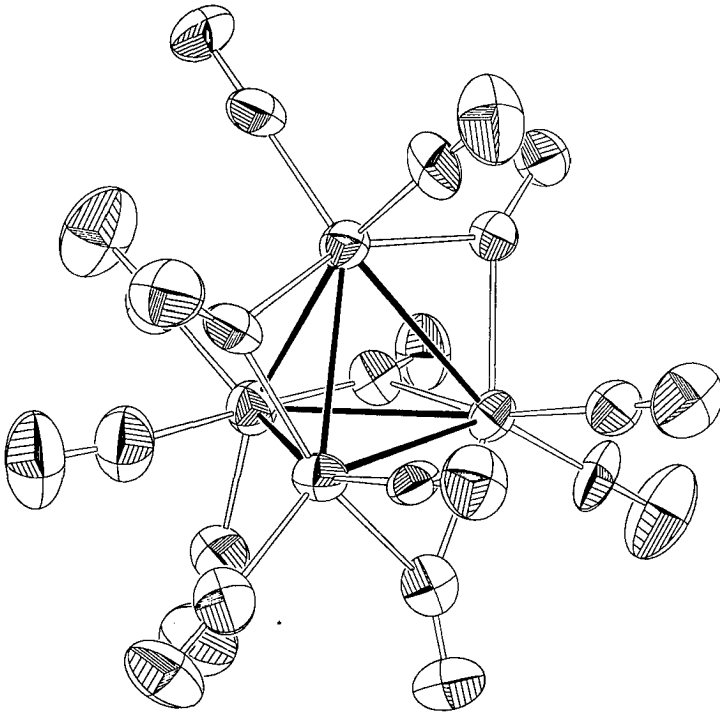


**Beiträge zur Chemie gemischtmetallischer Carbonylcluster:
Synthese, Struktur, Reaktivität und katalytische Eigenschaften
der Clusteranionen $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ und $[\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$**



**Beiträge zur Chemie gemischtmetallischer Carbonylcluster: Synthese,
Struktur, Reaktivität und katalytische Eigenschaften der
Clusteranionen $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ und $[\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

Susanne Haak

Chimiste diplômée de la Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

Institut de Chimie
de l'Université de Neuchâtel

Novembre 1998

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Beiträge zur Chemie gemischtmetallischer
Carbonylcluster: Synthese, Struktur, Reaktivität
und katalytische Eigenschaften der
Clusteranionen $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ und $[\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$

de Mme Susanne Haak

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. G. Süss-Fink (directeur de thèse), K. Bernauer et
H.-C. Böttcher (Halle-Wittenberg)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 9 mars 1999

Le doyen:



F. Stoeckli

Die Experimentaluntersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden von Oktober 1994 bis September 1998 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Süss-Fink am Laboratoire de chimie des organométalliques et de catalyse homogène am Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Georg Süss-Fink

danke ich herzlich für die gewährte Förderung und Betreuung dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft, das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie seine besondere Unterstützung in der schwierigen Anfangsphase.

Bei Prof. Dr. Klaus Bernauer und Dr. Hans-Christian Böttcher möchte ich mich für die Begutachtung dieser Arbeit sowie ihre Mitarbeit in der Prüfungskommission bedanken.

Besonderer Dank gebührt Dr. Arthur Höhn, Dr. Michael Schulz und Dr. Martin Schäfer von der BASF AG Ludwigshafen für die fruchtbaren und interessanten Diskussionen während unserer Zusammenarbeit.

Dem Canton de Neuchâtel, dem Schweizer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen (Deutschland) danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Prof. Helen Stöckli-Evans, Dr. Antonia Neels und Vincent Ferrand gilt mein Dank für die Messung der Röntgenkristall-Strukturanalysen sowie ihre Hilfe bei den Strukturbestimmungen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Saturnin Claude und Heinz Bursian für die Aufnahme vieler NMR-Spektren sowie bei Dr. Guy-Marie Dubin und Christine Poliart für die Aufnahme der Massenspektren. Meinem apprentis Lucien Veuillemier möchte ich für seine fleißige Mitarbeit im Labor danken. Ein Dankeschön geht ebenfalls an die Studenten David Farine, Katia Reccio und Alexis Domjan für ihre Arbeiten während des Fortgeschrittenenpraktikums.

Mein ganz persönlicher Dank gilt vor allem Dr. Antonia Neels, Dr. Manfred Jahncke, Isabelle Godefroy, Dr. Corinne Rannou, Dr. Claudia Kressl, Dr. Jean-Marc Soulié und Dr. Gerd Rheinwald für ihre Freundschaft und stets gewährte Hilfsbereitschaft in- und außerhalb des Labors, was mir meine Neuchâteler Zeit in angenehmer Erinnerung bleiben läßt. Darüber hinaus danke ich allen Kollegen und Mitarbeitern des Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, die auf irgendeine Weise etwas zum Gelingen dieser Arbeit beigesteuert haben.

Zu sehr tiefem Dank bin ich schließlich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, sowie Vincent verpflichtet, die mir immer den nötigen Rückhalt und in jeglicher Hinsicht ihre volle Unterstützung gegeben haben.

Meinen Großeltern

Verwendete Abkürzungen

<i>a, b, c</i>	Achsenlängen der Elementarzellen [Å]
α, β, γ	Winkel der Elementarzellen [°]
Abb.	Abbildung
Bu ^s , Bu ^t	sec.-Butyl, tert.-Butyl
cod	Cyclooctadien
Cp, Cp [*]	Cyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung (NMR)
D _c	Dichte [g/cm ³]
dppe, dppm	Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)methan
e	Elektron
Et	Ethyl
IR	Infrarot
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl
μ	linearer Absorptionskoeffizient
NMR	Kernresonanz
ν	Wellenzahl [cm ⁻¹]
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
PPN	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium
py	Pyridin
R	Alkyl, Aryl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	katalytische turnover frequency
TON	katalytische turnover number
θ	Beugungswinkel
V	Volumen der Elementarzellen
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	4
1 Gemischtmetallische Carbonylcluster der d⁸- und d⁹-Metalle - eine Bestandsaufnahme	4
1.1 Allgemeine Synthesestrategien zur Darstellung gemischtmetallischer Cluster	4
1.2 Vierkernige Carbonyl- und Hydridocarbonylcluster mit den Metallgerüsten MM' ₃ , M ₂ M' ₂ und M ₃ M' (M = Fe, Ru, Os; M' = Co, Rh, Ir)	6
1.2.1 Das Metallgerüst MM' ₃ (M = Fe, Ru, Os; M' = Co, Rh, Ir)	6
1.2.2 Das Metallgerüst M ₂ M' ₂ (M = Fe, Ru, Os; M' = Co, Rh, Ir)	11
1.2.3 Das Metallgerüst M ₃ M' (M = Fe, Ru, Os; M' = Co, Rh, Ir)	15
1.3 MM' ₃ -, M ₂ M' ₂ - und M ₃ M'-gemischtmetallische Cluster mit phosphorhaltigen Liganden (M = Fe, Ru, Os; M' = Co, Rh, Ir)	20
2 Die Clusteranionen [M₃Ir(CO)₁₃]⁻ (M = Ru, Os)	31
2.1 Synthese und Charakterisierung von [Ru ₃ Ir(CO) ₁₃] ⁻ (1) und [Os ₃ Ir(μ ₂ -CO)(CO) ₁₂] ⁻ (2)	31
2.2 Molekülstrukturen von [Ru ₃ Ir(μ ₂ -CO) ₂ (CO) ₁₁] ⁻ (1a), [Ru ₃ Ir(μ ₂ -CO) ₄ (CO) ₉] ⁻ (1b) und [Os ₃ Ir(μ ₂ -CO)(CO) ₁₂] ⁻ (2)	33
3 Reaktivität von [M₃Ir(CO)₁₃]⁻ (M = Ru, Os) gegenüber H⁺, H₂ und CO	41
3.1 Synthese und Charakterisierung von (μ ₂ -H)Ru ₃ Ir(CO) ₁₃ (3) und (μ ₂ -H)Os ₃ Ir(CO) ₁₃ (4)	41
3.2 Synthese und Charakterisierung von [(μ ₂ -H) ₂ Ru ₃ Ir(μ ₂ -CO) ₃ (CO) ₉] ⁻ (5) und [(μ ₂ -H) ₂ Os ₃ Ir(CO) ₁₂] ⁻ (6)	43
3.3 Molekülstruktur von [(μ ₂ -H) ₂ Ru ₃ Ir(μ ₂ -CO) ₃ (CO) ₉] ⁻ (5) und Strukturvorschlag für [(μ ₂ -H) ₂ Os ₃ Ir(CO) ₁₂] ⁻ (6)	44

3.4	Synthese und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (7)	
	und $(\mu_2\text{-H})_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (8)	47
3.5	Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (7)	49
3.6	Reaktion von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) mit CO	51
4	Selektive Substitutionsreaktionen am Anion $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (5)	52
4.1	Allgemeines zur Substitution von Carbonylliganden	52
4.2	Synthese und Charakterisierung von $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8\text{L}]^-$ (L = PPh ₃ , PMe ₃ , P(OPh) ₃ , AsPh ₃ , SbPh ₃) (10 - 14)	53
4.3	Molekülstruktur von $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)]^-$ (10)	57
4.4	Synthese und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}\text{L}$ (L = PPh ₃ , PMe ₃ , P(OPh) ₃ , AsPh ₃ , SbPh ₃) (15 - 20)	60
4.5	Molekülstrukturen von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_3)$ (17), $(\mu_2\text{-H})_3\text{-Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}\{\text{P(OPh)}_3\}$ (18) und $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{AsPh}_3)$ (19)	64
5	Clusterabbau und Clusterumbau am Beispiel der Anionen $[\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (M = Ru, Os)	71
5.1	Allgemeines zum Clusterabbau - Wahl der Reaktionsbedingungen	71
5.2	Reaktion von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) mit PCy ₃	72
5.3	Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3$ (21)	76
5.4	Reaktion von $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (2) mit PCy ₃	79
5.5	Molekülstrukturen von $(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (22) und $\text{H}(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_8(\text{PCy}_3)_3$ (23)	82
5.6	Reaktion von $[\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (M = Ru, Os) mit dpmm	87
5.7	Molekülstruktur von $\text{HRu}_2\text{Ir}(\text{CO})_5(\mu_2\text{-dpmm})_3$ (24)	90
6	Clusteraufbau - ein unerwarteter Befund	93
6.1	Allgemeines zum Clusteraufbau	93
6.2	Reaktion von $(\mu_2\text{-H})\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (M = Ru, Os) mit Ethylen und Propylen	94

6.3	Zur Frage des Reaktionsverlaufs bei der Bildung von $\text{Ru}_4\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-CCH}_3)$ (26)	95
6.4	Molekülstruktur von $\text{Ru}_4\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-CCH}_3)$ (26)	99
7	Katalyse: Aktivität der Clusteranionen $[\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (M = Ru, Os)	103
7.1	Katalytische Carbonylierung von CH_3OH - Aktueller Stand	103
7.2	Die anionischen Cluster $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) und $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (2) als Katalysatoren bei der Carbonylierung von CH_3OH	106
7.3	Vergleichende Untersuchungen mit anderen Ru-Ir- und Os-Ir-Katalysatorsystemen	110
7.4	Zur Frage des Reaktionsablaufs	112
7.4.1	Synthese, Charakterisierung und Molekülstruktur von $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OCH}_3)]^-$ (27)	112
7.4.2	Reaktion von $[\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (M = Ru, Os) mit HI und CH_3I	117
	EXPERIMENTELLER TEIL	119
8	Allgemeines	119
8.1	Arbeitstechniken	119
8.2	Lösungsmittel und Gase	120
8.3	Ausgangsprodukte	120
8.4	Physikalisch-chemische Meßmethoden	121
8.4.1	Infrarotspektroskopie	121
8.4.2	Kernresonanzspektroskopie	121
8.4.3	Elementaranalyse	121
8.4.4	Massenspektrometrie	122
8.4.5	Gaschromatographie	122
8.4.6	Röntgenkristall-Strukturanalysen	122

9	Synthesen	123
9.1	Synthese von [PPN][Ru ₃ Ir(CO) ₁₃] (Anion 1) und [PPN][Os ₃ Ir-(μ ₂ -CO)(CO) ₁₂] (Anion 2)	123
9.2	Synthese von (μ ₂ -H)Ru ₃ Ir(CO) ₁₃ (3) und (μ ₂ -H)Os ₃ Ir(CO) ₁₃ (4)	124
9.3	Synthese von [PPN][[(μ ₂ -H) ₂ Ru ₃ Ir(μ ₂ -CO) ₃ (CO) ₉] (Anion 5) und [PPN][[(μ ₂ -H) ₂ Os ₃ Ir(CO) ₁₂] (Anion 6)	125
9.4	Synthese von (μ ₂ -H) ₃ Ru ₃ Ir(CO) ₁₂ (7) und (μ ₂ -H) ₃ Os ₃ Ir(CO) ₁₂ (8)	125
9.5	Synthese von [PPN][RuIr ₃ (μ ₂ -CO) ₃ (CO) ₉] (Anion 9)	126
9.6	Synthese von [PPN][[(μ ₂ -H) ₂ Ru ₃ Ir(μ ₂ -CO) ₃ (CO) ₈ L] [Anionen 10 - 14, L = PPh ₃ , PMe ₃ , P(OPh) ₃ , AsPh ₃ , SbPh ₃]	127
9.7	Synthese der Protonierungsprodukte (μ ₂ -H) ₃ Ru ₃ Ir(CO) ₁₁ L (15 - 20)	128
9.8	Synthese von (μ ₂ -H)Ru ₂ Ir(μ ₂ -CO) ₃ (CO) ₃ (PCy ₃) ₃ (21)	129
9.9	Synthese von (μ ₂ -H) ₂ Os ₂ Ir ₂ (CO) ₁₀ (PCy ₃) ₂ (22) und H(μ ₂ -H) ₂ -Os ₃ Ir(CO) ₈ (PCy ₃) ₃ (23)	130
9.10	Synthese von HRu ₂ Ir(CO) ₅ (μ ₂ -dppm) ₃ (24) und HOs ₂ Ir(CO) ₅ -(μ ₂ -dppm) ₃ (25)	131
9.11	Umsetzung von (μ ₂ -H)M ₃ Ir(CO) ₁₃ (M = Ru, Os) mit Ethylen: Synthese von Ru ₄ Ir(μ ₂ -CO) ₄ (CO) ₁₁ (μ ₄ -CCH ₃) (26)	132
9.12	Umsetzung von (μ ₂ -H)Ru ₃ Ir(CO) ₁₃ (3) mit Propylen	132
9.13	Synthese von [PPN][[(μ ₂ -H)Ru ₃ Ir(μ ₂ -CO) ₃ (CO) ₉ (μ ₂ -OCH ₃)] (Anion 27)	133
10	Katalytische Reaktionen	134
10.1	Kalibrierungsexperimente	134
10.2	Katalytische Carbonylierung von CH ₃ OH	134
	ZUSAMMENFASSUNG	135
	SUMMARY	147
	RESUME	159
	ANHANG: Kristallographische Daten	171
	LITERATURLISTE	187

EINLEITUNG

In den zurückliegenden Jahrzehnten hat das Interesse an der Clusterchemie stets zugenommen, so daß sich dieses relativ junge Gebiet zu einem sehr wichtigen Zweig in der anorganischen Chemie entwickelt hat.

Die heute gängige Definition des Begriffs „Cluster“ geht auf F. A. Cotton zurück,¹ wonach Metallcarbonylcluster Verbindungen sind, die eine endliche Anzahl von Metallatomen enthalten, welche durch direkte Metall-Metall-Bindungen miteinander verknüpft sind. Ihren Anfang nahm die organometallische Clusterchemie mit der Entdeckung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ durch J. Dewar und Mitarbeiter im Jahre 1905.² Die Molekülstruktur von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ konnte schließlich 1961 von D. Wei und L. F. Dahl³ durch eine Röntgenkristall-Strukturanalyse aufgeklärt werden, doch selbst heute ist die Verbindung noch Teil kontroverser Diskussionen bezüglich der Fluxionalität der CO-Liganden.^{4,5} Generell ist aber die Charakterisierung von Clusterverbindungen durch den Einsatz moderner Analysemethoden wie Röntgenkristall-Strukturanalyse, hochauflösende NMR-Spektroskopie sowie FT-Infrarotspektroskopie recht einfach geworden.

Aufgrund ihrer Zusammensetzung und Struktur nehmen Metallcluster eine Mittelstellung zwischen einkernigen Metallkomplexen und polynuklearen Metalloberflächen ein. Einerseits können sie wie einkernige Verbindungen in homogener Phase Reaktionen mit verschiedensten Substraten eingehen, andererseits sind ihre Metall-Metall-Bindungen mit kleinsten Ausschnitten aus einer Metalloberfläche vergleichbar. Sehr oft werden daher Reaktionen an Metallclustern beobachtet, in die, ähnlich wie an Metalloberflächen, mehrere Metallzentren involviert sind. Die von Muetterties als „cluster-surface analogy“ bezeichnete Ähnlichkeit zwischen Metallclustern und Metalloberflächen führte dazu, daß man Metallclustern eine enorme Bedeutung als potentielle Katalysatoren einräumte, wobei sie sowohl als homogene Katalysatoren wirken als auch als molekulare Modelle für heterogene Katalysatoren dienen können.^{6,7} Bei mechanistischen Untersuchungen von clusterkatalysierten Reaktionen stößt man allerdings immer wieder auf die Frage nach den

eigentlich katalytisch aktiven Spezies, da Metallcluster unter den katalytischen Reaktionsbedingungen die Tendenz zum Clusterabbau zeigen. So kann oft nicht geklärt werden, ob es sich bei der katalytisch aktiven Verbindung tatsächlich um einen polynuklearen Komplex oder um ein einkerniges Fragment handelt.⁸ Zwei Beispiele, die die Beteiligung eines Clusters am katalytischen Prozeß favorisieren, sind die durch das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ katalysierte Hydroformylierung von Äthylen zu Propionaldehyd⁹ und die katalytische Hydrierung von Fumarsäure zu Bernsteinsäure in Anwesenheit des Clusterkations $[\text{H}_6\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$.¹⁰

Die Chemie gemischtmetallischer Cluster zieht ebenfalls seit langem verstärktes Interesse auf sich.^{11, 12} Die Kombination von zwei oder mehreren unterschiedlichen Metallen in den Clustern kann dessen Eigenschaften hinsichtlich der Reaktivität und katalytischen Aktivität entscheidend verändern, oft verbessern.¹³ Das Katalysekonzept beruht dann auf der Idee, daß die katalytische Umwandlung die Koordinierung des Substrats an verschiedene Metallatome des Clustergerüsts verlangt.¹⁴

Die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure stellt mit einer weltweiten Jahresproduktion von 7 Millionen Tonnen einen der wichtigsten großindustriellen Prozesse dar. Essigsäure findet hauptsächlich als Ausgangsprodukt in der Vinylacetatproduktion, aber auch zur Herstellung anderer Acetate bzw. als Lösungsmittel bei der Terephthalsäureproduktion Anwendung.¹⁵

Im Monsanto-Prozeß, seit 1970 kommerzialisiert und nach wie vor das meistangewendete Verfahren, wird Methanol mit Hilfe des Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ und Iodid als Initiator katalytisch zu Essigsäure umgewandelt.¹⁶ Der Reaktionsmechanismus konnte durch intensive Studien weitgehend aufgeklärt werden.¹⁷ Seit etwa zwei Jahren wird bei *BP Chemicals* Essigsäure nach einem neuen Verfahren, dem Cativa-Verfahren, hergestellt, einer iridiumkatalysierten Variante der Methanol-carbonylierung in Anwesenheit weiterer Initiatoren.¹⁸ Laut Patentschrift handelt es sich dabei um ruthenium- bzw. osmiumhaltige, im Reaktionsmedium lösliche Verbindungen.¹⁹ Die besten Resultate werden bei einem Initiator/Katalysator-Verhältnis von 3 : 1 erreicht.

Diese Beobachtungen veranlaßten uns dazu, gemischtmetallische Carbonylcluster, die Iridium und Ruthenium bzw. Osmium in der Zusammensetzung Ru_3Ir bzw. Os_3Ir enthalten, auf ihre katalytische Aktivität bei der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure zu untersuchen. Die Zahl der bekannten Cluster mit Ru_3Ir - bzw. Os_3Ir -Metallgerüst ist bisher auf wenige Beispiele beschränkt. Vierkernige homoleptische gemischtmetallische Carbonylcluster von Ruthenium bzw. Osmium mit d^9 -Übergangsmetallen sind in der Literatur nur für die Kombinationen Ruthenium-Cobalt, Ruthenium-Rhodium, Osmium-Cobalt, Osmium-Rhodium und in einem Beispiel für Ruthenium-Iridium beschrieben.²⁰⁻²⁷ Es ist daher interessant, Wege zu finden, um entsprechende Ru-Ir- und Os-Ir-gemischtmetallische Cluster zugänglich zu machen und deren chemische und katalytische Eigenschaften zu untersuchen.

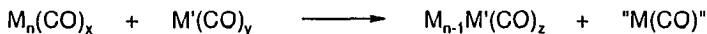
Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die bestehende Lücke in der Serie von d^8 - d^9 -gemischtmetallischen $\text{M}_3\text{M}'$ -Carbonylclustern ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{M}' = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) durch die Synthese von Ru_3Ir - und Os_3Ir -Clustern zu schließen. Des weiteren sollte die Reaktivität der neuen Clusteranionen $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ und $[\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ gegenüber H^+ , H_2 , CO sowie einer Reihe von Phosphinen, Phosphiten, AsPh_3 und SbPh_3 untersucht werden. Abschließend wird die katalytische Aktivität der Cluster bei der Carbonylierung von Methanol diskutiert.

ALLGEMEINER TEIL

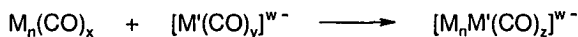
1 Gemischtmetallische Carbonylcluster der d⁸- und d⁹-Metalle - eine Bestandsaufnahme

1.1 Allgemeine Synthesestrategien zur Darstellung gemischtmetallischer Cluster

Der Zugang zu gemischtmetallischen Übergangsmetallclustern kann auf sehr unterschiedlichen Synthesewegen erfolgen. Eine bereits seit Ende der 60iger Jahre vielfach angewendete Methode beruht auf dem Austausch eines Fragments des Metallgerüsts gegen ein isovalenzelektronisches Heterometallfragment gemäß folgender Gleichung:

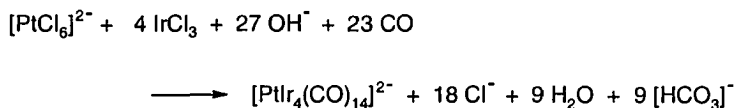


Zu Beginn der 80iger Jahre setzte sich dann, hauptsächlich ausgelöst durch die Arbeiten von Geoffroy,^{20, 25} die Umsetzung von Metallcarbonylen mit anionischen Carbonylmetallaten durch, wodurch eine Vielzahl vierkerniger Spezies erhältlich war. Auch höherkernige Clusteranionen wie $[\text{FeRh}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ sind auf diese Weise darstellbar.²⁹



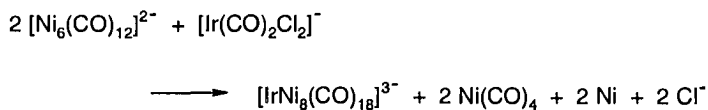
Andere Varianten, um zu solchen höheren Clustern zu gelangen, sind die Redoxkondensation zwischen verschiedenen anionischen Carbonylclustern, wie z. B. die Reaktion von $[(\text{Pt}_3(\text{CO})_6)_n]^{2-}$ ($n \approx 10$) mit $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ zu $[\text{Re}_4\text{Pt}(\text{CO})_{17}]^{2-}$,²⁹ die reduktive Kondensation neutraler Carbonylcluster, wie anhand der bei der Reaktion von $M_3(\text{CO})_{12}$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$) mit $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ entstandenen Anionen $[\text{RuRh}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ und $[\text{OsRh}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ gezeigt wurde,³⁰ sowie die reduktive Carbonylierung von

Übergangsmetallhalogeniden im Falle der Bildung von $[\text{Ir}_4\text{Pt}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ aus $[\text{PtCl}_6]^-$ und IrCl_3 gemäß:³¹



Als Beispiel für Reaktionen anionischer Carbonylcluster mit neutralen Carbonylen seien die Synthesen von $[\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ und $[\text{HRu}_3\text{Ni}(\text{CO})_{12}]^-$ aus $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ bzw. $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ genannt.^{32, 33}

Durch die Reaktion von Carbonylclustern mit Übergangsmetallhalogeniden lassen sich Cluster verschiedener Zusammensetzung und mit unterschiedlichen Metall-Metall-Verhältnissen synthetisieren; die Umsetzung von $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ führt beispielsweise zur Bildung des fünfkernigen Anions $[\text{RuIr}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$,³⁴ während $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit dem Carbonylmetallat $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ zum vierkernigen Clusteranion $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ reagiert.²² Anionische Carbonylcluster können durch Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen ebenfalls zu gemischtmetallischen Clustern umgesetzt werden, wie z. B. das bei der Reaktion von $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ gebildete neunkernige Anion $[\text{IrNi}_8(\text{CO})_{18}]^{3-}$ beweist.³⁵



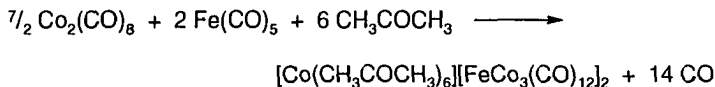
Einen sehr weit verbreiteten Anwendungsbereich hat ein Verfahren, nach dem Carbonylmetallate oder neutrale Carbonylcluster mit der dem Proton H^+ isolobalen Einheit $[\text{AuPPh}_3]^+$ umgesetzt werden. Auf diesem Weg waren z. B. die von Bruce und Mitarbeitern dargestellten Cluster $\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}(\text{AuPPh}_3)$, $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)_2$ und $\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)_3$,³⁶ die Ru-Rh-Cluster $\text{HRu}_3\text{Rh}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)$ ³⁷ und $\text{HRu}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)$ ³⁸ sowie das Fe-Ir-Clusteranion $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)]^{-39}$ zugänglich.

Ein sehr effizienter Weg, um Os-haltige gemischtmetallische Cluster zu erhalten, ist der Einsatz des elektronisch ungesättigten Neutralclusters $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, der mit verschiedenen Übergangsmetallclustern und -komplexen neuartige Verbindungen bildet. Beispielsweise erhält man bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ mit $[\text{HCuPPh}_3]_6$ den vierkernigen Cluster $\text{H}_3\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CuPPh}_3)_4$,⁴⁰ wogegen die Umsetzung mit $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$) zu $\text{H}_2\text{Os}_3\text{Pt}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ ⁴¹ und $\text{H}_2\text{Os}_3\text{Ni}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ ⁴² führt. Auch über ein Dutzend cyclopentadienylhaltiger Derivate ist bekannt, wie z. B. $\text{Os}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8\text{Cp}^*_2$, $\text{H}_2\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{10}\text{Cp}^*_{43}$ oder $\text{H}_4\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_9\text{Cp}^*_{44}$.

1.2 Vierkernige Carbonyl- und Hydridcarbonylcluster mit den Metallgerüsten MM'_3 , $\text{M}_2\text{M}'_2$ und $\text{M}_3\text{M}'$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{M}' = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)

1.2.1 Das Metallgerüst MM'_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{M}' = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)

Die Serie vierkerniger d^8 - d^9 -gemischtmetallischer Cluster wurde seit Anfang der 60iger Jahre kontinuierlich erweitert. Die ersten in der Literatur erwähnten Cluster dieses Typs sind das aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Aceton bei 60 °C gebildete Anion $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$, welches als $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_6]^{2+}$ -Salz in Form schwarz-violetter Kristalle isoliert wurde, sowie dessen protonierte Form $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$, die durch Behandlung des Anions mit konz. HCl entsteht.⁴⁵ Bei diesen Verbindungen handelt es sich gleichzeitig auch um die ersten Übergangsmetallcluster mit zwei verschiedenen Metallen.



Erst acht Jahre später gelang es, den entsprechenden Ru-Komplex $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ zu synthetisieren. Die Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Aceton führte nach anschließender Protonierung mit konz. HCl in allerdings nur 7%iger Ausbeute zu $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$.⁴⁶ Ähnlich schlechte Ausbeuten werden erzielt, wenn anstelle von

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ der zweikernige Komplex $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ als Ru-Quelle eingesetzt wird (Reaktion in THF).⁴⁷ Nachdem 1981 durch die Arbeiten von Hidai und Mitarbeitern⁴⁸ auch der entsprechende anionische Cluster $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ durch Behandlung einer methanolischen Lösung von $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit einer THF-Lösung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ zugänglich geworden war, konnte die neutrale Verbindung $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ nach Protonierung des Anions mit H_3PO_4 in immerhin 30%iger Ausbeute isoliert werden.²²

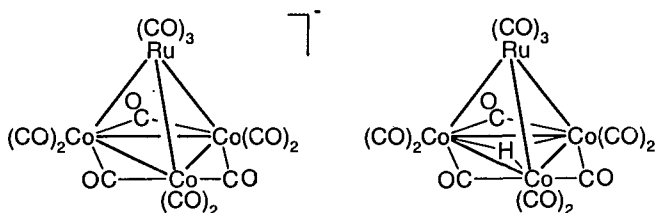


Abb. 1: Strukturen von $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ und $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ ²²

Bei der Bestimmung der Molekülstruktur von $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ wurde festgestellt, daß im Kristall eine Packungsfehlordnung vorliegt, wodurch die Lokalisierung des Hydrido-Liganden nicht möglich war; aufgrund der Bindungsverhältnisse wird von einer μ_3 -Verkappung des Co_3 -Dreiecks ausgegangen (Abb. 1).⁴⁹

Hidai und Mitarbeiter stellten fest, daß das Anion $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ bei der Homologisierung von Methanol zu Ethanol katalytisch aktiv ist, was ebenfalls für den Fe-homologen Cluster $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ sowie für die Anionen $[\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ und $[\text{Fe}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ beobachtet wurde.²² Auch die katalytische Umwandlung von Methylacetat zu Ethylacetat, Essigsäure, Ethanol und verschiedenen Ethern war mit Hilfe des Clusteranions $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ möglich.⁵⁰

Die Serie MCo_3 -gemischtmetallischer Carbonylcluster ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) wurde durch die Synthese von $[\text{OsCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ aus Na_2OsCl_6 , CO und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ in *n*-Butanol unter Rückfluß komplettiert. Der orangefarbene Neutralcluster $\text{HOsCo}_3(\text{CO})_{12}$ wurde durch Protonierung mit konz. HCl in 20%iger Ausbeute erhalten.⁵¹

Die Erweiterung der Serie der MM'_3 -Cluster um Beispiele mit $M' = \text{Rh}$ oder Ir ließ bis in die frühen 80iger Jahre auf sich warten. Versuche, das isovalenzelektronische Clusteranion $[\text{FeRh}_3(\text{CO})_{12}]^-$ aus anionischen Fe-Verbindungen wie $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$, $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ oder $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ durch Umsetzung mit $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ oder $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ zu erhalten, schlugen aufgrund der Instabilität des Komplexes fehl.²⁹ Selbst spektroskopisch konnte das Anion nicht nachgewiesen werden. Auch der entsprechende neutrale Cluster $\text{HFeRh}_3(\text{CO})_{12}$ ist bisher unbekannt.

Im Gegensatz dazu gelang es Pakkanen und Mitarbeitern 1985, den Ru-Rh-gemischmetallischen Cluster $\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{12}$ durch Behandlung einer THF-Lösung von $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ mit frisch hergestelltem $\text{NaRh}(\text{CO})_4$ und anschließender Protonierung mit 20%iger H_3PO_4 zu synthetisieren.⁵² Die Molekülstruktur weist, wie in $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ beobachtet, eine Packungsfehlordnung von 80 : 20% im Kristall auf, was keine direkte Lokalisierung des Hydrido-Liganden erlaubte. Es wird angenommen, daß das Hydrid eine der Ru-Rh-Kanten verbrückt, welche gegenüber allen anderen Metall-Metall-Bindungen im Molekül entscheidend länger ist. In der Verteilung der Carbonyl-Liganden gibt es im Vergleich zu $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ keinen Unterschied (Abb. 2).

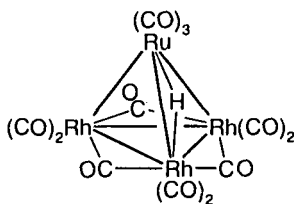
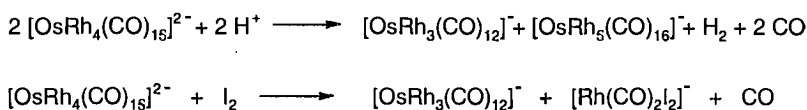


Abb. 2: Struktur von $\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{12}$

Die isovalenzelektronischen Cluster $[\text{OsRh}_3(\text{CO})_{12}]^{-26}$ und $[\text{RuRh}_3(\text{CO})_{12}]^{-24}$ sowie die beiden iridiumhaltigen Clusteranionen $[\text{FeIr}_3(\text{CO})_{12}]^{-39}$ und $[\text{RuIr}_3(\text{CO})_{12}]^{-27}$ entstehen beim Clusterabbau aus den fünfkernigen Anionen $[\text{MM}'_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}; M' = \text{Rh}, \text{Ir}$). Das Clusteranion $[\text{OsRh}_3(\text{CO})_{12}]^-$ wurde erstmals von Fumagalli

und Mitarbeitern durch Einwirkung von Säure als Abbauprodukt von $[\text{OsRh}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ erhalten. Dabei haben weder das Lösungsmittel noch das Gegenion oder die Anwesenheit von CO einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Produktgemisches.²⁶ Eine alternative Methode ist die Umsetzung von $[\text{OsRh}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ mit molekularem Iod in THF. Dabei bildet sich $[\text{OsRh}_3(\text{CO})_{12}]^-$ im Gemisch mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Das gewünschte Clusteranion kann sehr einfach nach Ausfällung von $[\text{PPN}][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ aus der Restlösung als orangefarbenes $[\text{PPN}]^+$ -Salz kristallisiert werden.



Der Ru-homologe Cluster ist erst kürzlich in der Literatur beschrieben worden.²⁴ Der Abbau von $[\text{RuRh}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ in THF erfolgt durch Zugabe von I_2 oder besser einer Mischung aus I_2 und LiI unter CO-Atmosphäre; $[\text{RuRh}_3(\text{CO})_{12}]^-$ konnte nach Abtrennung von erhaltenen Nebenprodukten wie $[\text{RuRh}_5(\text{CO})_{16}]^-$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ in Form des orangefarbenen $[\text{PPN}]^+$ -Salzes isoliert werden.

Strukturell unterscheiden sich $[\text{OsRh}_3(\text{CO})_{12}]^-$ und $[\text{RuRh}_3(\text{CO})_{12}]^-$ sowohl von den MCO_3 - als auch von den MIR_3 -Homologen erheblich. Außer einer der Os-Rh- bzw. Ru-Rh-Bindungen sind alle anderen Kanten des MRh_3 -Gerüsts ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) durch eine Carbonylgruppe verbrückt. Diese Stereochemie, die einer idealisierten C_s -Symmetrie entspricht, war vorher nie beobachtet worden. Die Struktur kann aber trotzdem von $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ abgeleitet werden, indem zwei der formal terminalen CO-Liganden zum apicalen Metallatom gebogen werden und alle anderen Carbonylgruppen unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Bindungen geringfügig neu geordnet werden (Abb. 3).

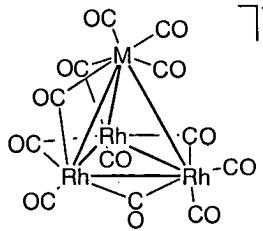


Abb. 3: Struktur von $[\text{MRh}_3(\text{CO})_{12}]^-$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$)

Im Falle des Ru-Ir-Clusters $[\text{RuIr}_3(\text{CO})_{12}]^-$ erfolgt die Zersetzung von $[\text{RuIr}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ unter Ausschluß von CO im Vakuum oder unter N_2 -Atmosphäre. Das $[\text{PPN}]^+$ -Salz von $[\text{RuIr}_3(\text{CO})_{12}]^-$ wurde nach Abtrennung eines Nebenproduktes und Kristallisation aus THF/Hexan in Form hellgelber Kristalle erhalten.²⁷ Die Molekülstruktur zeigt, daß die Metalle des Basisdreiecks RuIr_2 jeweils durch eine Carbonylgruppe verbrückt sind, außerdem trägt jedes dieser Metalle zwei terminale CO-Liganden, während das apicale Ir-Atom drei terminale CO-Gruppen koordiniert. Wie aus diesen Ergebnissen hervorgeht, leitet sich das Clusteranion $[\text{RuIr}_3(\text{CO})_{12}]^-$ bezüglich der Ligandenkoordination von den Clustern $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und nicht wie angenommen von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ab. Es ist bekannt, daß verbrückende Carbonyl-Liganden in solchen Clustern in den Prozeß des Ladungsausgleichs zwischen den Metallen involviert sind. Daher ist es nicht verwunderlich, ein Ru-Atom, das formal einfach negativ geladen ist, im carbonylverbrückten Basisdreieck zu finden (Abb. 4).

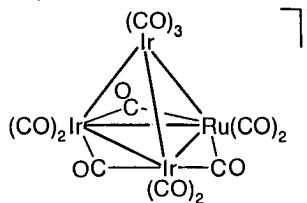
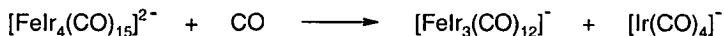


Abb. 4: Struktur von $[\text{RuIr}_3(\text{CO})_{12}]^-$

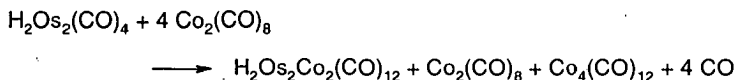
Im Gegensatz zum Ru-Ir-Cluster ist die Bildung von $[\text{FeIr}_3(\text{CO})_{12}]^-$ aus $[\text{FeIr}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$ unter CO-Atmosphäre favorisiert, wobei als weiteres Abbauprodukt $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$ anfällt.³⁹



Das Anion $[\text{FeIr}_3(\text{CO})_{12}]^-$ zeigt erwartungsgemäß eine dem Ru-Homologen sehr ähnliche Molekülstruktur, in der das Fe-Atom in das carbonylverbrückte Basisdreieck des Tetraeders eingebunden ist. Versuche, durch Protonierungsreaktionen mit starken Säuren den neutralen Cluster $\text{HFeIr}_3(\text{CO})_{12}$ zu erhalten, schlugen fehl. Es kam unter Zersetzung stets zur Bildung von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

1.2.2 Das Metallgerüst $\text{M}_2\text{M}'_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$; $\text{M}' = \text{Co, Rh, Ir}$)

Die Reihe der $\text{M}_2\text{M}'_2$ -gemischtmetallischen Carbonyl- und Hydridocarbonylcluster ist weit weniger umfangreich als die beschriebene MM'_3 - bzw. die $\text{M}_3\text{M}'$ -Serie. Erstes in der Literatur erwähntes Beispiel war im Jahr 1970 der orangefarbene Neutralcluster $\text{H}_2\text{Os}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$,⁵³ der unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in n-Heptan gebildet wird.



Über zehn Jahre später gelang es Vahrenkamp und Mitarbeitern, den reinen Carbonylcluster $\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$ durch Disproportionierung aus $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ darzustellen (76% Ausbeute).⁵⁴

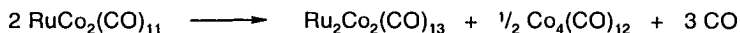


Abb. 5 zeigt die bei der Strukturanalyse gefundene deformierte Anordnung des Ru_2Co_2 -Tetraeders mit unsymmetrischer Verteilung terminaler und verbrückender CO-Liganden, die sich nur bedingt mit den Strukturen von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ oder $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ in Beziehung setzen läßt.^{21a}

$\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$ reagiert unter H_2 -Atmosphäre in sehr guten Ausbeuten (78%) zum schwarzen Dihydridocarbonylcluster $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$.^{21b} Durch Einführung der Hydrido-Liganden wird wieder eine normale tetraedrische Geometrie für den Ru_2Co_2 -Körper beobachtet, in dessen RuCo_2 -Basisdreieck, vergleichbar mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, drei verbrückende CO-Gruppen koordiniert sind (Abb. 5).

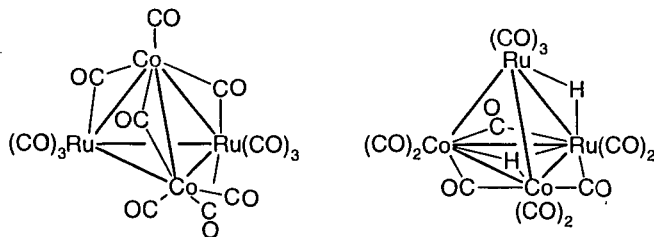


Abb. 5: Strukturen von $\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$ und $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$

Die Synthese des entsprechenden Rh-homologen Clusters wurde 1986 von Pakkanen und Mitarbeitern beschrieben.⁵⁵ Die zunächst bei der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{NaRh}(\text{CO})_4$ in THF bei 50 °C innerhalb 1 h gebildete anionische Verbindung, welche erst zehn Jahre später charakterisiert werden konnte,²³ ergab nach Behandlung mit 85%iger H_3PO_4 den neutralen Dihydridocuster $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ als rote, luftstabile Verbindung (52% Ausbeute). In seiner Kristallstruktur unterscheidet sich $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ hauptsächlich durch die Position der Hydrido-Liganden von $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$. Während ein Hydrido-Ligand ebenfalls eine Ru-Ru-Bindung verbrückt, wird das zweite Hydrid in einer Ru-Rh-verbrückenden Position ($\mu_2\text{-H}$) lokalisiert. Da sich Ruthenium und Rhodium elektronisch kaum unterscheiden (1e Differenz), war es für zwei der vier Metallpositionen im Ru_2Rh_2 -Tetraeder nicht

möglich, eindeutig Ru oder Rh zuzuordnen. Beide Positionen wurden mit einer Besetzung von 50% Ru : 50% Rh verfeinert, was der Realität am nächsten kommt (Ru : Rh = 46.4% : 53.6% bzw. 51.3% : 48.7%).⁵⁵

Setzt man $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ in Form des $[\text{PPh}_4]^+$ - oder $[\text{PPN}]^+$ -Salzes mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ im molekularen Verhältnis von 3 : 1 unter N_2 -Atmosphäre in THF bei Raumtemperatur um, entsteht das homoleptische Carbonylclusteranion $[\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$, welches nach Aufarbeitung der Reaktionslösung als $[\text{PPh}_4]^+$ - oder $[\text{PPN}]^+$ -Salz in 58%iger Ausbeute in Form roter Kristalle isoliert wurde.²³



Die Zugabe eines leichten Überschusses einer starken Säure wie H_2SO_4 oder CF_3COOH zu einer THF-Lösung von $[\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ führte zur Bildung des hydridhaltigen Monoanions $[\text{HRu}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^-$.

Das Dianion $[\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ zeigt in der Molekülstruktur die bereits für $[\text{OsRh}_3(\text{CO})_{12}]^-$ beobachtete idealisierte C_s -Symmetrie mit der ungewöhnlichen Anordnung der CO-Liganden, wogegen die Koordination der CO-Gruppen in $[\text{HRu}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^-$ wieder die klassische Symmetrie, wie für $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ beschrieben, aufweist. Die enorme Veränderung in der Ligandenhülle, den der Einbau des Hydrido-Liganden in das Clusterdianion auslöst, wird besonders beim direkten Vergleich der Sauerstoffatompolyeder deutlich (Abb. 6).

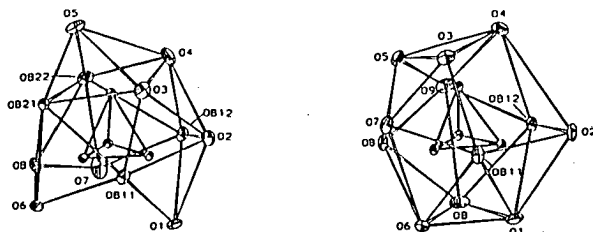
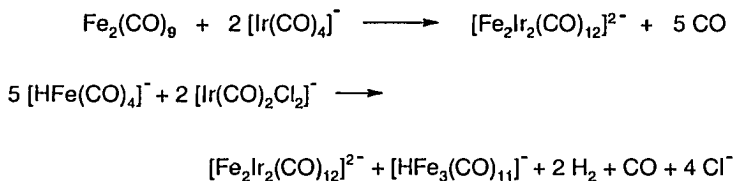
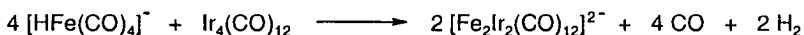


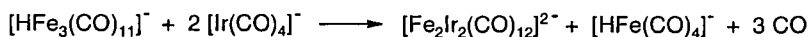
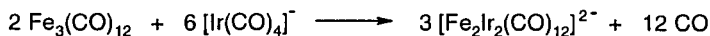
Abb. 6: Ligandenhülle in Form der Sauerstoffatompolyeder von $[\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ und $[\text{HRu}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^-$

Erst im Jahr 1990 wurden von Pergola und Mitarbeitern die einzigen bisher bekannten reinen Carbonyl- bzw. Hydridocarbonylcluster des Typs $\text{Fe}_2\text{M}'_2$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) synthetisiert. Es handelt sich um das den Anionen $[\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ und $[\text{HRu}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^-$ isovalenzelektronische Paar $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}/[\text{HFe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^-$.³⁹ Um das homoleptische Clusteranion $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ zu erhalten, ist eine Reihe von Synthesewegen entdeckt worden, die hauptsächlich auf Redoxkondensationen beruhen. Als besonders geeignete Methode setzte sich aufgrund der kurzen Reaktionsdauer die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit dem häufig als Ir-Quelle verwendeten Anion $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$ in Aceton unter Rückfluß durch (64% Ausbeute). Noch höhere Ausbeuten (90%) wurden bei der allerdings fünf Tage dauernden Reaktion von $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ mit $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ in THF erzielt.



Weitere Synthesemöglichkeiten sind im folgenden zusammengefaßt:^{40, 56}





Die Molekülstruktur von $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ läßt sich von $[\text{FeIr}_3(\text{CO})_{12}]^-$ ableiten und geht bezüglich ihrer Symmetrie ebenfalls auf $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und nicht auf $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ zurück. Die drei Metall-Metall-Kanten des Fe_2Ir -Basisdreiecks sind jeweils durch eine CO-Gruppe verbrückt. Allerdings tritt im Kristall, wie schon in $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ ⁵¹ und in $\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{12}$,⁵² eine Packungsfehlordnung auf.

$[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ konnte durch Protonierung mittels H_3PO_4 quantitativ in $[\text{HFe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^-$ überführt werden, während durch weiteren Zusatz der starken Säure CF_3COOH im Überschuß wahrscheinlich die neutrale Spezies $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$ entsteht (laut IR-Spektrum), deren offensichtliche Instabilität aber keine genauere Charakterisierung zuließ.

1.2.3 Das Metallgerüst $\text{M}_3\text{M}'$ (M = Fe, Ru, Os; M' = Co, Rh, Ir)

Die größte Gruppe vierkerniger d^8 - d^9 -gemischtmetallischer Carbonyl- und Hydridocarbonylcluster stellt die Reihe der $\text{M}_3\text{M}'$ -Cluster dar. Chini und Heaton beobachteten das Anion $[\text{Fe}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ erstmalig im Jahr 1977.²³ Kurze Zeit später beschrieben Geoffroy und Gladfelter eine sehr effiziente Variante, um zu vierkernigen gemischtmetallischen Clustern der Fe-Ru-Os-Triade zu gelangen, nämlich durch Umsetzung von Carbonylmetallaten mit geschlossenen Metallcarbonyltrimeren.⁵⁸ So entstanden beispielsweise die Cluster $\text{H}_2\text{FeRu}_2\text{Os}(\text{CO})_{13}$ oder $\text{H}_2\text{FeRuOs}_2(\text{CO})_{13}$. Durch Anwendung dieser Synthesemethode gelang Geoffroy und Mitarbeitern die Darstellung der Clusteranionen $[\text{Fe}_2\text{RuCo}(\text{CO})_{13}]^-$, $[\text{FeRu}_2\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$, $[\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ und des bereits erwähnten Komplexes $[\text{Fe}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$, sowie der neutralen Spezies $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$, $\text{HRu}_2\text{OsCo}(\text{CO})_{13}$, $\text{HRuOs}_2\text{Co}(\text{CO})_{13}$ und $\text{HOs}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$.²⁰ Die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$, $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit dem

einkernigen Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ führte in THF, in Abhängigkeit vom eingesetzten Trimer, entweder schon bei Raumtemperatur oder durch Erhitzen unter Rückfluß zur Bildung der gewünschten Anionen, die als $[\text{PPN}]^+$ -Salze isoliert wurden. Wird dagegen das bei der Reaktion entstandene Anion nicht als $[\text{PPN}]^+$ -Salz ausgefällt, sondern die Lösung direkt mit H_3PO_4 versetzt, werden je nach eingesetztem Metallcarbonyl die neutralen Cluster $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$, $\text{HRu}_2\text{OsCo}(\text{CO})_{13}$ und $\text{HRuOs}_2\text{Co}(\text{CO})_{13}$ gebildet; $\text{HOs}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ wurde zunächst nur spektroskopisch nachgewiesen.

Das strukturanalytisch untersuchte Anion $[\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ besitzt ein tetraedrisches Metallgerüst, wobei das apicale Co-Atom mit jedem Ru-Atom eine CO-Brücke bildet, eine bis dahin einmalige Beobachtung in einem vierkernigen Cluster. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß es sich um ein chirales Anion handelt (Abb. 7).

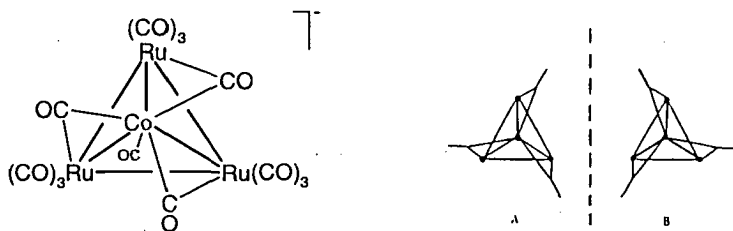


Abb. 7: Struktur und Chiralität von $[\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$

Diese Befunde wurden auch durch die Molekülstruktur von $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ bestätigt.⁵⁹ Des weiteren konnte die Position des Hydrido-Liganden, der eine Ru-Ru-Kante verbrückt, ermittelt werden. Der dieser Serie anionischer Cluster zugehörige rote Komplex $[\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ ist auf photochemischem Weg darstellbar, wobei eine THF-Lösung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und $[\text{PPN}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ während 48 h mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm bestrahlt wird (Ausbeute 33%).²⁵

Durch einfache Metallsubstitutionsreaktionen gelangt man ebenfalls zu Clustern dieses Typs, wie von Shriver und Mitarbeitern anhand des Anions $[\text{Fe}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ gezeigt wurde.⁶⁰ Dieses bildet sich bei der Reaktion von $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ oder

$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, im ersten Fall in sehr hoher Ausbeute (80%). Die analoge Umsetzung von $\text{K}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in THF führt nach Aufarbeitung der Reaktionslösung und Zugabe von $[\text{PPN}]\text{Cl}$ zur Ausfällung der roten Verbindung $[\text{PPN}][\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]$. Aus der Röntgenkristall-Strukturanalyse des Fe-Co-Clusteranions geht hervor, daß $[\text{Fe}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ und $[\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ isostrukturell sind.

Trihydridocluster des Typs $\text{H}_3\text{M}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) sind auf unterschiedliche Weise zugänglich. Der entsprechende, sehr luftempfindliche, hellgelbe Cluster $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ entsteht bei der thermischen Reaktion von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ in *n*-Heptan.⁶¹ Im Gegensatz dazu stellten Geoffroy und Mitarbeiter den wesentlich stabileren Ru-homologen Cluster $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ (Abb. 8) durch einfache Hydrierung des Monohydridoclusters $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ in siedendem *n*-Hexan dar.⁶² Kristallographisch lassen sich die Strukturen beider Cluster auf $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ zurückführen. Sie zeigen C_{3v} -Symmetrie, wobei die drei Hydrido-Liganden äquivalent sind und dabei jeweils eine Kante des Ru_3 -Basisdreiecks verbrücken. Im Falle des Ru-Clusters liegt in Lösung neben dem strukturell charakterisierten Isomer ein zweites Isomer mit C_1 -Symmetrie vor (bestätigt durch $^1\text{H-NMR}$).

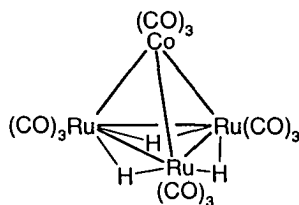
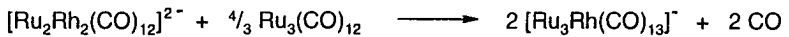


Abb. 8: Struktur von $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$

Die Reihe der Ru_3Co -Cluster konnte 1983 durch die Synthese des ebenfalls roten Dihydridoanions $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}]^-$, das beim Erhitzen einer Lösung von $[\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ unter H_2 -Atmosphäre in quantitativer Ausbeute erhältlich ist, vervollständigt werden.⁶³ Durch Protonierung ist es möglich, das Anion in den bereits beschriebenen Neutralcluster $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ umzuwandeln.

Reine Carbonylcluster der Rh- und Ir-Homologen sind bisher nur für die Kombination Ru-Rh und Fe-Ir bekannt. Der zumindest spektroskopisch gelungene Nachweis des Clusteranions $[\text{Fe}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ wurde von Pergola und Mitarbeitern erbracht, allerdings war der aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$ gebildete, offensichtlich sehr instabile Komplex, nicht isolierbar.³⁹

Erst in diesem Jahr wurde die Synthese des homoleptischen Clusteranions $[\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{13}]^-$ publiziert. Die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ führte, wie bereits erwähnt, unerwarteterweise zunächst zur Bildung von $[\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$.²³ Durch weitere Zugabe von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ konnte schließlich auch das relativ instabile rote Anion $[\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{13}]^-$ als $[\text{PPN}]^+$ -Salz in 67%iger Ausbeute erhalten werden.²⁴ Auch dieses Anion zeigt, isostrukturell zu den Ru-Co- und Fe-Co-Homologen, C_{3v} -Symmetrie.



Zwischen 1988 und 1994 wurden noch eine Reihe weiterer Hydridocarbonylcluster beschrieben. Zunächst ergänzten Lewis und Mitarbeiter die Serie $\text{H}_3\text{Os}_3\text{M}'(\text{CO})_{12}$ um die beiden Cluster $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$, in 60%iger Ausbeute erhältlich bei der Umsetzung von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ mit $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}\}_2]$ in Toluol unter H_2 -Atmosphäre als hellgelbes Produkt, und $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$, am einfachsten zugänglich durch die Reaktion von $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit dem labilen Ir-Komplex $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in CH_2Cl_2 unter H_2 -Atmosphäre und in Anwesenheit von $\text{Ti}[\text{PF}_6]$.⁶⁴ Letzterer Cluster entstand als orangefarbenes Produkt in 40%iger Ausbeute. Die Kristallstrukturanalyse von $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ zeigt die gleiche Ligandenanordnung wie das Ru_3Co -Homologe.

Das isovalenzelektronische und isostrukturelle $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ entsteht bei der Protonierung der aus der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ entstandenen anionischen Verbindung mit 85%iger H_3PO_4 in leider nur sehr geringer Ausbeute (9%).⁶⁵

Das entsprechende Dihydridoanion $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]^-$, welches bei der Umsetzung von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur als Hauptprodukt entsteht, läßt sich nach chromatographischer Abtrennung von Nebenprodukten als rotes $[\text{PPN}]^+$ -Salz isolieren.⁶⁶ Die Anordnung der CO-Liganden unterscheidet sich gegenüber dem Neutralcluster, in welchem die CO-Gruppen ausschließlich terminal koordiniert sind, durch drei das Ru_2Rh -Basisdreieck verbrückende CO-Gruppen. Zwei der Ru-Ru-Kanten sind durch die Hydrido-Liganden verbrückt, was zur typischen Verlängerung der Metallabstände um ca. 0.2 \AA führt (Abb. 9).

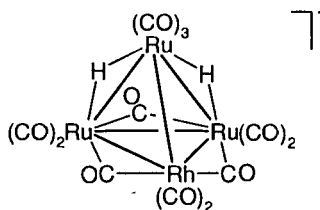
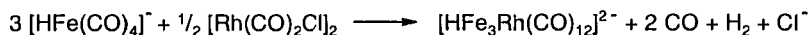


Abb. 9: Struktur von $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]^-$

Es ist anzumerken, daß bei der Protonierung von $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]^-$ nicht wie erwartet $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$, sondern unter Umbildung des Metallgerüsts $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ entsteht.

Als einziger Vertreter des Clustertyps Fe_3Rh ist das Dianion $[\text{HFe}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ beschrieben worden; es entsteht in siedendem THF bei der Umsetzung des einkernigen Anions $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ nahezu quantitativ.⁶⁷



Aufgrund der durch Röntgenkristall-Strukturanalyse gefundenen Ligandstereochemie wird der Hydrido-Ligand, der bei der Messung nicht lokalisiert werden konnte, in μ_3 -verknüpfender Position unter der Fe_2Rh -Fläche vermutet.

Nachdem, wie erwähnt, das Anion $[\text{Fe}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ durch Pergola und Mitarbeiter spektroskopisch nachgewiesen wurde, gelang in dieser Arbeitsgruppe kurze Zeit später auch der Nachweis der Clusteranionen $[\text{HFe}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ und $[\text{H}_2\text{Fe}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$.⁵⁶ $[\text{HFe}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ läßt sich auf ähnliche Weise gewinnen wie der Rh-homologe Cluster; aus der Reaktion von $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ mit $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ geht das gewünschte Anion als Hauptprodukt hervor. Man erhält das gleiche Ergebnis, wenn anstelle von $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Br}]_n$ als Ir-Quelle eingesetzt wird. Das Dianion zeigt einen ähnlichen strukturellen Aufbau wie der homologe Rh-Cluster. Behandelt man eine Aceton-Lösung von $[\text{HFe}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit kleinen Mengen an H_3PO_4 , wird $[\text{H}_2\text{Fe}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ gebildet, in dem die Hydrido-Liganden gemäß den $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen nicht äquivalent sind.

1.3 MM'_3 -, $\text{M}_2\text{M}'_2$ - und $\text{M}_3\text{M}'$ -gemischtmetallische Cluster mit phosphorhaltigen Liganden ($\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$; $\text{M}' = \text{Co, Rh, Ir}$)

Die ersten Substitutionsversuche wurden an FeCo_3 -Clustern bereits 1974 von Cooke und Mays durchgeführt.⁶⁸ Die Reaktionen des Anions $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ mit Phosphinen ergeben bei Erhitzen unter Rückfluß in Aceton stets die monosubstituierten Anionen $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{11}(\text{PR}_3)]^-$ [$\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{P(OPr)}_3$]. Mit Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) reagiert $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ zum disubstituierten Clusteranion $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]^-$. Kurze Zeit später wurde die Reihe der Verbindungen um die entsprechenden Neutralcluster erweitert.⁶⁹ Dabei setzt man $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ in Chloroform mit dem jeweiligen Phosphin im Überschuß um, wobei sich je nach Höhe des Phosphinüberschusses und in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -dauer die ein- bis dreifach substituierten Cluster $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{11}\text{PR}_3$, $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{10}(\text{PR}_3)_2$ oder $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_9(\text{PR}_3)_3$ im Gemisch unterschiedlicher Zusammensetzung bilden. Bei Verwendung von dppe konnte keine Dreifachsubstitution erreicht werden.

Im Gegensatz dazu kann man bei der Umsetzung mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ sogar bis zum vierfach substituierten Cluster $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_8[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ gelangen.⁷⁰ Die Struktur des dreifach substituierten Clusters $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ ergab für das Molekül eine

fast perfekte C_3v -Symmetrie. Die Phosphin-Liganden sind axial zur Co_3 -Basisfläche des Tetraeders koordiniert, des weiteren verbrückt je eine CO-Gruppe die Co-Co-Bindungen. Der Hydrido-Ligand konnte durch Neutronendiffraktionsmessungen in μ_3 -Position unterhalb des Co_3 -Dreiecks lokalisiert werden,⁷¹ was auch die leichte Abspreizung der Phosphin-Liganden aus ihren Idealpositionen erklärt (Abb. 10).

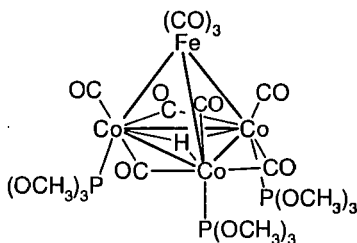


Abb. 10: Struktur von $HFeCo_3(CO)_9\{P(OMe)_3\}_3$

Die Substitutionsreaktionen am homologen Neutralcluster $HRuCo_3(CO)_{12}$ führten zu ähnlichen Resultaten. Zunächst gelang durch dessen Umsetzung mit PPh_3 in THF (katalysiert durch Ph_2CO^-) die Synthese von $HRuCo_3(CO)_{10}(PPh_3)_2$, in dem die Phosphin-Liganden jeweils an ein Co-Atom koordiniert sind.⁵² Mit dppe reagiert $HRuCo_3(CO)_{12}$ unter den gleichen Bedingungen zu $HRuCo_3(CO)_{10}(dppe)$, das eine ähnliche Struktur aufweist und in welcher der dppe-Ligand eine Co-Co-Kante verbrückt. Der Hydrido-Ligand wird auch hier μ_3 -verkappt unterhalb der Co_3 -Fläche vermutet (Abb. 11).⁷²

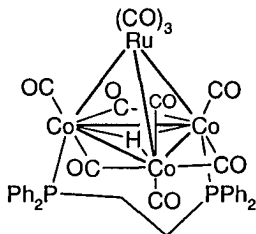


Abb. 11: Struktur von $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$

Bei der Reaktion von äquimolaren Mengen an $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ und PPh_3 in CH_2Cl_2 bildet sich nahezu quantitativ die monosubstituierte Spezies $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$, die durch Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent PPh_3 zu $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ reagiert.⁷³

Die Substitution von CO- gegen Phosphin-Liganden ist auch an den analogen Ru-Rh- bzw. Ru-Rh-Co-Clustern getestet worden. So lassen sich die ein- oder zweifach substituierten reinen Ru-Rh-Cluster $\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_3)$ und $\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (Abb. 12) sowie die Cluster $\text{HRuCo}_2\text{Rh}(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_2\text{Ph})$, $\text{HRuCoRh}_2(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{HRuCo}_{1.75}\text{Rh}_{1.25}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ auf gleiche Weise darstellen.⁷⁴ Letzterer Cluster weist dabei zwei Metallatome mit gemischter Rh-Co-Besetzung auf (0.75 bzw. 0.5 für Rh, 0.25 bzw. 0.5 für Co). Im Gegensatz zu den RuCo_3 -Clustern findet man die Phosphine in den Rh-Homologen in einer äquatorialen Position. In einem solchen Fall wird auch die Koordination des Hydrido-Liganden in μ_2 -verbrückender Stellung bevorzugt (Verbrückung einer Ru-Rh-Kante).

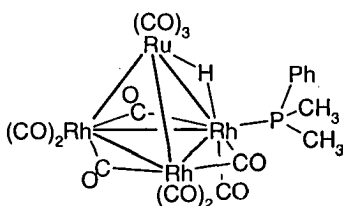


Abb. 12: Struktur von $\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_2\text{Ph})$

$\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ ist auf gleiche Weise wie der Co-homologe Cluster aus $\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{12}$ und PPh_3 erhältlich und trägt im Gegensatz zur monosubstituierten Form zwei axial koordinierte PPh_3 -Gruppen.⁵² Aus der Reaktion von $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ mit dem dreizähligen Liganden $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ gehen die trisubstituierten Cluster $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_9[\text{HC}(\text{PPh}_2)_3]$ (Abb. 13) und $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_9[\text{HC}(\text{PPh}_2)_3]$ hervor.⁷⁵ In beiden Clustern überspannt der Phosphin-Ligand das Co_3 - bzw. Ru_2Co -Basisdreieck. Des weiteren fand man je einen Hydrido-Liganden in einer untypischen, eine Ru-Co-Kante verbrückenden Position.

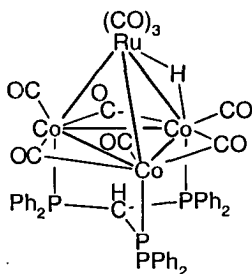


Abb. 13: Struktur von $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_9[\text{HC}(\text{PPh}_2)_3]$

Ein Beispiel, in dem Phosphido-Liganden in einem Cluster des Typs MM'_3 enthalten sind, ist der Neutralcluster $\text{FeRh}_3(\text{CO})_8(\mu_2\text{-PPh}_2)_3$, synthetisiert durch Behandlung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{H})$ in basischem Milieu.⁷⁶ Die Röntgenkristall-Strukturanalyse zeigt, daß es sich um einen Cluster mit Schmetterlings-

konfiguration handelt. Die Koordination der Phosphido- und CO-Liganden ist in Abb. 14 dargestellt.

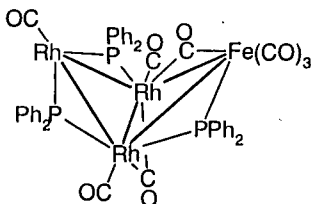


Abb. 14: Struktur von $\text{FeRh}_3(\text{CO})_8(\mu_2\text{-PPh}_2)_3$

Die Anzahl der phosphinsubstituierten $\text{M}_2\text{M}'_2$ -Cluster beschränkt sich auf wenige Beispiele, die bis auf eine Ausnahme anionischen Charakter haben. Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-PPhH})_2$, der eine gefaltete Struktur besitzt, reagiert glatt mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zum zweifach phosphinidinsubstituierten vierkernigen Cluster $\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PPh})_2$. Unter Einbeziehung der beiden Phosphoratome besteht das Clustergerüst aus durch zwei Fe- und zwei Co-Atome flächenverknüpften tetragonalen Pyramiden (Abb. 15).⁷⁷

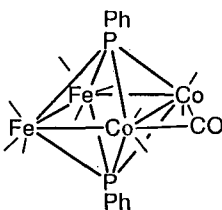
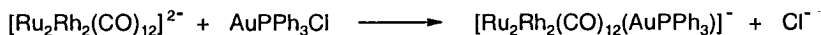


Abb. 15: Struktur von $\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PPh})_2$ (terminale CO-Liganden sind durch — gekennzeichnet)

Im Jahre 1986 beschrieben Pakkanen und Mitarbeiter die Synthese von $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$, entstanden durch Substitution am Cluster $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ in

Hexan bei Raumtemperatur.⁷⁸ Die Strukturanalyse ergab, wie schon für $\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_3)$, daß das Phosphin in äquatorialer Position an ein Rh-Atom koordiniert ist.

Die Clusteranionen $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-AuPPh}_3)]^{-39}$ und $[\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-AuPPh}_3)]^{-23}$ bilden sich bei der Umsetzung von $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ bzw. $[\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit AuPPh_3Cl , wobei die $[\text{AuPPh}_3]^+$ -Einheit auf das jeweilige Dianion übertragen wird.



Der Metallkörper wird am besten als trigonale Bipyramide beschrieben, in der die Basisflächen FeIr_2 bzw. RuRh_2 auf der einen Seite durch ein Ir- bzw. Rh-Atom, auf der anderen durch das AuPPh_3 -Fragment verkappt sind (Abb. 16). Die Koordination der in den Molekülen verbliebenen CO-Gruppen ändert sich nicht.

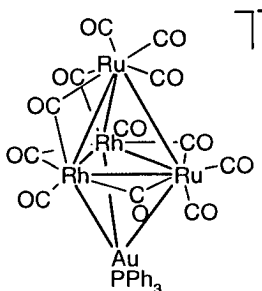


Abb. 16: Struktur von $[\text{Ru}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-AuPPh}_3)]^-$

Mit Hilfe der gleichen Reaktionsvariante ergaben sich auch die ersten phosphinsubstituierten Cluster des Typs $\text{M}_3\text{M}'$. Ausgehend von $\text{Na}[\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]$ erhielt Bruce durch Umsetzung mit AuPPh_3Cl in THF unter Austausch des Na^+ -Kations gegen $[\text{AuPPh}_3]^+$ den neutralen Cluster $\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}(\text{AuPPh}_3)$ in 45%iger Ausbeute. Beim Einsatz des Kations $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{O}]^+$ bildet sich der siebenkernige Cluster

$\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}(\text{AuPPh}_3)_3$, dessen Metallskelett einer zweifach verkappten trigonalen Bipyramide gleicht. Den zweifach substituierten Cluster $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}(\text{AuPPh}_3)_2$ erhält man neben den beiden bereits genannten Verbindungen bei der Reaktion des Neutralclusters $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ mit $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{O}]^+$ ebenfalls in THF.³⁶ Ein weiteres Beispiel für einen $\text{Ru}_3\text{M}'$ -Cluster ($\text{M}' = \text{Rh}$), der durch Reaktion mit $[\text{AuPPh}_3]^+$ entsteht, ist das vom Cp^* -haltigen Boridoclusteranion $[\text{HRu}_3\text{RhCp}^*(\text{CO})_9\text{BH}]^-$ abgeleitete Anion $[\text{HRu}_3\text{RhCp}^*(\text{CO})_9\text{B}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2(\text{AuCl})]^-$.⁷⁹

Die größte Gruppe phosphinsubstituierter $\text{M}_3\text{M}'$ -Cluster stellen die Ru-Rh- und Ru-Ir-gemischtmetallischen Cluster dar, wohingegen nur wenige Beispiele für die Kombinationen Ru_3Co und Os_3Ir und keine für die Kombinationen Os_3Co und Os_3Rh bekannt sind. Durch direkte Substitution eines oder mehrerer CO-Liganden gegen Phosphine wurden bisher nur $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_x(\text{PR}_3)_y\text{L}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{OMe}$; $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$; $x = 8, 9$; $y = 1, 2$)⁸⁰ durch Umsetzung des cyclopentadienylhaltigen Neutralclusters $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{10}\text{L}$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) mit dem jeweiligen Phosphin, $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)\text{Cp}^*\text{BH}$ ausgehend von $\text{HRu}_3\text{Rh}(\text{CO})_9\text{Cp}^*\text{BH}_2$ ⁸¹ sowie das Clusteranion $[\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)]^-$, welches durch PPh_3 -Substitution aus dem Anion $[\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{13}]^-$ hervorgeht,²⁴ beschrieben.

Alle im folgenden genannten Verbindungen entstanden dagegen bei Reaktionen von phosphinhaltigen homometallischen Clustern mit Verbindungen, die ein anderes Metall enthielten. So gelang die Darstellung der sowohl phosphin- als auch phosphinidin-substituierten Cluster $\text{HRu}_3\text{Rh}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-PPh})$, $\text{HRu}_3\text{Rh}(\text{CO})_{10}(\text{PEt}_3)(\mu_3\text{-PPh})$, $\text{HRu}_3\text{Rh}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-PPh})$ und $\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{10}(\text{PEt}_3)(\mu_3\text{-PPh})$ (Abb. 17) durch Umsetzung des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})]^-$ mit den einkernigen kationischen Komplexen $[\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]^+$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) bzw. $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PEt}_3)_2]^+$.⁸²

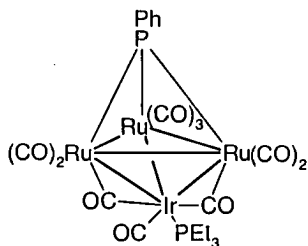


Abb. 17: Struktur von $\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{10}(\text{PEt}_3)(\mu_3\text{-PPh})$ (H^- wurde nicht lokalisiert)

Die Reaktion des phosphidoverbrückten dreikernigen Anions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu_2\text{-PPh}_2)_2]^-$ mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ bzw. $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 führt zur Bildung der braunen Neutralcluster $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PPhC}_6\text{H}_4)$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-PPhC}_6\text{H}_4)$, wobei die Struktur des Metallskeletts im Fall des Ru_3Rh -Clusters von einer tetraedrischen in eine Schmetterlingskonfiguration übergeht (Abb. 18).⁸³

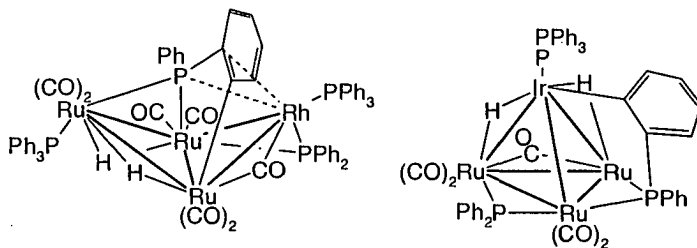


Abb. 18: Strukturen von $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_4\text{-}\eta^3\text{-PPhC}_6\text{H}_4)$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-PPhC}_6\text{H}_4)$

Ausgehend von $\text{IrCl}(\text{Bu}^t\text{PH})_3$ oder $\text{RhCl}(\text{Bu}^t\text{PH})_3$ bzw. $[\text{RhCl}(\text{Bu}^t\text{PH})_2]_2$ gelang Böttcher und Mitarbeitern durch deren Umsetzung mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Toluol die Darstellung der phosphin- und phosphidosubstituierten Cluster $(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_7(\mu_2\text{-PBu}^t)_2(\text{Bu}^t\text{PH})(\mu_3\text{-Cl})$ (I) und $(\mu_3\text{-H})\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_7(\mu_2\text{-PBu}^t)_2$ -

($\text{Bu}^1_2\text{PH})(\mu_2\text{-Cl})_2$ (II) sowie des phosphido- und phosphinidinsubstituierten Clusters ($\mu_3\text{-H})(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_2\text{-PBu}^1_2)_2(\mu_3\text{-PBu}^1)$ (III).^{84, 85} Für alle drei Cluster wurde eine Schmetterlingsstruktur des Metallskeletts gefunden. Die unterschiedliche Koordination der Liganden ist in Abb. 19 dargestellt.

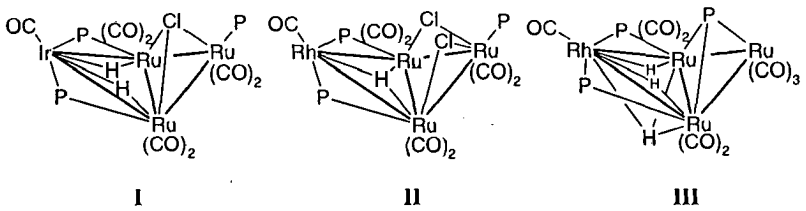


Abb. 19: Strukturen von I, II und III ($\mu_2\text{-H}$ -Liganden in vermutete Positionen gesetzt, Bu^1 -Gruppen am Phosphor wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Kürzlich zeigten Pakkanen und Mitarbeiter, daß bei der Umsetzung von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ unter Rückflußbedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, CH_2Cl_2 , n-Hexan) eine Vielzahl neutraler Ru-Ir-Cluster in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander gebildet werden: $\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)$, $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$ und $\text{H}_{4-x}\text{Ru}_{4-x}\text{Ir}_x(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ ($x = 1, 2$).^{86a} Von der Spezies $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$ wurden zwei Koordinationsisomere erhalten, in denen die PPh_3 -Gruppe einmal an ein Ru-Atom, im anderen Isomer an das Ir-Atom gebunden ist.

Die entsprechende anionische Verbindung $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]^-$ war erstmals durch Reaktion von $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-COMe})$ mit $\text{K}[\text{BHBu}^s_3]$ (Kaliumselektid) in THF zugänglich.⁸⁷ Die Struktur zeigt einen tetraedrischen Metallkörper, wobei im Ru_2Rh -Basisdreieck jede Metall-Metall-Bindung durch eine CO-Gruppe verbrückt ist, das apicale Ru-Atom trägt den PPh_3 -Liganden (Abb. 20). Über zwei der Ru-Ru-Kanten, die um ca. 0.2 Å länger sind als die übrigen Metall-Metall-Bindungen, werden die beiden Hydrido-Liganden vermutet.

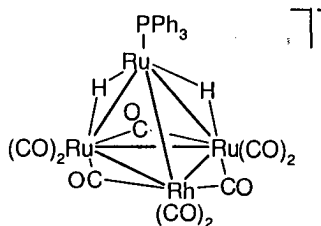
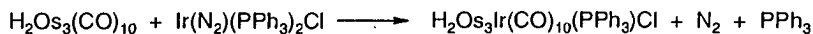


Abb. 20: Struktur von $[H_2Ru_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)]^-$

Die einzigen osmiumhaltigen phosphinsubstituierten Vertreter sind die drei Neutralcluster $H_2Os_3Ir(CO)_{10}(PPh_3)Cl$, $H_3Os_3Rh(CO)_{11}(PPh_3)$ und $H_3Os_3Ir(CO)_{11}(PPh_3)$. Ersterer wurde von Adams und Mitarbeitern bei der Reaktion des 46e-Clusters $H_2Os_3(CO)_{10}$ mit $Ir(N_2)(PPh_3)_2Cl$ in Benzen unter Rückfluß in 15%iger Ausbeute erhalten, wobei der Ir-Komplex durch die sehr leicht mögliche Abspaltung des N_2 -Moleküls aktiviert wird.⁸⁸



Das Os_3Ir -Skelett ist tetraedrisch aufgebaut, eine Os-Os-Kante ist durch den Chloro-Liganden verbrückt, die PPh_3 -Gruppe bleibt am Iridium koordiniert (Abb. 21).

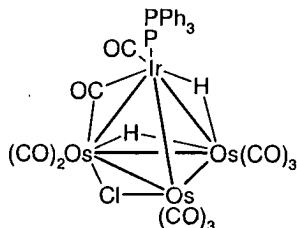


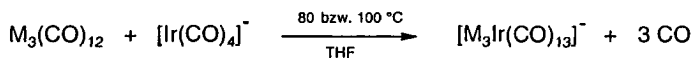
Abb. 21: Struktur von $H_2Os_3Ir(CO)_{10}(PPh_3)Cl$

Bei der ebenfalls von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ ausgehenden Umsetzung mit den Hydridokomplexen $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur bzw. $\text{HIr}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ in siedendem CH_2Cl_2 kam es zur Bildung der orangefarbenen Cluster $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$ bzw. $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$,⁴⁰ welche isostrukturell zu jenem Ru_3Ir -Homologen sind, in dem die PPh_3 -Gruppe am Ir-Atom koordiniert ist.

2 Die Clusteranionen $[M_3Ir(CO)_{13}]^-$ (M = Ru, Os)

2.1 Synthese und Charakterisierung von $[Ru_3Ir(CO)_{13}]^-$ (1) und $[Os_3Ir(\mu_2-CO)(CO)_{12}]^-$ (2)

Erhitzt man eine Mischung von $Ru_3(CO)_{12}$ oder $Os_3(CO)_{12}$ und dem Carbonylmetallat $[Ir(CO)_4]^-$ in Form seines $[PPN]^+$ -Salzes in THF, bilden sich erwartungsgemäß die gemischtmetallischen Clusteranionen $[Ru_3Ir(CO)_{13}]^-$ (1) bzw. $[Os_3Ir(\mu_2-CO)(CO)_{12}]^-$ (2).^{89, 90}



M = Ru, Os

Die Umsetzung mit $Ru_3(CO)_{12}$ erfolgt am besten unter Rückflußbedingungen, wobei das gebildete CO sofort entweichen kann. Die Lösung verfärbt sich bei der Reaktion, die IR-spektroskopisch verfolgt werden kann, langsam von orange nach tiefrot. Die analoge Reaktion ausgehend von $Os_3(CO)_{12}$ verläuft unter gleichen Bedingungen wesentlich langsamer, weshalb die Umsetzung im geschlossenen Druck-Schlenk-Rohr bei etwas höherer Temperatur durchgeführt wird (100 °C). Das freigesetzte CO wird durch gelegentliches kurzes Öffnen des Reaktionsgefäßes entfernt. Beide Anionen werden durch Ausfällung aus Ether/Hexan bei Raumtemperatur in Form ihrer $[PPN]^+$ -Salzes isoliert. $[PPN]1$ wird in fast quantitativer Ausbeute als rotbraunes, $[PPN]2$ als orangefarbenes mikrokristallines Pulver erhalten. Im Fall des Os-Clusters verläuft die Reaktion nicht vollständig, es können geringe Mengen an $Os_3(CO)_{12}$ zurückgewonnen werden. Die Verlängerung der Reaktionszeit führt nicht zu einer vollständigen Umsetzung, sondern zur Zunahme der Bildung eines dunkelbraunen, nicht identifizierten Nebenproduktes.

Beide Verbindungen sind sowohl luftstabil als auch unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit und lösen sich sehr gut in polaren Lösungsmitteln wie CH_3OH , Aceton, THF, Ether oder CH_2Cl_2 . Die IR-Spektren von 1 und 2 zeigen ein ähnliches ν_{CO} -

Absorptionsmuster wie ihre Co-oder Rh-Homologen.^{21, 25} Die geringe Anzahl der Banden spricht entweder für eine regelmäßige Verteilung der CO-Liganden, also eine hohe Symmetrie im Molekül oder eine hohe Beweglichkeit der Ligandenhülle. Die CO-Gruppen sind sowohl terminal als auch verbrückt am Metallgerüst koordiniert. In den ¹H-NMR-Spektren sind ausschließlich die Signale der Phenylprotonen des [PPN]⁺-Kations zu beobachten. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: IR- und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen [PPN]1 und [PPN]2

Verbg.	IR ν_{CO} [cm ⁻¹]	¹ H-NMR δ [ppm] ^c	¹³ C{ ¹ H}-NMR δ [ppm] ^d .
[PPN]1	2068w, 2017vs, 1970s, 1924w, 1821m, 1803m ^a	7.40-7.70 (m, 30H, [PPN] ⁺)	20 °C: 199.4 (s) -60 °C: 201.6 (s) -120 °C: 200.4, 193, 176
[PPN]2	2072w, 2012vs, 1969s, 1780w ^b	7.40-7.70 (m, 30H, [PPN] ⁺)	

^a in Ether; ^b als KBr-Preßling; ^c in CDCl₃ bei 294 K; ^d in CDCl₃.

Das Clusteranion **1** zeigt in Lösung eine starke Fluxionalität der CO-Liganden, wie bei ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen festgestellt werden konnte (Abb. 22). Bei Raumtemperatur wird der Beweglichkeit der CO-Ligandenhülle zufolge nur ein scharfes Signal bei δ 199.4 beobachtet. Kühlt man die Lösung bis auf -60 °C ab, verliert das Signal an Intensität und verbreitert sich, die chemische Verschiebung ändert sich nur unwesentlich (δ 201.6). Auch bei weiterer Abkühlung bis auf -120 °C wird das Grenzspektrum noch nicht erreicht, das breite Signal bei δ 200.4 ist nach wie vor sichtbar, während zwei extrem schwache, ebenfalls breite Signale bei δ 193 und δ 176 auftreten. Diese Befunde deuten auf eine sehr hohe Fluxionalität der CO-Liganden hin, was für andere vierkernige Neutralcluster wie Ir₄(CO)₁₂,⁹¹ Rh₄(CO)₁₂,^{91, 92}

$\text{Ir}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}^{92}$ oder $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}^{93}$ nicht in diesem Ausmaß beobachtet wird. Die hohe Fluxionalität, die in Lösung beobachtet wird, spiegelt sich in gewisser Weise auch im festen Zustand wider, da im Kristall zwei Koordinationsisomere gefunden werden.

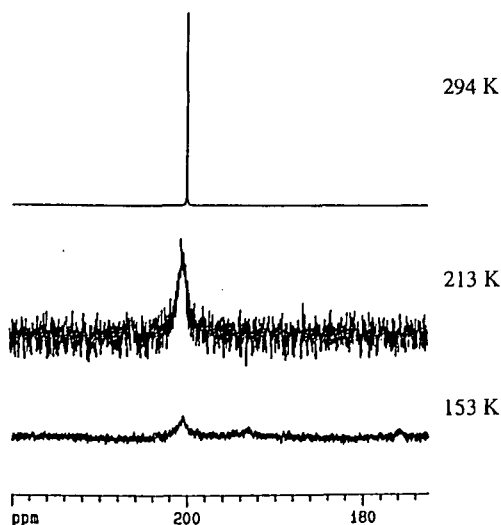


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -NMR-Spektrums von $[\text{PPN}][\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]$ (Anion 1)

2.2 Molekülstrukturen von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{11}]^-$ (1a), $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_9]^-$ (1b) und $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (2)

Geeignete Kristalle zur Durchführung einer Röntgenkristall-Strukturanalyse wurden für $[\text{PPN}]\mathbf{1}$ und $[\text{PPN}]\mathbf{2}$ jeweils aus einer mit Hexan überschichteten Etherlösung der entsprechenden Verbindung bei Raumtemperatur erhalten. $[\text{PPN}][\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]$ kristallisiert in Form roter Plättchen, die osmiumanaloge Verbindung $[\text{PPN}][\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]$ in Form gelbbrauner Quader. In beiden Fällen besteht der Kristall aus voneinander getrennten Clusteranionen und $[\text{PPN}]^+$ -Kationen mit van-der-Waals-Kontakten zwischen den Atomen der Ionen.

Die Verbindung [PPN][Ru₃Ir(CO)₁₃] (**1**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Strukturanalyse zeigt drei unabhängige anionische Moleküle pro asymmetrischer Einheit der Elementarzelle, von denen zwei eine analoge Koordination der CO-Liganden mit zwei verbrückenden und elf terminalen Carbonylen aufweisen. Das dritte Molekül repräsentiert dagegen ein Isomer mit vier verbrückenden und neun terminalen CO-Liganden. Dies steht im Gegensatz zu den Strukturen der isovalenzelektronischen Clusteranionen [Ru₃Co(CO)₁₃]⁻²¹ und [Ru₃Rh(CO)₁₃]⁻²⁵, die nur drei CO-Brücken tragen. Wichtige Bindungsabstände und -winkel für die zwei Moleküle mit der Struktur **1a** sind in Tabelle 2, jene für Molekül 3 mit der Struktur von **1b** in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Struktur von [Ru₃Ir(μ₂-CO)₂(CO)₁₁]⁻ (**1a**) (Abb. 24), die zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit zuzuordnen ist, wird anhand eines der Moleküle beschrieben. Die vier Metallatome bilden ein annähernd regelmäßiges Tetraeder, in dem die Ru-Ir-Bindungen mit einer Länge von etwa 2.75 Å alle gleich lang sind. Für die drei Ru-Ru-Bindungen werden unterschiedliche Abstände beobachtet, wobei die beiden carbonylverbrückten Bindungen Ru(4)-Ru(5) [2.766(2) Å] und Ru(4)-Ru(6) [2.752(2) Å] erwartungsgemäß etwas kürzer sind als die unverbrückte Ru(5)-Ru(6)-Kante [2.811(2) Å]. Von den elf terminalen Carbonylen sind zwei an Ru(4) und je drei an die übrigen Metallatome gebunden. Die CO-Brücken über der Kante Ru(4)-Ru(6) und in besonderem Maße jene über der Ru(4)-Ru(5)-Bindung sind deutlich asymmetrisch und haben gemäß den Regeln von Crabtree und Lavin⁹⁴ halbverbrückenden Charakter (Abb. 23).

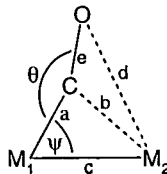


Abb. 23: Einflußparameter auf den Bindungscharakter von CO-Liganden

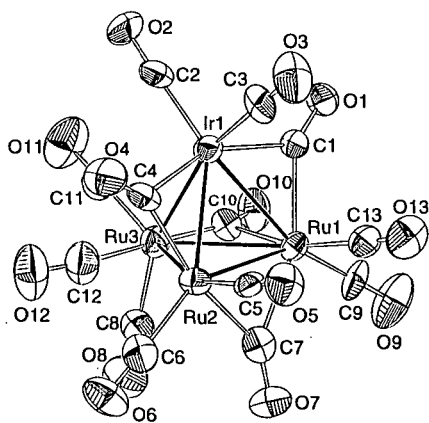
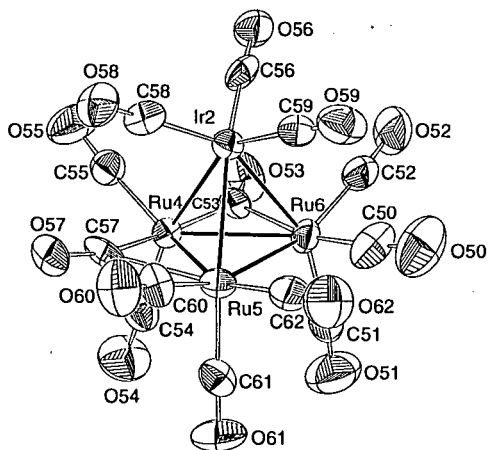


Abb. 24: Molekülstrukturen der Anionen $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{11}]^-$ (**1a**) und $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_9]^-$ (**1b**)

Tabelle 2: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in Anion 1a

Molekül 1		Molekül 2	
Ru(4)-Ru(5)	2.766(2)	Ru(7)-Ru(8)	2.746(3)
Ru(4)-Ru(6)	2.752(2)	Ru(7)-Ru(9)	2.756(2)
Ru(5)-Ru(6)	2.811(2)	Ru(8)-Ru(9)	2.814(2)
Ir(2)-Ru(4)	2.749(2)	Ir(3)-Ru(7)	2.754(2)
Ir(2)-Ru(5)	2.745(2)	Ir(3)-Ru(8)	2.724(2)
Ir(2)-Ru(6)	2.742(2)	Ir(3)-Ru(9)	2.738(2)
Ru(4)-C(53)	2.01(1)	Ru(7)-C(99)	1.96(2)
Ru(4)-C(57)	1.94(2)	Ru(7)-C(102)	2.02(2)
Ru(5)-C(57)	2.50(2)	Ru(8)-C(102)	2.39(2)
Ru(6)-C(53)	2.29(2)	Ru(9)-C(99)	2.46(2)
C(53)-O(53)	1.16(2)	C(99)-O(99)	1.15(2)
C(57)-O(57)	1.16(2)	C(102)-O(102)	1.18(2)
Ru(5)-Ir(2)-Ru(4)	60.45(5)	Ru(8)-Ir(3)-Ru(7)	60.16(6)
Ru(6)-Ir(2)-Ru(4)	60.16(5)	Ru(9)-Ir(3)-Ru(7)	60.23(5)
Ru(6)-Ir(2)-Ru(5)	61.64(6)	Ru(8)-Ir(3)-Ru(9)	62.02(5)
Ir(2)-Ru(4)-Ru(5)	59.70(5)	Ir(3)-Ru(7)-Ru(8)	59.38(6)
Ir(2)-Ru(4)-Ru(6)	59.79(5)	Ir(3)-Ru(7)-Ru(9)	59.60(5)
Ru(6)-Ru(4)-Ru(5)	61.26(6)	Ru(8)-Ru(7)-Ru(9)	61.53(5)
Ir(2)-Ru(5)-Ru(4)	59.84(5)	Ir(3)-Ru(8)-Ru(7)	60.46(5)
Ir(2)-Ru(5)-Ru(6)	59.12(6)	Ir(3)-Ru(8)-Ru(9)	59.23(5)
Ru(4)-Ru(5)-Ru(6)	59.13(6)	Ru(7)-Ru(8)-Ru(9)	59.40(6)
Ir(2)-Ru(6)-Ru(4)	60.05(5)	Ir(3)-Ru(9)-Ru(7)	60.17(5)
Ir(2)-Ru(6)-Ru(5)	59.24(5)	Ir(3)-Ru(9)-Ru(8)	58.75(5)
Ru(4)-Ru(6)-Ru(5)	59.62(5)	Ru(7)-Ru(9)-Ru(8)	59.07(6)
Ru(4)-Ru(6)-C(53)	45.7(3)	Ru(9)-Ru(7)-C(99)	43.7(4)
Ru(6)-Ru(4)-C(53)	55.0(4)	Ru(7)-Ru(9)-C(99)	60.0(5)
Ru(4)-C(53)-O(53)	147.8(12)	Ru(7)-C(99)-O(99)	151(2)
Ru(6)-C(53)-O(53)	132.3(10)	Ru(9)-C(99)-O(99)	152.3(14)
Ru(4)-Ru(5)-C(57)	43.0(3)	Ru(7)-Ru(8)-C(102)	45.6(5)
Ru(5)-Ru(4)-C(57)	61.1(5)	Ru(8)-Ru(7)-C(102)	57.8(5)
Ru(4)-C(57)-O(57)	153.0(13)	Ru(7)-C(102)-O(102)	153(2)
Ru(5)-C(57)-O(57)	131.1(11)	Ru(8)-C(102)-O(102)	130.2(14)

Tabelle 3: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in Anion 1b

Molekül 3			
Ir(1)-Ru(1)	2.743(2)	Ru(1)-C(1)	2.06(1)
Ir(1)-Ru(2)	2.749(2)	Ir(1)-C(4)	2.17(2)
Ir(1)-Ru(3)	2.809(2)	Ru(2)-C(4)	2.07(2)
Ru(1)-Ru(2)	2.736(2)	Ru(1)-C(7)	2.13(2)
Ru(1)-Ru(3)	2.863(2)	Ru(2)-C(7)	2.12(2)
Ru(2)-Ru(3)	2.863(2)	Ru(1)-C(10)	2.59(2)
Ir(1)-C(1)	2.15(1)	Ru(3)-C(10)	1.96(2)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)	59.76(5)	Ir(1)-C(1)-O(1)	134.2(10)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(3)	62.84(5)	Ru(1)-C(1)-O(1)	144.6(11)
Ru(2)-Ir(1)-Ru(3)	62.00(5)	Ir(1)-Ru(2)-C(4)	51.1(4)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)	59.70(5)	Ru(2)-Ir(1)-C(4)	48.1(4)
Ru(2)-Ru(1)-Ir(1)	60.23(5)	Ir(1)-C(4)-O(4)	134.9(11)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.05(6)	Ru(2)-C(4)-O(4)	143.9(12)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.03(5)	Ru(1)-Ru(2)-C(7)	50.2(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ir(1)	60.01(5)	Ru(2)-Ru(1)-C(7)	49.9(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	62.21(6)	Ru(1)-C(7)-O(7)	138.3(12)
Ir(1)-Ru(3)-Ru(1)	57.47(4)	Ru(2)-C(7)-O(7)	141.8(12)
Ir(1)-Ru(3)-Ru(2)	57.98(5)	Ru(1)-Ru(3)-C(10)	60.9(5)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	56.74(6)	Ru(3)-Ru(1)-C(10)	41.4(4)
Ir(1)-Ru(1)-C(1)	50.9(4)	Ru(1)-C(10)-O(10)	120.3(11)
Ru(1)-Ir(1)-C(1)	47.9(4)	Ru(3)-C(10)-O(10)	161.7(13)

Als halbverbrückend ("semi-bridging") wird ein CO-Ligand dann bezeichnet, wenn die Werte für ψ zwischen 50 und 75° und für θ zwischen 136 und 180° liegen, wobei a mit einer Länge von 1.65 - 1.90 Å deutlich kürzer als b ist und e gegenüber einer CO-Bindung in terminal koordinierten Carbonylliganden etwas gestreckt wird. Während die C(53)-O(53)-Brücke nahezu koplanar mit der Ru₃-Basisfläche ist [Ru(5)-Ru(4)-Ru(6)-C(53): 178.9(5)°], liegt die C(57)-O(57)-Brücke mit einem Torsionswinkel von 172.0(5)° gegenüber dem Ru(6)-Ru(4)-Ru(5)-Dreieck außerhalb dieser Ebene.

Aufgrund der elektronischen Verhältnisse in **1a** sollte die negative Ladung formal am mit 17 Valenzelektronen ungesättigten Ru(4)-Atom lokalisiert sein.

Im tetraedrischen Ru₃Ir-Skelett des Isomers [Ru₃Ir(μ₂-CO)₄(CO)₉]⁻ (**1b**) (Abb. 24) unterscheiden sich sowohl die Ru-Ru- als auch die Ru-Ir-Bindungsabstände voneinander, was aufgrund der vier Carbonylbrücken zu erwarten ist. Die Ähnlichkeit mit den Rh- und Co-homologen Clustern, in denen das Ir-Atom in alle drei CO-Brücken eingebunden ist, besteht darin, daß in **1b** zumindest zwei Ir-Ru-Kanten, [Ir(1)-Ru(1) und Ir(1)-Ru(2)], CO-verbrückt sind. Die beiden genannten sowie die ebenfalls CO-verbrückte Ru(1)-Ru(2)-Bindung haben eine Länge von ca. 2.74 Å (gemittelt), während die unverbrückten Kanten Ru(2)-Ru(3) [2.863(2) Å] und Ir(1)-Ru(3) [2.809(2) Å] längere Bindungsabstände aufweisen. Überraschend lang ist die Ru(1)-Ru(3)-Bindung, die trotz der CO-Brücke 2.895(2) Å beträgt. Dies könnte dadurch bedingt sein, daß die CO-Brücke stark asymmetrisch ist, was der Ru(3)-C(10)-O(10)-Winkel mit $\theta = 161.7(13)^\circ$ bestätigt. Mit diesem Winkel stellt die CO-Brücke bereits einen Grenzfall zwischen gewinkelter und linearer Halbverbrückung dar. Von den neun terminalen CO-Liganden sind je zwei am Ir-Atom sowie an Ru(1) und an Ru(2) koordiniert. An das nur eine CO-Brücke tragende Atom Ru(3) sind drei terminale CO-Gruppen gebunden. Die negative Ladung sollte formal am Ru(2)-Atom (17e) lokalisiert sein.

Die Befunde der Röntgenkristall-Strukturanalyse lassen darauf schließen, daß es sich bei den Strukturen, die in den drei Molekülen gefunden wurden, gewissermaßen um Momentaufnahmen des Anions während des in Lösung stattfindenden Fluktuationsprozesses handelt. Ein weiteres Indiz dafür ist die kürzlich von V. Ferrand gemachte Beobachtung, daß [PPN][Ru₃Ir(CO)₁₃] in einer anderen Raumgruppe kristallisiert (P 2₁/c, monoklines System), wenn die Kristallisation aus Ethanol/Pentan vorgenommen wird.⁹⁵ Die Strukturanalyse zeigt in diesem Fall eine zu **1a** analoge Koordination der CO-Liganden: zwei CO-Brücken sowie elf terminal gebundene CO-Gruppen.

Die osmiumanaloge Verbindung [PPN][Os₃Ir(μ₂-CO)(CO)₁₂] ([PPN]2) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P 2₁/c. Im Unterschied zu [PPN]1 wird nur ein anionisches Molekül pro asymmetrischer Einheit der Elementarzelle

gefunden. Dies läßt sich ohne weiteres auf die höhere Stabilität von Osmiumclustern im allgemeinen zurückführen⁹⁶ und ist ein Zeichen für eine geringere Beweglichkeit der CO-Liganden. Wichtige Bindungslängen und -winkel können Tabelle 4 entnommen werden, die Molekülstruktur von Anion 2 ist in Abb. 25 dargestellt.

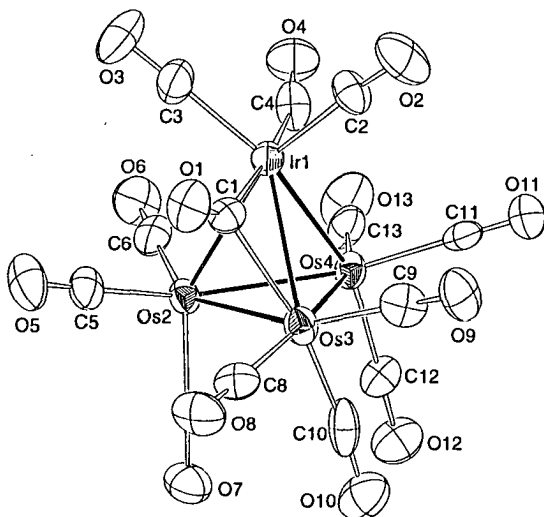


Abb 25: Molekülstruktur des Anions $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^{2-}$ (2)

Im tetraedrischen Metallgerüst haben außer der Os(3)-Os(4)-Bindung alle anderen Kanten ähnliche Metall-Metall-Abstände (2.73 - 2.78 Å). Nur der Abstand für die Os(3)-Os(4)-Bindung weicht mit einer Länge von 2.821(1) Å etwas weiter ab. Die Verbrückung der Ir(1)-Os(3)-Kante durch eine CO-Gruppe wirkt sich auf deren Länge überraschenderweise kaum aus, die beiden unverbrückten Ir-Os-Bindungen sind nur unwesentlich länger (um 0.01 bzw. 0.02 Å). Bei der Carbonylgruppe C(1)-O(1) handelt es sich um einen leicht asymmetrisch verbrückten CO-Liganden, wie die

Bindungsabstände von 2.07(2) Å für Ir(1)-C(1) und 2.27(2) Å für Os(3)-C(1) anzeigen. Die zwölf terminalen Carbonylliganden sind gleichmäßig auf alle vier Metallatome verteilt, wobei auch die CO-Gruppe C(4)-O(4) Tendenz zur Halbverbrückung zeigt, wenn man den stark vom Idealwert abweichenden Bindungswinkel von 162(2)° für Ir(1)-C(4)-O(4) berücksichtigt. Betrachtet man die formale Elektronenverteilung im Anion, sollte die negative Ladung im Bereich um die Atome Os(2) und Os(4) vermutet werden, die gemäß der 18-Elektronen-Regel einen Mangel von je einem Elektron auszugleichen versuchen, während das Ir-Atom durch die Ausbildung der CO-Brücke mit Os(3) auf eine Bilanz von 19 Valenzelektronen kommt.

Tabelle 4: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in Anion 2

Ir(1)-Os(2)	2.776(1)	Os(3)-Os(4)	2.821(1)
Ir(1)-Os(3)	2.767(1)	Ir(1)-C(1)	2.07(2)
Ir(1)-Os(4)	2.785(1)	Os(3)-C(1)	2.27(2)
Os(2)-Os(3)	2.759(1)	C(1)-O(1)	1.14(2)
Os(2)-Os(4)	2.739(1)		
Os(3)-Ir(1)-Os(2)	59.72(4)	Ir(1)-Os(3)-Os(4)	59.79(3)
Os(3)-Ir(1)-Os(4)	61.06(3)	Os(2)-Os(4)-Ir(1)	60.32(3)
Os(2)-Ir(1)-Os(4)	59.03(3)	Os(2)-Os(4)-Os(3)	59.49(3)
Os(4)-Os(2)-Os(3)	61.71(3)	Ir(1)-Os(4)-Os(3)	59.15(3)
Os(4)-Os(2)-Ir(1)	60.66(3)	Os(3)-Ir(1)-C(1)	53.5(5)
Os(3)-Os(2)-Ir(1)	59.98(3)	Ir(1)-Os(3)-C(1)	47.2(5)
Os(2)-Os(3)-Ir(1)	60.30(3)	Ir(1)-C(1)-O(1)	145.4(16)
Os(2)-Os(3)-Os(4)	58.79(3)	Os(3)-C(1)-O(1)	135.3(15)

3 Reaktivität von $[\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (M = Ru, Os) gegenüber H^+ , H_2 und CO

3.1 Synthese und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (3) und $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (4)

Die Behandlung der Clusteranionen $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) und $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (2) mit einem Überschuß an $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ oder CF_3COOH in CH_2Cl_2 führt nahezu quantitativ zur Bildung der Neutralcluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (3)⁸⁹ und $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (4).⁹⁰ Bereits direkt nach Zugabe der Säure kann eine Veränderung der Farbe in den Lösungen von orangerot nach dunkelrot bzw. von gelb nach orange sowie eine Veränderung im IR-Spektrum beobachtet werden. Die Beendigung der Reaktion nach 15 min wird durch das sich nicht mehr verändernde IR-Spektrum angezeigt. Beide Verbindungen werden nach dünn-schichtchromatographischer Abtrennung vom ebenfalls gebildeten $[\text{PPN}][\text{BF}_4]$ in Form tiefroter (3) bzw. orangefarbener (4) Mikrokristalle erhalten. Es war nicht möglich, die $[\text{PPN}]^+$ -Salze von 1 oder 2 mit H_3PO_4 zu protonieren, was im Einklang mit Befunden für die Co-homologen Cluster steht.²¹ Die Cluster 3 und 4 sind luftstabil und feuchtigkeitsunempfindlich, sie lösen sich sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln sehr gut, was die Züchtung von für eine Röntgenkristall-Strukturanalyse ausreichend großen Kristallen deutlich erschwert. Kristallisationsversuche in Hexan, Pentan, Cyclohexan, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ führten zur Bildung sehr feiner, für die Strukturanalyse ungeeigneter Nadeln. Die Charakterisierung stützt sich daher auf IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie den Vergleich mit entsprechenden homologen Clustern.

Die IR-Spektren von 3 und 4 zeigen im Bereich terminaler CO-Liganden ein ähnliches Absorptionsmuster. Während 3 nachweislich verbrückende CO-Gruppen enthält, wie eine schwache Bande bei 1874 cm^{-1} zeigt, gestaltet sich in 4 der Nachweis dafür etwas schwieriger. Eine sehr schwache Absorptionsbande bei 1838 cm^{-1} könnte auf die Präsenz von eventuell einer CO-Brücke hindeuten, wie sie auch im entsprechenden Clusteranion 2 gefunden wurde (Tabelle 6, S. 48). Die leichte Verschiebung der Banden terminaler Carbonyle nach höheren Wellenzahlen im Osmiumderivat 4 im Vergleich zum Rutheniumhomologen 3 ist auf die

unterschiedlichen Metalle zurückzuführen. Eine solche Verschiebung der Banden wurde schon in der Reihe $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ - $\text{HRu}_2\text{OsCo}(\text{CO})_{13}$ - $\text{HRuOs}_2\text{Co}(\text{CO})_{13}$ - $\text{HOs}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ mit steigendem Osmiumgehalt in den Clustern beobachtet.²¹ Da die elektronischen Übergänge zwischen den in die Metall-Metall-Bindungen involvierten Orbitalen stattfinden, werden durch den Austausch eines Rutheniumatoms gegen ein Osmiumatom nicht nur diese, sondern damit verbunden auch die Stärke der Metall-Metall-Bindung beeinflusst, was sich in den Absorptionsspektren niederschlägt.

Dieses Phänomen spiegelt sich auch in den ^1H -NMR-Spektren von **3** und **4** wider. Im Spektrum von **3** erscheint die Hydridresonanz als Singulett bei δ -17.93, wogegen das Hydridsignal in **4** weiter nach höherem Feld verschoben ist, es wird bei δ -21.00 (s) gefunden. Auch hier ist eine Übereinstimmung mit der Serie der Co-homologen Verbindungen feststellbar. Die Änderung der chemischen Verschiebung, ausgehend von $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ (δ -17.8) über $\text{HRu}_2\text{OsCo}(\text{CO})_{13}$ (δ -18.5) bis nach $\text{HRuOs}_2\text{Co}(\text{CO})_{13}$ (δ -19.1), läßt für $\text{HOs}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ das Hydridsignal bei etwa δ -20.8 erwarten. Die Spektren von **3** und **4** bestätigen diesen Trend. Aufgrund der spektroskopischen Daten kann berechtigterweise angenommen werden, daß der strukturelle Molekülaufbau von **3** dem des bekannten Clusters $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ entspricht.⁵⁹ Danach sollte eine der Ru-Ru-Kanten durch den Hydrido-Liganden und jede der Ru-Ir-Kanten durch einen CO-Liganden verbrückt sein (Abb. 26).

Da $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**4**), wie bereits erwähnt, vermutlich weniger als drei CO-Brücken enthält, bleibt für die Verteilung der Carbonyle nur eine sinnvolle Möglichkeit, wonach alle Metallatome je drei terminale CO-Gruppen tragen und eines der Os-Atome zusätzlich mit dem Ir-Atom durch eine CO-Gruppe verbrückt wird. Der Hydrido-Ligand sollte die beiden Osmiumatome überspannen, an die ausschließlich drei terminale Carbonyle koordiniert sind, da sich somit eine formal ausgeglichene Elektronenverteilung im Cluster ergäbe (Abb. 26).

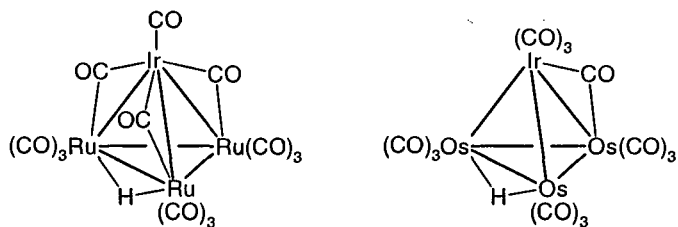


Abb. 26: Vorschläge für die Molekülstrukturen von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (3) und $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (4)

3.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (5) und $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (6)

Werden Dichlormethan-Lösungen von **1** oder **2** in einem Druck-Schlenk-Rohr unter einem H_2 -Druck von 2 bar unter Rühren auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ (für **1**) bzw. $120\text{ }^\circ\text{C}$ (für **2**) erhitzt, entstehen die Dihydridoclusteranionen $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**5**)⁸⁹ bzw. $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**6**).⁹⁰ Im Fall von **1** geht die Reaktion mit einer Aufhellung der Lösung von orangerot nach dunkelgelb einher. Die IR-spektroskopisch verfolgten Reaktionen können nach 2 bzw. 5 h als beendet angesehen werden. Die Isolierung der Anionen erfolgt wie bei **1** und **2** durch Ausfällung als $[\text{PPN}]^+$ -Salze aus einem Ether/Hexan-Gemisch. Dabei wird $[\text{PPN}]\mathbf{5}$ in Form braungelber, $[\text{PPN}]\mathbf{6}$ in Form gelber Mikrokristalle erhalten. Die Hydrierungsreaktion ist irreversibel; Versuche, **5** oder **6** unter CO-Druck wieder in die Ausgangsverbindungen zu überführen, schlugen fehl.

$[\text{PPN}]\mathbf{5}$ und $[\text{PPN}]\mathbf{6}$ zeigen ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie $[\text{PPN}]\mathbf{1}$ und $[\text{PPN}]\mathbf{2}$, müssen aber aufgrund ihrer mäßigen Luftempfindlichkeit unter Schutzgas aufbewahrt werden. Die IR-Spektren sind wie im Fall von **3** und **4** vergleichbar: Die Absorptionsmuster beider Verbindungen im Bereich terminaler CO-Liganden ähneln sich sehr stark, wobei die Banden in **6** gegenüber **5** leicht nach höheren Wellenzahlen verschoben sind, was auf den Osmiumanteil im Molekül zurückgeht. Eindeutig

sichergestellt ist, daß **5** im Gegensatz zu **6** zusätzlich verbrückende CO-Gruppen enthält (Tabelle 6, S. 48). Die chemische Verschiebung der Hydridresonanzen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von [PPN]**5** (δ -20.64) und [PPN]**6** (δ -20.39) läßt vermuten, daß die Hydride in μ_2 -verbrückender Position sitzen, was im Fall von **5** auch durch die Röntgenkristall-Strukturanalyse bestätigt wird. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen an [PPN]**5** über einen Temperaturbereich von -60 °C bis 20 °C geht hervor, daß beide Hydrido-Liganden chemisch und magnetisch äquivalent sind; unabhängig von der Temperatur wird stets ein unverändertes Singulett gefunden (Tabelle 6, S. 48).

Mit der Synthese von **5** konnte die Reihe der Clusteranionen des Typs $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{M}'(\text{CO})_{12}]^-$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) vervollständigt werden, die Analoga $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}]^{-63}$ und $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]^{-66}$ sind seit längerem bekannt. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei Anion **6** um das erste Beispiel in der entsprechenden hypothetischen „ $\text{H}_2\text{Os}_3\text{M}'$ “-Serie ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$).

3.3 Molekülstruktur von $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**5**) und Strukturvorschlag für $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**6**)

Für die Röntgenkristall-Strukturanalyse geeignete Kristalle des [PPN] $^+$ -Salzes von **5** bilden sich bei der langsamen Diffusion von Hexan in eine Etherlösung von [PPN]**5** bei Raumtemperatur in Form gelbbrauner Quader. Die Struktur von **5** ist in Abb. 27 wiedergegeben; wichtige Bindungsabstände und -winkel können Tabelle 5 entnommen werden. [PPN]**5** kristallisiert in der dem monoklinen Kristallsystem zugehörigen Raumgruppe $P 2_1/c$, wobei zwischen den voneinander getrennten Kationen und Anionen van-der-Waals-Kontakte bestehen.

Das Ru_3Ir -Tetraeder ist aufgrund der zwei verbrückenden Hydrido-Liganden verzerrt, was aus den Metall-Metall-Bindungslängen hervorgeht. Die Bindungen im als Basisfläche anzusehenden Ru_2Ir -Dreieck haben alle etwa den gleichen Abstand (zwischen 2.74 \AA - 2.78 \AA), während die Kanten, die mit dem apicalen Ru-Atom gebildet werden, unterschiedliche Bindungsabstände aufweisen. Die Länge der Ir(1)-

Ru(2)-Kante kann mit 2.7799(7) Å als normal bezeichnet werden. Wesentlich größere Abstände findet man für Ru(1)-Ru(2) [2.9530(9) Å] und Ru(2)-Ru(3) [2.9826(9) Å], was mit den erwarteten Längen für hydridverbrückte Ru-Ru-Bindungen übereinstimmt.^{66, 86a, 97} Typisch für eine solche Koordination der Liganden ist die zu beobachtende Abstoßung zwischen den Hydrido-Liganden und den nächststehenden äquatorialen CO-Gruppen, was sich in den Winkeln von 112.2(2)° für Ru(2)-Ru(1)-C(7) und 115.6(2)° für Ru(2)-Ru(3)-C(9) widerspiegelt. An der unverbrückten Seite beträgt dieser Winkel für Ru(2)-Ir(1)-C(4) lediglich 99.0(2)°. Jedes Metall in der Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)-Basisdreiecksfläche trägt zwei terminale CO-Liganden und ist des weiteren in zwei Carbonylbrücken mit den jeweiligen Nachbarmetallatomen eingebunden. Alle drei CO-Brücken können als symmetrisch bezeichnet werden und liegen in der Ru₂Ir-Ebene. Das Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)-Dreieck bildet mit den Metall-Metall-C(verbrückt)-Flächen Diederwinkel von 177.6(3)° für Ir(1)-Ru(3)-C(10), 179.1(3)° für Ru(1)-Ru(3)-C(11) und -179.5(2)° für Ir(1)-Ru(1)-C(12).

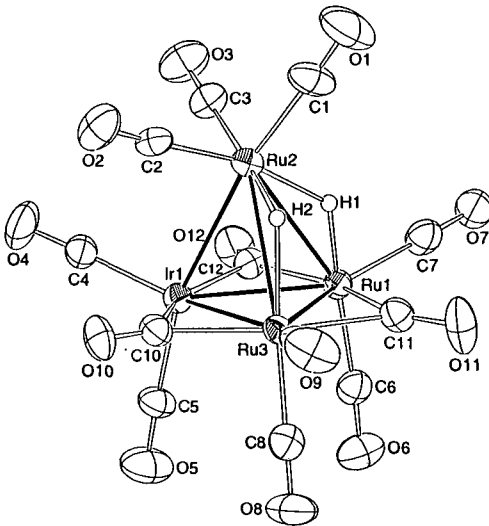
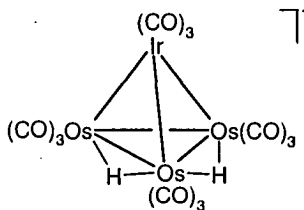


Abb. 27: Molekülstruktur von $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (5)

Tabelle 5: Wichtige Bindungsabstände [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel in 5

Ir(1)-Ru(1)	2.7412(8)	Ru(2)-H(2)	1.61(8)
Ir(1)-Ru(3)	2.7466(7)	Ru(3)-H(2)	1.87(9)
Ir(1)-Ru(2)	2.7799(7)	Ir(1)-C(10)	2.166(7)
Ru(1)-Ru(3)	2.7804(8)	Ru(3)-C(10)	2.066(7)
Ru(1)-Ru(2)	2.9530(9)	Ru(1)-C(11)	2.127(7)
Ru(2)-Ru(3)	2.9826(9)	Ru(3)-C(11)	2.136(8)
Ru(1)-H(1)	1.50(8)	Ir(1)-C(12)	2.201(7)
Ru(2)-H(1)	1.76(8)	Ru(1)-C(12)	2.055(7)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)	64.67(2)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(1)	59.46(2)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(3)	60.88(2)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(2)	61.53(2)
Ru(2)-Ir(1)-Ru(3)	65.32(2)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	61.53(2)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(2)	58.30(2)	Ru(3)-Ir(1)-C(10)	48.0(2)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)	59.65(2)	Ir(1)-Ru(3)-C(10)	51.1(2)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	62.61(2)	Ru(3)-Ru(1)-C(11)	49.4(2)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(1)	57.03(2)	Ru(1)-Ru(3)-C(11)	49.1(2)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)	56.80(2)	Ru(1)-Ir(1)-C(12)	47.6(2)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	55.86(2)	Ir(1)-Ru(1)-C(12)	52.3(2)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(3)-C(10)	177.6(3)	Ru(3)-Ir(1)-Ru(1)-C(12)	-179.5(2)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)-C(11)	179.1(3)		

Was die Molekülstruktur von **6** betrifft, muß davon ausgegangen werden, daß alle CO-Liganden terminal an die Metallatome koordiniert sind.

Abb. 28: Strukturvorschlag für $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^+$ (**6**)

Die Hydrido-Liganden sollten ähnlich wie in **5** zwei der Os-Os-Kanten verbrücken (Abb. 28). Wenn die in **5** verbrückenden CO-Liganden nun in **6** gleichmäßig als terminale Carbonyle auf die Metalle der Basisdreiecksfläche verteilt sind, ergibt sich eine formal ausgeglichene Elektronenbilanz.

3.4 Synthese und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**7**) und $(\mu_2\text{-H})_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**8**)

Die Neutralverbindungen $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**3**) und $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**4**) reagieren in siedendem Hexan innerhalb weniger Minuten mit molekularem Wasserstoff unter Austausch eines CO-Liganden nahezu quantitativ zu den Trihydridoelustern $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**7**)⁸⁹ und $(\mu_2\text{-H})_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**8**),⁹⁰ wobei es sich bei **8** um eine bereits bekannte Verbindung handelt.⁶⁴ Die Reaktion wird durch eine rasche Farbänderung der Lösungen von rot bzw. orange nach hellgelb sichtbar. Nach dem Erkalten der Reaktionslösungen sind **7** bzw. **8** direkt als hellgelbe, mikrokristalline Niederschläge aus Hexan isolierbar. Die Methode, Hydridocluster durch direkten Austausch von CO-Liganden gegen H_2 darzustellen, geht auf Kaesz und Mitarbeiter zurück, die bereits 1975 eine Vielzahl von Hydridocarbonylclustern auf diese Weise zugänglich machten, z. B. $\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{H}_4\text{FeRu}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$.⁹⁸

Eine andere Möglichkeit, um zu **7** und **8** zu gelangen, ist die Protonierung der Anionen **5** und **6** mit einem Überschuß an HBF_4 , wobei die Isolierung der reinen Verbindungen am besten auf dünnschichtchromatographischem Weg erfolgt. **7** und **8** sind äußerst stabil und können ohne weiteres an der Luft gelagert werden. Diese hohe Stabilität, die sich schon durch die rasche Bildung der Cluster andeutet, wird anhand von Anion **7** auch durch die Tatsache widerspiegelt, daß selbst unter CO-Drücken bis zu 10 bar und Temperaturen bis 100 °C die Rückreaktion zu $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**3**) nicht möglich ist. Es kommt unter diesen Bedingungen bereits zum Clusterabbau, wie die teilweise Bildung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ beweist. Allerdings gelingt bei genügend langer

Reaktionszeit mit Hilfe von $K[BHBU^s]$ (Kaliumselektid) die Reduktion von **7**, die zur Rückgewinnung des Clusteranions **5** führt. -

Tabelle 6: IR- und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **3** - **8** (**5** und **6** in Form der $[PPN]^+$ -Salze)

Verbg.	IR ν_{CO} [cm^{-1}]	1H -NMR δ [ppm] ^c
3	2074s, 2057vs, 2018w, 1874w (br) ^a	-17.93 (s, 1H, μ_2 -H)
4	2103vw, 2080m, 2059vs, 2018m, 2004m, 1838vw ^d	-21.00 (s, 1H, μ_2 -H)
[PPN] 5	2074w, 2038s, 2005vs, 1968m, 1952m, 1819w, 1805m ^b	-20.64 (s, 2H, μ_2 -H) 7.40 - 7.70 (m, 30H, [PPN] ⁺)
[PPN] 6	2080vw, 2045m, 2012vs, 1968m, 1943w, 1924vw ^c	-20.39 (s, 2H, μ_2 -H) 7.40 - 7.70 (m, 30H, [PPN] ⁺)
7	2079vs, 2054s, 2033m, 2023m ^d	-17.93 (s, 3H, μ_2 -H)
8	2081vs, 2050s, 2025m, 2011m ^d	-20.64 (s, 3H, μ_2 -H)
9	2062m, 2023vs, 2007s, 1981m, 1924sh, 1829w ^c	7.40 - 7.70 (m, 30H, [PPN] ⁺)

Aufgenommen in: ^a CH_2Cl_2 , ^b THF, ^c Ether, ^d Hexan; ^e Gemessen in $CDCl_3$ bei 294 K.

Aufgrund ihrer durchweg schlechten Löslichkeit sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln unterscheiden sich **7** und **8** sehr stark von den Monohydridoclustern **3** und **4**. Beide Cluster zeigen mit zwei starken und zwei mittleren

Banden im Bereich für terminale Carbonylgruppen das für diese Art von Verbindungen typische ν_{CO} -Absorptionsmuster im IR-Spektrum, wie es auch für die isovalenzelektronischen Cluster $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ ⁶¹ und $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ ⁶⁴ beobachtet wurde. Beim Vergleich von **7** mit seinem Co-Homologen offenbart sich ein signifikanter Unterschied im IR-Spektrum, was auf das Vorliegen zweier Isomere von $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ in Lösung zurückgeht, wodurch die Komplexizität dessen Spektrums zu erklären ist.⁶² Die Präsenz nur eines Isomers von **7** in Lösung ist auf die höhere Stabilität des Ru_3Ir -Clusters zurückzuführen. In den ¹H-NMR-Spektren von **7** und **8** erscheint in einem Temperaturbereich von -60 °C - 20 °C nur ein scharfes Singulett (δ - 17.93 für **7**, δ - 20.64 für **8**), Beweis für die Anwesenheit nur eines Isomers, in dem die drei Hydrido-Liganden äquivalent sind. Die spektroskopischen Daten für **7** und **8** sind in Tabelle 6 angegeben.

3.5 Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**7**)

Geeignete Kristalle von **7** (gelbe Quader) wurden beim langsamen Verdunsten einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ -Lösung der Verbindung gezüchtet. **7** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und besitzt wie die homologen Cluster $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ oder $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ annähernd C_{3v} -Symmetrie, wobei die C_3 -Achse durch das apicale Ir-Atom sowie die Mitte der Ru_3 -Dreiecksfläche verläuft. Die Molekülstruktur von **7** ist in Abb. 29 dargestellt; eine Übersicht der wichtigsten Bindungsabstände und -winkel findet sich in Tabelle 7.

Die vier Metallatome bilden ein verzerrtes Tetraeder mit annähernd gleichen Bindungslängen für die drei Ir-Ru-Kanten von 2.74 Å und für die Ru-Ru-Kanten von ca. 2.93 Å. Aus der Äquivalenz der Hydrido-Liganden und den Bindungslängen ergibt sich die jeweilige Verbrückung einer Ru-Ru-Kante durch einen der drei Hydrido-Liganden, welche alle röntgenkristallographisch lokalisiert werden konnten. Die Hydridbrücken liegen ausnahmslos unterhalb der Ru_3 -Fläche, was sich im Einklang mit den Strukturen von $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ und $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ befindet.

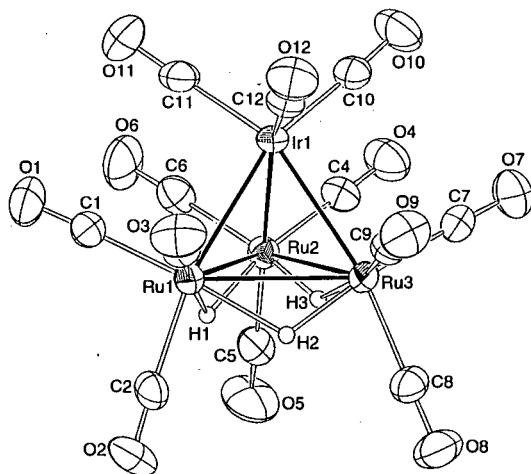


Abb. 29: Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (7)

Tabelle 7: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in 7

Ir(1)-Ru(1)	2.7442(7)	Ru(1)-H(1)	1.82(1)
Ir(1)-Ru(2)	2.7488(8)	Ru(1)-H(2)	1.88(1)
Ir(1)-Ru(3)	2.7470(8)	Ru(2)-H(1)	1.66(1)
Ru(1)-Ru(2)	2.9188(9)	Ru(2)-H(3)	1.43(1)
Ru(1)-Ru(3)	2.9336(9)	Ru(3)-H(2)	1.65(1)
Ru(2)-Ru(3)	2.9316(9)	Ru(3)-H(3)	1.79(1)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)	64.19(2)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.19(2)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(3)	64.58(2)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(1)	57.66(2)
Ru(2)-Ir(1)-Ru(3)	64.47(2)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(2)	57.79(2)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(2)	57.98(2)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.69(2)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)	57.75(2)	H(1)-Ru(1)-H(2)	77.12(3)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.12(2)	H(1)-Ru(2)-H(3)	74.81(3)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(1)	57.83(2)	H(2)-Ru(3)-H(3)	76.08(3)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)	57.73(2)		

Die Carbonyl-Liganden sind gleichmäßig auf die vier Metallatome verteilt. Somit nehmen alle $M(\text{CO})_3$ -Einheiten, ähnlich wie in $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, eine ekliptische Konformation ein.

3.6 Reaktion von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) mit CO

Wird eine methanolische Lösung des Clusteranions $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) unter einem CO-Druck von 50 bar auf 140 °C erhitzt, kommt es zur Fragmentierung des Metallgerüsts und anschließender Reorganisation der gebildeten Fragmente zum bereits in der Literatur beschriebenen Anion $[\text{RuIr}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (9), erstmals entstanden beim Clusterabbau des fünfkernigen Anions $[\text{RuIr}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$.²⁷ Das $[\text{PPN}]^+$ -Salz von 9 wird nach Aufarbeitung der aufgehellten Reaktionslösung und Kristallisation aus Ether in Form orangefarbener Prismen erhalten.

Die Identifizierung der Verbindung basiert zum einen auf dem Vergleich des IR-Spektrums mit dem in der Literatur beschriebenen und zum anderen auf der Röntgenkristall-Strukturanalyse, die die von Fumagalli und Mitarbeitern²⁷ ebenfalls durch eine Röntgenkristall-Strukturanalyse gefundene CO-Koordination bestätigte. Die RuIr_2 -Grundfläche des leicht verzerrten Tetraeders ist auf jeder Seite durch einen CO-Liganden verbrückt. Des weiteren sind je zwei Carbonyle terminal an die Metalle der Grundfläche und drei terminale CO-Liganden an das apicale Ir-Atom koordiniert (Abb. 4, S. 10).

4 Selektive Substitutionsreaktionen am Anion $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_{12}]^-$ (5)

4.1 Allgemeines zur Substitution von Carbonylliganden

Um die Eigenschaften der erhaltenen Carbonylcluster im Hinblick auf ihre eventuellen katalytischen Anwendungen zu verändern oder zu verbessern, können CO-Liganden gegen andere Liganden ausgetauscht werden. Durch Auswahl geeigneter Liganden kann damit z. B. die Stabilisierung der Metall-Metall-Bindungen im Cluster erreicht und eine bei bestimmten katalytischen Reaktionen möglicherweise eintretende Clusterfragmentierung verhindert werden.⁹⁹ Eine Möglichkeit dafür stellt die Substitution von CO- gegen Phosphin-Liganden dar. Die Einführung von Phosphinen in Carbonylkomplexe beeinflusst die Stärke der Metall-C- und der C-O-Bindung. Alkyl- oder Arylreste tragende Phosphine besitzen im Vergleich zu CO-Liganden stärkere Donor- und schwächere Akzeptoreigenschaften, was zur Stärkung der Metall-C-Bindung und zur Schwächung der C-O-Bindung führt (Abb. 30).¹⁰⁰

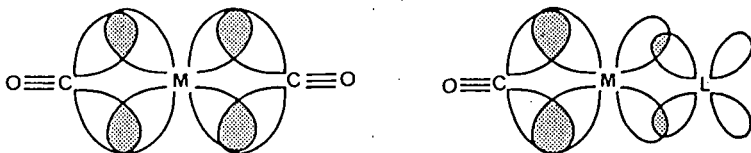


Abb. 30: Einfluß des Donor-Liganden auf die M-C-O-Bindungen

Besonders sterisch anspruchsvolle oder mehrzählige Liganden sowie solche, die eine verkappende Position über mehr als zwei Metallatome einnehmen, sind zur Stabilisierung von Clustern geeignet.⁹⁹

Die Möglichkeit der Phosphin- oder Phosphitsubstitution an d^8 - d^9 -gemischtmetallischen Clustern ist, wie in Kapitel 1.3 beschrieben, an zahlreichen Beispielen mit verschiedenen Liganden untersucht worden.^{68-75, 52, 78} So führt beispielsweise die

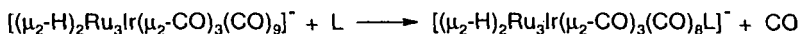
Reaktion des dem Clusteranion $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) homologen Rh-Cluster $[\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{13}]^-$ mit PPh_3 zur Bildung von $[\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)]^-$.²⁴ Im Gegensatz dazu reagiert das entsprechende Dihydridclusteranion $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]^-$ unter analogen Bedingungen nicht zum erwarteten Anion $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]^-$, sondern unter Erweiterung des Metallgerüsts um ein Rh-Atom zu den beiden Neutralclustern $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_3)$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2$;¹⁰¹ beide zeigen eine trigonale Bipyramide als Ru_3Rh_2 -Grundkörper. Das gewünschte Clusteranion $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]^-$ kann allerdings aus $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-COMe})$ durch Umsetzung mit Kaliumselektid gewonnen werden.^{86a, 39}

Versuche unsererseits, durch Umsetzung von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) mit PPh_3 zum monosubstituierten Clusteranion $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)]^-$ zu gelangen, schlugen fehl. IR-spektroskopisch läßt sich zwar zeigen, daß eine Reaktion stattfindet, die Isolierung des Produktes ist aber nicht gelungen.

4.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8\text{L}]^-$ (L = PPh_3 , PMe_3 , $\text{P}(\text{OPh})_3$, AsPh_3 , SbPh_3) (10 - 14)

Im Gegensatz zur Reaktion des Clusteranions $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]^-$ mit PPh_3 in THF, die bereits bei Raumtemperatur zur Bildung der erwähnten fünfkernigen Cluster führt, tritt unter gleichen Bedingungen bei der Umsetzung von $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (5) mit PPh_3 keine Reaktion ein. Wird die Reaktionsmischung allerdings auf 80 °C erhitzt, bildet sich innerhalb von 4 h in nahezu quantitativer Ausbeute das monosubstituierte Clusteranion $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)]^-$ (10). Die Reaktion geht mit einer Aufhellung der Lösung von rot nach orange einher. Die Isolierung von 10 als $[\text{PPN}]^+$ -Salz erfolgt durch Ausfällung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}/\text{Hexan}$ in Form gelber Mikrokristalle. Die Substitutionsreaktion läßt sich auf andere Phosphine, Phosphite oder Verbindungen der höheren Homologen des Phosphors ausdehnen. So gelingt durch Umsetzung von 5 mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ (bei 100 °C), AsPh_3 oder SbPh_3 (bei 90 °C) im Druck-Schlenk-Rohr in THF die Synthese der monosubstituierten Clusteranionen $[(\mu_2\text{-H})_2\text{-}$

$\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8[\text{P}(\text{O}Ph)_3]^-$ (**12**), $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{AsPh}_3)]^-$ (**13**) bzw. $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{SbPh}_3)]^-$ (**14**).¹⁰²



Die Anionen werden als [PPN]⁺-Salze in Form gelber (**12**) bzw. orangefarbener (**13**, **14**) Mikrokrystalle durch Ausfällung aus einem Ethanol/Pentan-Gemisch isoliert, wobei die Ausbeuten zwischen 74 und 81% liegen. Im Gegensatz zu **5** beschränkt sich die Löslichkeit der [PPN]⁺-Salze der substituierten Anionen **10**, **12**, **13** und **14** auf polare Lösungsmittel wie Alkohole, Aceton oder CH₂Cl₂, während die Löslichkeit in Ether weniger gut ist. Die mäßige Luftempfindlichkeit empfiehlt wie für [PPN]**5** die Aufbewahrung unter Schutzgas.

Aus den sich stark ähnelnden IR-Spektren von **10**, **12**, **13** und **14** kann auf einen analogen strukturellen Aufbau geschlossen werden. Im Bereich der ν_{CO}-Absorptionen erscheinen jeweils sechs Banden für terminal koordinierte CO-Gruppen sowie drei Banden, die verbrückenden Carbonylen zuzuordnen sind. Aufgrund der stärkeren Akzeptorwirkung von P(OPh)₃ im Vergleich zu PPh₃, AsPh₃ oder SbPh₃ sind die Absorptionsbanden der terminalen CO-Liganden in **12** gegenüber **10**, **13** und **14** etwas weiter nach höheren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 8, S. 56).

In den bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der vier Clusteranionen wird jeweils ein scharfes Signal in der Hydridregion bei ca. δ -20 beobachtet, woraus die Äquivalenz der beiden Hydride geschlußfolgert werden kann. Während die Hydridresonanz in den Spektren von **13** und **14** als Singulett erscheint, ist das Signal in den beiden einen phosphorhaltigen Liganden tragenden Verbindungen **10** und **12** in ein Dublett aufgespalten; die ²J_{PH}-Kopplungskonstanten betragen dabei 10.6 Hz für **10** und 10.5 Hz für **12**. Die ³¹P-NMR-Spektren von [PPN]**10** und [PPN]**12** zeigen jeweils zwei Singulett-Signale, die dem phosphorhaltigen Liganden bzw. dem [PPN]⁺-Kation zuzuordnen sind. Die Signale für PPh₃ und P(OPh)₃ sind dabei gegenüber den freien Liganden tieffeldverschoben. Mit Hilfe der spektroskopischen

Daten, die in Tabelle 8 zusammengefaßt sind, läßt sich für **10**, **12**, **13** und **14** ein analoger struktureller Aufbau, wie für $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]^-$ beobachtet, voraussagen. Dies bedeutet eine selektiv am apicalen Rutheniumatom stattfindende Substitution einer CO-Gruppe gegen den Liganden, was durch die Röntgenkristall-Strukturanalyse von **[PPN]10** bestätigt wird.

Ein unterschiedliches Verhalten von **5** ist gegenüber dem sterisch weit weniger anspruchsvollen Trimethylphosphin (PMe_3) zu verzeichnen. So wird bei der Reaktion ein Gemisch mehrerer, schwer voneinander trennbarer anionischer Verbindungen erhalten. Zum einen geht dies aus dem wesentlich komplexeren IR-Spektrum der Reaktionslösung hervor, da zusätzlich zu den für $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)]^-$ (**11a**) erwarteten ν_{CO} -Absorptionsbanden noch vier weitere Banden beobachtet werden. Zum anderen wird die Vermutung durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt, in dem bei Raumtemperatur zwei Hydridresonanzen bei δ -20.51 als Dublett ($^2J_{\text{PH}} = 12.8$ Hz) bzw. bei δ -19.76 als Dublett von Dubletts ($^2J_{\text{PH}} = 12.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz) beobachtet werden. Das Dublett bei δ -20.51 wird dabei dem den Clusteranionen **10**, **12**, **13** und **14** analogen Anion $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)]^-$ (**11a**) zugeordnet. Das zweite Signal ließe sich durch die Präsenz von zwei Phosphinliganden in einem Molekül erklären, wobei die zwei Hydrido-Liganden gegenüber beiden Phosphinen äquivalent sind (Strukturvorschlag **11c**, Abb. 31). Bei Abkühlung der CDCl_3 -Lösung auf -30 °C erscheint neben diesem Signal ein weiteres Dublett (δ -19.86, $J = 5.0$ Hz). Aus den durch die Protonierung von **11** erhaltenen Produkten (siehe Kap. 4.4) können Rückschlüsse auf die Natur der diesem Dublett zuzuordnenden Verbindung gezogen werden. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Isomer mit zu **11a** analoger Zusammensetzung, in welchem der Phosphin-Ligand aber an das Iridiumatom koordiniert ist (Strukturvorschlag **11b**, Abb. 31). Für die Anwesenheit von vier koordinierten PMe_3 -Liganden im Produktgemisch sprechen außerdem vier den Methylprotonen zuordenbare Dubletts bei δ 1.32 ($^2J_{\text{PH}} = 8.9$ Hz), δ 1.38 ($^2J_{\text{PH}} = 9.3$ Hz), δ 1.53 ($^2J_{\text{PH}} = 12.9$ Hz) und δ 1.61 ($^2J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz). Durch Absenkung der Temperatur auf -60 °C ist keine weitere Veränderung des Spektrums zu beobachten.

Tabelle 8: IR- und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 10 - 14

Verbg.	IR ν_{CO} [cm ⁻¹] ^a	¹ H-NMR δ [ppm] ^b	³¹ P{ ¹ H}-NMR δ [ppm]
10	2041(m), 2007(vs), 1988(vs), 1953(s), 1939(m), 1931(m), 1852(w), 1801(m), 1788(s)	-19.94 (d, 2H, H ⁻ , ² J _{PH} = 10.6 Hz) 7.29-7.66 (m, 45H, [PPN] ⁺ und PPh ₃)	39.50 (s, PPh ₃) 21.91 (s, [PPN] ⁺)
	2055(w), 2039(w), 2005(s), 1985(vs), 1963(m), 1951(m), 1932(m), 1917(sh), 1885(sh), 1841(vw), 1806(sh), 1788(m), 1776(m)	-20.51 (d, 2H, H ⁻ , ² J _{PH} = 12.8 Hz) 1.32 (d, 9H, CH ₃ , ² J _{PH} = 8.9 Hz) 7.39-7.70 (m, 30H, [PPN] ⁺) (11a)	-6.49 (s, PMe ₃) 21.78 (s, [PPN] ⁺) (11a)
11		-19.86 (d, 2H, H ⁻ , ² J _{PH} = 5.0 Hz) 1.61 (d, 9H, CH ₃ , ² J _{PH} = 10.0 Hz) 7.39-7.70 (m, 30H, [PPN] ⁺) (11b)	-37.29 (s, PMe ₃) 21.78 (s, [PPN] ⁺) (11b)
		-19.76 (dd, 4H, H ⁻ , ² J _{PH} = 12.7 Hz, ³ J _{PH} = 2.9 Hz) 1.38 (d, 9H, CH ₃ , ² J _{PH} = 9.3 Hz) 1.53 (d, 9H, CH ₃ , ² J _{PH} = 12.9 Hz) 7.39-7.70 (m, 30H, [PPN] ⁺) (11c)	-8.97 (d, PMe ₃ , ³ J _{PP} = 33.4 Hz) -43.90 (d, PMe ₃ , ³ J _{PP} = 33.4 Hz) 21.78 (s, [PPN] ⁺) (11c)
12	2049(m), 2020(s), 1991(vs), 1974(sh), 1961(m), 1939(m), 1859(w), 1794(s), 1785(sh)	-20.57 (d, 2H, H ⁻ , ² J _{PH} = 10.6 Hz) 7.08-7.69 (m, 45H, [PPN] ⁺ und P(OPh) ₃)	133.21 [s, P(OPh) ₃] 21.79 (s, [PPN] ⁺)
13	2041(m), 2007(s), 1989(vs), 1952(m), 1941(m), 1933(m), 1852(w), 1802(m), 1790(m)	-19.94 (s, 2H, H ⁺) 7.33-7.68 (m, 45H, [PPN] ⁺ und AsPh ₃)	-
14	2042(m), 2006(vs), 1991(vs), 1953(m), 1942(m), 1934(sh), 1852(vw), 1804(m), 1790(m)	-20.21 (s, 2 H, H ⁺) 7.31-7.68 (m, 45 H, [PPN] ⁺ und SbPh ₃)	-

^a Vermessen als KBr-Pastille (10, 12, 13 und 14); Aufgenommen in THF (11). ^b Gemessen in CDCl₃ bei 294 K (10, 12, 13 und 14); Gemessen in CDCl₃ bei 213 K (11).

Für das monosubstituierte Anion $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)]^-$ (**11a**) erscheint im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei δ -6.49, dem entsprechenden Isomer **11b** wird die Resonanz bei δ -37.29 (s) zugeordnet. Die zwei als Dubletts bei δ -43.90 und δ -8.97 erscheinenden Signale können mit dem disubstituierten Anion $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_2]^-$ (**11c**) in Übereinstimmung gebracht werden, wofür ebenfalls die in beiden Dubletts gemessene gleiche Kopplungskonstante von $^3J_{\text{PP}} = 33.4$ Hz spricht. Mit Hilfe der NMR-Daten können folgende Strukturvorschläge für die entstandenen Verbindungen gemacht werden (Abb. 31):

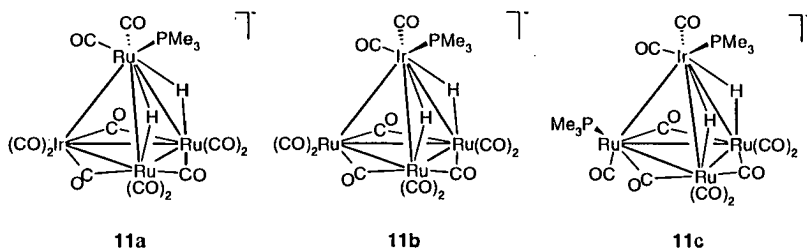


Abb.31: Strukturvorschläge für die Verbindungen im Produktgemisch **11**

4.3 Molekülstruktur von $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)]^-$ (**10**)

Bei der langsamen Diffusion von Hexan in eine Etherlösung des $[\text{PPN}]^+$ -Salzes von **10** bilden sich für die Röntgenkristall-Strukturanalyse geeignete Kristalle in Form gelber Quader. Die Struktur des Anions **10** ist in Abb. 32 dargestellt. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Bindungsabstände und -winkel findet sich in Tabelle 9. $[\text{PPN}]\mathbf{10}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (triklines Kristallsystem), zwischen den voneinander getrennten Kationen und Anionen bestehen van-der-Waals-Kontakte.

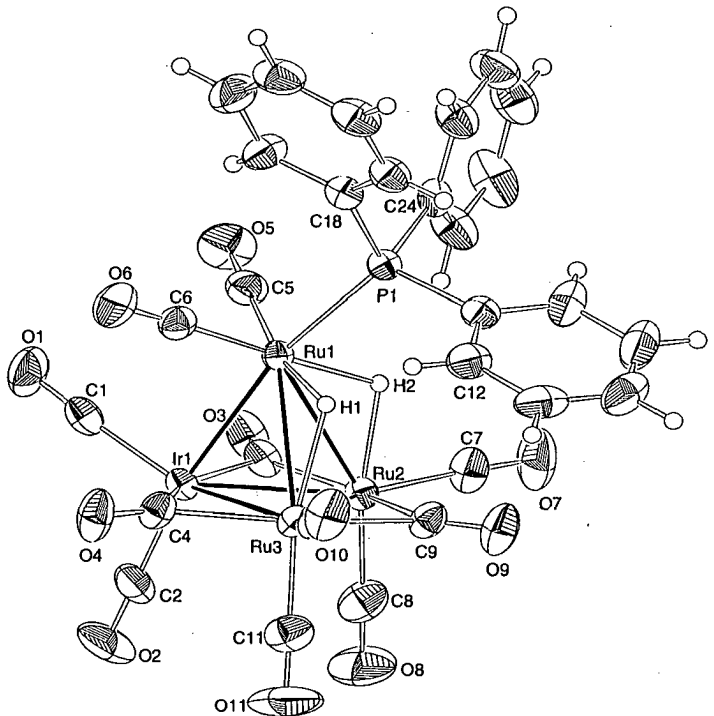


Abb. 32: Molekülstruktur von $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)]^-$ (**10**)

Wie im unsubstituierten Anion **5** ist auch in **10** das Ru_3Ir -Tetraeder verzerrt, da zwei der Ru-Ru-Kanten durch einen Hydrido-Liganden verbrückt sind. Diese beiden Kanten sind um ca. 0.2 Å länger [2.964(6) Å für Ru(1)-Ru(2) bzw. 2.960(6) Å für Ru(1)-Ru(3)] als die vier restlichen Metall-Metall-Bindungen, welche Distanzen zwischen 2.74 Å und 2.77 Å aufweisen. Am in beide Hydridbrücken involvierten apicalen Rutheniumatom Ru(1) ist der PPh_3 -Ligand koordiniert. In der Basisdreiecksfläche Ru₂Ir ist wie in **5** jede der Kanten durch eine CO-Gruppe verbrückt, die, wie aus den Torsionswinkeln ersichtlich ist, in etwa koplanar zur Ru₂Ir-Fläche liegen [Ru(3)-Ru(2)-

Ir(1)-C(3): 174.6(2)°, Ru(2)-Ru(3)-Ir(1)-C(4): 179.4(2)° und Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(9): -179.4(2)°. Die ebenfalls schon in 5 beobachtete Abstoßung zwischen den Hydriden und den nächststehenden äquatorialen CO-Liganden bestätigt sich auch in 10: Während die Bindungswinkel der hydridverbrückten Seiten Ru(1)-Ru(2)-C(7) und Ru(1)-Ru(3)-C(10) mit 115.4(2)° bzw. 111.7(2)° etwas gespreizt sind, bildet die unverbrückte Kante Ru(1)-Ir(1) mit C(1) einen Winkel von nur 91.4(2)°.

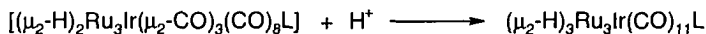
Tabelle 9: Wichtige Bindungsabstände [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] in 10

Ir(1)-Ru(1)	2.7549(5)	Ru(1)-H(2)	1.97(1)
Ir(1)-Ru(2)	2.7403(6)	Ru(2)-H(2)	1.86(1)
Ir(1)-Ru(3)	2.7642(6)	Ir(1)-C(3)	2.183(6)
Ru(1)-Ru(2)	2.9635(6)	Ru(2)-C(3)	2.059(6)
Ru(1)-Ru(3)	2.9601(6)	Ir(1)-C(4)	2.157(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.7791(7)	Ru(3)-C(4)	2.069(5)
Ru(1)-P(1)	2.341(1)	Ru(2)-C(9)	2.144(6)
Ru(1)-H(1)	1.62(1)	Ru(3)-C(9)	2.134(5)
Ru(3)-H(1)	1.99(1)		
Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)	65.27(2)	Ir(1)-Ru(1)-P(1)	168.04(3)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(3)	64.87(2)	Ru(2)-Ru(1)-P(1)	112.03(3)
Ru(2)-Ir(1)-Ru(3)	60.64(2)	Ru(3)-Ru(1)-P(1)	113.00(4)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(2)	57.13(2)	Ir(1)-C(3)-O(3)	134.3(4)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)	57.72(2)	Ru(2)-C(3)-O(3)	145.3(5)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	55.96(2)	Ir(1)-C(4)-O(4)	136.3(5)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(1)	57.60(2)	Ru(3)-C(4)-O(4)	142.0(5)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.10(2)	Ru(2)-C(9)-O(9)	137.5(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.96(2)	Ru(3)-C(9)-O(9)	141.5(5)
Ir(1)-Ru(3)-Ru(1)	57.41(2)	Ru(1)-Ir(1)-C(1)	91.4(2)
Ir(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.25(2)	Ru(1)-Ru(2)-C(7)	115.4(2)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	62.08(2)	Ru(1)-Ru(3)-C(10)	111.7(2)
Ru(3)-Ru(2)-Ir(1)-C(3)	174.6(2)	Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(9)	-179.4(2)
Ru(2)-Ru(3)-Ir(1)-C(4)	179.4(2)		

Auch die Lage der Brückencarbonyle wird durch diese Abstoßung leicht beeinflußt. Wie aus den bereits erwähnten Torsionswinkeln hervorgeht, liegt die C(9)-O(9)-Brücke geringfügig unterhalb der Ru₂Ir-Fläche, wohingegen sich die beiden anderen CO-Brücken leicht oberhalb dieser Fläche befinden. Die acht terminalen CO-Liganden sind gleichmäßig auf alle Metalle verteilt (Abb. 32).

4.4 Synthese und Charakterisierung von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}\text{L}$ (L = PPh₃, PMe₃, P(OPh)₃, AsPh₃, SbPh₃) (15 - 20)

Die Protonierung der substituierten anionischen Derivate **10** sowie **12** - **14** mit HBF₄ in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur führt innerhalb weniger Minuten zur Bildung der Neutralcluster $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$ (**15**), $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}$ (**18**), $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{AsPh}_3)$ (**19**) oder $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{SbPh}_3)$ (**20**),¹⁰² was sich durch eine geringfügige Farbänderung in den einzelnen Reaktionslösungen sowie eine vollständige Veränderung der IR-Spektren manifestiert.



Nach der dünnschichtchromatographischen Auftrennung und anschließender Kristallisation aus einer CH₂Cl₂/Hexan-Mischung lassen sich **15** sowie **18** - **20** als orangefarbene (**15**, **18** und **19**) bzw. gelbe (**20**) kristalline Verbindungen isolieren. Das PPh₃-substituierte Derivat **15** wurde vor kurzem bereits von Pakkanen und Mitarbeitern beschrieben, die es bei der Reaktion des Anions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit Vaska's Komplex Ir(CO)Cl(PPh₃)₂ aus einem Produktgemisch isolierten und auch röntgenkristallographisch analysierten.^{86b} Aus dem Produktgemisch von **11** entsteht bei der Protonierung nunmehr ein Gemisch aus den zwei Isomeren **16** und **17**, die die analoge molekulare Zusammensetzung $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_3)$ aufweisen. Die Auftrennung der beiden Produkte erfolgt durch präparative Dünnschichtchromatographie, wobei **16** als orangefarbenes und **17** als rotes Produkt erhalten werden. Die Anwesenheit eines disubstituierten Protonierungsprodukts konnte nicht festgestellt werden.

Die Neutralcluster sind stabiler als ihre anionischen Homologen und können für längere Zeit an der Luft aufbewahrt werden. In Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , THF oder Aceton sind die Cluster **15** - **20** sehr gut löslich, während die Löslichkeit in stark polaren oder stark unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, Pentan oder Methanol etwas geringer ist. Für alle Derivate findet man ein ähnliches ν_{CO} -Absorptionsmuster im IR-Spektrum, das ausschließlich die Präsenz terminaler CO-Liganden anzeigt. Diese Veränderung beim Übergang vom anionischen zum neutralen Cluster ist mit der vergleichbar, die schon in **5** und **7** bzw. **6** und **8** festgestellt wurde.

Auch beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren werden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Derivaten mit analoger Ligandenkoordination beobachtet (**15**, **16**, **18**, **19** und **20**). Das Verhalten von **17** wird gesondert besprochen. Zusätzlich zu den Signalen für die zwei äquivalenten Hydrido-Liganden erscheint für **15**, **16**, **18**, **19** und **20** jeweils eine zweite Hydridresonanz für das dritte Hydrid, die aufgrund der $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung in ein Triplett aufgespalten ist. Die Resonanzen für die zwei äquivalenten Hydride werden zwischen δ -16.9 und δ -17.8 beobachtet, das Signal für das dritte Hydrid ist zu etwas höherem Feld verschoben und findet sich abhängig vom Liganden zwischen δ -17.4 und δ -18.2. Während in **15** und **19** bereits bei Raumtemperatur scharfe Signale gefunden werden, unterliegen die Signale in **16**, **18** und **20** einer Temperaturabhängigkeit: Bei Raumtemperatur beobachtet man lediglich ein breites Dublett sowie ein breites Singulett. Werden die CDCl_3 -Lösungen auf -60 °C abgekühlt, kommt es im Spektrum von **16** bzw. **18** zur Aufspaltung der Signale in ein scharfes Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 13.4 Hz ($^2J_{\text{PH}}$) und 3.0 Hz ($^2J_{\text{HH}}$) für **16** und 12.0 Hz ($^2J_{\text{PH}}$) und 2.5 Hz ($^2J_{\text{HH}}$) für **18** sowie in ein scharfes Triplett mit Kopplungskonstanten von 3.0 bzw. 2.5 Hz ($^2J_{\text{HH}}$). Im Spektrum von **20** erfolgt bei -60 °C eine Aufspaltung in ein scharfes Dublett sowie ein scharfes Triplett ($^2J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz).

In den ^{31}P -NMR-Spektren von **15**, **16** und **18** läßt sich jeweils ein Signal für den phosphorhaltigen Liganden beobachten. Die infolge der ^{31}P - ^1H -Kopplungen als Multipletts erscheinenden Signale können im Fall von **18** eindeutig als Triplett erkannt werden (δ 122.92, $^2J_{\text{PH}} = 10.5$ Hz). Ein Überblick aller spektroskopischen Daten der Cluster **15** - **20** findet sich in Tabelle 10.

In der Koordination der Hydrido-Liganden besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Beobachtungen zwischen den Isomeren **16** und **17** ein Unterschied bezüglich des dritten, durch die Protonierung eingeführten Hydrids. Während bei Raumtemperatur für **17** zunächst nur ein Dublett bei δ -17.79 erscheint, verbreitert sich dieses Signal bei Abkühlung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Andeutung einer weiteren Aufspaltung. Auch bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Aufspaltung in ein Dublett von Dubletts nur angedeutet. Allerdings treten drei zusätzliche Resonanzen bei δ -16.75 (s), δ -20.13 (s) und δ -20.17 (s) auf, die auf ein fluktuierendes Verhalten des dritten Hydrido-Liganden schließen lassen. Am wahrscheinlichsten ist dabei eine Bewegung um die in Abb. 33 angegebenen Positionen. Aufgrund der relativ schlechten Signalauflösung sind die für das dritte Hydrid teils erwarteten $^2\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplungen nicht gut sichtbar.

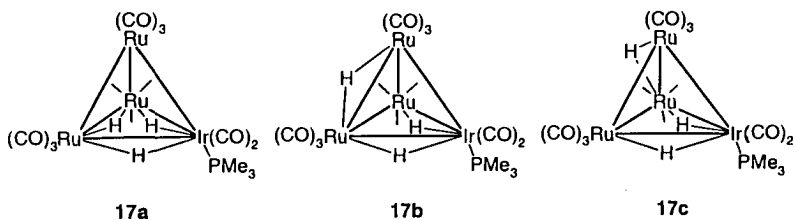


Abb. 33: Strukturvorschläge für die bei Tieftemperatur auftretenden Isomere von **17** (die mit — bezeichneten Bindungen stellen terminale CO-Liganden dar)

Tabelle 10: IR- und NMR-spektroskopische Daten von 15 - 20

Verbg.	IR vco [cm ⁻¹] ^a	¹ H-NMR δ [ppm] ^b	³¹ P-NMR δ [ppm] ^c
15	2095(w), 2070(s), 2050(vs), 2031(m), 2017(w), 2008(w), 1991(vw)	-17.88 (t, 1H, H ⁺) -16.94 (dd, 2H, H ⁻ , ² J _{PH} = 11.2 Hz, ² J _{HH} = 2.6 Hz) 7.38-7.44 (m, 15H, PPh ₃)	34.19 (m, PPh ₃)
16	2095(w), 2069(s), 2048(vs), 2029(s), 2016(w), 2005(m), 1988(w), 1969(vw)	-18.10 (t, 1H, H ⁻ , ² J _{HH} = 3.0 Hz) -17.80 (dd, 2H, H ⁻ , ² J _{PH} = 13.4 Hz, ² J _{HH} = 3.0 Hz) 1.68 (d, 9H, CH ₃ , ² J _{PH} = 9.8 Hz)	-4.20 (m, PMe ₃)
17	2093(w), 2068(vs), 2047(vs), 2029(s), 1999 (m)	-17.79 (d, 2H, H ⁻ , ² J _{PH} = 10.8 Hz) -16.75, -20.13, -20.17 (3 s, breit, 1H, H ⁺) 2.01 (d, 9H, CH ₃ , ² J _{PH} = 10.3 Hz)	-46.65 (m, PMe ₃)
18	2099(w), 2073(s), 2055(vs), 2037(s), 2021(w), 2011(w), 1998(sh)	-18.25 (t, 1H, H ⁻ , ² J _{HH} = 2.5 Hz) -17.96 (dd, 2H, H ⁻ , ² J _{PH} = 12.0 Hz, ² J _{HH} = 2.5 Hz)	122.92 (t, P(OPh) ₃ , ² J _{PH} = 26.4 Hz)
19	2096(w), 2070(s), 2051(s), 2032(s), 2019(w), 2009(w), 1992(vw), 1968(vw)	-17.93 (t, 1H, H ⁻ , ² J _{HH} = 3.0 Hz) -16.94 (d, 2H, H ⁻ , ² J _{HH} = 3.0 Hz) 7.36-7.48 (m, 15H, AsPh ₃)	-
20	2096(w), 2071(s), 2051(vs), 2032(s), 2020(w), 2010(w), 1993(w), 1968(w)	-18.17 (t, 1H, H ⁻ , ² J _{HH} = 3.0 Hz) -17.43 (d, 2H, H ⁻ , ² J _{HH} = 3.0 Hz) 7.31-7.64 (m, 15H, SbPh ₃)	-

^a Aufgenommen in Hexan; ^b Gemessen in CDCl₃ bei 294 K (15 und 19) bzw. bei 213 K (16, 17, 18 und 20); ^c Gemessen in CDCl₃ bei 294 K.

4.5 Molekülstrukturen von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_3)$ (17), $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{P}(\text{O}Ph)_3)$ (18) und $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{AsPh}_3)$ (19)

Für die Röntgenkristall-Strukturanalysen geeignete Kristalle von **17**, **18** und **19** bilden sich beim langsamen Verdunsten gesättigter $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ -Mischungen als rote Pyramiden (**17**) oder orangefarbene Quader (**18**, **19**). In den Abbildungen 34 - 36 sind die Strukturen der drei Verbindungen dargestellt. Alle wichtigen Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 11 - 13 zusammengefaßt. Die Verbindungen **18** und **19** kristallisieren in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, Verbindung **17** dagegen in der dem monoklinen Kristallsystem zugehörigen Raumgruppe $\text{P}2_1$.

Die Strukturen von **18** und **19** lassen sich ohne weiteres mit der von **15** vergleichen, die schon von Pakkanen und Mitarbeitern beschrieben wurde.^{86a} Die Ru_3Ir -Metallgerüste bilden leicht verzerrte Tetraeder. Dabei besitzen die Ru-Ru-Kanten in der Ru_3 -Basisfläche etwa die gleichen Bindungsabstände von ca. 2.92 Å in **18** und 2.95 Å in **19**. Die Ru-Ir-Distanzen in beiden Verbindungen betragen dagegen im Mittel nur 2.74 Å. Die Verlängerung der Ru-Ru-Bindungen ist auf die Hydridverbrückung jeder der drei Seiten zurückzuführen, wobei die drei Hydride unterhalb der Ru_3 -Fläche liegen. Die Liganden $\text{P}(\text{O}Ph)_3$ bzw. AsPh_3 sind axial an eines der Ru-Atome koordiniert und damit in ihrer Position gegenüber den zwei äquivalenten Hydrido-Liganden im Vergleich zu den anionischen Derivaten unverändert. Im Gegensatz zu den Anionen **12** und **13** sind in den Neutralclustern **18** und **19** sämtliche CO-Liganden terminal an die Metallatome gebunden, wovon zwei an das den Liganden tragende Rutheniumatom und je drei an die verbleibenden Metallatome koordiniert sind. Die Ligandverteilung entspricht damit exakt der im PPh_3 -substituierten Derivat **15** gefundenen.^{86a}

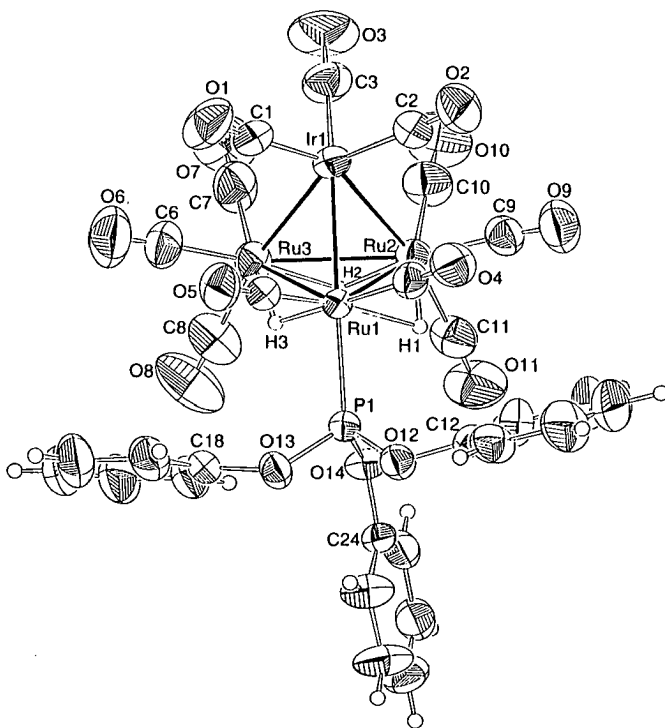


Abb. 34: Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}$ (**18**)

Tabelle 11: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in 18

Ir(1)-Ru(1)	2.747(1)	P(1)-O(13)	1.600(4)
Ir(1)-Ru(2)	2.747(1)	P(1)-O(14)	1.592(5)
Ir(1)-Ru(3)	2.747(1)	Ru(1)-H(1)	1.88(9)
Ru(1)-Ru(2)	2.921(1)	Ru(2)-H(1)	1.88(9)
Ru(1)-Ru(3)	2.921(1)	Ru(2)-H(2)	1.69(9)
Ru(2)-Ru(3)	2.940(1)	Ru(3)-H(2)	1.86(9)
Ru(1)-P(1)	2.264(2)	Ru(1)-H(3)	1.59(10)
P(1)-O(12)	1.598(5)	Ru(3)-H(3)	1.77(11)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)	64.22(3)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(1)	57.90(3)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(3)	64.23(3)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(2)	57.66(3)
Ru(2)-Ir(1)-Ru(3)	64.72(3)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.78(3)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(2)	57.89(3)	Ir(1)-Ru(1)-P(1)	166.99(4)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)	57.87(3)	Ru(2)-Ru(1)-P(1)	110.58(5)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.45(3)	Ru(3)-Ru(1)-P(1)	112.35(5)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(1)	57.89(3)	Ru(1)-P(1)-O(12)	121.0(2)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)	57.63(3)	Ru(1)-P(1)-O(13)	119.5(2)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.77(3)	Ru(1)-P(1)-O(14)	111.2(2)

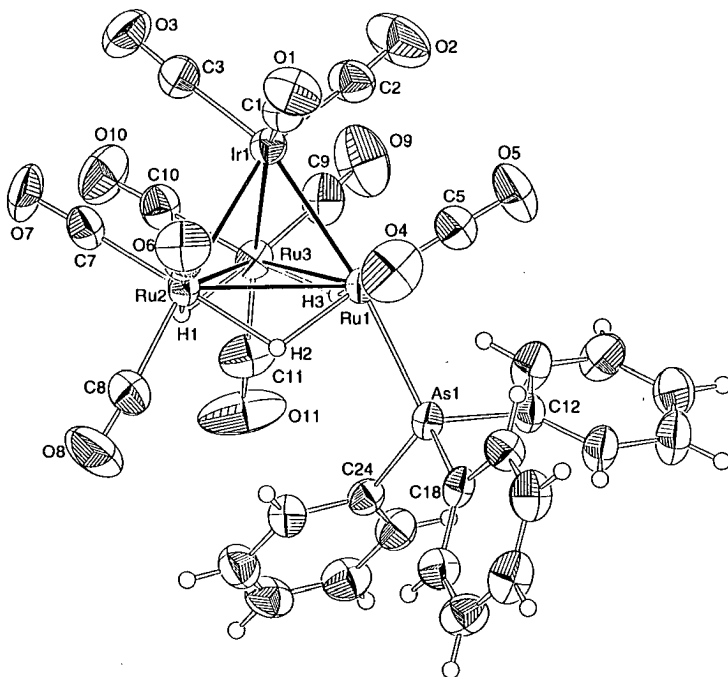


Abb. 35: Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{AsPh}_3)$ (**19**)

Tabelle 12: Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in **19**

Ir(1)-Ru(1)	2.733(1)	Ru(3)-H(1)	1.80(6)
Ir(1)-Ru(2)	2.753(1)	Ru(1)-H(2)	1.78(6)
Ir(1)-Ru(3)	2.735(1)	Ru(2)-H(2)	1.82(6)
Ru(1)-Ru(2)	2.928(1)	Ru(1)-H(3)	1.80(7)
Ru(1)-Ru(3)	2.966(1)	Ru(3)-H(3)	1.60(7)
Ru(2)-Ru(3)	2.924(1)	As(1)-C(12)	1.940(6)
Ru(1)-As(1)	2.458(1)	As(1)-C(18)	1.934(6)
Ru(2)-H(1)	1.68(6)	As(1)-C(24)	1.935(6)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)	64.52(3)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(1)	57.11(3)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(3)	65.69(3)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(2)	58.10(3)
Ru(3)-Ir(1)-Ru(2)	64.38(3)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.62(3)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(2)	58.08(3)	Ir(1)-Ru(1)-As(1)	163.53(3)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)	57.20(3)	Ru(2)-Ru(1)-As(1)	116.38(4)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.48(3)	Ru(3)-Ru(1)-As(1)	106.35(3)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(1)	57.41(3)	Ru(1)-As(1)-C(12)	113.1(2)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)	57.52(3)	Ru(1)-As(1)-C(18)	120.1(2)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	60.90(3)		

In Komplex **17** liegt dagegen eine veränderte Koordinierung der Liganden vor, was sich zu allererst in der starken Verzerrung des Ru₃Ir-Tetraeders widerspiegelt. Die Dreiecksbasisfläche wird in **17** von zwei Ru-Atomen und dem Ir-Atom gebildet, wobei der PMe₃-Ligand in axialer Position an das Ir-Atom gebunden ist. Über den beiden vom Ir-Atom ausgehenden Ir-Ru-Bindungen im Basisdreieck werden zwei der Hydrido-Liganden gefunden, was auch durch die Distanzen von 2.935(1) Å für Ir-Ru(1) und 2.905(1) Å für Ir-Ru(2) reflektiert wird. Die Lokalisierung des dritten Hydrido-Liganden war nicht möglich. In Übereinstimmung mit dem ¹H-NMR-Spektrum sollte dieser über der Ru₃-Fläche liegen oder eine der drei Ru-Ru-Kanten verbrücken.

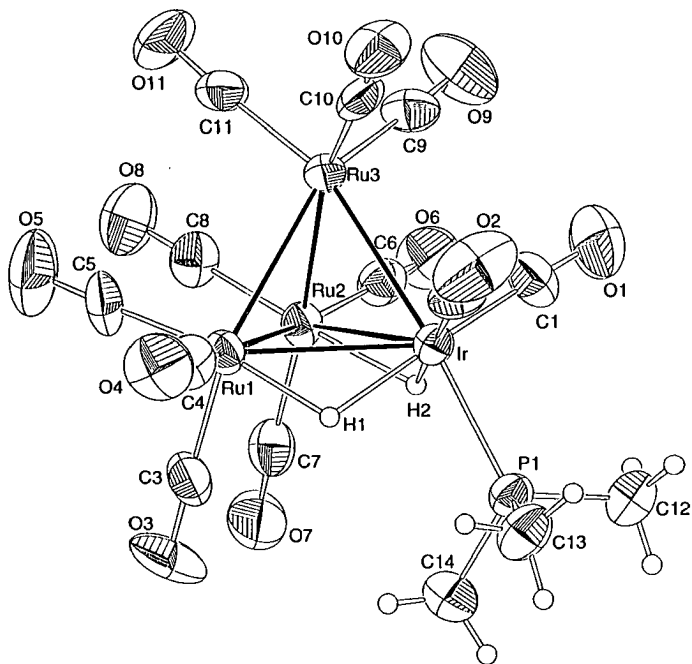


Abb. 36: Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_3)$ (**17**) (dritter H^- -Ligand nicht lokalisiert)

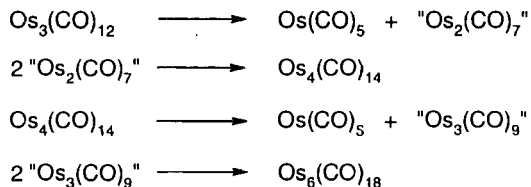
Tabelle 13: Wichtige Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 17

Ir-Ru(1)	2.935(1)	Ir-H(1)	1.82(1)
Ir-Ru(2)	2.905(1)	Ru(1)-H(1)	1.77(1)
Ir-Ru(3)	2.801(1)	Ir-H(2)	1.81(1)
Ru(1)-Ru(2)	2.763(1)	Ru(2)-H(2)	1.81(1)
Ru(1)-Ru(3)	2.894(1)	P(1)-C(12)	1.80(1)
Ru(2)-Ru(3)	2.758(1)	P(1)-C(13)	1.84(1)
Ir-P(1)	2.355(3)	P(1)-C(14)	1.81(2)
Ru(1)-Ir-Ru(2)	56.47(3)	Ir-Ru(3)-Ru(1)	62.02(3)
Ru(1)-Ir-Ru(3)	60.54(3)	Ir-Ru(3)-Ru(2)	63.01(3)
Ru(2)-Ir-Ru(3)	57.77(3)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	58.48(3)
Ir-Ru(1)-Ru(2)	61.22(3)	Ru(1)-Ir-P(1)	114.28(8)
Ir-Ru(1)-Ru(3)	57.44(3)	Ru(2)-Ir-P(1)	117.13(8)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	58.30(3)	Ru(3)-Ir-P(1)	173.91(8)
Ir-Ru(2)-Ru(1)	62.31(3)	Ir-P(1)-C(12)	113.9(5)
Ir-Ru(2)-Ru(3)	59.22(3)	Ir-P(1)-C(13)	113.4(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	63.22(3)	Ir-P(1)-C(14)	115.1(6)

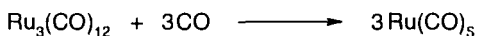
5 Clusterabbau und Clusterumbau am Beispiel der Anionen $[M_3Ir(CO)_{13}]^-$ (M = Ru, Os)

5.1 Allgemeines zum Clusterabbau - Wahl der Reaktionsbedingungen

Aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität unterliegen Cluster häufig Fragmentierungsreaktionen, bei denen eine oder mehrere Metall-Metall-Bindungen brechen können und niedere Cluster oder einkernige Fragmente gebildet werden.¹⁰³ Die thermische Zersetzung von Carbonylclustern läuft auf unterschiedlichen Wegen ab, wobei außer kleineren durchaus auch höheraggregierte Cluster erhalten werden. Dies wird auf die hohe Reaktivität einzelner beim Abbau gebildeter Spezies zurückgeführt, die oftmals untereinander reagieren, was zum Aufbau höherer Cluster führen kann. Als Beispiel sei die thermische Zersetzung von $Os_3(CO)_{12}$ genannt, die etwa folgendermaßen abläuft:¹⁰³



Clusterabbau kann auch durch photochemische Reaktionen herbeigeführt werden. So wird beispielsweise bei der Bestrahlung von $Ru_3(CO)_{12}$ unter CO-Atmosphäre $Ru(CO)_5$, eine hochaktive Spezies, gebildet.¹⁰⁴



Daß außer der Temperatur auch andere Faktoren, wie das Reaktionsmedium oder zugesetzte Verbindungen (Liganden) einen Einfluß auf die Stabilität des Clustergerüsts haben, soll anhand der Umsetzungen von $[M_3Ir(CO)_{13}]^-$ (M = Ru, Os) mit Phosphinen verdeutlicht werden.

Nachdem die Reaktionen von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**) mit Phosphinen wie PPh_3 oder PMe_3 in THF nur zu Produkten führte, deren Isolierung nicht gelang, wurde als Lösungsmittel CH_3OH in Betracht gezogen. Wie IR-spektroskopisch bewiesen werden konnte, geht **1** in siedendem CH_3OH mit PPh_3 eine Reaktion ein, die bisher aber nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen führte.

So wurde für die Umsetzung zunächst das sterisch anspruchsvolle Tricyclohexylphosphin (PCy_3) gewählt, da bisher keine Ru-Ir-Cluster mit diesem Phosphin als Ligand bekannt sind. Derart sperrige Phosphinliganden sind außerdem in der Lage, ungewöhnliche Strukturen bzw. ungesättigte Konfigurationen zu erlauben. Ein Beispiel dafür sind die kürzlich beschriebenen dreikernigen Rutheniumcluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PCy}_3)_3$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$, die beide durch die Reaktion von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit PCy_3 in CH_3OH zugänglich sind.¹⁰⁵

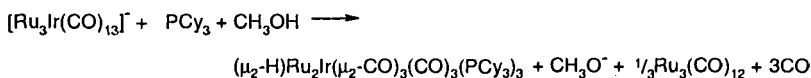
5.2 Reaktion von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**) mit PCy_3

Wird eine methanolische Lösung von $[\text{PPN}]\mathbf{1}$ mit einem ca. fünffachen Überschuß an PCy_3 auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, kommt es unter Clusterfragmentierung zur Bildung des dreikernigen gemischtmetallischen Neutralclusters $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3$ (**21**) (44e). Die Verbindung beginnt bereits während der Reaktion direkt aus der Lösung auszufallen. Durch Einengen der Lösung auf die Hälfte des Volumens wird die Fällung vervollständigt. Die Isolierung von **21** erfolgt nach dünnschichtchromatographischer Auftrennung und anschließender Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ in Form orangebrauner Mikrokristalle.

Verantwortlich für die Umwandlung des als Edukt eingesetzten Clusteranions **1** in eine neutrale Verbindung ist das Lösungsmittel Methanol. Es dient bei der Reaktion nicht nur als solches, sondern auch als Protonenquelle, was auf seinen protischen Charakter zurückzuführen ist:



Dieses Verhalten von Methanol wurde ebenfalls bei der Bildung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PCy}_3)_3$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ beobachtet.^{105, 106} Die Übertragung des bei der heterolytischen Spaltung freigewordenen Protons führt jeweils zur Protonierung der Clusteranionen, wobei im Fall der Bildung von **21** nicht klar ist, wann die Protonierung stattfindet. Wahrscheinlich kommt es zunächst durch Substitution von CO-Liganden zur Einführung einer oder mehrerer PCy_3 -Gruppen. Aufgrund des Platzbedarfs der PCy_3 -Liganden werden Metall-Metall-Bindungen gebrochen, was schließlich zum Abbau des Clustergerüsts führt. Die Protonierung kann parallel zu diesen Prozessen oder auch im Anschluß daran stattfinden. Insgesamt läßt sich die Reaktion wie folgt ausdrücken:



Interessant ist weiterhin, daß **21** als 44e-Cluster den gleichen hohen Elektronenmangel aufweist wie der bereits erwähnte isovalenzelektronische Ru-Cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$.¹⁰⁵ Gleichzeitig handelt es sich bei **21** um eines der ersten Beispiele für „ Ru_2Ir “-Cluster,¹⁰⁷ und es gelang erneut die Koordination von drei PCy_3 -Liganden in einem dreikernigen Cluster, was lange Zeit als nicht realisierbar galt. Trotz seines hohen Elektronenmangels ist **21** recht stabil und läßt sich über längere Zeit an der Luft aufbewahren. **21** ist sehr gut löslich in THF, CH_2Cl_2 oder Aceton, wogegen die Löslichkeit in stark polaren oder unpolaren Lösungsmitteln eingeschränkt ist.

Das IR-Spektrum, in dem sowohl ν_{CO} -Absorptionsbanden für terminale (drei) als auch für verbrückende (zwei) CO-Liganden beobachtet werden, zeigt den Elektronenmangel im Cluster mit dem Erscheinen der Banden bei sehr tiefen Wellenzahlen an (Abb. 37), wie schon für $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ gefunden wurde.

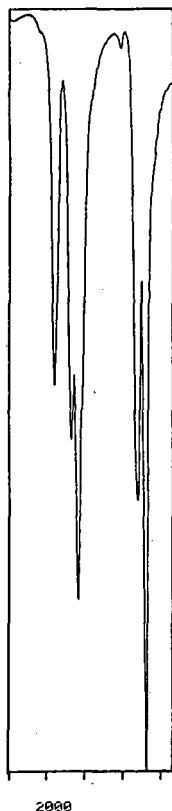
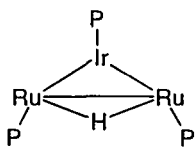


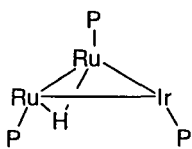
Abb. 37: IR-Spektrum von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3$ (**21**) (CO-Bereich)

Die Aufklärung der NMR-Spektren gestaltet sich dagegen als äußerst schwierig. Im ^1H -NMR-Spektrum werden überraschenderweise fünf Hydridresonanzen unterschiedlicher Intensität beobachtet, die als Triplets von Doublets bzw. Doublets von Doublets von Doublets erscheinen [δ -11.52 (ddd), δ -16.10 (ddd), δ -16.50 (dt), δ -16.51 (dt) und δ -16.79 (ddd)]. Dieses Verhalten könnte auf die hohe Fluxionalität im Molekül zurückzuführen sein, was sich in der Bildung verschiedener Isomere von **21** in Lösung niederschlägt. Dies wäre nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß schon im kristallinen Zustand Ru-Ir-gemischte Metallpositionen vorliegen (siehe Kap. 5.3). Man könnte daher von einer Bewegung des Metalldreiecks innerhalb der Ligandenhülle oder der Bewegung der Ligandenhülle um das Metalldreieck ausgehen, wofür sich sechs

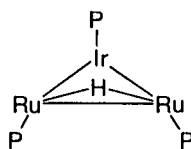
verschiedene Möglichkeiten der Anordnung des Hydrido- und der Phosphin-Liganden ergeben. Für das Hydrid wird grundsätzlich die μ_2 -Verbrückung einer Metall-Metall-Kante vermutet:



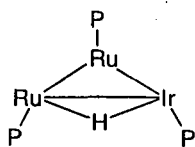
a) Ru-Ru cis,cis (dt)



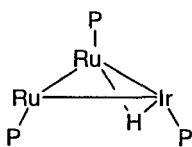
b) Ru-Ru cis,trans (dd)



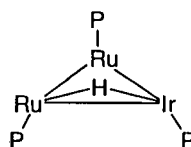
c) Ru-Ru trans,trans (dt)



d) Ru-Ir cis,cis (ddd)



e) Ru-Ir cis,trans (dd)



f) Ru-Ir trans,trans (ddd)

Die Bezeichnungen *cis* bzw. *trans* beziehen sich dabei auf die Stellung der dem Hydrido-Liganden benachbarten Phosphin-Liganden. In Klammern sind die erwarteten Kopplungsmuster angegeben, die stärkere Kopplung ist dick hervorgehoben. Davon ausgehend, daß das im Kristall gefundene Isomer in Lösung als Hauptisomer vorliegt, könnte diesem das intensivste Signal bei δ -16.10 zugeordnet werden (Variante d). Die Zuordnung der anderen Signale zu einem bestimmten Isomer ist aufgrund der mangelnden Übereinstimmung von erwarteten und vorgefundenen Kopplungsmustern in den Signalen nicht möglich. Versuche, durch Erhitzen der NMR-Lösung die Anzahl der vermutlich vorliegenden Isomere infolge einer noch höheren Fluxionalität zu reduzieren, schlugen fehl. Allerdings können nach dem Erhitzen bei erneuter Messung bei Raumtemperatur Veränderungen im Spektrum festgestellt werden; es erscheinen folgende Signale: δ -14.17 (d), δ -16.10 (ddd), δ -16.50 (dt), δ -16.76 (dd) und δ -16.82 (dd).

Das Auftreten von mehr als einem Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum könnte allerdings auch für eine mögliche Reaktion von **21** mit dem Lösungsmittel CDCl_3 sprechen. Das

intensivste Signal bei $\delta -16.10$ kann dabei **21** zugeordnet werden (Variante d). Alle weiteren Signale wären dann auf Abbau- bzw. Reaktionsprodukte aufgrund des Lösungsmiteleinflusses zurückzuführen. Gegen diese Interpretation spricht aber, daß auch in Lösungsmitteln wie Toluen- d_6 oder Aceton- d_6 mehrere Hydrid-Signale beobachtet werden. Eine eindeutige Erklärung für diese Beobachtungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Ebenso komplex wie im $^1\text{H-NMR}$ - stellt sich das Verhalten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dar. Anstelle der maximal zu erwartenden drei Signale für die drei Phosphin-Liganden, werden sechs Signale bei $\delta 51.86$ (d), $\delta 51.93$ (d), $\delta 71.16$ (d), $\delta 74.97$ (s), $\delta 82.02$ (s) und $\delta 82.12$ (s) beobachtet, die auch bei Erhitzen bis 80°C unverändert bleiben. Die Komplexität der Signale spricht für ein Spektrum höherer Ordnung, welches mit einfachen Mitteln nicht interpretierbar ist. Dem vorgeschlagenen Hauptisomer könnten eventuell die Dubletts bei $\delta 51.86$ und $\delta 71.16$ (jeweils $^3J_{\text{PP}} = 32.9$ Hz) sowie das Singulett bei $\delta 74.97$ zugeordnet werden. Eine Zusammenfassung aller spektroskopischen Daten findet sich in Tabelle 15, wobei für **21** jeweils die bei Raumtemperatur beobachteten Signale angegeben sind.

5.3 Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3$ (**21**)

Durch langsame Diffusion von Methanol in eine konzentrierte Lösung von **21** in CH_2Cl_2 konnten für die Röntgenkristall-Strukturanalyse geeignete Einkristalle in Form dunkelorange-farbener Quader erhalten werden. Die Struktur von **21** ist in Abb. 38 dargestellt; alle wichtigen Bindungslängen und -winkel können Tabelle 14 entnommen werden.

Verbindung **21** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/n$. Das Ergebnis der Strukturlösung ließ zunächst keine Unterscheidung der drei Positionen im durch die drei Metallatome definierten, fast gleichseitigen Dreiecks zu, was sich in einander sehr ähnlichen Peakintensitäten äußerte. Alle drei Metall-Metall-Abstände betragen dabei ca. 2.69 \AA . Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren für jedes

der Metallatome ergab schließlich eine jeweils gemischte Besetzung durch Ru und Ir: für M(1) in einem Verhältnis von $\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}$, für M(2) und M(3) von $\text{Ru}_{0,75}\text{Ir}_{0,25}$. Summarisch folgt daraus ein Verhältnis von Ru_2Ir . Ähnliche Beobachtungen wurden im Fall einer Metallposition schon in den Clustern $\text{H}_{4-x}\text{Ru}_{4-x}\text{Ir}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ ($x = 1, 2$)^{86a} oder $\text{HRuCo}_{1,75}\text{Rh}_{1,25}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ ⁷⁴ gemacht.

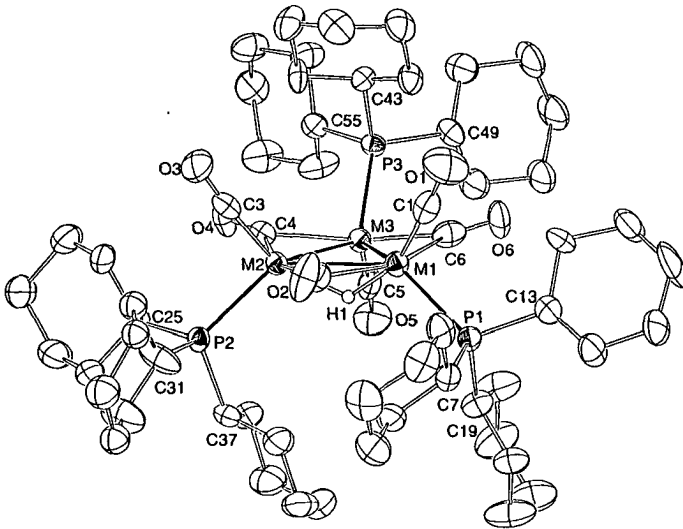


Abb. 38: Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3$ (**21**) (Wasserstoffatome der Cyclohexylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

An jedes der Metallatome in **21** ist ein PCy_3 -Ligand koordiniert, wobei die an M(1) und M(2) gebundenen Phosphine unterhalb des M_3 -Dreiecks liegen, das an M(3) koordinierte jedoch in die gegenüberliegende Richtung zeigt, was im Einklang mit den Befunden für den Ru-homologen Cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ steht.¹⁰⁵ Gleiches gilt für

die Verteilung der CO-Liganden, wovon jedes Metallatom ein terminal koordiniertes Carbonyl trägt, welches in *trans*-Position zum Phosphin-Liganden steht.

Tabelle 14: Wichtige Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] in **21^a**

M(1)-M(2)	2.696(1)	M(2)-C(3)	1.80(1)
M(1)-M(3)	2.703(1)	M(2)-C(4)	2.13(1)
M(2)-M(3)	2.688(1)	M(3)-C(4)	2.12(1)
M(1)-P(1)	2.343(2)	M(3)-C(5)	1.82(1)
M(2)-P(2)	2.336(2)	M(3)-C(6)	2.11(1)
M(3)-P(3)	2.329(2)	C(1)-O(1)	1.22(1)
M(1)-H(1)	1.37(1)	C(2)-O(2)	1.17(1)
M(2)-H(1)	1.72(1)	C(3)-O(3)	1.18(1)
M(1)-C(1)	1.76(1)	C(4)-O(4)	1.13(1)
M(1)-C(2)	2.17(1)	C(5)-O(5)	1.16(1)
M(1)-C(6)	2.16(1)	C(6)-O(6)	1.17(1)
M(2)-C(2)	2.10(1)		
M(2)-M(1)-M(3)	59.73(2)	M(1)-C(1)-O(1)	176.4(10)
M(1)-M(2)-M(3)	60.26(2)	M(2)-C(2)-O(2)	140.7(9)
M(1)-M(3)-M(2)	60.01(2)	M(1)-C(2)-O(2)	139.0(9)
M(2)-M(1)-P(1)	137.04(6)	M(2)-C(3)-O(3)	175.5(9)
M(3)-M(1)-P(1)	129.11(7)	M(2)-C(4)-O(4)	140.3(9)
M(1)-M(2)-P(2)	135.60(6)	M(3)-C(4)-O(4)	140.9(9)
M(3)-M(2)-P(2)	126.75(7)	M(3)-C(5)-O(5)	171.8(9)
M(1)-M(3)-P(3)	124.19(6)	M(1)-C(6)-O(6)	137.8(9)
M(2)-M(3)-P(3)	125.42(7)	M(3)-C(6)-O(6)	143.5(8)
M(3)-M(1)-M(2)-C(2)	-177.2(4)	M(2)-M(1)-M(3)-C(6)	172.5(4)
M(1)-M(2)-M(3)-C(4)	-172.4(3)		

^a M(1) entspricht der Besetzung Ru_{0,5}Ir_{0,5}; M(2) und M(3) entsprechen der Besetzung Ru_{0,75}Ir_{0,25}.

Außerdem ist jede Metall-Metall-Bindung durch eine CO-Gruppe nahezu symmetrisch verbrückt, wobei die Brücke C(2)-O(2) quasi in, die Brücke C(4)-O(4) leicht unterhalb und die Brücke C(6)-O(6) etwas oberhalb der M₃-Ebene liegen (Tabelle 14). Der Hydrido-Ligand wird in einer M(1) und M(2) unsymmetrisch verbrückenden

Position lokalisiert, was mit den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Ergebnissen konform geht.

Aufgrund der festgestellten Metall-Fehlordnung im Ru_2Ir -Körper von **21** gibt es, wenn man eine Fluxionalität der unterschiedlichen Ru/Ir-Besetzungen über alle drei Metallatome in Lösung annimmt, mehr als zwei Koordinationsmöglichkeiten für die Phosphin-Liganden. Dies könnte eine Erklärung für die sehr komplexen NMR-Spektren sein, welche gewissermaßen ein Abbild des fluktuierenden Verhaltens von **21** in Lösung zeigen.

5.4 Reaktion von $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**) mit PCy_3

Setzt man anstelle von **1** das Anion $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**) bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ mit PCy_3 in CH_3OH um, wird ein Gemisch aus mehreren Neutralclustern erhalten. Infolge der schlechten Löslichkeit der gebildeten Produkte kommt es bereits während der Reaktion zur teilweisen Ausfällung derselben in Form eines orangefarbenen Niederschlages. Die Reaktion wird außerdem durch eine Farbvertiefung der zunächst hellorangefarbenen Lösung begleitet. Die vollständige Fällung wird durch anschließendes Einengen der Lösung auf ein Drittel des Volumens erreicht. Zur Isolierung der einzelnen Produkte wird das Produktgemisch einer dünnschichtchromatographischen Auftrennung unterzogen. Es gelingt so, die orangefarbene Verbindung $(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (**22**) (Hauptprodukt) sowie die altrosafarbene Verbindung $\text{H}(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_8(\text{PCy}_3)_3$ (**23**) rein zu erhalten.¹⁰⁷ Außerdem können zwei weitere, noch nicht identifizierte Verbindungen (orange bzw. gelb-grün) isoliert werden.

Im Gegensatz zur Reaktion des Ru-Homologen zeigt sich hier eine höhere Stabilität des Metallgerüsts, selbst wenn bei der Bildung von **22** eine partielle Fragmentierung von **2** vorausgegangen sein muß, da sich die Zusammensetzung des Clustergerüsts von Os_3Ir auf Os_2Ir_2 ändert. In Verbindung **23** wird dagegen das intakte Os_3Ir -Gerüst vorgefunden. Die Bildung niederer Cluster kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, da die Identität der zwei erwähnten Nebenprodukte noch nicht aufgeklärt ist.

Während **22** sowohl im kristallinen Zustand als auch in Lösung stabil ist, zeigt **23** besonders gegenüber halogenhaltigen Lösungsmitteln ein instabiles Verhalten. So wird in solchen Lösungsmitteln eine Reaktion beobachtet, was sich optisch in einer Änderung der Farbe von rosa nach orange äußert. Im festen Zustand sind beide Verbindungen luftunempfindlich. Für beide Verbindungen zeigt das IR-Spektrum im Carbonylbereich ausschließlich Absorptionsbanden für terminal gebundene CO-Liganden, wobei die Banden für **23** insgesamt bei leicht tieferen Wellenzahlen als jene für **22** beobachtet werden, was auf den Elektronenmangel von **2e** in **23** (58e-Cluster) zurückzuführen sein kann.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **22** beweist durch zwei Resonanzen mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 1 die Anwesenheit von zwei Hydrido-Liganden im Cluster. Während das Signal bei δ -20.62 aufgrund der Kopplung mit einem PCy_3 -Liganden als Dublett erscheint, ist das Signal bei δ -18.02 in ein Dublett von Dubletts aufgespalten, was auf eine Kopplung mit beiden Phosphin-Liganden schließen lässt. Die Koordination zweier nicht äquivalenter Phosphin-Liganden wird durch das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bestätigt, in dem zwei Resonanzen bei δ 0.65 und δ 22.9 gefunden werden (Tabelle 15).

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** geht die Anwesenheit von drei nicht äquivalenten Hydrido-Liganden hervor. Die bei δ -9.26 und δ -13.67 erscheinenden Signale können aufgrund ihres Kopplungsmusters den beiden je eine Os-Os-Kante verbrückenden Hydrido-Liganden zugeordnet werden. Beide Hydride koppeln jeweils mit zwei der drei PCy_3 -Liganden unterschiedlichen Typs. So sollte es sich bei den beiden optisch zunächst als Triplets identifizierten Signalen um Dubletts von Dubletts handeln, was auch durch die verschiedenen Kopplungskonstanten in den Signalen deutlich wird (Tabelle 15). Die dritte Hydrid-Resonanz, die bei δ -12.93 als Dublett beobachtet wird, sollte trotz seiner relativ starken Hochfeldverschiebung [zum Vergleich seien die chemischen Verschiebungen von δ -9.12 und δ -9.43 für die terminalen Hydrido-Liganden in $\text{H}_2\text{Os}_6\text{Pt}_2(\text{CO})_{16}(\mu_2\text{-C}_8\text{H}_{10})(\text{C}_8\text{H}_{12})$ genannt]¹⁰⁸ einem terminal an ein Os-Atom koordinierten Hydrid zugeordnet werden (vgl. Diskussion der Molekülstruktur, Abb. 40). Die Koordination des Hydrids in einer solchen Position wird durch das Ergebnis der Röntgenkristall-Strukturanalyse gerechtfertigt (Abb. 41). Wie

aus einem ^1H -COSY-NMR-Spektrum hervorgeht, besteht keine Kopplung der Hydride untereinander.

Tabelle 15: IR- und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 21 - 23

Verbg.	IR ν_{CO} [cm^{-1}] ^a	^1H -NMR δ [ppm] ^b	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [ppm] ^b
21	1982m, 1937m, 1920s, 1807vw, 1763m, 1742vs	für 1H, H ⁻ :	51.86 [d, P(C ₆ H ₁₁) ₃ , ³ J _{PP} = 32.5 Hz]
		-11.52 (ddd, J _{PH} = 12.5 Hz)	51.93 [d, P(C ₆ H ₁₁) ₃ , ³ J _{PP} = 32.5 Hz]
		-16.10 [ddd, ² J _{PH} = 4.6 Hz (2x), ³ J _{PH} = 23.4 Hz)]	71.16 [d, P(C ₆ H ₁₁) ₃ , ³ J _{PP} = 32.8 Hz]
		-16.50 (dt, J _{PH} = 48.5 Hz, J _{PH} = 4.1 Hz)	74.97 [s, P(C ₆ H ₁₁) ₃]
		-16.51 (dt, J _{PH} = 9.1 Hz, J _{PH} = 2.2 Hz)	82.02 [s, P(C ₆ H ₁₁) ₃]
		-16.79 [ddd, J _{PH} = 23.4 Hz, J _{PH} = 5.5 Hz (2x)]	82.12 [s, P(C ₆ H ₁₁) ₃]
		1.27 - 2.15 [m, 99H, P(C ₆ H ₁₁) ₃]	
22	2068m, 2033, 2009s, 1999vs, 1972m, 1965m, 1947sh, 1931m	-18.02 (dd, 1H, H ⁻ , ² J _{PH} = 10.2 Hz, ³ J _{PH} = 1.6 Hz)	0.65 (s, P(C ₆ H ₁₁) ₃) 22.99 (s, P(C ₆ H ₁₁) ₃) ^c
		-20.62 (d, 1H, H ⁻ , ² J _{PH} = 8.3 Hz)	
		1.25 - 2.11 (m, 66H, P(C ₆ H ₁₁) ₃)	
23	2040s, 1996vs, 1980m, 1961s, 1942m, 1915m	-9.26 (dd, 1H, H ⁻ , ² J _{PH} = 7.7 Hz, ² J _{PH} = 9.3 Hz)	18.02 (s, P(C ₆ H ₁₁) ₃) 28.59 (d, P(C ₆ H ₁₁) ₃ , ³ J _{PP} = 16.0 Hz)
		-12.93 (d, 1H, H ⁻ , ² J _{PH} = 8.1 Hz)	65.69 (d, P(C ₆ H ₁₁) ₃ , ³ J _{PP} = 16.0 Hz)
		-13.67 (dd, 1H, H ⁻ , ² J _{PH} = 8.7 Hz, ² J _{PH} = 7.0 Hz)	
		1.29 - 2.20 (m, 99H, P(C ₆ H ₁₁) ₃)	

^a Gemessen als KBr-Preßling, ^b Aufgenommen in CDCl₃ bei 294 K; ^c Gemessen als ^{31}P -Spektrum.

Die Unterschiedlichkeit der drei PCy₃-Liganden wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Für das an das apicale Osmiumatom koordinierte Phosphin findet man ein Signal bei δ 18.03 (s), wohingegen für die beiden äquatorial koordinierten Phosphine

infolge der Kopplung untereinander je ein Dublett bei δ 28.59 und δ 65.69 erscheint ($^3J_{PP} = 16.0$ Hz). Die Differenz in der chemischen Verschiebung ist durch die jeweils unterschiedliche chemische Umgebung zu erklären.

5.5 Molekülstrukturen von $(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (22) und $\text{H}(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_8(\text{PCy}_3)_3$ (23)

Einkristalle von **22** und **23** wurden bei der Diffusion von CH_3OH in konzentrierte CH_2Cl_2 -Lösungen der jeweiligen Verbindung gezüchtet. Dabei kristallisierte **22** in Form orangefarbener Quader, **23** in Form dunkelroter Plättchen. Die Struktur von **22** ist in Abb. 39, die von **23** in Abb. 40 dargestellt. In den Tabellen 16 bzw. 17 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel zusammengefaßt.

Verbindung **22** kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems. Der Os_2Ir_2 -Körper ist durch ein verzerrtes Tetraeder definiert, in welchem die zwei Ir-Atome sowie ein Os-Atom das Basisdreieck bilden. Die Metall-Metall-Abstände unterscheiden sich sehr stark. Während die Kanten Ir(1)-Ir(2) [2.7982(5) Å], Ir(2)-Os(1) [2.7934(5) Å] und Os(1)-Os(2) [2.8289(6) Å] ähnliche Längen aufweisen, sind die Ir(1)-Os(1)-Bindung [2.8872(5) Å], die Ir(1)-Os(2)-Bindung [2.9817(7) Å] sowie die Ir(2)-Os(2)-Bindung [2.9757(6) Å] erheblich länger. Im Fall der beiden letztgenannten geht dies auf die jeweilige Verbrückung durch einen Hydrido-Liganden zurück.

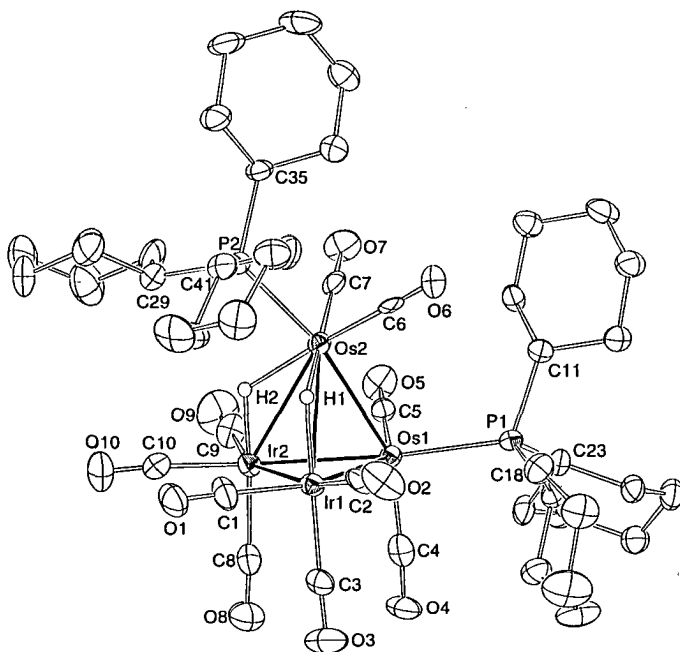


Abb. 39: Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (22) (Wasserstoffatome der Cyclohexylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Ein PCy_3 -Ligand ist in äquatorialer Position an $\text{Os}(1)$ gebunden, wobei das Phosphoratom, wie die Torsionswinkel zeigen, sowohl in der $\text{Ir}(2)\text{-Os}(2)\text{-Os}(1)$ -Ebene als auch beinahe in der $\text{Ir}(2)\text{-Ir}(1)\text{-Os}(1)$ -Ebene liegt (Tabelle 16). Der zweite PCy_3 -Ligand ist an das apicale Os-Atom [$\text{Os}(2)$] koordiniert. Die beiden Osmiumatome tragen des weiteren je zwei terminale Carbonyl-Liganden, wogegen an die Ir-Atome jeweils drei terminale CO-Gruppen gebunden sind.

Tabelle 16: Wichtige Bindungsabstände [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] in 22

Ir(1)-Ir(2)	2.7982(5)	Ir(1)-H(2)	1.70(1)
Ir(1)-Os(1)	2.8872(5)	Os(2)-H(2)	1.68(1)
Ir(1)-Os(2)	2.9817(7)	Ir(2)-H(1)	1.60(1)
Ir(2)-Os(1)	2.7934(5)	Os(2)-H(1)	1.81(1)
Ir(2)-Os(2)	2.9757(6)	Os(1)-P(1)	2.398(1)
Os(1)-Os(2)	2.8289(6)	Os(2)-P(2)	2.394(2)
Ir(2)-Ir(1)-Os(1)	58.83(1)	Ir(1)-Os(2)-Ir(2)	56.03(1)
Ir(2)-Ir(1)-Os(2)	61.88(2)	Ir(1)-Os(2)-Os(1)	59.52(1)
Os(1)-Ir(1)-Os(2)	57.61(2)	Ir(2)-Os(2)-Os(1)	57.46(1)
Ir(1)-Ir(2)-Os(1)	62.17(1)	Ir(1)-Os(1)-P(1)	118.96(5)
Ir(1)-Ir(2)-Os(2)	62.09(2)	Ir(2)-Os(1)-P(1)	175.05(5)
Os(1)-Ir(2)-Os(2)	58.63(1)	Os(2)-Os(1)-P(1)	111.16(5)
Ir(1)-Os(1)-Ir(2)	58.99(1)	Ir(1)-Os(2)-P(2)	113.62(5)
Ir(1)-Os(1)-Os(2)	62.87(2)	Ir(2)-Os(2)-P(2)	110.96(5)
Ir(2)-Os(1)-Os(2)	63.91(1)	Os(1)-Os(2)-P(2)	168.26(4)
Ir(2)-Ir(1)-Os(1)-P(1)	174.79(5)	Ir(2)-Os(2)-Os(1)-P(1)	-179.47(5)

Cluster 22 erfüllt mit einer Elektronenbilanz von 60 Valenzelektronen die 18-Elektronen-Regel und ist unseres Wissens nach das erste Beispiel für einen Os₂Ir₂-Cluster. Der einzige isovalenzelektronische Cluster gleichen Typs ist H₂Ru₂Ir₂(CO)₁₀(PPh₃)₂, welcher zusammen mit H₃Ru₃Ir(CO)₁₀(PPh₃)₂ kristallisiert, in dem die Phosphin-Liganden aber an die Ir-Atome koordiniert sind.^{86a}

23 kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Molekülstruktur zeigt erwartungsgemäß ein stark verzerrtes Os₃Ir-Tetraeder mit Os₂Ir-Dreiecksgrundfläche, in welchem vor allem die beiden hydridoverbrückten Kanten mit 2.8760(8) Å [Os(1)-Os(2)] und 3.0295(8) Å [Os(2)-Os(3)] gegenüber den vier anderen Metall-Metall-Bindungen verlängert sind. Diese betragen im Durchschnitt nur 2.79 Å.

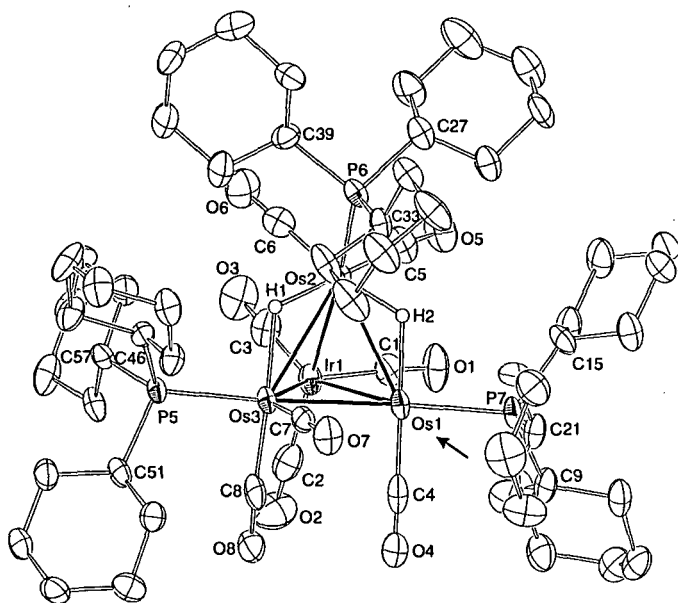


Abb. 40: Molekülstruktur von $\text{H}(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_8(\text{PCy}_3)_3$ (**23**) (der Pfeil kennzeichnet die freie Koordinationsstelle, Wasserstoffatome der Cyclohexylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

An die dem Basisdreieck zugehörigen Atome Os(1) und Os(3) ist jeweils in äquatorialer Position ein PCy_3 -Ligand koordiniert, während der dritte Phosphin-Ligand axial an das apicale Os(2) gebunden ist. Zwei der Hydrido-Liganden überspannen die Os(1)-Os(2)- bzw. die Os(2)-Os(3)-Kante nahezu symmetrisch, was sich in den Os-H-Abständen von ca. 1,87 Å ausdrückt. Das dritte Hydrid wird am Os(1)-Atom vermutet, da dort eine freie Koordinationsstelle beobachtet wird (Abb. 40). Generell werden in Os-Clustern verbrückende Positionen für Hydrido-Liganden einer terminalen Koordination vorgezogen. Terminale Hydride wurden aber unter anderem auch in $\text{H}(\mu_2\text{-$

H)Os₃(CO)₁₀L (L = PEt₃, HPEt₂, HPPPh₂, H₂PPh)¹⁰⁹ oder H₂Os₆Pt₂(CO)₁₆(μ₂-C₈H₁₀)(C₈H₁₂)¹¹⁰ beobachtet.

Tabelle 17: Wichtige Bindungsabstände [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] in **23**

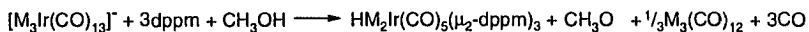
Ir(1)-Os(1)	2.7600(6)	Os(2)-H(2)	1.86(1)
Ir(1)-Os(2)	2.8175(7)	Os(2)-H(1)	1.88(1)
Ir(1)-Os(3)	2.7732(6)	Os(3)-H(1)	1.93(1)
Os(1)-Os(2)	2.8760(8)	Os(1)-P(7)	2.329(2)
Os(1)-Os(3)	2.8165(6)	Os(2)-P(6)	2.396(3)
Os(2)-Os(3)	3.0295(8)	Os(3)-P(5)	2.400(2)
Os(1)-H(2)	1.86(1)		
Os(1)-Ir(1)-Os(2)	62.07(2)	Os(1)-Os(3)-Os(2)	58.80(2)
Os(1)-Ir(1)-Os(3)	61.20(2)	Ir(1)-Os(1)-P(7)	136.38(6)
Os(2)-Ir(1)-Os(3)	65.62(2)	Os(2)-Os(1)-P(7)	119.89(8)
Ir(1)-Os(1)-Os(2)	59.95(2)	Os(3)-Os(1)-P(7)	163.97(6)
Ir(1)-Os(1)-Os(3)	59.64(1)	Ir(1)-Os(2)-P(6)	173.83(7)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	64.30(2)	Os(1)-Os(2)-P(6)	121.60(7)
Ir(1)-Os(2)-Os(1)	57.98(2)	Os(3)-Os(2)-P(6)	117.66(7)
Ir(1)-Os(2)-Os(3)	56.49(2)	Ir(1)-Os(3)-P(5)	124.77(6)
Os(1)-Os(2)-Os(3)	56.90(2)	Os(1)-Os(3)-P(5)	174.25(6)
Ir(1)-Os(3)-Os(1)	59.17(2)	Os(2)-Os(3)-P(5)	118.69(7)
Ir(1)-Os(3)-Os(2)	57.90(2)		
Os(3)-Ir(1)-Os(1)-P(7)	-179.16(1)	Ir(1)-Os(3)-Os(2)-P(6)	177.73(7)
Ir(1)-Os(3)-Os(1)-P(7)	177.9(3)	Os(1)-Ir(1)-Os(3)-P(5)	175.01(8)
Ir(1)-Os(1)-Os(2)-P(6)	172.75(8)	Os(1)-Os(2)-Os(3)-P(3)	174.02(6)

Die vorgeschlagene Position für H(3) in **23** stände auch im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Befunden. Die entsprechende Position an Os(3) ist mit einem terminalen CO-Liganden besetzt. Für die Verteilung der Carbonyle bedeutet dies, daß an Os(2) und Os(3) je zwei terminale CO-Gruppen sitzen, Os(1) dagegen nur einen CO-Liganden trägt. Die übrigen Carbonyle sind an das Ir-Atom gebunden.

Als 58e-Cluster weist **23** bezüglich der 18-Elektronen-Regel ein Defizit von 2 Elektronen auf, wodurch sich eventuell die beobachtete Instabilität in bestimmten Lösungsmitteln erklären läßt. Ein derartiger Elektronenmangel ist in phosphinhaltigen Os-Clustern recht häufig beobachtet worden. So sind zahlreiche Beispiele von Os₃Pt-Clustern mit sowohl tetraedrischem Aufbau als auch „butterfly“-Konfiguration bekannt, die einen Mangel von zwei bzw. vier Elektronen bezüglich der 18-Elektronen-Regel zeigen. Stellvertretend seien die tetraedrischen Cluster (μ₂-H)₂Os₃Pt(CO)₉(PCy₃)(CNPh)¹¹⁰ und (μ₂-H)₂Os₃Pt(CO)₉(PCy₃)(PPh₃)¹¹¹ (je 58e) sowie die „butterfly“-Cluster (μ₂-H)₂Os₂Pt₂(CO)₈(PPh₃)₂¹¹² (58e) und (μ₂-H)₂Os₃Pt(CO)₁₀(PCy₃)₂¹¹³ (60e) genannt.

5.6 Reaktion von [M₃Ir(CO)₁₃]⁻ (M = Ru, Os) mit dppm

Das Verhalten von **1** und **2** gegenüber Diphosphinen wird am Beispiel von Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) verdeutlicht. Wird eine methanolische Lösung von [Ru₃Ir(CO)₁₃]⁻ (**1**) mit einem Überschuß an dppm auf 100 °C erhitzt, kommt es zum Clusterabbau. Innerhalb 1 h bildet sich der dreikernige Neutralcluster HRu₂Ir(CO)₅(μ₂-dppm)₃ (**24**), welcher noch während der Reaktion fast vollständig in Form eines roten Niederschlages ausfällt. Ähnlich verläuft die Reaktion bei Einsatz des Os-homologen Clusters [Os₃Ir(μ₂-CO)(CO)₁₂]⁻ (**2**). Allerdings müssen im Unterschied zu **1** die Reaktionsbedingungen drastischer gewählt werden, um eine möglichst schnelle Umsetzung zu erreichen. Die Ausfällung des zu **24** isovalenzelektronischen, orangefarbenen Clusters HOs₂Ir(CO)₅(μ₂-dppm)₃ (**25**) kann außerdem erst durch Einengen der Reaktionslösung vervollständigt werden. Die Isolierung der reinen Produkte **24** bzw. **25** erfolgt nach Abtrennung des Niederschlages von der Mutterlösung durch Umkristallisieren desselben aus CH₂Cl₂/Hexan. In beiden Fällen werden wohlgeformte Kristalle (**24**: rot; **25**: orange) gebildet. Es wird ein ähnlicher Reaktionsverlauf wie für die Bildung von (μ₂-H)Ru₂Ir(μ₂-CO)₃(CO)₃(PCy₃)₃ (**21**) angenommen:



M = Ru, Os

Die Verbindungen **24** und **25** sind für kurze Zeit an der Luft stabil, beginnen sich aber, selbst bei Lagerung unter Schutzgas, innerhalb einiger Wochen zu zersetzen. Das Löslichkeitsverhalten ist mit dem der für die PCy₃-substituierten Verbindungen **21** - **23** festgestellten vergleichbar. Die IR-Spektren der Cluster **24** und **25** zeigen ein sehr ähnliches ν_{CO}-Absorptionsmuster. Dabei wird nur die Anwesenheit terminaler CO-Liganden nachgewiesen (Tabelle 18). Die Bandenarmut der Spektren läßt auf eine hohe Symmetrie in der Struktur der Verbindungen schließen.

In den ¹H-NMR-Spektren wird in der Region für Hydride je ein Signal (Triplet) beobachtet; bei δ -8.14 für **24** und δ -9.39 für **25** mit Kopplungskonstanten von ca. 18.7 Hz. Die Verschiebung der Signale nach tiefem Feld läßt auf eine terminale Koordination der Hydrido-Liganden schließen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Verschiebungen der Hydrid-Signale in Ir-Clustern wie H₂Ir₂(CO)₄(PPh₃)₂(μ₂-SO₂)₂ (δ -11.31)¹¹⁴ oder HIr₄(CO)₉(μ₂-PPh₂)(μ₄-η³-PPh₂CCPh) (δ -11.3).¹¹⁵ Allerdings können Resonanzen für an Iridium gebundene terminale Hydride durchaus auch bei höherem Feld, wie z. B. in {H₆(μ₃-H)Ir₃[(2-py)(CH₂)₂(PPh₂)₃]²⁺ (δ -18.69 und δ -22.45)¹¹⁶ beobachtet, - erscheinen. Für **24** tauchen außerdem mehrere schlecht aufgelöste Multiplett-Signale für die Protonen der Methylen-Gruppen in den dppm-Liganden zwischen δ 3.80 - 4.70 auf. Aus einer besseren Auflösung der entsprechenden Signale in **25** geht hervor, daß die CH₂-Protonen diastereotop sind. Zwei der drei beobachteten Multipletts sind dabei in einen Satz von zwei Triplets aufgespalten, die in ihrer chemischen Verschiebung nur um 0.07 bzw. 0.06 ppm differieren. Die Kopplungskonstanten in den Triplets variieren zwischen 9.4 und 10.6 Hz. Jeweils drei Multiplett-Signale werden auch im ³¹P-NMR-Spektrum von **24** bzw. **25** beobachtet, was bedeutet, daß in den Molekülen eine Spiegelebene vorhanden sein muß, was einer C_s-Symmetrie entspricht (Abb. 41). Eine Zusammenstellung aller spektroskopischen Daten findet sich in Tabelle 18.

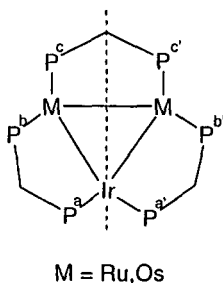


Abb. 41: Spiegelebene in den Molekülen von **24** und **25**

Tabelle 18: IR- und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **24** und **25**

Verbg.	IR ν_{CO} [cm ⁻¹] ^a	¹ H-NMR δ [ppm] ^b	³¹ P-NMR δ [ppm] ^b
24	1986w, 1916vs 1898sh	-8.14 (tt, 1H, H ⁻ , ² J _{PH} = 18.2 Hz, ³ J _{PH} = 3.0 Hz)	-17.03 (t, 2P, dppm, ² J _{PP} = 43.0 Hz)
		3.92 (m, 2H, CH ₂)	12.25 (d, 2P, dppm, ² J _{PP} = 42.0 Hz)
		4.20 (m, 2H, CH ₂)	23.84 (d, 2P, dppm, ² J _{PP} = 43.3 Hz)
		4.61 (m, 2H, CH ₂)	
		6.88 - 7.35 (m, 60H, Ph)	
25	1995w, 1942sh, 1918vs, 1898sh	-9.39 (tt, 1H, H ⁻ , ² J _{PH} = 18.4 Hz, ³ J _{PH} = 2.2 Hz)	-33.54 (t, 2P, dppm, ² J _{PP} = 27.9 Hz)
		4.26 (t, 1H, CH ₂ , ² J _{PH} = 9.8 Hz)	-19.79 (m, 2P, dppm)
		4.33 (t, 1H, CH ₂ , ² J _{PH} = 10.6 Hz)	-19.93 (d, 2P, dppm, ² J _{PP} = 51.3 Hz)
		4.61 (t, 1H, CH ₂ , ² J _{PH} = 10.2 Hz)	
		4.67 (t, 1H, CH ₂ , ² J _{PH} = 9.4 Hz)	
		5.05 (m, 2H, CH ₂)	
6.55 - 7.33 (m, 60H, Ph)			

^a Gemessen als KBr-Preßling; ^b Aufgenommen in CDCl₃ bei 294 K.

Da Verbindung **25** nicht röntgen-kristallographisch untersucht wurde, ist deren Zusammensetzung zusätzlich massenspektrometrisch bestimmt worden; das Spektrum

zeigt den unfragmentierten Molekülpeak (m/z 1867) mit dem erwarteten Isotopenmuster.

5.7 Molekülstruktur von $\text{HRu}_2\text{Ir}(\text{CO})_5(\mu_2\text{-dppm})_3$ (**24**)

Die Bildung von für die Röntgenkristall-Strukturanalyse geeigneten Kristallen gelang durch langsame Diffusion von CH_3OH in eine konzentrierte CH_2Cl_2 -Lösung von **24**. Die Struktur von **24** ist in Abb. 42 dargestellt. Aus Tabelle 19 können wichtige Bindungsabstände und -winkel entnommen werden.

Verbindung **24** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/n$. Das durch die drei Metallatome definierte Dreieck Ru_2Ir ist unregelmäßig, was sich in den unterschiedlichen Bindungslängen von 2.8113(5) Å [$\text{Ir}(1)\text{-Ru}(1)$], 2.7784(6) Å [$\text{Ir}(1)\text{-Ru}(2)$] und 2.8497(7) Å [$\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$] zeigt. Jede der Metall-Metall-Bindungen ist durch einen äquatorial koordinierten dppm-Liganden verbrückt, wobei die Phosphoratome, wie aus den Torsionswinkeln hervorgeht (Tabelle 19), außer P(3) nahezu in der Ru_2Ir -Ebene liegen. Die beiden Ru-Atome tragen außerdem je zwei terminale CO-Liganden in axialer Position oberhalb und unterhalb des Ru_2Ir -Dreiecks. An das Ir-Atom ist nur eine terminale CO-Gruppe gebunden, die freie Position in der Koordinationssphäre des Iridiums wird durch einen terminalen Hydrido-Liganden besetzt, der in einem Abstand von 1.87(1) Å vom Ir lokalisiert wurde. Die Metall-H(terminal)-Distanzen sind normalerweise um ca. 0.15 Å kürzer als die Metall-H(verbrückend)-Abstände. Der Abstand für Ir(1)-H(1) ist damit erheblich größer als erwartet; zum Vergleich seien zwei Ir-Cluster genannt, die die angesprochene verkürzte Distanz aufweisen: $[\text{HFeIr}_3(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$ [Ir-H: 1.60(9) Å]³⁷ und $\text{H}_2(\mu_2\text{-H})\text{Ir}_2(\text{Cp}^*)_2(\text{BH}_4)$ (1.47 Å).¹¹⁷

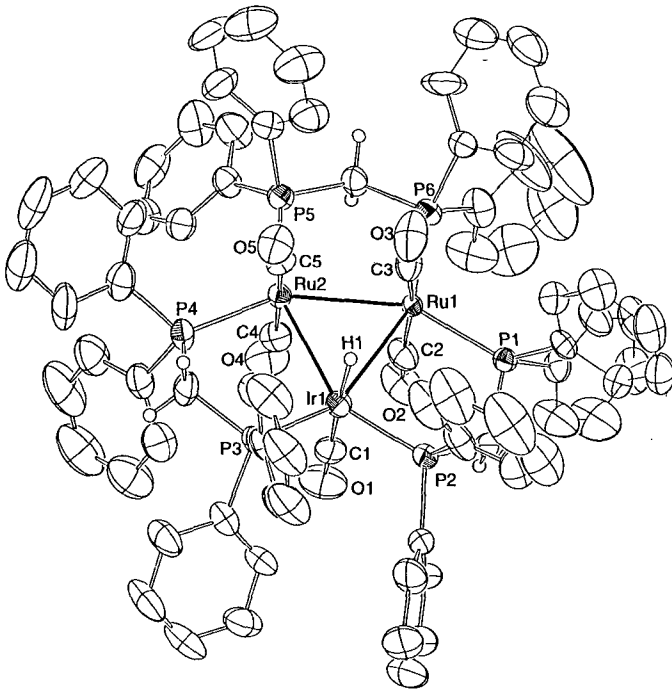


Abb. 42: Molekülstruktur von $\text{HRu}_2\text{Ir}(\text{CO})_5(\mu_2\text{-dppm})_3$ (**24**) (die Phenylprotonen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Tabelle 19: Wichtige Bindungsabstände [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] in **24**

Ir(1)-Ru(1)	2.8113(5)	Ru(2)-P(5)	2.317(2)
Ir(1)-Ru(2)	2.7784(6)	Ir(1)-H(1)	1.87(1)
Ru(1)-Ru(2)	2.8497(7)	Ir(1)-C(1)	1.891(8)
Ir(1)-P(2)	2.285(2)	Ru(1)-C(2)	1.917(7)
Ir(1)-P(3)	2.271(1)	Ru(1)-C(3)	1.906(7)
Ru(1)-P(1)	2.297(2)	Ru(2)-C(4)	1.914(7)
Ru(1)-P(6)	2.299(1)	Ru(2)-C(5)	1.912(8)
Ru(2)-P(4)	2.296(2)		
Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)	61.30(2)	Ru(1)-Ru(2)-C(4)	89.7(2)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(2)	58.78(1)	Ir(1)-Ru(2)-C(5)	86.4(2)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(1)	59.92(2)	Ru(1)-Ru(2)-C(5)	91.1(2)
Ru(1)-Ir(1)-C(1)	93.3(2)	P(2)-Ir(1)-P(3)	108.97(6)
Ru(2)-Ir(1)-C(1)	95.6(2)	P(1)-Ru(1)-P(6)	110.06(6)
Ir(1)-Ru(1)-C(2)	83.1(2)	P(4)-Ru(2)-P(5)	115.33(7)
Ru(2)-Ru(1)-C(2)	87.1(2)	C(1)-Ir(1)-H(1)	177.0(2)
Ir(1)-Ru(1)-C(3)	88.2(2)	C(3)-Ru(1)-C(2)	170.6(3)
Ru(2)-Ru(1)-C(3)	85.3(2)	C(5)-Ru(2)-C(4)	175.0(3)
Ir(1)-Ru(2)-C(4)	89.7(2)		
Ru(2)-Ir(1)-Ru(1)-P(1)	-175.79(4)	Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)-P(4)	-179.12(5)
Ru(2)-Ru(1)-Ir(1)-P(2)	-173.97(5)	Ir(1)-Ru(1)-Ru(2)-P(5)	179.64(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ir(1)-P(3)	164.24(4)	Ir(1)-Ru(2)-Ru(1)-P(6)	177.27(4)

Die Struktur von **24** ist mit der des Ru-Clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_2\text{-dppm})_3$ vergleichbar, in dem die „Ir-H“-Einheit durch die isovalenzelektronische „Ru-CO“-Einheit ersetzt ist.¹¹⁸ Im Gegensatz zu diesem Ru-Cluster, in welchem die Ru-Ru-C-Winkel sehr unterschiedlich sind (zwischen 79.2 und 100.2°), nehmen die CO-Liganden in **24** annähernd ideale axiale Positionen ein; die Ru-Ru-C-Winkel betragen zwischen 83.1(2)° und 95.6(2)°. Bei Verbindung **24** handelt es sich mit einer Elektronenbilanz von 48 Valenzelektronen um ein gemäß der 18-Elektronen-Regel gesättigtes System.

6 Clusteraufbau - ein unerwarteter Befund

6.1 Allgemeines zum Clusteraufbau

Wie bereits in den Kapiteln 1 und 2 ausführlich beschrieben, beruht der klassische Weg zum Aufbau von Clustern auf der Reaktion von ein- oder zweikernigen Komplexen untereinander und dem anschließenden sukzessiven Einbau weiterer Metallkomplexfragmente, bis eine entsprechend höhere Nuklearität erreicht ist.¹¹⁹ Andererseits kann es bei Reaktionen, in die Cluster involviert sind, aufgrund der sich mit den Reaktionsbedingungen verändernden Stabilität des Metallgerüsts zum Aufbrechen von Metall-Metall-Bindungen oder sogar zu einer vollständigen Fragmentierung des Clusters kommen. Aus den einzelnen Fragmenten bilden sich dann häufig neue Cluster, die einen gegenüber der eingesetzten Verbindung unterschiedlichen Aufbau des Metallgerüsts zeigen. Oft können dabei im Vergleich zum Ausgangsprodukt höhere Cluster entstehen. Dies zeigt sich beispielsweise bei der Umsetzung von $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]^-$ mit PPh_3 , die nicht zur Bildung von substituierten vierkernigen Clustern, sondern zu einem Gemisch aus $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_3)$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2$ führt (siehe Kap. 4).¹⁰¹ Eine ähnliche Beobachtung wurde von den gleichen Autoren kurze Zeit später bei der Reaktion des Anions mit $[\text{AuPPh}_3]^+$ gemacht. Anstelle des erwarteten fünfkernigen "Ru₃RhAu"-Clusters wird der sechskernige neutrale Cluster $\text{HRu}_3\text{Rh}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_3)$ gebildet.³⁸

Als Beispiel für eine völlige Veränderung des Metallgerüsts sei die durch Umsetzung von $\text{HRuRh}_3(\text{CO})_{12}$ mit EtSH (Ethandiol) als Nebenprodukt erhaltene fünfkernige Verbindung $\text{Ru}_3\text{Rh}_2(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-SEt})_8$ genannt. Der Clustercharakter geht dabei verloren, da zwischen den Metallen keine direkten Bindungen mehr bestehen; die nunmehr vorliegende Ru-Rh-Kette wird nur durch die $\mu_2\text{-SEt}$ -Brücken zusammengehalten.¹²⁰

6.2 Reaktion von $(\mu_2\text{-H})\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) mit Ethylen und Propylen

Die Umsetzung einer siedenden Hexanlösung von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**3**) mit Ethylen (2 bar) führt zur Bildung eines Produktgemisches. Überraschenderweise kommt es zum Aufbau des Clusters $\text{Ru}_4\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-CMe})$ (**26**), während als ein Nebenprodukt $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**7**) entsteht. Die Farbe der Lösung ändert sich langsam von rot nach orange-braun; noch während der Reaktion beginnt die Ausfällung von **26** in Form orangefarbener Mikrokristalle, die nach Abkühlung der Lösung vollständig ist. Das Nebenprodukt **7** wird, nach Abtrennung von **26**, durch dünnschichtchromatographische Auftrennung der Reaktionslösung isoliert.

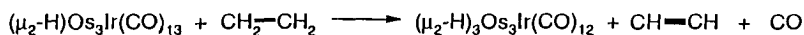
Verbindung **26** ist unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, die Löslichkeit ist sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln relativ beschränkt. Mit Hilfe des IR-Spektrums (gemessen in CH_2Cl_2) läßt sich ein sehr symmetrischer Aufbau für **26** voraussagen. Im Bereich terminaler CO-Liganden finden sich vier Absorptionsbanden unterschiedlicher Intensität (2066vs, 2049m, 2023w, 2002sh), für verbrückende Carbonyle nur eine Bande (1861w). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint als einziges Signal ein Singulett bei δ 2.98 für die Methylprotonen der μ_4 -Ethyldingruppe.

Betrachtet man den Grundkörper des Clusters als eine tetragonale Pyramide (Ru_4 -Grundfläche, apicales Ir-Atom), kommt man bei der Anwendung der 18-Elektronen-Regel auf die erwartete Elektronenbilanz von 74 Valenzelektronen. Der $\mu_4\text{-CMe}$ -Ligand wirkt dabei als 3e-Donor. Andererseits kann das Kohlenstoffatom der $\mu_4\text{-CMe}$ -Kappe auch als Teil des Clustergerüsts angesehen werden, wodurch sich für diesen eine Oktaederstruktur ergibt. Bei Anwendung der Wade'schen Regeln¹²¹ für $n = 6$ ergibt sich für **26** eine *closo*-Struktur mit $(2n + 2 = 14)$ Gerüstelektronen.

Die Verkappung einer Metallfläche durch einen $\mu_4\text{-CR}$ -Liganden ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) ist nach unserem Wissen bisher nur in den zwei Os-Clustern $\text{Os}_6(\text{CO})_{16}(\mu_4\text{-CMe})(\mu_3\text{-CMe})$ ¹²² und $\text{Os}_6(\text{CO})_{16}(\mu_4\text{-CPh})(\mu_3\text{-CPh})$ ¹²³ beobachtet worden, welche durch Umsetzung von $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ mit Ethylen bzw. Diphenylacetylen zugänglich sind. In der Mehrzahl findet man CR-Liganden in μ_3 -verkappender Position; als Beispiele seien

stellvertretend $\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-PPh})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{CHMe}_2)(\mu_2\text{-PPh}_2)$,¹²⁴ $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CCH}_2\text{CH}_3)$ ¹²⁵ und $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CMe})$ ¹²⁶ erwähnt.

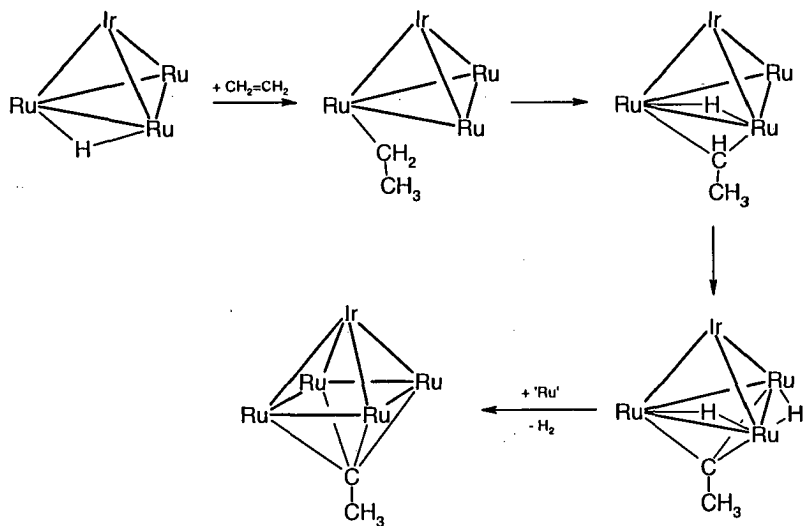
Bei der Reaktion des Os-homologen Clusters $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (4) mit Ethylen bildet sich innerhalb kürzester Zeit (einige Minuten) ausschließlich der Trihydrido-Cluster $(\mu_2\text{-H})_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (8), was sich durch die rasche Farbänderung von orange nach hellgelb andeutet und IR-spektroskopisch bewiesen werden kann. Dies bedeutet, daß am Ethylen-Molekül unter Einfluß des Clusters C-H-Aktivierung stattfindet und aller Wahrscheinlichkeit nach Acetylen gebildet wird:



Setzt man anstelle von Ethylen Propylen ein, kommt es sowohl im Fall des Ru- als auch im Fall des Os-Clusters einzig zur Hydrierung und damit zur Bildung von 7 bzw. 8. Die Reaktion ist in beiden Fällen bereits nach wenigen Minuten beendet, was durch den Farbumschlag von rot bzw. orange nach hellgelb und das veränderte IR-Spektrum angezeigt wird.

6.3 Zur Frage des Reaktionsverlaufs bei der Bildung von $\text{Ru}_4\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-CCH}_3)$ (26)

Der Aufbau des Metallgerüsts vom vier- zum fünfkernigen Cluster erfolgt, wie bereits angedeutet, wahrscheinlich durch Reaktion des Ausgangsclusters mit während der Umsetzung entstandenen rutheniumhaltigen Fragmenten. Für die Einfügung des Ethylens als Ethylidin-Ligand gibt es mehrere Möglichkeiten. Zunächst könnte das Ethylen-Molekül in die Metall-Hydrid-Bindung inseriert werden. Durch sukzessive α -H-Eliminierung würden schrittweise die Metall-C-Bindungen geformt. Mit der Einführung des zusätzlichen Ru-Atoms in den Cluster bildet sich eine vierte Ru-C-Bindung aus; der sehr symmetrische Cluster 26 entsteht (Schema 1, Vorschlag A).



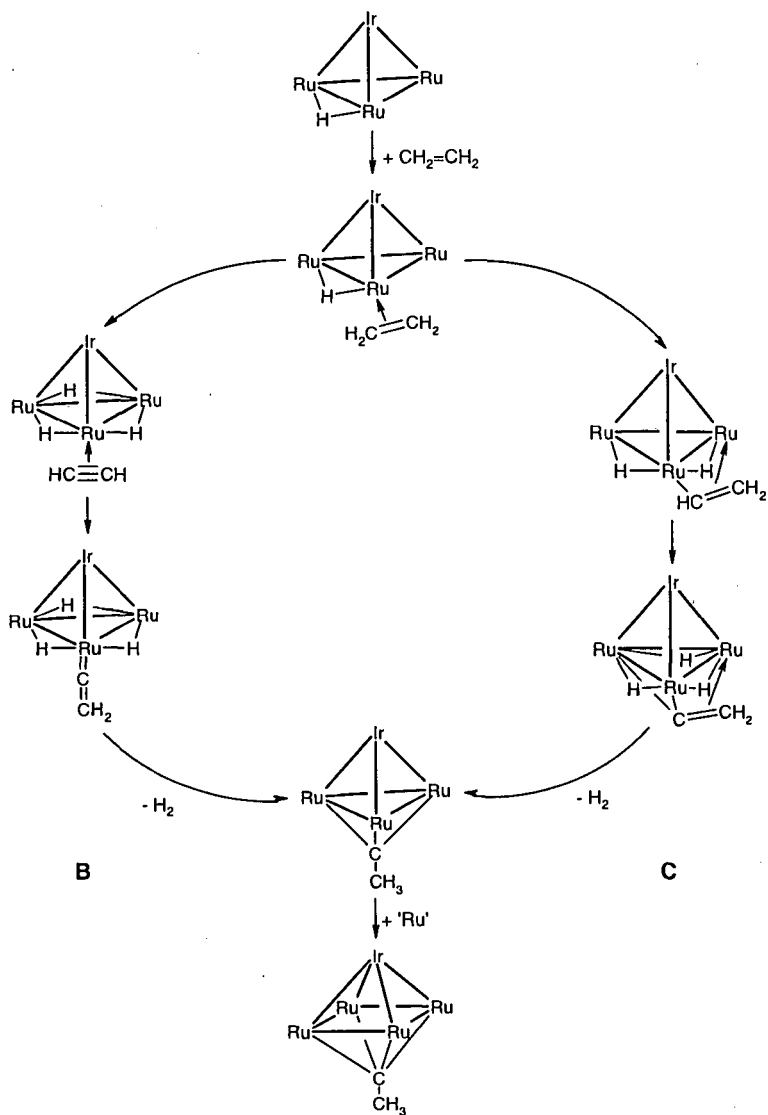
Schema 1: Vorschlag A zum Mechanismus der Ethyleninsertion bei der Bildung von **26** (alle CO-Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Um diesen Mechanismus-Vorschlag zu bestätigen oder auszuschließen, wurde die deuterierte Form von **3**, DRu₃Ir(CO)₁₃ (**3a**), mit Ethylen umgesetzt. Das D-Atom sollte sich nach Insertion des CH₂=CH₂-Moleküls in der CH₃-Gruppe wiederfinden, also auch im Produkt Ru₄Ir(μ₂-CO)₄(CO)₁₁(μ₄-CH₂D) (**26a**). ¹H- und ²D-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen aber, daß sich das D-Atom nicht in der CH₃-Gruppe befindet: Während im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ 2.98 wie in **26** beobachtet wird, ist im ²D-NMR-Spektrum kein Signal auffindbar.

Somit sollte die Einführung des Liganden auf andere Weise erfolgen, z. B. durch eine zunächst stattfindende C-H-Aktivierung im CH₂=CH₂-Molekül, gefolgt von der Koordinierung der entstandenen CH=CH₂-Gruppe sowie des freigewordenen Protons in

den Cluster. Die Hydrido-Liganden würden in der Folge als H_2 abgespalten, am $CH=CH_2$ käme es zur Umlagerung eines Protons, wodurch sich die Ethylidin-Gruppe bildet. Parallel dazu findet der Clusteraufbau um eine Ru-Einheit statt (Schema 2, Vorschlag B). Eine dritte Variante könnte die bei der Reaktion eintretende Bildung von Acetylen beinhalten (Schema 2, Vorschlag C).

Eine genaue Abfolge oder Reaktionsschritte können nicht mit Sicherheit beschrieben werden, da viele verschiedene Prozesse gleichzeitig ablaufen, was einen insgesamt sehr komplexen Reaktionsverlauf zur Folge hat. Ausgeschlossen werden kann lediglich der in Vorschlag A gemachte Mechanismus, da die 1H - und 2D -NMR-Daten eine Abspaltung des im Ausgangscluster 3 koordinierten Hydrido-Liganden anzeigen.



Schema 2: Vorschläge **B** und **C** zum Mechanismus der Ethyleninsertion bei der Bildung von **26** (alle CO-Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

6.4 Molekülstruktur von $\text{Ru}_4\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-CCH}_3)$ (26)

Durch langsames Verdunsten einer gesättigten $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ -Lösung von **26** konnten für die Röntgenkristall-Strukturanalyse geeignete Kristalle in Form orangefarbener Quader gezüchtet werden. Wie aus der in Abb. 43 gezeigten Struktur von **26** hervorgeht, besitzt das Molekül C_s -Symmetrie. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel können Tabelle 20 entnommen werden.

26 kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_12_12_1$ (orthorhombisches Kristallsystem). Die fünf Metallatome bilden eine leicht verzerrte tetragonale Pyramide, in der die Grundfläche durch die vier Ru-Atome definiert ist. Das apicale Ir-Atom ist geringfügig in Richtung der Ru(1)-Ru(2)-Kante verschoben, wie aus den vier Ru-Ir-Distanzen hervorgeht. Mit einer Länge von 2.799(2) bzw. 2.767(2) Å sind die Bindungen Ru(1)-Ir(1) und Ru(2)-Ir(1) etwas kürzer als die Bindungen Ru(3)-Ir(1) [2.841(2) Å] und Ru(4)-Ir(1) [2.856(2) Å]. Die Ru_4 -Grundfläche ist außerdem nahezu symmetrisch durch den μ_4 -CMe-Liganden verkappt, wobei C(16) 1.052 Å unterhalb dieser Fläche liegt. Diese Befunde stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die aus den Röntgenkristall-Strukturanalysen der einen analogen μ_4 -CR-Liganden enthaltenden Cluster $\text{Os}_6(\text{CO})_{16}(\mu_4\text{-CMe})(\mu_3\text{-CMe})$ und $\text{Os}_6(\text{CO})_{16}(\mu_4\text{-CPh})(\mu_3\text{-CPh})$ erhalten wurden.^{123, 124} In der Pyramidengrundfläche ist jede Ru-Ru-Kante durch einen symmetrischen CO-Liganden verbrückt. Wie aus den Torsionswinkeln ersichtlich ist, liegen die Brücken C(2)-O(2) und C(4)-O(4) nahezu in der Ru_4 -Ebene (Tabelle 20). Im Gegensatz dazu weisen die C(1)-O(1)- sowie die C(3)-O(3)-Brücke stärker aus der Ru_4 -Ebene heraus. Die terminalen Carbonyl-Liganden sind gleichmäßig auf die Metalle verteilt, das apicale Ir-Atom trägt drei CO-Gruppen, an jedes Ru-Atom sind zwei terminale Carbonyle koordiniert.

Tabelle 20: Wichtige Bindungsabstände [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] in 26

Ir(1)-Ru(1)	2.799(2)	Ru(4)-C(16)	2.19(1)
Ir(1)-Ru(2)	2.767(1)	C(16)-C(17)	1.52(2)
Ir(1)-Ru(3)	2.841(2)	Ru(1)-C(1)	2.06(2)
Ir(1)-Ru(4)	2.856(4)	Ru(1)-C(2)	2.15(2)
Ru(1)-Ru(2)	2.731(2)	Ru(2)-C(2)	2.10(2)
Ru(1)-Ru(4)	2.703(2)	Ru(2)-C(3)	2.10(2)
Ru(2)-Ru(3)	2.715(2)	Ru(3)-C(3)	2.12(2)
Ru(3)-Ru(4)	2.694(2)	Ru(3)-C(4)	2.10(2)
Ru(1)-C(16)	2.14(2)	Ru(4)-C(1)	2.06(2)
Ru(2)-C(16)	2.19(2)	Ru(4)-C(4)	2.13(2)
Ru(3)-C(16)	2.24(2)		
Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)	58.75(4)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	89.58(5)
Ru(2)-Ir(1)-Ru(3)	57.89(4)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.68(4)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(3)	85.71(8)	Ir(1)-Ru(3)-Ru(4)	62.07(7)
Ru(2)-Ir(1)-Ru(4)	85.84(7)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	90.16(5)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(4)	57.09(6)	Ir(1)-Ru(4)-Ru(1)	60.40(4)
Ru(3)-Ir(1)-Ru(4)	56.43(6)	Ir(1)-Ru(4)-Ru(3)	61.50(4)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(2)	60.03(4)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	90.62(5)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(4)	62.51(6)	Ru(1)-C(16)-C(17)	121.1(12)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	89.63(5)	Ru(2)-C(16)-C(17)	119.4(10)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(1)	61.22(5)	Ru(3)-C(16)-C(17)	116.3(11)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)	62.43(5)	Ru(4)-C(16)-C(17)	118.2(10)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)-C(1)	-170.1(10)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(3)	173.0(9)
Ru(3)-Ru(4)-Ru(1)-C(1)	170.4(10)	Ru(4)-Ru(3)-Ru(2)-C(3)	-172.7(9)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)-C(2)	-177.2(7)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)-C(4)	-177.9(8)
Ru(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(2)	176.8(7)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)-C(4)	177.6(8)

Nach unserem Wissen handelt es sich bei Verbindung 26 um den ersten Cluster mit einer solchen Ligandenanordnung. Eine μ_4 -CR-Verkappung wurde bisher nur in den schon genannten Osmiumclustern $\text{Os}_6(\text{CO})_{16}(\mu_4\text{-CR})(\mu_3\text{-CR})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)^{123, 124} beobachtet. Auch die Verbrückung aller Kanten der Vierecksgrundfläche in tetragonal pyramidal aufgebauten Clustern wird nur in seltenen Fällen in der Literatur beschrieben. Beispielsweise entsteht bei der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$ mit $\text{Ru}(\text{CO})_5$

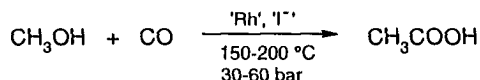
der eine solche CO-Ligandenkoordination aufweisende fünfkernige Cluster $\text{Ru}_5(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-S})$.¹²⁷ In $\text{Fe}_5\text{C}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ wurde eine analoge Koordination für die Brückencarbonyle gefunden.¹²⁸ Als Ursache für die Ausbildung der CO-Brücken in diesem Cluster wurde die sich durch die Phosphin-Liganden ergebende erhöhte Elektronendichte an den Metallen angegeben, was zu einer Verlagerung der CO-Gruppen in vorzugsweise verbrückende Positionen führen kann.

7 Katalyse: Aktivität der Clusteranionen $[\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (M = Ru, Os)

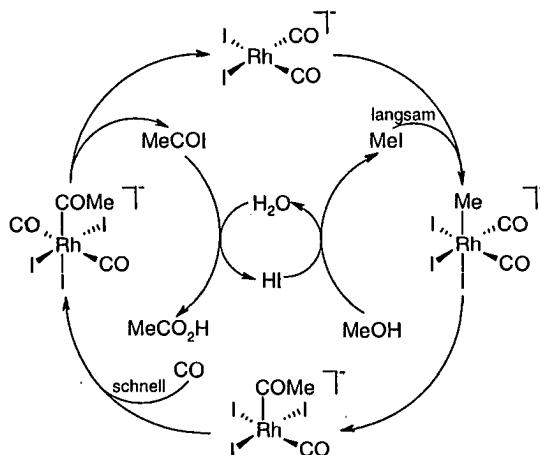
7.1 Katalytische Carbonylierung von CH_3OH - Aktueller Stand

Einer der bedeutendsten großindustriellen chemischen Prozesse ist die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure. Seit der Einführung des Rh-katalysierten sogenannten Monsanto-Verfahrens im Jahre 1970 ist die jährliche Produktion kontinuierlich bis auf mittlerweile 7 Millionen Tonnen gestiegen.¹⁵ Etwa die Hälfte davon wird gegenwärtig durch den Prozeß der Methanolcarbonylierung gewonnen. Die entscheidenden Faktoren für den enormen Erfolg dieses Verfahrens sind die recht milden Bedingungen, unter denen die Reaktion durchgeführt werden kann sowie die sehr gute Katalysatoraktivität und eine außergewöhnlich hohe Produktselektivität.

Die katalytische Carbonylierung von CH_3OH kann unter Verwendung verschiedener Rh(I)- oder Rh(III)-Komplexe erfolgen, welche allerdings unter den Reaktionsbedingungen stets in die katalytisch aktive Spezies $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ konvertiert werden. Außerdem ist ein erheblicher Überschuß an Iodid nötig, der vorzugsweise in Form von Methyljodid oder Iodwasserstoffsäure in die Reaktion eingebracht wird:¹⁶



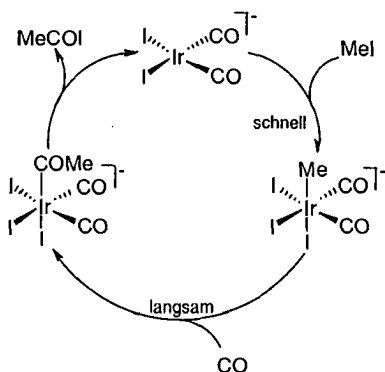
Intensive Studien haben in der Zwischenzeit zur weitgehenden Aufklärung des Reaktionsmechanismus geführt (Schema 3).¹⁷ Untersuchungen von Cole-Hamilton und Mitarbeitern ergaben, daß die Einführung elektronenreicher Liganden (wie Phosphine) in das Katalysatorsystem entscheidenden Einfluß auf die Umsatzrate haben kann. So weist der Komplex $\text{Rh}(\text{CO})\text{I}(\text{PEt}_3)_2$ eine sehr hohe katalytische Aktivität bei der CH_3OH -Carbonylierung auf, wobei die erreichte Umsatzrate im Vergleich zu $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ fast doppelt so hoch ist.¹²⁹



Schema 3: Zyklus für die Rh- und iodid-katalysierte Carbonylierung von Methanol

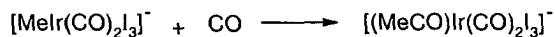
Auch der Einsatz eines gegenüber $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ ähnlichen Iridium-Systems, ebenfalls mit Iodid-Initiator, erwies sich als effektiver Katalysator bei der CH_3OH -Carbonylierung.¹³⁰ Bereits Ende der 70iger Jahre nahm Forster mechanistische Untersuchungen vor,¹³¹ die im wesentlichen bestätigt wurden. Ein vereinfachter Katalysezyklus ist in Schema 4 dargestellt.

Der entscheidende Unterschied zwischen rhodium- und iridiumkatalysiertem Verfahren liegt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Während im Rh-katalysierten Prozeß die Methyl-Insertion langsam und die eigentliche Carbonylierung, also CO-Insertion schnell abläuft, zeigt sich im Ir-katalysierten Prozeß ein umgekehrtes Verhalten.



Schema 4: Vereinfachter Zyklus für die Ir- und Iodid-katalysierte Carbonylierung von Methanol

Seit 1986 wird bei *BP Chemicals* nach dem Monsanto-Verfahren Essigsäure produziert. Vor ca. zwei Jahren wurde ein neuentwickeltes Verfahren, das Cativa-Verfahren, eingeführt, das auf einem Iridium/Iodid-System sowie Initiierung durch Ru- oder Os-haltige Komplexe basiert und einige Vorteile gegenüber dem Monsanto-Verfahren aufweist.^{18, 19} Dazu zählen im besonderen hohe Reaktionsraten, eine gute Produktselektivität sowie die bewiesene Katalysatorstabilität.¹³² Als Schlüsselreaktion im katalytischen Prozeß erweist sich die CO-Insertion in die Metall-Alkyl-Bindung der während der Reaktion gebildeten Spezies.¹³³ Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist zur Zeit Inhalt intensiver Arbeiten.¹³²⁻¹³⁴ So konnte bereits festgestellt werden, daß sowohl die Zugabe von Methanol als auch jene von Lewis-Säuren wie SnI_2 die CO-Insertion in $[\text{MeIr}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ stark beschleunigt.^{17, 135}



Der Einsatz von Sn-Halogeniden erwies sich auch in der Weise als geeignet, als daß dadurch der sonst notwendige Zusatz der korrosiven Iodid-Initiatoren vermieden werden

kann. Die Essigsäure wird bei diesem Verfahren allerdings nicht durch Carbonylierung von Methanol, sondern aus Methanol unter H_2 -Abspaltung gebildet:



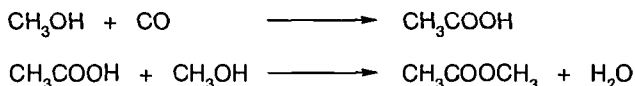
Die Dehydrierung des Methanols zu Formaldehyd scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Umsetzung zu sein. Als besonders geeignete Katalysatoren erweisen sich von Shinoda und Mitarbeitern getestete phosphinhaltige Ru-Komplexe wie $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5(\text{PPh}_3)]^{3-}$ oder $\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$, wobei der SnCl_3 -Einheit entscheidende Bedeutung für den katalytischen Prozeß beigemessen wird.¹³⁵ Kürzlich beobachteten dieselben Autoren die katalytische Aktivität des Komposit-Systems $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{SnX}_2$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), das *in situ* gebildet wird.¹³⁶ Die TON reichen aber nicht an die beim Monsanto- oder Cativa-Verfahren beobachteten heran.

Rutheniumhaltige Verbindungen waren auch immer wieder Gegenstand der Forschung auf dem Gebiet der Carbonylierungsreaktionen. Zunächst konnte ihnen aber nur eine geringe katalytische Aktivität und Selektivität bei der CH_3OH -Carbonylierung zuerkannt werden.^{137, 138} Der Einsatz phosphinhaltiger Ru-Komplexe, wie z. B. von *cis*- $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$, führte allerdings bei Verwendung von Essig- oder Propionsäure als Lösungsmittel zu erstaunlich hoher Konvertierung des Methanols (> 95%). Die besten Resultate wurden mit einem Gasgemisch aus CO und H_2 sowie CH_3I bzw. HI als Initiator erreicht.¹³⁹

7.2 Die anionischen Cluster $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) und $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (2) als Katalysatoren bei der Carbonylierung von CH_3OH

Die katalytische Carbonylierung von CH_3OH unter Einsatz von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) oder $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (2) als Katalysator/Initiator-Gemisch verläuft optimal bei 140 °C und CO-Drücken zwischen 30 und 50 bar. Die Reaktion wurde nach maximal 15 h beendet. Das als Substrat eingesetzte CH_3OH dient gleichzeitig auch als

Lösungsmittel. In jedem Fall muß der Reaktionsmischung CH_3I oder HI als Co-Katalysator beigelegt werden, da bei deren Abwesenheit praktisch keine Reaktion stattfindet. Die bei der Reaktion gebildete Essigsäure unterliegt aufgrund des hohen Überschusses an CH_3OH in der Lösung einer partiellen Veresterung, so daß das gewünschte Reaktionsprodukt hauptsächlich in Form von Methylacetat vorliegt.



Neben Methylacetat und Essigsäure werden in der Reaktionslösung außerdem Methanol, Methyljodid, Wasser und Dimethylether gefunden. Die besten Umsätze bei Verwendung von **1** werden nach 14.5 h und unter einem CO-Druck von 30 bar erreicht. Die TON (turnover number) beträgt dabei 1594, was einer TOF (turnover frequency) von 110 h^{-1} entspricht (Tabelle 21). Es wird festgestellt, daß der Einsatz von HI als Co-Katalysator zu etwas höheren Umsätzen führt als der von CH_3I . Dies schlägt sich in der TON nieder, die unter analogen Reaktionsbedingungen bei Anwendung von CH_3I nur 1150 beträgt, was einer TOF von 82 h^{-1} entspricht.

Ein umgekehrter Effekt ist bei der durch $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**) katalysierten Variante zu beobachten. Während die Katalyse mit HI nach 14.5 h zu einer TON von 1438 (TOF = 99 h^{-1}) führt, werden bei Verwendung von CH_3I 1814 Zyklen (125 h^{-1}) erreicht (Tabelle 22). In allen Fällen ist jedoch ein Abfall der katalytischen Aktivität bei höherem Druck (50 bar) zu beobachten.

Auch mit fortschreitender Reaktionsdauer sinkt die katalytische Aktivität. Wird **1** als Katalysator eingesetzt, ist das Aktivitätsmaximum nach 2.5 h erreicht, was sich beispielsweise bei der Reaktion unter 50 bar CO mit HI als Co-Katalysator in einer TOF von 172 h^{-1} niederschlägt. Bereits nach 4 h Reaktionszeit geht die TOF auf nur noch 118 katalytische Zyklen pro h zurück. Auch beim Einsatz von **2** als Katalysator wird das Aktivitätsmaximum nach etwa 2.5 h Reaktionszeit erreicht, die TOF beträgt dabei 212 h^{-1} (mit CH_3I als Katalysator) bzw. 289 h^{-1} (mit HI als Katalysator).

Tabelle 21: Carbonylierung von Methanol mit $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) als Katalysator
Einfluß von Co-Katalysator und CO-Druck auf die Aktivität^a

	Co-Katalysator	Zeit [h]	p _{co} [bar]	Ausbeute [mmol] ^b		TON ^c	TOF [h] ^d
				CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ COOH		
1	CH ₃ I	2.5	50	7.86	0.16	224	98
2	CH ₃ I	14.5	50	21.03	1.92	642	44
3	HI	2.5	50	14.87	0.43	429	172
4	HI	4.0	50	16.23	0.62	472	118
5	HI	14.5	50	37.48	6.46	1231	85
6	HI	2.5	30	20.66	0.78	601	240
7	HI	14.5	30	47.67	9.23	1594	110

^aReaktionsbedingungen: $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]$, 0.0357 mmol; CH₃OH, 369.85 mmol; Co-Katalysator, 3.57 mmol; Temperatur, 140 °C; Rührgeschwindigkeit, 600 min⁻¹.

^b Analysiert durch Gaschromatographie.

^cTON (katalytische turnover number) = mol gebildetes Produkt (CH₃COOCH₃ and CH₃COOH) pro mol Katalysator.

^dTOF (katalytische turnover frequency) = mol gebildetes Produkt(CH₃COOCH₃ and CH₃COOH) pro mol Katalysator pro h.

Tabelle 22: Carbonylierung von Methanol mit $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (2) als Katalysator
Einfluß von Co-Katalysator und CO-Druck auf die Aktivität^a

	Co-Katalysator	Zeit [h]	p _{co} [bar]	Ausbeute [mmol] ^b		TON ^c	TOF [h] ^d
				CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ COOH		
1	CH ₃ I	2.5	50	8.53	-	244	98
2	CH ₃ I	14.5	50	50.27	9.89	1685	116
3	HI	2.5	50	19.76	3.09	640	256
4	HI	14.5	50	42.90	7.34	1407	97
5	HI	2.5	30	24.48	1.35	723	289
6	HI	14.5	30	44.69	6.65	1438	99
7	CH ₃ I	2.5	30	18.54	0.40	531	212
8	CH ₃ I	14.5	30	52.79	11.98	1814	125

^a Reaktionsbedingungen: $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$, 0.0357 mmol; CH₃OH, 369.85 mmol; Co-Katalysator, 3.57 mmol; Temperatur 140 °C; Rührgeschwindigkeit, 600 min⁻¹.

^b Analysiert durch Gaschromatographie.

^c TON (katalytische turnover number) = mol gebildetes Produkt (CH₃COOCH₃ and CH₃COOH) pro mol Katalysator.

^d TOF (katalytische turnover frequency) = mol gebildetes Produkt(CH₃COOCH₃ and CH₃COOH) pro mol Katalysator pro h.

Die von uns erreichten Umsätze unterscheiden sich im Vergleich zu denen im Patent¹⁸ für den Ru- bzw. Os-initiierten Prozeß unter Verwendung von Ir-Katalysatoren angegebenen doch erheblich. Unter den dafür beschriebenen Reaktionsbedingungen wird bereits nach 1 h eine TOF von > 1000 gemessen.

Nach allen katalytischen Umsetzungen wird ein um 1 - 3 ml reduziertes Endvolumen der Reaktionslösung gemessen, wobei die genaue Höhe von der Reaktionszeit abhängt. Zum einen kann dies auf Verluste bei der Entgasung und Entladung des Autoklaven, zum anderen auf die Bildung eines flüchtigen Nebenproduktes zurückzuführen sein, bei welchem es sich mit größter Wahrscheinlichkeit um Dimethylether handelt (¹H-NMR δ 3.30).

Sowohl Anion **1** als auch **2** unterliegen während des Katalyseprozesses einer Fragmentierung und teilweise einer anschließenden Reorganisation. So kann unabhängig von den Reaktionsbedingungen kein intakter "Ru₃Ir"- oder "Os₃Ir"-Cluster mehr nachgewiesen werden. Ein organometallisches Produkt, das in geringen Mengen aus der Reaktionslösung ausfällt, konnte als Ir₄(CO)₁₂ identifiziert werden. Durch Einengen der Lösung kommt es zur Kristallisation eines weiteren Produktes, bei dem es sich, abhängig vom eingesetzten Katalysator, um das [PPN]⁺-Salz von *fac*-[Ru(CO)₃I₃]⁻ bzw. *fac*-[Os(CO)₃I₃]⁻ handelt.

7.3 Vergleichende Untersuchungen mit anderen Ru-Ir- und Os-Ir-Katalysatorsystemen

Um Aufschluß darüber zu bekommen, ob die katalytisch aktive Spezies eine gemischtmetallische oder eher eine homometallische Verbindung ist, wurden weitere Experimente mit Gemischen aus einer Ru- bzw. Os-haltigen und einer Ir-haltigen Verbindung durchgeführt. Zum Vergleich werden auch Ergebnisse aus Versuchen mit den Os- bzw. Ru-haltigen Komplexen in Abwesenheit von Iridium herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Aus den Resultaten geht hervor, daß zumindest mit dem aus [M(CO)₃I₃]⁻ (M = Ru, Os) und Ir₄(CO)₁₂ bestehenden System

Tabelle 23: Carbonylierung von Methanol mit Komplexgemischen^a

Katalysator	n_{Kat} [mmol]	Co-Katalysator	Zeit [h]	p_{CO} [bar]	Ausbeute [mmol] ^b		TON ^c	TOF [h] ^d
					CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ COOH		
1 [PPN][Ru(CO) ₃ I ₃]/ [PPN][Ir(CO) ₄]	0.1077/ 0.0357	HI	2.5	50	8.07	nicht bestimmt	226 bzgl. Ir	90 bzgl. Ir
2 [PPN][Ru(CO) ₃ I ₃]	0.0407	HI	2.5	50	0.80	nicht bestimmt	20 bzgl. Ir	8 bzgl. Ir
3 [PPN][Os(CO) ₃ I ₃]/ r ₄ (CO) ₁₂	0.1069/ 0.0357	HI	2.5	50	12.77	0.41	92 bzgl. Ir	37 bzgl. Ir
4 [PPN][Os(CO) ₃ I ₃]/ r ₄ (CO) ₁₂	0.1069/ 0.0357	HI	2.5	30	22.80	1.00	666 bzgl. Ir	266 bzgl. Ir
5 [PPN][Os(CO) ₃ I ₃]/ r ₄ (CO) ₁₂	0.1069/ 0.0357	CH ₃ I	2.5	50	11.52	0.19	82 bzgl. Ir	33 bzgl. Ir
6 [PPN][Os(CO) ₃ I ₃]/ r ₄ (CO) ₁₂	0.1069/ 0.00905	CH ₃ I	14.5	50	38.02	5.03	371 bzgl. Ir	26 bzgl. Ir
7 [PPN][Os(CO) ₃ I ₃]	0.1069	HI	2.5	50	7.24	0.12	69 bzgl. Ir	28 bzgl. Ir

^a Reaktionsbedingungen: CH₃OH, 369.85 mmol; Temperatur, 140 °C; Co-Katalysator, 3.57 mmol; Rührgeschwindigkeit, 600 min⁻¹.

^b Analysiert durch Gaschromatographie.

^c TON (katalytische turnover number) = mol gebildetes Produkt (CH₃COOCH₃ and CH₃COOH) pro mol Katalysator.

^d TOF (katalytische turnover frequency) = mol gebildetes Produkt(CH₃COOCH₃ and CH₃COOH) pro mol Katalysator pro h.

unter Berücksichtigung der Stoffmengenverhältnisse von Ru : Ir bzw. Os : Ir (hier 3 : 4) vergleichsweise ähnliche Umsätze wie mit den Clusteranionen **1** oder **2** erreicht werden. Die geringen Umsätze beim Einsatz der Ru- oder Os-Katalysatoren ohne Iridiumzusatz sind ein Indiz dafür, daß die katalytisch aktive Spezies iridiumhaltig sein muß. Dies spricht für einkernige Clusterabbauprodukte als katalytisch wirksame Verbindungen, was auch im Einklang mit den Ergebnissen durchgeführter Teilreaktionen steht, welche in Kapitel 7.4 beschrieben werden.

7.4 Zur Frage des Reaktionsablaufs

7.4.1 Synthese, Charakterisierung und Molekülstruktur von $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OCH}_3)]^-$ (**27**)

Wird eine methanolische Lösung von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**) in Form seines $[\text{PPN}]^+$ -Salzes in Methanol unter Rückfluß erhitzt, bildet sich langsam ein Gemisch der beiden Clusteranionen $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**5**) und $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OCH}_3)]^-$ (**27**). Die Farbe der Lösung ändert sich während der Reaktion von rot nach orange, das Ende der Reaktion kann IR-spektroskopisch angezeigt werden. Die Isolierung von **27** erfolgte durch Kristallisation aus einem Ether/Hexan-Gemisch, wobei **27** mit einem Teil des ebenfalls gebildeten Anions **5** als Addukt $[\text{PPN}]\text{5} \cdot [\text{PPN}]\text{27}$ kristallisiert.

Das Löslichkeitsverhalten von $[\text{PPN}]\text{27}$ unterscheidet sich praktisch nicht von dem für $[\text{PPN}]\text{5}$ festgestellten, wonach sich beide Verbindungen gut in polaren Lösungsmitteln lösen. Ein gravierender Unterschied im IR-Spektrum der beiden Anionen ist aufgrund der quasi analogen Koordination der CO-Liganden in beiden Anionen nicht zu erwarten. Es werden zusätzlich zu den für **5** erwarteten ν_{CO} -Absorptionsbanden nur noch vier weitere, schwache Banden gefunden, die die Anwesenheit von **27** anzeigen (Tabelle 24).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Addukts erscheint neben der Hydridresonanz für **5** (δ -20.64, s) bei etwas tieferem Feld ein weiteres Signal (δ -14.28, s), welches dem Hydrido-Liganden in **27** zuzuordnen ist. Die Präsenz des Methoxy-Liganden wird durch ein Signal bei δ 2.94 für die Methylprotonen angezeigt.

Tabelle 24: IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten für [PPN]**27**

IR ν_{CO} [cm^{-1}]	CH_2Cl_2	2073w, 2041s, 2002vs, 1998s, 1971sh, 1959m, 1943m, 1926sh, 1859w, 1815m, 1786s
$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (294 K)	CDCl_3	- 14.28 (s, 1H, H $^-$) 2.94 (s, 3H, CH $_3$) 7.39 - 7.70 (m, 30H, [PPN] $^+$)

Für die Röntgenkristall-Strukturanalyse geeignete Kristalle des [PPN] $^+$ -Salzes von **27** bilden sich beim langsamen Verdunsten einer Ether/Hexan-Lösung von [PPN]**27** bei Raumtemperatur in Form orange-gelber Quader. In Abb. 44 ist die Struktur von **27** dargestellt, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 25 zusammengefaßt. [PPN]**27** kristallisiert zusammen mit [PPN]**5** in der schon für diese Verbindung gefundenen Raumgruppe $P 2_1/c$, wobei zwischen Kationen und Anionen normale van-der-Waals-Kontakte bestehen. **27** und **5** werden in einem Besetzungsverhältnis von 50 : 50 gefunden. Dabei werden drei der vier Metallpositionen durch Metalle beider Anionen besetzt, nur in der vierten Position unterscheiden sich **27** und **5**.

Das im Ausgangsclusteranion vorliegende tetraedrische Metallgerüst ist durch die Insertion des Methoxy-Liganden und den damit verbundenen Bruch einer Ru-Ru-Bindung in eine Schmetterlingskonfiguration übergegangen, in der die Flügel Ru(2)-Ir(1)-Ru(3) und Ir(1)-Ru(3)-Ru(1) durch einen Diederwinkel von $82.9(1)^\circ$ aufgespannt sind. Typischerweise findet man für „butterfly“-Cluster, in denen die Flügelspitzen μ_2 -

chalkogen- oder halogenverbrückt sind, Diederwinkel in der Größenordnung zwischen 90 - 100°, wie die Beispiele der Neutralcluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Co}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-SMe}_2)$ (96.1°),¹⁴¹ $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}[(\mu_2\text{-SCH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2)]$ (96°),¹⁴² $(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}(\mu_2\text{-Cl})$ (89.3°)¹⁴³ sowie des Osmiumhomologen $(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}(\mu_2\text{-Cl})$ (91.0°)¹⁴⁴ oder das Clusteranion $[\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}(\mu_2\text{-Cl})]^-$ (91°)¹⁴⁵ zeigen. Eine wie in 27 ähnlich kleine Aufspreizung der Flügel (82.3°) wurde im Clusterkation $[(\mu_2\text{-H})_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}(\mu_2\text{-OH})]^+$ beobachtet.¹⁴⁶

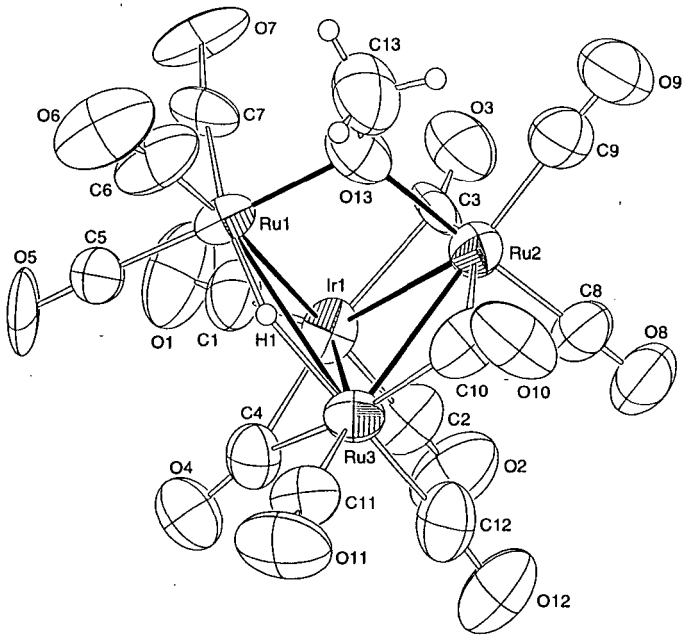


Abb. 44: Molekülstruktur von $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OCH}_3)]^+$ (27)

Das Iridiumatom nimmt im Metallgerüst eine der beiden Scharnierbindungspositionen ein. Die Distanz zwischen den beiden durch die Methoxy-Gruppe

verbrückten Ru-Atome Ru(1)-Ru(2) beträgt 3.3536(2) Å, es liegt keine Metall-Metall-Bindung mehr vor. Im Vergleich zu den bereits erwähnten Beispielen ähnlich verbrückter Cluster ist der Abstand relativ kurz. Die normalerweise stärkere Aufspreizung der Flügel schlägt sich auch im Abstand der Metallatome an den Flügelspitzen (in Ru- und Os-Clustern zwischen 3.5 - 3.8 Å) nieder. Der auf analoge Weise wie 27 verbrückte Os-Cluster $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Pt}_2(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_5\text{-C})(\mu_2\text{-OMe})(\text{PCy}_3)_2$ ¹⁴⁷ weist allerdings eine ähnliche Distanz zwischen den methoxyverbrückten Os-Atomen auf [3.328(1) Å]. Die hydridverbrückte Kante Ru(1)-Ru(3) in 27 ist mit 3.095(5) Å außergewöhnlich lang. Während die Ir(1)-Ru(1)-Kante eine Länge von 2.854(5) Å hat, weisen die übrigen drei Metall-Metall-Bindungen, bedingt durch ihre CO-Verbrückung, nur Abstände zwischen 2.73 und 2.79 Å auf. Wie aus den Metall-Sauerstoff-Bindungsängen von 2.02(2) Å [Ru(1)-O(13)] und 2.16(2) Å [Ru(2)-O(13)] hervorgeht, überspannt der μ_2 -OMe-Ligand die Atome Ru(1) und Ru(2) relativ symmetrisch. Die Bindungsabstände sind aber mit denen vergleichbar, die in $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Pt}_2(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_5\text{-C})(\mu_2\text{-OMe})(\text{PCy}_3)_2$ ¹⁴⁶ oder $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-OMe})_2$ ¹⁴⁸ gefunden wurden, in denen zwischen den methoxyverbrückten Os-Atomen ebenfalls keine Bindung besteht. Der Methyl-Ligand liegt nicht in der Ru(1)-Ru(2)-O(13)-Ebene, sondern ist um 13.7° von dieser in Richtung Ru(3) abgespreizt. Dies steht genau wie die O(13)-C(13)-Bindungslänge von 1.39(3) Å in Übereinstimmung mit den Befunden für die Cluster $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Pt}_2(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_5\text{-C})(\mu_2\text{-OMe})(\text{PCy}_3)_2$,¹⁴⁷ $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-OMe})_2$ ¹⁴⁸ oder auch $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-OMe})$,¹⁴⁹ in denen O-Me-Abstände zwischen 1.43 - 1.46 Å beobachtet wurden.

Die unsymmetrische Verbrückung der Ru(1)-Ru(3)-Kante durch den Hydrido-Liganden spiegelt sich in den unterschiedlichen Metall-H-Bindungsängen von 1.4730(1) Å [Ru(1)-H(1)] und 1.7694(1) Å [Ru(3)-H(1)] wider. Die drei Kanten des Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)-Flügels sind jeweils durch eine CO-Gruppe verbrückt, im Fall des C(3)-O(3)-Liganden auf unsymmetrische Weise, wie aus den Bindungsängen für Ir(1)-C(3) [2.10(1) Å] und Ru(2)-C(3) [1.90(1) Å] hervorgeht. Die Torsionswinkel zeigen, daß alle drei CO-Brücken-Liganden fast exakt in der Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)-Ebene liegen (Tabelle 25). An die eine Carbonylbrücke tragenden Metallatome sind außerdem noch je

zwei terminale CO-Liganden koordiniert, während an Ru(1) drei terminale Carbonyle gebunden sind.

Tabelle 25: Wichtige Bindungsabstände [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] in 27

Ir(1)-Ru(1)	2.854(2)	Ir(1)-C(3)	2.10(1)
Ir(1)-Ru(2)	2.758(1)	Ru(2)-C(3)	1.90(1)
Ir(1)-Ru(3)	2.737(1)	C(3)-O(3)	1.30(1)
Ru(1)-Ru(3)	3.095(5)	Ir(1)-C(4)	2.16(1)
Ru(2)-Ru(3)	2.797(1)	Ru(3)-C(4)	2.08(1)
Ru(1)-H(1)	1.4730(1)	C(4)-O(4)	1.17(1)
Ru(3)-H(1)	1.7694(1)	Ru(2)-C(10)	2.20(1)
Ru(1)-O(13)	2.02(2)	Ru(3)-C(10)	2.05(1)
Ru(2)-O(13)	2.16(2)	C(10)-O(10)	1.17(1)
O(13)-C(13)	1.39(3)		
Ru(1)-Ir(1)-Ru(2)	73.37(9)	Ru(1)-O(13)-C(13)	119.3(16)
Ru(1)-Ir(1)-Ru(3)	67.2(1)	Ru(2)-O(13)-C(13)	125.7(16)
Ru(2)-Ir(1)-Ru(3)	61.19(3)	Ru(2)-Ir(1)-C(3)	43.4(4)
Ir(1)-Ru(1)-Ru(3)	54.59(9)	Ru(3)-Ir(1)-C(4)	48.4(3)
Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.02(3)	Ir(1)-Ru(2)-C(3)	49.6(3)
Ir(1)-Ru(3)-Ru(1)	58.2(1)	Ru(3)-Ru(2)-C(10)	46.5(4)
Ir(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.78(3)	Ir(1)-Ru(3)-C(4)	51.1(3)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	69.17(9)	Ru(2)-Ru(3)-C(10)	51.1(3)
Ru(2)-Ir(1)-Ru(3)-Ru(1)	82.9(1)		
Ru(3)-Ir(1)-Ru(2)-C(3)	-179.2(4)		
Ru(2)-Ir(1)-Ru(3)-C(4)	-179.8(5)		
Ir(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(10)	-179.6(4)		
Ru(1)-Ru(2)-O(13)/	13.7		
Ru(1)-Ru(2)-C(13)			

Formal sind die Elektronen sehr unregelmäßig auf die Metalle des Ru₃Ir-Gerüsts verteilt. Die negative Ladung des Anions sollte am elektronenärmsten Atom [Ru(3): 17

Valenzelektronen] lokalisiert sein. Der Methoxy-Ligand wirkt als 3e-Donor, was insgesamt zu einer Elektronenbilanz von 62 Valenzelektronen im Cluster führt und somit im Einklang mit der 18-Elektronen-Regel für „butterfly“-Cluster steht.

7.4.2 Reaktion von $[M_3Ir(CO)_{13}]^-$ ($M = Ru, Os$) mit HI und CH_3I

Den entscheidenden Einfluß auf den Katalysator im Reaktionsmedium haben die iodidhaltigen Co-Katalysatoren CH_3I bzw. HI. So werden die Clusteranionen $[Ru_3Ir(CO)_{13}]^-$ (**1**) und $[Os_3Ir(\mu_2-CO)(CO)_{12}]^-$ (**2**) bereits bei Raumtemperatur in methanolischer Lösung in Anwesenheit von HI, einhergehend mit einer Farbänderung der Lösung von rot nach hellorange (**1**) bzw. von orange nach hellgelb (**2**), fragmentiert. IR-spektroskopisch läßt sich in beiden Fällen die Bildung der einkernigen Spezies $[M(CO)_3I_3]^-$ ($M = Ru, Os$) nachweisen. Bei der Umsetzung von **1** gelingt dies bereits wenige Minuten nach der HI-Zugabe, bei der Reaktion von **2** erst nach 2 Tagen. Des weiteren fällt im Fall von **2** ein hellgelber Niederschlag aus der Lösung aus, der als $Ir_4(CO)_{12}$ identifiziert wurde.

Mit CH_3I tritt unter analogen Bedingungen keine Reaktion ein. Wird eine Anion **1** und CH_3I enthaltende methanolische Lösung auf 140 °C erhitzt, findet eine Reaktion statt, welche jedoch nicht zur Bildung der beschriebenen einkernigen Anionen führt. Um welche Verbindung es sich bei dem entstandenen Produkt handelt, konnte bisher nicht geklärt werden. Die Umsetzung von **1** mit CH_3I in Methanol bei 100 °C hat das gleiche Ergebnis zur Folge wie die Reaktion ohne Zusatz von CH_3I (Bildung des Gemisches aus **5** und **27**). Bei 140 °C im Autoklaven führt die Umsetzung mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer Fragmentierung des Clustergerüsts. Aus dem recht bandenarmen IR-Spektrum (zwei ν_{CO} -Absorptionen) des Produkts kann auf einen sehr einfachen Aufbau geschlossen werden, was die Bildung einer einkernigen Spezies nahelegt. Es handelt sich aber nicht um den Komplex $[Ru(CO)_3I_3]^-$.

Die Ergebnisse der durchgeführten Teilreaktionen, die auch die Umsetzung von $[Ru_3Ir(CO)_{13}]^-$ (**1**) mit CO zu $[RuIr_3(\mu_2-CO)_3(CO)_9]^-$ (**9**) einschließt (siehe Kap. 3.6, S.

52), lassen den Schluß zu, daß einkernige homometallische Komplexe als aktive Spezies bei der Carbonylierung von Methanol wirken. Hauptgrund für diese Argumentation ist die schnelle Fragmentierung der Clusteranionen unter Einfluß von HI, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit auch bei Verwendung von CH_3I als Co-Katalysator während des Katalysezyklus eintritt.

EXPERIMENTELLER TEIL

8 Allgemeines

8.1 Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden routinemäßig unter Anwendung der Schlenk-Technik in einer N₂-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.¹⁵⁰ Für die Umsetzungen bei niedrigen Drücken standen sogenannte Druck-Schlenk-Rohre aus DURAN-Glas mit einer Wandstärke von 3.2 mm zur Verfügung, die bis zu einem Druck von ca. 8 bar ausgelegt sind. Zur Durchführung der Hochdruckreaktionen einschließlich der katalytischen Umsetzungen dienten Edelstahlautoklaven mit Manometer und Glaseinsatz mit einem Arbeitsvolumen von 100 ml (für die Darstellung von Ru₃(CO)₁₂: Autoklav mit 500 ml Arbeitsvolumen). Die Beladung erfolgte an einer Gasverteilungsanlage. Die Reaktionslösungen wurden magnetisch gerührt und elektrisch beheizt, wobei die Temperaturregelung durch einen transistorgesteuerten PD-Regler erfolgte. Nach Beendigung der Reaktionen wurden die Autoklaven vor dem Öffnen zunächst an der Luft oder im Wasserbad bis auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend entspannt.

Die Verbindungen wurden entweder durch Kristallisation oder auf chromatographische Weise gereinigt. Die chromatographische Reinigung der Mehrzahl der neutralen Clusterverbindungen erfolgte durch präparative Dünnschichtchromatographie.^{151, 152} Dazu wurden Glasplatten einer Größe von 20 x 20 cm verwendet, die mit Hilfe eines DESAGA-Beschichters¹⁵¹ mit Kieselgel G (FLUKA) in einer Dicke von 0.5 mm beschichtet wurden. Vor ihrer Verwendung wurden die Platten 12 h bei 150 °C getrocknet. Mit Hilfe einer Pasteur-Pipette wurden die konzentrierten Methylenchloridlösungen der Produktgemische auf die Platten aufgetragen und mit den in den Synthesvorschriften angegebenen Lösungsmittelgemischen als Laufmittel aufgetrennt. Nach erfolgter Trennung wurden die Produkte mit CH₂Cl₂ extrahiert (Ausnahme: Extraktion von Verbindung 23 mit Aceton) und nach Abzug des Lösungsmittels umkristallisiert. Alle Produkte wurden an einer Ölpumpe des Typs Alcatel 2004 A im Hochvakuum bei 10⁻² bar getrocknet.

8.2 Lösungsmittel und Gase

Die verwendeten organischen Lösungsmittel wurden nach publizierten Methoden gereinigt.^{153, 154} Dies umfaßt eine entsprechende Vorbehandlung, die Destillation über geeigneten Trocknungsmitteln in Umlaufapparaturen unter N₂-Atmosphäre sowie die anschließende Aufbewahrung unter N₂ über Molekularsieb (4 Å). Das bei der Synthese von [PPN][Ir(CO)₄] benötigte bidestillierte Wasser wurde zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs unter einem Wasserstrahlvakuum gerührt (3 x 15 min) und zwischenzeitlich sowie am Ende mit Schutzgas gesättigt.

Die Laborgase N₂ (Qualitätsstufe 45), H₂ und Ethylen (alle von der Firma Carbagas) sowie CO und Propylen (von der Firma Messer-Griesheim) wurden direkt aus den handelsüblichen Druckzylindern entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

8.3 Ausgangsprodukte

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen Ru₃(CO)₁₂,¹⁵⁵ Os₃(CO)₁₂¹⁵⁶ und Ir₄(CO)₁₂¹⁵⁷ erfolgte nach in der Literatur beschriebenen Methoden, die Vorschrift zur Herstellung von [PPN][Ir(CO)₄]¹⁵⁸ wurde dahingehend modifiziert, daß die Reaktion unter einem CO-Druck von 2 bar in einem Druck-Schlenk-Rohr durchgeführt wurde. Alle weiteren Substanzen wurden käuflich von den Firmen Fluka (HBF₄ · OEt₂, Triphenylphosphin, Trimethylphosphin, Triphenylphosphit, Triphenylarsin, [PPN]Cl, Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, Tricyclohexylphosphin, Methylodid, Iodwasserstoffsäure), Aldrich (Triphenylstibin, IrCl₃ · xH₂O), Johnson-Matthey (RuCl₃ · xH₂O), Pressure Chemicals (IrCl₃ · xH₂O), Cambridge Isotope Laboratories und Euriso-Top (deuterierte Lösungsmittel) erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

8.4 Physikalisch-chemische Meßmethoden

8.4.1 Infrarotspektroskopie

Alle IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer FT-IR-Spektrometer des Typs 1720 X aufgenommen. Ein Teil der Verbindungen wurde dabei als Feststoff in Form von KBr-Preßlingen vermessen. Die Aufnahme der Spektren in Lösung erfolgte mit Hilfe von CaF₂-Küvetten, in denen die Lösungen mit einer Schichtdicke von 0.1 mm vermessen wurden. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm⁻¹) mit wie folgt abgekürzten Intensitäten angegeben: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter und br = breit.

8.4.2 Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten ein Varian Gemini 200 BB-Gerät in Kombination mit einer SUN Varian-Station zur Bearbeitung der Spektren bzw. ein Bruker AMX 400 FT-NMR-Spektrometer. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in ppm auf der δ -Skala angegeben und beziehen sich in den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren auf die Verschiebung des Lösungsmittels bezüglich Tetramethylsilan (TMS). Die Referenzierung der ³¹P-NMR-Spektren erfolgte mit 85%iger H₃PO₄ als externem Standard. Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett.

8.4.3 Elementaranalyse

Alle Elementaranalysen wurden am Mikroelementaranalytischen Laboratorium der ETH Zürich ausgeführt.

8.4.4 Massenspektrometrie

Das Massenspektrum der Verbindung **25** wurde an einem LCQ Finnigan Elektrospray-Massenspektrometer mit Aceton als mobiler Phase gemessen.

8.4.5 Gaschromatographie

Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand ein Gaschromatograph des Typs DANI 86.10 zur Verfügung. Als Kolonne wurde eine Kapillarsäule Carbowax 20 M, SPB-1 Fused Silica mit den Maßen 50 m x 0.25 mm x 0.25 μm verwendet, die Einspritzmenge pro Messung betrug 0.1 μl . Zur Aufzeichnung der Spektren stand ein Spectra-Physics-Gerät SP 4400 zur Verfügung; die Auswertung der Spektren erfolgte nach der Integrationsmethode.

8.4.6 Röntgenkristall-Strukturanalysen

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **1, 2, 5, 7, 9, 17, 18, 19** und **26** erfolgten auf einem Stoe-Siemens AED2 Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator), wogegen für die Messungen der Verbindungen **10, 21, 22, 23, 24** und **27** ein Stoe Imaging Plate Diffraktometer System (IPDS, Stoe & Cie, 1995) mit einem Einkreis- ϕ -Goniometer, ebenfalls mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) verwendet wurde. Die exakten Meßbedingungen sowie die zur Strukturlösung, -verfeinerung und für die graphischen Darstellungen verwendeten Programme sind für jede Struktur im Anhang aufgeführt. Wichtige Bindungsabstände [\AA], -winkel [$^\circ$] und Torsionswinkel [$^\circ$] können aus den Tabellen im Text entnommen werden. Die vollständigen Datensätze der bereits publizierten Strukturen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, Cambridge CB2 1EZ angefordert werden.

[PPN]2: $C_{49}H_{30}IrNO_{13}Os_3P_2$ Ausbeute: 197 mg (54%)
 M = 1665.48 g/mol Gef.: C, 35.32; H, 1.93; N, 0.85.
 Ber.: C, 35.34; H, 1.82; N, 0.84.

9.2 Synthese von $(\mu_2-H)Ru_3Ir(CO)_{13}$ (3) und $(\mu_2-H)Os_3Ir(CO)_{13}$ (4)

Unter Rühren wurde zu einer CH_2Cl_2 -Lösung (30 ml) von 100 mg (0.071 mmol) [PPN][$Ru_3Ir(CO)_{13}$] (Anion 1) oder 100 mg (0.06 mmol) [PPN][$Os_3Ir(\mu_2-CO)(CO)_{12}$] (Anion 2) eine etherische Lösung von HBF_4 (54%ig) in leichtem Überschuß (30 μ l) gegeben. Die Farbe der Lösungen intensivierte sich sofort nach der Zugabe von orange nach tiefrot bei der Bildung von 3 und von hell- nach dunkelorange bei der Bildung von 4. Nach 15 min wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen, die Rückstände jeweils in 2 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und durch präparative Dünnschichtchromatographie mit CH_2Cl_2 /Cyclohexan (2 : 3, für 3) bzw. CH_2Cl_2 /Hexan (2 : 3, für 4) als Laufmittel getrennt. Die Produkte wurden aus der roten bzw. orangefarbenen Hauptbande mit CH_2Cl_2 eluiert und nach Abzug des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Methanol wurde 3 in Form dunkelroter, 4 in Form dunkelorange-farbener Mikrokristalle erhalten.

3: $C_{13}HIrO_{13}Ru_3$ Ausbeute: 61 mg (86%)
 M = 860.6 g/mol Gef.: C, 18.34; H, 0.19.
 Ber.: C, 18.14; H, 0.12.

4: $C_{13}HIrO_{13}Os_3 \cdot CH_3OH$ Ausbeute: 48 mg (71%)
 M = 1160.1 g/mol Gef.: C, 14.49; H, 0.18.
 Ber.: C, 14.49; H, 0.43.

9.3 Synthese von [PPN][(μ_2 -H)₂Ru₃Ir(μ_2 -CO)₃(CO)₉] (Anion 5) und [PPN][(μ_2 -H)₂Os₃Ir(CO)₁₂] (Anion 6)

Methode A: Je 100 mg [PPN][Ru₃Ir(CO)₁₃] (Anion 1) (0.071 mmol) oder [PPN][Os₃Ir(μ_2 -CO)(CO)₁₂] (Anion 2) (0.06 mmol) wurden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und unter einem H₂-Druck von 2 bar gerührt. Anion 5 wurde bei 100 °C innerhalb von 1 h, Anion 6 bei 120 °C während 5 h gebildet. Nach Beendigung der Reaktion und Abziehen des Lösungsmittels wurden die Rückstände auf die gleiche Weise wie zur Isolierung der Anionen 1 und 2 behandelt und aus Ether/Hexan im Ultraschallbad ausgefällt. [PPN]5 und [PPN]6 wurden nach Abdekantieren der Mutterlösung in Form gelbbrauner bzw. gelber mikrokristalliner Pulver erhalten, die im Hochvakuum getrocknet wurden. Die Reduktion der dekantierten Lösung im Vakuum führte zur Vervollständigung der Ausfällung der Produkte.

[PPN]5:	C ₄₈ H ₃₂ IrNO ₁₂ P ₂ Ru ₃	Ausbeute: 80 mg (81%)
	M = 1372.16 g/mol	Gef.: C, 41.93; H, 2.17; N, 1.08.
		Ber.: C, 42.02; H, 2.35; N, 1.02.
[PPN]6:	C ₄₈ H ₃₂ IrNO ₁₂ Os ₃ P ₂	Ausbeute: 82 mg (80%)
	M = 1639.6 g/mol	Gef.: C, 34.98; H, 1.93; N, 0.84.
		Ber.: C, 35.16; H, 1.97; N, 0.85.

Methode B: 20 mg (μ_2 -H)₃Ru₃Ir(CO)₁₂ (7) wurden in 25 ml THF gelöst und mit einem Überschuß an Kaliumselektid-Lösung (1M, 40 μ l) behandelt. Nach 20 h wurde die vollständige Umsetzung zu 5 IR-spektroskopisch nachgewiesen.

9.4 Synthese von (μ_2 -H)₃Ru₃Ir(CO)₁₂ (7) und (μ_2 -H)₃Os₃Ir(CO)₁₂ (8)

Methode A: Eine Hexanlösung (30 ml) von (μ_2 -H)Ru₃Ir(CO)₁₃ (3) (50 mg, 0.06 mmol) oder (μ_2 -H)Os₃Ir(CO)₁₃ (4) (50 mg, 0.044 mmol) wurde für 15 min in einem geschlossenen Druck-Schlenk-Rohr unter Rühren und einem H₂-Druck von 2 bar auf 100 °C erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten zeigte eine Farbänderung der Lösungen

nach hellgelb die Bildung von **7** bzw. **8** an. Während des Abkühlens der Lösungen auf Raumtemperatur fielen **7** bzw. **8** in Form hellgelber Pulver direkt aus der Hexanlösung aus. Die Fällung wurde durch Einengen des Lösungsvolumens auf 10 ml vervollständigt. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wurden die hellgelben Produkte im Hochvakuum getrocknet.

- 7:** $C_{12}H_3IrO_{12}Ru_3$ Ausbeute: 45 mg (92%)
 M = 834.55 g/mol Gef.: C, 17.47; H, 0.39.
 Ber.: C, 17.27; H, 0.36.
- 8:** $C_{12}H_3IrO_{12}Os_3$ Ausbeute: 41 mg (84%)
 M = 1102.1 g/mol

Methoden B: Zur Darstellung von **7** wurde eine Lösung von $[PPN][(\mu_2-H)_2-Ru_3Ir(\mu_2-CO)_3(CO)_9]$ (50 mg, 0.036 mmol) mit einem Überschuß an HBF_4 (54%ige Etherlösung, 20 μ l) 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die vollständige Umsetzung wurde IR-spektroskopisch angezeigt.

9.5 Synthese von $[PPN][RuIr_3(\mu_2-CO)_3(CO)_9]$ (Anion **9**)

Eine methanolische Lösung (30 ml) von $[PPN][Ru_3Ir(CO)_{13}]$ (Anion **1**) (30 mg, 0.021 mmol) wurde in einen mit Glaseinsatz versehenen Autoklaven gefüllt und für 5 h unter einem CO-Druck von 50 bar bei 140 °C gerührt. Nach Abkühlen und Öffnen des Autoklaven wurde die deutlich aufgehellte orangefarbene Reaktionslösung filtriert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde durch Extraktion mit kleinen Mengen an Diethylether (3 x 5 ml) zum größten Teil gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisierte $[PPN]9$ in Form orangefarbener Prismen.

- 9:** $C_{48}H_{30}Ir_3NO_{12}P_2Ru$ Ausbeute: 7.8 mg (70% bzgl. Ir)
 M = 1552.4 g/mol

9.6 Synthese von [PPN][$(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8\text{L}$] [Anionen 10 - 14, L = PPh₃, PMe₃, P(OPh)₃, AsPh₃, SbPh₃]

100 mg (0.073 mmol) der Verbindung [PPN][$(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9$] (Anion 5) wurden mit äquimolaren Mengen des entsprechenden Liganden L (**10**: 20 mg PPh₃, **12**: 23.6 mg = 20 μl P(OPh)₃, **13**: 31 mg AsPh₃, **14**: 27 mg SbPh₃) in THF gelöst und in einem geschlossenen Druck-Schlenk-Rohr unter Rühren für 4 h auf 90 °C (**10**, **13** und **14**) bzw. auf 100 °C (**12**) erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösungen mit zunehmender Reaktionsdauer verdunkelte. Das entstehende CO wurde durch kurzes Öffnen des Reaktionsgefäßes alle 30 min entfernt. Am Ende der IR-spektroskopisch verfolgten Reaktionen wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und die Rückstände in CH₂Cl₂/Ether (3 ml/20 ml; **10**) bzw. Ethanol (40 ml; **12**, **13** und **14**) gelöst. Die Isolierung durch Kristallisation erfolgte nach Zugabe von 10 ml Hexan (**10**; bei Raumtemperatur) bzw. 2 ml Pentan (**12**, **13** und **14**; bei -20 °C). Die gelben (**10** und **12**) bzw. orangefarbenen (**13** und **14**) mikrokristallinen [PPN]⁺-Salze wurden von den Lösungen abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet.

[PPN] 10 : C ₆₅ H ₄₇ IrNO ₁₁ P ₃ Ru ₃ · CH ₂ Cl ₂	Ausbeute: 92 mg (78%)
M = 1691.4 g/mol	Gef.: C, 46.80; H, 2.98; N, 0.89.
	Ber.: C, 46.86; H, 2.92; N, 0.82.
[PPN] 12 : C ₆₅ H ₄₇ IrNO ₁₄ P ₃ Ru ₃ · 0.7C ₅ H ₁₂	Ausbeute: 114 mg (75%)
M = 1704.9 g/mol	Gef.: C, 48.32; H, 3.27; N, 0.91.
	Ber.: C, 48.25; H, 3.28; N, 0.82.
[PPN] 13 : C ₆₅ H ₄₇ AsIrNO ₁₁ P ₂ Ru ₃ · C ₅ H ₁₂	Ausbeute: 98 mg (81%)
M = 1722.5 g/mol	Gef.: C, 48.64; H, 3.50; N, 0.76.
	Ber.: C, 48.80; H, 3.45; N, 0.81.
[PPN] 14 : C ₆₅ H ₄₇ IrNO ₁₁ P ₂ RuSb · 0.6C ₅ H ₁₂	Ausbeute: 92 mg (74%)
M = 1538.4 g/mol	Gef.: C, 46.90; H, 3.13; N, 0.85.
	Ber.: C, 46.92; H, 3.14; N, 0.80.

Zur Darstellung von [$(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)$]⁻ (**11**) wurde zu einer THF-Lösung von [PPN][$(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9$](Anion 5) (100 mg, 0.073 mmol)

ein Überschuß an PMe_3 (100 μl einer 1M Lösung in Toluol) mittels einer Spritze gegeben. Die Lösung wurde anschließend unter Rühren in einem Druck-Schlenk-Rohr für 4 h auf 90 °C erhitzt, währenddessen sich die Lösung von orange nach gelb verfärbte. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die Isomere **11a**, **11b** und **11c**, deren Auftrennung nicht gelang, zusammen in Form eines gelben mikrokristallinen Pulvers bei der Umkristallisation aus Ethanol/Pentan erhalten.

9.7 Synthese der Protonierungsprodukte $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}\text{L}$ (**15** - **20**)

Zu Lösungen der $[\text{PPN}]^+$ -Salze von **10** (50 mg, 0.0311 mmol), **12** (80 mg, 0.038 mmol), **13** (80 mg, 0.072 mmol) oder **14** (80 mg, 0.069 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wurde ein Überschuß einer 54%igen etherischen HBF_4 -Lösung (50 μl) gegeben. Nach 15-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurden die Lösungen auf ein Volumen von ca. 2 ml eingengt und durch präparative Dünnschichtchromatographie mit CH_2Cl_2 /Hexan (1 : 2 v/v für **15**, **18** und **19**; 2 : 3 v/v für **20**) als Laufmittel getrennt. Aus den jeweils gelben Hauptbanden wurden die Verbindungen **15**, **18**, **19** und **20** mittels CH_2Cl_2 eluiert. Nach Abzug des Lösungsmittels wurden die Produkte aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert und in Form orangefarbener (**15**, **18** und **19**) bzw. gelber (**20**) Kristalle erhalten, die im Hochvakuum getrocknet wurden.

Zur Darstellung von **16** und **17** wurde das Isomeregemisch von **11**, erhalten durch Umsetzung von Anion **5** mit PMe_3 , in CH_2Cl_2 gelöst und der Behandlung mit einem Überschuß an 54%iger etherischer HBF_4 -Lösung (40 μl) unterzogen. Die Lösung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf ein Volumen von 2 ml reduziert. Die Auftrennung des Substanzgemisches erfolgte durch präparative Dünnschichtchromatographie mit CH_2Cl_2 /Hexan (1 : 4, v/v) als Laufmittel. Die erste Verbindung **16** enthaltende gelbe Bande sowie die zweite rote Bande, die Verbindung **17** enthielt, ließen sich mit CH_2Cl_2 eluieren und aus CH_2Cl_2 /Methanol umkristallisieren, wobei gelbe Kristalle von **16** und rote Kristalle von **17** erhalten wurden, die anschließend im Hochvakuum getrocknet wurden.

15:	$C_{29}H_{18}IrO_{11}PRu_3$ M = 1068.9 g/mol	Ausbeute: 28 mg (84%)
16:	$C_{14}H_{12}IrO_{11}PRu_3 \cdot CH_3OH$ M = 914.7 g/mol	Ausbeute: 11 mg (17%) Gef.: C, 19.77; H, 1.65. Ber.: C, 19.69; H, 1.76.
17:	$C_{14}H_{12}IrO_{11}PRu_3$ M = 882.62 g/mol	Ausbeute: 31 mg (48%) Gef.: C, 19.05; H, 1.41. Ber.: C, 19.05; H, 1.37.
18:	$C_{29}H_{18}IrO_{14}PRu_3 \cdot 0.6CH_2Cl_2$ M = 1167.8 g/mol	Ausbeute: 32 mg (74%) Gef.: C, 30.93; H, 1.63. Ber.: C, 30.44; H, 1.66.
19:	$C_{29}H_{18}AsIrO_{11}Ru_3$ M = 1112.76 g/mol	Ausbeute: 48 mg (88%) Gef.: C, 31.22; H, 1.70. Ber.: C, 31.30; H, 1.63.
20:	$C_{29}H_{18}IrO_{11}Ru_3Sb$ M = 1159.6 g/mol	Ausbeute: 48 mg (88%) Gef.: C, 30.17; H, 1.61. Ber.: C, 30.04; H, 1.56.

9.8 Synthese von $(\mu_2-H)Ru_2Ir(\mu_2-CO)_3(CO)_3(PCy_3)_3$ (21)

150 mg [PPN][$Ru_3Ir(CO)_{13}$] (Anion 1) (0.107 mmol) wurden zusammen mit einem fünffachen Überschuß an PCy_3 (150.4 mg, 0.536 mmol) in 20 ml Methanol gelöst. Die Lösung wurde in einem Druck-Schlenk-Rohr für 1 h unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Während dieser Zeit intensivierte sich die rotbraune Farbe, und ein rotbrauner Niederschlag fiel aus. Das gebildete CO wurde durch mehrmaliges kurzes Öffnen des Reaktionsgefäßes während der Reaktion entfernt. Am Ende der Reaktion wurde durch anschließendes Aufkonzentrieren der Reaktionslösung die vollständige Ausfällung des Produktes erreicht. Der rotbraune Niederschlag wurde durch Filtration von der Lösung abgetrennt, kurz getrocknet und in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst. Das bei der dünnschichtchromatographischen Trennung mit CH_2Cl_2 /Hexan (1 : 4, v/v) als

- 22: $C_{46}H_{68}Ir_2O_{10}Os_2P_2 \cdot 0.75CH_2Cl_2$ Ausbeute: 17 mg (35% bzgl. Ir)
 M = 1671.6 g/mol Gef.: C, 33.57; H, 4.38.
 Ber.: C, 33.59; H, 4.20.
- 23: $C_{62}H_{102}IrO_8Os_3P_3 \cdot 1.5CH_2Cl_2$ Ausbeute: 5 mg (4.5% bzgl. Ir)
 M = 1958.7 g/mol Gef.: C, 39.09; H, 5.33.
 Ber.: C, 38.93; H, 5.41.

9.10 Synthese von $HRu_2Ir(CO)_5(\mu_2-dppm)_3$ (**24**) und $HOs_2Ir(CO)_5(\mu_2-dppm)_3$ (**25**)

100 mg (0.07 mmol) [PPN][Ru₃Ir(CO)₁₃] (Anion **1**) oder 100 mg (0.06 mmol) [PPN][Os₃Ir(μ₂-CO)(CO)₁₂] (Anion **2**) wurden mit der fünffachen Menge an dppm (137.5 mg, 0.35 mmol bzw. 115.4 mg, 0.30 mmol) in 20 ml CH₃OH gelöst. Die Mischungen wurden unter Rühren in einem geschlossenen Druck-Schlenk-Rohr erhitzt (**24**: 100 °C, 2 h; **25**: 120 °C, 12 h), während **24** als roter bzw. **25** als orangefarbene Niederschläge auszufallen begannen. Zur Vervollständigung der Fällung wurde die Lösung nach Beendigung der Reaktion auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Die Niederschläge wurden von der Mutterlösung abfiltriert, zweimal mit wenig Methanol gewaschen und aus CH₂Cl₂/Methanol umkristallisiert. Die erhaltenen roten Kristalle von **24** bzw. gelben Kristalle von **25** wurden anschließend im Hochvakuum getrocknet.

- 24: $C_{80}H_{67}IrO_5P_6Ru_2 \cdot CH_2Cl_2$ Ausbeute: 52 mg (43% bzgl. Ir)
 M = 1773.42 g/mol Gef.: C, 55.03; H, 4.01.
 Ber.: C, 54.85; H, 3.89.
- 25: $C_{80}H_{67}IrO_5Os_2P_6$ Ausbeute: 44 mg (39% bzgl. Ir)
 M = 1866.9 g/mol Gef.: C, 51.65; H, 3.77.
 Ber.: C, 51.47; H, 3.62.

9.11 Umsetzung von $(\mu_2\text{-H})\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) mit Ethylen: Synthese von $\text{Ru}_4\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-CCH}_3)$ (26)

Eine Hexan-Lösung (40 ml) von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (3) (100 mg, 0,116 mmol) wurde unter Rühren und einem Druck von 2 bar Ethylen in einem geschlossenen Druck-Schlenk-Rohr auf 90 °C erhitzt. Die rote Lösung verfärbte sich langsam nach orangebraun, während sich gleichzeitig geringe Mengen eines orangefarbenen Niederschlages bildeten. Nach 7 h Reaktionsdauer wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und auf ein Volumen von etwa 20 ml eingengt, was zur vollständigen Kristallisation von 26 führte. Nach Abdekantieren der Mutterlösung wurde der Niederschlag mit Hexan gewaschen (2 x 5 ml) und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

26: $\text{C}_{17}\text{H}_3\text{IrO}_{15}\text{Ru}_4$ Ausbeute: 28 mg (31% bzgl. Ru)
 M = 1043.7 g/mol Gef.: C, 19.69; H, 0.40.
 Ber.: C, 19.56; H, 0.29.

Eine Lösung von 50 mg (0.044 mmol) $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (4) in 20 ml Hexan wurde unter einem Druck von 2 bar Ethylen bei 100 °C in einem Druck-Schlenk-Rohr gerührt. Bereits nach 2 min hatte sich die Lösung von orange nach hellgelb verfärbt. Gleichzeitig kam es zur Ausfällung eines hellgelben Niederschlags, der als $(\mu_2\text{-H})_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (8) identifiziert wurde.

9.12 Umsetzung von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (3) mit Propylen

Eine 50 mg (0.036 mmol) $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (3) enthaltende Hexan-Lösung (25 ml) wurde unter Rühren und einem Propylen-Druck von 2 bar in einem Druckschlenkrohr auf 80 °C erhitzt. Innerhalb weniger Minuten verfärbte sich die Lösung von rot nach hellgelb. Beim Abkühlen des Reaktionsgefäßes fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der IR-spektroskopisch als $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (7) identifiziert wurde.

9.13 Synthese von $[\text{PPN}][(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OCH}_3)]$ (Anion 27)

Eine methanolische Lösung (20 ml) von $[\text{PPN}][\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]$ (Anion 1) (100 mg, 0.071 mmol) wurde für 8 h unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand solange mit Ether extrahiert, bis der zugesetzte Ether farblos blieb. Die vereinigten Extrakte wurden bis auf wenige Milliliter eingeeengt. Anion 27 kristallisierte aus dieser Lösung zusammen mit Anion 5 $\{[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^{-}\}$ als $[\text{PPN}]^+$ -Salz in Form orangefarbener Quader aus.

$[\text{PPN}]27 \cdot [\text{PPN}]5$: $\text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{NIrO}_{13}\text{P}_2\text{Ru}_3 \cdot \text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{NIrO}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$ Ausbeute: 60 mg

$M = 2774.4 \text{ g/mol}$

10 Katalytische Reaktionen

10.1 Kalibrierungsexperimente

Zur Aufnahme der Kalibrierungskurven für die bei den Carbonylierungs-experimenten entstehenden Produkte Methylacetat, Essigsäure, Methyljodid und Methanol wurde jeweils eine Reihe von fünf Lösungen hergestellt, in denen die Menge an Lösungsmittel (Methanol, 2.00 ml) und zugesetztem Standard (Toluen, $m = 0.1000$ g) etwa konstant gehalten wurde. Die Menge der zu kalibrierenden Substanz wurde von Lösung zu Lösung erhöht.

10.2 Katalytische Carbonylierung von CH_3OH

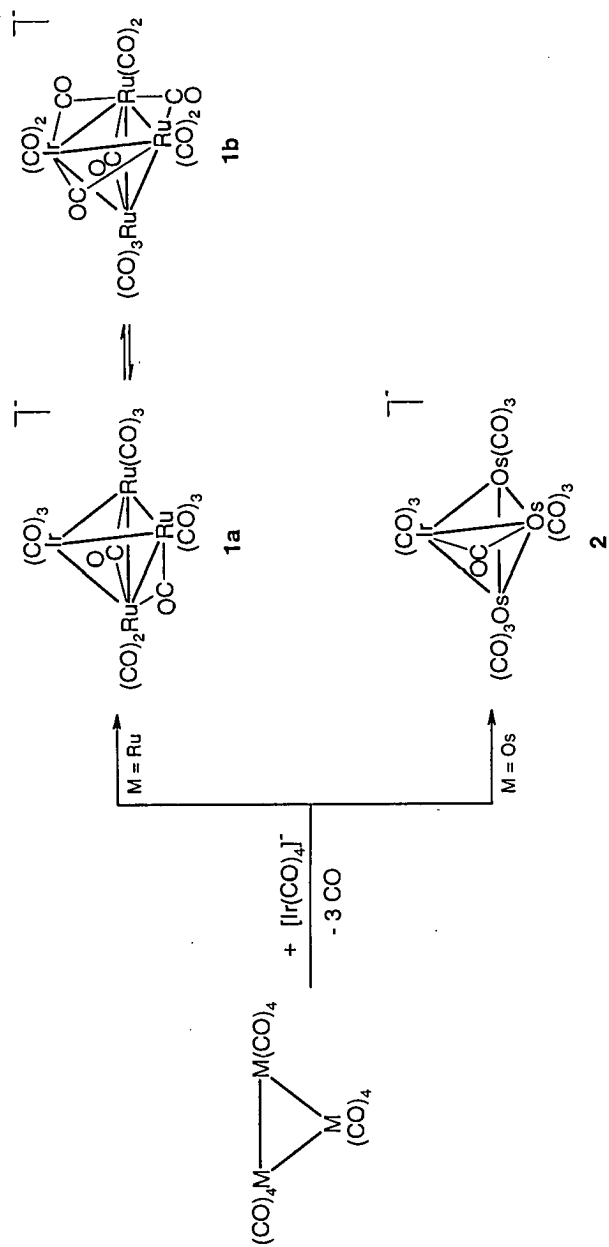
In einem typischen Experiment wurden 50.0 mg (0.0357 mmol) $[\text{PPN}][\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]$ (Anion 1) oder 59.5 mg (0.0357 mmol) $[\text{PPN}][\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]$ (Anion 2) mit 223.0 μl (3.57 mmol) Methyljodid oder 360.0 μl (3.57 mmol) HI (65%ige wäßrige Lösung) in 15.00 ml Methanol gelöst und im Autoklaven vorgelegt. Anschließend wurde ein CO-Druck von 30 bzw. 50 bar aufgepreßt und die Reaktionsmischung unter Rühren für 2.5 oder 14.5 h auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Restdruck abgelassen und das Lösungsvolumen gemessen. Die Lösung wurde daraufhin gaschromatographisch untersucht. Dazu wurden zu 2.00 ml der Reaktionslösung 0.1000 g Toluen als interner Standard gegeben. Die Ausbeuten an Methylacetat und Essigsäure wurden mit Hilfe der Kalibrierungskurven ermittelt. Die Resultate einschließlich der katalytischen Umsätze gehen aus den Tabellen 21 - 23 hervor.

ZUSAMMENFASSUNG

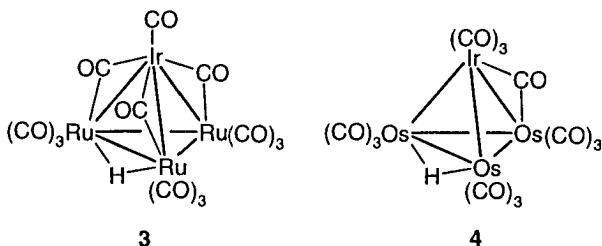
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten durch die Synthese neuer Ru-Ir- bzw. Os-Ir-gemischtmetallischer Carbonylcluster die Lücken in den Reihen der M_3M' -Cluster ($M = Fe, Ru, Os$; $M' = Co, Rh, Ir$) geschlossen werden. Des weiteren war es das Ziel, die Reaktivität und katalytische Aktivität dieser Cluster und einiger ihrer Folgeprodukte zu untersuchen.

Durch Anwendung einer bekannten Synthesemethode, wonach aus Metallcarbonylen und Carbonylmetallaten gezielt gemischtmetallische Spezies erhalten werden können, gelang die Darstellung der beiden Clusteranionen $[Ru_3Ir(CO)_{13}]^-$ (**1**) und $[Os_3Ir(\mu_2-CO)(CO)_{12}]^-$ (**2**). Dazu wird $[Ir(CO)_4]^-$ mit $Ru_3(CO)_{12}$ bzw. $Os_3(CO)_{12}$ in siedendem THF umgesetzt; die Isolierung von **1** und **2** erfolgt am besten in Form ihrer $[PPN]^+$ -Salze.

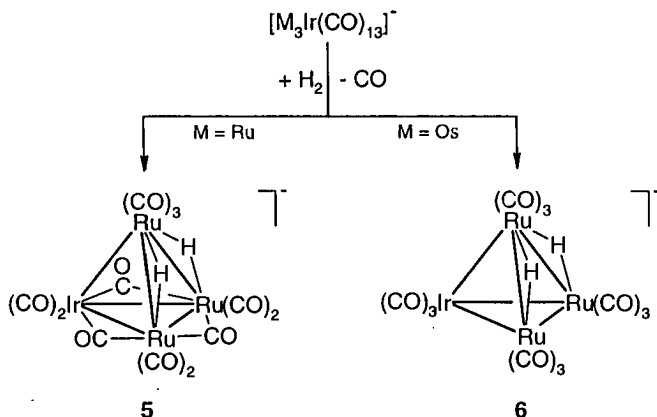
Aus den Röntgenkristall-Strukturanalysen geht hervor, daß sich **1** und **2** bezüglich der Koordination der CO-Liganden erheblich unterscheiden. **1** liegt im kristallinen Zustand in Form zweier Isomere, $[Ru_3Ir(\mu_2-CO)_2(CO)_{11}]^-$ (**1a**) und $[Ru_3Ir(\mu_2-CO)_4(CO)_9]^-$ (**1b**), vor, während **2** in Form von $[Os_3Ir(\mu_2-CO)(CO)_{12}]^-$ gefunden wird. Die bereits aus der Struktur von **1** hervorgehende hohe Beweglichkeit der CO-Ligandenhülle zeigt sich in noch extremerer Weise in Lösung, wie aus der Äquivalenz aller 13 CO-Liganden über einen weiten Temperaturbereich im ^{13}C -NMR-Spektrum hervorgeht. Die Koaleszenztemperatur liegt dabei unterhalb von -120 °C.



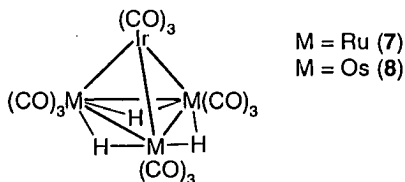
In ihrer Reaktivität gegenüber starken Säuren bzw. molekularem Wasserstoff wird für **1** und **2** ein analoges Verhalten festgestellt. Die Protonierung von **1** und **2** mittels HBF_4 oder CF_3COOH in CH_2Cl_2 führt zur Bildung der entsprechenden Neutralcluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**3**) bzw. $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**4**). Aus den spektroskopischen Daten (IR und $^1\text{H-NMR}$) wird für den strukturellen Aufbau von **3** eine ähnliche Ligandenkoordination gefolgert, wie sie für den isovalenzelektronischen Co-Homologen $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ gefunden wurde.⁵⁹ Die Struktur von **4** sollte sich in der Anzahl der CO-Brücken von **3** unterscheiden, wie eine nur sehr schwache Absorptionsbande (1838 cm^{-1}) im Bereich verbrückender Carbonyle im IR-Spektrum andeutet.



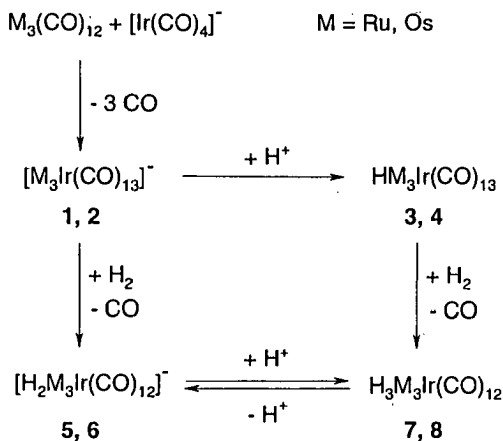
Bei der Hydrierung von **1** bzw. **2** in siedendem CH_2Cl_2 bilden sich die jeweiligen Dihydridocusteranionen $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**5**) bzw. $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**6**). Eine Umkehrung der Reaktion unter CO-Atmosphäre ist nicht möglich. Was die Koordination der CO-Liganden betrifft, ist auch zwischen **5** und **6** ein Unterschied zu beobachten. In **5** werden bei der Röntgenkristall-Strukturanalyse sowohl terminale als auch verbrückende Carbonyle gefunden. Für Anion **6** zeigt jedoch schon das IR-Spektrum die Präsenz von nur terminalen CO-Liganden an. Wie aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hervorgeht, sind aber in beiden Anionen die Hydrido-Liganden äquivalent.



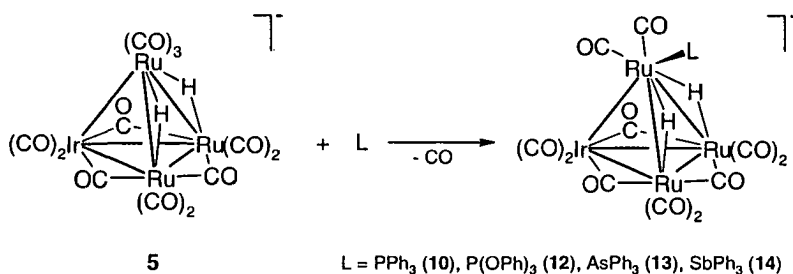
Die Trihydridcluster $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**7**) und $(\mu_2\text{-H})_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**8**) sind auf zwei Wegen zugänglich. Zunächst führt die Protonierung von **5** und **6** mit HBF_4 in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur quantitativ zu **7** bzw. **8**. Andererseits werden **7** und **8** innerhalb sehr kurzer Zeit bei der Hydrierung der Monohydridcluster **3** bzw. **4** in unpolaren Lösungsmitteln erhalten. IR-spektroskopisch nachgewiesen ist die Reversibilität der Protonierungsreaktion durch Behandlung von **7** mit Kalium-Selektrid, was zur Bildung von **5** führt. Aus den spektroskopischen Daten kann auf eine analoge Struktur für **7** und **8** sowie die Äquivalenz der drei Hydrido-Liganden geschlossen werden. Den Beweis für letztere Hypothese erbringt das Ergebnis der Röntgenkristall-Strukturanalyse für **7**.



Gemäß dem folgenden Schema können die Verbindungen **1**, **3**, **5** und **7** bzw. **2**, **4**, **6** und **8** ineinander überführt werden.

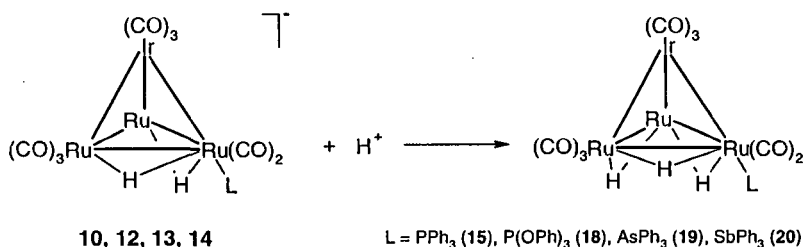


Die Reaktivität der neuen Ru-Cluster wurde gegenüber Phosphinen zunächst in THF als Lösungsmittel untersucht. Die Produkte, die bei den Umsetzungen von **1** mit PPh_3 bzw. PMe_3 zweifelsfrei entstehen, konnten jedoch nicht in Form von Feststoffen isoliert werden. Der Neutralcluster **2** wiederum reagiert mit PPh_3 unspezifisch unter Bildung einer Vielzahl von Verbindungen in nur geringen Ausbeuten. Das Dihydridoanion **5** geht allerdings mit den potentiellen Liganden PPh_3 , P(OPh)_3 , AsPh_3 und SbPh_3 selektive Substitutionsreaktionen unter Austausch einer an ein Ru-Atom gebundenen CO-Gruppe gegen den jeweilig eingeführten Liganden ein, wobei die tetraedrische Struktur des Metallgerüsts erhalten bleibt.



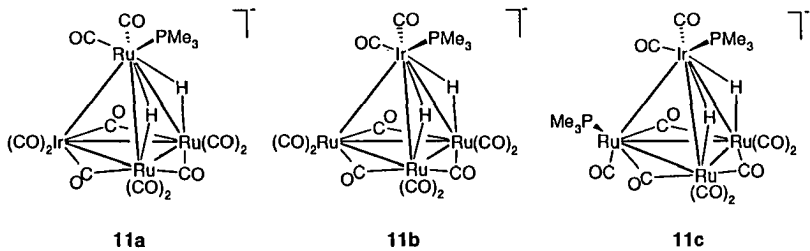
Die Produkte $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)]^-$ (**10**), $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]^-$ (**12**), $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\text{AsPh}_3)]^-$ (**13**) und $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\text{SbPh}_3)]^-$ (**14**) sind als $[\text{PPN}]^+$ -Salze in guten Ausbeuten isolierbar. Die Äquivalenz der Hydrido-Liganden läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und röntgenkristallographisch (am Beispiel von **10**) beweisen.

Durch Umsetzung mit HBF_4 in CH_2Cl_2 können aus den Anionen **10**, **12**, **13** und **14** die Protonierungsprodukte $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$ (**15**), $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}$ (**18**), $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{AsPh}_3)$ (**19**) und $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{SbPh}_3)$ (**20**) erhalten werden. Das dritte, neu eingeführte Hydrid nimmt dabei grundsätzlich die verbrückende Position über der dritten Ru-Ru-Kante im Molekül ein. Wie sich in den IR-Spektren sowie anhand der Molekülstrukturen von **18** und **19** erkennen läßt, liegen in den protonierten Produkten ausschließlich terminale Carbonyle vor. Die drei hydridverbrückten Ru-Ru-Kanten sind mit einer Distanz von $\sim 2.93 \text{ \AA}$ im Gegensatz zu den unverbrückten Ir-Ru-Kanten ($\sim 2.74 \text{ \AA}$) erheblich länger.

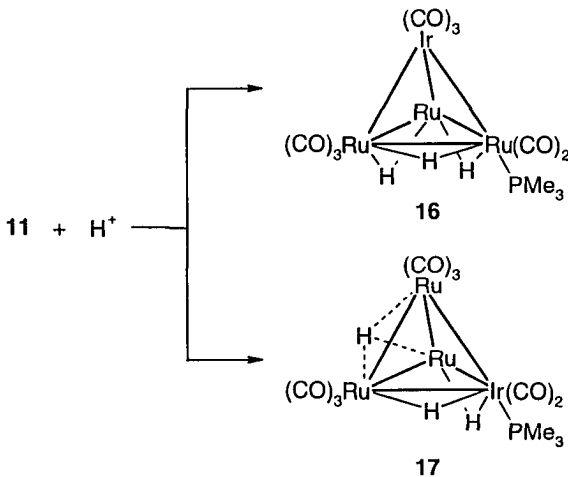


Das bei der Umsetzung von **5** mit PMe_3 in THF entstehende anionische Produktgemisch **11** konnte nicht aufgetrennt werden. Aus den NMR-spektroskopischen Daten kann jedoch auf die Präsenz von drei Verbindungen geschlossen werden. Dabei handelt es sich um zwei monosubstituierte Isomere $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)]^-$ (**11a** und **11b**), die sich durch die Koordination des Phosphin-Liganden (einmal an ein Ru-Atom, einmal an das Ir-Atom) unterscheiden, während im dritten Produkt mit größter Wahrscheinlichkeit eine Disubstitution vorliegt (Produkt **11c**), was im Einklang mit einem im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefundenen Dublett von Dubletts sowie

mit den beiden im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten Dubletts mit gleicher Kopplungskonstante steht.



Aus dem bei der Protonierung mit HBF_4 in CH_2Cl_2 erhaltenen Gemisch können nur die beiden monosubstituierten Verbindungen $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_3)$ (**16** und **17**) erhalten werden, das disubstituierte Produkt scheint sich zu zersetzen.

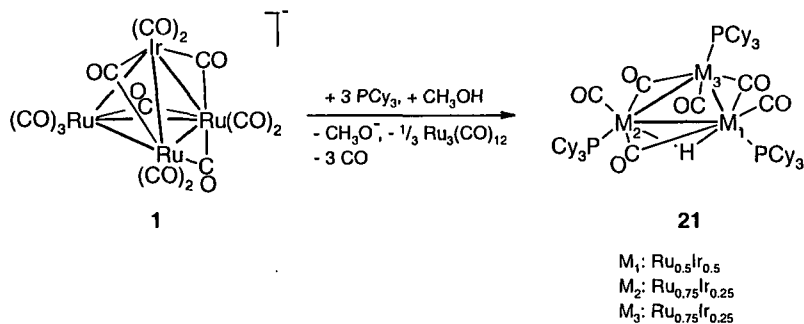


Interessant ist das fluktuierende Verhalten des dritten Hydrido-Liganden in **17**, der sich gemäß dem Erscheinen von drei Signalen im Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum über drei Metall-Metall-Kanten bewegt.

Das zu **5** isovalenzelektronische Clusteranion **6** geht unter gleichen Bedingungen keine Substitutionsreaktionen mit Phosphinen ein.

Welchen entscheidenden Einfluß das Lösungsmittel auf den Ablauf von Reaktionen und die Zusammensetzung der Produkte oder Produktgemische haben kann, konnte anhand der Umsetzungen von $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**) bzw. $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**) mit sterisch anspruchsvollen Liganden wie PCy_3 oder dppm in Methanol gezeigt werden. Dabei kommt es nicht nur zur Substitution, sondern auch zur Bildung von Clusterab- bzw. -umbauprodukten, wobei Methanol sowohl als Lösungsmittel als auch als Protonenquelle wirkt, was zur Umwandlung der anionischen in neutrale Cluster führt.

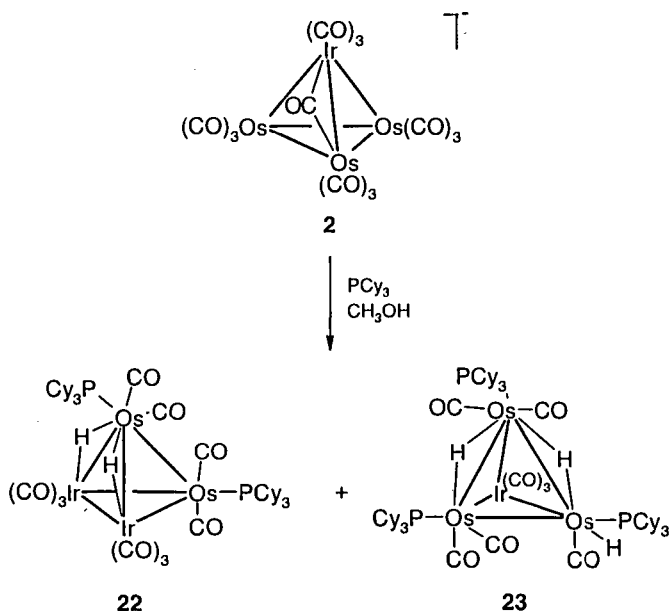
Als sehr interessant stellt sich der bei der Reaktion von **1** mit einem PCy_3 -Überschuß gebildete dreikernige Cluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3$ (**21**) dar, der mit einer Elektronenbilanz von 44 Valenzelektronen einen sehr hohen Elektronenmangel aufweist und unseres Wissens nach gleichzeitig das erste Beispiel für einen Ru_2Ir -Cluster darstellt.



Des weiteren wurde in **21** strukturanalytisch eine ungewöhnliche gemischte Ru/Ir-Besetzung für die drei Metallpositionen von 0.5/0.5 [M(1)] und 0.75/0.25 [M(2) und M(3)] (Verhältnis Ru/Ir) gefunden. Welche Auswirkungen dieses Phänomen auf die Ligandenhülle hat, wird durch die sehr komplexen NMR-Spektren (¹H und ³¹P)

veranschaulicht, nach denen in Lösung neben einem Hauptisomer vermutlich noch weitere Isomere entstehen. Deren Bildung könnte zum einen durch die Fluxionalität der Liganden, zum anderen durch die Beweglichkeit des Metalldreiecks in der Ligandenhülle begründet werden. Die vollständige Interpretation der NMR-Spektren ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen.

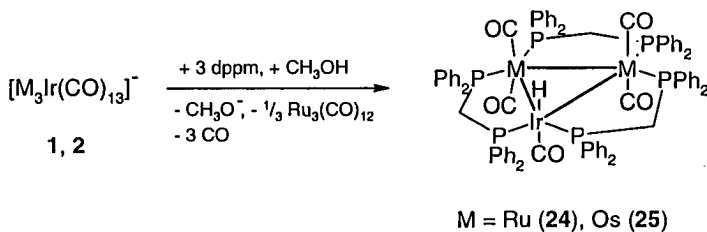
Die analoge Reaktion von **2** mit PCy_3 in Methanol führt zur Bildung eines Produktgemischs, wobei im Rahmen dieser Arbeit nur zwei der vier entstandenden Verbindungen charakterisiert werden konnten; es handelt sich um die vierkernigen Cluster $(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (**22**) (erstes Beispiel für einen Os_2Ir_2 -Cluster) und $\text{H}(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_8(\text{PCy}_3)_3$ (**23**).



Die Entstehung von **22** läßt auch im Fall des Os-Clusters auf eine Fragmentierung des Metallgerüsts während der Reaktion schließen. Andererseits ist die Bildung von **23** ein Beweis für die höhere Stabilität von Os- im Vergleich zu Ru-Clustern. Wie auch ^1H -

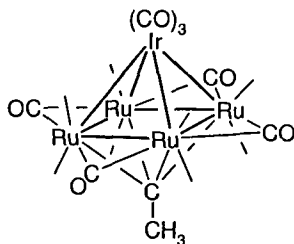
NMR-spektroskopisch sichergestellt ist, sind die Hydrido-Liganden in **22** bzw. **23** untereinander inäquivalent. Besonders erwähnenswert ist die Position des terminalen, kristallographisch nicht lokalisierten Hydrids in **23**. Es nimmt eine freie Koordinationsstelle an einem der Os-Atome ein, welche an den beiden anderen Os-Atomen durch eine terminale CO-Gruppe besetzt ist. Aufgrund des Elektronenmangels von 2e zersetzt sich **23** insbesondere in Lösung relativ schnell.

In ihrem Verhalten gegenüber Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) unterscheiden sich **1** und **2** praktisch nicht. Bei den entsprechenden Reaktionen mit einem Überschuß an dppm in Methanol kommt es in beiden Fällen, einhergehend mit der Übertragung eines Protons vom Lösungsmittel, zum Clusterabbau, wobei $\text{HRu}_2\text{Ir}(\text{CO})_5(\mu_2\text{-dppm})_3$ (**24**) bzw. $\text{HOs}_2\text{Ir}(\text{CO})_5(\mu_2\text{-dppm})_3$ (**25**) entstehen. Ausgehend von der Tieffeldverschiebung des jeweiligen Hydrid-Signals im ^1H -NMR-Spektrum (**24**: δ -8.14; **25**: δ -9.39) wird eine terminale Koordination der Hydrido-Liganden erwartet, was durch die Röntgenkristall-Strukturanalyse von **24** bestätigt wurde.



Bezüglich seiner Reaktivität zeigt der Neutralcluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**3**) gegenüber Ethylen ein überraschendes Verhalten. Während der Os-homologe Cluster **4** in Hexan-Lösung unter C-H-Aktivierung am Ethylen zu $(\mu_2\text{-H})_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**8**) reagiert, wird unter gleichen Bedingungen aus **3** ein Gemisch von $\text{Ru}_4\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-CCH}_3)$ (**26**) und $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**7**) gebildet. Cluster **26** weist dabei die bisher nur in wenigen Fällen beobachtete μ_4 -Koordination eines Ethylidin-Liganden auf. **26** besitzt C_5 -Symmetrie und ergibt gemäß den Wade'schen Regeln eine *closo*-Struktur mit $2n+2$

= 14 Gerüstelektronen. Bei den analogen Reaktionen mit Propylen kommt es in beiden Fällen ausschließlich zur C-H-Aktivierung und damit Bildung von **7** bzw. **8**.



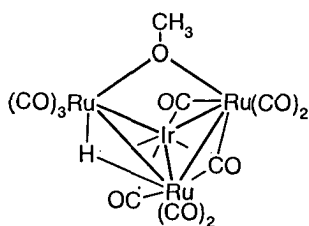
26

— = terminaler CO-Ligand

Die Untersuchungen zur Katalyse beziehen sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure. **1** und **2** zeigen gute katalytische Aktivitäten als Carbonylierungskatalysatoren. Der Reaktionslösung muß allerdings zur Initiierung entweder CH_3I oder HI im Überschuß zugefügt werden. Die besten Umsätze zu den gewünschten Produkten Methylacetat und Essigsäure wurden nach einer Reaktionszeit von 14,5 h mit einer TON von ~1600 für **1** und ~1800 für **2** als Katalysator erreicht. Das Aktivitätsmaximum ist nach ca. 2,5 h erreicht, wobei sich TOF-Werte von immerhin 240 h^{-1} (für **1**) bzw. bis zu 289 h^{-1} (für **2**) ergeben.

Während der Katalyse kommt es unabhängig von den Reaktionsbedingungen immer zur Zersetzung der Cluster. Die organometallischen Produkte am Ende der Reaktion können ohne Zweifel als $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ und $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ (im Fall von **1**) oder $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ (im Fall von **2**) identifiziert werden. Die genaue Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist bisher nicht gelungen. Aufgrund der durchgeführten Teilreaktionen kann man jedoch davon ausgehen, daß die letztlich katalytisch aktiven Komponenten einkernige Clusterabbauprodukte sind. Schon bei Raumtemperatur reagieren sowohl **1** (in wenigen Minuten) als auch **2** (nach 3 Tagen) mit HI in Methanol zu $[\text{M}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) und $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, was für eine schnelle Zersetzung der Cluster erst recht unter Katalysebedingungen spricht. Die Reaktion von **1** mit CO in Methanol führt unter

Fragmentierung und Clusterreorganisation zur Bildung des Anions $[\text{RuIr}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (9). Beim einfachen Erhitzen von 1 in Methanol entsteht ein Gemisch der Clusteranionen $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OCH}_3)]^-$ (27) und $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (5), die in Form ihrer $[\text{PPN}]^+$ -Salze zusammen kristallisieren. Die Insertion der Methoxy-Gruppe hat den Bruch einer der Ru-Ru-Bindungen zur Folge, wodurch sich für 27 eine „butterfly“-Struktur ergibt, was mit der Elektronenbilanz von 62 Valenzelektronen konform geht.



27

— = terminaler CO-Ligand

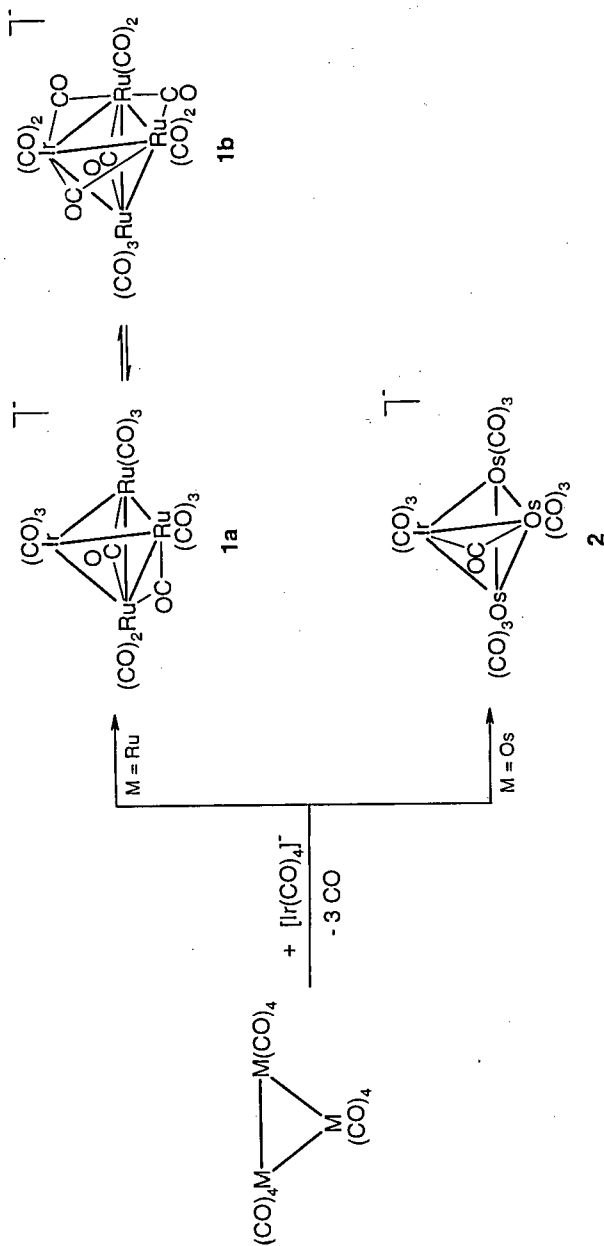
Die Clusteranionen $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) und $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (2) haben sich als interessante Ausgangsverbindungen für die Synthese zahlreicher, zum Teil neuartiger Clusterverbindungen erwiesen. So gehen sie, abhängig von den Reaktionsbedingungen, Substitutions-, Clusterabbau- oder Clusteraufbaureaktionen ein. Die Vielfalt der anhand der dargestellten Reaktionen erhaltenen Ergebnisse sollte Anlaß genug sein, die Reaktivitätsstudien auf andere Ligandensysteme zu erweitern, und wenn möglich, auch die Derivate 3 - 8 in die Reaktivitätsuntersuchungen einzubeziehen. Auch ist das katalytische Potential der Verbindungen sicher bei weitem noch nicht ausgeschöpft, wie die z. B. aus den Gleichgewichten $[\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^- - [\text{H}_2\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ oder $\text{HM}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13} - \text{H}_3\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ hervorgehende Aktivität als Hydrierkatalysatoren beweist.¹⁵⁹ Des weiteren sollten Tests zur katalytischen Aktivität der Cluster auch auf Hydroformylierungsreaktionen, die Homologisierung von Alkoholen, die Wassergas-Reaktion oder Fischer-Tropsch-Prozesse ausgeweitet werden.

SUMMARY

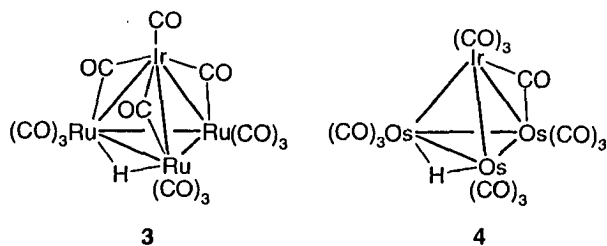
The aim of this work was to synthesize new Ru-Ir and Os-Ir mixed-metal carbonyl clusters in order to fill the gap in the series of M_3M' -clusters ($M = Fe, Ru, Os$; $M' = Co, Rh, Ir$). Furthermore it was intended to study the general reactivity and especially the catalytic activity of such clusters and some of their derivatives.

A well known synthetic way to obtain well-defined mixed-metal clusters is the reaction between metal carbonyls and carbonylmetalates. By applying this method it was possible to synthesize the two cluster anions $[Ru_3Ir(CO)_{13}]^-$ (**1**) and $[Os_3Ir(\mu_2-CO)(CO)_{12}]^-$ (**2**) from the reaction of $[Ir(CO)_4]^-$ and $Ru_3(CO)_{12}$ or $Os_3(CO)_{12}$ in refluxing THF, respectively. Both, **1** and **2** were isolated as the $[PPN]^+$ salts.

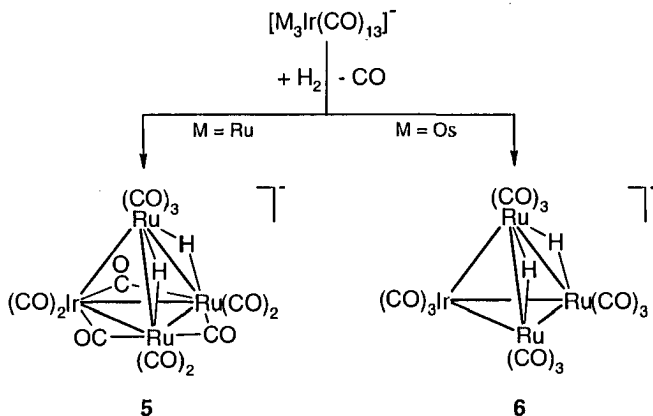
The X-ray structure analyses of **1** and **2** show a remarkable difference concerning the coordination of the carbonyl ligands in the two clusters: **1** crystallizes in form of two different coordination isomers, $[Ru_3Ir(\mu_2-CO)_2(CO)_{11}]^-$ (**1a**) and $[Ru_3Ir(\mu_2-CO)_4(CO)_9]^-$ (**1b**), whereas **2** is only observed as $[Os_3Ir(\mu_2-CO)(CO)_{12}]^-$. The intramolecular mobility of the carbonyl ligands in **1** is still more important in solution, which can be visualized in the ^{13}C NMR spectrum. All 13 carbonyl ligands are equivalent over a large temperature range, the coalescence temperature being below -120 °C.



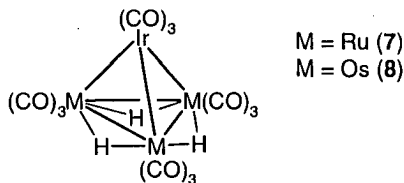
For **1** and **2**, an analogous behavior towards strong acids or molecular hydrogen has been found. The protonation of **1** or **2** with HBF_4 or CF_3COOH in CH_2Cl_2 leads to the formation of the corresponding neutral clusters $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**3**) and $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**4**), respectively. The IR and $^1\text{H-NMR}$ data suggest **3** to have a similar ligand arrangement as found for the isoelectronic cobalt homologues $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$.⁵⁹ However, the structure of **4** should differ in the number of bridging CO groups, which is indicated by only a very weak absorption band in the region of bridging carbonyls of the IR spectrum (1838 cm^{-1}).



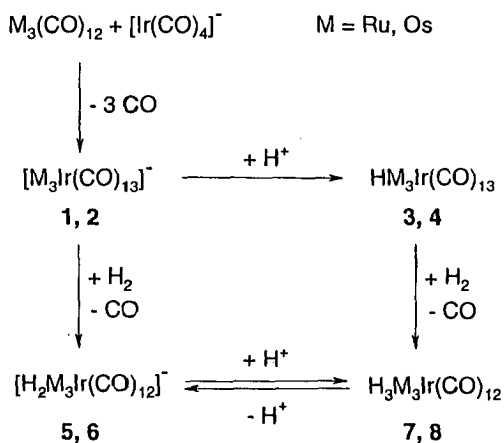
The hydrogenation of **1** or **2** in boiling CH_2Cl_2 affords the dihydrido cluster anions $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**5**) and $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**6**), respectively. The reversible reaction under a CO atmosphere is not possible. Different coordination modes in the ligand have been observed in **5** and **6**: The single-crystal X-ray structure of **5** confirms the presence of terminal as well as bridging carbonyl ligands. In contrast, the IR spectrum of **6** indicates only the presence of terminal CO groups. The appearance of one singlet signal in the hydride region of the $^1\text{H NMR}$ spectra in both clusters proves the equivalence of the two hydride ligands.



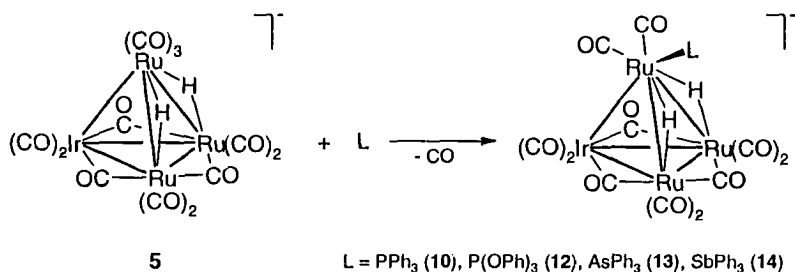
The trihydrido clusters $(\mu_2-H)_3Ru_3Ir(CO)_{12}$ (**7**) and $(\mu_2-H)_3Os_3Ir(CO)_{12}$ (**8**) are accessible by two different methods. On the one hand, the protonation of **5** and **6** with HBF_4 in CH_2Cl_2 at room temperature gives **7** and **8** in quantitative yield, respectively. In the case of **7**, the reversibility of the protonation reaction by treating a solution of **7** with potassium selectride could be demonstrated by IR spectroscopy. On the other hand, **7** and **8** were formed within some minutes by hydrogenation of **3** or **4** in non-polar solvents. By comparing the spectroscopic data of **7** and **8** it is reasonable to suggest for both the same ligand arrangement with the three hydride ligands to be equivalent. This hypothesis could be confirmed by a single-crystal X-ray structure of **7**.

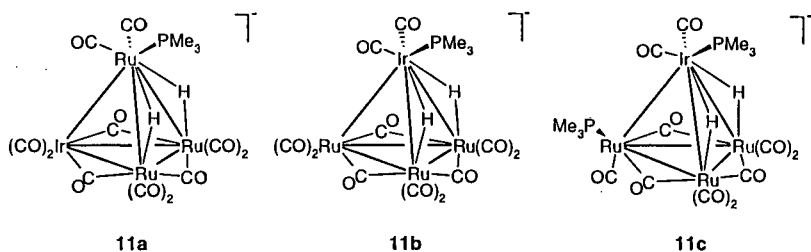


According to the following scheme, compounds **1**, **3**, **5** and **7** or **2**, **4**, **6** and **8** can be transformed into each other.

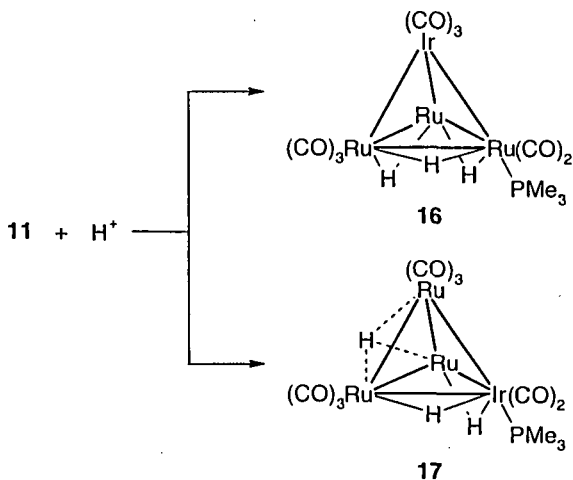


In the first instance, the reactivity of the new Ru-Ir clusters towards phosphines was investigated in THF as solvent. The products, formed during the reaction of **1** with PPh_3 or PMe_3 could not be isolated as solids so far. On the other hand, the neutral cluster **3** undergoes a non-selective reaction with PPh_3 , the formation of a variety of compounds in very low yields has been observed. However, the dihydrido anion **5** reacts with the potential ligands PPh_3 , $P(OPh)_3$, $AsPh_3$ and $SbPh_3$ to give monosubstituted derivatives in which one CO group (bonded to a Ru atom) is replaced by the ligand introduced. The tetrahedral structure of the metal core is maintained.





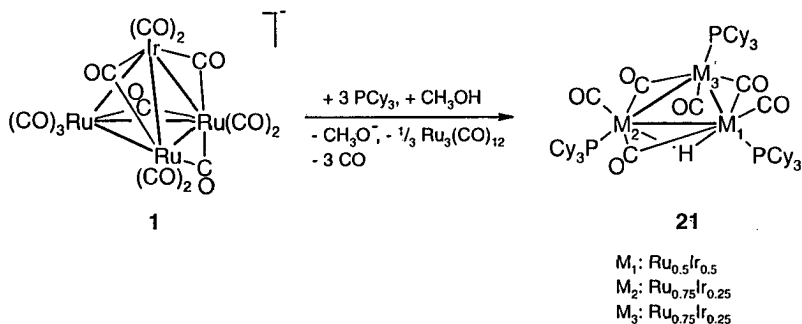
The product mixture which is obtained after the protonation of **11** with HBF_4 in CH_2Cl_2 could be separated by thin-layer chromatography into the two isomers $(\mu_2\text{-H})_3\text{-Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_3)$ (**16** and **17**). The disubstituted product has probably been decomposed.



An interesting behavior has been observed for the third hydride in **17**, which is fluxional over a temperature range of 20 to -60°C . At -60°C the spectrum exhibits three signals which probably means that the hydride moves over the three Ru-Ru edges. Anion $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**6**) did not undergo any reaction with the same ligands under the same conditions.

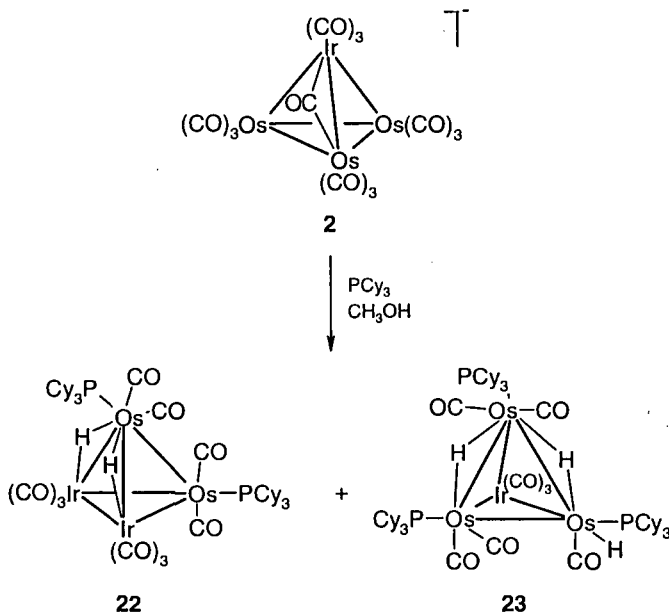
The solvent can play a decisive role for the direction of a reaction or the product composition. This could be demonstrated by the reaction of $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**) or $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**) with bulky ligands such as PCy_3 or dppm in refluxing methanol. Under these conditions not only substitution of CO ligands takes place, also cluster fragmentation and reorganization has been observed. The methanol acts at the same time as solvent and source of protons, and is responsible for the transformation of anionic into neutral products.

The trinuclear cluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3$ (**21**), formed by the reaction of **1** with an excess of PCy_3 , is found to be interesting with respect to its electron deficiency (only 44e); it is to our knowledge the first example for a Ru_2Ir cluster.



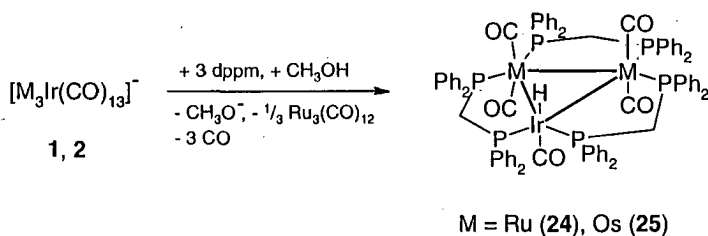
The single-crystal X-ray structure analysis of **21** reveals an unusual Ru-Ir mixed-metal occupation for the three metal positions in the triangle of 0.5/0.5 [M(1)] and 0.75/0.25 [M(2) and M(3)] (ratio Ru/Ir), respectively. The effect of this phenomenon on the ligand envelope is shown in the very complex NMR spectra (^1H and ^{31}P). Accordingly there are at least five isomers present in solution. Their formation can be due to the fluxionality of the ligands or the metal triangle in the ligand envelope. The exact interpretation of the NMR spectra has not yet been possible.

The analogous reaction of **2** with PCy₃ in methanol leads to the formation of a product mixture; two of the compounds [(μ₂-H)₂Os₂Ir₂(CO)₁₀(PCy₃)₂ (**22**) (first example of a Os₂Ir₂ cluster) and H(μ₂-H)₂Os₃Ir(CO)₈(PCy₃)₃ (**23**) have been isolated and fully characterized.

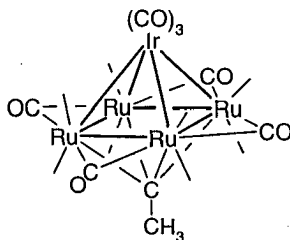


On the one hand the formation of **22** from **2** demonstrates the possibility of a metal-framework fragmentation of the Os₃Ir core. On the other hand the formation of **23** is a prove for the higher stability of the Os₃Ir skeleton in comparison with the Ru₃Ir skeleton. As it is indicated in the ¹H NMR spectrum, the hydride ligands in **22** and **23** are all non-equivalent. Especially, the terminal position of the third hydride in **23**, which could not be localized in the crystal structure, should be mentioned. It occupies a free coordination site at one of the three Os atoms, which are occupied by terminal CO ligands at the two other Os atoms. Cluster **23** decomposes quickly, especially in solution, probably because of its electron deficiency of 2e (58e cluster).

In their behavior towards bis(diphenylphosphino)methane (dppm), the anions **1** and **2** do not differ. During the reactions of **1** or **2** with an excess of dppm in methanol, cluster fragmentation takes place, combined with a proton transfer from the methanol to the cluster anions, which causes the formation of $\text{HRu}_2\text{Ir}(\text{CO})_5(\mu_2\text{-dppm})_3$ (**24**) or $\text{HOs}_2\text{Ir}(\text{CO})_5(\mu_2\text{-dppm})_3$ (**25**), respectively. Based on the displacement of the corresponding hydride signals in the ^1H NMR spectrum, a terminal coordination the hydride ligand is expected and in the case of **24** confirmed by the single-crystal X-ray structure.



The neutral cluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**3**) shows an interesting behavior concerning its reactivity towards ethylene. Whereas the Os homologue reacts in hexane with C-H activation on the ethylene to give $(\mu_2\text{-H})_3\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**8**), compound **3** affords under the same conditions a mixture of $\text{Ru}_4\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-CCH}_3)$ (**26**) and $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**7**).

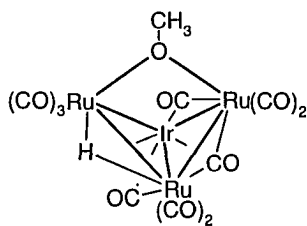
**26**

— = terminal CO ligand

In **26** a rare μ_4 -coordination of the ethylidyne ligand is observed, until now only found in a few other examples. **26** possesses C_s symmetry and has a *closo* structure with $2n + 2 = 14$ skeleton electrons according to Wade's rules. If ethylene is replaced by propylene, both **3** and **4** give only C-H activation leading to the formation of **7** or **8**, respectively.

The catalytic studies in this work involve the carbonylation of methanol to give acetic acid. For the anions **1** and **2**, a good catalytic activity as carbonylation catalyst has been observed. However, in any case it is indispensable to add an excess of CH_3I or HI to the reaction solution. The best results for the desired products methyl acetate and acetic acid are obtained after a reaction time of 14.5 h with a TON of ~ 1600 for **1** and ~ 1800 for **2** as catalyst. The turnover maximum is reached after 2.5 h, giving a TOF of 240 h^{-1} (for **1**) and 289 h^{-1} (for **2**).

During the catalytic process the cluster anions decompose under reaction conditions whatsoever. The organometallic compounds, isolated at the end of the reaction, have been identified without doubt as $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ and $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ (in the case of **1**) or $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ (in the case of **2**). The detailed reaction mechanism has not yet been established. Taking in account the partial reactions studied, it can be assumed, that the catalytically active species are mononuclear fragments of the clusters. **1** reacts with HI at room temperature within some minutes and **2** during three days in methanol to give $[\text{M}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) and $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, suggesting cluster decomposition under catalytic conditions. The reaction of **1** with CO in methanol at 140°C also causes the fragmentation, but additionally the reorganization to the anionic cluster $[\text{RuIr}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**9**). Simple heating of a methanolic solution containing **1** gives a mixture of the cluster anions $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OCH}_3)]^-$ (**27**) and $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**5**), which crystallize together as their $[\text{PPN}]^+$ salts. The insertion of the methoxy group causes the rupture of a Ru-Ru bond which reveals for **27** a butterfly structure with an expected electron count of 62e.



27

— = terminal CO ligand

The cluster anions $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (1) and $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (2) proved to be interesting starting compounds for the synthesis of several novel cluster compounds. They undergo, depending on the reaction conditions, substitution and fragmentation reactions, but also cluster build-up reactions. The variety of the results, shown by the different reactions, should be reason enough to expand the reactivity studies to other ligand systems. It will be interesting to include also the derivatives 3 - 8 into these investigations. Furthermore, the catalytic potential is certainly not yet exhausted. The equilibrium $[\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^- - [\text{H}_2\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ or $\text{HM}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13} - \text{H}_3\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ is indicative of a possible catalytic activity in hydrogenation or dehydrogenation reactions.¹⁵⁹ Furthermore the catalytic activity of the clusters on hydroformylation reactions, the homologation of alcohols, the water-gas shift reaction or Fischer-Tropsch processes should be tested.

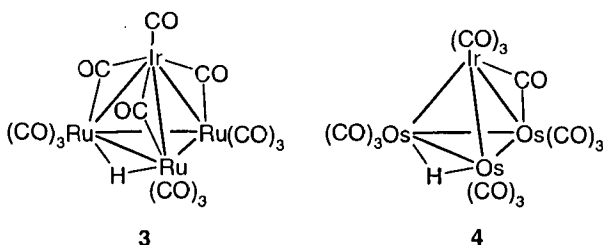
RESUME

Le but de ce travail a été, dans un premier temps, la synthèse de nouveaux clusters carbonyles hétérométalliques Ru_3Ir et Os_3Ir afin de compléter la série des composés du type $\text{M}_3\text{M}'$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{M}' = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) et, dans un deuxième temps l'étude de la réactivité et de l'activité catalytique de ces clusters ainsi que de leurs dérivés.

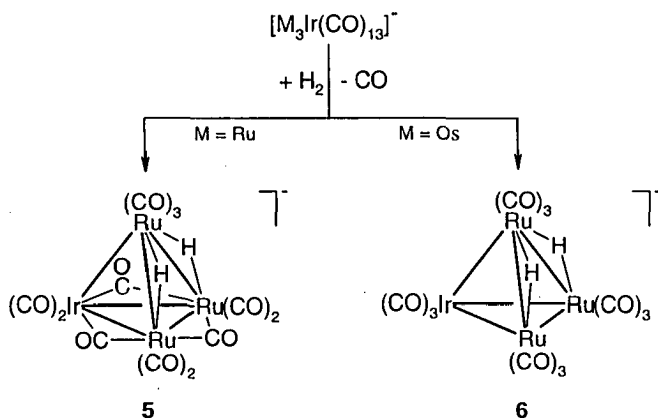
En appliquant une méthode synthétique, selon laquelle la synthèse des clusters hétérométalliques est possible à partir de métaux carbonyles et de métallates carbonylés, la formation des deux clusters anioniques $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**) et $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**) a été réalisée en faisant réagir dans THF le complexe anionique $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$ sur le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ou bien sur le $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Les anions obtenus ont été isolés sous forme de sels de $[\text{PPN}]^+$.

Les analyses radiocristallographiques des monocristaux de ces sels montrent, que **1** et **2** se distinguent considérablement au niveau de la coordination des ligands carbonyles: **1** existe à l'état solide sous forme de deux isomères, $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{11}]^-$ (**1a**) et $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_9]^-$ (**1b**), tandis que **2** ne présente qu'un seul isomère, $[\text{Os}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$. La mobilité de l'enveloppe des ligands CO dans l'anion **1**, qui est déjà observée dans la structure cristalline, se manifeste encore plus en solution. En effet, la RMN ^{13}C indique même à basse température l'équivalence des treize ligands carbonyles, la température de coalescence se situant au-dessous de -120°C .

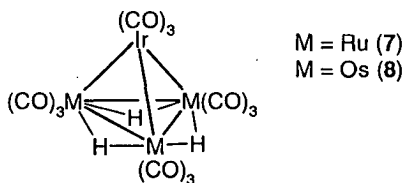
Dans leur réactivité vis-à-vis des acides forts ou de l'hydrogène moléculaire, un comportement analogue a été constaté pour **1** et **2**: La protonation de **1** et **2** avec HBF_4 ou CF_3COOH dans CH_2Cl_2 conduit à la formation des clusters neutres correspondants, $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**3**) et $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ (**4**). La structure moléculaire de **3** n'a pas été résolue par diffraction des rayons X, mais la constitution est basée sur des analogies spectroscopiques avec l'homologue connu de cobalt $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$.⁵⁹ Par contre, la structure de **4** devrait être différente de celle de **3** par le nombre des carbonyles en pont, ce qui est indiqué par une bande d'absorption très faible en IR à 1838 cm^{-1} .



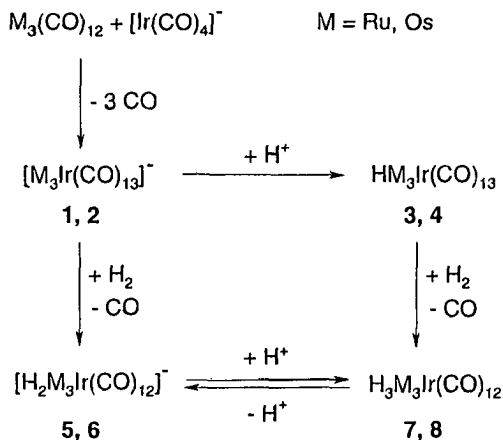
L'hydrogénation de **1** ou **2** dans CH_2Cl_2 fournit respectivement les clusters anioniques dihydrures $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**5**) et $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**6**). La réversibilité de la réaction sous atmosphère de CO n'a pas été observée. En ce qui concerne la coordination des ligands carbonyles, il existe aussi une différence entre **5** et **6**: Pour **5**, l'analyse aux rayons X d'un monocristal indique la présence aussi bien de carbonyles terminaux que de carbonyles en pont. Dans le cas de **6**, le spectre infrarouge révèle uniquement des carbonyles terminaux. Par contre, dans le spectre RMN ^1H des deux anions **5** et **6**, les deux dihydrures sont équivalents, ce qui se manifeste par un seul singulet.



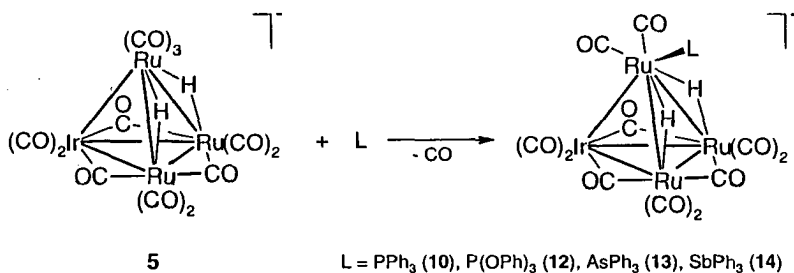
Les clusters trihydrures $(\mu_2-H)_3Ru_3Ir(CO)_{12}$ (7) et $(\mu_2-H)_3Os_3Ir(CO)_{12}$ (8) sont accessibles par deux voies de synthèse différentes: Premièrement la protonation de 5 et 6 avec HBF_4 dans CH_2Cl_2 à température ambiante conduit quantitativement à la formation de 7 et 8. Deuxièmement, 7 et 8 sont aussi obtenus dans des solvants apolaires par hydrogénation des clusters 3 et 4. La déprotonation de 7 par le selectride de potassium est possible et conduit à la formation de 5 (prouvé par IR). De plus, les données spectroscopiques montrent que 7 et 8 ont une structure analogue. La RMN 1H indique l'équivalence des trois hydrures dans chaque composé, ce qui est aussi confirmé par l'analyse radiocristallographique de 7.



Le schéma suivant résume les différentes transformations chimiques liant tous les composés précédemment décrits.

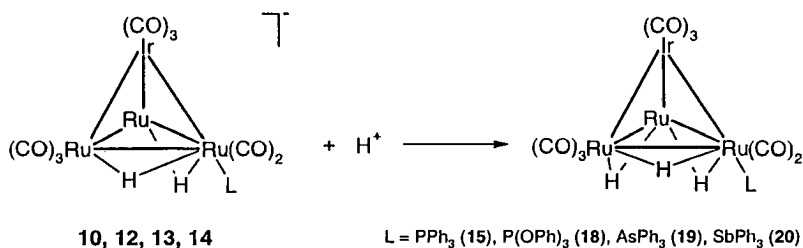


La réactivité des nouveaux clusters mixtes vis-à-vis de phosphines a été étudiée dans un premier temps dans le THF. Les produits qui se forment pendant les réactions de **1** avec PPh_3 ou PMe_3 n'ont pu être isolés et caractérisés. Notre choix s'est donc tourné vers **3**, composé neutre. La réaction de **3** avec PPh_3 est non sélective et donne une multitude de produits en petits rendements. Nous avons donc utilisé l'anion **5**, avec lequel une substitution sélective avec les ligands potentiels PPh_3 , P(OPh)_3 , AsPh_3 et SbPh_3 a pu être effectuée. Dans chaque cas la substitution a lieu sur un des atomes de ruthénium en maintenant la structure tétraédrique du corps métallique.



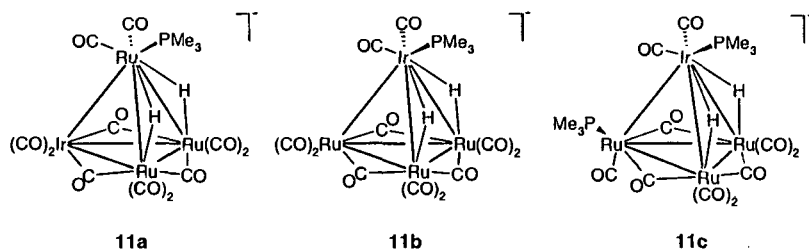
Les complexes $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)]^-$ (**10**), $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]^-$ (**12**), $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\text{AsPh}_3)]^-$ (**13**) et $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\text{SbPh}_3)]^-$ (**14**) sont isolables sous forme de sels de $[\text{PPN}]^+$ dans de bon rendements. L'équivalence des hydrures est prouvée par spectroscopie RMN ^1H et par analyse radiocristallographique de $[\text{PPN}]\mathbf{10}$.

La réaction de HBF_4 dans CH_2Cl_2 avec les anions **10**, **12**, **13** et **14** donnent les composés neutres correspondants $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$ (**15**), $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}$ (**18**), $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{AsPh}_3)$ (**19**) et $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{SbPh}_3)$ (**20**). Le troisième hydruire, introduit pendant la protonation dans chaque cluster occupe la position pontante sur la troisième arête du triangle Ru_3 de la molécule. Tous les ligands carbonyles dans **15**, **18**, **19** et **20** sont terminaux comme indiqué par les spectres IR ainsi que par les structures moléculaires de **18** et **19**. Contrairement aux arêtes Ir-Ru non pontés ($\sim 2.74 \text{ \AA}$), les arêtes Ru-Ru portant des hydrures pontants sont considérablement plus longues ($\sim 2.93 \text{ \AA}$).

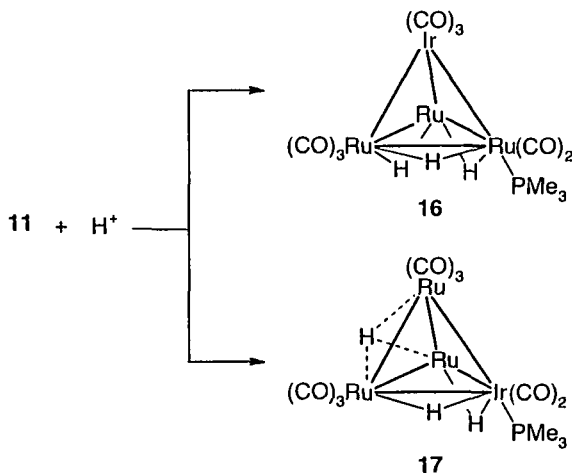


Le mélange des produits anioniques qui se forme pendant la réaction de **5** avec PMe_3 dans THF n'a pas pu être séparé. A l'aide des données spectroscopiques RMN ^1H et ^{31}P , la présence de trois composés peut être envisagée. Il s'agit de deux isomères monosubstitués ayant la composition $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)]^-$ (**11a** et **11b**), qui diffèrent uniquement dans la coordination du ligand phosphine (lié une fois à un atome de Ru, une fois à l'atome de Ir). Le troisième produit est probablement l'anion disubstitué $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_2]^-$ (**11c**); ceci est en accord avec le

doublet de doublet trouvé dans le spectre RMN ^1H ainsi qu'avec les deux doublets (ayant la même constante de couplage) apparaissant dans le spectre RMN ^{31}P .



La protonation du mélange **11** avec HBF_4 dans CH_2Cl_2 conduit à la formation des deux produits monosubstitués neutres $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_3)$ (**16** et **17**), séparable par chromatographie sur couche épaisse. Il semble que le produit disubstitué **11c** se soit décomposé.

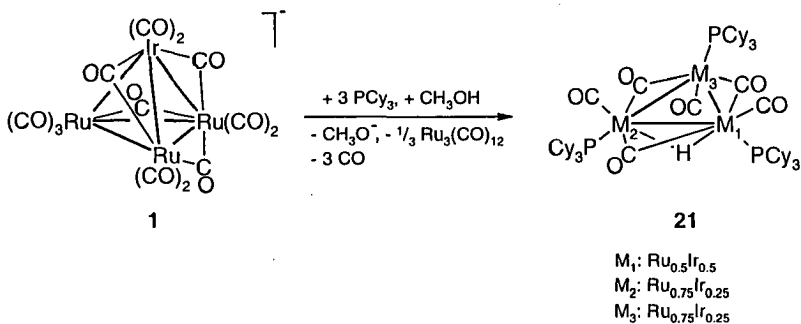


Le comportement fluxionnel du troisième hydrure dans le cluster **17** est intéressant; la présence de trois signaux apparaissant dans le spectre RMN ^1H à basse température

pour cet hydrure nous conduise à penser que ce dernier doit bouger autour du triangle Ru₃. Néanmoins, l'anion **6** (isoélectronique de **5**) ne montre, quant à lui, aucune réactivité vis-à-vis des phosphines sous les mêmes conditions réactionnelles.

En général, le solvant peut avoir une influence décisive sur le déroulement des réactions ainsi que sur la composition des produits ou des mélanges de produits. Nous avons pu montrer cette influence dans les réactions de **1** et **2** avec des ligands stériquement encombrés (PCy₃ et dppm) dans CH₃OH. Outre la substitution, la fragmentation et/ou la réorganisation de l'ossature métallique ont été observées. Le méthanol joue le rôle de solvant et agit en même temps comme source de protons, ce qui se traduit par la formation de clusters neutres à partir des complexes anioniques.

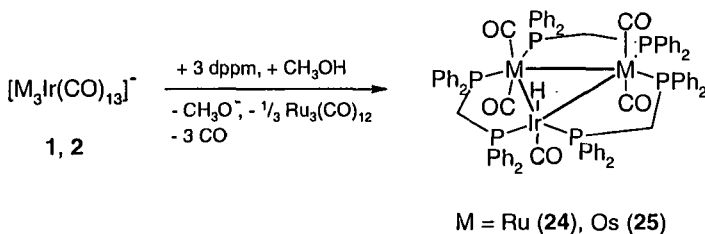
La réaction de **1** avec un excès de PCy₃ dans CH₃OH conduit à la formation du cluster trinucéaire (μ₂-H)Ru₂Ir(μ₂-CO)₃(CO)₃(PCy₃)₃ (**21**) qui, avec un décompte électronique de 44e, est fortement insaturé, compte tenu que 48e sont requis dans le cas d'un triangle fermé. A notre connaissance il s'agit aussi du premier exemple d'un cluster du type Ru₂Ir.



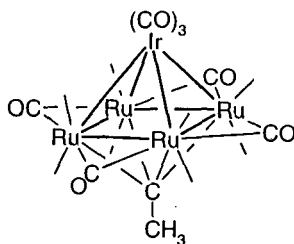
De plus, une occupation mixte inhabituelle des trois positions métalliques a été trouvée, montrant les rapports Ru/Ir suivants: 0.5/0.5 [M(1)] et 0.75/0.25 [M(2) et M(3)]. Ce phénomène a un effet sur l'enveloppe des ligands. Les spectres RMN ¹H et ³¹P mettent en évidence la présence d'autres isomères différents en solution. La

terminale un site de coordination libre sur un des atomes d'osmium, site occupé par un ligand CO sur les deux autres atomes d'osmium. Probablement due à la déficience électronique dans le cluster **23**, il se décompose relativement vite en solution.

1 et **2** ne se distinguent pas dans leur comportement vis-à-vis de la bis(diphénylphosphuro)méthylène (dppm). Lors des réactions de **1** et **2** avec un excès de dppm dans CH₃OH, il se forme respectivement les composés de fragmentation trinucéaires HRu₂Ir(CO)₅(μ₂-dppm)₃ (**24**) ou HOs₂Ir(CO)₅(μ₂-dppm)₃ (**25**). La formation de clusters neutres a lieu grâce au transfert de protons du méthanol au cluster anionique. Un déplacement chimique des hydrures vers les champs faibles (δ -8.14 pour **24**, δ -9.39 pour **25**) suggère une coordination terminale de ces derniers. Cette proposition a été confirmée par l'analyse radiocristallographique d'un monocristal de **24**.



Le cluster neutre (μ₂-H)Ru₃Ir(CO)₁₃ (**3**) montre un comportement surprenant vis-à-vis de l'éthylène et conduit à un résultat inattendu. Contrairement à l'homologue de osmium **4**, qui réagit dans l'hexane sous activation C-H de l'éthylène pour former (μ₂-H)₃O₃Ir(CO)₁₂ (**8**). A partir de **3** il se forme, dans les mêmes conditions, un mélange de Ru₄Ir(μ₂-CO)₄(CO)₁₁(μ₄-CCH₃) (**26**) et de (μ₂-H)₃Ru₃Ir(CO)₁₂ (**7**). Dans **26**, le rare mode de coordination μ₄ d'un ligand éthyliène est observé. La molécule possède la symétrie C_s et peut être décrite selon les règles de Wade comme une structure *closo* avec 2n + 2 = 14 électrons squelettiques. Les réactions analogues de **3** et **4** avec du propylène conduisent, sous activation C-H, à la formation de **7** ou **8**.



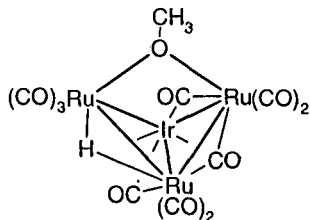
26

— = ligand CO terminal

Les études catalytiques de ce travail se réfèrent à la carbonylation du méthanol pour former de l'acide acétique. Les deux clusters anioniques **1** et **2**, montrent une activité catalytique remarquable pour cette réaction. En effet, il est absolument nécessaire d'ajouter soit CH_3I soit HI dans la solution réactionnelle. Les meilleures conversions de méthanol en acétate de méthyle et acide acétique ont été obtenues après 14.5 h avec un TON de ~ 1600 en utilisant **1** comme catalyseur et de ~ 1800 pour **2**. Le maximum d'activité est atteinte après 2.5 h, ce que s'exprime par une valeur TOF de 240 h^{-1} (pour **1**) et 289 h^{-1} (pour **2**).

Indépendamment des conditions catalytiques nous avons toujours observé la décomposition des clusters mixtes engagés. Les produits organométalliques à la fin des réactions ont été identifiés comme $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ et $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ (dans le cas de **1**) ou $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ (dans le cas de **2**). Le mécanisme exact de la réaction n'a pu être élucidé. Grâce aux réactions partielles effectuées, il est possible que les espèces catalytiquement actives soient des fragments mononucléaires des clusters **1** ou **2**. Le complexe **1** réagit avec HI dans CH_3OH déjà à température ambiante en quelques minutes pour donner les produits fragmentés $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ et $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Pour **2**, le processus de décomposition dure environ trois jours. Ces observations nous incitent à penser qu'une décomposition est aussi probable dans les conditions de la catalyse. La réaction de **1** avec CO dans le méthanol conduit à la fragmentation totale du cluster, et l'obtention du cluster anionique $[\text{RuIr}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**9**) est une preuve pour une réorganisation des fragments organométalliques. Par simple chauffage d'une solution méthanolique de **1**, un mélange

des deux anions $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OCH}_3)]^-$ (**27**) et $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9]^-$ (**5**) a été obtenu. Ils cristallisent ensemble sous forme du sel de $[\text{PPN}]^+$. L'insertion du groupement méthoxy a pour conséquence la rupture d'une liaison Ru-Ru. Le bilan électronique de **27** (cluster de 62e) est en accord avec la structure de type papillon, trouvée par analyse structurale aux rayons X.

**27**

— = ligand CO terminal

Les clusters anioniques **1** et **2** sont des composés de départ intéressants pour la synthèse d'une grande variété des clusters hétérométalliques. Selon des conditions réactionnelles nous avons pu observer des réactions de substitutions, de fragmentation, mais aussi des réactions pendant lesquels la nucléarité du cluster augmente. La diversité des résultats devrait être une raison suffisante pour élargir l'étude de la réactivité à d'autres systèmes de ligands en incluant les dérivés **3** - **8**. Le potentiel catalytique des complexes employés lui aussi n'est pas encore épuisé. Une activité comme catalyseur d'hydrogénation ou de déhydrogénation s'indique déjà dans les équilibres $[\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ - $[\text{H}_2\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ ou $\text{HM}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}$ - $\text{H}_3\text{M}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$.¹⁵⁹ De plus, il serait intéressant d'effectuer des tests d'activité catalytique vis-à-vis des réactions d'hydroformylation, d'homologation des alcools, de la réaction gaz à l'eau ou des processus Fischer-Tropsch.

ANHANG: Kristallographische Daten

Die Strukturen wurden mit Ausnahme von Verbindung **18** durch direkte Methoden mit den Programmen SHELXS86 bzw. SHELXS97¹⁶⁰ gelöst und mit den Programmen SHELXL93 bzw. SHELXL97¹⁶¹ verfeinert. Durch Patterson-Methoden und unter Anwendung derselben Programme wurde die Struktur von **18** gelöst und verfeinert. Die Verfeinerung wurde dabei auf der Basis von F^2 durchgeführt. Die Werte für $R1$ und $wR2$ ergeben sich wie folgt:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum (wF_o^4)} \right]^{1/2}$$

Der ebenfalls angegebene sogenannte 'Goodness of fit'-Wert (Goof) ergibt sich aus:

$$S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n-p} \right]$$

(n = Anzahl der Reflexionen, p = Anzahl der Parameter)

Generell wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, mit Ausnahme der Atome C(32) in [PPN]1 und C(5) in [PPN]27, welche als 'non-positive definite' gefunden wurden. In allen Strukturen wurden außer den Hydriden alle Wasserstoffatome in ihre berechneten Positionen gesetzt und als sogenannte 'riding atoms' verfeinert, wobei das SHELXL-Programm die Wasserstoffpositionen nach jedem Rechenzyklus in die berechneten Positionen zurücksetzt. Für die Festsetzung in die entsprechenden Positionen fanden folgende Parameter Anwendung:

- AFIX 43 für aromatische H-Atome
- AFIX 137 für Methylwasserstoffatome
- AFIX 23 für Methylenwasserstoffatome
- AFIX 13 für an tertiären C-Atomen sitzenden Wasserstoffatomen

Die Hydrido-Liganden konnten in allen Strukturen aus den Elektronendichtedifferenzkarten entnommen und in [PPN]5, **18**, **19** und **21** sowie im Fall von H(1) und H(2) in **17** und H(2) in **22** frei verfeinert werden. In **7**, [PPN]10, **23**, **27** und im Fall von H(1) in **22** wurden die Hydrido-Liganden in den gefundenen Positionen durch den

Befehl AFIX 1 festgesetzt. Des weiteren erfolgte in **17** [für H(2)], in **22** [für H(1)] und in **24** eine Festsetzung der Metall-H-Abstände zwischen 1.70 - 1.85 Å mit Standardabweichungen von 0.02 bzw. 0.03 Å. Die Lokalisierung des dritten Hydrids [H(3)] in **17** gelang nicht.

In **21** wurden die Besetzungsfaktoren der drei Metallpositionen mit Hilfe der Parameter EXYZ und EADP berechnet. Außerdem weisen zwei der Cyclohexylringe eine Fehlordnung auf, was eine Aufspaltung einzelner C-Atompositionen in den beiden Ringen erforderlich machte und zu einer Besetzung von jeweils 0.5 für diese führte. Zusätzlich wurden die C-C-Abstände und die C-C-C-Winkel in einem der Ringe durch DFIX-Parameter festgesetzt. Die Verbindungen [PPN]**10** und **24** kristallisieren mit einem CH₂Cl₂-Molekül pro asymmetrischer Einheit, welches in [PPN]**10** mit einem Besetzungsverhältnis von 0.5 : 0.5 fehlgeordnet ist. In der Struktur von **23** wurden zwei CH₂Cl₂-Moleküle gefunden. Eines der beiden ist fehlgeordnet, wobei die Cl(2)- und Cl(2a)-Positionen je eine Besetzung von 0.5 haben; das zweite nichtfehlgeordnete CH₂Cl₂-Molekül zeigt eine Besetzung von 0.5. Alle C-Cl-Bindungen in diesen Lösungsmittelmolekülen wurden auf ihre theoretische Länge mit einer geschätzten Standardabweichung von 0.02 Å festgesetzt.¹⁶²

Mit Ausnahme von **24** wurde an allen Strukturen eine Absorptionskorrektur durchgeführt, die entweder empirisch mit Hilfe von DIFABS (Platon)¹⁶³ ([PPN]**1**, [PPN]**5**, [PPN]**10**, **21**, **22**, **23**, **27**) oder ebenfalls empirisch unter Verwendung von ψ -Scans¹⁶⁴ ([PPN]**2**, **7**, **17**, **18**, **19**) erfolgte. Im Fall von **26** wurde eine numerische Absorptionskorrektur¹⁶⁵ vorgenommen.

Alle Strukturabbildungen wurden mit Hilfe des Programms ZORTEP¹⁶⁶ (anisotrope, thermische Ellipsoide, 50%-Wahrscheinlichkeitsgrad) angefertigt. Die kristallographischen Daten für die Strukturen sind im folgenden tabellarisch zusammengefaßt.

Komplex	[PPN]1
Verbindung	[PPN][Ru ₃ Ir(CO) ₁₃]
Formel	C ₄₉ H ₃₀ IrNO ₁₃ P ₂ Ru ₃
Kristallfarbe	rot
Kristallform	Pfättchen
Kristallgröße [mm ³]	0.42 x 0.23 x 0.19
M _r [g/mol]	1398.15
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	16.650(8)
b [Å]	19.793(9)
c [Å]	25.580(10)
α [°]	69.96(3)
β [°]	70.83(5)
γ [°]	82.35(4)
V [Å ³]	7478(6)
Z	6
D _c [g/cm ³]	1.863
μ [mm ⁻¹]	3.477
Meßtemperatur	223(2)
Absorptionkorrektur	DIFABS
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.831, 1.214
F(000)	4044
θ Scan-Bereich [°]	2.08 - 20.00
gemessene Reflexe	13916
unabhängige Reflexe	13916
beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	11261
endgültige R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.0920
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0709, wR2 = 0.1017
Goof	1.073
Maximum δ/σ	0.592
Restelektronendichte: max [e/Å ³]	2.474
min [e/Å ³]	-1.405

Komplex	[PPN]2
Verbindung	[PPN][Os ₃ Ir(μ ₂ -CO)(CO) ₁₂]
Formel	C ₄₉ H ₃₀ IrNO ₁₃ Os ₃ P ₂
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm ³]	0.57 x 0.418 x 0.304
M _r [g/mol]	1665.48
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	18.003(6)
b [Å]	16.965(4)
c [Å]	18.237(7)
α [°]	90
β [°]	116.56(2)
γ [°]	90
V [Å ³]	4982(3)
Z	4
D _c [g/cm ³]	2.220
μ [mm ⁻¹]	10.417
Meßtemperatur	293(2)
Absorptionkorrektur	ψ-Scans
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.0248, 0.0538
F(000)	3080
θ Scan-Bereich [°]	2.24 - 25.48
gemessene Reflexe	9240
unabhängige Reflexe	9240
beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6643
endgültige R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1162
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.1069, wR2 = 0.1359
GooF	1.183
Maximum δ/σ	0.002
Restelektronendichte: max [e/ Å ³]	1.582
min [e/ Å ³]	-1.474

Komplex	[PPN]5
Verbindung	[PPN][$(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_9$]
Formel	$\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{IrNO}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$
Kristallfarbe	gelb-braun
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm^3]	0.46 x 0.27 x 0.23
M_r [g/mol]	1372.16
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	14.726(2)
b [Å]	19.613(2)
c [Å]	16.931(4)
α [°]	90
β [°]	99.188(13)
γ [°]	90
V [Å ³]	4827(2)
Z	4
D_c [g/cm ³]	1.888
μ [mm ⁻¹]	3.588
Meßtemperatur	293(2)
Absorptionkorrektur	DIFABS
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.719, 1.335
$F(000)$	2648
θ Scan-Bereich [°]	2.08 - 25.51
gemessene Reflexe	8987
unabhängige Reflexe	8987
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	7519
endgültige R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0454$, $wR2 = 0.0632$
R -Indices (alle Daten)	$R1 = 0.0831$, $wR2 = 0.1127$
GooF	1.115
Maximum δ/σ	-0.046
Restelektronendichte: max [e/Å ³]	1.393
min [e/Å ³]	-1.121

Komplex	7
Verbindung	$(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$
Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{IrO}_{12}\text{Ru}_3$
Kristallfarbe	gelb
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm^3]	0.61 x 0.19 x 0.11
M_r [g/mol]	834.55
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.3165(8)
b [Å]	9.2037(7)
c [Å]	13.714(2)
α [°]	82.601(10)
β [°]	80.252(9)
γ [°]	68.772(9)
V [Å ³]	961.8(2)
Z	2
D_c [g/cm ³]	2.882
μ [mm ⁻¹]	9.264
Meßtemperatur	293(3)
Absorptionkorrektur	ψ -Scans
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.2359, 0.1002
$F(000)$	760
θ Scan-Bereich [°]	2.38 - 25.53
Gemessene Reflexe	3571
Unabhängige Reflexe	3571
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3276
Endgültige R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0328$, $wR2 = 0.0751$
R -Indices (alle Daten)	$R1 = 0.0384$, $wR2 = 0.0803$
Goof	1.148
Maximum δ/σ	0.064
Restelektronendichte: max [e/Å ³]	1.397
min [e/Å ³]	-1.633

Komplex	[PPN]10
Verbindung	[PPN][(μ_2 -H) $_2$ Ru $_3$ Ir(μ_2 -CO) $_3$ (CO) $_9$ - (PPh $_3$)] · CH $_2$ Cl $_2$
Formel	C $_{65}$ H $_{47}$ IrNO $_{11}$ P $_3$ Ru $_3$ · CH $_2$ Cl $_2$
Kristallfarbe	gelb
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm 3]	0.6 x 0.5 x 0.4
M $_r$ [g/mol]	1691.4(3)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
a [Å]	11.4993(11)
b [Å]	11.9977(12)
c [Å]	13.4472(14)
α [°]	70.267(12)
β [°]	70.502(11)
γ [°]	80.084(12)
V [Å 3]	1642.4(3)
Z	1
D $_c$ [g/cm 3]	1.710
μ [mm $^{-1}$]	2.909
Meßtemperatur	223(2)
Absorptionkorrektur	DIFABS
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.266, 0.718
F(000)	828
θ Scan-Bereich [°]	2.07 - 25.81
gemessene Reflexe	12809
unabhängige Reflexe	10611
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	10149
endgültige R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0619
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0623
Goof	1.010
Maximum δ/σ	0.050
Restelektronendichte: max [e/ Å 3]	0.698
min [e/ Å 3]	-1.161

Komplex	17
Verbindung	(μ_2 -H) ₃ Ru ₃ Ir(CO) ₁₁ (PMe ₃)
Formel	C ₁₄ H ₁₂ IrO ₁₁ PRu ₃
Kristallfarbe	rot
Kristallform	Pyramiden
Kristallgröße [mm ³]	0.5 x 0.5 x 0.5
M _r [g/mol]	882.62
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
a [Å]	8.2039(6)
b [Å]	16.3686(9)
c [Å]	8.6575(5)
α [°]	90
β [°]	98.746(6)
γ [°]	90
V [Å ³]	1149.07(12)
Z	2
D _c [g/cm ³]	2.551
μ [mm ⁻¹]	7.825
Meßtemperatur	293(2)
Absorptionkorrektur	ψ-Scans
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.0365, 0.0656
F(000)	816
θ Scan-Bereich [°]	2.38 - 25.47
gemessene Reflexe	2210
unabhängige Reflexe	2210
beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2162
endgültige R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0772
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0780
GooF	1.158
Maximum δ/σ	0.000
Restelektronendichte: max [e/ Å ³]	1.544
min [e/ Å ³]	-0.993

Komplex	18
Verbindung	$(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}$
Formel	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{IrO}_{14}\text{PRu}_3$
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm^3]	0.91 x 0.72 x 0.45
M_r [g/mol]	1116.81
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	10.317(4)
b [Å]	10.936(2)
c [Å]	15.924(7)
α [°]	82.88(3)
β [°]	78.47(3)
γ [°]	81.40(3)
V [Å ³]	1732.4(11)
Z	2
D_c [g/cm ³]	2.141
μ [mm ⁻¹]	5.222
Meßtemperatur	293(2)
Absorptionkorrektur	ψ -Scans
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.0462, 0.1144
$F(000)$	1056
θ Scan-Bereich [°]	2.03 - 25.47
Gemessene Reflexe	6428
Unabhängige Reflexe	6428
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6003
Endgültige R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0357$, $wR2 = 0.0976$
R -Indices (alle Daten)	$R1 = 0.0423$, $wR2 = 0.1125$
Goof	1.285
Maximum δ/σ	0.198
Restelektronendichte: max [$e/\text{Å}^3$]	1.215
min [$e/\text{Å}^3$]	-1.343

Komplex	19
Verbindung	$(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\text{AsPh}_3)$
Formel	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{AsIrO}_{11}\text{Ru}_3$
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm^3]	0.80 x 0.53 x 0.53
M_r [g/mol]	1112.76
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.356(3)
b [Å]	12.062(4)
c [Å]	14.956(4)
α [°]	99.99(3)
β [°]	94.05(3)
γ [°]	90.67(4)
V [Å ³]	1657.5(9)
Z	2
D_c [g/cm ³]	2.230
μ [mm ⁻¹]	6.388
Meßtemperatur	293(2)
Absorptionkorrektur	ψ -Scans
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.0418, 0.0935
$F(000)$	1044
θ Scan-Bereich [°]	2.01 - 25.47
Gemessene Reflexe	6133
Unabhängige Reflexe	6133
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5858
Endgültige R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0312$, $wR2 = 0.0837$
R -Indices (alle Daten)	$R1 = 0.0344$, $wR2 = 0.0910$
GooF	1.213
Maximum δ/σ	0.111
Restelektronendichte: max [$e/\text{Å}^3$]	1.483
min [$e/\text{Å}^3$]	-1.260

Komplex	21
Verbindung	$(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_3$
Formel	$\text{C}_{60}\text{H}_{100}\text{IrO}_6\text{P}_3\text{Ru}_2$
Kristallfarbe	rot-braun
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm ³]	0.5 x 0.5 x 0.5
M_r [g/mol]	1401.65
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
a [Å]	10.5611(11)
b [Å]	36.539(3)
c [Å]	15.9817(18)
α [°]	90
β [°]	96.444(13)
γ [°]	90
V [Å ³]	6128.3(11)
Z	4
D_c [g/cm ³]	1.522
μ [mm ⁻¹]	2.778
Meßtemperatur	293(2)
Absorptionskorrektur	DIFABS
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.344, 0.766
$F(000)$	2872
θ Scan-Bereich [°]	2.02 - 24.12
Gemessene Reflexe	36155
Unabhängige Reflexe	9618
Beobachtete Reflexe [$l > 2\sigma(l)$]	5576
Endgültige R -Indices [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0.0847$, $wR2 = 0.1050$
R -Indices (alle Daten)	$R1 = 0.1414$, $wR2 = 0.1189$
GooF	0.904
Maximum δ/σ	0.001
Restelektronendichte: max [e/ Å ³]	1.055
min [e/ Å ³]	-0.749

Komplex	22
Verbindung	(μ_2 -H) ₂ Os ₂ Ir ₂ (CO) ₁₀ (PCy ₃) ₂
Formel	C ₄₆ H ₆₈ Ir ₂ O ₁₀ Os ₂ P ₂
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm ³]	0.3 x 0.3 x 0.12
M _r [g/mol]	1607.74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	11.2395(18)
b [Å]	21.072(2)
c [Å]	21.672(4)
α [°]	90
β [°]	90.663(19)
γ [°]	90
V [Å ³]	5132.4(13)
Z	4
D _c [g/cm ³]	2.081
μ [mm ⁻¹]	10.219
Meßtemperatur	223(2)
Absorptionkorrektur	DIFABS
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.108, 0.573
F(000)	3040
θ Scan-Bereich [°]	1.93 - 25.90
Gemessene Reflexe	39937
Unabhängige Reflexe	9580
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6450
Endgültige R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0549
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0549, wR2 = 0.0584
Goof	0.813
Maximum δ/σ	0.002
Restelektronendichte: max [e/ Å ³]	1.596
min [e/ Å ³]	-1.244

Komplex	23
Verbindung	$\text{H}(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Ir}(\text{CO})_8(\text{PCy}_3)_3 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Formel	$\text{C}_{62}\text{H}_{102}\text{IrO}_8\text{P}_3\text{Os}_3 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Kristallfarbe	weinrot
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm ³]	0.500 x 0.300 x 0.125
M_r [g/mol]	1957.53
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	11.8686(14)
b [Å]	14.4986(19)
c [Å]	21.715(3)
α [°]	86.376(15)
β [°]	86.201(15)
γ [°]	71.193(14)
V [Å ³]	3526.0(8)
Z	2
D_c [g/cm ³]	1.844
μ [mm ⁻¹]	7.500
Meßtemperatur	223(2)
Absorptionskorrektur	DIFABS
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.105, 0.570
$F(000)$	1900
θ Scan-Bereich [°]	2.09 - 25.78
Gemessene Reflexe	26771
Unabhängige Reflexe	12589
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9525
Endgültige R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0564$, $wR2 = 0.1388$
R -Indices (alle Daten)	$R1 = 0.0737$, $wR2 = 0.1477$
Goof	0.937
Maximum δ/σ	0.001
Restelektronendichte: max [e/ Å ³]	2.570
min [e/ Å ³]	-3.454

Komplex	24
Verbindung	HRu ₂ Ir(CO) ₅ (μ ₂ -dppm) ₃ · CH ₂ Cl ₂
Formel	C ₈₀ H ₆₇ IrO ₅ P ₆ Ru ₂ · CH ₂ Cl ₂
Kristallfarbe	rot
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm ³]	0.5 x 0.5 x 0.5
M _r [g/mol]	1773.42
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
a [Å]	15.2445(11)
b [Å]	20.4073(14)
c [Å]	24.0560(18)
α [°]	90
β [°]	91.805(9)
γ [°]	90
V [Å ³]	7480.1(9)
Z	4
D _c [g/cm ³]	1.575
μ [mm ⁻¹]	2.424
Meßtemperatur	293(2)
Absorptionkorrektur	keine
Transmissionsfaktoren (min, max)	-
F(000)	3536
θ Scan-Bereich [°]	1.97 - 25.92
Gemessene Reflexe	58095
Unabhängige Reflexe	13739
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9948
Endgültige R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1265
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0673; wR2 = 0.1366
Goof	0.981
Maximum δ/σ	0.004
Restelektronendichte: max [e/Å ³]	2.166
min [e/Å ³]	-1.886

Komplex	26
Verbindung	$\text{Ru}_4\text{Ir}(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-CCH}_3)$
Formel	$\text{C}_{17}\text{H}_3\text{IrO}_{15}\text{Ru}_4$
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm^3]	0.61 x 0.38 x 0.30
M_r [g/mol]	1043.67
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_1$
a [Å]	9.03(1)
b [Å]	11.960(1)
c [Å]	22.346(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	2413(3)
Z	4
D_c [g/cm ³]	2.872
μ [mm ⁻¹]	8.013
Meßtemperatur	293(2)
Absorptionkorrektur	FACEIT
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.0882, 0.2062
$F(000)$	1912
θ Scan-Bereich [°]	2.43 - 25.52
Gemessene Reflexe	5057
Unabhängige Reflexe	4422
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4165
Endgültige R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0589, wR2 = 0.1490$
R -Indices (alle Daten)	$R1 = 0.0629, wR2 = 0.1556$
GooF	1.058
Maximum δ/σ	0.127
Restelektronendichte: max [$e/\text{Å}^3$]	1.120
min [$e/\text{Å}^3$]	-1.044

Komplex	[PPN]27 · [PPN]5
Verbindung	0.5 [PPN][(μ_2 -H)Ru ₁ Ir(μ_2 -CO) ₃ (CO) ₉ - (μ_2 -OCH ₃)] · 0.5 [PPN][(μ_2 -H) ₂ Ru ₃ Ir- (μ_2 -CO) ₃ (CO) ₉]
Formel	0.5 C ₄₉ H ₃₄ Ni ₁ O ₁₃ P ₂ Ru ₃ · 0.5 C ₄₈ H ₃₂ - Ni ₁ O ₁₂ P ₂ Ru ₃
Kristallfarbe	orange gelb
Kristallform	Quader
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.35 x 0.15
M _r [g/mol]	1387.11
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	14.966(1)
b [Å]	19.743(1)
c [Å]	17.077(1)
α [°]	90
β [°]	98.541(10)
γ [°]	90
V [Å ³]	4989.8(7)
Z	4
D _c [g/cm ³]	1.846
μ [mm ⁻¹]	3.675
Meßtemperatur	293(2)
Absorptionkorrektur	DIFABS
Transmissionsfaktoren (min, max)	0.168, 0.640
F(000)	2680
θ Scan-Bereich [°]	1.98 - 26.04
Gemessene Reflexe	38776
Unabhängige Reflexe	9673
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	5302
Endgültige R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0588, wR2 = 0.1501
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.1042, wR2 = 0.1674
GooF	0.880
Maximum δ/σ	0.015
Restelektronendichte: max [e/ Å ³]	4.108
min [e/ Å ³]	-1.592

LITERATURLISTE

- 1 F. A. Cotton, *Quart. Rev.*, **20** (1966) 389.
- 2 J. Dewar und H. O. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A76** (1905) 558 ; **A78** (1907) 97, 108.
- 3 C. Wei und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 1351.
- 4 B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 1457.
- 5 B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 1473.
- 6 G. Süss-Fink und M. Jahncke, in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Eds. R. D. Adams und F. A. Cotton, Wiley-VCH, New York, (1998) 167 ; W. L. Gladfelter und K. J. Roesselet, in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. D. F. Shriver, H. D. Kaesz und R. D. Adams, VCH, New York, (1990) 329.
- 7 P. Braunstein und J. Rosé, in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. D. F. Shriver, H. D. Kaesz und R. D. Adams, VCH, New York, (1990) 443.
- 8 J. S. Bradley, in *Metal Clusters*, Ed. M. Moskovits, Wiley-Interscience, New York, (1986) 105.
- 9 G. Süss-Fink und G. Hermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 735.
- 10 G. Meister, G. Rheinwald, H. Stæckli-Evans und G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 3215.
- 11 D. A. Roberts und G. L. Geoffroy, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, Pergamon, Oxford, **Vol. 6** (1982) 763 ; R. D. Adams, in *Comprehensive Organometallic Chemistry 2*, Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Elsevier, Oxford, **Vol. 10** (1995) 1.
- 12 P. Braunstein und J. Rosé, in *Comprehensive Organometallic Chemistry 2*, Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Elsevier, Oxford, **Vol. 10** (1995) 351.
- 13 E. Rosenberg und R. M. Laine, in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Eds. R. D. Adams und F. A. Cotton, Wiley-VCH, New York, (1998) 1.
- 14 G. Süss-Fink und G. Meister, *Adv. Inorg. Chem.*, **35** (1993) 41.
- 15 M. Gauß, A. Seidel, P. Torrance und P. Heymanns, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds. B. Cornils und W. A. Herrmann, VCH, Weinheim, **Vol. I** (1996) 104.
- 16 M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts und S. A. Taylor, *Catal. Today*, **18** (1993) 325.
- 17 P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley und M. J. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 2187.
- 18 *Chem. Ind. (London)*, (1996) 483; *Chem. Br.*, 32 (1996) No 10; *Eur. Chem. News*, (1-7 July 1996) 19.

- 19 C. S. Garland, M. F. Giles und J. G. Sunley, *Eur. Pat. App.* (to BP), 94306506.0, (1995).
- 20 P. C. Steinhardt, W. L. Gladfelter, A. D. Harley, J. R. Fox und G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 332.
- 21 (a) E. Roland und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, **2** (1983) 183; (b) E. Roland und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **118** (1985) 1133.
- 22 M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Koyasu, T. Kodama und Y. Uchida, *Organometallics*, **2** (1983) 292.
- 23 A. Fumagalli, D. Italia, M. C. Malatesta, G. Ciani, M. Moret und A. Sironi, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 1765.
- 24 A. Fumagalli, M. Bianchi, M. C. Malatesta, G. Ciani, M. Moret und A. Sironi, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 1324.
- 25 E. W. Burkhardt und G. L. Geoffroy, *J. Organomet. Chem.*, **198** (1980) 179.
- 26 F. Fumagalli, S. Martinengo, G. Ciani, M. Moret und A. Sironi, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 2900.
- 27 A. Fumagalli, F. Demartin und A. Sironi, *J. Organomet. Chem.*, **279** (1985) C33.
- 28 A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, R. Della Pergola, B. T. Heaton und D. O. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 886; A. Ceriotti, G. Longoni, R. Della Pergola und B. T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1433.
- 29 T. Beringhelli, A. Ceriotti, G. Ciani, G. D'Alfonso, L. Garlaschelli, R. Della Pergola, M. Moret und A. Sironi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 199.
- 30 A. Fumagalli und G. Ciani, *J. Organomet. Chem.*, **272** (1984) 91; A. Fumagalli, T. F. Koetzle und F. Takusagawa, *J. Organomet. Chem.*, **362** (1989) 197.
- 31 A. Fumagalli, R. Della Pergola, F. Bonacina, L. Garlaschelli, M. Moret und A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 165.
- 32 A. Ceriotti, P. Chini, A. Fumagalli, T. F. Koetzle, G. Longoni und F. Takusagawa, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 1363.
- 33 E. Brivio, A. Ceriotti, R. Della Pergola, L. Garlaschelli, M. Manassero und M. Sansoni, *J. Cluster Sci.*, **6** (1995) 271.
- 34 A. Fumagalli, T. F. Koetzle und F. Takusagawa, *J. Organomet. Chem.*, **213** (1981) 365.
- 35 A. Ceriotti, R. Della Pergola, L. Garlaschelli, M. Manassero, N. Masciocchi und M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 2357.
- 36 M. I. Bruce und B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1141; M. I. Bruce und B. K. Nicholson, *Organometallics*, **3** (1984) 101.
- 37 J. Evans, P. M. Stroud und M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 1017.

- 38 H. J. Kakkonen, L. Tunkkari, M. Ahlgrèn, J. Pursiainen und T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **496** (1995) 93.
- 39 R. Della Pergola, L. Garlaschelli, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi und M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 127.
- 40 B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raitlby, S. N. Azman, B. Syed-Mustaffa, M. J. Taylor, K. H. Whitmire und W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2111.
- 41 L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, F. G. A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 155.
- 42 L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, F. G. A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 171.
- 43 D. Y. Jan, L. Y. Hsu, W. L. Hsu und S. G. Shore, *Organometallics*, **6** (1987) 274.
- 44 S. G. Shore, W. L. Hsu, C. R. Weisenberg, M. L. Caste, M. R. Churchill und C. Bueno, *Organometallics*, **1** (1982) 1405.
- 45 P. Chini, L. Colli und M. Peraldo, *Gazz. Chim. Ital.*, **90** (1960) 1005.
- 46 M. J. Mays und R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1444.
- 47 D. B. W. Yawney und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 502.
- 48 M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Uchida, K. Yasufuku und H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, (1981) 143.
- 49 J. Pursiainen, P. Hirva und T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **419** (1991) 193.
- 50 M. Hidai, Y. Koyasu, M. Yokota, M. Orisaku und Y. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 3951.
- 51 J. Knight und M. J. Mays, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 711.
- 52 J. Pursiainen, T. A. Pakkanen und J. Jääskeläinen, *J. Organomet. Chem.*, **285** (1985) 85.
- 53 J. R. Moss und W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, **23** (1970) C23.
- 54 E. Roland und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 714; E. Roland und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20** (1981) 679.
- 55 J. Pursiainen, T. A. Pakkanen, B. T. Heaton, C. Seregni und R. G. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 681.
- 56 A. Ceriotti, R. Della Pergola, L. Garlaschelli, F. Laschi, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni und P. Zanello, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 3349.
- 57 P. Chini und B. T. Heaton, *Top. Curr. Chem.*, **71** (1977) 1.
- 58 G. L. Geoffroy und W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7565.
- 59 L. J. Farrugia, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **44** (1988) 221.
- 60 C. P. Horwitz, E. M. Holt und D. F. Shriver, *Organometallics*, **4** (1985) 1117.

- 61 S. Bhaduri, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby and D. J. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 343.
- 62 W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy und J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 2569.
- 63 D. E. Fjare, D. G. Keyes und W. L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.*, **250** (1983) 383.
- 64 P. Sundberg, B. Norén, B. F. G. Johnson, J. Lewis und P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **353** (1988) 383.
- 65 J. Pursiainen und T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 2449.
- 66 H. J. Kakkonen, M. Ahlgrèn, T. A. Pakkanen und J. Pursiainen, *J. Organomet. Chem.*, **482** (1994) 279.
- 67 R. Della Pergola, L. Garlaschelli, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi und G. Longoni, *J. Organomet. Chem.*, **352** (1988) C59.
- 68 C. G. Cooke und M. J. Mays, *J. Organomet. Chem.*, **74** (1974) 449.
- 69 C. G. Cooke und M. J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 455.
- 70 B. T. Huie, C. B. Knobler und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3059.
- 71 R. G. Teller, R. D. Wilson, R. K. McMullan, T. F. Koetzle und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3071.
- 72 J. Pursiainen und T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **309** (1986) 187.
- 73 H. Matsuzaka, T. Kodama, Y. Uchida und M. Hidai, *Organometallics*, **7** (1988) 1608.
- 74 J. Pursiainen, M. Ahlgrèn, T. A. Pakkanen und J. Valkonen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 1147.
- 75 H. J. Kakkonen, M. Ahlgrèn, J. Pursiainen und T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **507** (1996) 147.
- 76 R. J. Haines, N. D. C. T. Steen, M. Laing und P. Sommerville, *J. Organomet. Chem.*, **198** (1980) C72.
- 77 H. Vahrenkamp und E. J. Wucherer, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 715.
- 78 J. Pursiainen und T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) 353.
- 79 J. R. Galsworthy, C. E. Housecroft und A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1995) 2639.
- 80 J.-L. LeGrand, W. E. Lindsell und K. McCullough, *J. Organomet. Chem.*, **413** (1991) 321.
- 81 J. R. Galsworthy, C. E. Housecroft, D. M. Matthews, R. Ostrander und A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 69.
- 82 M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor und K. Henrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 959.

- 83 H. Jungbluth, G. Süß-Fink, M. A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, *Organometallics*, **9** (1990) 1670.
- 84 H.-C. Böttcher, M. Graf und K. Merzweiler, *J. Organomet. Chem.*, **531** (1997) 107.
- 85 H.-C. Böttcher, M. Graf und K. Merzweiler, *J. Organomet. Chem.*, **534** (1997) 43.
- 86 (a) A. U. Härkönen, M. Ahlgrèn, T. A. Pakkanen und J. Pursiainen, *Organometallics*, **16** (1997) 689; (b) A. U. Härkönen, M. Ahlgrèn, T. A. Pakkanen und J. Pursiainen, *J. Organomet. Chem.*, **530** (1997) 191.
- 87 (a) J. Evans, P. M. Stroud und M. Webster, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1029; (b) J. Evans, P. M. Stroud und M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 2027.
- 88 R. D. Adams, I. T. Horváth und B. E. Segmüller, *Organometallics*, **1** (1982) 1537.
- 89 G. Süß-Fink, S. Haak, V. Ferrand und H. Stöckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 3861.
- 90 G. Süß-Fink, S. Haak, V. Ferrand und H. Stöckli-Evans, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- 91 B. F. G. Johnson und R. E. Benfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1554.
- 92 R. Roulet, *Chimia*, **50** (1996) 629.
- 93 B. F. G. Johnson, J. Lewis und T. W. Matheson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 441.
- 94 R. H. Crabtree und M. Lavin, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 805.
- 95 V. Ferrand, persönliche Mitteilung.
- 96 J. A. Connor, in *Transition Metal Clusters*, Ed. B. F. G. Johnson, John Wiley & Sons, Chichester, (1980) 345.
- 97 D. B. W. Yawney und R. J. Doedens, *Inorg. Chem.*, **4** (1972) 838.
- 98 S. A. R. Knox, J. P. Koepke, M. A. Andrews und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 3942.
- 99 E. Rosenberg und R. M. Laine, in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Eds. R. D. Adams und F. A. Cotton, Wiley-VCH, New York, (1998) 23.
- 100 C. Elschenbroich und A. Salzer, in *Organometallchemie*, 3. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart, (1993) 279.
- 101 H. J. Kakkonen, M. Ahlgrèn, J. Pursiainen und T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **491** (1995) 195.
- 102 G. Süß-Fink, S. Haak, V. Ferrand, A. Neels und H. Stöckli-Evans, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 103 B. F. G. Johnson und A. Rodgers, in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. D. F. Shriver, H. D. Kaesz und R. D. Adams, VCH, New York, (1990) 303.

- 104 B. F. G. Johnson, J. Lewis und M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1876.
- 105 G. Süss-Fink, I. Godefroy, V. Ferrand, A. Neels und H. Stöckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 515.
- 106 G. Süss-Fink, I. Godefroy, V. Ferrand, A. Neels, H. Stöckli-Evans, J.-Y. Saillard und S. Kahlal, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 107 S. Haak, G. Süss-Fink, A. Neels und H. Stöckli-Evans, *Polyhedron*, in Vorbereitung.
- 108 C. Couture und D. H. Farrar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2253.
- 109 S. Aime, R. Gobetto und E. Valls, *Inorg. Chim. Acta*, **275-276** (1998) 521 sowie Referenzen 1 - 3, 5 und 6.
- 110 P. Ewing und L. J. Farrugia, *Organometallics*, **7** (1988) 871.
- 111 L. J. Farrugia und S. E. Rae, *Organometallics*, **10** (1991) 3919.
- 112 L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, J. L. Spencer, F. G. A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 260.
- 113 L. J. Farrugia, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44** (1988) 1307.
- 114 M. Angoletta, L. Malatesta und G. Caglio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2131.
- 115 M. H. A. Benvenuti, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, B. E. Mann und S. Naylor, *Organometallics*, **12** (1993) 2947.
- 116 H.-H. Wang, A. L. Casalnuovo, B. J. Johnson, A. M. Mueting und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 325.
- 117 T. M. Gilbert, F. J. Hollander und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3508.
- 118 H. A. Mirza, J. J. Vittal und R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 1327.
- 119 G. L. Geoffroy, in *Metal Clusters in Catalysis*, Eds. B. C. Gates, L. Gucci und H. Knözinger, Elsevier, Amsterdam, (1986) 1.
- 120 S. Jääskeläinen, J. Pursiainen und T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **487** (1995) 197.
- 121 K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18** (1976) 1.
- 122 C. R. Eady, J. M. Fernandez, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 421.
- 123 J. M. Fernandez, B. F. G. Johnson; J. Lewis und P. R. Raithby, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 3086.
- 124 K. Kwek, N. J. Taylor und A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 4636.
- 125 L. R. Beanan und J. B. Keister, *Organometallics*, **4** (1985) 1713; L. R. Beanan, Z. A. Rahman und J. B. Keister, *Organometallics*, **2** (1983) 1062.

- 126 P. W. Sutton und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 261.
- 127 R. D. Adams, J. E. Babin und M. Tasi, *Organometallics*, **7** (1988) 503.
- 128 A. Gourdon und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, **388** (1990) 195.
- 129 J. Rankin, A. D. Poole, A. C. Benyei und D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997) 1835.
- 130 (a) F. E. Paulik und J. F. Roth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 1578; (b) D. Brodzki, B. Denise und G. Pannetier, *J. Mol. Catal.*, **2** (1977) 149; (c) T. Mizoroki, T. Matsumoto und A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52** (1979) 479.
- 131 D. Forster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1639.
- 132 A. Haynes, J. M. Pearson, P. W. Vickers, J. P. H. Charmant und P. M. Maitlis, *Inorg. Chim. Acta*, **270** (1998) 382.
- 133 T. Ghaffar, H. Adams, P. M. Maitlis, G. J. Sunley, M. J. Baker und A. Haynes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1998) 1023.
- 134 A. Haynes, J. McNish und J. M. Pearson, *J. Organomet. Chem.*, **551** (1998) 339.
- 135 J. M. Pearson, A. Haynes, G. E. Morris, G. J. Sunley und P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1045.
- 136 T. Ohnishi, T. Yamakawa und S. Shinoda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 789 sowie die Referenzen 2 und 3 darin.
- 137 L.-C. Yang, T. Yamakawa und S. Shinoda, *J. Mol. Catal. A*, **130** (1998) 249.
- 138 G. Bitsi und G. Jenner, *Appl. Catal.*, **21** (1986) 201.
- 139 G. Jenner und G. Bitsi, *J. Mol. Catal.*, **40** (1987) 71.
- 140 A. A. Kelkar, D. S. Kolhe und R. V. Chaudhari, *J. Organomet. Chem.*, **430** (1992) 111.
- 141 S. Rossi, J. Pursiainen und T. A. Pakkanen, *Organometallics*, **10** (1991) 1390.
- 142 R. D. Adams, J. A. Belinski, *J. Cluster Sci.*, **1** (1990) 319.
- 143 A. U. Härkönen, M. Ahlgren, T. A. Pakkanen und J. Pursiainen, *J. Organomet. Chem.*, **519** (1996) 205.
- 144 L. J. Farrugia, A. G. Orpen und F. G. A. Stone, *Polyhedron*, **2** (1983) 171.
- 145 G. R. Steinmetz, A. D. Harley und G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 2985.
- 146 B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raitliby und C. Zuccaro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 716.
- 147 L. J. Farrugia, A. D. Miles und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2437.
- 148 V. F. Allen, R. Mason und P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.*, **140** (1977) 297.
- 149 M. R. Churchill und H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 2391.
- 150 S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, **4** (1969) 1.

- 151 E. Stahl, in *Dünnschicht-Chromatographie. Ein Laboratoriumsbuch*, 2. Aufl.; Springer, Berlin, (1967).
- 152 Merck, *Mitteilungen zur Dünnschichtchromatographie*, (1985).
- 153 D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, in *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford, (1988).
- 154 Organikum, 18., berichtigte Auflage, DVW, Berlin, (1990) 638.
- 155 M. I. Bruce, C. M. Jensen und N. L. Jones, *Inorg. Synth.*, **26** (1989) 259.
- 156 S. R. Drake und P. A. Loveday, *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 230.
- 157 F. P. Pruchnik, K. Wajda-Hermanowicz und M. Koralewicz, *J. Organomet. Chem.*, **384** (1990) 381.
- 158 L. Garlaschelli, P. Chini und S. Martinengo, *Gazz. Chim. Ital.*, **112** (1982) 285.
- 159 V. Ferrand, G. Süß-Fink, A. Neels und H. Stöckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- 160 SHELXS86 bzw. SHELXS97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **46** (1990) 467.
- 161 SHELXL93 bzw. SHELXL97, G. M. Sheldrick: Ein Programm für Kristallstrukturverfeinerungen, Universität Göttingen, Deutschland (1993 bzw. 1997).
- 162 International Tables for Crystallography C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, (1995).
- 163 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **46** (1990) 158.
- 164 A. C. T. North, D. C. Phillips und F. C. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1986) 351.
- 165 Programm zur Absorptionkorrektur, Stoe Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland.
- 166 C. K. Johnson, ZORTEP, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, modifiziert für PC von L. Zsolnai und H. Pritzkow, Universität Heidelberg, Deutschland (1994).