**; 2012.
- [93] E.M. Thorsteinson, F. Basolo. *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**; 88: 3929.
- [94] L.R. Kangas, R.F. Heck, P.M. Henry, S. Breitschaft, E.M. Thorsteinson,  
F. Basolo. *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**; 88: 2334.
- [95] M. Bodenbinder. *Dissertation Uni Hannover* **1995**.
- [96] N.S. Imyanitov. *Rhodium Express* **1995**; 10/11.
- [97] T. Quastdorf. *Dissertation Uni Bielefeld* **1998**.
- [98] Y. Souma. *noch unveröffentlichte Ergebnisse.*
- [99] A. Bondi. *J. Phys. Chem.* **1964**; 68: 441.
- [100] A. Stock. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**; 54A: 142.
- [101] J.M. Shreeve, G.H. Cady. *Inorg. Synth.* **1963**; 7: 124.
- [102] G. Brauer. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (Band 1)*.  
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975.

- [103] G.M. Sheldrick. *SHELXS-86. Program For Crystal Structure Determination.*  
Universität Göttingen, 1986.
- [104] G.M. Sheldrick. *SHELXL-93. Program For Crystal Structure Refinement.*  
Universität Göttingen, 1993.



## Publikationsliste

Aus Prioritätsgründen wurden Teile dieser Arbeit bereits wie folgt veröffentlicht.

1. C. Wang, G. Hwang, S.C. Siu, F. Aubke, B. Bley, M. Bodenbinder, **C. Bach** and H. Willner  
*Solvolysis Reactions in Liquid Antimony(V)fluoride. A Convenient and Versatile Synthetic Method*  
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **1996**; **33**: 917
2. C. Wang, S.C. Siu, G. Hwang, **C. Bach**, B. Bley, M. Bodenbinder, H. Willner and F. Aubke  
*Homoleptic Carbonyl Cations of Palladium(I), Palladium(II), Platinum (II), and Gold(I) - Simplified Synthetic Routes to their Fluoroantimonate(V) Salts*  
Can. J. Chem. **1996**; **74**: 1952
3. **C. Bach**, H. Willner, C. Wang, S.J. Rettig, J. Trotter, and F. Aubke  
*Kationische Carbonyliridium(III)-Komplexe:  $[Ir(CO)_6]^{3+}$  und  $[Ir(CO)_5Cl]^{2+}$ .*  
Angew. Chem. **1996**; **108**: 2104
4. **C. Bach**, B. Bley, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke, G. Hwang, C. Wang  
*Synthesis and Characterization of the New Homoleptic Carbonyl Cations  $[M(CO)_4]^{2+}$ ,  $M = Pt, Pd$ , and  $[M(CO)_6]^{n+}$ ,  $M = Ru^{II}, Os^{II}$  and  $Ir^{III}$ ,  $n = 2$  or  $3$*   
Poster Präsentation: Sixth International Conference on the Chemistry of the Platinum Group Metals, The Royal Society of Chemistry, York (GB) **1996**
5. **C. Bach** und H. Willner  
*Die Verwendung hochvalenter Übergangsmetallfluoride in supersauren Medien zur Synthese homoleptischer Carbonylkationen am Beispiel von  $OsF_6$  und  $IrF_6$*   
Vortrag: 8. Deutscher Fluortag, Schmitten/Taunus **1998**



## Lebenslauf

<i>Name</i>	Christian Walter Bach
<i>geboren am</i>	20. November 1968
<i>geboren in</i>	Witten/Ruhr
<i>Eltern</i>	Udo Bach Silvia Rathmann, geborene Brönnecke
<i>1975–1978</i>	Grundschule Hildesheim/Himmelsthür
<i>1978–1979</i>	Grundschule Schulenburg/Leine
<i>1979–1981</i>	Orientierungsstufe Pattensen
<i>1981–1988</i>	Gymnasium Sarstedt
<i>1988</i>	Abitur
<i>10.1988–12.1989</i>	Wehrdienst
<i>10.1990–01.1996</i>	Studium der Chemie an der Universität Hannover
<i>10.1992</i>	Vordiplomprüfung im Fach Chemie
<i>06.1995</i>	Hauptdiplomprüfung im Fach Chemie
<i>06.1995–01.1996</i>	Diplomarbeit (Prof. Dr. H. Willner) Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover „Kationische Hexacarbonyle von Mangan, Rhenium und Iridium“
<i>03.1998–05.1998</i>	Forschungsaufenthalt (Prof. Dr. F. Aubke) an der University of British Columbia (Vancouver, Kanada)
<i>02.1996</i>	Beginn der Promotion
<i>seit 02.1996</i>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover