

Synthese, Struktur und Charakterisierung homo- und heteronuklearer Nitridokomplexe

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2004

vorgelegt von
Simon Schwarz

Tag der mündlichen Prüfung: 16.04.2004

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Schweda

3. Berichterstatter: Prof. Dr. A. C. Filippou

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2001 bis Februar 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Joachim Strähle

danke ich sehr herzlich für das Thema dieser Arbeit, seine ständige Gesprächsbereitschaft und die angenehmen Arbeitsbedingungen.

Ich danke ...

E. Niquet, Dr. C. Maichle-Mössmer, M. Richter und K.-H. Ableitner für die Hilfe und Unterstützung bei den Kristallstrukturanalysen an den CAD4's.

Dr. M. Ströbele und H.-J. Kolb für die Kristallstrukturanalysen am IPDS.

Frau R. Raus für ihre große Hilfe im Umgang mit den Universitätsbehörden.

Herrn W. Bock für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn H. Bartholomä und Herrn Dr. R. Müller für die Aufnahme der vielen Massenspektren.

E. Niquet für die große Hilfe bei der Anfertigung von Schakal-Bildern.

G. Pivoriunas für die große Hilfe bei der Anfertigung von Corel-Draw-Bildern.

Dr. U. Weisser, Dr. J. Glaser, E. Niquet und M. Neukirch für die Hilfe und Unterstützung bei den magnetischen Messungen.

M. Richter, C. F. B. da Silva, E. Niquet, Dr. C. Maichle-Mössmer, J. Kaiser und G. Pivoriunas für ihre ständige Hilfsbereitschaft.

Frau Dr. U. Weisser, Frau Dr. C. Maichle-Mössmer sowie dem Grammatikspezialisten C. F. B. da Silva für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

der Kaffeerunde im 4. und 9. Stock, dem Freitagsbierteam, sowie allen anderen, die hier vergessen worden sind.

*Für Barbara, Martha, Maria
und Kerstin*

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	2
2.1. Bindungsverhältnisse des Nitridoliganden.....	2
2.2. IR-Spektroskopie.....	3
3. Ergebnisse und Diskussion	5
<i>Nitridobrücken ausgehend von [ReNCl₄]⁻</i>	
3.1. A ₂ [{(THF)Cl ₄ Re≡N} ₂ PtCl ₂] (A = (Ph ₄ P) ⁺ , [(n-Bu) ₄ N] ⁺).....	5
3.1.1. Allgemein.....	5
3.1.2. Spektroskopische Untersuchung.....	6
3.1.3. Strukturanalyse von [(n-Bu) ₄ N] ₂ [(THF)Cl ₄ Re≡N] ₂ PtCl ₂ ·2 CH ₂ Cl ₂ ... 8	8
3.1.4. Strukturanalyse von [(n-Bu) ₄ N] ₂ [(THF)Cl ₄ Re≡N] ₂ PtCl ₂ ·THF.....	9
3.1.5. Strukturanalyse von (PPh ₄) ₂ [(THF)Cl ₄ Re≡N] ₂ PtCl ₂	10
3.1.6. Diskussion der Struktur.....	12
3.1.7. Magnetische Eigenschaften.....	13
3.2. [(L)Cl ₄ Re≡N] ₂ PtCl ₂] ²⁻ (L=H ₂ O, NMP).....	18
3.2.1. Allgemein.....	18
3.2.2. Spektroskopische Untersuchung.....	19
3.2.3. Strukturanalyse von [(n-Bu) ₄ N] ₂ [(H ₂ O)Cl ₄ Re≡N] ₂ PtCl ₂].....	21
3.2.4. Strukturanalyse von (PPh ₄) ₂ [(NMP)Cl ₄ Re≡N] ₂ PtCl ₂].....	23
3.2.5. Diskussion der Struktur.....	24
3.3. [(n-Bu) ₄ N] ₂ [(H ₂ O)Cl ₄ Re≡N-PtCl ₂] ₂	26
3.3.1. Allgemein.....	26
3.3.2. Spektroskopische Untersuchung.....	26
3.3.3. Strukturanalyse von [(n-Bu) ₄ N] ₂ [(H ₂ O)Cl ₄ Re≡N-PtCl ₂] ₂	27
3.3.4. Diskussion der Struktur.....	29
3.3.5. Magnetische Eigenschaften.....	30
3.4. [(n-Bu) ₄ N] ₂ [(THF)Cl ₄ Re≡N] ₂ PdCl ₂].....	32
3.4.1. Allgemein.....	32
3.4.2. Spektroskopische Untersuchung.....	32

3.4.3. Strukturanalyse von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$	33
3.4.4. Diskussion der Struktur.....	34
3.5. $(\text{PPh}_4)_2[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\text{-PdCl}(\mu\text{-Cl})]_2$	36
3.5.1. Allgemein.....	36
3.5.2. Spektroskopische Untersuchung.....	36
3.5.3. Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)_2[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\text{-PdCl}(\mu\text{-Cl})]_2$	38
3.5.4. Diskussion der Struktur.....	40
3.5.5. Magnetische Eigenschaften.....	41
3.6. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$	43
3.6.1. Allgemein.....	43
3.6.2. Spektroskopische Untersuchung.....	43
3.6.3. Strukturanalyse von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$	44
3.6.4. Diskussion der Struktur.....	46
3.6.5. Magnetische Eigenschaften.....	48
3.7. $(\text{PPh}_4)[\text{ReNX}_4]$ (X=Cl, Br).....	49
3.7.1. Allgemein.....	49
3.7.2. Spektroskopische Untersuchung.....	50
3.7.3. Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$	51
3.7.4. Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)[\text{ReNBr}_4]$	53
3.7.5. Magnetische Eigenschaften.....	55
3.8. $(\text{PPh}_4)_3[\text{Re}_2\text{NCl}_{10}]$	57
3.8.1. Allgemein.....	57
3.8.2. Spektroskopische Untersuchung.....	57
3.8.3. Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)_3[\text{Re}_2\text{NCl}_{10}]$	59
3.8.4. Diskussion der Struktur.....	62
3.8.5. Magnetische Eigenschaften.....	63

Nitridbrücken ausgehend von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$

3.9. $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{MCl}_2]$ (M=Pd,Pt).....	65
3.9.1. Allgemein.....	65
3.9.2. Spektroskopische Untersuchung.....	66
3.9.3. Strukturanalyse von $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$	68
3.9.4. Strukturanalyse von $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	70

3.9.5. Diskussion der Struktur.....	72
3.9.6. Magnetische Eigenschaften.....	74
3.10. [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-MCl(COD)] (M=Rh,Ir).....	75
3.10.1. Allgemein.....	75
3.10.2. Spektroskopische Untersuchung.....	75
3.10.3. Strukturanalyse von [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-RhCl(COD)].....	77
3.10.4. Strukturanalyse von [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-IrCl(COD)].....	80
3.10.5. Diskussion der Struktur.....	83
3.10.6. Magnetische Eigenschaften.....	84
3.11. [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-IrCl ₂ (Cp*)] und [(Me ₂ PhP) ₂ (PhCN)Cl ₂ Re≡N-RhCl ₂ (Cp*)].....	85
3.11.1. Allgemein.....	85
3.11.2. Spektroskopische Untersuchung.....	85
3.11.3. Strukturanalyse von [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-IrCl ₂ (Cp*)].....	87
3.11.4. Strukturanalyse von [(Me ₂ PhP) ₂ (PhCN)Cl ₂ Re≡N-RhCl ₂ (Cp*)].....	90
3.11.5. Diskussion der Struktur.....	93
3.11.6. Magnetische Eigenschaften.....	94
3.12. [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-RuCl ₂ (C ₆ H ₆)].....	94
3.12.1. Allgemein.....	95
3.12.2. Spektroskopische Untersuchung.....	95
3.12.3. Strukturanalyse von [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-RuCl ₂ (C ₆ H ₆)].....	97
3.12.4. Diskussion der Struktur.....	99
3.12.5. Magnetische Eigenschaften.....	102
3.13. [(Me ₂ PhP) ₃ Br ₂ Re≡N-ZnBr ₂ (OPMe ₂ Ph)].....	103
3.13.1. Allgemein.....	103
3.13.2. Spektroskopische Untersuchung.....	104
3.13.3. Strukturanalyse von [(Me ₂ PhP) ₃ Br ₂ Re≡N-ZnBr ₂ (OPMe ₂ Ph)].....	105
3.13.4. Diskussion der Struktur.....	106
3.13.5. Magnetische Eigenschaften.....	108
3.14. [{(Me ₂ PhP) ₂ (OC)Cl ₂ Re≡N-} ₂ ReNCl ₂ (PMe ₂ Ph)].....	110
3.14.1. Allgemein.....	110
3.14.2. Spektroskopische Untersuchung.....	111
3.14.3. Strukturanalyse von [{(Me ₂ PhP) ₂ (OC)Cl ₂ Re≡N-} ₂ ReNCl ₂ (PMe ₂ Ph)].....	112
3.14.4. Diskussion der Struktur.....	115

3.15. Umsetzungen mit $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_3]_2$	
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N-OsCl}_2(\text{CO})_3][\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]$ und	
$[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}\}_2\text{ReCl}_4][\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$	116
3.15.1. Allgemein.....	116
3.15.2. Spektroskopische Untersuchung.....	117
3.15.3. Strukturanalyse von	
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N-OsCl}_2(\text{CO})_3][\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]$	118
3.15.4. Diskussion der Struktur.....	121
3.15.5. Strukturanalyse von	
$[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}\}_2\text{ReCl}_4][\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$	123
3.15.6. Diskussion der Struktur.....	127
3.16. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Cl}_3\text{Re}\equiv\text{N-Ph}]$	128
3.16.1. Allgemein.....	128
3.16.2. Spektroskopische Untersuchung.....	129
3.16.3. Strukturanalyse von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Cl}_3\text{Re}\equiv\text{N-Ph}]$	130
3.16.4. Diskussion der Struktur.....	132
3.16.5. Magnetische Eigenschaften.....	133

Nitridobrücken ausgehend von $(\text{PPh}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$

3.17. $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{MCl}_2]$ (M=Pt,Pd).....	134
3.17.1. Allgemein.....	134
3.17.2. Spektroskopische Untersuchung.....	135
3.17.3. Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$	136
3.17.4. Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	138
3.17.5. Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PtBr}_2]$	140
3.17.6. Diskussion der Struktur.....	142
3.17.7. Magnetische Eigenschaften.....	143
3.18. $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$ und $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$	144
3.18.1. Allgemein.....	144
3.18.2. Spektroskopische Untersuchung.....	144
3.18.3. Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$	146
3.18.4. Strukturanalyse von $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$	149
3.18.5. Diskussion der Struktur.....	152
3.18.6. Magnetische Eigenschaften.....	153

Nitridobrücken ausgehend von $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{OsN}]$

3.19. $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{Os}\equiv\text{N-RhCl}(\text{COD})]$	155
3.19.1. Allgemein.....	155
3.19.2. Spektroskopische Untersuchung.....	155
3.19.3. Strukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{Os}\equiv\text{N-RhCl}(\text{COD})]$	156
3.19.4. Diskussion der Struktur.....	159
3.19.5. Magnetische Eigenschaften.....	160
4. Experimenteller Teil.....	161
4.1. Allgemeines.....	161
4.2. Ausgangsverbindungen.....	161
4.2.1. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][(\text{THF})\text{ReNCl}_4]$	161
4.2.2. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ und $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$	161
4.2.3. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReO}_4]$ und $(\text{PPh}_4)[\text{ReO}_4]$	162
4.2.4. KReO_4	163
4.2.5. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReN}]$	163
4.2.6. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$	163
4.2.7. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ReNCl}_2]$	163
4.2.8. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ReOCl}_3]$	164
4.2.9. $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{OsNCl}_3]$	164
4.2.10. $(\text{PPh}_4)[\text{OsNCl}_4]$	164
4.2.11. $(\text{PPh}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$	164
4.2.12. $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$	165
4.2.13. Weitere Ausgangsverbindungen.....	165
4.2.14. Käuflich erworbene Chemikalien.....	165
4.2.15. Überlassene Chemikalien.....	165
4.3. Umsetzungen.....	166
4.3.1. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	166
4.3.2. $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	166
4.3.3. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	166
4.3.4. $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{NMP})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	167
4.3.5. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N-PtCl}(\mu\text{-Cl})_2]$	167

4.3.6. [(<i>n</i> -Bu) ₄ N] ₂ [{(THF)Cl ₄ Re≡N} ₂ PdCl ₂]	167
4.3.7. (PPh ₄) ₂ [(THF)Cl ₄ Re≡N-PdCl(μ-Cl)] ₂	167
4.3.8. [(<i>n</i> -Bu) ₄ N] ₂ [Pd ₃ Cl ₈]	168
4.3.9. (PPh ₄)[ReNBr ₄]	168
4.3.10. (PPh ₄) ₃ [Re ₂ NCl ₁₀]	168
4.3.11. [{(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N } ₂ PdCl ₂]	169
4.3.12. [{(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N } ₂ PtCl ₂]	169
4.3.13. [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-RhCl(COD)]	169
4.3.14. [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-IrCl(COD)]	170
4.3.15. [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-IrCl ₂ (Cp*)]	170
4.3.16. [(Me ₂ PhP) ₂ (PhCN)Cl ₂ Re≡N-RhCl ₂ (Cp*)]	170
4.3.17. [(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-RuCl ₂ (C ₆ H ₆)]	171
4.3.18. [(Me ₂ PhP) ₃ Br ₂ Re≡N-NiBr ₂ (OPMe ₂ Ph)]	171
4.3.19. [{(Me ₂ PhP) ₂ (OC)Cl ₂ Re≡N } ₂ ReNCl ₂ (PMe ₂ Ph)]	171
4.3.20. [(Me ₂ PhP) ₃ (PhCN)ClRe≡N-OsCl ₂ (CO) ₃][OsCl ₃ (CO) ₃] und [{(Me ₂ PhP) ₃ (PhCN)ClRe≡N } ₂ ReCl ₄][OsCl ₄ (CO) ₂]	172
4.3.21. (PPh ₄) ₂ [{O ₃ Os≡N } ₂ PdCl ₂]	172
4.3.22. (PPh ₄) ₂ [{O ₃ Os≡N } ₂ PtX ₂] (X= Cl, Br)	172
4.3.23. (PPh ₄)[O ₃ Os≡N-IrCl(COD)]	173
4.3.24. (PPh ₄)[O ₃ Os≡N-IrCl ₂ (Cp*)]	173
4.3.25. [(Ph ₃ Sb) ₂ Cl ₃ Os≡N-RhCl(COD)]	173
4.4. Analysenmethoden	174
4.4.1. Elementaranalyse	174
4.4.2. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen	174
4.4.3. Schwingungsspektren	174
4.4.4. Magnetische Messungen	175
4.4.5. Massenspektren	175
4.4.6. Verwendete Rechenprogramme	175
4.4.7. Hinterlegungsdaten	176
4.4.8. Hinterlegungsnummern	177
4.4.9. Publikationsliste	177
5. Zusammenfassung	179
6. Anhang	186
6.1. Abkürzungsverzeichnis	186

6.2. Definitionen.....	187
6.4.1. R-Werte.....	187
6.4.2. Auslenkungsparameter.....	187
6.3. Lage- und Auslenkungsparameter.....	188
6.3.1. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	188
6.3.2. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot\text{THF}$	189
6.3.3. $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	190
6.3.4. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	192
6.3.5. $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{NMP})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	193
6.3.6. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}-\text{PtCl}(\mu\text{-Cl})_2]$	194
6.3.7. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]\cdot\text{THF}$	195
6.3.8. $(\text{PPh}_4)_2[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}-\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})_2]$	197
6.3.9. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$	198
6.3.10. $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$	200
6.3.11. $(\text{PPh}_4)[\text{ReNBr}_4]$	200
6.3.12. $(\text{PPh}_4)_3[\text{Re}_2\text{NCl}_{10}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	201
6.3.13. $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	204
6.3.14. $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	205
6.3.15. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{RhCl}(\text{COD})]$	207
6.3.16. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{IrCl}(\text{COD})]$	208
6.3.17. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]\cdot(\text{PhCN})$	210
6.3.18. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{RhCl}_2(\text{Cp}^*)]\cdot(\text{PhCN})$	212
6.3.19. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]\cdot(\text{PhCN})$	214
6.3.20. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{NiBr}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$	215
6.3.21. $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{OC})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]\cdot 2\text{THF}$	217
6.3.22. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}-\text{OsCl}_2(\text{CO})_3][\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]$	219
6.3.23. $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}\}_2\text{ReCl}_4][\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$	221
6.3.24. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Cl}_3\text{Re}\equiv\text{N}-\text{Ph}]$	225
6.3.25. $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$	226
6.3.26. $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	227
6.3.27. $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PtBr}_2]$	228
6.3.28. $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}-\text{IrCl}(\text{COD})]$	229
6.3.29. $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}-\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$	231

6.3.30. $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{Os}\equiv\text{N-RhCl}(\text{COD})]$	232
7. Literatur	235

1. Einleitung

Der Nitridoligand ist neben dem Carbinliganden der stärkste bekannte π -Elektronendonator. Als terminaler Ligand hat er formal einen Bindungsgrad der einer Dreifachbindung entspricht [1]. Als eine Folge dieser π -Donorwechselwirkungen sind die zum Nitridostickstoff *trans*-ständigen Liganden leichter austauschbar (*trans*-Effekt). Im Allgemeinen äußern sich die starken π -Donorwechselwirkungen darin, dass die Bindungen zu den Liganden in *trans*-Position verlängert sind (*trans*-Einfluss).

Nitridokomplexe sind auf Grund ihrer Eigenschaften für zahlreiche Forschungsbereiche interessant. In der Medizin werden Technetium-Komplexe mit terminalem Nitridoliganden als Markierungssubstanzen in der nuklearmedizinischen Diagnostik eingesetzt [2]. Auf Grund der Ähnlichkeit mit dem leichteren Homologen werden Rheniumkomplexe als Modellspezies für die analogen Technetium-Komplexe verwendet.

Nitridokomplexe des Molybdäns werden als Katalysatoren bei der Olefinmetathese eingesetzt und treten vermutlich in der Natur bei der Stickstoffassimilation als Zwischenprodukte auf [3].

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Komplexe mit Nitridobrücken zu synthetisieren und zu charakterisieren. Die Synthese erfolgt dabei durch Addition von Lewis-Säuren an den terminalen Nitridoliganden geeigneter Nitridokomplexe. Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Synthese neuer nitridoverbrückter Verbindungen ausgehend von den Rhenium-Nitridokomplexen $[\text{ReNCl}_4]^-$ [4] und $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ [5] sowie den Osmium-Nitridokomplexen $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ [6] und $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{OsN}]$ [7].

Zur Strukturaufklärung diente hauptsächlich die Kristallstrukturanalyse, unterstützt durch andere Untersuchungsmethoden wie FT-IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektroskopie und magnetische Messungen.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Bindungsverhältnisse des Nitridoliganden

Der Nitridoligand ist zu vielen Bindungsfunktionen fähig. Abbildung 1 stellt die bisher nachgewiesenen Bindungsfunktionen des Nitridoliganden dar.

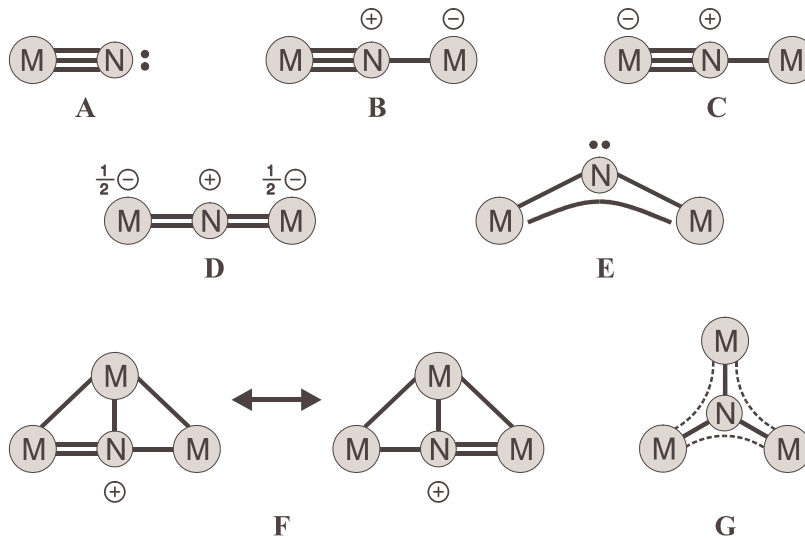


Abbildung 1: Bisher nachgewiesene Bindungsfunktionen des Nitridoliganden.

A: terminal, **B:** asymmetrische, lineare Brücke vom Donor-Akzeptor-Typ, **C:** asymmetrische, lineare Brücke mit Kovalenzbindung, **D:** Symmetrische lineare Brücke, **E:** gewinkelte Brücke, **F:** T-förmige Anordnung, **G:** trigonal-planare M_3N -Gruppierung.

Terminaler Ligand $M\equiv N$:

Beim terminalen Nitridoliganden ist die (M-N)-Bindung extrem kurz; die Werte liegen zwischen 166 pm (Mo) und 157 pm (Ru) [1]. Formal entspricht dieser Bindungsgrad einer Dreifachbindung. Die (M-N)-Bindung lässt sich als Überlagerung einer σ - und zwei aufeinander senkrecht stehender, entarteter π -Bindungen verstehen. Die beiden π -Bindungen entstehen durch Überlappung von zwei besetzten p-Orbitalen des Stickstoffs mit zwei geeigneten unbesetzten d-Orbitalen des Metalls. Deshalb liegt das Metallzentrum meist in hohen Oxidationsstufen vor. Das freie Elektronenpaar verleiht dem Nitridoliganden nur schwach basische Eigenschaften.

Asymmetrische Brücken

Unter bestimmten Voraussetzungen vermag das freie Elektronenpaar am Nitridoliganden in gestreckter Anordnung eine weitere, wesentlich schwächere Bindung zum nächsten Metallzentrum zu bilden [1]. Durch die Fortsetzung der Bindungsachse gemäß $(M\equiv N-M\equiv N-)$ entstehen sowohl Polymere mit einer Kolumnarstruktur, wie sie im ReNCl_4 angetroffen wird, als auch Tetramere wie bei MoNCl_3 [1]. In beiden Strukturen hat das Metallzentrum abwechselnd einen langen und einen kurzen Abstand zum Nitridostickstoff. Während die kurze Bindung als $(M\equiv N)$ -Dreifachbindung zu verstehen ist, entspricht die lange Bindung einem σ -Typ. Hier überlappt das besetzte sp -Orbital des Stickstoffs mit einem unbesetzten d^2sp^3 -Orbital des Metalls. Die zur Hybridisierung des Metalls benötigten Orbitale d_{z^2} und p_z werden durch den σ -Anteil der $(M\equiv N)$ -Dreifachbindung sehr beansprucht, was zu schwachen σ -Wechselwirkung in trans-Stellung zur π -Bindung führt. In cis-Stellung zur $(M\equiv N)$ -Dreifachbindung tritt diese Beanspruchung nicht auf, weshalb die senkrechte Anordnung der langen und kurzen $(M-N)$ -Abstände bevorzugt wird. Diese Anordnung führt zur Bildung von tetrameren Moleküleinheiten, die bei solchen Komplexen viel häufiger anzutreffen sind, als die lineare Anordnung [1].

Symmetrische Brücken

Symmetrische Nitridobrücken konnten bisher nur in einigen zweikernigen Komplexen, wie zum Beispiel beim $[\text{Nb}_2\text{NBr}_{10}]^{3-}$ [8] oder beim $\text{K}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{OH}_2)_2]$ [9] gefunden werden. Die $(M=N)$ -Bindungen können als Doppelbindungen angesehen werden. Neben zwei σ -Bindungen bildet der Nitridoligand mit den zueinander senkrecht stehenden p -Orbitalen des Stickstoffatoms zwei entartete $d_\pi-p_\pi-d_\pi$ -Dreizentren- π -Molekülorbitale. Diese sind jeweils mit einem Elektronenpaar besetzt [1].

2.2. IR-Spektroskopie

Sehr gut eignet sich die IR-Spektroskopie zur Betrachtung von Nitridokomplexen, da auf Grund der starken Änderung des Dipolmoments die Valenzschwingungen von $M-N$ -Bindungen mit Mehrfachbindungsanteil intensive Absorptionsbanden in sehr charakteristischen Frequenzbereichen zeigen. Zusätzlich sind die Banden auf Grund fehlender Kopplungen mit anderen Schwingungen relativ scharf.

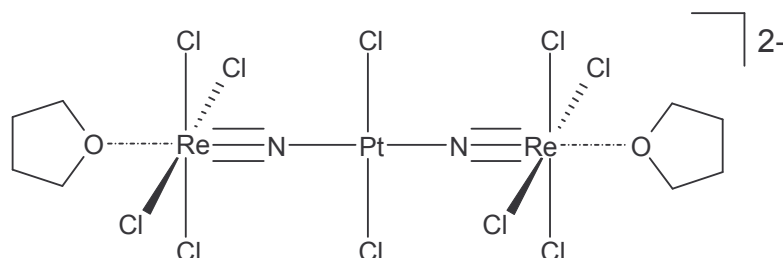
Verbindungen mit asymmetrischen Nitridobrücken zeigen analog zum terminalen Typ eine Absorption im Bereich von 1000 bis 1100 cm^{-1} , was der Valenzschwingung der kurzen (M-N)-Bindung entspricht. Die Lage der langen (M-N)-Bindung wird unterhalb von 200 cm^{-1} vermutet [1].

Bei Komplexen mit symmetrischen Brücken unterscheidet man zwischen einer symmetrischen (ν_s) und einer antisymmetrischen Valenzschwingung (ν_{as}). Letztere erscheint wieder zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} . Bei der symmetrischen Schwingung bleibt das N-Atom in Ruhe, was zur Absorption im sehr langwelligen Bereich führt [1].

Bei den Bandenlagen sind Ausnahmen durch die π -Bindungskonkurrenz anderer Liganden möglich, die eine langwellige Verschiebung verursachen. Bei Vorliegen des Metallatoms in den Oxidationsstufen (+V) oder (+IV) verschiebt sich die Bande auf etwa 950 cm^{-1} . Bei strukturell vergleichbaren Spezies steigt sie, je nach Stellung des Metalls im PSE von links nach rechts und meist auch von oben nach unten an. Dies ist auf die in diesen Richtungen zunehmende π -Überlappungsfähigkeit der Metalle zurückzuführen [1].

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. A₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (A = (Ph₄P), [(n-Bu)₄N])



3.1.1. Allgemeines

Die freie Koordinationsstelle in Transstellung zum terminalen Nitridoliganden des Rhenium(VI)-Komplexes [ReNCl₄]⁻ kann durch Lewis-Basen, wie z.B. THF [10], Pyridin [11] oder H₂O [12,13] eingenommen werden. Dadurch sollten sich die basischen Eigenschaften des terminalen Nitridoliganden verstärken. Bei den Umsetzungen mit Lewis-Säuren gelang es bisher nicht, die Bildung einer Nitridobrücke nachzuweisen, wenn die Reaktion ohne Zusatz von koordinierendem Lösungsmittel ausgeführt wurde.

Bei der Umsetzung von [(n-Bu)₄N][ReNCl₄] mit PtCl₂(NCPh)₂ in THF entsteht in einer Gleichgewichtsreaktion der luftstabile Komplex [(n-Bu)₄N]₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**1**). Das Gleichgewicht liegt dabei leicht auf der Seite des Produktes. Eine Erhöhung der Ausbeute erreicht man durch Verwendung von (PPh₄)⁺ als Gegenion, da das Tetraphenylphosphoniumsalz (PPh₄)₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**2**) deutlich schlechter in THF löslich ist als das entsprechende Tetra-*n*-butylammoniumsalz.



3.1.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die Ausbildung einer Nitridobrücke zeigt sich durch das Verschwinden der Re-N-Valenzschwingung des terminalen Nitrido-Liganden von [ReNCl₄]⁻ bei 1103 cm⁻¹ [14] bzw. [(THF)ReNCl₄]⁻ bei 1092 cm⁻¹ [10].

Im IR-Spektrum von (PPh₄)₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] kann die Re-N-Valenzschwingung einer mittelstarken Bande bei 1026 cm⁻¹ zugeordnet werden. In dem bandenreichen Spektrum ergibt sich die Zuordnung aus dem Vergleich mit dem Spektrum des analogen ¹⁵N-Nitridokomplexes. Hier wird die Re-N-Valenzschwingung bei 985 cm⁻¹ gefunden.

Schwingung [cm ⁻¹]		v(Re≡N)	v(Re-Cl)	v(Pt-Cl)
[(<i>n</i> -Bu) ₄ N][ReNCl ₄]	[14]	1103 st	338 st	
[(<i>n</i> -Bu) ₄ N][(THF)ReNCl ₄]	[10]	1092 st	318 st	
[(<i>n</i> -Bu) ₄ N] ₂ [{(THF)Cl ₄ Re≡N} ₂ PtCl ₂]	(1)	1025 st	326 sst	351 st
(PPh ₄)[ReNCl ₄]	(9)	1101 st	340 sst	
(PPh ₄)[Re ¹⁵ NCl ₄]	[15]	1066 st	341 sst	
(PPh ₄) ₂ [{(THF)Cl ₄ Re≡N} ₂ PtCl ₂]	(2a)	1026 m	323 sst	344 m
(PPh ₄) ₂ [{(THF)Cl ₄ Re≡ ¹⁵ N} ₂ PtCl ₂]	(2b)	985 m	323 sst	344 m
PtCl ₂ (NCPh) ₂	[16]			350 st

Tabelle 1: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **1** und **2** im Vergleich mit den Edukten.

In den FAB(-)-Massenspektren können die intensivsten Banden den Rhenium-Komplexfragmente [ReNCl₃]⁻ und [ReNCl₄]⁻ zugeordnet werden. Das in Transstellung zum Nitridoliganden koordinierte THF-Molekül wird vermutlich auf Grund des Transeffekts am leichtesten abgespalten, da ausnahmslos Fragmente ohne THF-Ligand gefunden werden. Die Massen 697, 571 und 536 deuten auf die Stabilität der Nitridobrücke Re≡N-Pt hin (vgl. Tabelle 2).

Erwartungsgemäß wird im FAB(+)-Massenspektrum die Masse 339 für das Kation (PPh₄)⁺ als intensivstes Signal beobachtet.

	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(-)	607	8	[ReNCl ₄ PtCl ₂] ⁻
	571	8	[ReNCl ₄ PtCl] ⁻
	536	10	[ReNCl ₄ Pt] ⁻
	341	80	[ReNCl ₄] ⁻
	306	100	[ReNCl ₃] ⁻
FAB(+)	339	100	(PPh ₄) ⁺

Tabelle 2: Gefundene Fragmente in FAB(+)- und FAB(-)-Massenspektrum der Verbindung (PPh₄)₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂].

3.1.3. Kristallstrukturanalyse von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 · 2 CH₂Cl₂)

Formel	C ₄₂ H ₉₂ N ₄ O ₂ Cl ₁₄ Re ₂ Pt
Molmasse [g/mol]	1748,99
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /a (Nr. 88)
Gitterparameter [pm],[°]	a = b = 3186,7(2) c = 1311,2(1)
Volumen [pm ³]	13315(2)·10 ⁶
Z	8
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,745
F(000)	6832
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6,319
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	210
Kristallgröße [mm ³]	0,44 × 0,28 × 0,26
Kristallbeschreibung	rotes Blöckchen
Diffraktometer	IPDS, Stoe
Messmethode	φ-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	25,02
Messbereich h,k,l	-37→37, -35→35, -15→15
Anzahl gemessener Reflexe	61752
Anzahl unabh. Reflexe	5765, [R(int) = 0,0759]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	3404
Zerfall [%]	1
Verfeinerte Parameter	295
R-Werte	R ₁ = 0,0388; wR ₂ = 0,0962
GooF	0,992
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0537P) ²]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,158; 0,631

Tabelle 3: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

3.1.4. Kristallstrukturanalyse von [(n-Bu)₄N]₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂·THF (1 · THF)

Formel	C ₄₄ H ₉₆ N ₄ O ₃ Cl ₁₀ Re ₂ Pt
Molmasse [g/mol]	1651,24
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 2981,3(2) b = 1493,1(1) β = 120,27(1) c = 1670,0(1)
Volumen [pm ³]	6420,3(6)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,708
F(000)	3240
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6,387
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	210
Kristallgröße [mm ³]	0,24 × 0,22 × 0,04
Kristallbeschreibung	rotes Plättchen
Diffraktometer	IPDS, Stoe
Messmethode	φ-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	28,08
Messbereich h,k,l	-39 → 39, -19 → 19, -22 → 21
Anzahl gemessener Reflexe	36413
Anzahl unabh. Reflexe	7672, [R(int) = 0,0807]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	4151
Zerfall [%]	1
Verfeinerte Parameter	278
R-Werte	R ₁ = 0,0605; wR ₂ = 0,1423
GooF	0,955
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0824P) ²]
Absorptionskorrektur	numerisch
T _{min} , T _{max}	0,2632; 0,4214

Tabelle 4: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(n-Bu)₄N]₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂·THF.

3.1.5. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂ (2)

Formel	C ₅₆ H ₅₆ N ₂ O ₂ P ₂ Cl ₁₀ Re ₂ Pt	
Molmasse [g/mol]	1772,96	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1046,89(7)	α = 101,803(8)
	b = 1161,10(7)	β = 110,977(8)
	c = 1360,91(9)	γ = 92,598(8)
Volumen [pm ³]	1499,1(2)·10 ⁶	
Z	1	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,964	
F(000)	850	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6,896	
Strahlung	MoK _α	
Messtemperatur [K]	210	
Kristallgröße [mm ³]	0,20 × 0,20 × 0,10	
Kristallbeschreibung	rot-braunes Plättchen	
Diffraktometer	IPDS, Stoe	
Messmethode	φ-Scans	
Messbereich θ _{max} [°]	27,50	
Messbereich h,k,l	-13→13, -15→15, -17→17	
Anzahl gemessener Reflexe	19383	
Anzahl unabh. Reflexe	6082, [R(int) = 0,0735]	
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	3206	
Zerfall [%]	1	
Verfeinerte Parameter	290	
R-Werte	R ₁ = 0,0939; wR ₂ = 0,2107	
GooF	1,162	
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,1000P) ²]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T _{min} , T _{max}	0,5283; 0,9007	

Tabelle 5: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂.

Bindungslängen [pm]			
Re-N(1)	169,5(7)	Re-Cl(1)	234,5(2)
Pt-N(1)	188,8(6)	Re-Cl(2)	233,2(2)
Re-O(1)	226,0(8)	Re-Cl(3)	234,6(3)
Pt-Cl(5)	230,1(3)	Re-Cl(4)	234,1(2)

Bindungswinkel [°]			
Re-N(1)-Pt	174,4(4)	Cl(1)-Re-Cl(2)	89,1(1)
N(1)-Re-Cl(1)	97,7(3)	Cl(1)-Re-Cl(3)	165,4(1)
N(1)-Re-Cl(2)	95,3(3)	Cl(1)-Re-Cl(4)	89,3(1)
N(1)-Re-Cl(3)	96,8(3)	Cl(2)-Re-Cl(3)	89,5(1)
N(1)-Re-Cl(4)	97,4(3)	Cl(2)-Re-Cl(4)	167,3(1)
N(1)-Re-O(1)	179,7(2)	Cl(3)-Re-Cl(4)	88,9(1)
O(1)-Re-Cl(1)	82,1(2)	N(1)'-Pt-N(1)	180
O(1)-Re-Cl(2)	84,9(2)	N(1)-Pt-Cl(5)'	91,0(2)
O(1)-Re-Cl(3)	83,4(2)	N(1)-Pt-Cl(5)	89,0(2)
O(1)-Re-Cl(4)	82,4(2)	Cl(5)-Pt-Cl(5)'	180

' = -x+1,-y,-z

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in 1·2CH₂Cl₂. Standardabweichungen in Klammern.

3.1.6. Diskussion der Struktur von



Da sich die Abstände und Winkel in den Komplexanionen $[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]^{2-}$ von $1 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$, $1 \cdot \text{THF}$ und **2** nicht grundlegend unterscheiden, sind in Tabelle 6 nur die deutlich genaueren Werte von $1 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ aufgeführt.

In dem zentrosymmetrischen Anion $[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]^{2-}$ koordinieren zwei Komplexe $[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}]^-$ mit ihrem Nitridoliganden in Transanordnung an eine zentrale, lineare PtCl_2 -Einheit. Die resultierenden Nitridobrücken $\text{Re}\equiv\text{N}\text{-Pt}$ sind mit Bindungswinkeln von $178,4^\circ$ nahezu linear. Die Abstände $\text{Re-N}(1) = 169,5 \text{ pm}$ entsprechen einer Dreifachbindung [1,17]. Die Bindungslänge ist im Vergleich zu $161,2 \text{ pm}$ in $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ [14], 162 pm in $(\text{AsPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ [4] oder $163,7 \text{ pm}$ in $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (**9**) aufgrund der Brückenfunktion und der transständigen Koordination des THF-Moleküls etwas aufgeweitet. So findet man im Komplex $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][(\text{THF})\text{ReNCl}_4]$ mit einem transständigen THF-Molekül einen Re-N -Abstand von 165 pm [10]. Der Abstand $\text{Pt-N}(1)$ beträgt $188,8 \text{ pm}$. Eine asymmetrische Nitridobrücke unter Beteiligung eines Platin(II)-komplexfragments liegt auch in der Verbindung *cis*- $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{V}\equiv\text{N}\text{-Pt}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_2$ [18] vor. Hier werden Abstände $\text{V-N} = 160,0 \text{ pm}$ und $\text{Pt-N} = 203,0 \text{ pm}$ gefunden. In diesem Fall und auch in anderen Platin(II)komplexen mit einer Transanordnung der Stickstoffbasen wie beispielsweise $[\text{PtCl}_2(\text{NCPH})_2]$ ($\text{Pt-N} = 198(1) \text{ pm}$ [19]) oder $[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$ ($\text{Pt-N} = 198(1) \text{ pm}$ [20]) sind die Pt-N -Abstände etwas länger, so dass eine deutlich verstärkte Einfachbindung angenommen werden kann. Dafür spricht auch, dass die Summe der Einfachbindungsradien nach *L. Pauling* [21] mit $203,5 \text{ pm}$ angegeben wird. Der Re-O Abstand entspricht mit $226,0(8) \text{ pm}$ einer koordinativen Einfachbindung. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Abstand $\text{Re-O} = 251,6(1) \text{ pm}$ im Komplex $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][(\text{THF})\text{ReNCl}_4]$ [10] zeigt, dass der Transeinfluss des terminalen Nitridoliganden durch die Ausbildung der Nitridobrücke deutlich abgeschwächt wird.

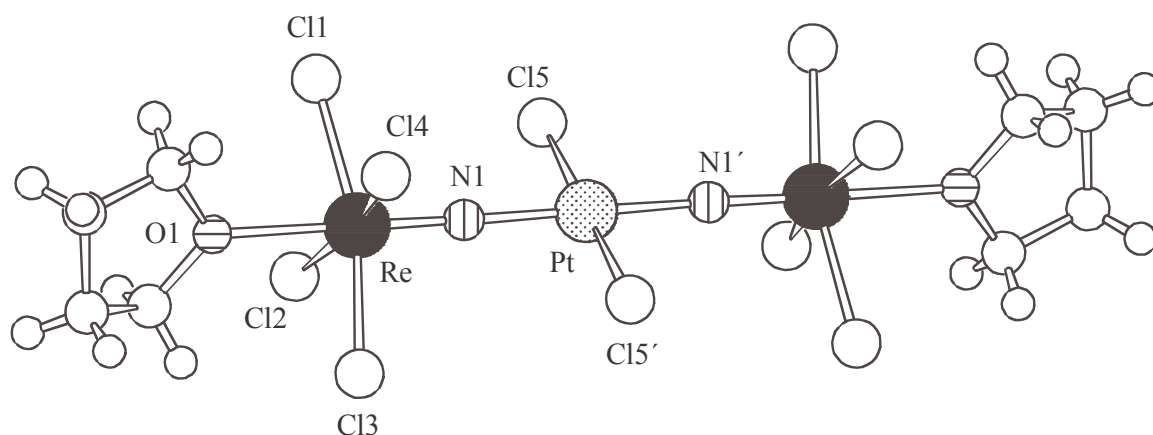


Abbildung 2: Struktur des Anions $[\{(THF)Cl_4Re\equiv N\}_2PtCl_2]^{2-}$.

3.1.7. Magnetische Eigenschaften von $[\{(THF)Cl_4Re\equiv N\}_2PtCl_2]^{2-}$

Im Temperaturbereich von 5-300 K wurden magnetische Messungen von $[(n-Bu)_4N]_2[\{(THF)Cl_4Re\equiv N\}_2PtCl_2] \cdot THF$ (**1** · THF) durchgeführt. Die Verbindung zeigt interessanterweise antiferromagnetisches Verhalten mit einem Neél-Punkt von 30 K, was auf eine Spinkopplung hinweist, die durch die Nitridobrücken vermittelt wird.

Die Spinkopplung ist offenbar selbst bei Raumtemperatur noch schwach wirksam, wie das reduzierte magnetische Moment von 1,5 B.M. gegenüber dem Erwartungswert von 1,73 B.M. für ein ungepaartes Elektron pro Rhenium(VI) zeigt. Daneben kann jedoch auch eine Spin-Bahn-Kopplung für die Reduktion des magnetischen Moments verantwortlich sein.

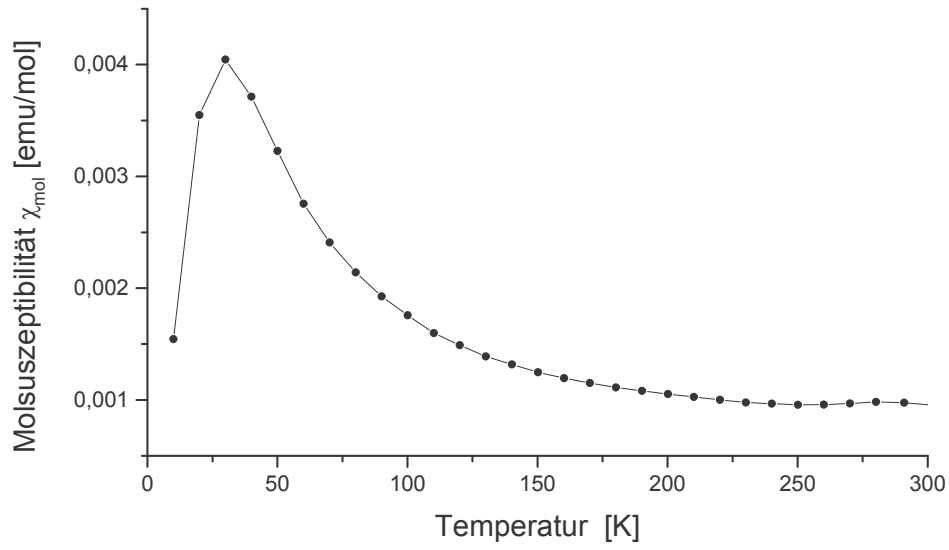


Abbildung 3: Suszeptibilität $\chi_{mol,korr.}$ von 1·THF als Funktion der Temperatur.

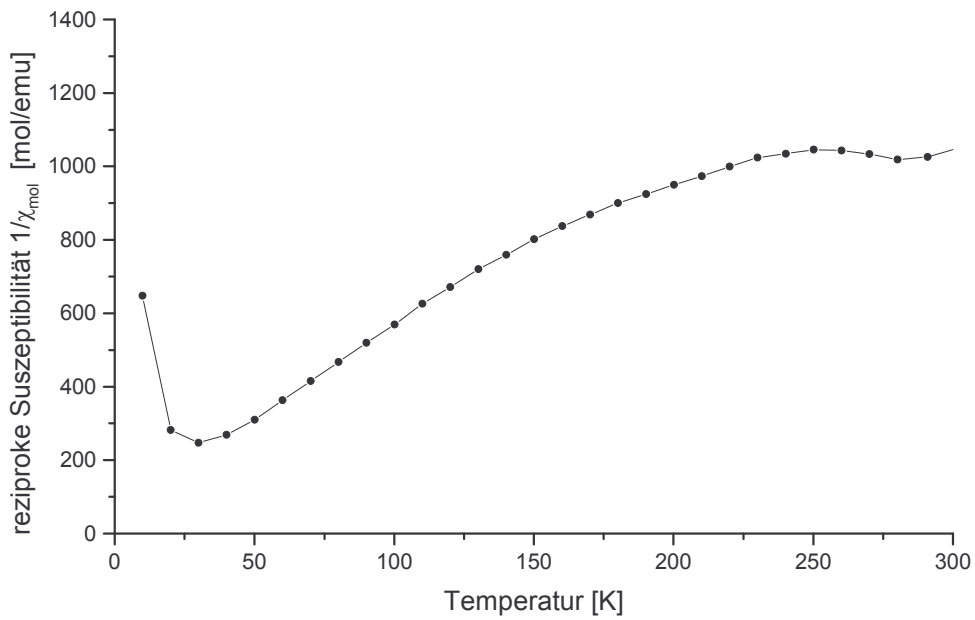


Abbildung 4: Reziproke Suszeptibilität $1/\chi_{mol,korr.}$ von 1·THF als Funktion der Temperatur.

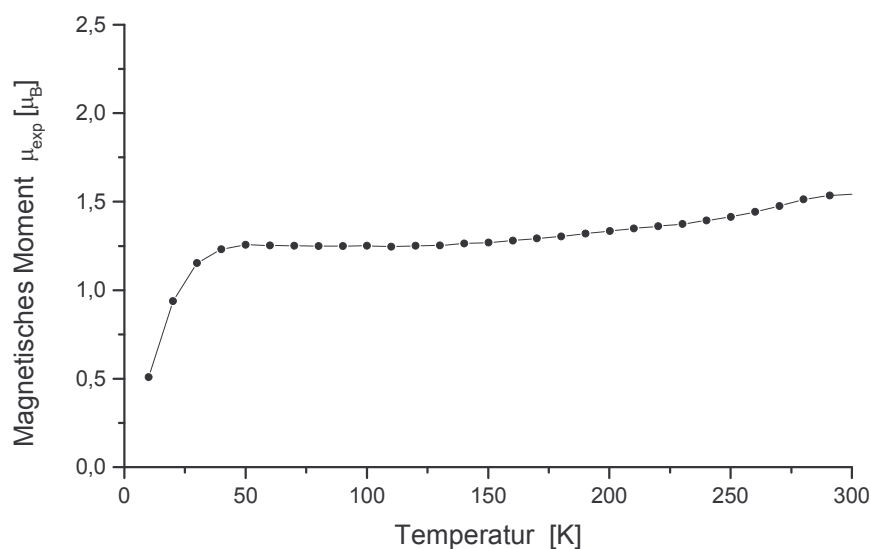


Abbildung 5: Magnetisches Moment μ_{exp} von **1**·THF als Funktion der Temperatur, bezogen auf ein Rhenium-Atom.

Es wurden zahlreiche Messungen von $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ durchgeführt, die allerdings immer eine paramagnetische Verunreinigung aufweisen. Dies ist vermutlich eine Folge der Probeneinführung unter Vakuum. $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ zeigt im Gegensatz zu $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ das Auftreten und die merkliche Intensitätszunahme der Schwingung des terminalen Nitridoliganden im IR-Spektrum nach Anlegen eines Vakuums. Dies legt die Vermutung nahe, dass ein Teil der koordinierten THF-Moleküle (wie in der Verbindung $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][(\text{THF})\text{ReNCl}_4]$ [10]) am Pumpenvakuum ($\sim 10^{-2}$ bis 10^{-3} Bar) abgezogen werden und dadurch die Nitridobrücke zerstört wird. In Folge dessen ist die Kopplung der Spins nicht mehr möglich und führt zum Ansteigen der Suszeptibilitätswerte bei Temperaturen unterhalb des Néel-Punktes.

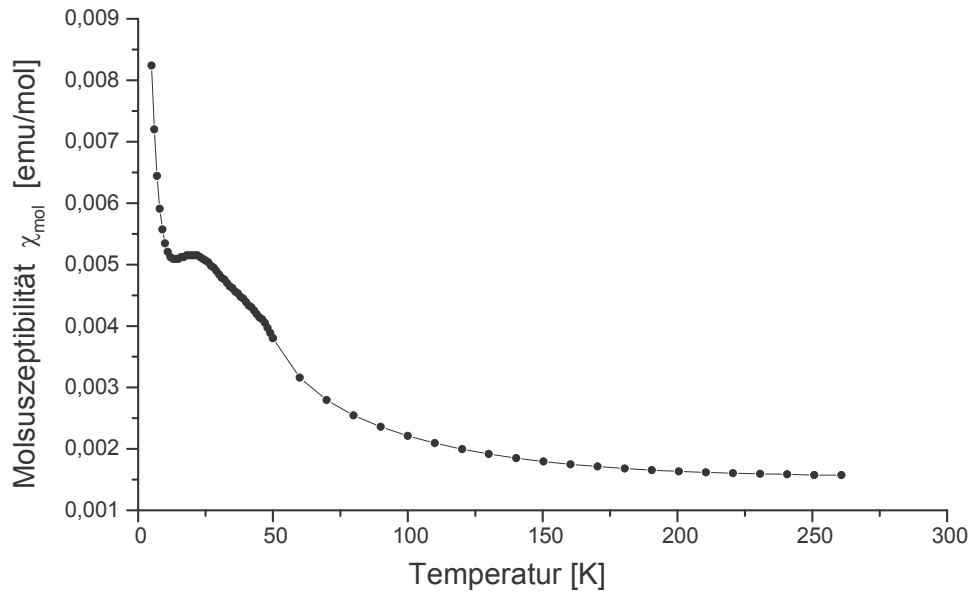


Abbildung 6: Suszeptibilität $\chi_{mol,korr.}$ von **2** als Funktion der Temperatur.

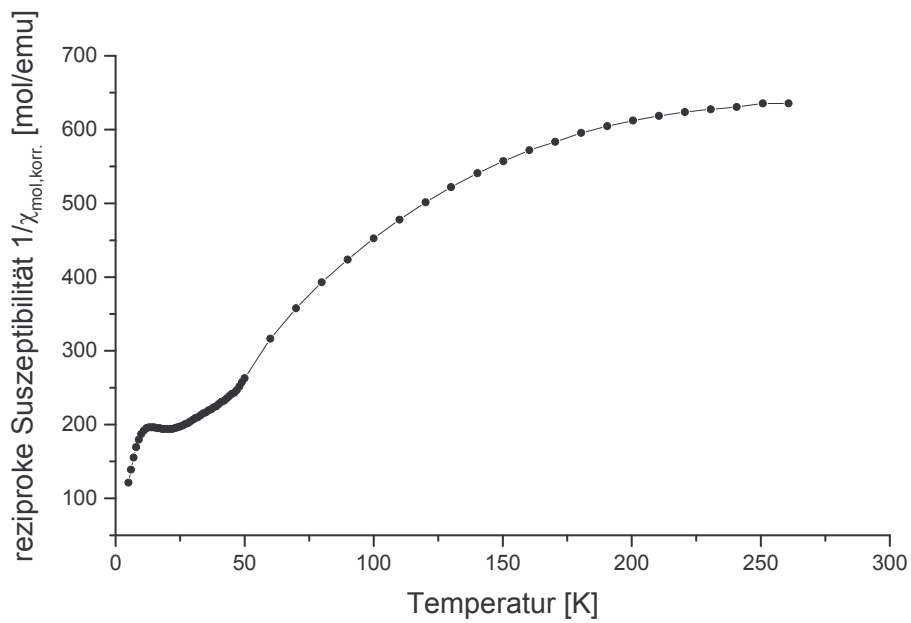


Abbildung 7: Reziproke Suszeptibilität $1/\chi_{mol,korr.}$ von **2** als Funktion der Temperatur

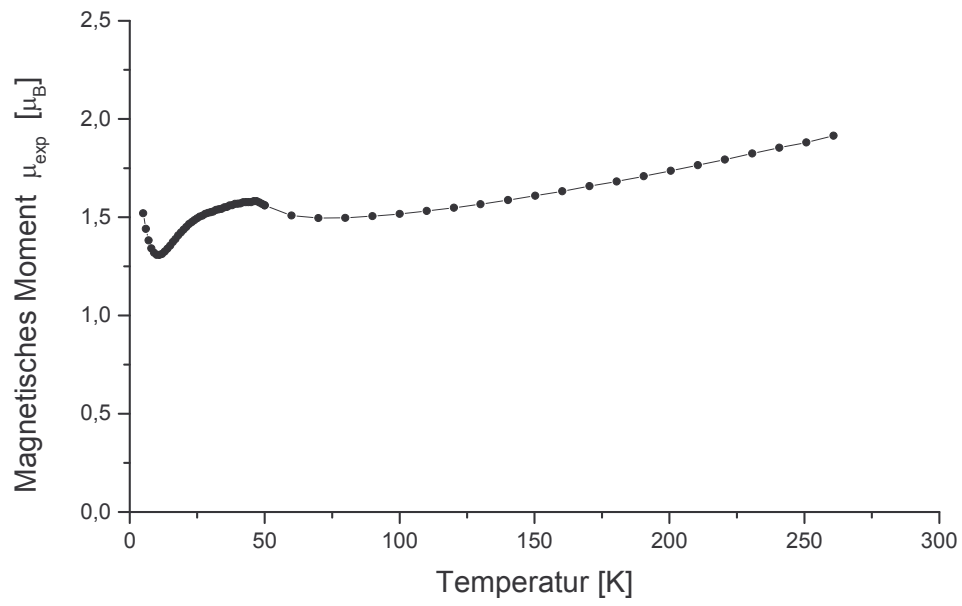
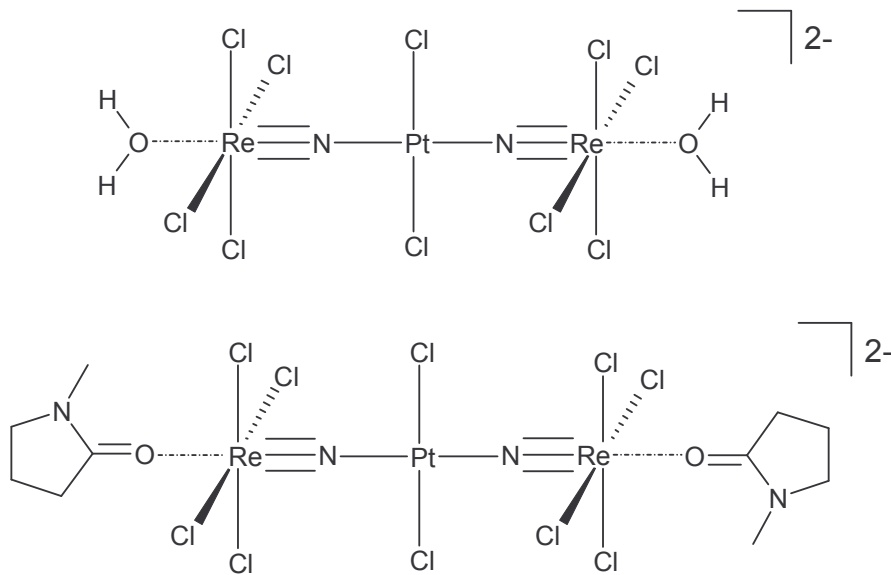


Abbildung 8: Magnetisches Moment μ_{exp} von $(PPh_4)_2\{[(THF)Cl_4Re\equiv N]_2PtCl_2\}$ als Funktion der Temperatur, bezogen auf ein Rhenium-Atom.

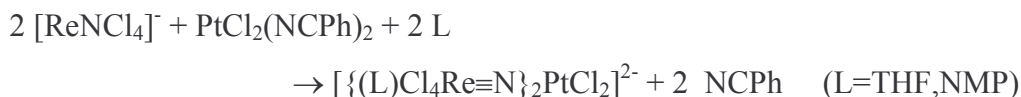
3.2. [(*n*-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] und (PPh₄)₂[{(NMP)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]



3.2.1. Allgemeines

Wurde die Reaktion von [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄] mit PtCl₂(NCPh)₂ ohne Zusatz einer Lewis-Base ausgeführt, konnte man bisher keinen verbrückten Komplex isolieren. Erst nachdem man die Reaktionslösung feuchter Luft aussetzt, erhält man langsam den Komplex [(*n*-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**3**) wobei in *trans*-Stellung zum Nitridoliganden ein Wassermolekül koordiniert wird.

Verwendet man bei der Umsetzung von (PPh₄)[ReNCl₄] mit PtCl₂(NCPh)₂ Dichlormethan, das vor der Reaktion nicht destilliert wurde, erhält man neben (PPh₄)₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] auch wenige Kristalle von (PPh₄)₂[{(NMP)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**4**). Die in *trans*-Stellung zum Nitrido-Liganden koordinierte Lewis-Base NMP (N-Methyl-Pyrrolidon) kann als Verunreinigung in Lösungsmitteln auftreten [22,23].



Die Basizität des Nitridoliganden wird durch die Lewis-Basen Wasser bzw. N-Methyl-Pyrrolidon soweit verstärkt, dass die Benzonitrilliganden im Edukt PtCl₂(NCPh)₂ leicht verdrängt werden und eine starke Pt-N-Bindung zum Nitridoliganden gebildet wird.

3.2.2. Spektroskopische Untersuchungen von [(n-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (3)

Im IR-Spektrum von [(n-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] beobachtet man die Re-N-Valenzschwingung bei 1025 cm⁻¹. Mit der Re-Cl Valenzschwingung bei 325 cm⁻¹ und der Pt-Cl-Valenzschwingung bei 351 cm⁻¹ entspricht dies den Schwingungsfrequenzen in [{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]²⁻. Das koordinierte Lösungsmittel hat demnach keinen Einfluss auf die Lage dieser Absorptionsbanden.

Von (PPh₄)₂[{(NMP)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (4) konnte bisher nicht genügend reine Substanz für weitere Analysen erhalten werden.

Schwingung [cm ⁻¹]		v(Re≡N)	v(Re-Cl)	v(Pt-Cl)
[(n-Bu) ₄ N][ReNCl ₄]	[14]	1103 st	338 st	
[(n-Bu) ₄ N] ₂ [{(H ₂ O)Cl ₄ Re≡N} ₂ PtCl ₂]		1025 st	325 st	351 st

Tabelle 7: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **3** im Vergleich mit dem Edukt [(n-Bu)₄N][ReNCl₄].

Wie in den Massenspektren der Verbindungen **1** und **2** findet man im FAB(-)-Massenspektrum von [(n-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] als stärkste Signale die Massen 341 für [ReNCl₄]⁻ und 306 für [ReNCl₃]⁻. Das in *trans*-Stellung zum Nitridoliganden koordinierte Wassermolekül wird wie das THF-Molekül in [{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]²⁻ vermutlich auf Grund des Transeffekts am leichtesten abgespalten, da ausnahmslos Fragmente ohne H₂O-Ligand gefunden werden. Die Massen 607, 571 und 536 deuten auch hier wieder auf die Stabilität der Nitridobrücke Re≡N-Pt hin.

Erwartungsgemäß wird im FAB(+)-Massenspektrum die Masse 242,3 für das Kation [(n-Bu)₄N]⁺ als intensivstes Signal beobachtet.

	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(-)	607	10	$[ReNCl_4PtCl_2]^-$
	571	15	$[ReNCl_4PtCl]^-$
	536	20	$[ReNCl_4Pt]^-$
	341	100	$[ReNCl_4]^-$
	306	40	$[ReNCl_3]^-$
FAB(+)	339	100	$[(n-Bu)_4N]^+$

Tabelle 8: Gefundene Fragmente in FAB(+)- und FAB(-)-Massenspektrum der Verbindung $[(n-Bu)_4N]_2[\{(H_2O)Cl_4Re\equiv N\}_2PtCl_2]$.

3.2.3. Kristallstrukturanalyse von [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂ (3)

Formel	C ₃₂ H ₇₆ N ₄ O ₂ Cl ₁₀ Re ₂ Pt
Molmasse [g/mol]	1470,96
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterparameter [pm],[°]	a = b = 3628,3(3) c = 1231,4(1)
Volumen [pm ³]	14040(2)·10 ⁶
Z	9
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,566
F(000)	6390
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6,560
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	200
Kristallgröße [mm ³]	0,30 × 0,10 × 0,10
Kristallbeschreibung	rotes Blöckchen
Diffraktometer	IPDS, Stoe
Messmethode	φ-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	25,12
Messbereich h,k,l	-42 → 40, -42 → 42, -14 → 14
Anzahl gemessener Reflexe	39329
Anzahl unabh. Reflexe	5366, [R(int) = 0,0817]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	4268
Zerfall [%]	1
Verfeinerte Parameter	240
R-Werte	R ₁ = 0,0362; wR ₂ = 0,0946
GooF	1,055
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0674P) ²]
Absorptionskorrektur	numerisch
T _{min} , T _{max}	0,3554; 0,6329

Tabelle 9: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂ (3).

Bindungslängen [pm]			
Re-N(1)	165,6(6)	Re-Cl(1)	237,2(2)
Pt-N(1)	194,1(6)	Re-Cl(2)	238,6(2)
Re-O(1)	225,7(6)	Re-Cl(3)	232,3(2)
Pt-Cl(5)	229,0(2)	Re-Cl(4)	232,4(3)

Bindungswinkel [°]			
Re-N(1)-Pt	174,3(4)	Cl(1)-Re-Cl(2)	88,4(1)
N(1)-Re-Cl(1)	97,6(2)	Cl(1)-Re-Cl(3)	164,6(1)
N(1)-Re-Cl(2)	94,8(2)	Cl(1)-Re-Cl(4)	88,8(1)
N(1)-Re-Cl(3)	97,6(2)	Cl(2)-Re-Cl(3)	87,7(1)
N(1)-Re-Cl(4)	98,9(2)	Cl(2)-Re-Cl(4)	166,3(1)
N(1)-Re-O(1)	177,8(4)	Cl(3)-Re-Cl(4)	91,4(1)
O(1)-Re-Cl(1)	83,4(2)	N(1)'-Pt-N(1)	180
O(1)-Re-Cl(2)	83,3(2)	N(1)-Pt-Cl(5)'	90,7(2)
O(1)-Re-Cl(3)	81,3(2)	N(1)-Pt-Cl(5)	89,3(2)
O(1)-Re-Cl(4)	83,0(3)	Cl(5)-Pt-Cl(5)'	180

'=-x+1,-y+2,-z+1

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [(*n*-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**3**). Standardabweichungen in Klammern.

3.2.4. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[{(NMP)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]·2CH₂Cl₂ (4 · 2CH₂Cl₂)

Formel	C ₆₀ H ₆₂ N ₄ O ₂ P ₂ Cl ₁₄ Re ₂ Pt	
Molmasse [g/mol]	1996,87	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1049,72(6)	α = 72,122(8)
	b = 1155,3(1)	β = 82,922(5)
	c = 1516,9(1)	γ = 88,861(5)
Volumen [pm ³]	1737,3(2)·10 ⁶	
Z	1	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,909	
F(000)	962	
Absorptionskoeffizient ([mm ⁻¹]	16,097	
Strahlung	CuK _α	
Messtemperatur [K]	213	
Kristallgröße [mm ³]	0,20 × 0,10 × 0,10	
Kristallbeschreibung	rotes Blöckchen	
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius	
Messmethode	ω-Scans	
Messbereich θ _{max} [°]	64,95	
Messbereich h,k,l	-1 → 12, -13 → 13, -17 → 17	
Anzahl gemessener Reflexe	6967	
Anzahl unabh. Reflexe	5899, [R(int) = 0,0356]	
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	4331	
Zerfall [%]	5	
Verfeinerte Parameter	355	N-Methyl-Pyrrolidon isotrop
R-Werte	R ₁ = 0,0545; wR ₂ = 0,1375	
GooF	1,033	
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0894P) ² +5,0316P]	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
T _{min} , T _{max}	0,166; 0,638	

Tabelle 11: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[{(NMP)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (4).

Bindungslängen [pm]			
Re-N(1)	166,6(8)	Re-Cl(1)	235,5(3)
Pt-N(1)	192,2(8)	Re-Cl(2)	235,1(3)
Re-O(1)	217,9(8)	Re-Cl(3)	235,0(3)
Pt-Cl(5)	229,9(3)	Re-Cl(4)	234,6(3)

Bindungswinkel [°]			
Re-N(1)-Pt	177,6(6)	Cl(1)-Re-Cl(2)	88,6(1)
N(1)-Re-Cl(1)	95,8(3)	Cl(1)-Re-Cl(3)	166,9(1)
N(1)-Re-Cl(2)	95,2(3)	Cl(1)-Re-Cl(4)	88,7(1)
N(1)-Re-Cl(3)	97,2(3)	Cl(2)-Re-Cl(3)	89,5(1)
N(1)-Re-Cl(4)	96,1(3)	Cl(2)-Re-Cl(4)	168,5(1)
N(1)-Re-O(1)	179,1(4)	Cl(3)-Re-Cl(4)	90,5(1)
O(1)-Re-Cl(1)	85,0(3)	N(1)'-Pt-N(1)	180
O(1)-Re-Cl(2)	85,2(3)	N(1)-Pt-Cl(5)'	90,7(3)
O(1)-Re-Cl(3)	82,0(3)	N(1)-Pt-Cl(5)	89,3(3)
O(1)-Re-Cl(4)	83,5(3)	Cl(5)-Pt-Cl(5)'	180

'=-x,-y,-z+1

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in (PPh₄)₂[{(NMP)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (4). Standardabweichungen in Klammern.

3.2.5. Diskussion der Struktur von [(*n*-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (3) und (PPh₄)₂[{(NMP)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (4).

In den zentrosymmetrischen Dreikernkomplexen [{(L)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]²⁻ (L= H₂O (3), NMP (4)) ist ein lineares PtCl₂-Molekül in Transanordnung über asymmetrische Nitridbrücken Re≡N-Pt mit zwei Komplexen [(L)Cl₄ReN]⁻ [L= H₂O (3), NMP (4)] verknüpft, so dass sich für das Platinatom eine quadratisch-planare Anordnung ergibt. Die linearen Nitridbrücken (Re-N-Pt = 177,3° in 3 und 177,6° in 4) sind durch Abstände Re-N=165,6 pm und Pt-N=194,1 pm in [{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]²⁻ bzw. Re-N=166,6 pm und Pt-N=192,2 pm in [{(NMP)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]²⁻ charakterisiert. Der Re-O-Abstand in 3 entspricht mit 226,6 pm einer koordinativen Einfachbindung und ist vergleichbar mit dem Re-O-Abstand im THF-koodinierten Komplex [{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]²⁻ (1) mit 225,7 pm. Der Re-O-Abstand in 4

mit 217,9 pm ist vergleichbar mit den Au-O-Abständen in Ph₃PAu(NMP)Cl mit 207,2(3) pm [24].

Interessanterweise ist der Pt-N-Abstand in **1** mit 188,8 pm etwas kürzer und der Re-N-Abstand mit 169,5 pm etwas aufgeweitet. Offensichtlich wird die Basizität des Nitridoliganden durch die transständige Koordination eines THF-Moleküls stärker erhöht als durch ein H₂O bzw. N-Methyl-Pyrrolidon-Molekül.

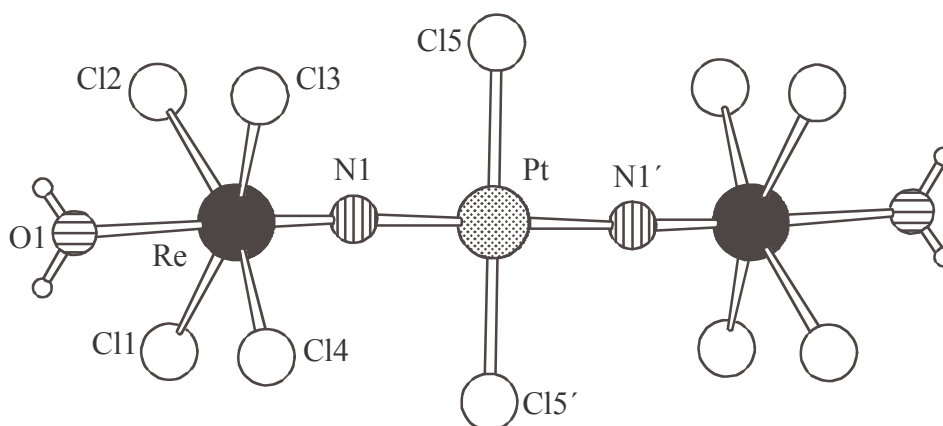


Abbildung 9: Struktur des Anions $[\{(H_2O)Cl_4Re\equiv N\}_2PtCl_2]^{2-}$.

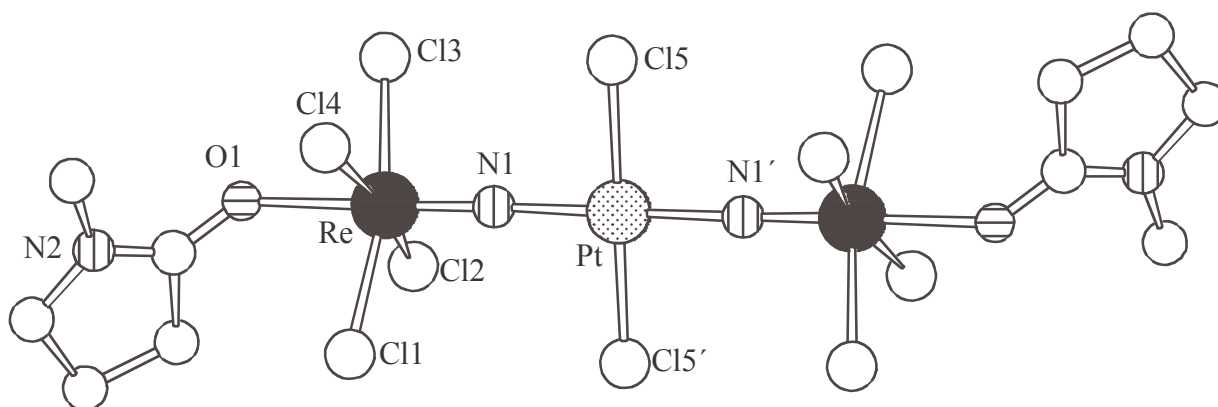
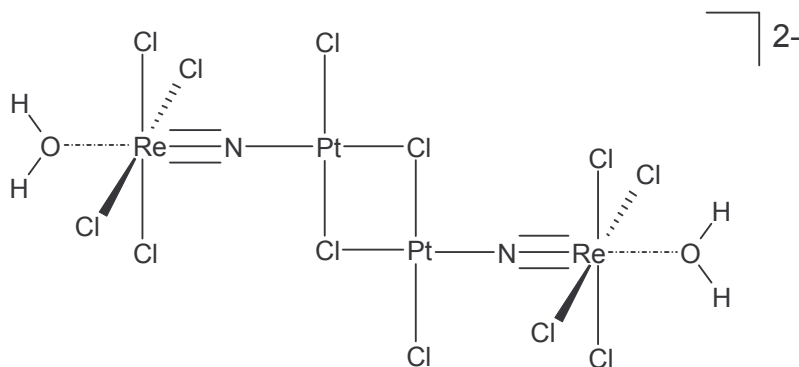


Abbildung 10: Struktur des Anions $[\{(NMP)Cl_4Re\equiv N\}_2PtCl_2]^{2-}$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.3. [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂



3.3.1. Allgemeines

Bei der Umsetzung von [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄] mit wasserhaltigem PtCl₄ wird das vierwertige Platin reduziert und es bilden sich braune Kristalle des heterometallischen Re(VI)-Pt(II)-Komplexes [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂ (**5**). Bei der Reaktion wird offensichtlich ein Teil des Rheniums oxidiert, allerdings konnte ein Oxidationsprodukt bisher nicht isoliert werden. Setzt man bei der Reaktion [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄] im Überschuss ein, so entsteht bevorzugt der in 3.2 beschriebene Komplex [(*n*-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**3**).

3.3.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum von [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂ findet man die Re-N-Valenzschwingung bei 1033 cm⁻¹. Die Bandenlage ist vergleichbar mit der Re-N-Valenzschwingung im Spektrum von [(*n*-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**3**) bei 1025 cm⁻¹. Die Banden sind somit im Bezug auf den Eduktkomplex [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄] mit der Absorptionsbande bei 1103 cm⁻¹ [14] zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

Schwingung [cm ⁻¹]	[14]	ν(Re≡N)	ν(Re-Cl)	ν(Pt-Cl)	
				terminal	verbrückt
[(<i>n</i> -Bu) ₄ N][ReNCl ₄]	[14]	1103 st	338 st		
[(<i>n</i> -Bu) ₄ N] ₂ [(H ₂ O)Cl ₄ Re≡N-PtCl(μ-Cl)] ₂		1033 m	316 st	356 m	327 st

Tabelle 13: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **5** im Vergleich mit dem Edukt [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄].

3.3.3. Kristallstrukturanalyse von [(n-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂ (5)

Formel	C ₃₂ H ₇₆ N ₄ O ₂ Cl ₁₂ Re ₂ Pt ₂
Molmasse [g/mol]	1736,94
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 2012,9(1) b = 1109,0(2) β = 111,65 c = 2687,4(4)
Volumen [pm ³]	5576(1)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2,069
F(000)	3288
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	22,978
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	213
Kristallgröße [mm ³]	0,20 × 0,10 × 0,02
Kristallbeschreibung	rotbraunes Plättchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	65,03
Messbereich h,k,l	-23 → 23, -13 → 1, -31 → 31
Anzahl gemessener Reflexe	10547
Anzahl unabh. Reflexe	4739, [R(int) = 0,0514]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	3563
Zerfall [%]	12
Verfeinerte Parameter	246
R-Werte	R ₁ = 0,0350; wR ₂ = 0,0780
Goof	1,017
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0402P) ²]
Absorptionskorrektur	Ψ-Scans
T _{min} , T _{max}	0,4023; 0,9829

Tabelle 14: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(n-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂ (5).

Bindungslängen [pm]			
Re-N(1)	165,9(7)	Re-O(1)	225,7(6)
Pt-N(1)	190,1(7)	Re-Cl(1)	237,2(2)
Pt-Cl(5)	232,5(2)	Re-Cl(2)	238,6(2)
Pt-Cl(5)'	233,1(2)	Re-Cl(3)	232,3(2)
Pt-Cl(6)	226,5(2)	Re-Cl(4)	232,4(3)

Bindungswinkel [°]			
Re-N(1)-Pt	176,9(4)	Cl(1)-Re-Cl(2)	89,4(1)
N(1)-Re-Cl(1)	99,5(2)	Cl(1)-Re-Cl(3)	165,2(1)
N(1)-Re-Cl(2)	99,0(2)	Cl(1)-Re-Cl(4)	88,2(1)
N(1)-Re-Cl(3)	97,6(2)	Cl(2)-Re-Cl(3)	88,3(1)
N(1)-Re-Cl(4)	95,2(2)	Cl(2)-Re-Cl(4)	165,4(1)
N(1)-Re-O(1)	177,4(3)	Cl(3)-Re-Cl(4)	90,3(1)
O(1)-Re-Cl(1)	82,1(2)	Cl(2)-Re-Cl(4)	165,3(1)
O(1)-Re-Cl(2)	82,9(2)	N(1)-Pt-Cl(6)	90,8(2)
O(1)-Re-Cl(3)	83,2(2)	Cl(6)-Pt-Cl(5)	176,7(1)
O(1)-Re-Cl(4)	82,4(2)	Cl(6)-Pt-Cl(5)'	91,9(1)
N(1)-Pt-Cl(5)	92,2(2)	Cl(5)-Pt-Cl(5)'	85,2(1)
N(1)-Pt-Cl(5)'	175,7(2)	Pt-Cl(5)-Pt'	92,1(1)

'=-x,y,-z+1/2

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂ (**5**). Standardabweichungen in Klammern.

3.3.4. Diskussion der Struktur von [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂

Im Anion der Verbindung [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂ mit der Symmetrie C₂ koordinieren zwei Nitridokomplexe [(H₂O)Cl₄ReN]⁻ mit ihrem Stickstoffatom an die Platinatome einer zentralen Einheit ClPt(μ-Cl)₂PtCl, so dass sich für die zweiwertigen Platinatome die erwartete quadratisch-planare Koordination ergibt. Die Abstände Re-N=165,9 pm und Pt-N= 190,1 pm sind mit den entsprechenden Werten von **1** bis **4** vergleichbar, wobei der Re-N-Abstand mit dem in [(*n*-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**3**) mit 165,6 pm sehr gut übereinstimmt. Dabei weicht die Brücke Re≡N-Pt mit einem Winkel von 176,9(4)° nur geringfügig von der Linearität ab. Die Chlorbrücken Pt-Cl-Pt sind mit Pt-Cl-Abständen von 232,5 und 233,1 pm nahezu symmetrisch. Der mittlere Abstand von 232,8 pm ist aufgrund der Brückenfunktion der Cl-Atome etwas länger als der Abstand Pt-Cl = 226,5 pm zu den terminalen Cl-Atomen. Die kantenverknüpften PtCl₃N-Quadrate sind mit einem Winkel von 155° leicht zueinander verkippt. Die Re-O-Abstände entsprechen mit 225,7 pm koordinativen Einfachbindungen.

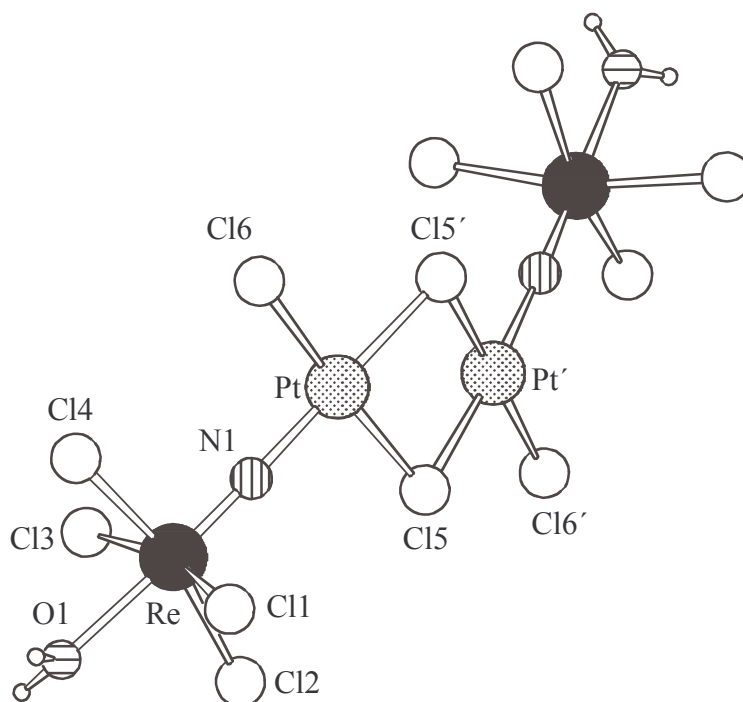


Abbildung 11: Struktur des Anions [(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂⁻.

3.3.5. Magnetische Eigenschaften von [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂

Die Verbindung weist im gesamten Messbereich zwischen 5 und 300K paramagnetisches Verhalten auf, das mit dem Curie'schen Gesetz beschrieben werden kann. Offensichtlich wird eine Wechselwirkung zwischen den Re-Atomen aufgrund der Chlorbrücken und die damit verbundene längere Distanz verhindert. Pro Rhenium(VI) wird in weitgehender Übereinstimmung mit der Erwartung für ein ungepaartes Elektron ein magnetisches Moment von 1,68 B.M. bei Raumtemperatur gefunden.

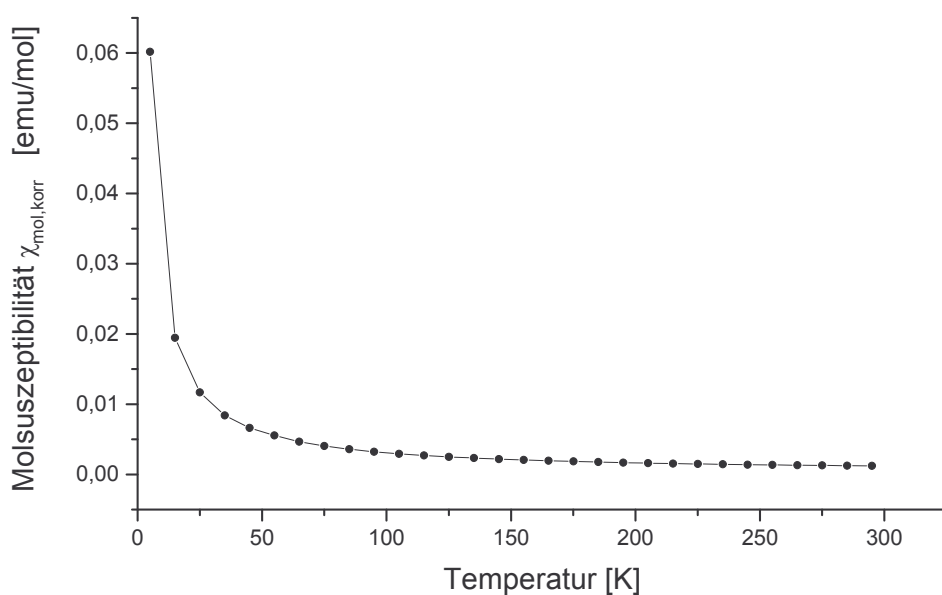


Abbildung 12: Suszeptibilität $\chi_{\text{mol,korr}}$ von **5** als Funktion der Temperatur.

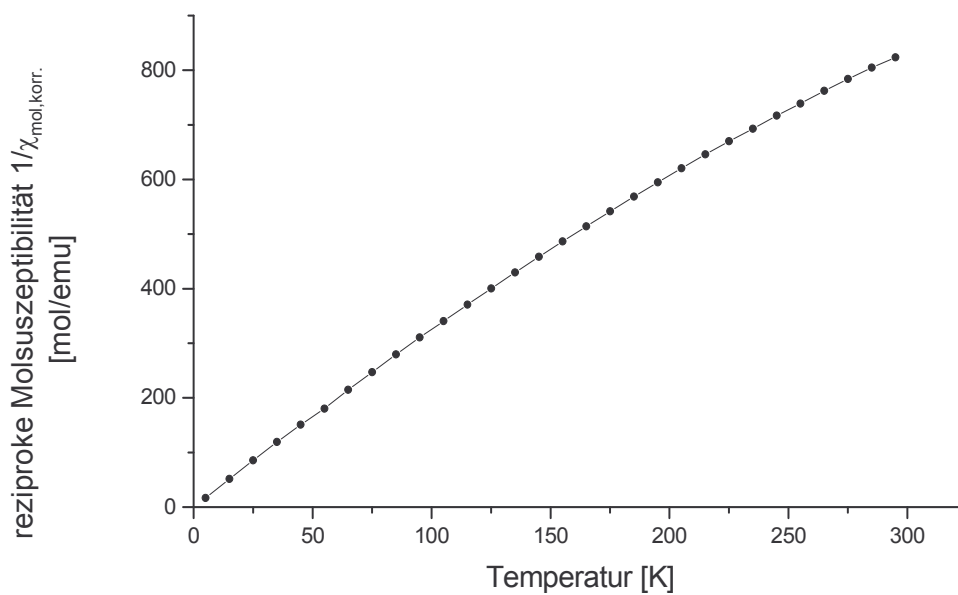


Abbildung 13: Reziproke Suszeptibilität $1/\chi_{\text{mol,korr.}}$ von **5** als Funktion der Temperatur.

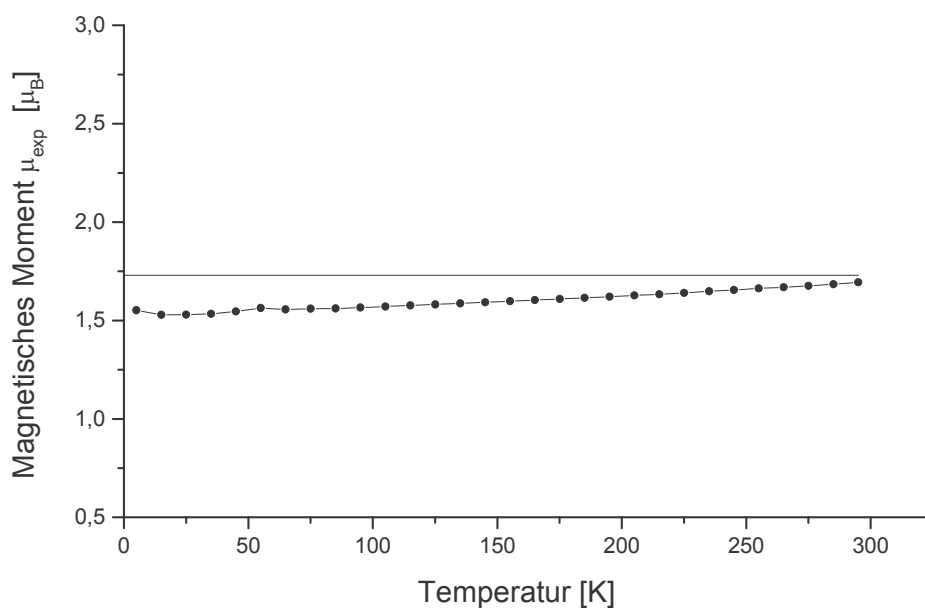
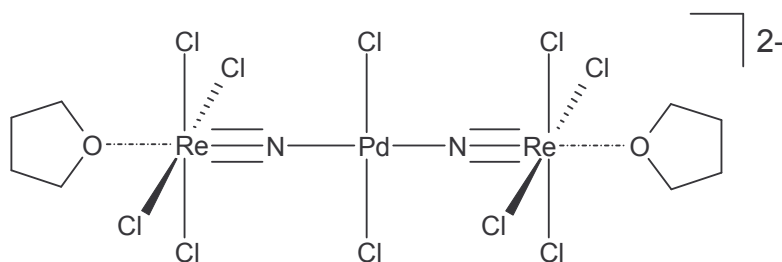


Abbildung 14: Magnetisches Moment μ_{exp} von **5** als Funktion der Temperatur, bezogen auf ein Rhenium-Atom. Die Gerade bei $\mu=1,73$ B.M. repräsentiert den Erwartungswert.

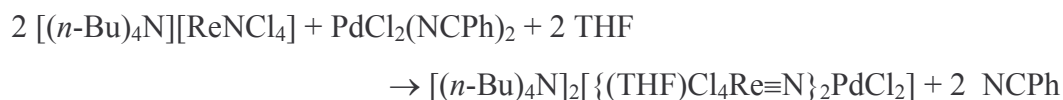
3.4. [(*n*-Bu)₄N]₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PdCl₂]



3.4.1. Allgemeines

In Analogie zu den Umsetzungen mit Platin(II) wurden auch Umsetzungen mit Palladium(II) durchgeführt. Ein Unterschied zwischen den Komplexen PtCl₂(NCPh)₂ und PdCl₂(NCPh)₂ liegt in der Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung, denn im Gegensatz zu dem Platinkomplex, werden die am Palladiumatom koordinierten Benzonitril-Liganden sehr leicht abgespalten [25].

Bei der Umsetzung von [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄] mit PdCl₂(NCPh)₂ in THF entsteht in geringer Ausbeute der luftstabile Komplex [(*n*-Bu)₄N]₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PdCl₂ (**6**) neben [(*n*-Bu)₄N][(THF)ReNCl₄] [10] als Hauptprodukt.



3.4.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum der Verbindung [(*n*-Bu)₄N]₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PdCl₂ findet man die Nitridoschwingung bei 1028 cm⁻¹. Sie ist somit im Vergleich zur Schwingung des terminalen Nitridoliganden um 75 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

Schwingung [cm ⁻¹]		ν(Re≡N)	ν(Re-Cl)	ν(Pd-Cl)
[(<i>n</i> -Bu) ₄ N][ReNCl ₄]	[14]	1103 st	338 st	
[(<i>n</i> -Bu) ₄ N] ₂ [(THF)Cl ₄ Re≡N] ₂ PdCl ₂		1028 st	332 st	344 st

Tabelle 16: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **6** im Vergleich mit dem Edukt [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄].

3.4.3. Kristallstrukturanalyse von [(n-Bu)₄N]₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PdCl₂·THF (6·THF)

Formel	C ₄₄ H ₉₆ N ₄ O ₃ Cl ₁₀ Re ₂ Pd
Molmasse [g/mol]	1562,55
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 2973,3(2) b = 1486,63(7) β = 120,04(1) c = 1662,67(8)
Volumen [pm ³]	6362,4(6)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,631
F(000)	3112
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6,74
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	220
Kristallgröße [mm ³]	0,22 × 0,16 × 0,14
Kristallbeschreibung	orangerotes Blöckchen
Diffraktometer	IPDS, Stoe
Messmethode	φ-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	27,50
Messbereich h,k,l	-36→38, -19→19, -21→21
Anzahl gemessener Reflexe	32032
Anzahl unabh. Reflexe	7237, [R(int) = 0,0638]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	3879
Zerfall [%]	1
Verfeinerte Parameter	278
R-Werte	R ₁ = 0,0408; wR ₂ = 0,0803
GooF	0,835
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0448P) ²]
Absorptionskorrektur	numerisch
T _{min} , T _{max}	0,4085; 0,4942

Tabelle 17: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(n-Bu)₄N]₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PdCl₂·THF (6·THF).

Bindungslängen [pm]			
Re-N(1)	163,8(7)	Re-Cl(1)	234,2(1)
Pd-N(1)	194,1(7)	Re-Cl(2)	232,6(2)
Re-O(1)	229,8(6)	Re-Cl(3)	231,6(2)
Pd-Cl(5)	227,2(2)	Re-Cl(4)	234,1(2)

Bindungswinkel [°]			
Re-N(1)-Pd	178,4(3)	Cl(1)-Re-Cl(2)	89,8(1)
N(1)-Re-Cl(1)	96,6(2)	Cl(1)-Re-Cl(3)	166,3(1)
N(1)-Re-Cl(2)	97,0(2)	Cl(1)-Re-Cl(4)	88,5(1)
N(1)-Re-Cl(3)	97,1(2)	Cl(2)-Re-Cl(3)	89,1(1)
N(1)-Re-Cl(4)	96,1(2)	Cl(2)-Re-Cl(4)	166,9(1)
N(1)-Re-O(1)	178,2(2)	Cl(3)-Re-Cl(4)	89,5(1)
O(1)-Re-Cl(1)	82,0(2)	N(1)-Pd-N(1)	180,0
O(1)-Re-Cl(2)	84,2(2)	N(1)-Pd-Cl(5)'	89,4(2)
O(1)-Re-Cl(3)	84,3(2)	N(1)-Pd-Cl(5)	90,6(2)
O(1)-Re-Cl(4)	82,7(2)	Cl(5)-Pd-Cl(5)'	180,0

'=-x+1/2,-y+3/2,-z+1

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [(*n*-Bu)₄N]₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PdCl₂] (**6**). Standardabweichungen in Klammern.

3.4.4. Diskussion der Struktur von [(*n*-Bu)₄N]₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PdCl₂]·THF (**6** · THF)

Die Verbindung kristallisiert isotyp zur entsprechenden Platinverbindung [(*n*-Bu)₄N]₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]·THF (**1**·THF). Durch die transständige Koordination zweier Komplexe [(THF)Cl₄Re≡N]⁻ an eine zentrale, lineare PdCl₂-Einheit erreicht das Palladium-Atom die erwartete quadratisch-planare Koordination mit Bindungswinkeln N(1)-Pd-Cl(5) = 90,6(1)° und N(1)-Pd-Cl(5') = 89,4(1)°. Die Abstände Pd-Cl(5) betragen 227,2(1) pm. Die Nitridobrücken Re≡N-Pd sind mit Bindungswinkel 178,4(3)° nahezu linear. Die Abstände Re-N(1) = 163,8(7) pm liegen im Bereich der Bindungslänge zum terminalen Nitridoliganden der Verbindungen [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄] mit 161,2 pm [14], (AsPh₄)[ReNCl₄] mit 162 pm [4] oder (PPh₄)[ReNCl₄] (**9**) mit 163,7 pm und entsprechen einer Dreifachbindung [1,17]. Der Abstand Pd-N liegt mit 194,1(7) pm im ähnlichen Bereich wie beispielsweise die

Abstände im Palladium(II)bipyridinhexafluoroacetylacetonat (196,6(8) und 200,7(7) pm [26]) oder im Triethylentetraminpalladium(II) (195(3) – 208(2) pm [27]). Im isotypen Platin(II)-Komplex [(*n*-Bu)₄N]₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]·THF (**1**·THF) ist der Pt-N-Abstand mit 188,8(7) pm etwas kürzer und dementsprechend ist der Abstand Re-N = 169,5(7) pm etwas aufgeweitet, so dass eine stärkere Koordination des Nitridokomplexes an das PtCl₂-Molekül angenommen werden kann.

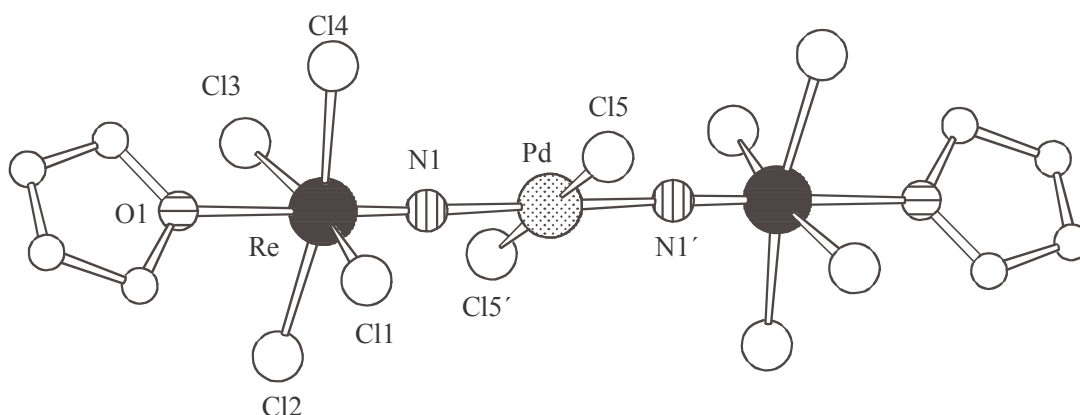
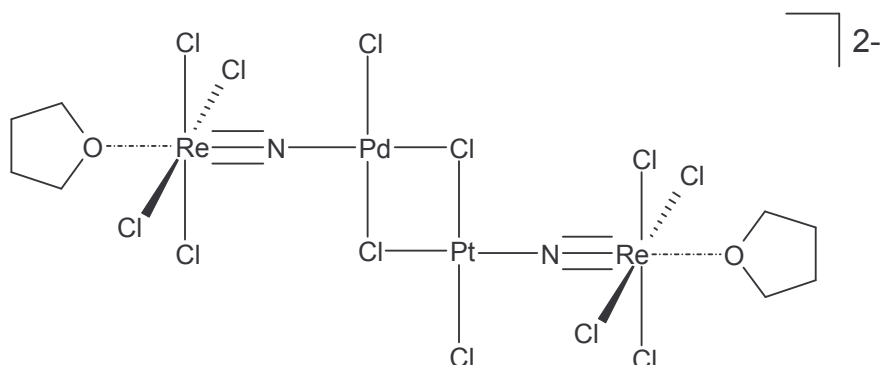


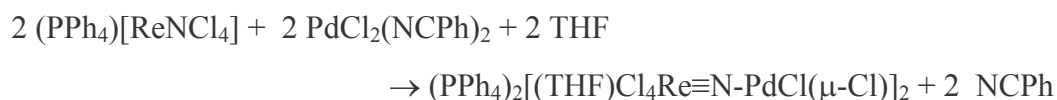
Abbildung 15: Struktur des Anions $[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]^{2-}$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.5. (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂



3.5.1. Allgemeines

Bei der Reaktion von [ReNCl₄]⁻ mit PdCl₂(NPh)₂ in THF erreicht man eine Erhöhung der Ausbeute durch Verwendung von (PPh₄)⁺ als Gegenion, da (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂ (**2**) deutlich schlechter in THF löslich ist als das entsprechende Tetra-*n*-butylammoniumsalz. Der Vergleich mit **6**, legt die Vermutung nahe, dass durch die Verwendung von (PPh₄)⁺ als Gegenion ebenfalls eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte, und somit eine Verbesserung der Ausbeute resultiert. Allerdings wird bei der Reaktion von (PPh₄)₂[ReNCl₄] mit PdCl₂(NPh)₂ in THF der heteronukleare Vierkernkomplex (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (**7**) bevorzugt gebildet. Im molaren Verhältnis 1 : 1 eingesetzt, entsteht der luftstabile Komplex nahezu quantitativ.



3.5.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im bandenreichen Spektrum von (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (**7**) kann die Re-N-Valenzschwingung einer schwachen Bande bei 1126 cm⁻¹ zugeordnet werden. Die Zuordnung ergibt sich auch hier aus dem Vergleich mit dem Spektrum des analogen ¹⁵N-Nitridokomplexes. Hier wird die Re-N-Valenzschwingung bei 1073 cm⁻¹ gefunden. Im Vergleich dazu liegen die Re-N-Valenzschwingung im [ReNCl₄]⁻ und [Re¹⁵NCl₄]⁻ mit 1101 und 1066 cm⁻¹ bei etwas kleineren Wellenzahlen. Die Verschiebung der Re-N-Valenzschwingung hin zu höheren Wellenzahlen, trotz Schwächung der Re-N-Bindung auf

Grund der Brückenbindung, ist auf eine Schwingungskopplung mit der Pd-N-Valenzschwingung zurückzuführen [28].

Schwingung [cm ⁻¹]	ν(Re≡N)	ν(Re-Cl)	ν(Pd-Cl)	
			term.	verbr.
(PPh ₄)[ReNCl ₄]	1101 st	340 st		
(PPh ₄)[Re ¹⁵ NCl ₄] [15]	1066 st	341 st		
(PPh ₄) ₂ [(THF)Cl ₄ Re≡N-PdCl(μ-Cl)] ₂	1126 m	326 st	353 m	326 st
(PPh ₄) ₂ [(THF)Cl ₄ Re≡ ¹⁵ N-PdCl(μ-Cl)] ₂	1073 m	324 st	348 m	327 st

Tabelle 19: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **7** im Vergleich mit dem Edukt (PPh₄)[ReNCl₄].

Im FAB(-)-Massenspektrum beobachtet man als stärkste Signale die Massen 519,6 für [ReNCl₄PdCl₂]⁻, 341 für [ReNCl₄]⁻ und 305,8 für [ReNCl₃]⁻. Wie bei (PPh₄)₂[{(THF)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**2**) und [(*n*-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (**3**) wird das am Re-Atom in Transstellung zum Nitridoliganden koordinierte Lösungsmittelmolekül offenbar auf Grund des Transeffekts am leichtesten abgespalten. Die Masse bei 519,6 zeigt hingegen, dass die Nitridobrücke Re≡N-Pd relativ stabil ist.

Die Masse 339 des Kations (PPh₄)⁺ wird im FAB(+)-Massenspektrum als intensivstes Signal beobachtet.

	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(-)	520	15	[ReNCl ₄ PdCl ₂] ⁻ , bzw. [ReNCl ₄ PdCl ₂] ₂ ²⁻
	341	100	[ReNCl ₄] ⁻
	306	90	[ReNCl ₃] ⁻
FAB(+)	339	100	(PPh ₄) ⁺

Tabelle 20: Gefundene Fragmente in FAB(+)- und FAB(-)-Massenspektrum der Verbindung (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (**7**).

3.5.3. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (7)

Formel	C ₅₆ H ₅₆ N ₂ O ₂ P ₂ Cl ₁₂ Re ₂ Pd ₂
Molmasse [g/mol]	1861,57
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 979,55(9) b = 2221,5(2) β = 100,33(1) c = 1523,1(2)
Volumen [pm ³]	3260,8(5)·10 ⁶
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,896
F(000)	1796
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4,825
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	210
Kristallgröße [mm ³]	0,22 × 0,16 × 0,06
Kristallbeschreibung	orangerotes Plättchen
Diffraktometer	IPDS, Stoe
Messmethode	φ-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	28,10
Messbereich h,k,l	-12 → 12, -29 → 29, -20 → 20
Anzahl gemessener Reflexe	37591
Anzahl unabh. Reflexe	7874, [R(int) = 0,1153]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	4004
Zerfall [%]	1
Verfeinerte Parameter	391
R-Werte	R ₁ = 0,0635; wR ₂ = 0,1439
GooF	0,884
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0871P) ²]
Absorptionskorrektur	numerisch
T _{min} , T _{max}	0,5399; 0,6900

Tabelle 21: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (7).

Bindungslängen [pm]			
Re-N(1)	163,8(9)	Re-O(1)	229,2(9)
Pd-N(1)	191,5(9)	Re-Cl(1)	232,5(4)
Pd-Cl(5)	228,3(3)	Re-Cl(2)	233,1(3)
Pd-Cl(5')	233,2(3)	Re-Cl(3)	234,1(4)
Pd-Cl(6)	224,1(3)	Re-Cl(4)	230,5(4)

Bindungswinkel [°]			
Re-N(1)-Pd	173,0(5)	Cl(1)-Re-Cl(2)	88,3(2)
N(1)-Re-Cl(1)	98,8(3)	Cl(1)-Re-Cl(3)	166,2(2)
N(1)-Re-Cl(2)	99,3(3)	Cl(1)-Re-Cl(4)	90,6(2)
N(1)-Re-Cl(3)	94,8(3)	Cl(2)-Re-Cl(3)	87,2(2)
N(1)-Re-Cl(4)	94,9(3)	Cl(2)-Re-Cl(4)	165,8(2)
N(1)-Re-O(1)	176,6(5)	Cl(3)-Re-Cl(4)	90,7(2)
O(1)-Re-Cl(1)	82,9(3)	N(1)-Pd-Cl(6)	90,9(3)
O(1)-Re-Cl(2)	83,6(3)	Cl(6)-Pd-Cl(5)	91,9(1)
O(1)-Re-Cl(3)	83,6(3)	Cl(6)-Pd-Cl(5)'	178,9(1)
O(1)-Re-Cl(4)	82,2(4)	Cl(5)-Pd-Cl(5)'	87,4(1)
N(1)-Pd-Cl(5)	176,8(3)	Pd-Cl(5)-Pd'	92,6(1)
N(1)-Pd-Cl(5)'	89,9(3)		

'=-x,-y+1,-z+1

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (7). Standardabweichungen in Klammern.

3.5.4. Diskussion der Struktur von (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (7)

Im zentrosymmetrischen Vierkernkomplex (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (7) greift je ein Komplexanion [(THF)Cl₄Re≡N]⁻ mit seinem Nitridoliganden an das Palladiumatom einer zentralen, planaren Baugruppe ClPd(μ-Cl)₂PdCl an und vervollständigen damit die quadratisch-planare Koordination. Die dabei ausgebildeten Nitrido-Brücken Re≡N-Pd weichen mit einem Bindungswinkel von Re-N(1)-Pd = 173,0(5)° nur geringfügig von der Linearität ab. Die Abstände Re-N(1) = 163,8(9) pm und Pd-N(1) = 191,5(9) pm sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß wie die in **6** gefundenen Werte und ähnlich zu den Werten im vierkernigen Platinkomplex [(*n*-Bu)₄N]₂[(H₂O)Cl₄Re≡N-PtCl(μ-Cl)]₂ (**5**) mit Re-N(1) = 165,9(7) pm und Pt-N(1) = 190,1(7) pm. Der Re-O Abstand entspricht mit 229,2(9) pm einer koordinativen Einfachbindung. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Abstand Re-O = 251,6(1) pm im Komplex [(*n*-Bu)₄N][(THF)ReNCl₄] [10] zeigt, dass der Transeinfluss des terminalen Nitridoliganden durch die Ausbildung der Nitridobrücke deutlich abgeschwächt wird. Die leicht asymmetrischen Chlorbrücken der zentralen Struktureinheit ClPd(μ-Cl)₂PdCl in (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (7) betragen 228,3(3) und 233,2(3) pm wobei sich der kürzere Abstand in Transstellung zum Nitridoliganden befindet.

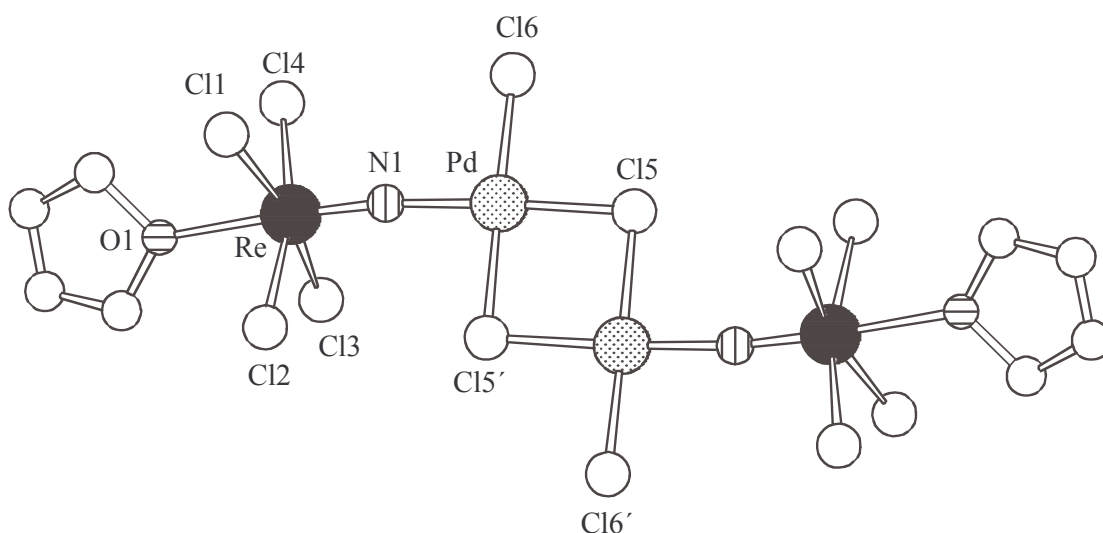


Abbildung 16: Struktur des Anions [(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂²⁻. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.5.5. Magnetische Eigenschaften von (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂

Im Temperaturbereich 5-295 K wurden magnetische Messungen durchgeführt. (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (**7**) zeigt paramagnetisches Verhalten, das mit dem Curie'schen Gesetz beschrieben werden kann. Gegenüber dem Erwartungswert von 1,73 B.M. für ein ungepaartes Elektron von Re(VI) wird bei 295 K ein etwas reduziertes magnetisches Moment von 1,63 B.M pro Rheniumatom gefunden.

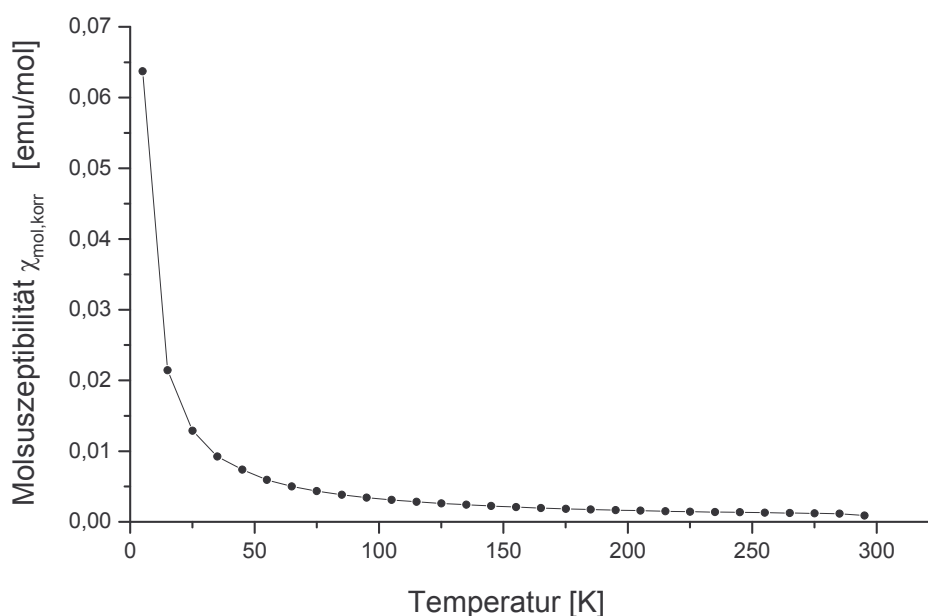


Abbildung 17: Suszeptibilität $\chi_{\text{mol,korr}}$ von (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (**7**) als Funktion der Temperatur.

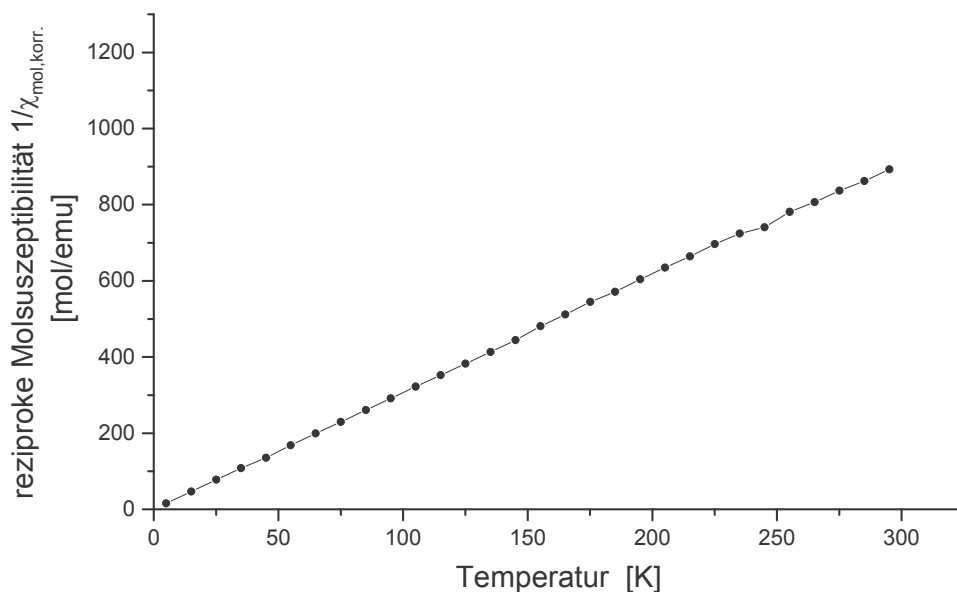


Abbildung 18: Reziproke Suszeptibilität $1/\chi_{mol,korr.}$ von **7** als Funktion der Temperatur.

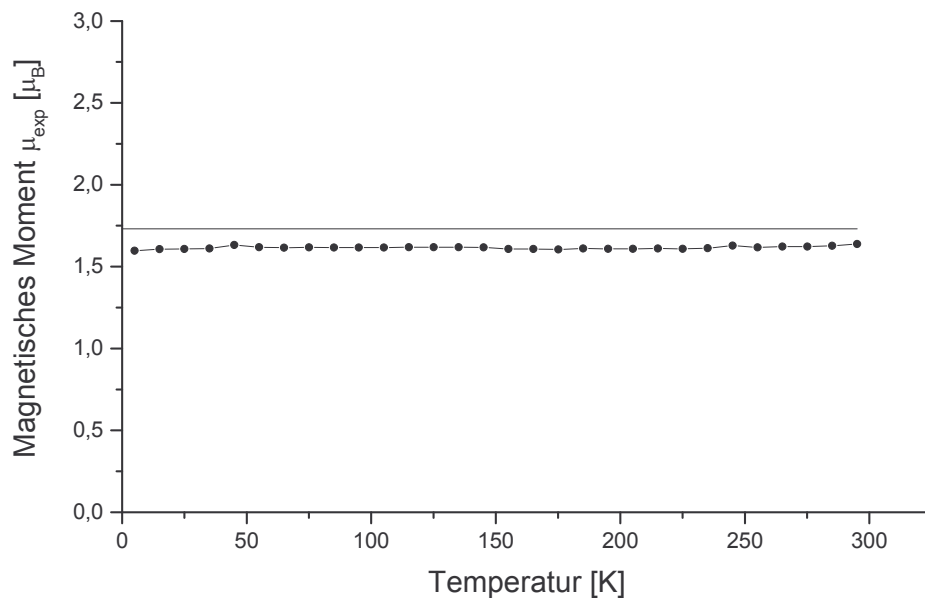
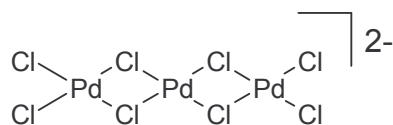


Abbildung 19: Magnetisches Moment μ_{exp} von **7** als Funktion der Temperatur bezogen auf ein Rhenium-Atom. Die Gerade bei $\mu=1,73$ B.M. repräsentiert den Erwartungswert für ein ungepaartes Elektron bei Rhenium.

3.6. [(*n*-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈]



3.6.1. Allgemeines

Starke Lewis-Säuren sind neben der Ausbildung der Nitridobrücken auch in der Lage, Liganden vom Nitridokomplex abzuspalten. Der dann unterkoordinierte Nitridokomplex stabilisiert sich in der Regel durch Bildung von Mehrkernkomplexen unter Knüpfung von homoatomaren Nitridobrücken. Im Fall des Nitridokomplexes [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] [5] wurden bei Umsetzungen mit verschiedenen Lewis-Säuren zwei-, drei- und vierkernige Komplexe mit Nitridobrücken Re≡N-Re ([29-32], **20,21b**) gefunden. Ganz entsprechend beobachtet man bei der Umsetzung von [ReNCl₄]⁻ mit PdCl₂ die Übertragung von Chloridionen auf das Palladium(II)-chlorid unter Bildung des Komplexanions [Pd₃Cl₈]²⁻.

Neben der Reaktion mit PdCl₂ konnte eine Chloridionenübertragung noch bei den Reaktionen von A[ReNCl₄] (A= [(*n*-Bu)₄N], (PPh₄)) mit FeCl₂, ZrCl₄ und AuCl₃ beobachtet werden. Röntgenographisch und mittels IR-Spektroskopie konnte dabei die Komplexe [(*n*-Bu)₄N]₂FeCl₄, (PPh₄)[(THF)ZrCl₅] und [(*n*-Bu)₄N][AuCl₄] identifiziert werden.

Das vermutlich dabei entstandene ReNCl₃ konnte jedoch in den Reaktionslösungen bisher noch nicht nachgewiesen werden.



3.6.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum von [(*n*-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈] (**8**) treten neben den typischen Schwingungen des Tetra-*n*-butylammoniumions die Pd-Cl-Valenzschwingungen bei 349 und 334 cm⁻¹ auf.

Schwingung [cm ⁻¹]	v(Pd-Cl) _{term.}	v(Pd-Cl) _{verbr.}
(PPh ₄) ₂ [(THF)Cl ₄ Re≡N-PdCl(μ-Cl)] ₂ (7)	353 m	326 st
[(<i>n</i> -Bu) ₄ N] ₂ [Pd ₃ Cl ₈] (8)	349 m	334 st

Tabelle 23: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindung **8** im Vergleich.

3.6.3. Kristallstrukturanalyse von [(*n*-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈] (8)

Formel	C ₃₂ H ₇₂ N ₂ Cl ₈ Pd ₃	
Molmasse [g/mol]	1087,72	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1141,50(8)	α = 67,53(1)
	b = 1401,2(1)	β = 81,96(1)
	c = 1665,9(1)	γ = 66,81(1)
Volumen [pm ³]	2263,3(3)·10 ⁶	
Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,596	
F(000)	1104	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,71	
Strahlung	MoK α	
Messtemperatur [K]	210	
Kristallgröße [mm ³]	0,16 × 0,14 × 0,08	
Kristallbeschreibung	orange-braunes Blöckchen	
Diffraktometer	IPDS, Stoe	
Messmethode	φ -Scans	
Messbereich θ_{\max} [°]	25,93	
Messbereich h,k,l	-14→14, -17→17, -20→20	
Anzahl gemessener Reflexe	21564	
Anzahl unabh. Reflexe	8214, [R(int) = 0,0408]	
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2 σ (I)	3276	
Zerfall [%]	1	
Verfeinerte Parameter	397	
R-Werte	R ₁ = 0,0498; wR ₂ = 0,1811	
GooF	1,017	
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)+(0,0975P)^2$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T _{min} , T _{max}	0,7739; 0,8827	

Tabelle 24: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(*n*-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈].

Bindungslängen [pm]			
Pd(1)-Cl(1)	232,4(5)	Pd(3)-Cl(5)	230,4(4)
Pd(1)-Cl(1)'	232,4(5)	Pd(3)-Cl(5)''	230,4(4)
Pd(1)-Cl(2)	228,6(5)	Pd(3)-Cl(6)	230,2(5)
Pd(1)-Cl(2)'	228,6(5)	Pd(3)-Cl(6)''	230,2(5)
Pd(2)-Cl(1)	234,3(5)	Pd(4)-Cl(5)	234,9(5)
Pd(2)-Cl(2)	234,3(4)	Pd(4)-Cl(6)	233,1(5)
Pd(2)-Cl(3)	226,1(4)	Pd(4)-Cl(7)	225,5(5)
Pd(2)-Cl(4)	226,5(6)	Pd(4)-Cl(8)	226,5(5)

Bindungswinkel [°]			
Cl(2)'-Pd(1)-Cl(2)	180	Cl(5)''-Pd(3)-Cl(5)	180
Cl(2)'-Pd(1)-Cl(1)'	86,7(2)	Cl(6)''-Pd(3)-Cl(5)	93,4(2)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)'	93,2(2)	Cl(6)-Pd(3)-Cl(5)	86,6(2)
Cl(2)'-Pd(1)-Cl(1)	93,2(2)	Cl(6)''-Pd(3)-Cl(5)''	86,6(2)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	86,7(2)	Cl(6)-Pd(3)-Cl(5)''	93,4(2)
Cl(1)'-Pd(1)-Cl(1)	180	Cl(6)''-Pd(3)-Cl(6)	180
Cl(1)-Pd(2)-Cl(2)	84,9(2)	Cl(5)-Pd(4)-Cl(6)	84,9(2)
Cl(1)-Pd(2)-Cl(3)	91,4(2)	Cl(5)-Pd(4)-Cl(7)	176,0(2)
Cl(1)-Pd(2)-Cl(4)	176,2(2)	Cl(5)-Pd(4)-Cl(8)	91,9(2)
Cl(2)-Pd(2)-Cl(3)	175,7(2)	Cl(6)-Pd(4)-Cl(7)	91,6(2)
Cl(2)-Pd(2)-Cl(4)	91,7(2)	Cl(6)-Pd(4)-Cl(8)	174,8(2)
Cl(3)-Pd(2)-Cl(4)	91,9(2)	Cl(7)-Pd(4)-Cl(8)	91,7(2)
Pd(1)-Cl(1)-Pd(2)	93,5(2)	Pd(3)-Cl(5)-Pd(4)	93,9(2)
Pd(1)-Cl(2)-Pd(2)	94,5(2)	Pd(3)-Cl(6)-Pd(4)	94,5(2)

'=-x+2,-y+2,-z+1 ; ''=-x+1,-y+2,-z+2

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [(n-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈] (**8**). Standardabweichungen in Klammern.

3.6.4. Diskussion der Struktur von [(*n*-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈]

In der Struktur von [(*n*-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈] (**8**) liegen zwei symmetrieunabhängige zentrosymmetrische Anionen [Pd₃Cl₈]²⁻ vor, deren Struktur einen Ausschnitt aus der Struktur von α-PdCl₂ [33] entsprechen, in der PdCl₄-Quadrate über Kanten zu einer Bandstruktur verknüpft sind.

B. Schüpp und *H.-L. Keller* [34] hatten im CsPdCl₃ das Anion [Pd₂Cl₆]²⁻ mit anorganischem Kation nachgewiesen, in dem zwei PdCl₄-Quadrate zu einer planaren Einheit kondensiert sind. Sie vermuteten, dass von der Reihe [Pd_{*n*}Cl_{2*n*+2}]²⁻ noch weitere Glieder dargestellt werden können.

In den symmetrischen Chlorobrücken von α-PdCl₂ betragen die Abstände 231 pm [33] und im Anion [Pd₂Cl₆]²⁻ [34] werden in den Chlorobrücken Abstände von 231,6 und 232,3 pm gefunden. Sie sind in weitgehender Übereinstimmung mit den Abständen 228,6(5) und 234,9(5) pm in den leicht asymmetrischen Chlorobrücken in **8**. Ähnliche Abstände werden auch in den ebenfalls leicht asymmetrischen Chlorobrücken der zentralen Struktureinheit ClPd(μ-Cl)₂PdCl in (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (**7**) gefunden. Sie liegen hier bei 228,3(3) und 233,2(3) pm wobei sich der kürzere Abstand in Transstellung zum Nitridoliganden befindet. Die beiden symmetrieunabhängigen Anionen [Pd₃Cl₈]²⁻ von **8** sind nahezu planar. Der Winkel zwischen den Ebenen des zentralen und des äußeren Quadrats beträgt 3,4(3)° bzw. 3,9(4)°.

Die Pd-Cl-Abstände zu den terminalen Chloratomen sind mit 225,5(5) bis 226,5(5) pm erwartungsgemäß etwas kürzer als in den Chlorobrücken. Im Anion [Pd₂Cl₆]²⁻ [34] liegen die entsprechenden Abstände bei 225,9 und 227,4 pm.

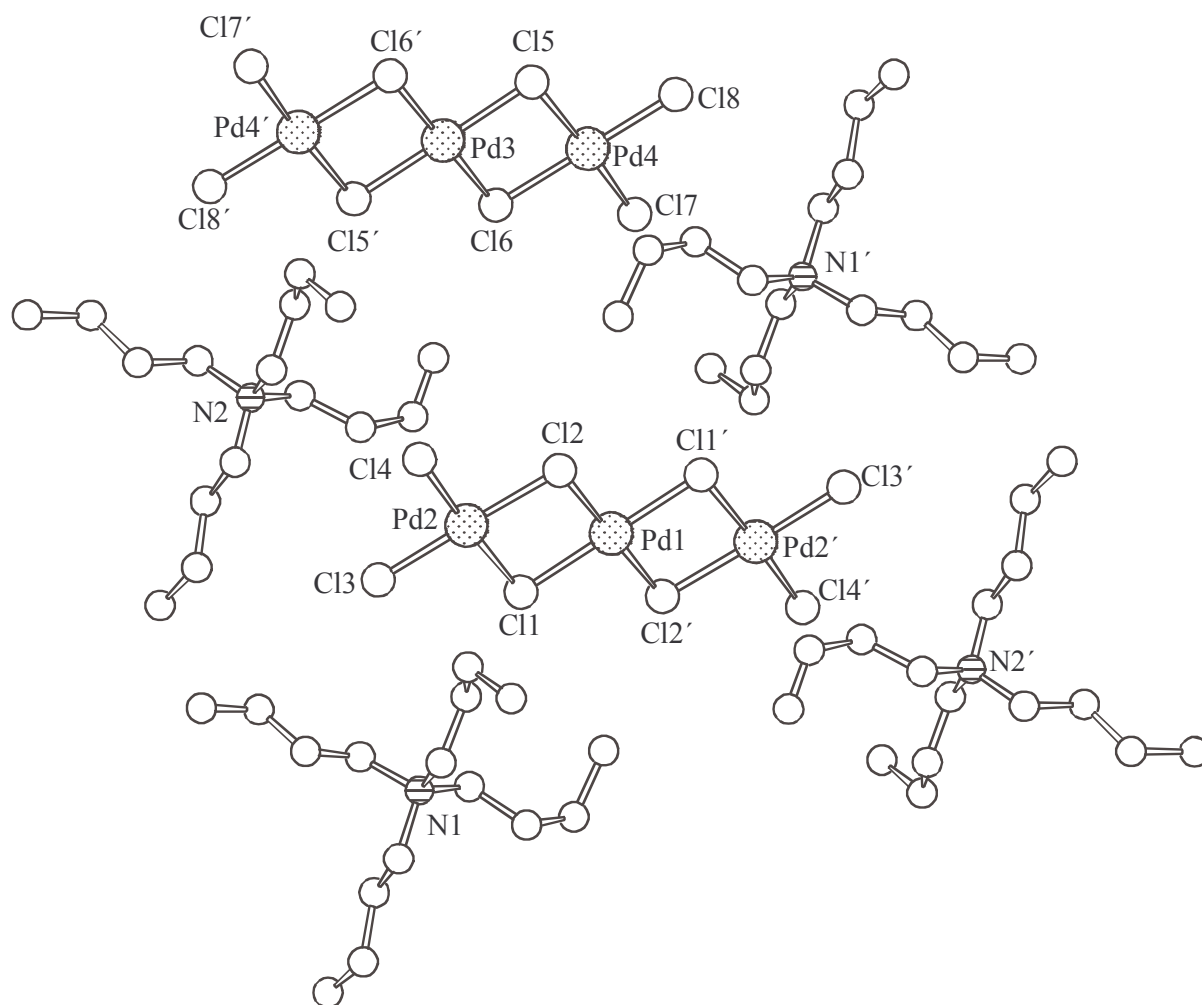


Abbildung 20: Darstellung der beiden symmetrieunabhängigen Anionen mit den entsprechenden Kationen der Verbindung [(*n*-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈] (**8**). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.6.5. Magnetische Eigenschaften von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$ (**8**) zeigt überraschender Weise gegenüber dem erwarteten Diamagnetismus einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus mit einem Suszeptibilitätswert von $326,7 \cdot 10^{-6}$ emu/mol bei 295 K.

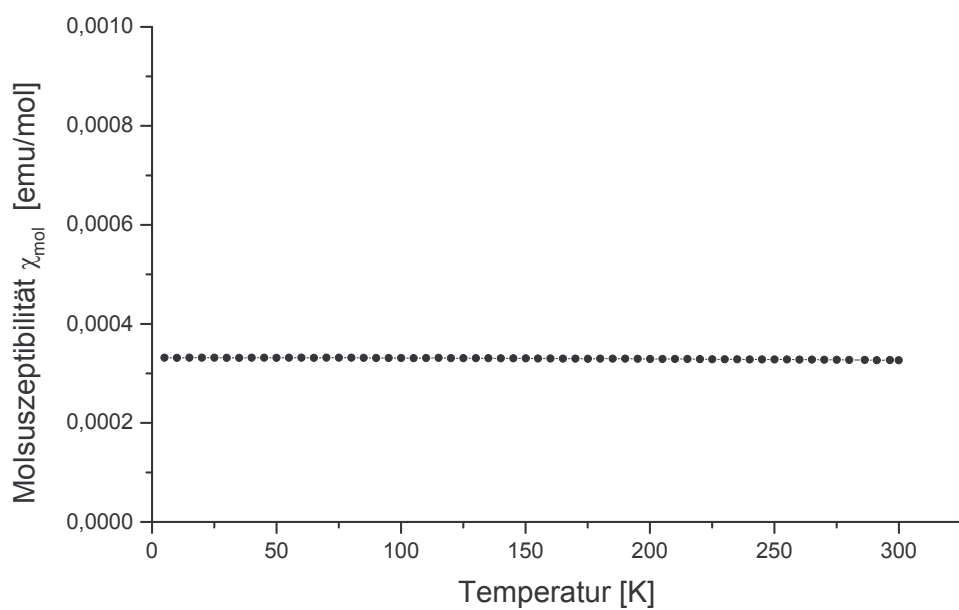
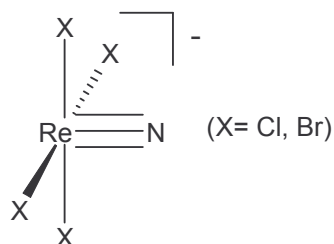


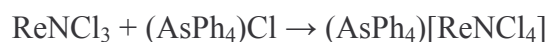
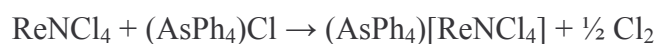
Abbildung 21: Suszeptibilität χ_{mol} von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$ (**8**) als Funktion der Temperatur.

3.7. (PPh₄)[ReNX₄] (X=Cl,Br)

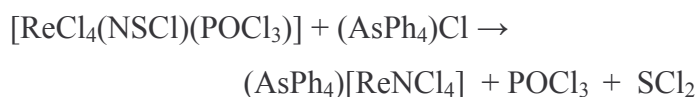


3.7.1. Allgemeines

Das Anion [ReNCl₄]⁻ kann auf unterschiedlichste Weise dargestellt werden. Man erhält z.B. (AsPh₄)[ReNCl₄] durch Umsetzung von (AsPh₄)Cl mit ReNCl₄ bzw. ReNCl₃:



Zur Herstellung größerer Mengen scheint sich allerdings der Syntheseweg über die neutralen Nitrid-Chloride nicht zu eignen, da diese durch Umsetzung von ReCl₅ mit Stickstofftrichlorid [35] oder Chlorazid [36] gewonnen werden. Ebenfalls ungeeignet erscheint die Reaktion von [ReCl₄(NSCl)(POCl₃)] mit (AsPh₄)Cl [37], da das Rhenium-Edukt erst in zahlreichen Schritten aus ReCl₅ und (SNCl)₃ hergestellt werden muss.



Eine einfache Synthese mit guter Ausbeute an [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄] erfolgt aus [(*n*-Bu)₄N][ReO₄] mit NaN₃ und gasförmiger HCl in Ethanol [14].

In analoger Weise wurde (PPh₄)[ReNCl₄] gewonnen, das zur Darstellung der beschriebenen Verbindungen (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂] (**2**), (PPh₄)₂[(NMP)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂] (**4**) und (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N-PdCl(μ-Cl)]₂ (**7**) verwendet wurde. Da (PPh₄)[ReNCl₄] (**9**) ebenso wie (PPh₄)[ReNBr₄] (**10**) in der Literatur bisher noch nicht beschrieben wurden, soll an dieser Stelle eine kurze Charakterisierung erfolgen.

3.7.2. Spektroskopische Untersuchungen von (PPh₄)[ReNX₄] (X=Cl,Br)

Im IR-Spektrum von (PPh₄)[ReNCl₄] kann die Re-N-Valenzschwingung einer mittelstarken Bande bei 1101 cm⁻¹ zugeordnet werden. Die Re-N-Valenzschwingung der analogen Bromverbindung (PPh₄)[ReNBr₄] liegt bei 1098 cm⁻¹.

Schwingung [cm ⁻¹]	$\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Re-Cl})$
(PPh ₄)[ReNCl ₄]	1101 st	340 sst
[(<i>n</i> -Bu) ₄ N][ReNCl ₄]	[14] 1103 st	329 sst
(PPh ₄)[ReNBr ₄]	1098 st	264 sst
(AsPh ₄)[ReNBr ₄]	[28] 1099 st	261 sst

Tabelle 26: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen (PPh₄)[ReNCl₄] und (PPh₄)[ReNBr₄].

Im FAB(-)-Massenspektrum beobachtet man als stärkste Signale die Massen 341 für [ReNCl₄]⁻ und 306 für [ReNCl₃]⁻ bzw. 518 für [ReNBr₄]⁻ und 440 für [ReNBr₃]⁻.

Im FAB(+)-Massenspektrum wird jeweils die Masse 339 für das Kation (PPh₄)⁺ als intensivstes Signal beobachtet.

	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(-)	341	100	[ReNCl ₄] ⁻
	306	75	[ReNCl ₃] ⁻

FAB(-)	518	100	[ReNBr ₄] ⁻
	440	70	[ReNBr ₃] ⁻
FAB(+)	339	100	(PPh ₄) ⁺

Tabelle 27: Gefundene Fragmente in FAB(+)- und FAB(-)-Massenspektrum der Verbindung von (PPh₄)[ReNCl₄] (**9**) und (PPh₄)[ReNBr₄] (**10**).

3.7.3. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)[ReNCl₄] (9)

Formel	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₄ NPre
Molmasse [g/mol]	681,38
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/n (Nr. 85)
Gitterparameter [pm],[°]	a = b = 1267,8(1) c = 762,2(2)
Volumen [pm ³]	1225,3(3)·10 ⁶
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,847
F(000)	658
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5,473
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	208
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,2 × 0,1
Kristallbeschreibung	gelbes Blöckchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	28,02
Messbereich h,k,l	-16 → 16, -16 → 16, -1 → 10
Anzahl gemessener Reflexe	6756
Anzahl unabh. Reflexe	1481, [R(int) = 0,0524]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	1322
Zerfall [%]	4
Verfeinerte Parameter	92
R-Werte	R ₁ = 0,0195; wR ₂ = 0,0420
GooF	1,078
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0196P) ² +0,0504P]
Absorptionskorrektur	Ψ-Scans
T _{min} , T _{max}	0,80137; 0,94473

Tabelle 28: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)[ReNCl₄].

Bindungslängen [pm]			
Re-N	163,7(4)	Re-Cl'	232,74(7)
Re-Cl	232,74(7)	Re-Cl''	232,74(7)
		Re-Cl'''	232,74(7)

Bindungswinkel [°]			
N-Re-Cl	103,55(2)	N-Re-Cl''	103,55(2)
N-Re-Cl'	103,55(2)	N-Re-Cl'''	103,55(2)
Cl-Re-Cl'	86,86(1)	Cl'-Re-Cl''	86,85(1)
Cl-Re-Cl''	152,91(4)	Cl'-Re-Cl'''	152,91(4)
Cl-Re-Cl'''	86,86(1)	Cl''-Re-Cl'''	86,86(1)

'= $-y+1/2, x+1/2, z$; ''= $-x, -y+1, z$; '''= $y-1/2, -x+1/2, z$

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (9). Standardabweichungen in Klammern.

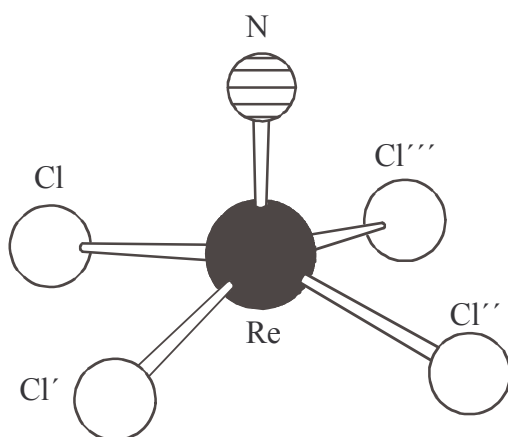


Abbildung 22: Struktur des Anions $[\text{ReNCl}_4]^-$.

3.7.4. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)[ReNBr₄] (10)

Formel	C ₂₄ H ₂₀ Br ₄ NPRe
Molmasse [g/mol]	859,22
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/n (Nr. 85)
Gitterparameter [pm],[°]	a = b = 1280,0(1) c = 774,3(2)
Volumen [pm ³]	1268,7(1)·10 ⁶
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2,249
F(000)	802
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	17,438
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	203
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,1 × 0,1
Kristallbeschreibung	rotes Blöckchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	64,88
Messbereich h,k,l	0 → 15, 0 → 15, -1 → 9
Anzahl gemessener Reflexe	1373
Anzahl unabh. Reflexe	1081, [R(int) = 0,0234]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	1029
Zerfall [%]	2
Verfeinerte Parameter	72
R-Werte	R ₁ = 0,0313; wR ₂ = 0,0775
Goof	1,122
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0310P) ² +7,1865P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,411; 0,801

Tabelle 30: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)[ReNBr₄].

Bindungslängen [pm]			
Re-N	163,2(10)	Re-Br'	246,25(7)
Re-Br	246,25(7)	Re-Br''	246,25(7)
		Re-Br'''	246,25(7)

Bindungswinkel [°]			
N-Re-Br	103,14(2)	N-Re-Br''	103,14(2)
N-Re-Br'	103,14(2)	N-Re-Br'''	103,14(2)
Br-Re-Br'	87,04(1)	Br'-Re-Br''	87,04(1)
Br-Re-Br''	153,72(4)	Br'-Re-Br'''	153,72(4)
Br-Re-Br'''	87,04(1)	Br''-Re-Br'''	87,04(1)

'= $-y+1/2, x+1/2, z$; ''= $-x, -y+1, z$; '''= $y-1/2, -x+1/2, z$

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $(PPh_4)[ReNBr_4]$ (10). Standardabweichungen in Klammern.

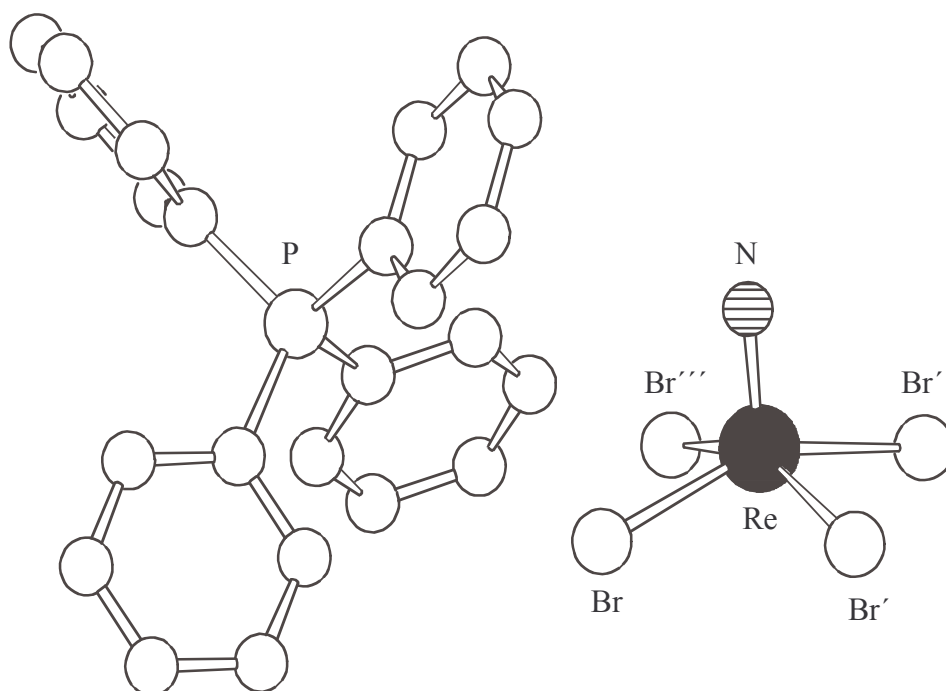


Abbildung 23: Struktur des Verbindung $(PPh_4)[ReNBr_4]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.7.5. Magnetische Eigenschaften von (PPh₄)[ReNCl₄] (9) und (PPh₄)[ReNBr₄] (10)

Es wurden magnetische Messungen im Bereich 5-295 K durchgeführt. Wie erwartet, zeigen die Rhenium(VI)-Komplexe paramagnetisches Verhalten, das mit dem Curie'schen Gesetz beschrieben werden kann. Die magnetischen Momente von 1,79 B.M. für (PPh₄)[ReNCl₄] bzw. 1,73 B.M. für (PPh₄)[ReNBr₄] entsprechen einem ungepaarten Elektron.

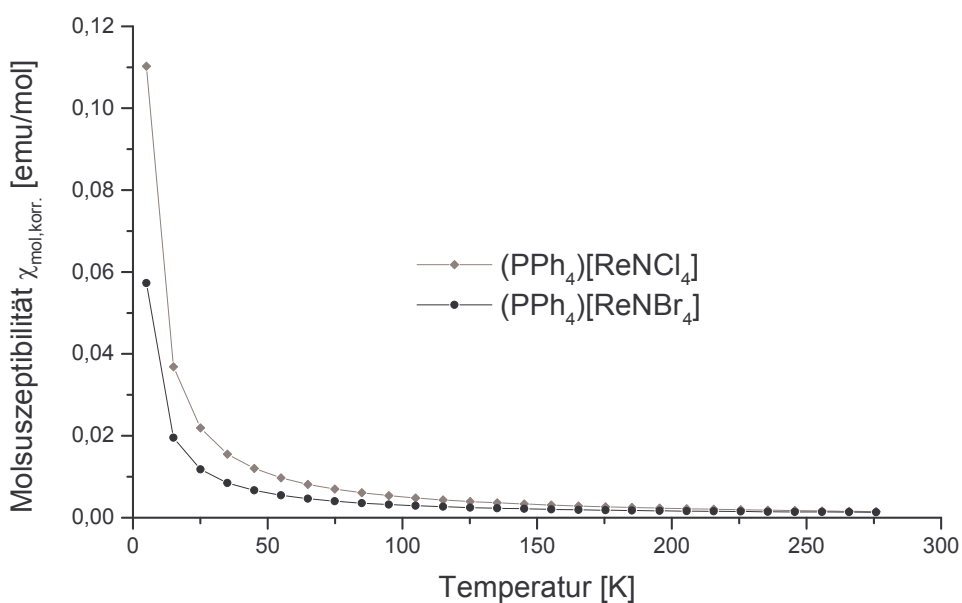


Abbildung 24: Suszeptibilität $\chi_{\text{mol,korr.}}$ von (PPh₄)[ReNCl₄] (9) und (PPh₄)[ReNBr₄] (10) als Funktion der Temperatur.

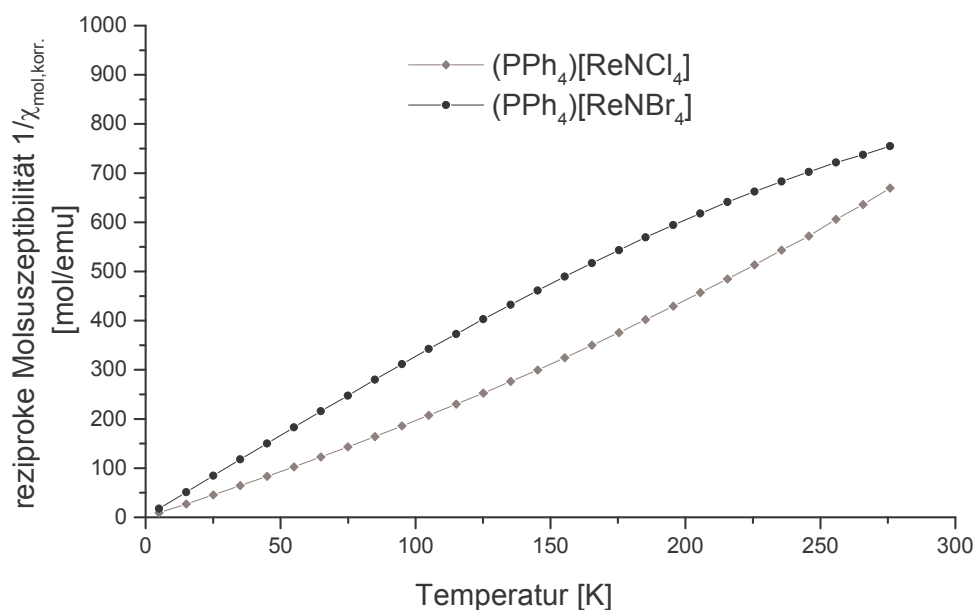


Abbildung 25: Reziproke Suszeptibilität $1/\chi_{\text{mol,korr.}}$ von $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (**9**) und $(\text{PPh}_4)[\text{ReNBr}_4]$ (**10**) als Funktion der Temperatur.

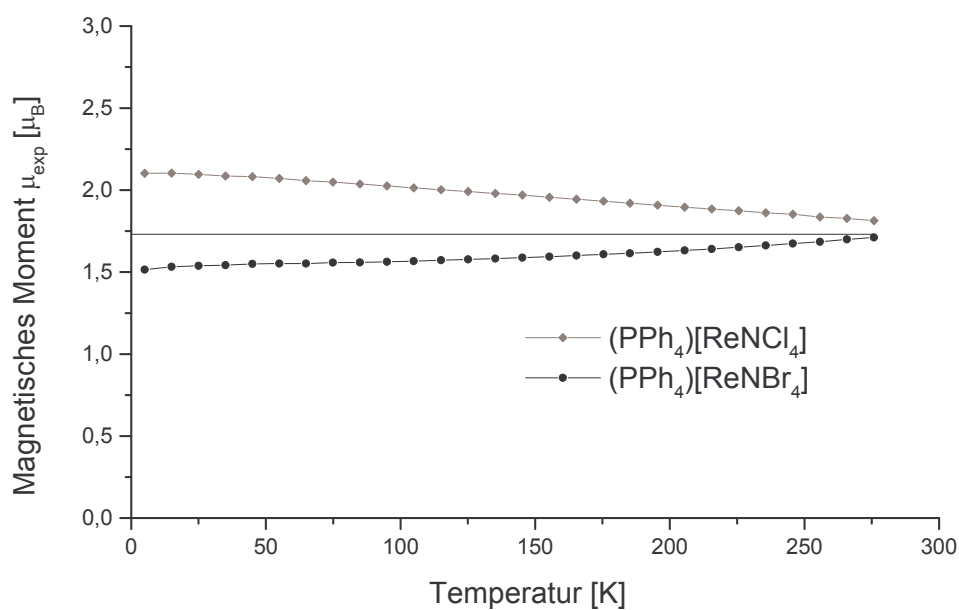
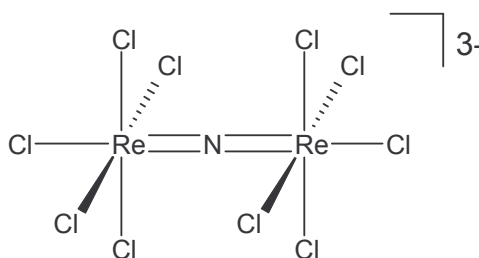


Abbildung 26: Magnetisches Moment μ_{exp} von $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (**9**) und $(\text{PPh}_4)[\text{ReNBr}_4]$ (**10**) als Funktion der Temperatur. Die Gerade bei $\mu=1,73$ B.M. repräsentiert den Erwartungswert für ein ungepaartes Elektron bei Rhenium(VI).

3.8. (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀]



3.8.1. Allgemeines

[ReNCl₄]⁻ dient als Ausgangsverbindung für zahlreiche Rheniumnitridokomplexe. Durch Umsetzung mit Phosphanen erhält man Nitridverbindungen der Zusammensetzung [L₂Cl₃ReN] (L = Ph₃P [14]) oder auch [L₃Cl₃ReN] (L = Me₂PhP, Et₂PhP [14]). Bei diesen Reaktionen wird das Rhenium durch überschüssiges Phosphan reduziert.

Bei der Reaktion von (PPh₄)₃[ReNCl₄] mit 1,3-Dioxan-(2-yl)diphenylphosphan konnte die gewünschte Koordination eines oder auch zweier Phosphane an das Rhenium nicht beobachtet werden. Stattdessen erhält man in Acetonitril die Rhenium(V)-Verbindung (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀] (**11**) mit symmetrischer Nitridobrücke Re=N=Re. Das sechswertige Rhenium wurde während der Reaktion reduziert, wobei eine Beteiligung des Acetonitrils an der Reduktion nicht auszuschließen ist. Einen ähnlichen Reaktionsverlauf konnten *Dehnicke* und Mitarbeiter bei der Reaktion von (AsPh₄)₂[WNCl₄] mit Acetonitril beobachten, aus der die Verbindung (AsPh₄)₂[W₂NCl₁₀] resultiert [38].

Analoge Komplexe von Nb(V) und Ta(V) [39-42] wurden durch Ammonolysereaktionen der Pantahalogenide mit Ammoniumhalogenid erhalten. Die Ammonolyse von ReCl₅ mit NH₄Cl führt jedoch zur Reduktion von Re(V) zu Re-Metall [42,43].

3.8.2. Spektroskopische Untersuchungen von (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀]

Bei terminalen Nitridoliganden steigt die M-N-Schwingungsfrequenz strukturell vergleichbarer Spezies je nach Stellung des Metalls im PSE von links nach rechts und meist auch von oben nach unten an. Dies ist auf die in diesen Richtungen zunehmende π-Überlappungsfähigkeit der Metalle zurückzuführen [1].

M≡N	v(M-N) [cm ⁻¹]		M≡N	v(M-N) [cm ⁻¹]
[WNCl ₄] ⁻	1036 [44]		[RuNCl ₃ (AsPh ₃) ₂]	1023 [46]
[ReNCl ₄] ⁻	1103 [14]		[OsNCl ₃ (AsPh ₃) ₂]	1059 [7]
[OsNCl ₄] ⁻	1123 [45]			

Tabelle 32: Tendenzen der Schwingungsfrequenzen terminaler Nitridoliganden.

Bei den wenig bekannten Komplexen mit symmetrischen Brücken können ebenfalls diese Tendenzen beobachtet werden. Hierbei unterscheidet man zwischen einer symmetrischen (ν_s) und einer antisymmetrischen Valenzschwingung (ν_{as}). Letztere wurden bisher im Bereich 1000 und 1100 cm⁻¹ gefunden.



Ein interessanter Aspekt der Schwingungsspektren der Anionen vom Typ [X₅M=N=MX₅]ⁿ⁻ ist eine intensive, scharfe Bande, die bei 520-540 cm⁻¹ auftritt und erstmals von *Mattes* et al. erwähnt wird [1,48]. Im IR-Spektrum der Verbindung (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀] (**11**) wird der Bereich dieser $\rho(XMN)$ -Schwingung sowie der Bereich der symmetrischen Re₂-N-Valenzschwingung durch die typischen Banden der Tetraphenylphosphonium-Ionen überlagert. Die antisymmetrische Re₂-N-Valenzschwingung findet man hingegen bei 1166 cm⁻¹ als starke Absorption.

Schwingung [cm ⁻¹]	$\nu_{as}(M=N=M)$	$\nu(Re-Cl)$
(NH ₄) ₃ [Nb ₂ NCl ₁₀]	[39] 951	
(NH ₄) ₃ [Ta ₂ NCl ₁₀]	[39] 1019	
(PPh ₄) ₃ [Re ₂ NCl ₁₀]	1166 st	318 sst/ 287 st

Tabelle 33: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindung (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀] im Vergleich.

3.8.3. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀]·2CH₂Cl₂ (11·2CH₂Cl₂)

Formel	C ₇₄ H ₆₄ Cl ₁₄ NP ₃ Re ₂	
Molmasse [g/mol]	1928,87	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1210,8(2)	α = 99,68(1)
	b = 1232,5(1)	β = 100,24(1)
	c = 2756,3(5)	γ = 98,58(1)
Volumen [pm ³]	3921,3(9)·10 ⁶	
Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,634	
F(000)	1896	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	11,234	
Strahlung	CuK α	
Messtemperatur [K]	223	
Kristallgröße [mm ³]	0,50 × 0,25 × 0,25	
Kristallbeschreibung	rot-braunes Blöckchen	
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius	
Messmethode	ω -Scans	
Messbereich θ_{\max} [°]	65,04	
Messbereich h,k,l	-1 → 14, -14 → 14, -32 → 32	
Anzahl gemessener Reflexe	14869	
Anzahl unabh. Reflexe	12781, [R(int) = 0,0533]	
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2 σ (I)	11329	
Zerfall [%]	4	
Verfeinerte Parameter	851	
R-Werte	R ₁ = 0,0628; wR ₂ = 0,1717	
GooF	1,041	
Gewichtsschema $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)+(0,1153P)^2+24,6563P$]	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
T _{min} , T _{max}	0,126; 0,596	

Tabelle 34: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀].

Bindungslängen [pm]			
Re(1)-N(1)	181,34(5)	Re(2)-N(2)	181,51(4)
Re(1)′-N(1)	181,34(5)	Re(2)′′-N(2)	181,51(4)
Re(1)-Cl(1)	234,0(2)	Re(2)-Cl(6)	234,0(2)
Re(1)-Cl(2)	234,7(2)	Re(2)-Cl(7)	235,4(2)
Re(1)-Cl(3)	235,0(2)	Re(2)-Cl(8)	234,7(2)
Re(1)-Cl(4)	234,5(2)	Re(2)-Cl(9)	234,4(2)
Re(1)-Cl(5)	244,5(2)	Re(2)-Cl(10)	246,0(2)

Bindungswinkel [°]			
Re(1)-N(1)-Re(1)′	180	Re(2)-N(2)-Re(2)′′	180
N(1)-Re(1)-Cl(1)	91,34(6)	N(2)-Re(2)-Cl(6)	92,00(5)
N(1)-Re(1)-Cl(2)	91,03(6)	N(2)-Re(2)-Cl(7)	92,56(5)
N(1)-Re(1)-Cl(3)	92,43(6)	N(2)-Re(2)-Cl(8)	92,50(5)
N(1)-Re(1)-Cl(4)	93,43(6)	N(2)-Re(2)-Cl(9)	93,91(5)
N(1)-Re(1)-Cl(5)	179,00(6)	N(2)-Re(2)-Cl(10)	178,89(5)
Cl(5)-Re(1)-Cl(1)	87,70(8)	Cl(10)-Re(2)-Cl(6)	87,37(7)
Cl(5)-Re(1)-Cl(2)	88,71(8)	Cl(10)-Re(2)-Cl(7)	86,54(7)
Cl(5)-Re(1)-Cl(3)	88,53(8)	Cl(10)-Re(2)-Cl(8)	88,12(7)
Cl(5)-Re(1)-Cl(4)	86,83(8)	Cl(10)-Re(2)-Cl(9)	87,01(7)
Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	90,90(8)	Cl(6)-Re(2)-Cl(9)	90,62(7)
Cl(1)-Re(1)-Cl(2)	89,15(8)	Cl(6)-Re(2)-Cl(7)	90,19(7)
Cl(2)-Re(1)-Cl(3)	89,33(8)	Cl(7)-Re(2)-Cl(8)	88,92(8)
Cl(3)-Re(1)-Cl(4)	90,32(9)	Cl(8)-Re(2)-Cl(9)	89,67(7)
Cl(1)-Re(1)-Cl(3)	175,96(8)	Cl(6)-Re(2)-Cl(8)	175,44(7)
Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	175,53(8)	Cl(7)-Re(2)-Cl(9)	173,45(7)

′=-x+1,-y+2,-z ; ′′=-x+2,-y+1,-z+1

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀] (11). Standardabweichungen in Klammern.

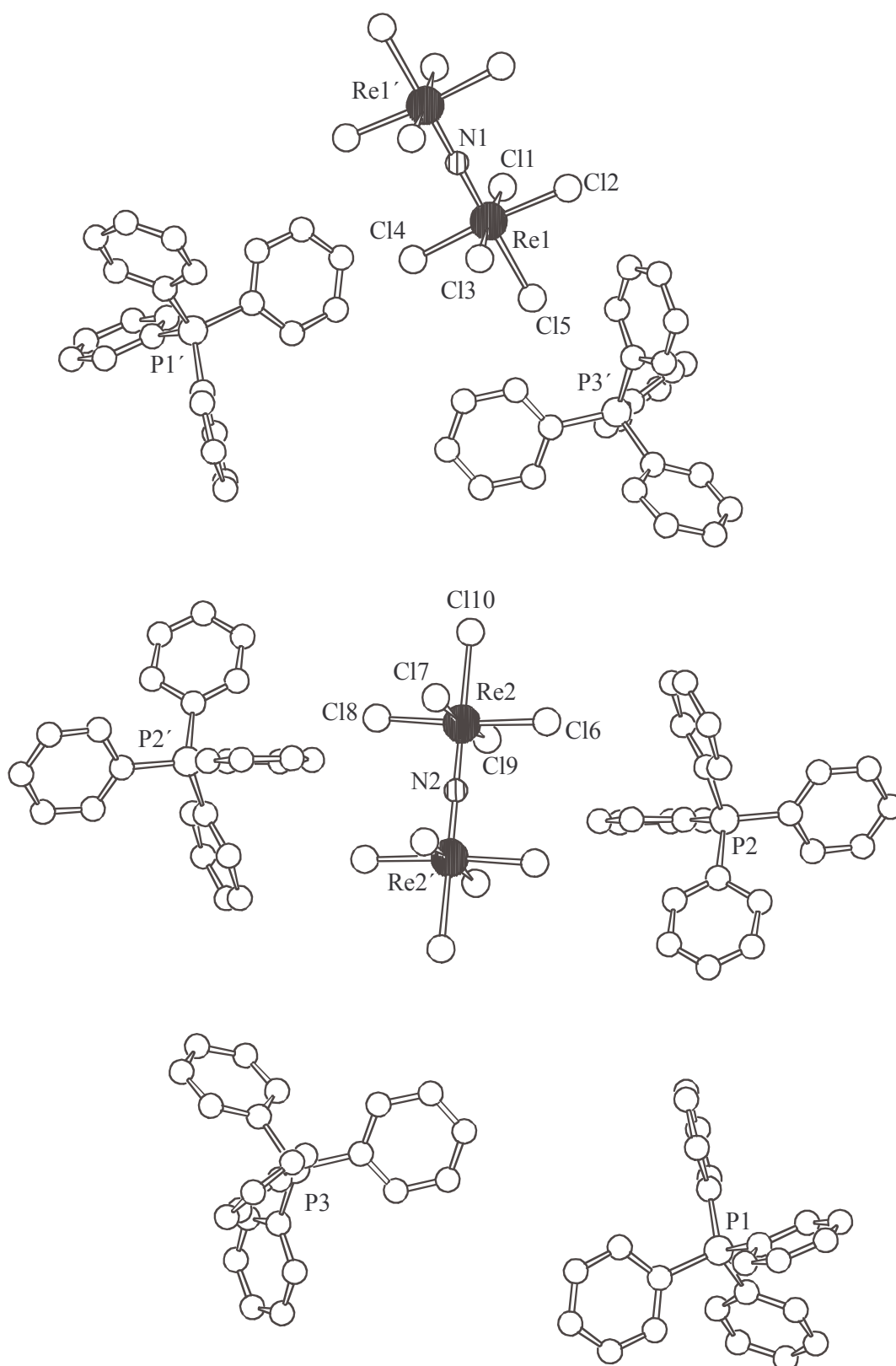


Abbildung 27: Darstellung der beiden symmetrieunabhängigen Anionen mit den entsprechenden Kationen der Verbindung $(PPh_4)_3[Re_2NCl_{10}]$ (**11**). Die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.8.4. Diskussion der Struktur von (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀]·2CH₂Cl₂

In der Struktur von (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀] (**11**) liegen zwei symmetrieunabhängige zentrosymmetrische Anionen [Re₂NCl₁₀]³⁻ vor, in denen die Rheniumatome über lineare, symmetrische Nitridbrücken miteinander Verknüpft sind. Die Abstände Re-N entsprechen mit Re(1)-N(1) = 181,34(5) pm und Re(2)-N(2) = 181,51(4) pm Re-N-Doppelbindungen. Ähnliche Metall-Stickstoffabstände werden auch in den μ -Nitridokomplexen K₃[Ru₂NCl₈(OH₂)₂] (172,0 pm [9]), Cs₄[Os₂NCl₁₀] (178 pm [43]) und (NH₄)₃[Ta₂NCl₁₀] (184,86(5) pm [39]) sowie (NH₄)₃[Nb₂NBr₁₀] (184,5(2) pm [8]) gefunden. Im Einklang mit den π -Bindungsanteilen der Re=N=Re-Brücke findet man eine eclipsed-Stellung der äquatorialen Chloratome. Der Transeffekt zeigt sich auch hier anhand der Re-Cl_{trans}-Abstände, die 9-12 pm länger sind als die Re-Cl-Abstände der benachbarten, äquatorialen Cl-Atome. Dies entspricht dem Abstandsunterschied in (PPh₄)[W₂NCl₁₀] (9 pm [50]) wohingegen in (NH₄)₃[Ta₂NCl₁₀] (20 pm [39]) und (NH₄)₃[Nb₂NBr₁₀] (24 pm [8]) ein größerer Einfluss des Nitridostickstoffs gefunden wird.

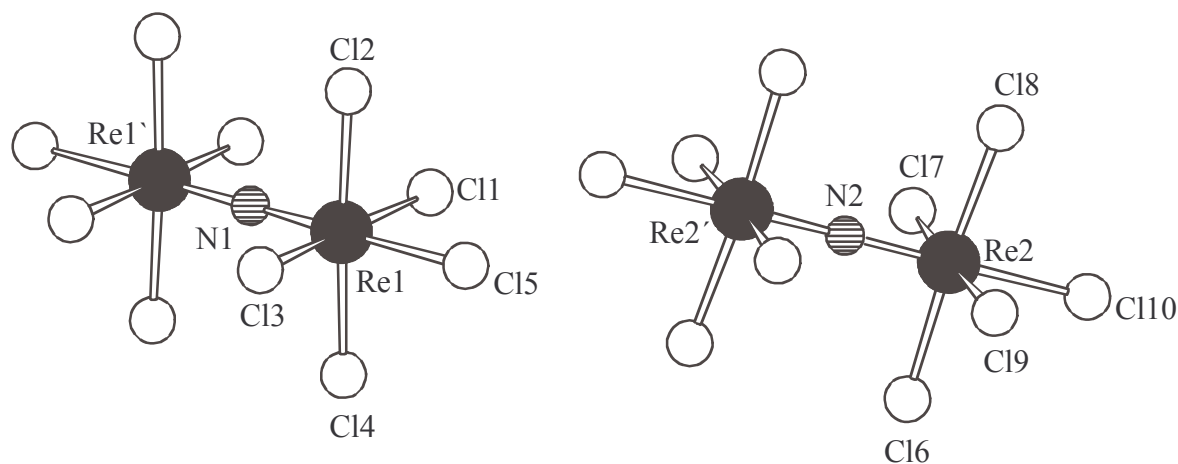


Abbildung 28: Struktur der beiden symmetrieunabhängigen Anionen der Verbindung (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀] (**11**).

3.8.5. Magnetische Eigenschaften von (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀] (11)

Die Verbindung (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀] zeigt paramagnetisches Verhalten, das mit Hilfe des Curie-Weiss'schen Gesetz beschrieben werden kann, wobei die Weiss-Konstante $\theta = -20\text{K}$ entspricht. Das magnetische Moment von 2,86 B.M. bei Raumtemperatur stimmt sehr gut dem Spin-only-Moment von 2,83 B.M. [51] überein und entspricht zwei ungepaarten Elektronen pro Rhenium-Atom. Die Beschreibung des magnetischen Verhaltens durch das Curie-Weiss'sche Gesetz, sowie die langsame Abnahme der B.M. lässt auf eine antiferromagnetische Kopplung bei sehr tiefen Temperaturen schließen.

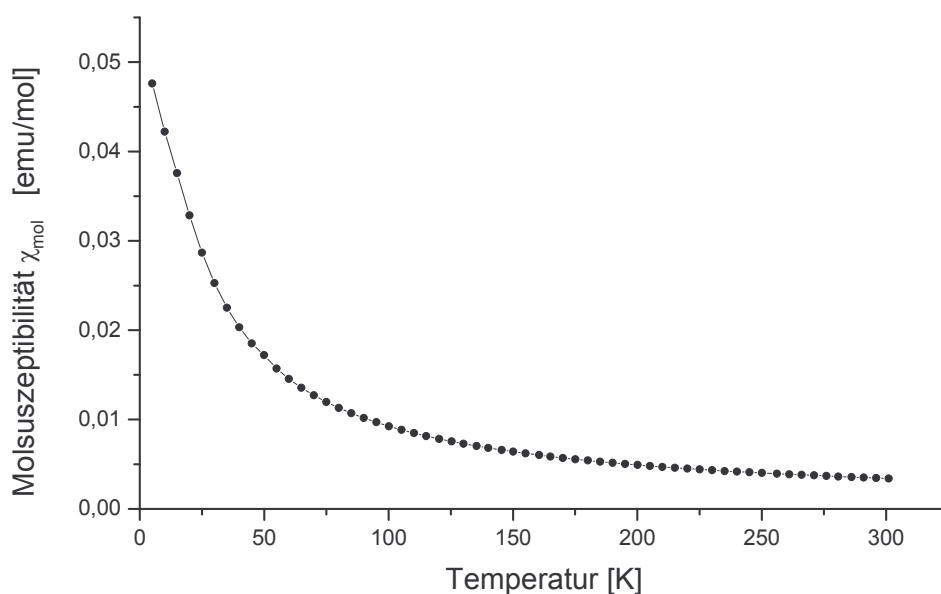


Abbildung 29: Suszeptibilität $\chi_{\text{mol,korr.}}$ von (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀] (11) als Funktion der Temperatur.

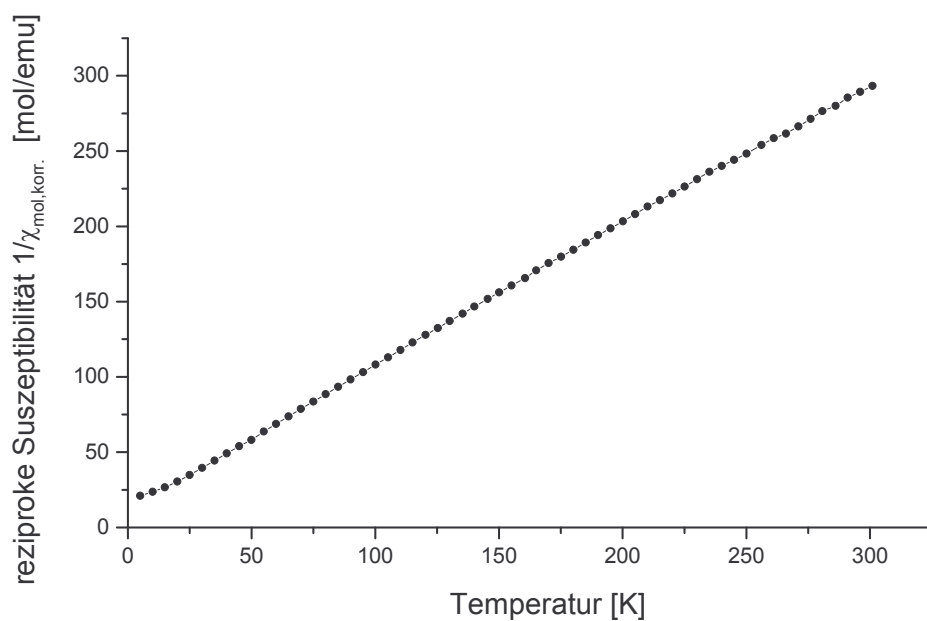


Abbildung 30: Reziproke Suszeptibilität $1/\chi_{\text{mol,korr.}}$ von $(\text{PPh}_4)_3[\text{Re}_2\text{NCl}_{10}]$ (**11**) als Funktion der Temperatur.

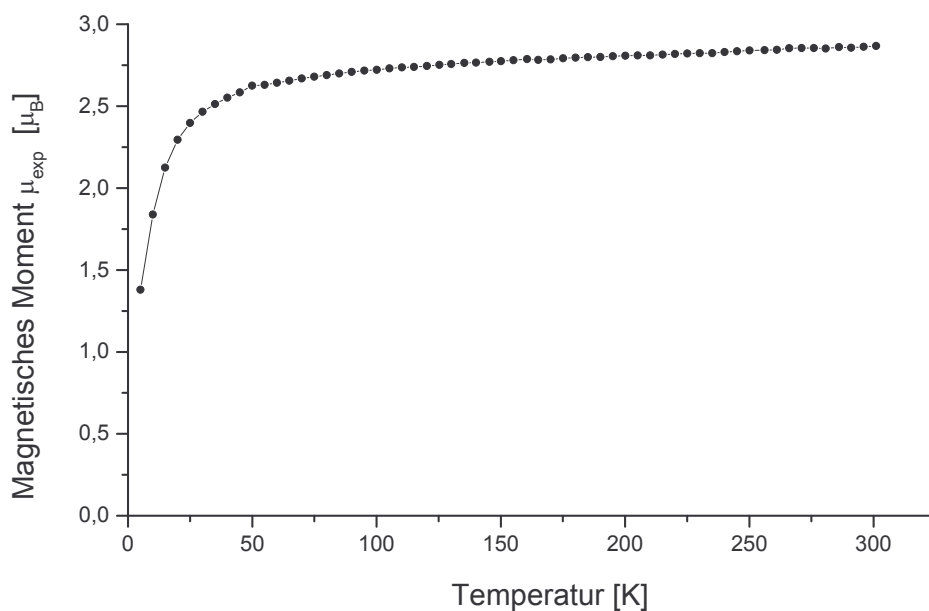
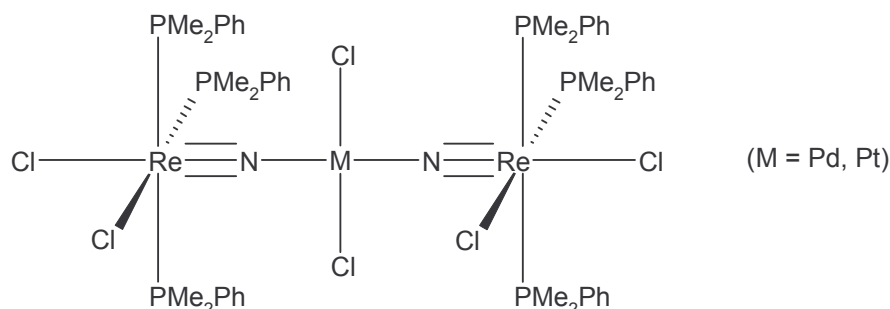


Abbildung 31: Magnetisches Moment μ_{exp} von $(\text{PPh}_4)_3[\text{Re}_2\text{NCl}_{10}]$ (**11**) als Funktion der Temperatur.

3.9. $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{MCl}_2]$ (M=Pd,Pt)

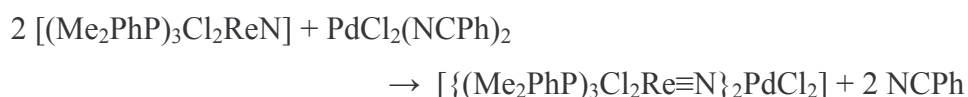


3.9.1. Allgemeines

Der Nitridokomplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ [5] verfügt über einen stark basischen terminalen Nitridoliganden der mit Lewis-aciden Metallhalogeniden unter Ausbildung von Nitridobrücken reagieren kann. Bekannt sind Komplexe mit Nitridobrücken $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{M}$ (M = B, Ga, Sn, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Re, Au und Zn) [29-32,52-58]] wie zum Beispiel $[\text{Re}(\text{NBCl}_3)\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$, $[\text{Re}(\text{NAuCl})\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$, $[\text{Re}(\text{NGaCl}_3)\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ und $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZNCl}_2]_2$ über die erst kürzlich zusammenfassend berichtet wurde [59].

Starke Lewis-Säuren können mit $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ auch unter Abspaltung von Phosphan- oder Chloroliganden reagieren. Diese dann unterkoordinierten Nitridokomplex-Fragmente vereinigen sich unter Ausbildung von Nitridobrücken $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{Re}$ zu oligomeren Komplexen (vgl. Kapitel 3.14). Wird bei der Umsetzung mit starken Lewis-Säuren Dichlormethan oder Chloroform als Lösungsmittel verwendet, kann durch intermediär gebildetes HCl der Nitridoligand protoniert werden, wodurch Imidokomplexe resultieren [29,31].

Bei der Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit $\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2$ bilden sich rote, luftstabile Kristalle des Komplexes $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$ (**12**). Bei der Reaktion werden die Benzonitrilliganden durch Nitridokomplexe ersetzt:



Bei der Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit $\text{PtCl}_2(\text{NPh})_2$ gelang es bisher nicht Kristalle zu isolieren. Setzt man $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit PtCl_4 um, so erhält man luftstabile Kristalle des heterometallischen $\text{Re(V)}-\text{Pt(II)}$ -Komplex $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ (**13**).

Wie bei der Reaktion von [(*n*-Bu)₄N][ReNCl₄] mit PtCl₄ (Kapitel 3.3.), wurde das vierwertige Platin durch einen Teil des Rheniums reduziert.

3.9.2. Spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren von [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂] (**12**) und [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PtCl₂] (**13**) werden die Re-N-Valenzschwingungen bei 1063 cm⁻¹ (für **12**) bzw. 1064 cm⁻¹ (für **13**) als starke Absorptionen gefunden. Sie sind damit gegenüber der entsprechenden Schwingung des terminalen Nitridoliganden im Eduktkomplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] (ν(Re≡N) = 1061 cm⁻¹ [5]) unverändert.

J. Chatt und B.T. Heaton [60] hatten bereits 1968 mit der Verbindung (Et₂PhP)₃Cl₂Re≡N-PtCl₂(PEt₃) eine Brücke Re≡N-Pt erhalten, ohne jedoch die Kristallstruktur aufzuklären. Sie ordnen die Re-N-Valenzschwingung einer Bande bei 1070 cm⁻¹ zu.

Schwingung [cm ⁻¹]	ν(Re≡N)	ν(Re-Cl)	ν(M-Cl) (M=Pd,Pt)
[(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ ReN] [5]	1061 st	289 st	
[(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N] ₂ PdCl ₂	1063 st	296 st	337 st
[(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N] ₂ PtCl ₂	1064 st	290 st	341 st

Tabelle 36: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **12** und **13** im Vergleich.

Die intensivsten Signale in den FAB(+)-Massenspektren von [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂] (**12**) und [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PtCl₂] (**13**) weisen auf die leichte Spaltbarkeit der Nitridobrücken hin, da sie ohne Ausnahme palladiumfreien bzw. platinfreien, einkernigen Rheniumkomplexfragmenten zugeordnet werden können.

Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(+) 791	5	[(Me ₂ PhP) ₃ ClReNPdCl] ⁺
650	35	[(Me ₂ PhP) ₃ ClReN] ⁺
547	30	[(Me ₂ PhP) ₂ Cl ₂ ReN] ⁺
512	100	[(Me ₂ PhP) ₂ ClReN] ⁺
408	15	[(Me ₂ PhP)Cl ₂ ReN] ⁺

Tabelle 37: Gefundene Fragmente in FAB(+)-Massenspektrum der Verbindung [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂] (**12**).

	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(+)	687	45	$[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]^+$
	650	10	$[(Me_2PhP)_3ClReN]^+$
	547	100	$[(Me_2PhP)_2Cl_2ReN]^+$
	512	80	$[(Me_2PhP)_2ClReN]^+$
	408	20	$[(Me_2PhP)Cl_2ReN]^+$

Tabelle 38: Gefundene Fragmente in FAB(+)-Massenspektrum der Verbindung $[{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N}_2PtCl_2]$ (**13**).

3.9.3. Kristallstrukturanalyse von [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂]·2CH₂Cl₂ (12 · 2CH₂Cl₂)

Formel	C ₅₀ H ₇₀ N ₂ Cl ₁₀ P ₆ Re ₂ Pd
Molmasse [g/mol]	1718,20
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 2138,3(5) b = 1260,9(3) β = 96,09(1) c = 3275,6(2)
Volumen [pm ³]	6369(2)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,792
F(000)	3360
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4,676
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	208
Kristallgröße [mm ³]	0,25 × 0,20 × 0,15
Kristallbeschreibung	rotes Blöckchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	28,0
Messbereich h,k,l	-28→28, 0→16, -31→31
Anzahl gemessener Reflexe	15340
Anzahl unabh. Reflexe	7679, [R(int) = 0,0597]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	5354
Zerfall [%]	5
Verfeinerte Parameter	322
R-Werte	R ₁ = 0,0381; wR ₂ = 0,0896
GooF	1,013
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0453P) ²]
Absorptionskorrektur	Ψ-Scans
T _{min} , T _{max}	0,7623; 0,9310

Tabelle 39: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂]·2CH₂Cl₂ (12·2CH₂Cl₂).

Bindungslängen [pm]			
Re-N(1)	170,2(5)	Re-Cl(1)	249,3(2)
Pd-N(1)	197,1(5)	Re-Cl(2)	243,2(2)
Pd-N(1)'	197,1(5)	Re-P(1)	242,8(2)
Pd-Cl(3)	229,6(2)	Re-P(2)	248,8(2)
Pd-Cl(3)'	229,6(2)	Re-P(3)	248,2(2)

Bindungswinkel [°]			
Re-N(1)-Pd	175,4(3)	Cl(2)-Re-Cl(1)	82,9(1)
N(1)-Re-Cl(1)	170,7(2)	Cl(2)-Re-P(2)	82,4(1)
N(1)-Re-Cl(2)	105,7(2)	Cl(2)-Re-P(3)	83,6(1)
N(1)-Re-P(1)	90,8(2)	P(2)-Re-Cl(1)	86,7(1)
N(1)-Re-P(2)	90,9(2)	P(2)-Re-P(3)	165,5(1)
N(1)-Re-P(3)	96,8(2)	P(3)-Re-Cl(1)	87,5(1)
P(1)-Re-Cl(1)	80,7(1)	N(1)'-Pd-N(1)	180
P(1)-Re-Cl(2)	163,2(1)	N(1)-Pd-Cl(3)'	93,1(1)
P(1)-Re-P(2)	99,9(1)	N(1)-Pd-Cl(3)	86,9(1)
P(1)-Re-P(3)	92,3(1)	Cl(3)-Pd-Cl(3)'	180

'=-x+1/2,-y+1/2,-z+1

Tabelle 40: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2PdCl_2] \cdot 2CH_2Cl_2$ (**12**·2CH₂Cl₂). Standardabweichungen in Klammern.

3.9.4. Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N]₂PtCl₂

Formel	C ₄₈ H ₆₆ N ₂ P ₆ Cl ₆ Re ₂ Pt
Molmasse [g/mol]	1637,04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1241,3(1) b = 1734,0(1) β = 101,32(1) c = 1369,7(1)
Volumen [pm ³]	2890,9(4)·10 ⁶
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,881
F(000)	1576
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7,068
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	200
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,10 × 0,05
Kristallbeschreibung	rotbraunes Plättchen
Diffraktometer	IPDS, Stoe
Messmethode	φ-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	25,78
Messbereich h,k,l	-15 → 15, -21 → 21, -16 → 16
Anzahl gemessener Reflexe	25706
Anzahl unabh. Reflexe	5502, [R(int) = 0,0734]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	3962
Zerfall [%]	1
Verfeinerte Parameter	295
R-Werte	R ₁ = 0,0269; wR ₂ = 0,0517
GooF	0,879
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0230P) ²]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,282; 0,729

Tabelle 41: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N]₂PtCl₂ (**13**)

Bindungslängen [pm]			
Re-N	170,6(5)	Re-Cl(2)	245,3(2)
Pt-N	196,4(5)	Re-Cl(3)	251,5(2)
Pt-N'	196,4(5)	Re-P(1)	250,0(2)
Pt-Cl(1)	231,0(2)	Re-P(2)	244,9(2)
Pt-Cl(1)'	231,0(2)	Re-P(3)	248,9(2)

Bindungswinkel [°]			
Re-N-Pt	174,0(3)	Cl(3)-Re-Cl(2)	86,8(1)
N-Re-Cl(2)	102,7(2)	Cl(3)-Re-P(2)	78,6(1)
N-Re-Cl(3)	169,1(2)	Cl(3)-Re-P(3)	90,9(1)
N-Re-P(1)	92,3(2)	P(2)-Re-Cl(2)	164,2(1)
N-Re-P(2)	92,4(2)	P(2)-Re-P(3)	92,9(1)
N-Re-P(3)	95,8(2)	P(3)-Re-Cl(2)	81,1(1)
P(1)-Re-Cl(2)	81,2(1)	N'-Pt-N	180
P(1)-Re-Cl(3)	83,9(1)	N-Pt-Cl(1)'	90
P(1)-Re-P(2)	103,1(1)	N-Pt-Cl(1)	90
P(1)-Re-P(3)	161,8(1)	Cl(1)-Pt-Cl(1)'	180

'=-x,-y,-z+1

Tabelle 42: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2PtCl_2]$ (**13**). Standardabweichungen in Klammern.

3.9.5. Diskussion der Struktur von [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂]·2CH₂Cl₂ (**12** · 2CH₂Cl₂) und [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PtCl₂] (**13**)

In den zentrosymmetrischen Komplexen [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂] (**12**) und [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PtCl₂] (**13**) koordinieren jeweils zwei Rheniumnitridokomplexe über ihren terminalen Nitridoliganden in Transanordnung an ein zentrales MCl₂-Molekül (M=Pt,Pd), so dass sich die erwartete quadratisch-planare Koordination ergibt. Die resultierenden Nitridobrücken sind mit Bindungswinkeln von 175,4° (in **12**) bzw. 174,0° (in **13**) linear. Die Rhenium-Stickstoff-Abstände sind mit 170,2 pm in [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂] und 170,6 pm in [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PtCl₂] nahezu identisch. Gegenüber dem Abstand von 166 pm [61] zum terminalen Nitridoliganden im Eduktkomplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] sind diese Abstände etwas aufgeweitet, liegen jedoch im Erwartungsbereich für eine Dreifachbindung [1,17]. In den zahlreichen Komplexen mit Nitridobrücken Re≡N-M, von denen einige Beispiele mit M= B, Au, Ga und Zn im allgemeinen Teil 3.9.1. aufgeführt sind, sowie in den Nitridobrücken Re≡N-M (M =Pt, Pd (**1-7**)), liegen die Re-N-Abstände im relativ weiten Bereich von 164 bis 173 pm. Interessant ist, dass der Transeinfluss, der in Komplexen mit einem terminalen Nitridoliganden sehr stark ausgeprägt ist, durch die Ausbildung einer Nitridobrücke weitgehend abgeschwächt wird. Man erkennt dies in den vorliegenden Fällen am Unterschied der Abstände zu den Chlorliganden in *trans*- und *cis*-Stellung zum Nitridoliganden. Diese betragen im Edukt [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] [61] 263,3 und 244,2 pm, während in **12** Abstände von 249,3 und 243,2 pm und in **13** von 251,5 und 245,3 pm gefunden werden. Somit wird die Bindungslängendifferenz von 19,1 pm im Eduktkomplex mit terminalem Nitridoliganden durch die Schwächung des Transeinflusses durch die Ausbildung der Nitridobrücke auf Differenzen von 6,1 pm (in **12**) und 6,3 pm (in **13**) verkleinert. Diese Verkleinerung der Bindungslängendifferenz kann als Mass für die Bindungsstärke der Nitridobrücke angesehen werden.

Die Abstände Pd-N bzw Pt-N in den Nitridobrücken von **12** (197,1 pm) und **13** (196,4 pm), entsprechen den Erwartungen [21] für kovalente Einfachbindungen.

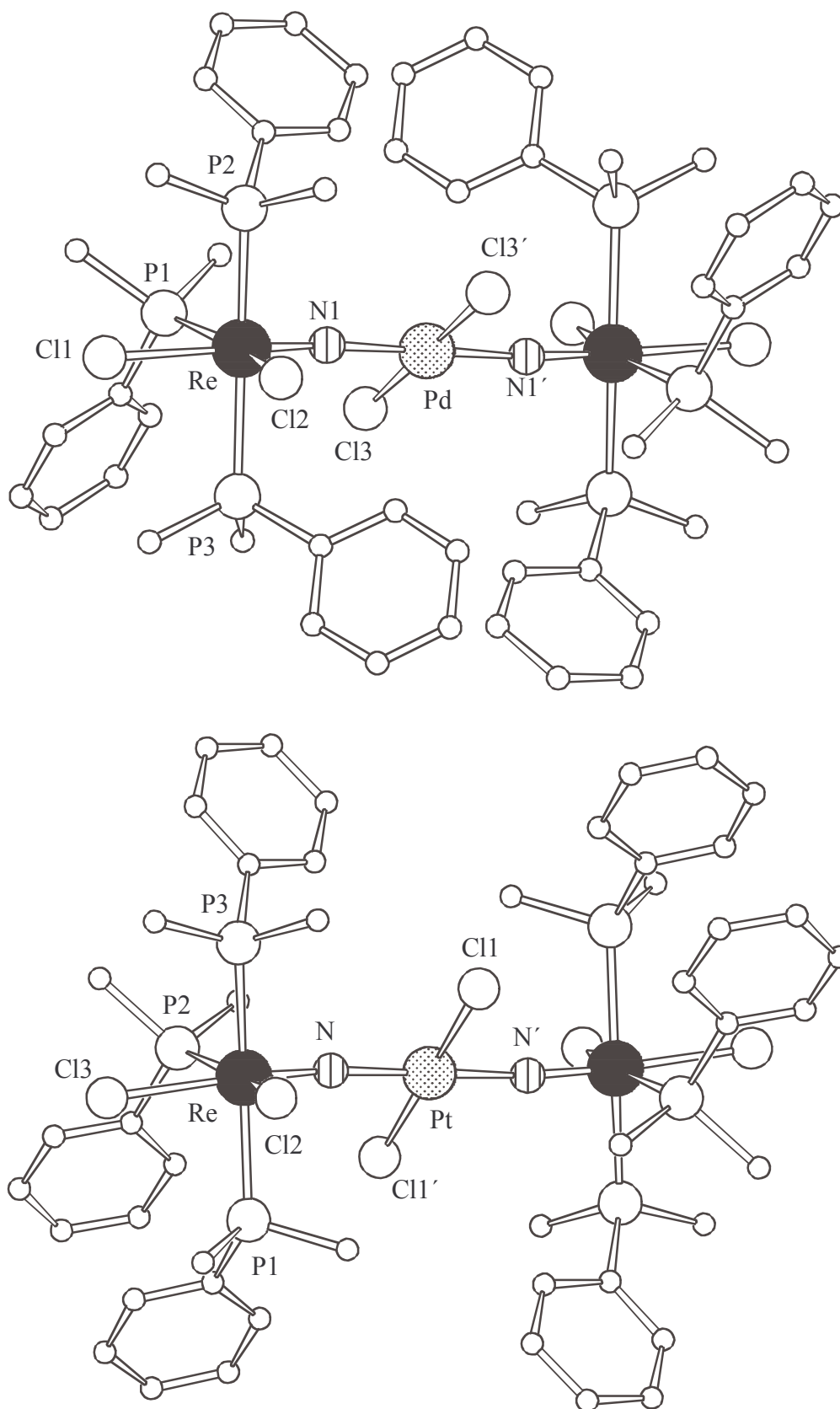


Abbildung 32: Strukturen der Komplexe $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2PdCl_2] \cdot 2CH_2Cl_2$ (**12**·2CH₂Cl₂) und $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2PtCl_2]$ (**13**). Die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle (in **12**) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.9.6. Magnetische Eigenschaften von [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂]·2CH₂Cl₂ (12·2CH₂Cl₂) und [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PtCl₂] (13)

Im Rhenium(V)-Eduktkomplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] liegen die zwei Elektronen des Rheniums gepaart vor. Für Palladium(II) mit einer quadratisch-planaren Koordination wird ebenfalls diamagnetisches Verhalten erwartet, somit ist der Komplex [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PdCl₂] ist mit einer Suszeptibilität von $-6,930 \cdot 10^{-4}$ emu/mol erwartungsgemäß diamagnetisch. Der theoretische Wert nach Haberditzl liegt bei $-9,218 \cdot 10^{-4}$ emu/mol. Der entsprechende Platinkomplex [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂PtCl₂] zeigt hingegen temperaturunabhängigen Paramagnetismus mit einem Suszeptibilitätswert von $3,403 \cdot 10^{-3}$ emu/mol.

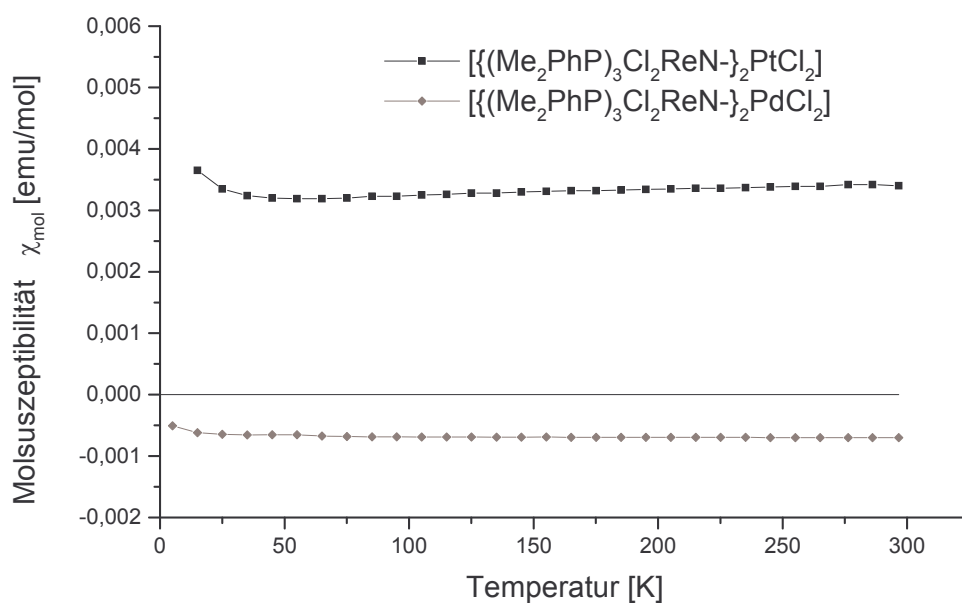
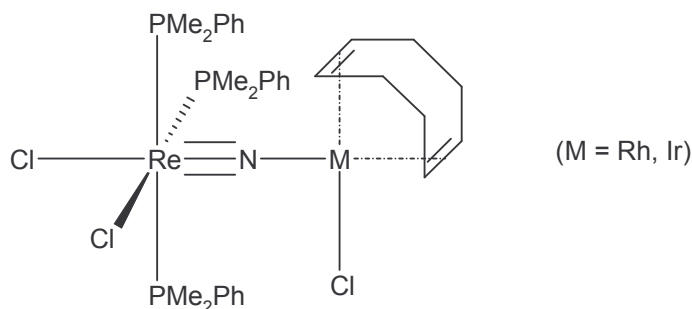


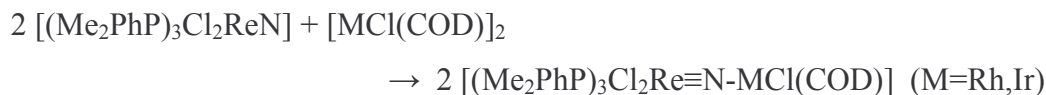
Abbildung 33: Suszeptibilität χ_{mol} von [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂MCl₂] (M=Pd,Pt) als Funktion der Temperatur.

3.10. $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-MCl(COD)]$ (M=Rh,Ir)



3.10.1. Allgemeines

Die an Luft weitgehend stabilen Komplexe $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RhCl(COD)]$ (**14**) und $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl(COD)]$ (**15**) resultieren aus der Umsetzungen von $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$ mit $[Rh(\mu-Cl)(COD)]_2$ bzw. $[Ir(\mu-Cl)(COD)]_2$ in Benzonnitril. Die Reaktion führt über eine Spaltung der Chlorbrücken M-Cl-M (M=Rh,Ir) zur Ausbildung von Nitridbrücken $Re\equiv N-Rh$ bzw. $Re\equiv N-Ir$ zu den Fragmenten $\{MCl(COD)\}$ (M=Rh,Ir):



3.10.2. Spektroskopische Untersuchungen

Auf Grund der zahlreichen Banden kann die (Re-N)-Valenzschwingung im Falle von $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RhCl(COD)]$ nicht eindeutig zugeordnet werden. Die (Re-N)-Valenzschwingung von $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl(COD)]$ findet man hingegen bei 1018 cm^{-1} als starke Absorptionsbande.

Schwingung [cm^{-1}]		$\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Re-Cl})$
$[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$	[5]	1061 st	289 st
$[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RhCl(COD)]$	(14)	-	295 st
$[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl(COD)]$	(15)	1018 st	289 st

Tabelle 43: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **14** und **15**.

In den FAB(+)-Massenspektren von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] (**14**) und [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] (**15**) findet man neben den typischen unverbrückten Rhenium-Komplexfragmenten mit den Massen 650, 547, 512 und 408 die Fragmente [(Me₂PhP)₃ClRe≡N-MCl(COD)]⁺ und [(Me₂PhP)₂ClRe≡N-MCl(COD)]⁺ (M= Rh, Ir) mit intakter Nitridobrücke. Diese liefern einen Beleg für die Stabilität der Nitridobrücke Re≡N-Rh bzw. Re≡N-Ir.

	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(+)	896	5	[(Me ₂ PhP) ₃ ClReNRhCl(COD)] ⁺
	758	20	[(Me ₂ PhP) ₂ ClReNRhCl(COD)] ⁺
	650	45	[(Me ₂ PhP) ₃ ClReN] ⁺
	547	35	[(Me ₂ PhP) ₂ Cl ₂ ReN] ⁺
	512	100	[(Me ₂ PhP) ₂ ClReN] ⁺
	408	20	[(Me ₂ PhP)Cl ₂ ReN] ⁺

Tabelle 44: Gefundene Fragmente in FAB(+)-Massenspektrum der Verbindung [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] (**14**).

	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(+)	986	10	[(Me ₂ PhP) ₃ ClReNIrCl(COD)] ⁺
	846	30	[(Me ₂ PhP) ₂ ClReNIrCl(COD)] ⁺
	650	60	[(Me ₂ PhP) ₃ ClReN] ⁺
	547	50	[(Me ₂ PhP) ₂ Cl ₂ ReN] ⁺
	512	100	[(Me ₂ PhP) ₂ ClReN] ⁺
	408	20	[(Me ₂ PhP)Cl ₂ ReN] ⁺

Tabelle 45: Gefundene Fragmente in FAB(+)-Massenspektrum der Verbindung [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] (**15**).

3.10.3. Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] (14)

Formel	C ₃₂ H ₄₅ NCl ₃ P ₃ ReRh
Molmasse [g/mol]	932,06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1522,3(2) b = 1274,85(4) β = 106,759(7) c = 1921,2(2)
Volumen [pm ³]	3570(1)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,734
F(000)	1840
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	13,774
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	213
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,10 × 0,10
Kristallbeschreibung	orange/rotes Blöckchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	64,98
Messbereich h,k,l	-1 → 17, -1 → 14, -22 → 21
Anzahl gemessener Reflexe	6958
Anzahl unabh. Reflexe	5594, [R(int) = 0,0352]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	4177
Zerfall [%]	2
Verfeinerte Parameter	370
R-Werte	R ₁ = 0,0442; wR ₂ = 0,1006
GooF	1,063
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0458P) ² +15,1599P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,023; 0,389

Tabelle 46: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] (14).

Bindungslängen [pm]			
Re-N	172,2(6)	Rh-Cl(3)	237,3(3)
Rh-N	195,6(6)	Re-Cl(1)	244,0(2)
Rh-C(1)	217(1)	Re-Cl(2)	253,6(2)
Rh-C(2)	216(1)	Re-P(1)	248,1(2)
Rh-C(5)	212(1)	Re-P(2)	249,0(2)
Rh-C(6)	210(1)	Re-P(3)	241,8(2)
C(1)-C(2)	135(2)	C(5)-C(6)	139(2)
C(2)-C(3)	151(2)	C(6)-C(7)	153(2)
C(3)-C(4)	153(2)	C(7)-C(8)	151(2)
C(4)-C(5)	149(2)	C(8)-C(1)	153(2)



Bindungswinkel [°]			
Re-N-Rh	174,8(4)	N-Rh-Cl(3)	91,2(2)
N-Re-Cl(2)	170,9(2)	N-Rh-C(1)	160,9(4)
N-Re-Cl(1)	103,5(2)	N-Rh-C(2)	162,8(4)
N-Re-P(1)	98,2(2)	N-Rh-C(5)	90,2(4)
N-Re-P(2)	90,7(2)	N-Rh-C(6)	92,8(4)
N-Re-P(3)	92,6(2)	Cl(3)-Rh-C(1)	88,9(3)
P(1)-Re-Cl(1)	81,7(1)	Cl(3)-Rh-C(2)	91,6(3)
P(1)-Re-Cl(2)	87,2(1)	Cl(3)-Rh-C(5)	156,8(3)
P(1)-Re-P(2)	162,8(1)	Cl(3)-Rh-C(6)	164,3(3)
P(1)-Re-P(3)	94,7(1)	C(1)-Rh-C(2)	36,2(4)
Cl(2)-Re-Cl(1)	84,5(1)	C(1)-Rh-C(5)	97,0(4)
Cl(2)-Re-P(2)	86,1(1)	C(1)-Rh-C(6)	82,3(4)
Cl(2)-Re-P(3)	79,6(1)	C(2)-Rh-C(5)	80,6(4)
P(2)-Re-Cl(1)	82,0(1)	C(2)-Rh-C(6)	89,0(4)
P(2)-Re-P(3)	99,6(1)	C(5)-Rh-C(6)	38,3(4)
P(3)-Re-Cl(1)	163,8(1)		

Bindungswinkel [°]			
C(1)-C(2)-C(3)	126(1)	C(5)-C(6)-C(7)	122(1)
C(2)-C(3)-C(4)	112(1)	C(6)-C(7)-C(8)	112(1)
C(3)-C(4)-C(5)	112(1)	C(7)-C(8)-C(1)	115(1)
C(4)-C(5)-C(6)	126(1)	C(8)-C(1)-C(2)	124(1)

Tabelle 47: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RhCl(COD)]$ (**14**). Standardabweichungen in Klammern.

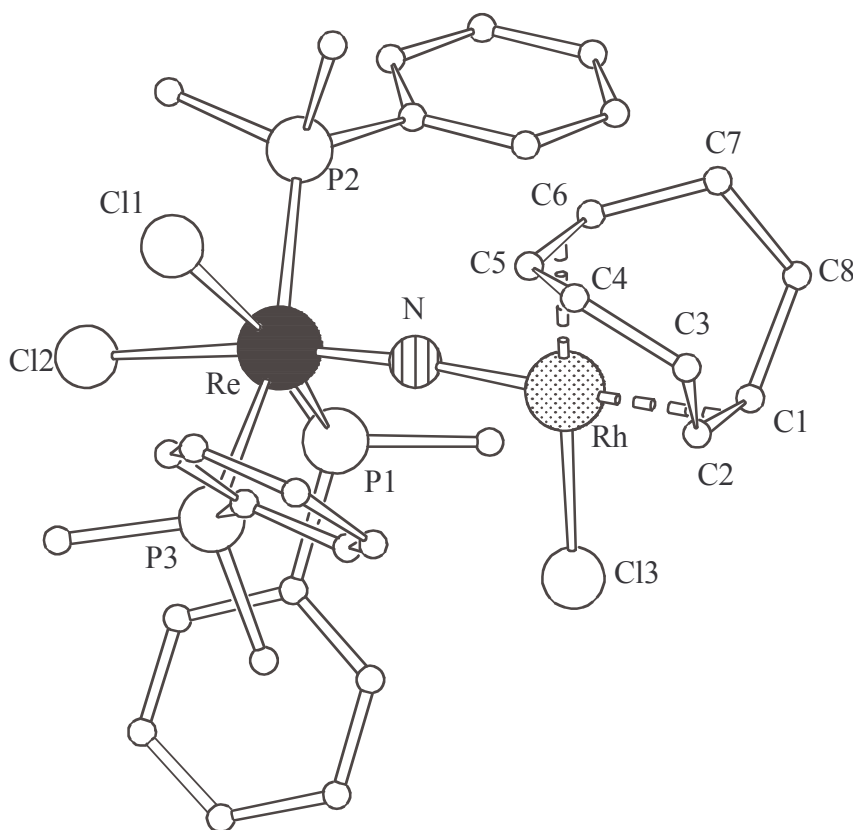


Abbildung 34: Struktur der Verbindung $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RhCl(COD)]$ (**14**). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.10.4. Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] (15)

Formel	C ₃₂ H ₄₅ NCl ₃ P ₃ ReIr	
Molmasse [g/mol]	1021,35	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1076,6(2)	α = 107,51(1)
	b = 1373,2(2)	β = 101,84(1)
	c = 1452,4(1)	γ = 110,03(1)
Volumen [pm ³]	1806,2(4)·10 ⁶	
Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,878	
F(000)	984	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	16,946	
Strahlung	CuK α	
Messtemperatur [K]	208	
Kristallgröße [mm ³]	0,20 × 0,15 × 0,15	
Kristallbeschreibung	rot/braunes Blöckchen	
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius	
Messmethode	ω -Scans	
Messbereich θ_{\max} [°]	65,08	
Messbereich h,k,l	-1→12, -15→15, -16→16	
Anzahl gemessener Reflexe	6940	
Anzahl unabh. Reflexe	5857, [R(int) = 0,0479]	
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2 σ (I)	4479	
Zerfall [%]	4	
Verfeinerte Parameter	370	
R-Werte	R ₁ = 0,0501; wR ₂ = 0,1213	
GooF	1,072	
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ^2 (F _o ²)+(0,0738P) ² +5,8348P]	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
T _{min} , T _{max}	0,052; 0,477	

Tabelle 48: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] (15).

Bindungslängen [pm]			
Re-N	170,4(8)	Ir-Cl(3)	234,2(3)
Ir-N	196,2(8)	Re-Cl(1)	245,5(3)
Ir-C(1)	217(1)	Re-Cl(2)	248,8(3)
Ir-C(2)	218(1)	Re-P(1)	241,4(3)
Ir-C(5)	210(1)	Re-P(2)	247,7(2)
Ir-C(6)	212(1)	Re-P(3)	248,2(3)

C(1)-C(2)	138(2)	C(5)-C(6)	144(2)
C(2)-C(3)	151(2)	C(6)-C(7)	155(2)
C(3)-C(4)	153(2)	C(7)-C(8)	151(2)
C(4)-C(5)	150(2)	C(8)-C(1)	151(2)



Bindungswinkel [°]			
Re-N-Ir	173,8(4)	N-Ir-Cl(3)	92,9(3)
N-Re-Cl(2)	172,5(3)	N-Ir-C(1)	155,9(4)
N-Re-Cl(1)	99,7(3)	N-Ir-C(2)	166,6(4)
N-Re-P(1)	92,5(3)	N-Ir-C(5)	89,7(4)
N-Re-P(2)	88,6(3)	N-Ir-C(6)	90,7(4)
N-Re-P(3)	97,7(3)	Cl(3)-Ir-C(1)	89,8(4)
P(1)-Re-Cl(1)	167,4(1)	Cl(3)-Ir-C(2)	89,9(4)
P(1)-Re-Cl(2)	82,7(1)	Cl(3)-Ir-C(5)	152,1(4)
P(1)-Re-P(2)	100,0(1)	Cl(3)-Ir-C(6)	167,2(4)
P(1)-Re-P(3)	92,4(1)	C(1)-Ir-C(2)	37,1(5)
Cl(2)-Re-Cl(1)	85,5(1)	C(1)-Ir-C(5)	99,0(6)
Cl(2)-Re-P(2)	86,6(1)	C(1)-Ir-C(6)	82,0(5)
Cl(2)-Re-P(3)	88,3(1)	C(2)-Ir-C(5)	81,7(5)
P(2)-Re-Cl(1)	83,6(1)	C(2)-Ir-C(6)	89,4(5)
P(2)-Re-P(3)	165,9(1)	C(5)-Ir-C(6)	40,1(5)
P(3)-Re-Cl(1)	82,9(1)		

Bindungswinkel [°]			
C(1)-C(2)-C(3)	126(1)	C(5)-C(6)-C(7)	123(1)
C(2)-C(3)-C(4)	113(1)	C(6)-C(7)-C(8)	111(1)
C(3)-C(4)-C(5)	112(1)	C(7)-C(8)-C(1)	114(1)
C(4)-C(5)-C(6)	124(1)	C(8)-C(1)-C(2)	124(1)

Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl(COD)]$ (**15**). Standardabweichungen in Klammern.

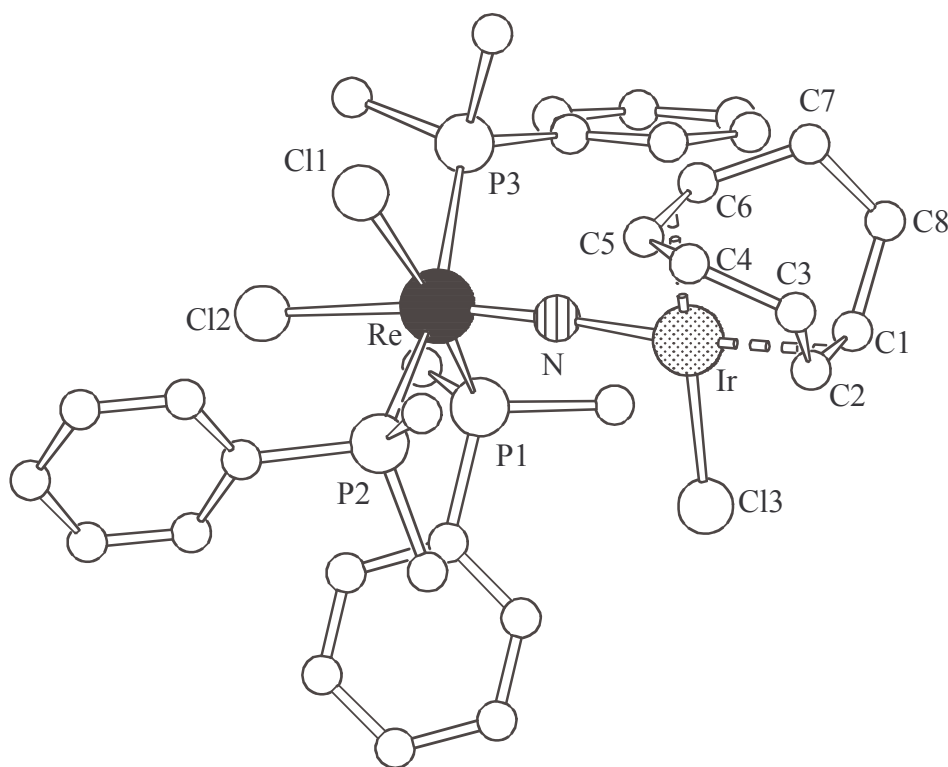


Abbildung 35: Struktur der Verbindung $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl(COD)]$ (**15**). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.10.5. Diskussion der Struktur von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] (14) und [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] (15)

Die Kristallstrukturanalysen der Verbindung **14** und **15** zeigen, dass der Nitridokomplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] mit seinem terminalen Nitridoliganden Brücken Re≡N-M (M = Rh, Ir) zu den Eduktfragmenten {RhCl(COD)} bzw. {IrCl(COD)} ausbildet. Das einwertigen Rhodium, bzw. Iridiumatom weist die für eine d⁸-Konfiguration erwartete quadratisch-planare Koordination auf. Der Cyclooctadien-Ligand nimmt dabei mit seinen beiden Doppelbindungen *cis*-ständige Positionen ein, während die beiden anderen Koordinationsstellen vom Chloro-Liganden Cl(3) und von der Nitridobrücke besetzt sind.

Die weitgehend linearen Nitridobrücken (Re-N-Rh = 174,8(4)° und Re-N-Ir = 173,8(4)°) weisen Abstände von Re-N=172,2(6) und Rh-N=195,6(6) pm in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] bzw. Re-N=170,4(8) und Ir-N=196,2(8) pm in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] auf. Die Re-N-Abstände sind jeweils länger als im Edukt [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] (166,0(8) pm [61]). Die Abstände zum Cycloocta-1,5-dien-Liganden liegen in **14** im Bereich zwischen 210 und 217 pm und in **15** im Bereich von 210 und 218 pm, wobei die längeren Abstände zur C-C-Doppelbindung in *Trans*stellung zu den Nitridobrücken auftreten. Wie in anderen Komplexen mit einer asymmetrischen Nitridobrücke wird der Transeinfluss des terminalen Nitridoliganden durch die Ausbildung der Nitridobrücke stark abgeschwächt [59]. Die Bindungslängendifferenz von 19 pm zwischen den zum Nitridoliganden *trans*- und *cis*-ständigen Chloratom im Edukt [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] verkleinert sich in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] auf etwa 10 pm. In [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] findet man einen Abstandsunterschied von etwa 3 pm was auf eine starke Koordination des Nitridoliganden an das Iridiumatom schließen lässt.

3.10.6. Magnetische Eigenschaften von $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RhCl(COD)]$ (**14**) und $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl(COD)]$ (**15**)

Die Komplexe $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RhCl(COD)]$ und $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl(COD)]$ zeigen erwartungsgemäß diamagnetisches Verhalten mit Suszeptibilitätswerten von $-1,444 \cdot 10^{-4}$ emu/mol (bei 300 K für **14**) und $-3,443 \cdot 10^{-4}$ emu/mol (bei 300 K für **15**).

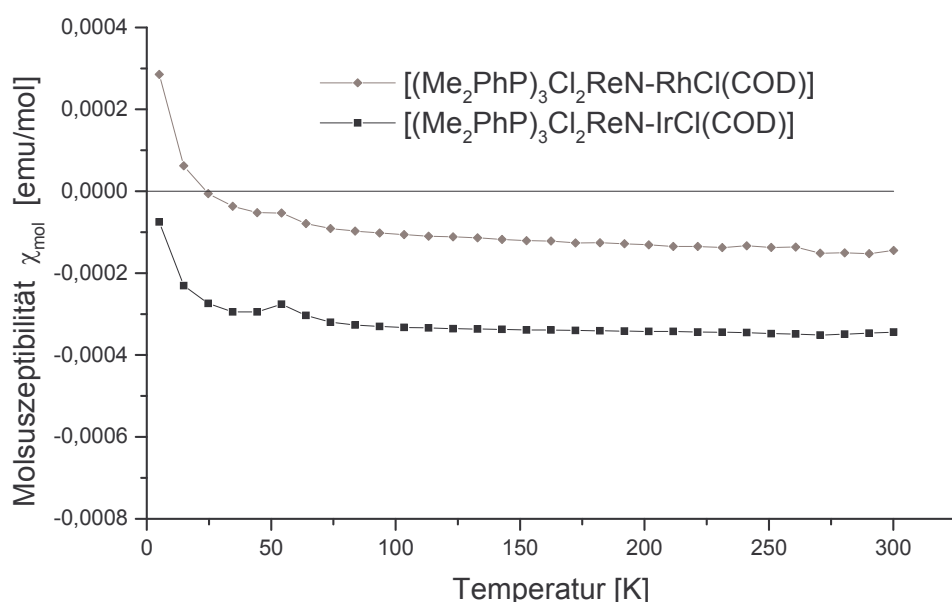
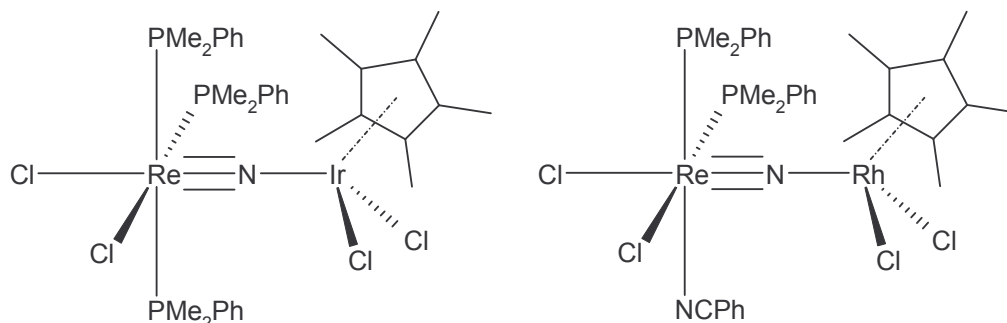


Abbildung 36: Suszeptibilität χ_{mol} von $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RhCl(COD)]$ (grau gekennzeichnete Messwerte) und $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl(COD)]$ (schwarz gekennzeichnete Messwerte) als Funktion der Temperatur.

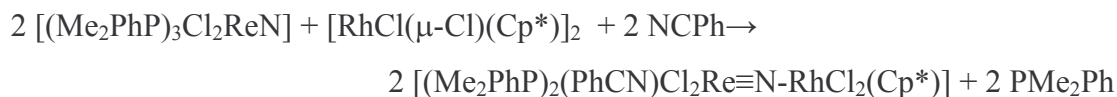
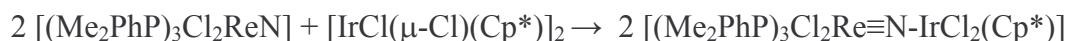
3.11. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$ $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{RhCl}_2(\text{Cp}^*)]$



3.11.1. Allgemeines

Wie bei der Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit dem Komplex des einwertigen Iridiums $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ in Benzonitril (Kapitel 3.10) führt die Reaktion mit dem Komplex des dreiwertigen Iridiums $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)]_2$ zu einer Spaltung der Chlorobrücken Ir-Cl-Ir und zur Ausbildung einer Nitridobrücke Re≡N-Ir. Man erhält erwartungsgemäß den luftstabilen Komplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$ (**16**) nahezu quantitativ.

Im Gegensatz dazu wird bei der Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)]_2$ neben der Ausbildung der Nitridobrücke Re≡N-Rh, am Rheniumatom ein Phosphanligand durch ein Benzonitrilliganden ersetzt, wodurch der ebenfalls luftstabile Komplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{RhCl}_2(\text{Cp}^*)]$ (**17**) resultiert:



3.11.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum der Komplexe **16** und **17** treten die Re-N-Valenzschwingungen mit 1018 und 1020 cm^{-1} bei etwas niedrigeren Wellenzahlen als im Edukt $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ auf.

Die C-N-Valenzschwingung des Nitril-Liganden in $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{RhCl}_2(\text{Cp}^*)]\text{PhCN}$ (**17**) liegt mit 2264 cm^{-1} im gleichen Bereich wie in *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{NCPh})_2$ mit 2287 cm^{-1} .

Schwingung [cm ⁻¹]		v(Re≡N)	v(Re-Cl)
[(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ ReN]	[5]	1061 st	289 st
[(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ Re≡N-IrCl ₂ (Cp*)]	(16)	1018 st	289 st
[(Me ₂ PhP) ₂ (PhCN)Cl ₂ Re≡N-RhCl ₂ (Cp*)]	(17)	1020 st	294 st

Tabelle 50: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **16** und **17**.

Die gefundenen Fragmente in den FAB(+)-Massenspektren weisen auf die leichte Spaltbarkeit der Nitridobrücken hin, da ausnahmslos unverbrückte Komplexfragmente auftreten.

	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(+)	650	45	[(Me ₂ PhP) ₃ ClReN] ⁺
	547	70	[(Me ₂ PhP) ₂ Cl ₂ ReN] ⁺
	512	100	[(Me ₂ PhP) ₂ ClReN] ⁺
	408	25	[(Me ₂ PhP)Cl ₂ ReN] ⁺
	363	50	[IrCl(Cp*)] ⁺

Tabelle 51: Gefundene Fragmente in FAB(+)-Massenspektrum der Verbindung [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] (**16**).

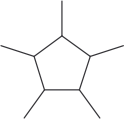
	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(+)	650	30	[(PhCN)(Me ₂ PhP) ₂ Cl ₂ ReN] ⁺
	547	50	[(Me ₂ PhP) ₂ Cl ₂ ReN] ⁺
	512	90	[(Me ₂ PhP) ₂ ClReN] ⁺
	408	100	[(Me ₂ PhP)Cl ₂ ReN] ⁺
	373	50	[(Me ₂ PhP)ClReN] ⁺

Tabelle 52: Gefundene Fragmente in FAB(+)-Massenspektrum der Verbindung [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)] (**17**).

3.11.3. Kristallstrukturanalyse von $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]\cdot(NCPh)$ (16)

Formel	$C_{41}H_{53}N_2Cl_4P_3ReIr$
Molmasse [g/mol]	1186,96
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	$a = 1264,7(2)$ $b = 1945,3(2)$ $\beta = 90,35(1)$ $c = 1835,4(1)$
Volumen [pm ³]	$4515,4(8)\cdot 10^6$
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,746
F(000)	2312
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5,996
Strahlung	MoK $_{\alpha}$
Messtemperatur [K]	293
Kristallgröße [mm ³]	$0,30 \times 0,30 \times 0,20$
Kristallbeschreibung	rotes Blöckchen
Diffraktometer	IPDS, Stoe
Messmethode	φ -Scans
Messbereich θ_{max} [°]	25,75
Messbereich h,k,l	$-15 \rightarrow 15, -23 \rightarrow 21, -22 \rightarrow 19$
Anzahl gemessener Reflexe	23934
Anzahl unabh. Reflexe	8544, [R(int) = 0,0529]
Anzahl beob. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6021
Zerfall [%]	1
Verfeinerte Parameter	429 Benzonitril isotrop
R-Werte	$R_1 = 0,0571; wR_2 = 0,0913$
GooF	0,934
Gewichtsschema $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0526P)^2]$
Absorptionskorrektur	keine

Tabelle 53: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]\cdot(PhCN)$ (16).

Bindungslängen [pm]				
Re-N	170,9(4)		Ir-Cl(3)	241,3(2)
Ir-N	203,3(4)		Ir-Cl(4)	241,8(2)
Ir-C(1)	217,9(7)		Re-Cl(1)	246,0(2)
Ir-C(2)	216,0(8)		Re-Cl(2)	250,4(2)
Ir-C(3)	222,2(6)		Re-P(1)	248,4(2)
Ir-C(4)	221,5(6)		Re-P(2)	246,0(2)
Ir-C(5)	219,0(7)		Re-P(3)	247,3(2)
C(1)-C(2)	143(1)		C(4)-C(5)	146(1)
C(2)-C(3)	144(1)		C(5)-C(1)	143(1)
C(3)-C(4)	138(1)			

Bindungswinkel [°]				
Re-N-Ir	179,4(2)		N-Ir-Cl(3)	86,4(3)
N-Re-Cl(2)	177,0(1)		N-Ir-Cl(4)	88,6(3)
N-Re-Cl(1)	98,9(2)		N-Ir-C(1)	101,0(2)
N-Re-P(1)	93,2(2)		N-Ir-C(2)	118,0(2)
N-Re-P(2)	95,2(2)		N-Ir-C(3)	155,9(2)
N-Re-P(3)	95,6(2)		N-Ir-C(4)	154,8(2)
P(1)-Re-Cl(1)	82,6(1)		N-Ir-C(5)	117,0(2)
P(1)-Re-Cl(2)	87,3(1)		Cl(3)-Ir-C(1)	134,5(2)
P(1)-Re-P(2)	98,4(1)		Cl(3)-Ir-C(2)	154,3(2)
P(1)-Re-P(3)	163,3(1)		Cl(3)-Ir-C(3)	117,7(2)
Cl(2)-Re-Cl(1)	84,1(1)		Cl(3)-Ir-C(4)	91,3(2)
Cl(2)-Re-P(2)	81,8(1)		Cl(3)-Ir-C(5)	98,6(2)
Cl(2)-Re-P(3)	84,7(1)		Cl(4)-Ir-C(1)	132,8(2)
P(2)-Re-Cl(1)	165,8(1)		Cl(4)-Ir-C(2)	96,4(2)
P(2)-Re-P(3)	95,0(1)		Cl(4)-Ir-C(3)	89,7(2)
P(3)-Re-Cl(1)	81,9(1)		Cl(4)-Ir-C(4)	116,5(2)
			Cl(4)-Ir-C(5)	152,5(2)

Tabelle 54: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] (**16**). Standardabweichungen in Klammern.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Ir-C(2)	38,5(3)	C(3)-Ir-C(5)	63,1(3)
C(1)-Ir-C(3)	63,5(3)	C(4)-Ir-C(5)	38,7(3)
C(1)-Ir-C(4)	63,6(3)	C(1)-C(2)-C(3)	107(1)
C(1)-Ir-C(5)	38,1(3)	C(2)-C(3)-C(4)	108(1)
C(2)-Ir-C(3)	38,4(3)	C(3)-C(4)-C(5)	108(1)
C(2)-Ir-C(4)	63,3(3)	C(4)-C(5)-C(1)	107(1)
C(2)-Ir-C(5)	64,3(3)	C(5)-C(1)-C(2)	108(1)
C(3)-Ir-C(4)	36,3(3)		

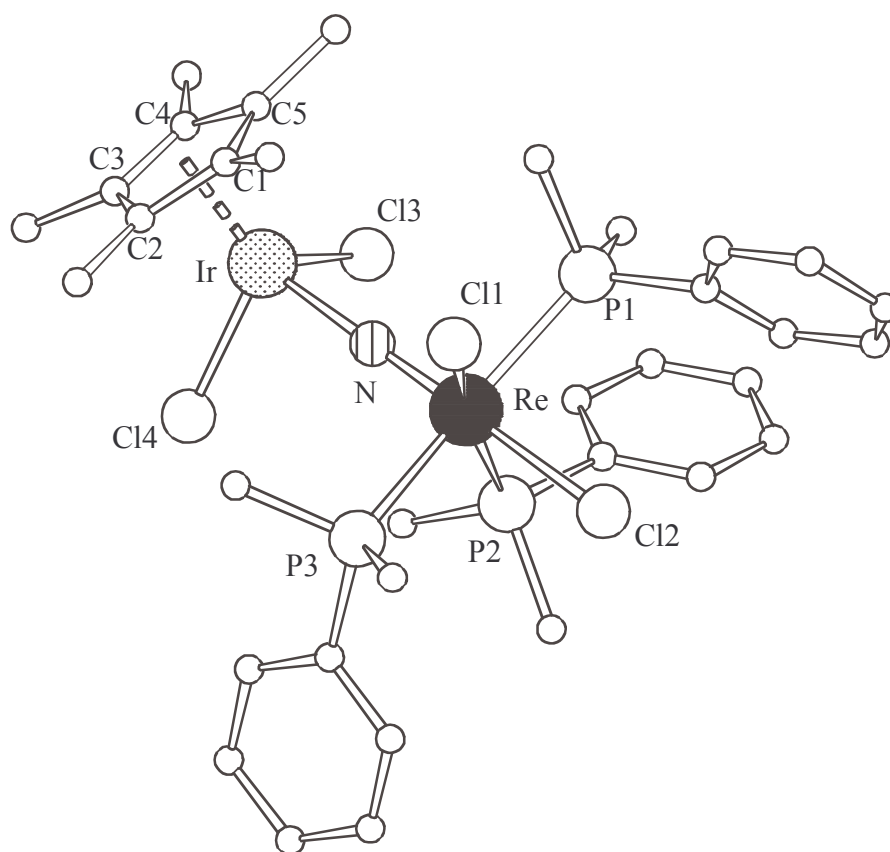


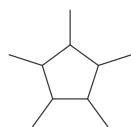
Abbildung 37: Struktur der Verbindung $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**16**). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.11.4. Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)]·(PhCN) (17)

Formel	C ₄₀ H ₄₇ N ₃ Cl ₄ P ₃ ReRh
Molmasse [g/mol]	1060,66
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 910,23(7) b = 1255,4(1) β = 95,62(1) c = 3761,5(3)
Volumen [pm ³]	4277,6(7)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,650
F(000)	2104
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	11,816
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	223
Kristallgröße [mm ³]	0,25 × 0,25 × 0,10
Kristallbeschreibung	Orange-rotes Plättchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	64,99
Messbereich h,k,l	-1 → 10, -0 → 14, -44 → 44
Anzahl gemessener Reflexe	8762
Anzahl unabh. Reflexe	7260, [R(int) = 0,0339]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	5833
Zerfall [%]	5
Verfeinerte Parameter	460
R-Werte	R ₁ = 0,0371; wR ₂ = 0,0825
GooF	1,042
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0371P) ² +8,2880P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,287; 0,732

Tabelle 55: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)]·(PhCN) (17).

Bindungslängen [pm]			
Re-N(1)	169,4(5)	Rh-Cl(3)	240,5(2)
Rh-N(1)	201,9(5)	Rh-Cl(4)	240,5(2)
Rh-C(1)	216,7(6)	Re-Cl(1)	243,1(2)
Rh-C(2)	215,3(7)	Re-Cl(2)	252,2(2)
Rh-C(3)	216,3(6)	Re-P(1)	243,2(2)
Rh-C(4)	212,9(7)	Re-P(2)	241,1(2)
Rh-C(5)	218,0(6)	Re-N(2)	210,4(5)
C(1)-C(2)	144(1)	C(4)-C(5)	141(1)
C(2)-C(3)	141(1)	C(5)-C(1)	141(1)
C(3)-C(4)	143(1)		



Bindungswinkel [°]			
Re-N(1)-Rh	171,9(3)	N(1)-Rh-Cl(3)	90,6(2)
N(1)-Re-Cl(2)	175,1(2)	N(1)-Rh-Cl(4)	86,9(1)
N(1)-Re-Cl(1)	100,8(2)	N(1)-Rh-C(1)	121,9(2)
N(1)-Re-P(1)	93,8(2)	N(1)-Rh-C(2)	160,5(2)
N(1)-Re-P(2)	92,4(2)	N(1)-Rh-C(3)	143,0(3)
N(1)-Re-N(2)	91,8(2)	N(1)-Rh-C(4)	106,8(3)
P(1)-Re-Cl(1)	164,34(5)	N(1)-Rh-C(5)	98,0(2)
P(1)-Re-Cl(2)	81,29(5)	Cl(3)-Rh-C(1)	93,2(2)
P(1)-Re-P(2)	98,64(5)	Cl(3)-Rh-C(2)	93,5(2)
P(1)-Re-N(2)	89,0(2)	Cl(3)-Rh-C(3)	126,4(3)
Cl(2)-Re-Cl(1)	84,02(5)	Cl(3)-Rh-C(4)	156,8(2)
Cl(2)-Re-P(2)	88,44(5)	Cl(3)-Rh-C(5)	125,6(2)
Cl(2)-Re-N(2)	87,9(2)	Cl(4)-Rh-C(1)	150,5(2)
P(2)-Re-Cl(1)	86,2(6)	Cl(4)-Rh-C(2)	111,9(2)
P(2)-Re-N(2)	171,0(2)	Cl(4)-Rh-C(3)	98,5(2)
N(2)-Re-Cl(1)	85,2(2)	Cl(4)-Rh-C(4)	103,2(2)
		Cl(4)-Rh-C(5)	141,0(2)

Tabelle 56: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re\equiv N-RhCl_2(Cp^*)]$ (17). Standardabweichungen in Klammern.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Rh-C(2)	38,9(2)	C(3)-Rh-C(5)	63,7(3)
C(1)-Rh-C(3)	64,0(3)	C(4)-Rh-C(5)	38,3(2)
C(1)-Rh-C(4)	64,7(3)	C(1)-C(2)-C(3)	108(1)
C(1)-Rh-C(5)	38,1(2)	C(2)-C(3)-C(4)	109(1)
C(2)-Rh-C(3)	38,4(3)	C(3)-C(4)-C(5)	108(1)
C(2)-Rh-C(4)	65,1(3)	C(4)-C(5)-C(1)	109(1)
C(2)-Rh-C(5)	64,3(3)	C(5)-C(1)-C(2)	108(1)
C(3)-Rh-C(4)	38,8(3)		

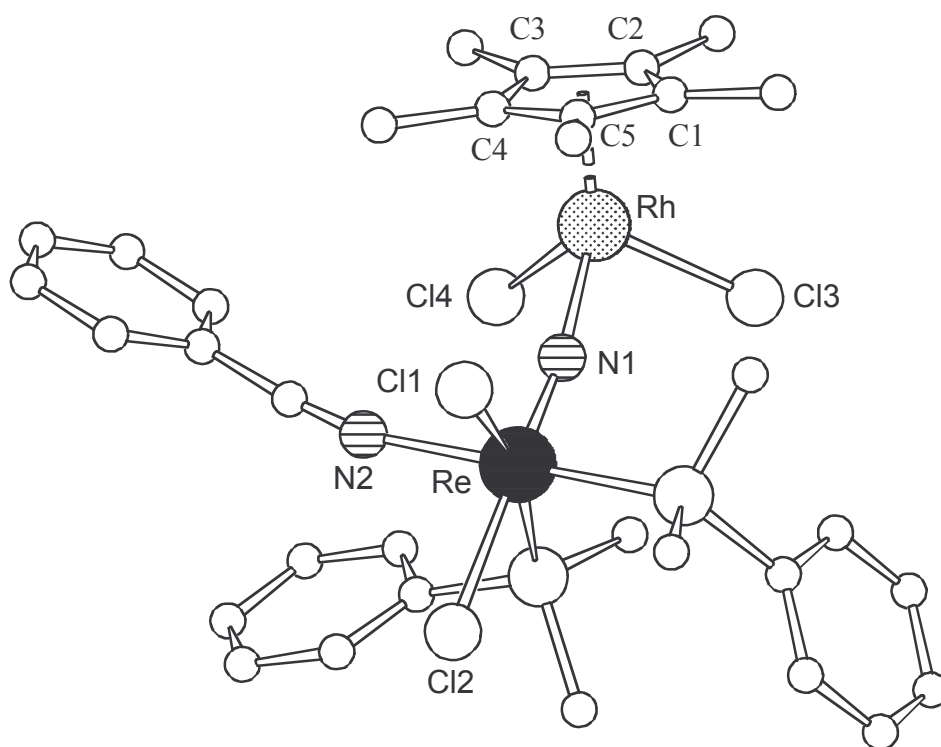


Abbildung 38: Struktur der Verbindung [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)] (**17**). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.11.5. Diskussion der Struktur von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] (**16**) und [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)] (**17**)

In der Verbindung [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] bildet ein Nitridokomplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] mit seinem terminalen Nitridoliganden eine Brücke Re≡N-Ir zu dem Fragment {IrCl₂(Cp*)} aus. Der Re-N-Abstand in der linearen Nitridobrücke (Re-N-Ir = 179,4(2)°) ist mit 170,9(4) pm analog zu der Beobachtung in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] (**15**) mit 170,4(8) pm. Der Abstand ist gegenüber dem Abstand zum terminalen Nitridoliganden von 166,0(8) pm im Eduktkomplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] [61] nur geringfügig aufgeweitet und entspricht einer Dreifachbindung [1,17]. Der Abstand Ir-N = 203,3(4) pm ist in guter Übereinstimmung mit der Summe der Einfachbindungsradien nach *L. Pauling* [21] und merklich länger als der Ir-N-Abstand in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] (**15**) mit 196,2(8) pm. Offensichtlich wirkt sich hier die größere Koordinationszahl am Ir(III) aus.

Die Nitridobrücke von [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)] (**17**) ist mit einem Bindungswinkel von Re-N(1)-Rh = 171,9(3)° nahezu linear und wird durch die Abstände Re-N(1) = 169,4(5) pm und Rh-N(1) = 201,9(5) pm charakterisiert. In *cis*-Position zum Nitridoligand wurde ein Phosphan- durch ein Benzonitrilliganden ersetzt. Die Abspaltung von Liganden am Komplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] wurde bereits mehrfach beobachtet und ist auf die Verwendung von starken Lewis-Säuren zurückzuführen (vgl. Kapitel 3.14). In diesem Fall wurde die freie Koordinationsstelle durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt. Der Abstand Re-N(2) entspricht mit 210,4(5) pm einer Einfachbindung.

Bei der Interpretation von C₅Me₅⁻ als dreizähligen Liganden in den Verbindungen [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] (**16**) und [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)] (**17**) ergibt sich für das dreiwertige Iridium- bzw. Rhodiumatom die erwartete oktaedrische Koordination mit den beiden Chloroliganden in *cis*-Position. Der η⁵ koordinierte Cyclopentadienyl-Ligand weist in **16** Ir-C-Abstände zwischen 216,0(8) pm und 222,2(6) pm zum Ir-Atom auf. In **17** liegen die Abstände Rh-C im Bereich von 212,9(7) pm bis 218,0(6) pm. Der Abstand vom Zentrum des Fünfrings zum Ir-Atom in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] beträgt 182,5 pm bzw. 178,8 pm zum Rh-Atom in [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)]. Die Cyclopentadienyl-Liganden sind weitgehend planar mit einer maximalen Abweichung von der Ausgleichsebene von 1,9 pm (C(2)) in **16** und 2,7 pm (C(4)) in **17**.

Der Unterschied zwischen den Abständen zum *trans*- und *cis*-ständigen Chloratom beträgt in **16** nur etwa 4,4 pm und in **17** 9,0 pm während im Eduktkomplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] ein

Abstandsunterschied von 19,1 pm [61] gefunden wird. Wie bei dem Vergleich der Verbindungen [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] (**14**) und [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] (**15**) kann auch hier auf eine stärkere Koordination des Nitridliganden an das Ir-Atom geschlossen werden.

3.11.6. Magnetische Eigenschaften von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] (**16**) und [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)] (**17**)

Der Rhenium(V)-Iridium(III)-Komplex [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] und der Rhenium(V)-Rhodium(III)-Komplex [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] zeigen erwartungsgemäß diamagnetisches Verhalten mit Suszeptibilitätswerten von $-4,906 \cdot 10^{-4}$ emu/mol (bei 300 K für **16**) und $-5,251 \cdot 10^{-4}$ emu/mol (bei 300 K für **17**).

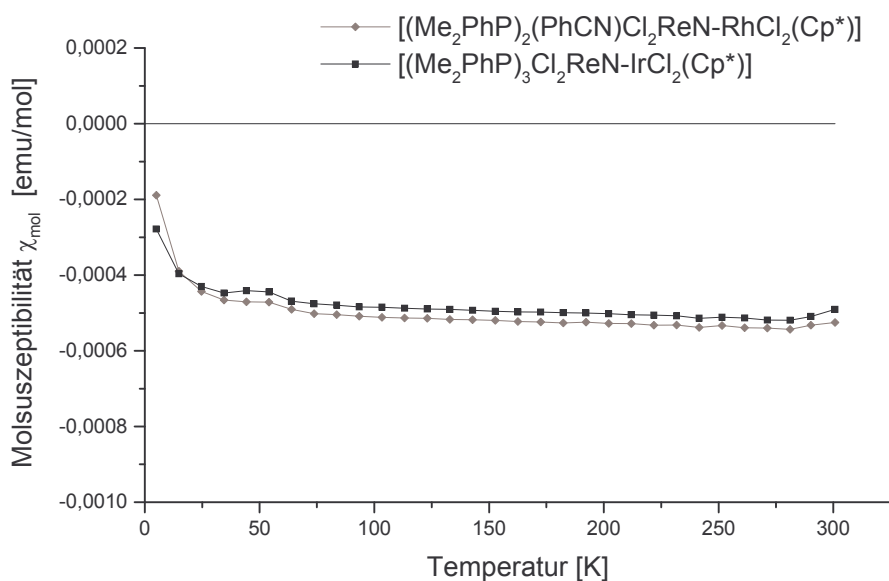
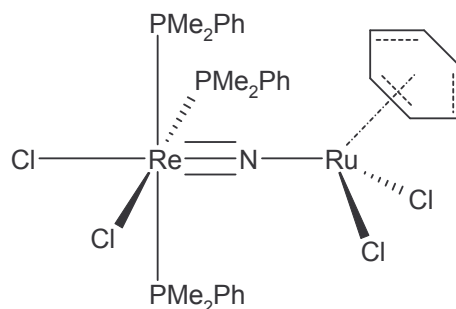


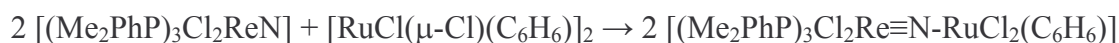
Abbildung 39: Suszeptibilität χ_{mol} von [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re≡N-RhCl₂(Cp*)] (grau gekennzeichnete Messwerte) und [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)] (schwarz gekennzeichnete Messwerte) als Funktion der Temperatur.

3.12. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$



3.12.1. Allgemeines

Auch die Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit dem Dimer $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ in Benzonitril führt zu einer Spaltung der Chlorbrücken Ru-Cl-Ru und zur Ausbildung einer Nitridobrücke Re≡N-Ru zu dem Fragment $\{\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\}$. Der resultierende Komplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**18**) ist weitgehend luftstabil, zersetzt sich aber in Lösung langsam zu $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ und $[\text{RuCl}_2(\text{NCPH})_4]$, wobei der am Ruthenium η^6 -koordinierte Benzol-Ligand abgespalten wird.



3.12.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum der Verbindung $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ kann die Nitridoschwingung einer mittelstarken Bande bei 1023 cm^{-1} zugeordnet werden.

Schwingung [cm^{-1}]		$\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Re-Cl})$	$\nu(\text{Ru-Cl})$
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$	[5]	1061 st	289 st	
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$		1023 st	289 st	362 st

Tabelle 57: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindung **18**.

Im FAB(+)-Massenspektrum sind nur die bekannten und erwarteten Komplexfragmente von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ zu finden. Auch in diesem Fall werden keine verbrückten Fragmente gefunden.

	Peak [m/z]	Intensität	Fragment
FAB(+)	650	5	$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClReN}]^+$
	547	100	$[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Cl}_2\text{ReN}]^+$
	512	40	$[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{ClReN}]^+$
	408	10	$[(\text{Me}_2\text{PhP})\text{Cl}_2\text{ReN}]^+$

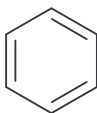
Tabelle 58: Gefundene Fragmente in FAB(+)-Massenspektrum der Verbindung $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**18**).

3.12.3. Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RuCl₂(C₆H₆)] · PhCN (**18** · PhCN)

Formel	C ₃₇ H ₄₄ N ₂ Cl ₄ P ₃ ReRu
Molmasse [g/mol]	1038,72
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1149,7(1) b = 3085,9(3) β = 104,76(1) c = 1172,1(1)
Volumen [pm ³]	4021,2(6)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,716
F(000)	2048
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	12,633
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	213
Kristallgröße [mm ³]	0,10 × 0,10 × 0,10
Kristallbeschreibung	rotes Blöckchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	64,98
Messbereich h,k,l	-1 → 12, -1 → 36, -13 → 13
Anzahl gemessener Reflexe	7947
Anzahl unabh. Reflexe	6544, [R(int) = 0,0296]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	5214
Zerfall [%]	4
Verfeinerte Parameter	433
R-Werte	R ₁ = 0,0377; wR ₂ = 0,0863
GooF	1,069
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0382P) ² +9,2219P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,084; 0,538

Tabelle 59: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RuCl₂(C₆H₆)] · PhCN (**18** · PhCN).

Bindungslängen [pm]				
Re-N	170,2(5)		Ru-Cl(3)	240,9(2)
Ru-N	199,0(5)		Ru-Cl(4)	241,8(2)
Ru-C(1)	218,5(7)		Re-Cl(1)	246,5(2)
Ru-C(2)	218,5(7)		Re-Cl(2)	252,3(2)
Ru-C(3)	219,0(6)		Re-P(1)	250,0(2)
Ru-C(4)	220,0(7)		Re-P(2)	243,1(2)
Ru-C(5)	221,4(8)		Re-P(3)	247,3(2)
Ru-C(6)	216,4(8)			

C(1)-C(2)	140(1)		C(4)-C(5)	138(1)
C(2)-C(3)	140(1)		C(5)-C(6)	142(1)
C(3)-C(4)	142(1)		C(6)-C(1)	138(1)

Bindungswinkel [°]				
Re-N-Ru	170,6(3)		N-Ru-C(2)	89,9(2)
N-Re-Cl(2)	176,2(2)		N-Ru-C(3)	113,2(2)
N-Re-Cl(1)	96,4(2)		N-Ru-C(4)	150,5(3)
N-Re-P(1)	94,0(2)		N-Ru-C(5)	159,8(3)
N-Re-P(2)	95,0(2)		N-Ru-C(6)	122,1(2)
N-Re-P(3)	94,0(2)		Cl(3)-Ru-C(1)	111,4(2)
P(1)-Re-Cl(1)	84,63(6)		Cl(3)-Ru-C(2)	148,2(2)
P(1)-Re-Cl(2)	88,42(6)		Cl(3)-Ru-C(3)	160,8(2)
P(1)-Re-P(2)	96,32(6)		Cl(3)-Ru-C(4)	160,8(2)
P(1)-Re-P(3)	164,52(6)		Cl(3)-Ru-C(5)	94,2(2)
Cl(2)-Re-Cl(1)	86,80(6)		Cl(3)-Ru-C(6)	88,4(2)
Cl(2)-Re-P(2)	81,79(6)		Cl(4)-Ru-C(1)	158,6(2)
Cl(2)-Re-P(3)	84,38(6)		Cl(4)-Ru-C(2)	121,8(2)
P(2)-Re-Cl(1)	168,52(6)		Cl(4)-Ru-C(3)	91,5(2)
P(2)-Re-P(3)	96,19(6)		Cl(4)-Ru-C(4)	86,7(2)
P(3)-Re-Cl(1)	81,31(6)		Cl(4)-Ru-C(5)	109,5(2)
N-Ru-Cl(3)	86,0(1)		Cl(4)-Ru-C(6)	146,9(2)
N-Ru-Cl(4)	90,6(2)		Cl(4)-Ru-Cl(3)	89,77(6)
N-Ru-C(1)	93,9(2)			

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Rh-C(2)	37,5 (3)	C(3)-Rh-C(6)	80,1(3)
C(1)-Rh-C(3)	67,5(3)	C(4)-Rh-C(5)	36,5(3)
C(1)-Rh-C(4)	79,1(3)	C(4)-Rh-C(6)	67,2(3)
C(1)-Rh-C(5)	67,2(3)	C(5)-Rh-C(6)	37,8(3)
C(1)-Rh-C(6)	37,1(3)	C(1)-C(2)-C(3)	120,6(7)
C(2)-Rh-C(3)	37,2(3)	C(2)-C(3)-C(4)	118,8(7)
C(2)-Rh-C(4)	67,1(3)	C(3)-C(4)-C(5)	121,1(7)
C(2)-Rh-C(5)	79,2(3)	C(4)-C(5)-C(6)	118,8(7)
C(2)-Rh-C(6)	67,3(3)	C(5)-C(6)-C(1)	120,7(7)
C(3)-Rh-C(4)	37,7(3)	C(6)-C(1)-C(2)	119,9(7)
C(3)-Rh-C(5)	67,3(3)		

Tabelle 60: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RuCl₂(C₆H₆)] · PhCN (**18** · PhCN). Standardabweichungen in Klammern.

3.12.4. Diskussion der Struktur von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RuCl₂(C₆H₆)] · PhCN (**18** · PhCN)

Die Verbindung [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RuCl₂(C₆H₆)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit einem Benzonitril-Molekül pro Formeleinheit. Die Nitridobrücke Re≡N-Ru ist mit einem Bindungswinkel von 170,6(3)° nahezu linear. Der Abstand Re-N = 170,2(5) pm ist gegenüber dem Abstand zum terminalen Nitridoliganden von 166,0(8) pm im Eduktkomplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] [61] nur geringfügig aufgeweitet und entspricht einer Dreifachbindung [1,13]. Der Abstand Ru-N = 199,0(5) pm ist in guter Übereinstimmung mit der Summe der Einfachbindungsradien nach *L. Pauling* [21]. Auch in diesem Komplex wird der Transeinfluss des terminalen Nitridoliganden durch die Ausbildung der Nitridobrücke stark abgeschwächt [59]. Demgemäß beträgt der Unterschied zwischen den Abständen zum *trans*- und *cis*-ständigen Chloratom nur etwa 6 pm was im Bereich von [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}]₂PdCl₂] (**12**) und [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}]₂PtCl₂] (**13**) liegt, während im Eduktkomplex [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] [55] ein Abstandsunterschied von 19,1 pm gefunden wird. Ein Komplex mit einer Nitridobrücke zwischen Rhenium(V) und Ruthenium(II), [(Et₂dtc)₂Re≡N-Ru(CO)(Et₂dtc)(PPh₃)₂]⁺ [62], wurden auch von *Wa-Hung Leung* und

Mitarbeitern dargestellt und bezüglich der Struktur aufgeklärt. Hier zeigen die Abstände Re-N = 167,0(3) pm und Ru-N = 210,8(3) pm, dass die Donorbindung zum Ruthenium(II) etwas schwächer ist. Der Bindungswinkel Re-N-Ru beträgt 170,9(2)°.

Außerdem wurden von *Wa-Hung Leung* und Mitarbeitern Strukturen von Komplexen mit Nitridobrücken zwischen Osmium und Ruthenium bestimmt. Im [O₃Os≡N-Ru(CO)(Et₂dtc)(PPh₃)₂] [62] ist die Nitridobrücke mit 155,1(4)° leicht abgewinkelt. Der Abstand Os-N = 171,9(7) pm entspricht einer Dreifachbindung. Für den Abstand Ru-N wird ein Wert von 207,5(7) pm gemessen. Eine weitgehend lineare Nitridobrücke Os≡N-Ru mit einem Bindungswinkel von 166,2(3)° und Abständen Os-N = 168,0(6) pm und Ru-N = 206,8(6) pm wird im [(C₇H₆S₂)₂O_s≡N-Ru(CO)(Et₂dtc)(PPh₃)₂] [62] gefunden. Im [(OEP)(NO)-RuNOsO₃] [63] (OEP = Octaethylporphyrin) hingegen liegt eine stärker gewinkelte Nitridobrücke mit einem Winkel Os-N-Ru = 138,4(8)° vor. Die Abstände betragen Os-N = 179(1) pm und Ru-N = 203(1) pm. Im ähnlichen Bereich wie in den Nitridobrücken liegen auch die Ru-N-Abstände zum *o*-Chinodiimin-Liganden in [Ru(bpy)₂(C₆H₄(NH)₂)₂]²⁺ (199,6(8) und 203,8(7) pm [64]) sowie zu den Triazenido-Liganden in [Ru₂{(*p*-CH₃C₆H₄NNN(*p*-CH₃C₆H₄))₄}] (202(1) – 206(1) pm [65]) oder zum Pyrazin-Liganden in [Ru(NH₃)₅(C₄N₂H₄)]²⁺ (200,6(6) pm [66]).

Der η⁶ koordinierte Benzol-Ligand weist Ru-C-Abstände zwischen 216,4(8) und 221,4(8) pm zum Ru-Atom auf. Der Abstand vom Ru-Atom zum Zentrum des Sechsrings beträgt 168,3 pm. Der Benzol-Ligand ist weitgehend planar mit einer maximalen Abweichung von 2,1 pm (C(6)) zur Ausgleichsebene.

In den Ruthenium(II)-Aren-Komplexen [Ru(C₆H₆)Cl₂(PMePh₂)] und [Ru(*p*-MeC₆H₄CHMe₂)Cl₂(PMePh₂)] [67] liegen die Ru-C-Abstände mit 218(1) pm bis 227(1) pm bzw. 221(1) pm bis 226(1) pm im ähnlichen Bereich. Weitgehend gleiche Abstände werden auch in den isomeren Kationkomplexen [Ru(1-5-η-C₈H₉)(1,3,5-Me₃C₆H₃)]⁺ [68] mit 222,2(3) pm bis 226,6(3) pm und [Ru(1-3:6-7-η-C₈H₉)(1,3,5-Me₃C₆H₃)]⁺ mit 221,8(6) pm bis 224,6(5) pm gefunden [68].

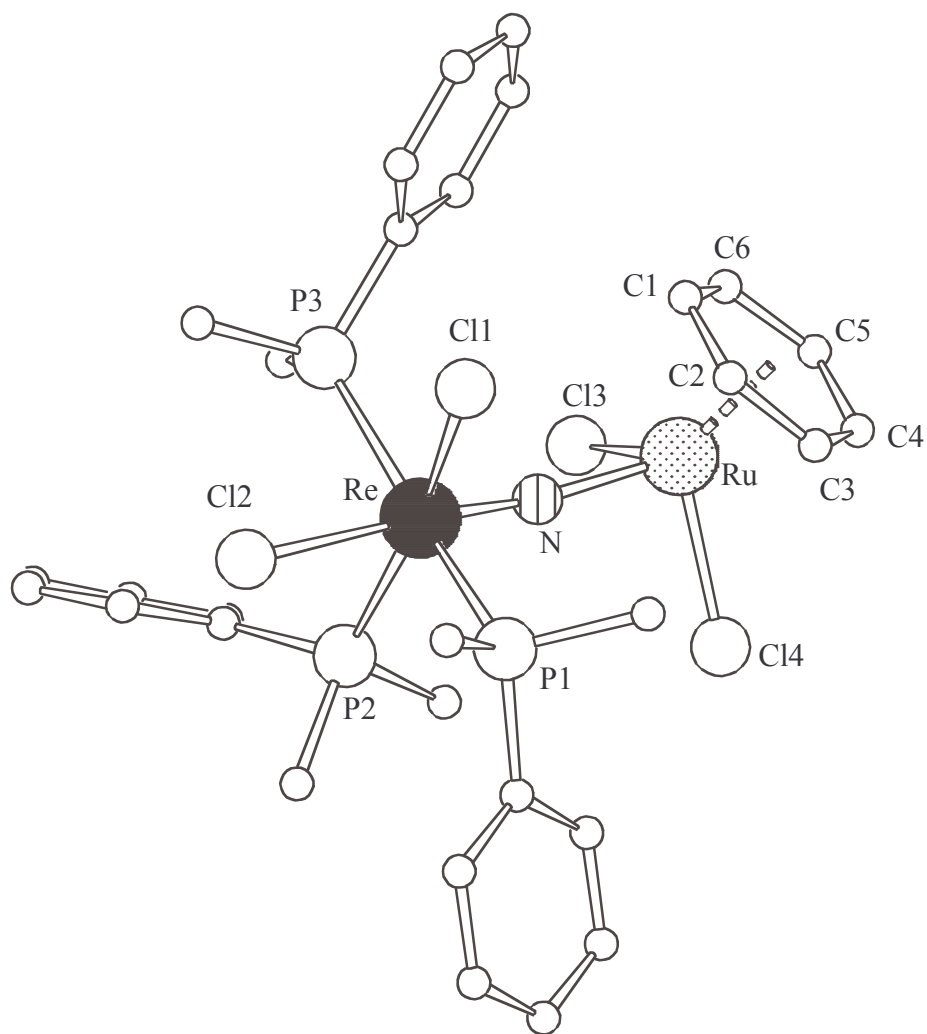


Abbildung 40: Struktur der Verbindung $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RuCl_2(C_6H_6)]$ (**18**). Die Wasserstoffatome und das Solvatmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.12.5. Magnetische Eigenschaften von $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RuCl_2(C_6H_6)]$ (18)

Gemäß den Erwartungen zeigt die Re(V)-Ru(II)-Verbindung $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RuCl_2(C_6H_6)]$ diamagnetisches Verhalten mit einem Suszeptibilitätswert von $-3,897 \cdot 10^{-4}$ emu/mol bei $T = 290$ K. Dementsprechend liegen auch in diesem Komplex die zwei d-Elektronen des Rheniums wie im Edukt $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$ gepaart vor. Der paramagnetische Anteil ist auf eine Verunreinigung mit Sauerstoff zurückzuführen.

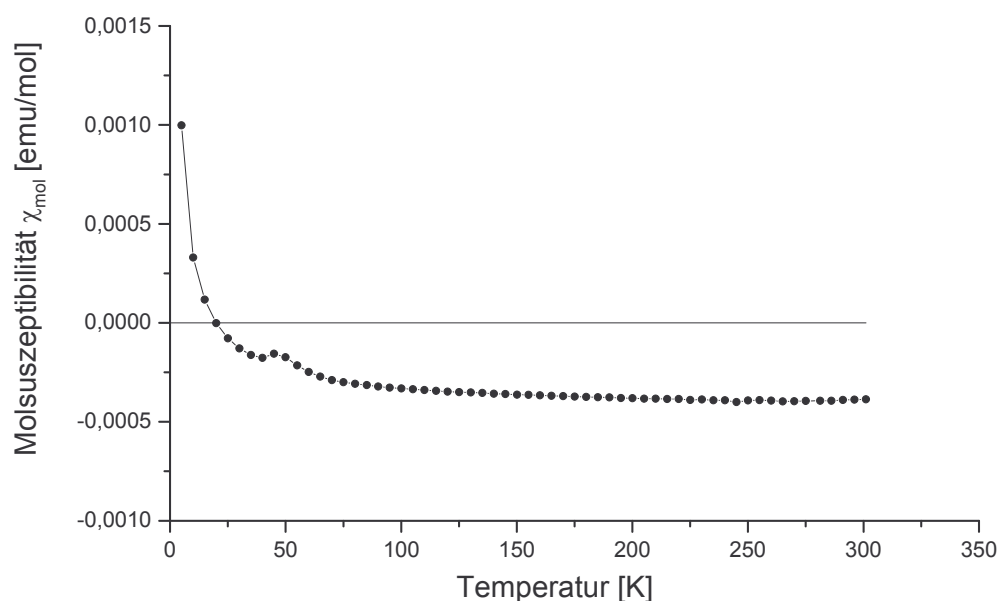
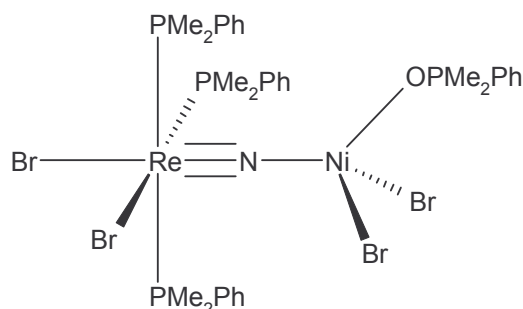


Abbildung 41: Suszeptibilität χ_{mol} von $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-RuCl_2(C_6H_6)]$ als Funktion der Temperatur.

3.13. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{N-NiBr}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$



3.13.1. Allgemeines

Bei der Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit NiCl_2 gelang es bisher nicht, Kristalle mit einer Nitridbrücke $\text{Re}\equiv\text{N-Ni}$ zu isolieren. Verwendet man allerdings die entsprechenden Bromid-Verbindungen $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReN}]$ und NiBr_2 so erhält man nach kurzer Zeit luftempfindliche Kristalle von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{N-NiBr}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ (**19**) in guter Ausbeute. Am Nickelatom wird, vermutlich aus sterischen Gründen, nur ein Nitridokomplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReN}]$ mit seinem terminalen Nitridoliganden koordiniert. Die verbleibende Koordinationsstelle besetzt ein Dimethylphenyl-Phosphanoxid-Molekül, wodurch sich für das Nickelatom die bevorzugte tetraedrische Koordination ergibt. Das Me_2PhPO -Molekül entstand durch Oxidation eines Phosphan-Liganden aus der Koordinationssphäre eines weiteren Nitridokomplexes $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReN}]$. In der Regel vereinigen sich diese unterkoordinierten Rhenium-Nitridokomplex-Fragmente unter Ausbildung von Nitridobrücken $\text{Re}\equiv\text{N-Re}$ (vgl. Kapitel 3.14). Neben den dunkel-grünen Kristallen der Verbindung **19** erhält man auch rot-braune Nadeln die sich allerdings bisher auf Grund ihrer zu geringen Größe einer Strukturanalyse entzogen.

Auch bei der Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReN}]$ mit ZnBr_2 führen bereits Spuren von Sauerstoff zur Bildung des isotyp kristallisierenden Re-Zn-Komplexes $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{N-ZnBr}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ [57].

3.13.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum des Eduktes [(Me₂PhP)₃Br₂ReN] [5] liegt die Re-N-Valenzschwingung bei 1061 cm⁻¹. Die Re-N-Valenzschwingung der Verbindung [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-NiBr₂(OPMe₂Ph)] (**19**) findet man mit 1080 cm⁻¹ im gleichen Bereich wie die entsprechende Schwingung von [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-ZnBr₂(OPMe₂Ph)] [57] ($\nu(\text{Re}\equiv\text{N})= 1082 \text{ cm}^{-1}$). Die Verschiebung hin zu höheren Wellenzahlen trotz Schwächung der Re-N-Bindung auf Grund der Brückenbindung ist auf eine Schwingungskopplung mit der Ni-N-Schwingung zurückgeführt werden, die ihrerseits zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben wird.

Schwingung [cm ⁻¹]		$\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$
[(Me ₂ PhP) ₃ Br ₂ ReN]	[5]	1061 st
[(Me ₂ PhP) ₃ Br ₂ Re≡N-NiBr ₂ (OPMe ₂ Ph)]	(19)	1080 sst
[(Me ₂ PhP) ₃ Br ₂ Re≡N-ZnBr ₂ (OPMe ₂ Ph)]	[57]	1082 st

Tabelle 61: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **19** im Vergleich.

3.13.3. Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-NiBr₂(OPMe₂Ph)] (19)

Formel	C ₃₂ H ₄₄ NOP ₄ Br ₄ ReNi
Molmasse [g/mol]	1147,11
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 961,4(1) b = 3692,6(4) β = 103,42(1) c = 1177,8(2)
Volumen [pm ³]	4067,1(9) · 10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,873
F(000)	2216
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7,549
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	207
Kristallgröße [mm ³]	0,30 × 0,10 × 0,10
Kristallbeschreibung	dunkel-grünes Blöckchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	27,97
Messbereich h,k,l	-1 → 12, -1 → 48, -15 → 15
Anzahl gemessener Reflexe	11815
Anzahl unabh. Reflexe	9798, [R(int) = 0,1127]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	4115
Zerfall [%]	4
Verfeinerte Parameter	397
R-Werte	R ₁ = 0,0735; wR ₂ = 0,1081
GooF	0,982
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0331P) ²]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,369; 0,779

Tabelle 62: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-NiBr₂(OPMe₂Ph)] (19).

Bindungslängen [pm]			
Re-N	169,1(9)	Re-Br(1)	261,2(2)
Ni-N	195,0(9)	Re-Br(2)	267,6(2)
Ni-O	194,0(9)	Re-P(1)	248,3(4)
Ni-Br(3)	236,7(3)	Re-P(2)	244,1(4)
Ni-Br(4)	235,9(3)	Re-P(3)	247,1(4)
O-P(4)	151,1(9)		

Bindungswinkel [°]			
Re-N-Ni	172,7(7)	Br(2)-Re-P(2)	88,3(1)
N-Re-Br(1)	94,3(4)	Br(2)-Re-P(3)	82,6(1)
N-Re-Br(2)	176,3(3)	P(2)-Re-Br(1)	176,7(1)
N-Re-P(1)	93,9(3)	P(2)-Re-P(3)	93,5(1)
N-Re-P(2)	89,0(4)	P(3)-Re-Br(1)	85,3(1)
N-Re-P(3)	100,1(3)	N-Ni-O	99,3(4)
P(1)-Re-Br(1)	82,8(1)	N-Ni-Br(3)	108,8(3)
P(1)-Re-Br(2)	88,43(6)	N-Ni-Br(4)	107,2(3)
P(1)-Re-P(2)	97,6(1)	Br(3)-Ni-Br(4)	123,9(1)
P(1)-Re-P(3)	162,3(1)	Br(3)-Ni-O	108,1(3)
Br(2)-Re-Br(1)	88,43(6)	Br(4)-Ni-O	106,8(3)

Tabelle 63: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-NiBr₂(OPMe₂Ph)] (**19**). Standardabweichungen in Klammern.

3.13.4. Diskussion der Struktur von [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-NiBr₂(OPMe₂Ph)] (**19**)

In dem Zweikernkomplex [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-NiBr₂(OPMe₂Ph)] (**19**) koordiniert ein Rheniumnitridokomplex über das terminale Stickstoffatom an ein NiBr₂-Molekül. In der nahezu linearen Brücke Re≡N-Ni (Re-N-Ni = 172,7°) findet man Abstände Re-N = 169,1(9) pm und Ni-N = 195,0(9) pm. Die freie Koordinationsstelle am Nickel wird von einem Phosphanoxidmolekül besetzt, wodurch sich eine tetraedrische Umgebung ergibt. Die Anordnung der Liganden am Re-Atom entspricht der des Eduktes [(Me₂PhP)₃Br₂ReN]. Allerdings ist auch in diesem Fall der *trans*-Einfluss des Nitridoliganden durch die Brückenbildung stark abgeschwächt. Man findet eine Bindungslängendifferenz zwischen dem

cis- und dem *trans*-ständigen Br-Atom von 6,5 pm. Die Bindungslängendifferenz der Br-Atome im Edukt [(Me₂PhP)₃Br₂ReN] mit terminalem Nitridoliganden wird mit 20,8 pm angegeben [69].

Der Re-N-Abstand in der linearen Nitridobrücke Re≡N-Zn (171,7°) von [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-ZnBr₂(OPMe₂Ph)] [57] ist mit 170(1) pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß wie der in **19** gefundene Wert. Die Re-Br-Abstände (Re-Br_{cis}=261,2(2), Re-Br_{trans}= 269,5(2) pm) zeigen ebenfalls eine Abschwächung des Transeinflusses, wobei die Bindungslängendifferenz mit 8,3 pm nicht ganz so stark verkleinert ist wie in **19**. Dies und der im Vergleich zum Ni-N-Abstand merklich größere Zn-N-Abstand (203(1) pm) sprechen für eine stärkere Koordination des Nitridokomplexes an das Nickel-Atom.

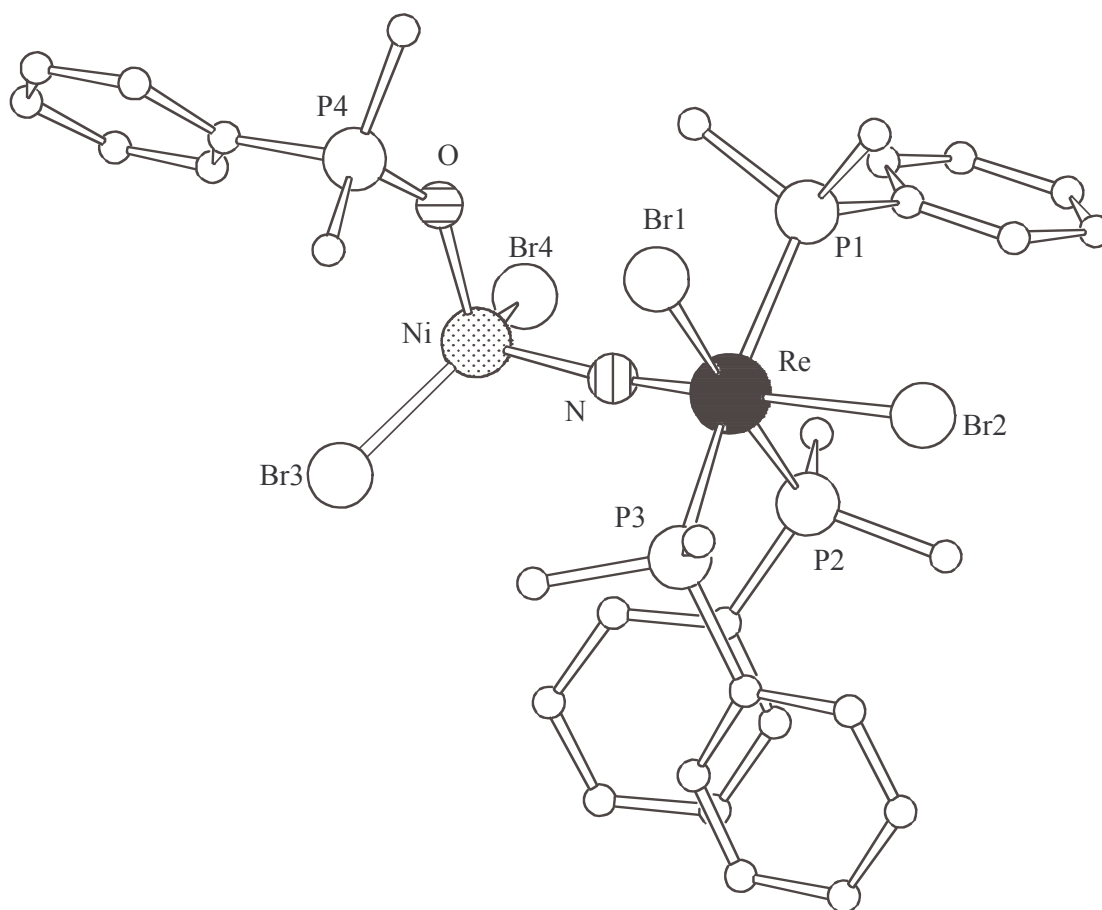


Abbildung 42: Struktur der Verbindung [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-NiBr₂(OPMe₂Ph)]. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.13.5. Magnetische Eigenschaften von $[(Me_2PhP)_3Br_2Re\equiv N-NiBr_2(OPMe_2Ph)]$ (19)

Die magnetische Messung der Re(V)-Ni(II)-Verbindung **19** wurde im Temperaturbereich von 5-295 K durchgeführt. Die Verbindung zeigt einen nahezu idealen Paramagnetismus. Das magnetische Moment von 3,73 B.M. übersteigt den spin-only-Wert der mit 2,83 B.M. für zwei ungepaarte Elektronen des Nickels angegeben wird [51]. Für diese Abweichung ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung verantwortlich. Das magnetische Moment liegt aber in dem Bereich der experimentell Werten (3,6-4,1 B.M. [51]), wie sie für ein Ni(II)-Molekül, tetradrisch koordiniert, erwartet werden.

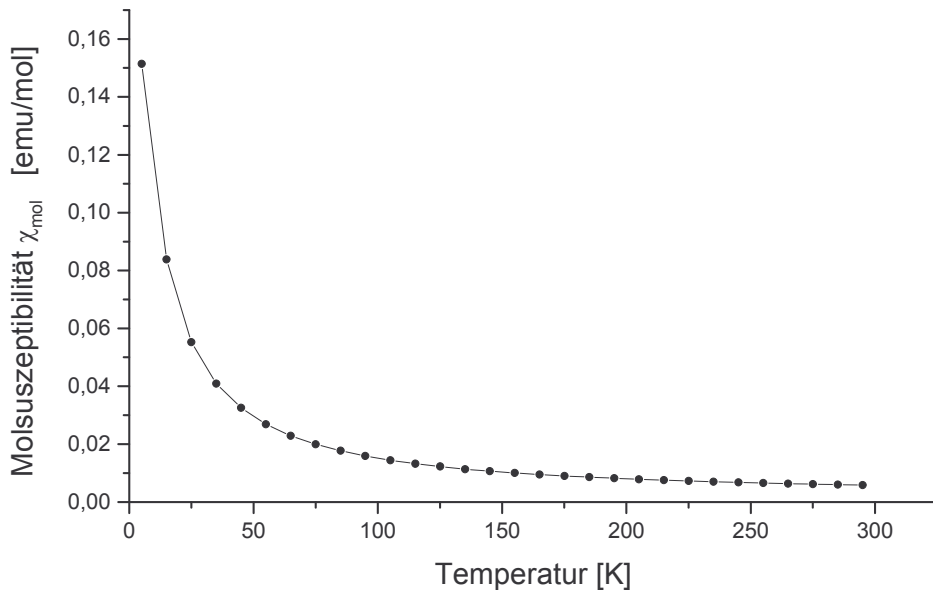


Abbildung 43: Suszeptibilität $\chi_{mol, \text{kor.}}$ von $[(Me_2PhP)_3Br_2Re\equiv N-NiBr_2(OPMe_2Ph)]$ als Funktion der Temperatur.

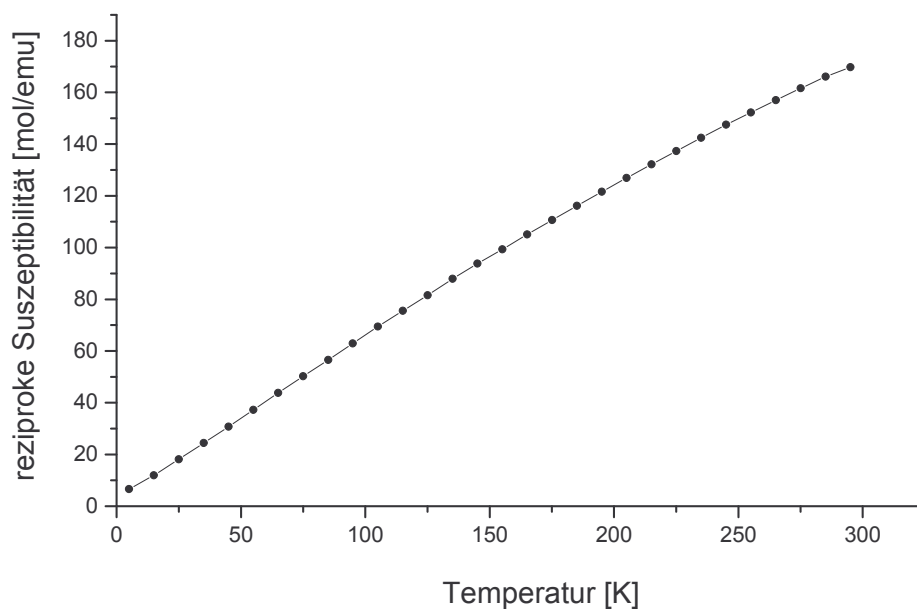


Abbildung 44: Reziproke Suszeptibilität $1/\chi_{\text{mol,korr.}}$ von $[(Me_2PhP)_3Br_2Re\equiv N-NiBr_2(OPMe_2Ph)]$ als Funktion der Temperatur.

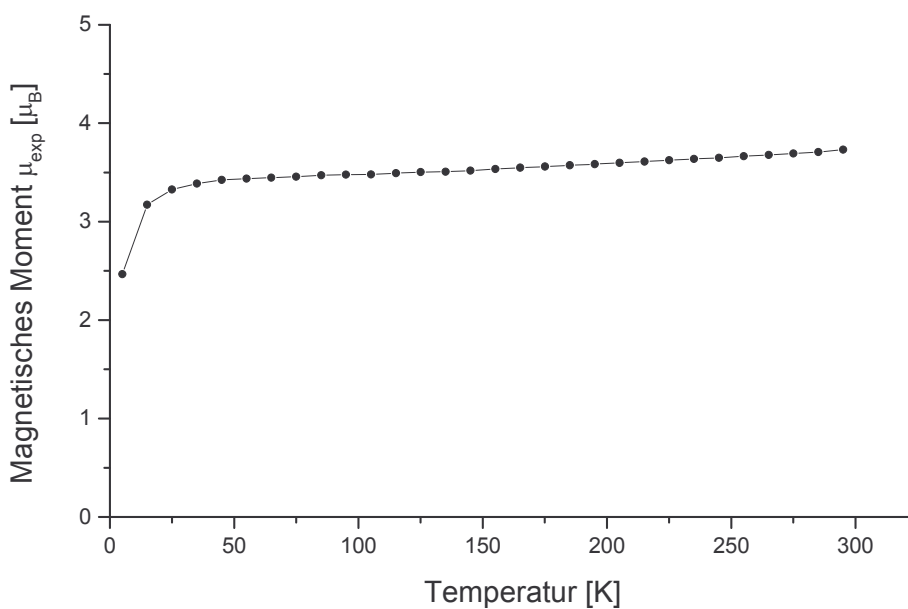
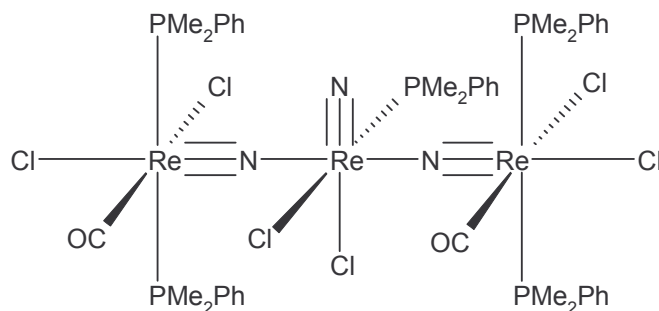


Abbildung 45: Magnetisches Moment μ_{exp} als Funktion der Temperatur von $[(Me_2PhP)_3Br_2Re\equiv N-NiBr_2(OPMe_2Ph)]$, bezogen auf ein Nickel-Atom.

3.14. [{(Me₂PhP)₂(OC)Cl₂ReN} ₂ ReNCl₂(PMe₂Ph)]



3.14.1. Allgemeines

Wie schon mehrfach angedeutet, kann [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] bei der Umsetzung mit starken Lewis-Säuren unter Abspaltung von Phosphan- oder Chloroliganden reagieren. Die dann unterkoordinierten Nitridokomplex-Fragmente vereinigen sich unter Ausbildung von Nitridobrücken Re≡N-Re zu oligomeren Komplexen. Bekannt sind Verbindungen, bei denen zwei [30], drei [32] oder auch vier [30] Fragmente miteinander verknüpft sind, wobei auch verbrückende Halogenid-Liganden zur Stabilisierung beitragen können. Die ausgebildeten Nitridobrücken sind jeweils asymmetrisch und lassen sich als Einfach- bzw. Dreifachbindungen beschreiben.

Entstehen beim Abbau {ReCl₄}-Einheiten, so werden diese in die Bildung der Mehrkernkomplexe mit einbezogen ([29,31], **21b**).

Bei der Reaktion von [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] mit [Mo(CO)₃(NCMe)₃] entsteht die Verbindung [{(Me₂PhP)₂(OC)Cl₂Re≡N} ₂ ReNCl₂(PMe₂Ph)] (**20**) in Form dunkelroter, luftstabiler Kristalle. Während der Reaktion lies sich kein Hinweis auf die erwartete Bildung einer Nitridobrücke zwischen Rhenium und Molybdän finden.

Ungewöhnlich ist, dass Rhenium(V) mit einer vergleichsweise hohen Oxidationsstufe in der Lage ist, einen CO-Liganden zu binden. Vermutlich stabilisiert die π-Rückbindung über das freie Elektronenpaar des Rheniums die CO-Koordination.

3.14.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum der Verbindung $[\{(Me_2PhP)_2(OC)Cl_2Re\equiv N\}_2ReNCl_2(PMe_2Ph)]$ (**20**) findet man die Re-N-Valenzschwingung des terminalen Nitridoliganden bei 1061 cm^{-1} . Dies entspricht der Re-N-Valenzschwingung des Eduktes $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$ [5]. Die Re-N-Valenzschwingung der verbrückenden Nitridoliganden findet man dagegen mit 1026 cm^{-1} bei etwas kleineren Wellenzahlen. Sie ist vergleichbar mit der Re-N-Valenzschwingung der Verbindung $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2ReCl_4]$ mit entsprechenden Nitridobrücken $Re\equiv N-Re$ ($\nu(Re\equiv N-) = 1029\text{ cm}^{-1}$ [31]).

Auch im IR-Spektrum der Verbindung $[Re_2N_2Cl_4(PMe_2Ph)_4(MeCN)]$ [30] mit tertminalem und verbrückendem Nitrido-Liganden werden die entsprechenden Schwingungen bei fast identischen Wellenzahlen gefunden ($\nu(Re\equiv N) = 1059\text{ cm}^{-1}$ und $\nu(Re\equiv N-) = 1027\text{ cm}^{-1}$). Neben den Nitridoschwingungen findet man die Carbonyl-Valenzschwingung bei 2060 cm^{-1} .

Schwingung [cm^{-1}]		$\nu(Re\equiv N)$ terminal	$\nu(Re\equiv N)$ verbrückt	$\nu(Re-Cl)$
$[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$	[5]	1061 st		289 st
$[\{(Me_2PhP)_2(OC)Cl_2Re\equiv N\}_2ReNCl_2(PMe_2Ph)]$		1061 st	1026 st	302 st/290 st

Tabelle 64: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindung **20** im Vergleich.

3.14.3. Kristallstrukturanalyse von (20 · 2 THF) [{(Me₂PhP)₂(OC)Cl₂Re≡N}₂ReNCl₂(PMe₂Ph)] · 2 THF

Formel	C ₅₀ H ₇₁ N ₃ O ₄ P ₅ Cl ₆ Re ₃	
Molmasse [g/mol]	1704,25	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1382,70(7)	α = 99,780(7)
	b = 1498,58(7)	β = 99,920(7)
	c = 1760,4(1)	γ = 114,064(6)
Volumen [pm ³]	3161,8(3) · 10 ⁶	
Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,790	
F(000)	1652	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6,150	
Strahlung	MoK α	
Messtemperatur [K]	220	
Kristallgröße [mm ³]	0,20 × 0,12 × 0,08	
Kristallbeschreibung	braunes Plättchen	
Diffraktometer	IPDS, Stoe	
Messmethode	φ -Scans	
Messbereich θ_{\max} [°]	24,71	
Messbereich h,k,l	-16 → 16, -16 → 16, -20 → 20	
Anzahl gemessener Reflexe	33417	
Anzahl unabh. Reflexe	10133, [R(int) = 0,0660]	
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2 σ (I)	6757	
Zerfall [%]	1	
Verfeinerte Parameter	640	
R-Werte	R ₁ = 0,0366; wR ₂ = 0,0705	
GooF	0,876	
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ^2 (F _o ²)+(0,0311P) ²]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T _{min} , T _{max}	0,4753; 0,7213	

Tabelle 65: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [{(Me₂PhP)₂(OC)Cl₂Re≡N}₂ReNCl₂(PMe₂Ph)] (20)

Bindungslängen [pm]			
Re(1)-N(1)	171,1(8)		
Re(2)-N(1)	204,2(8)	Re(2)-Cl(21)	259,2(2)
Re(2)-N(2)	161,2(9)	Re(2)-Cl(22)	238,9(2)
Re(2)-N(3)	203,5(9)	Re(2)-P(21)	243,9(2)
Re(3)-N(3)	170,9(9)		
Re(1)-Cl(11)	251,3(3)	Re(3)-Cl(31)	250,7(3)
Re(1)-Cl(12)	242,7(2)	Re(3)-Cl(32)	242,5(2)
Re(1)-P(11)	245,6(2)	Re(3)-P(31)	246,4(2)
Re(1)-P(12)	245,9(2)	Re(3)-P(32)	246,5(3)
Re(1)-C(9)	199(1)	Re(3)-C(10)	199(1)

Bindungswinkel [°]			
Re(1)-N(1)-Re(2)	167,8(3)	Re(2)-N(3)-Re(3)	168,1(4)
N(1)-Re(1)-Cl(11)	168,4(2)	N(3)-Re(3)-Cl(31)	167,6(2)
N(1)-Re(1)-Cl(12)	101,0(2)	N(3)-Re(3)-Cl(32)	100,4(2)
N(1)-Re(1)-P(11)	99,7(2)	N(3)-Re(3)-P(31)	96,7(2)
N(1)-Re(1)-P(12)	97,0(2)	N(3)-Re(3)-P(32)	100,4(2)
N(1)-Re(1)-C(9)	92,0(3)	N(3)-Re(3)-C(10)	91,7(4)
P(11)-Re(1)-Cl(11)	82,93(8)	P(31)-Re(3)-Cl(31)	80,80(9)
P(11)-Re(1)-Cl(12)	86,27(8)	P(31)-Re(3)-Cl(32)	86,19(8)
P(11)-Re(1)-P(12)	162,41(9)	P(31)-Re(3)-P(32)	162,32(9)
P(11)-Re(1)-C(9)	91,4(3)	P(31)-Re(3)-C(10)	92,8(3)
P(12)-Re(1)-Cl(11)	81,87(9)	P(32)-Re(3)-Cl(31)	83,42(9)
P(12)-Re(1)-Cl(12)	85,06(9)	P(32)-Re(3)-Cl(32)	86,32(9)
P(12)-Re(1)-C(9)	93,6(3)	P(32)-Re(3)-C(10)	91,1(3)
Cl(11)-Re(1)-Cl(12)	90,44(9)	Cl(31)-Re(3)-Cl(32)	91,57(9)
Cl(11)-Re(1)-C(9)	76,6(3)	Cl(31)-Re(3)-C(10)	76,3(3)
Cl(12)-Re(1)-C(9)	167,0(3)	Cl(32)-Re(3)-C(10)	167,9(3)

Bindungswinkel [°]			
N(1)-Re(2)-N(3)	169,4(3)	P(21)-Re(2)-N(1)	92,3(2)
N(2)-Re(2)-N(1)	94,0(3)	P(21)-Re(2)-N(2)	92,1(2)
N(2)-Re(2)-N(3)	94,7(3)	Cl(21)-Re(2)-Cl(22)	87,16(9)
N(2)-Re(2)-Cl(21)	170,0(3)	Cl(21)-Re(2)-N(1)	85,1(2)
N(2)-Re(2)-Cl(22)	102,7(3)	Cl(21)-Re(2)-N(3)	87,3(2)
N(2)-Re(2)-P(21)	92,1(2)	Cl(22)-Re(2)-N(1)	85,8(2)
P(21)-Re(2)-Cl(21)	78,11(8)	Cl(22)-Re(2)-N(3)	86,3(2)
P(21)-Re(2)-Cl(22)	165,19(9)		

Tabelle 66: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [{(Me₂PhP)(OC)Cl₂Re≡N}₂ReNCl₂(PMe₂Ph)] (**20**). Standardabweichungen in Klammern.

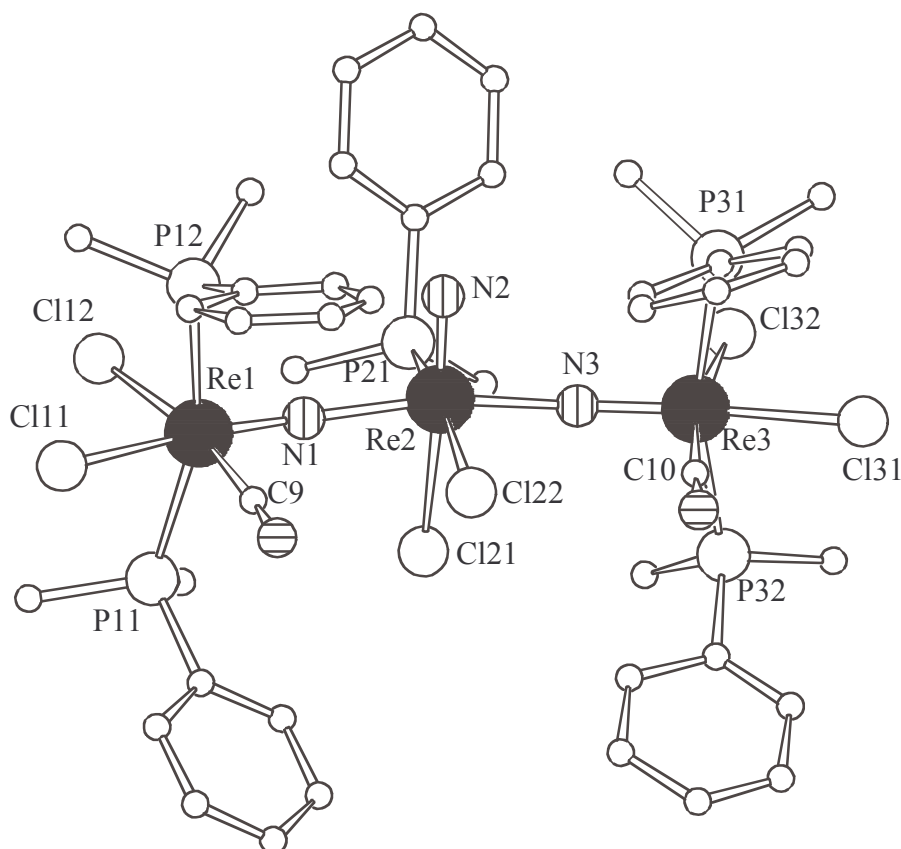


Abbildung 46: Struktur der Verbindung [{(Me₂PhP)(OC)Cl₂Re≡N}₂ReNCl₂(PMe₂Ph)]. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.14.4. Diskussion der Struktur von $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{OC})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**20**)

Die Verbindung $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{OC})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei THF-Molekülen pro Formeleinheit.

An einem $\{(\text{Me}_2\text{PhP})\text{ReNCl}_2\}$ -Fragment koordinieren in Transanordnung jeweils zwei Nitridokomplexe $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{OC})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}]$ über ihren terminalen Nitridoliganden, so dass sich für das zentrale Rheniumatom eine oktaedrische Koordination ergibt. Die resultierenden Nitridobrücken $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{Re}$ sind mit $167,8(3)^\circ$ und $168,1(4)^\circ$ nahezu linear und asymmetrisch mit Re-N-Einfachbindungen zum zentralen Rheniumatom (204,2(8) bzw. 203,5(9) pm). Die Bindungslängen der Re-N-Dreifachbindung betragen dagegen 171,1(8) bzw. 170,9(9) pm. Gegenüber dem Abstand des terminalen Nitridoliganden zum zentralen Rheniumatom von 161,2(9) pm sind diese Abstände auf Grund der Brückenfunktion etwas aufgeweitet.

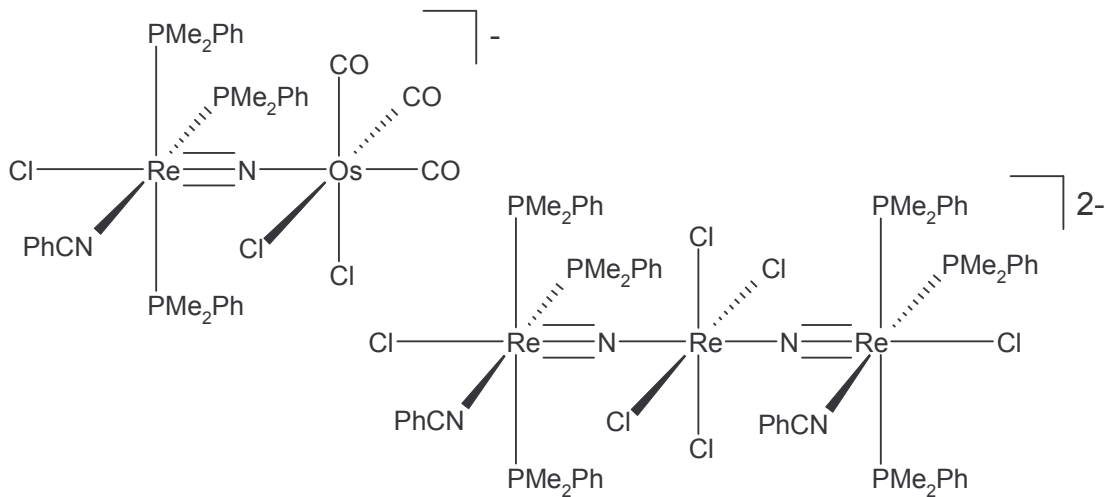
Der Abstandsunterschied der Chlorliganden in *trans*- und *cis*-Stellung zum terminalen Nitridoliganden beträgt 20,3 pm. Dies ist vergleichbar mit der Bindungslängendifferenz von 19,1 pm im Eduktkomplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ [61]. Die Schwächung des Transeinflusses durch die Ausbildung der Nitridobrücke zeigt sich an den Unterschieden der Re-Cl-Bindungslängen der äußeren Rheniumatome. Hier betragen die Bindungslängendifferenzen nur noch 8,6 bzw. 8,2 pm.

Einen vergleichbaren, homoatomaren Rhenium-Dreikernkomplex erhielt *U. Abram* mit der Verbindung $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{Et}_2\text{dtc})\text{ClRe}\equiv\text{N}\}_2\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ [70]. In den linearen Nitridobrücken ($176,5(9)^\circ$ und $176,0(9)^\circ$) werden Re-N-Dreifachbindungen mit Bindungslängen von 169(2) und 172(2) pm gefunden. Die Re-N-Einfachbindungen liegen mit 207(2) und 204(2) pm ebenfalls im gleichen Bereich wie die entsprechenden Re-N-Bindungen in **20**. Der Abstand des terminalen Stickstoffatoms zum Rheniumatom im zentralen $\{(\text{Me}_2\text{PhP})\text{ReNCl}_2\}$ -Fragment entspricht mit 166(2) pm dem Re-N-Abstand in $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$. Der Abstandsunterschied zwischen *trans*- und *cis*-ständigem Chloratom ist dagegen mit 13,1 pm etwas kleiner als der in **20** gefundene Wert.

3.15. Umsetzungen mit [OsCl₂(CO)₃]₂

[(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃][OsCl₃(CO)₃] und

[{(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N}₂ReCl₄][OsCl₄(CO)₂]



3.15.1. Allgemeines

Der Komplex [(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃][OsCl₃(CO)₃] (**21a**) resultiert aus der Umsetzung von [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] mit [OsCl₂(CO)₃]₂. Wie erwartet verläuft die Reaktion über die Spaltung der Chloro-Brücken Os-Cl-Os und der Ausbildung einer Nitridobrücke Re≡N-Os zu einem der beiden {OsCl₂(CO)₃}-Fragmente. Das verbleibende Fragment spaltet einen Chloroliganden aus der Koordinationssphäre des Rheniumatoms ab und bildet dabei das Anion [OsCl₃(CO)₃]⁻. Interessanter Weise wird das zum Nitridostickstoff *cis*-ständige Chloratom abgespalten, was dafür spricht, dass der Transeffekt des Nitridostickstoffs durch die Ausbildung der Nitridobrücke stark abgeschwächt wurde. Dies zeigt auch der verkürzte Re-Cl-Abstand von 246,2(3) pm im Vergleich zum entsprechenden Abstand im Edukt mit 263,3 pm. Die freie Koordinationsstelle am Rhenium wird durch ein Benzonitrilmolekül besetzt.



Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht in geringer Ausbeute die Verbindung [{(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N}₂ReCl₄][OsCl₄(CO)₂] (**21b**) mit Nitridobrücken Re≡N-Re zu einer zentralen {ReCl₄}-Einheit. Wie in Abschnitt 3.14 beschrieben, können durch den Abbau von [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] {ReCl₄}-Fragmente entstehen, die in die Bildung von Mehrkernkomplexen einbezogen werden [29,31].

3.15.2. Spektroskopische Untersuchungen

Neben den sehr starken Absorptionen der Carbonyl-Valenzschwingungen bei 2127, 2114, 2058, 2025 und 2006 cm⁻¹ findet man die Re-N-Valenzschwingung der Verbindung [(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃][OsCl₃(CO)₃] (**21a**) bei 1076 cm⁻¹. Die Re-N-Valenzschwingung der Verbindung [{(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N}₂ReCl₄][OsCl₄(CO)₂] (**21b**) ist mit 1021cm⁻¹ vergleichbar mit der entsprechenden Schwingung in [{(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N}₂ReCl₄] (1029 cm⁻¹ [31]). Bei dem zum Kation von **21b** analog aufgebauten Komplex [{(Me₂PhP)₃(EtCN)ClRe≡N}₂MoCl₄]²⁺ liegt die Re-N-Valenzschwingungen ebenfalls langwellig verschoben bei 1044 cm⁻¹.

Die C-N-Valenzschwingungen der Nitril-Liganden findet man mit 2273 cm⁻¹ (**21a**) und 2292 cm⁻¹ (**21b**) im gleichen Bereich wie beispielsweise in PtCl₂(NCPh)₂ (2287cm⁻¹) mit einer *trans*-ständigen Anordnung der Stickstoffbasen oder auch bei [(Me₂PhP)₂(PhCN)Cl₂Re(μ-N)RhCl₂(Cp*)]·PhCN (**17**) mit der C-N-Valenzschwingung des koordinierten Benzonitril-Moleküls bei 2265 cm⁻¹.

Schwingung [cm ⁻¹]		v(Re≡N)	v(Re-Cl)	v(Os-Cl)
[(Me ₂ PhP) ₃ Cl ₂ ReN]	[5]	1061 st	289 st	
[(Me ₂ PhP) ₃ (PhCN)ClRe≡N-OsCl ₂ (CO) ₃][OsCl ₃ (CO) ₃]		1076 st	283 st	324 st
[{(Me ₂ PhP) ₃ (PhCN)ClRe≡N} ₂ ReCl ₄][OsCl ₄ (CO) ₂]		1021 st	278 st/ 301 st	324 st

Tabelle 67: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **21a** und **21b**.

3.15.3. Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃][OsCl₃(CO)₃] (21a)

Formel	C ₃₇ H ₃₈ N ₂ P ₃ Cl ₆ Os ₂ Re
Molmasse [g/mol]	1478,90
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1113,75(5) b = 2038,5(2) β = 90,298(6) c = 2130,1(1)
Volumen [pm ³]	4836,0(5)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2,031
F(000)	2784
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	18,842
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	223
Kristallgröße [mm ³]	0,50 × 0,10 × 0,05
Kristallbeschreibung	orange-gelbes Plättchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	64,97
Messbereich h,k,l	-1 → 12, 0 → 23, -25 → 25
Anzahl gemessener Reflexe	9362
Anzahl unabh. Reflexe	7981, [R(int) = 0,0217]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	6070
Zerfall [%]	22
Verfeinerte Parameter	514
R-Werte	R ₁ = 0,0475; wR ₂ = 0,1127
GooF	1,021
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0565P) ² +29,5493P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,064; 0,504

Tabelle 68: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von
[(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃][OsCl₃(CO)₃] (21a).

Bindungslängen [pm]			
Re-N(1)	169,5(8)	Os(1)-Cl(3)	240,2(3)
Os(1)-N(1)	206,1(8)	Re-Cl(1)	246,5(2)
Os(1)-C(1)	188(1)	Re-N(2)	201,8(8)
Os(1)-C(2)	191(2)	Re-P(1)	250,4(3)
Os(1)-C(3)	197(1)	Re-P(2)	244,3(3)
Os(1)-Cl(2)	240,3(3)	Re-P(3)	248,5(3)

Bindungswinkel [°]			
Re-N-Os(1)	167,7(4)	N(1)-Os(1)-Cl(2)	86,7(2)
N(1)-Re-Cl(1)	174,7(2)	N(1)-Os(1)-Cl(3)	87,5(2)
N(1)-Re-N(2)	91,8(3)	N(1)-Os(1)-C(1)	95,7(4)
N(1)-Re-P(1)	99,2(3)	N(1)-Os(1)-C(2)	88,9(4)
N(1)-Re-P(2)	94,9(2)	N(1)-Os(1)-C(3)	174,6(5)
N(1)-Re-P(3)	96,8(3)	Cl(2)-Os(1)-Cl(3)	90,5(1)
P(1)-Re-Cl(1)	80,9(1)	Cl(2)-Os(1)-C(1)	177,6(3)
P(1)-Re-N(2)	85,9(2)	Cl(2)-Os(1)-C(2)	85,9(4)
P(1)-Re-P(2)	92,4(1)	Cl(2)-Os(1)-C(3)	89,0(4)
P(1)-Re-P(3)	162,8(1)	Cl(3)-Os(1)-C(1)	89,7(4)
N(2)-Re-Cl(1)	82,8(2)	Cl(3)-Os(1)-C(2)	175,0(4)
N(2)-Re-P(2)	173,2(2)	Cl(3)-Os(1)-C(3)	89,2(4)
N(2)-Re-P(3)	87,4(2)	C(1)-Os(1)-C(2)	94,1(5)
P(2)-Re-Cl(1)	90,46(9)	C(1)-Os(1)-C(3)	88,6(6)
P(2)-Re-P(3)	92,44(9)	C(2)-Os(1)-C(3)	94,1(6)
P(3)-Re-Cl(1)	82,5(1)		

Tabelle 69: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe\equiv N-OsCl_2(CO)_3]^+$. Standardabweichungen in Klammern.

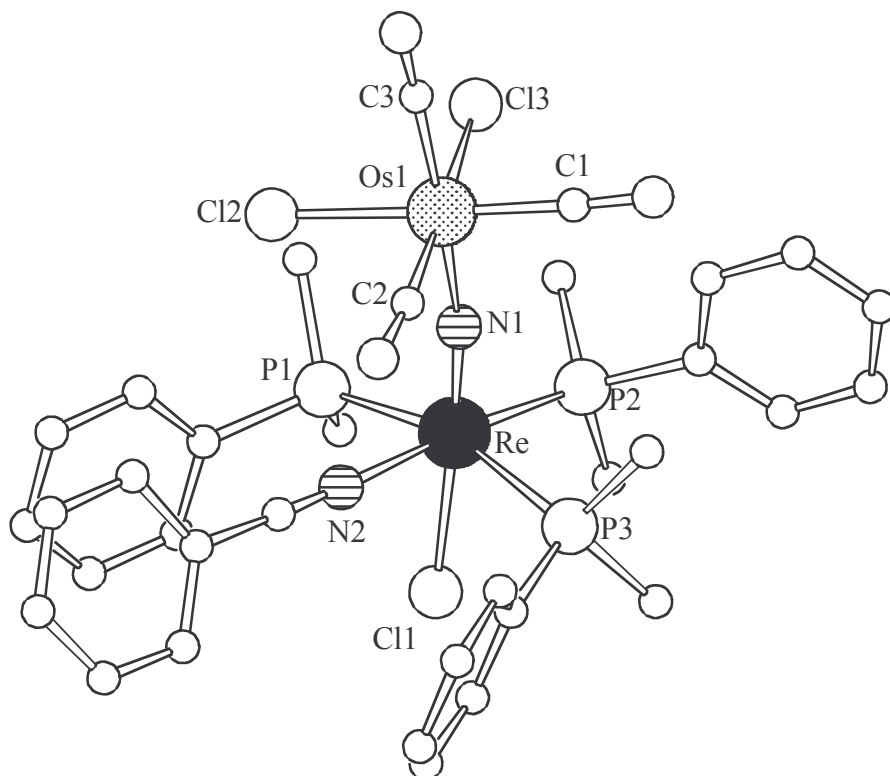


Abbildung 47: Struktur von [(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃]⁺. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Bindungslängen [pm]			
Os(2)-Cl(4)	239,1(4)	Os(2)-C(5)	181(2)
Os(2)-Cl(5)	242,5(3)	Os(2)-C(6)	190(2)
Os(2)-Cl(6)	241,4(4)	Os(2)-C(7)	191(1)

Bindungswinkel [°]			
Cl(4)-Os(2)-Cl(5)	90,3(1)	Cl(5)-Os(2)-C(7)	176,3(4)
Cl(4)-Os(2)-Cl(6)	88,7(2)	Cl(6)-Os(2)-C(5)	177,7(4)
Cl(4)-Os(2)-C(5)	89,7(4)	Cl(6)-Os(2)-C(6)	89,5(5)
Cl(4)-Os(2)-C(6)	174,3(4)	Cl(6)-Os(2)-C(7)	87,4(4)
Cl(4)-Os(2)-C(7)	91,2(5)	C(5)-Os(2)-C(6)	91,8(6)
Cl(5)-Os(2)-Cl(6)	89,2(1)	C(5)-Os(2)-C(7)	94,3(5)
Cl(5)-Os(2)-C(5)	89,3(1)	C(6)-Os(2)-C(7)	94,1(6)
Cl(5)-Os(2)-C(6)	84,3(4)		

Tabelle 70: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [OsCl₃(CO)₃]⁻. Standardabweichungen in Klammern.

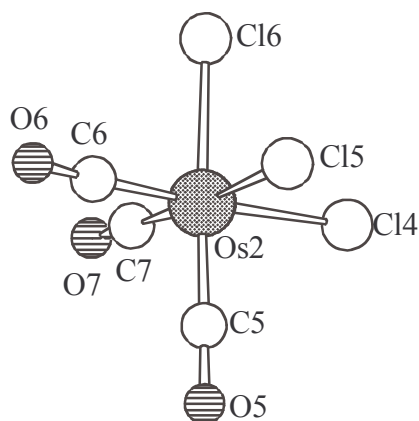


Abbildung 48: Struktur von [OsCl₃(CO)₃]⁻.

3.15.4. Diskussion der Struktur von [(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃][OsCl₃(CO)₃] (21a)

Die Verbindung [(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃][OsCl₃(CO)₃] (**21a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei der Reaktion wird am Rheniumatom ein Chloratom durch ein Benzonitril-Molekül ersetzt. Wie bei den Verbindungen [(Me₂PhP)₃(MeCN)ClRe≡N-MCl₅] (M = Ti [54], Zr und Sn [53]) erfolgt der Austausch des Chloroliganden in *cis*-Position zum Nitridostickstoff. Dies legt die Vermutung nahe, dass es erst nachdem die Nitridobrücke ausgebildet, und damit der *trans*-Effekt abgeschwächt wurde, zur Abspaltung des Chloro-Liganden kommt.

Der abgespaltene Chloro-Ligand belegt die freie Koordinationsstelle eines {OsCl₂(CO)₃}-Fragmentes wodurch das Anion *fac*-[OsCl₃(CO)₃]⁻ resultiert. Für das Osmiumatom ergibt sich hierdurch die bevorzugte oktaedrische Koordination.

Der Rhenium-Stickstoff-Abstand in der nahezu linearen Nitridobrücke (Re-N-Os = 167,7(4)°) im Kation [(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃]⁺ entspricht mit 169,5(8) pm einer Dreifachbindung und ist im Vergleich zu 166,0 pm im Edukt [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] [61] leicht aufgeweitet. Der Os-N-Abstand mit 206,1(8) pm ist vergleichbar mit den Abständen zu den Pyridin-Liganden in *mer*-[OsCl₃(NC₅H₅)₃] (Os-N= 208,6(3)-209,7(4) pm [71]) und entspricht den Erwartungen für eine Os-N-Einfachbindung [21].

Der Re-Cl-Abstand beträgt 246,5(2) pm und ist damit um 16,8 pm kürzer als der entsprechende Abstand im Edukt [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN]. Somit wird auch in diesem Fall der

Transeinfluss des Nitridstickstoffs durch die Ausbildung der Nitridobrücke stark abgeschwächt.

3.15.5. Kristallstrukturanalyse von [{(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N}₂ReCl₄][OsCl₄(CO)₂]·2 CH₂Cl₂

Formel	C ₆₆ H ₈₀ N ₄ O ₂ P ₆ Cl ₁₄ OsRe ₃	
Molmasse [g/mol]	2392,26	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1444,2(1)	α = 87,41(1)
	b = 1536,3(1)	β = 88,54(1)
	c = 2150,5(2)	γ = 62,453(8)
Volumen [pm ³]	4226,0(6)·10 ⁶	
Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,880	
F(000)	2298	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6,380	
Strahlung	MoK α	
Messtemperatur [K]	210	
Kristallgröße [mm ³]	0,20 × 0,20 × 0,10	
Kristallbeschreibung	rot-braunes Blöckchen	
Diffraktometer	IPDS, Stoe	
Messmethode	φ -Scans	
Messbereich θ_{\max} [°]	25,92	
Messbereich h,k,l	-17→17, -18→18, -26→26	
Anzahl gemessener Reflexe	51263	
Anzahl unabh. Reflexe	15085, [R(int) = 0,0550]	
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2 σ (I)	10462	
Zerfall [%]	1	
Verfeinerte Parameter	858	
R-Werte	R ₁ = 0,0410; wR ₂ = 0,0916	
GooF	0,912	
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)+(0,0570P)^2$]	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
T _{min} , T _{max}	0,234; 0,696	

Tabelle 71: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von
 [{(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N}₂ReCl₄][OsCl₄(CO)₂] (**21b**).

Bindungslängen [pm]			
Re(1)-N(1)	172,4(7)	Re(3)-N(2)	171,4(6)
Re(1)-N(11)	211,3(6)	Re(3)-N(12)	210,0(8)
Re(1)-Cl(1)	250,1(2)	Re(3)-Cl(4)	247,8(2)
Re(1)-P(1)	247,6(2)	Re(3)-P(4)	246,9(2)
Re(1)-P(2)	244,4(2)	Re(3)-P(5)	245,8(3)
Re(1)-P(3)	250,9(2)	Re(3)-P(6)	251,3(3)
Re(2)-N(1)	197,1(7)	Re(4)-N(2)	197,1(6)
Re(2)-N(1)'	197,1(7)	Re(4)-N(2)''	197,1(6)
Re(2)-Cl(2)	237,1(2)	Re(4)-Cl(5)	238,3(2)
Re(2)-Cl(2)'	237,1(2)	Re(4)-Cl(5)''	238,3(2)
Re(2)-Cl(3)	237,3(2)	Re(4)-Cl(6)	237,3(3)
Re(2)-Cl(3)'	237,3(2)	Re(4)-Cl(6)''	237,3(3)

Bindungswinkel [°]			
Re(1)-N(1)-Re(2)	167,0(4)	Re(3)-N(1)-Re(4)	168,9(4)
N(1)-Re(1)-N(11)	91,1(3)	N(2)-Re(3)-N(12)	89,6(3)
N(1)-Re(1)-Cl(1)	175,2(2)	N(2)-Re(3)-Cl(4)	173,5(2)
N(1)-Re(1)-P(1)	95,6(2)	N(2)-Re(3)-P(4)	95,8(2)
N(1)-Re(1)-P(2)	93,8(2)	N(2)-Re(3)-P(5)	90,3(2)
N(1)-Re(1)-P(3)	98,1(2)	N(2)-Re(3)-P(6)	97,7(2)
P(1)-Re(1)-Cl(1)	82,59(8)	P(4)-Re(3)-Cl(4)	81,81(8)
P(1)-Re(1)-N(11)	87,1(2)	P(4)-Re(3)-N(12)	86,8(2)
P(1)-Re(1)-P(2)	94,31(7)	P(4)-Re(3)-P(5)	92,44(9)
P(1)-Re(1)-P(3)	164,49(8)	P(4)-Re(3)-P(6)	164,27(8)
N(11)-Re(1)-Cl(1)	84,3(2)	N(12)-Re(3)-Cl(4)	84,2(2)
N(11)-Re(1)-P(2)	174,7(2)	N(12)-Re(3)-P(5)	179,2(2)
N(11)-Re(1)-P(3)	85,3(2)	N(12)-Re(3)-P(6)	85,2(2)
P(2)-Re(1)-Cl(1)	90,79(7)	P(5)-Re(3)-Cl(4)	95,81(8)
P(2)-Re(1)-P(3)	92,10(7)	P(5)-Re(3)-P(6)	95,60(9)
P(3)-Re(1)-Cl(1)	83,21(8)	P(6)-Re(3)-Cl(4)	83,95(8)

Bindungswinkel [°]			
N(1)-Re(2)-N(1)'	180	N(2)-Re(4)-N(2)''	180
N(1)-Re(2)-Cl(2)	90,6(2)	N(2)-Re(4)-Cl(5)	89,1(2)
N(1)-Re(2)-Cl(2)'	89,4(2)	N(2)-Re(4)-Cl(5)''	90,9(2)
N(1)-Re(2)-Cl(3)	94,1(2)	N(2)-Re(4)-Cl(6)	86,8(2)
N(1)-Re(2)-Cl(3)'	86,0(2)	N(2)-Re(4)-Cl(6)''	93,2(2)
Cl(2)-Re(2)-Cl(3)	91,28(8)	Cl(5)-Re(4)-Cl(6)	91,71(9)
Cl(2)-Re(2)-Cl(2)'	180	Cl(5)-Re(4)-Cl(5)''	180
Cl(2)-Re(2)-Cl(3)'	88,72(8)	Cl(5)-Re(4)-Cl(6)''	88,29(9)
Cl(3)-Re(2)-Cl(3)'	180	Cl(6)-Re(4)-Cl(6)''	180

'=-x,-y+1,-z+1 ''=-x-1,-y+1,-z

Tabelle 72: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe=N\}_2ReCl_4]^{2-}$. Standardabweichungen in Klammern.

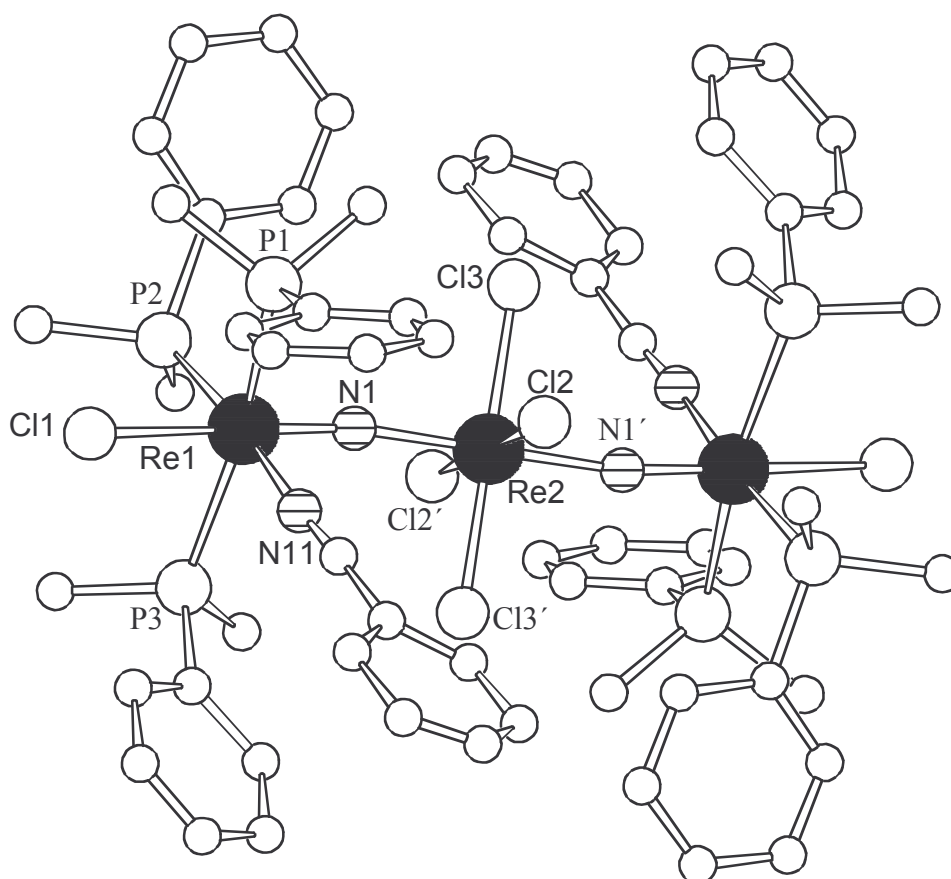


Abbildung 49: Struktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Kationen von $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe=N\}_2ReCl_4]^{2-}$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Bindungslängen [pm]			
Os-Cl(7)	240,7(3)	Os-Cl(10)	252(2)
Os-Cl(8)	241,4(4)	Os-C(1)	191(2)
Os-Cl(9)	241,6(5)	Os-C(2)	178(3)

Bindungswinkel [°]			
Cl(7)-Os-Cl(8)	89,8(1)	Cl(8)-Os-C(2)	89,8(2)
Cl(7)-Os-Cl(9)	88,7(1)	Cl(9)-Os-Cl(10)	86,9(4)
Cl(7)-Os-Cl(10)	87,5(2)	Cl(9)-Os-C(1)	88,1(6)
Cl(7)-Os-C(1)	176,6(7)	Cl(9)-Os-C(2)	177,8(8)
Cl(7)-Os-C(2)	89,2(9)	C(10)-Os-C(1)	91,1(6)
Cl(8)-Os-Cl(9)	89,5(2)	C(10)-Os-C(2)	93,7(9)
Cl(8)-Os-Cl(10)	175,6(4)	C(1)-Os-C(2)	94(1)
Cl(8)-Os-C(1)	91,4(6)		

Tabelle 73: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in [OsCl₄(CO)₂]²⁻. Standardabweichungen in Klammern.

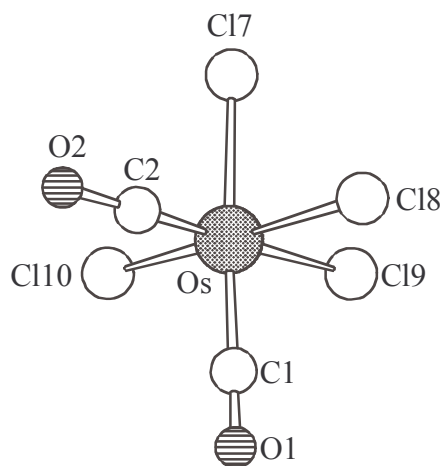


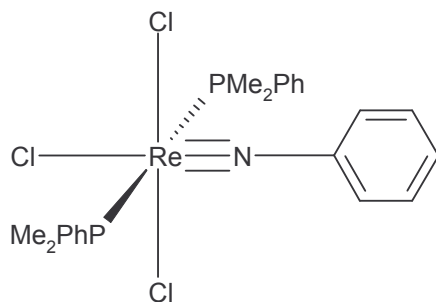
Abbildung 50: Struktur von [OsCl₄(CO)₂]²⁻.

3.15.6. Diskussion der Struktur von $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe\equiv N\}_2ReCl_4][OsCl_4(CO)_2]$ (**21b**)

Die Verbindung $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe\equiv N\}_2ReCl_4][OsCl_4(CO)_2]$ (**21b**) kristallisiert in Form roter Kristalle der Zusammensetzung **21b** · 2 CH₂Cl₂ mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Struktur liegen zwei symmetrieunabhängige zentrosymmetrische Kationen $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe\equiv N\}_2ReCl_4]^{2+}$ mit nahezu linearen $(167,0(4)^\circ$ bzw. $168,9(4)^\circ$) Nitridobrücken Re≡N-Re vor.

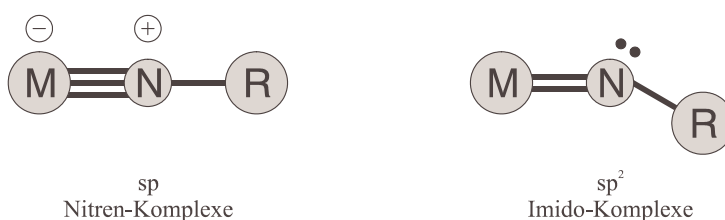
In den asymmetrischen Brücken werden Re-N-Dreifachbindungen mit Bindungslängen von 172,4(7) und 171,4(6) pm gefunden. Sie sind im Vergleich zum Edukt $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$ (166 pm [61]) nur geringfügig aufgeweitet und entsprechen den Abständen in $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2ReCl_4]$ mit Re-N = 172(1) pm [31]. Die Re-N-Abstände zu der zentralen $\{ReCl_4\}$ -Einheit sind bei $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2ReCl_4]$ (206(1) pm) deutlich länger als die entsprechenden Abstände die in **21b** mit 197,1(7) und 197,1(6) pm gefunden werden. Die Abstände zu den in *trans*-Position zum Nitridostickstoff koordinierten Chloroliganden betragen 247,8(2) und 250,1(2) pm. Der Vergleich mit dem Edukt $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$ mit einem entsprechenden Re-Cl-Abstand von 263,2 pm zeigt, dass der Transeinfluss des Nitridostickstoffs durch die Ausbildung der Nitridobrücke stark abgeschwächt wurde. Als Gegenion liegt $[OsCl_4(CO)_2]^{2-}$ vor mit den beiden Carbonylliganden in *cis*-Position.

3.16. [(Me₂PhP)₂Cl₃Re≡N-Ph]



3.16.1. Allgemeines

Bei Komplexen mit der Baugruppe M-N-R ist eine lineare und eine gewinkelte Anordnung möglich. *Dehnicke* und *Strähle* [1] schlagen zur Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten die Bezeichnung „Nitren-“ und „Imido“-Komplex vor.



Eine gewinkelte MNR-Anordnung wird nur beobachtet, wenn das Metallatom bereits ohne das freie Elektronenpaar des Stickstoffs Edelgaskonfiguration erreicht. Ist das Metall ein Übergangselement in hoher Oxidationsstufe, so wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit zur M-N-Bindung genutzt, wodurch sich eine lineare MNR-Anordnung mit M-N-Dreifachbindung ergibt [1].

Bei der Synthese von [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] konnte als Nebenprodukt der Phenylnitrenkomplex [(Me₂PhP)₂Cl₃Re≡N-Ph] (**22**) isoliert werden.

Bei der Umsetzung von Rhenium-Oxo-Verbindungen mit Hydrazinen wird abhängig vom verwendetem Lösungsmittel entweder der Nitren- oder der Nitridokomplex gebildet [72]. In Ethanol sollte der Nitridokomplex fast ausschließlich gebildet werden. Offensichtlich ist bei der Reaktion von [(Ph₃P)₂ReOCl₃] mit Phenylhydrazin-hydrochlorid neben dem gewünschten Nitridokomplex [(Ph₃P)₂ReNCl₂] der Nitrenkomplex [(Ph₃P)₂Cl₃Re≡N-Ph] [72] entstanden. Der anschließende Austausch des Triphenyl-Phosphans durch das stärker basische Dimethylphenyl-Phosphan lieferte neben [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] auch einige Kristalle der Verbindung **22**.

Bekannt sind Imidokomplexe der Form $[L_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ bisher mit $L = PPh_3, PEt_3, PMe_3, PPh_2(CH_2CH=CH_2), PEt_2Ph, H_2N-t-Bu, Py, \frac{1}{2}depe$ und $\frac{1}{2}dppe$, über die D. E. Wigley zusammenfassend berichtet hat [73]. Hiervon kann $[(Me_3P)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ ebenfalls durch Umsetzung von $[(Ph_3P)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ mit dem im Vergleich zu PPh_3 stärker basischen PMe_3 dargestellt werden [74].

3.16.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die meisten Nitrenkomplexe enthalten zwei Banden, die der $M\equiv N-R$ -Gruppe zugeordnet werden können. Davon liegt eine im Bereich $1100-1350\text{ cm}^{-1}$ und die andere im Bereich $900-1000\text{ cm}^{-1}$. Welche Bande der $M-N$ - bzw. der $N-C$ -Valenzschwingung entspricht, ist dabei unklar [73].

Im IR-Spektrum der Verbindung $[(Me_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ (**22**) findet man neben der intensiven $Re-Cl$ -Valenzschwingung bei 305 cm^{-1} die Banden der $M\equiv N-R$ -Gruppe bei 1158 und 994 cm^{-1} .

Schwingung [cm^{-1}]	$\nu_1(Re\equiv N-C)$	$\nu_2(Re\equiv N-C)$	$\nu(Re-Cl)$
$[(Ph_3P)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$	1092 st [74]	1025 st [74]	281 st [72]
$[(Et_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$	[74] 1127 st	1072 st	-
$[(Et_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Me]$	[72] -	-	307 st
$[(Me_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$	(22) 1158 st	994 st	305 st

Tabelle 74: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindung **22** im Vergleich.

3.16.3. Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₂Cl₃Re≡N-Ph] (22)

Formel	C ₂₂ H ₂₇ NCl ₃ P ₂ Re
Molmasse [g/mol]	659,94
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1435,6(2) b = 1217,1(2) β = 96,38(1) c = 1461,3(4)
Volumen [pm ³]	2537,4(8)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,728
F(000)	1288
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5,241
Strahlung	MoK _α
Messtemperatur [K]	293
Kristallgröße [mm ³]	0,20 × 0,20 × 0,20
Kristallbeschreibung	grünes Blöckchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	27,96
Messbereich h,k,l	-1 → 18, 0 → 16, -19 → 19
Anzahl gemessener Reflexe	3383
Anzahl unabh. Reflexe	3032, [R(int) = 0,0206]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	2752
Zerfall [%]	2
Verfeinerte Parameter	134
R-Werte	R ₁ = 0,0234; wR ₂ = 0,0563
GooF	1,055
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0235P) ² +7,3684P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,190; 0,660

Tabelle 75: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(Me₂PhP)₂Cl₃Re≡N-Ph] (22).

Bindungslängen [pm]			
Re-N	169,8(4)	Re-Cl(1)	241,1(1)
C(1)-N	140,4(6)	Re-Cl(1)'	241,1(1)
Re-P	245,4(1)	Re-Cl(2)	246,0(1)
Re-P'	245,4(1)		

Bindungswinkel [°]			
Re-N-C(1)	174,0(3)	P-Re-Cl(2)	103,1(1)
N-Re-Cl(1)	102,7(2)	P-Re-P'	161,8(1)
N-Re-Cl(1)'	169,1(2)	Cl(1)-Re-Cl(1)'	86,8(1)
N-Re-Cl(2)	92,3(2)	Cl(1)-Re-Cl(2)	78,6(1)
N-Re-P	92,4(2)	Cl(1)-Re-P'	90,9(1)
N-Re-P'	95,8(2)	Cl(1)'-Re-Cl(2)	164,2(1)
P-Re-Cl(1)	81,2(1)	Cl(1)'-Re-P'	92,9(1)
P-Re-Cl(1)'	83,9(1)	P(1)'-Re-Cl(2)	81,1(1)

'=-x+1,y,-z+1/2

Tabelle 76: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[(Me_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ (22). Standardabweichungen in Klammern.

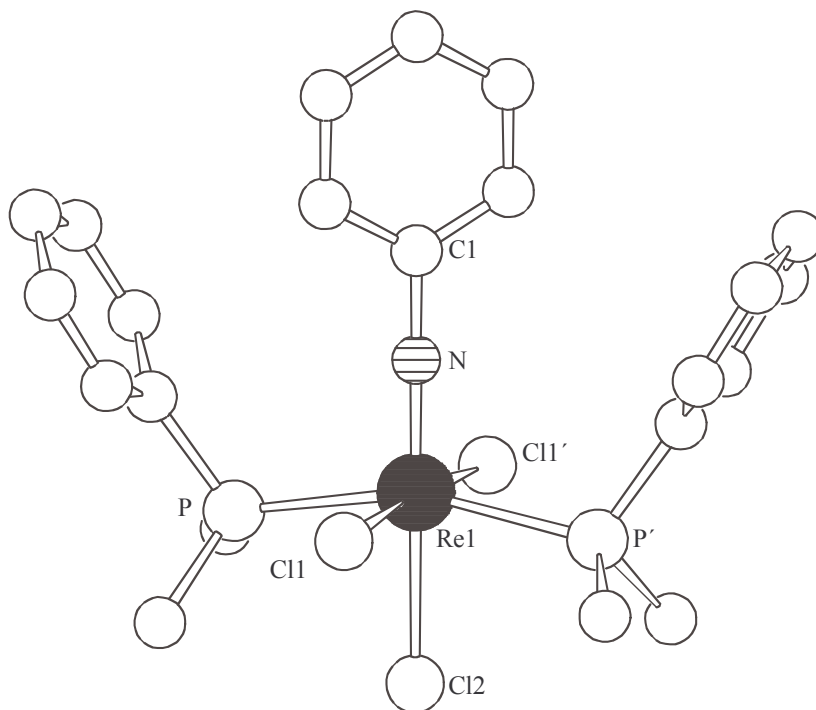


Abbildung 51: Struktur der Verbindung $[(Me_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.16.4. Diskussion der Struktur von $[(Me_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ (22)

In der Struktur von $[(Me_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ (22) ist das Rheniumatom verzerrt oktaedrisch umgeben. Die drei Chloratome nehmen eine meridionale Anordnung ein, die beiden Phosphanmoleküle stehen in *trans*-Stellung. Das Rheniumatom befindet sich auf der Seite des Nitrenliganden 28,2 pm über der äquatorialen Koordinationsebene. Diese Verzerrung ist vermutlich auf den großen Platzbedarf der Phosphanliganden zurückzuführen [75], da in Nitrenkomplexen mit einer maximalen Elektronenzahl von 18 kein *trans*-Effekt gefunden wird [76]. Damit in Übereinstimmung ist der Abstand Re-Cl in *trans*-Stellung zum Nitrenliganden mit 246,0(1) pm nur unwesentlich länger als der Abstand zum Chloratom in *cis*-Position ($Re-Cl_{cis} = 241,1(1)$ pm).

In $[(Et_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ [74] wird ebenfalls fast kein Unterschied in den Abständen zu den Chloratomen gefunden ($Re-Cl_{trans} = 242,4(2)$ pm und $Re-Cl_{cis} = 241,3(2)$ pm). *Bright* und *Ibers* fanden in $[(Et_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Me]$ [77], $[(Et_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-C_6H_4pOMe]$ [78] und $[(Et_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Me]$ [78] ebenfalls, dass die Re-Cl-Bindungen unabhängig von ihrer Stellung zum Nitrenliganden gleiche Längen haben (240 bis 243 pm).

Der Re-N-Abstand entspricht mit 169,8(4) pm einer Dreifachbindung. In Übereinstimmung damit ist die Nitrengruppierung linear, entsprechend einer sp-Hybridisierung des N-Atoms, wie sie in der Regel bei Übergangsmetallnitren-Komplexen gefunden wird [1]. Vergleichbare Re-N-Abstände werden auch in den Nitrenkomplexen $[(Et_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ [74] und $[(Et_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-C_6H_4pOMe]$ [78] mit 171,8(6) und 170,9(4) pm beobachtet.

3.16.5. Magnetische Eigenschaften von $[(Me_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ (**22**)

Die magnetische Messung ergab diamagnetisches Verhalten mit einem Suszeptibilitätswert von $-5,528 \cdot 10^{-4}$ emu/mol bei einer Temperatur von 295 K. Der leichte paramagnetische Anteil ist auf die Verunreinigung mit Sauerstoff zurrückzuführen. Die Messung zeigt, dass die beiden Elektronen der Rhenium(V)-Verbindung $[(Me_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ (**22**) wie in dem Nitridokomplex $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$ gepaart vorliegen.

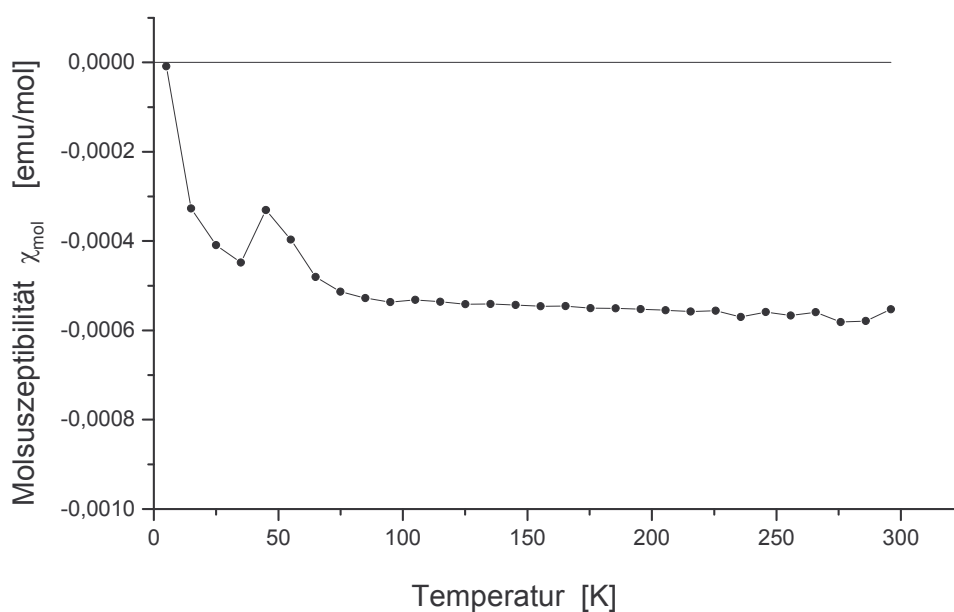
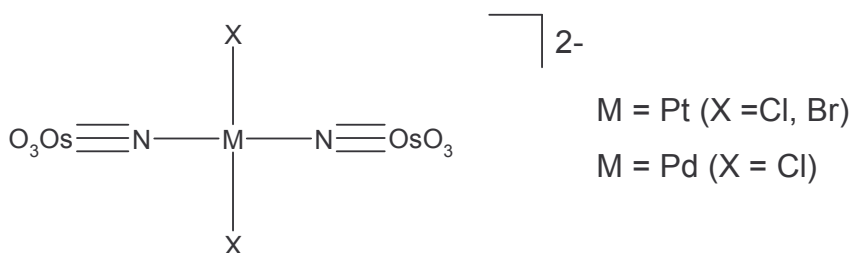


Abbildung 52: Suszeptibilität χ_{mol} von $[(Me_2PhP)_2Cl_3Re\equiv N-Ph]$ (**22**) als Funktion der Temperatur.

3.17. $(PPh_4)_2[\{O_3Os\equiv N\}_2MCl_2]$ (M=Pt,Pd)

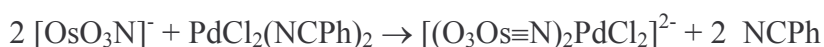


3.17.1. Allgemeines

Die erste Verbindung mit einer Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung wurde bereits im Jahr 1847 von *Fritsche* und *Struve* synthetisiert [6]. Durch Umsetzung von OsO_4 in NH_3 -haltiger, konzentrierter Kalilauge erhielten sie $K[OsO_3N]$. Hieraus lassen sich verschiedene Nitridoosmate, wie zum Beispiel $K_2[OsNCl_5]$ [79] oder auch das in unpolaren organischen Lösungsmitteln besser lösliche $(PPh_4)[OsO_3N]$ [80] sowie $(PPh_4)[OsNCl_4]$ [81] darstellen.

Die Arbeiten von *W. H. Leung* und Mitarbeiter haben gezeigt, dass der Nitridoligand in $[OsO_3N]^-$ nukleophilen Charakter besitzt [82,83]. Durch Umsetzung mit verschiedenen Triflatkomplexen elektrophiler Metalle war es ihnen möglich Nitridobrücken $Os\equiv N-M$ (M = Au, Pt, Ir und Rh) aufzubauen. Eine Voraussetzung für den gezielten Aufbau der Nitridobrücke ist die Beständigkeit der Lewis-Säure gegenüber der starken Oxidationswirkung des Nitridoosmats.

Bei der Reaktion von $(PPh_4)[OsO_3N]$ mit $PtX_2(NCPh)_2$ (X = Cl, Br) erhält man die luftstabilen Komplexe $(PPh_4)_2[\{O_3Os\equiv N\}_2PtCl_2]$ (**24**) und $(PPh_4)_2[\{O_3Os\equiv N\}_2PtBr_2]$ (**25**) mit asymmetrischen Nitridobrücken $Os\equiv N-Pt$. Verwendet man die entsprechende Palladiumverbindung $PdCl_2(NCPh)_2$ so erhält man $(PPh_4)_2[\{O_3Os\equiv N\}_2PdCl_2]$ (**23**) mit asymmetrischen Nitridobrücken $Os\equiv N-Pd$. Analog den Reaktionen von $[ReNCl_4]^-$ mit $MCl_2(NCPh)_2$ (M = Pt, Pd) und $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$ mit $PdCl_2(NCPh)_2$ werden auch bei diesen Umsetzungen die Benzonitril-Liganden durch den eingesetzten Nitridokomplex ersetzt:



3.17.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum der Verbindung (PPh₄)[OsO₃N] findet man neben der Os-N-Valenzschwingung bei 1016 cm⁻¹ zwei weitere, ebenfalls intensive Banden bei 887 und 870 cm⁻¹, die der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Os-O-Valenzschwingung zuzuordnen sind.

Die Os-N-Valenzschwingungen von **23**, **24** und **25** werden dagegen mit 1072 bzw. 1076 cm⁻¹ bei etwas höheren Wellenzahlen gefunden. Im ähnlichen Bereich liegen auch die Os-N-Valenzschwingung der Komplexe [*cis*-Pt(PMe₃)₂(NOsO₃)₂] (1072 und 1088 cm⁻¹ [82]), [*trans*-Pt(Bupy)₂(NOsO₃)₂] (Bupy = 4-*tert*-Butylpyridin; 1078 cm⁻¹ [83]) und [Pt(dppf)(NOsO₃)Cl] (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen; 1096 cm⁻¹ [83]), die ebenfalls Nitridobrücken Os≡N-Pt aufweisen. Die Wellenzahlen der Os-O-Valenzschwingungen die bei **23** mit 900 und 887 cm⁻¹, bei **24** mit 897 und 884 cm⁻¹ und bei **25** mit 887 und 873 cm⁻¹ gefunden werden, sind gegenüber den entsprechenden Frequenzen im (PPh₄)[OsO₃N] nur wenig verschoben (vgl. Tabelle 77).

Schwingung [cm ⁻¹]		$\nu(\text{Os}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Os}=\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$ (M=Pd,Pt)
(PPh ₄)[OsO ₃ N]	[80]	1016 st	887 st/ 870 st	
(PPh ₄) ₂ [{O ₃ Os≡N} ₂ PdCl ₂]	(23)	1072 m	900 st/ 887 st	342 m
(PPh ₄) ₂ [{O ₃ Os≡N} ₂ PtCl ₂]	(24)	1076 m	897 st/ 884 st	334 m
(PPh ₄) ₂ [{O ₃ Os≡N} ₂ PtBr ₂]	(25)	1072 m	887 st/ 873 st	

Tabelle 77: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **23**, **24** und **25** im Vergleich.

In den FAB(+)-Massenspektren der Verbindungen **23**, **24** und **25** findet man, wie erwartet, die Masse 339 des Kations (PPh₄)⁺ als intensivstes Signal. In dem für Anionen einzig anwendbaren Verfahren FAB(-) lassen sich die Verbindungen, bzw. deren Fragmente nicht nachweisen. Die Spektren zeigen ausschließlich Banden, die auf die NBA-Matrix zurückzuführen sind.

3.17.3. Kristallstrukturanalyse von $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$ (23)

Formel	$C_{48}H_{40}N_2O_6P_2Cl_2Os_2Pd$
Molmasse [g/mol]	1360,46
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	$a = 1052,35(6)$ $b = 1376,70(6)$ $\beta = 94,669(7)$ $c = 1607,3(1)$
Volumen [pm ³]	$2320,9(2) \cdot 10^6$
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,947
F(000)	1304
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6,079
Strahlung	MoK $_{\alpha}$
Messtemperatur [K]	200
Kristallgröße [mm ³]	$0,24 \times 0,14 \times 0,12$
Kristallbeschreibung	orangerotes Blöckchen
Diffraktometer	IPDS, Stoe
Messmethode	φ -Scans
Messbereich θ_{max} [°]	28,01
Messbereich h,k,l	$-13 \rightarrow 13, -18 \rightarrow 18, -21 \rightarrow 21$
Anzahl gemessener Reflexe	29814
Anzahl unabh. Reflexe	5575, [R(int) = 0,048]
Anzahl beob. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4458
Verfeinerte Parameter	286
R-Werte	$R_1 = 0,0350; wR_2 = 0,0880$
GooF	1,032
Gewichtsschema $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0584P)^2+0,4971P]$
Absorptionskorrektur	DIFABS
T_{min}, T_{max}	0,347; 0,768

Tabelle 78: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$ (23).

Bindungslängen [pm]			
Os-N	167,5(5)	Os-O(1)	173,0(4)
Pd-N	196,2(5)	Os-O(2)	172,1(5)
Pd-N'	196,2(5)	Os-O(3)	172,5(5)
Pd-Cl	233,6(2)	Pd-Cl'	233,6(2)

Bindungswinkel [°]			
Os-N-Pd	169,2(4)	Cl-Pd-Cl'	180
N-Os-O(1)	109,4(3)	N-Pd-N'	180
N-Os-O(2)	109,4(3)	N-Pd-Cl'	88,6(2)
N-Os-O(3)	108,7(3)	N-Pd-Cl	91,5(2)
O(1)-Os-O(2)	109,7(2)	N'-Pd-Cl'	91,5(2)
O(1)-Os-O(3)	109,4(2)	N'-Pd-Cl	88,6(2)
O(2)-Os-O(3)	110,3(3)		

'=-x+2,-y+2,-z

Tabelle 79: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$ (**23**). Standardabweichungen in Klammern.

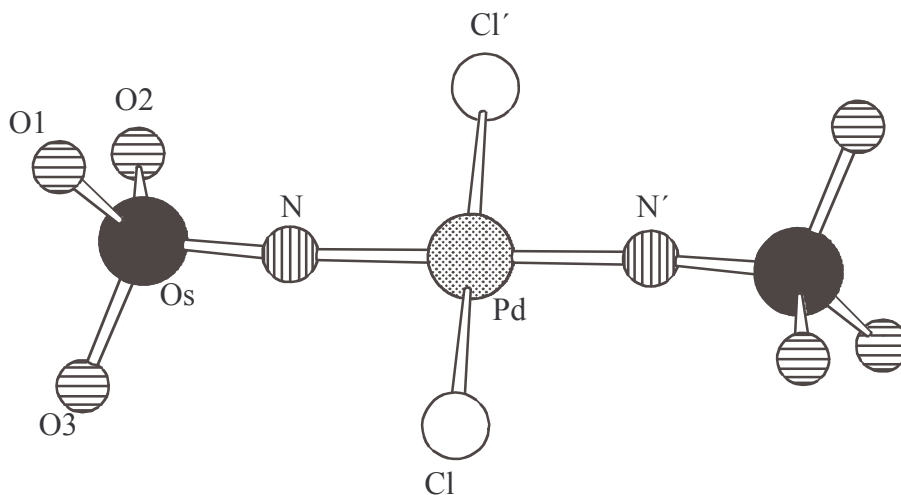


Abbildung 53: Struktur des Anions $[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]^{2-}$.

3.17.4. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[(O₃Os≡N)₂PtCl₂] (24).

Formel	C ₄₈ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ O ₆ P ₂ Os ₂ Pt
Molmasse [g/mol]	1449,15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1053,27(7) b = 1371,6(1) β = 94,557(7) c = 1615,9(1)
Volumen [pm ³]	2327,1(3)·10 ⁶
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2,068
F(000)	1368
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	17,718
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	213
Kristallgröße [mm ³]	0,35 × 0,20 × 0,05
Kristallbeschreibung	rot-braunes Plättchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	64,98
Messbereich h,k,l	-1→12, -1→16, -18→18
Anzahl gemessener Reflexe	4860
Anzahl unabh. Reflexe	3774, [R(int) = 0,0297]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	3303
Zerfall [%]	1
Verfeinerte Parameter	286
R-Werte	R ₁ = 0,0493; wR ₂ = 0,1382
GooF	1,067
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,076P) ² +23,524P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,2541; 0,9721

Tabelle 80: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[(O₃Os≡N)₂PtCl₂] (24).

Bindungslängen [pm]			
Os-N	164(1)	Os-O(1)	172,8(8)
Pt-N	198(1)	Os-O(2)	171,1(3)
Pt-N'	198(1)	Os-O(3)	172,1(8)
Pt-Cl	233,1(4)	Pt-Cl'	233,1(4)

Bindungswinkel [°]			
Os-N-Pt	171,7(6)	Cl-Pt-Cl'	180
N-Os-O(1)	107,5(4)	N-Pt-N'	180
N-Os-O(2)	109,7(5)	N-Pt-Cl'	88,7(3)
N-Os-O(3)	109,8(5)	N-Pt-Cl	91,3(3)
O(1)-Os-O(2)	109,3(4)	N'-Pt-Cl'	91,3(3)
O(1)-Os-O(3)	110,8(5)	N'-Pt-Cl	88,7(3)
O(2)-Os-O(3)	109,7(4)		

'=-x+1,-y+1,-z+1

Tabelle 81: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in (PPh₄)₂[(O₃Os≡N)₂PtCl₂] (**24**). Standardabweichungen in Klammern.

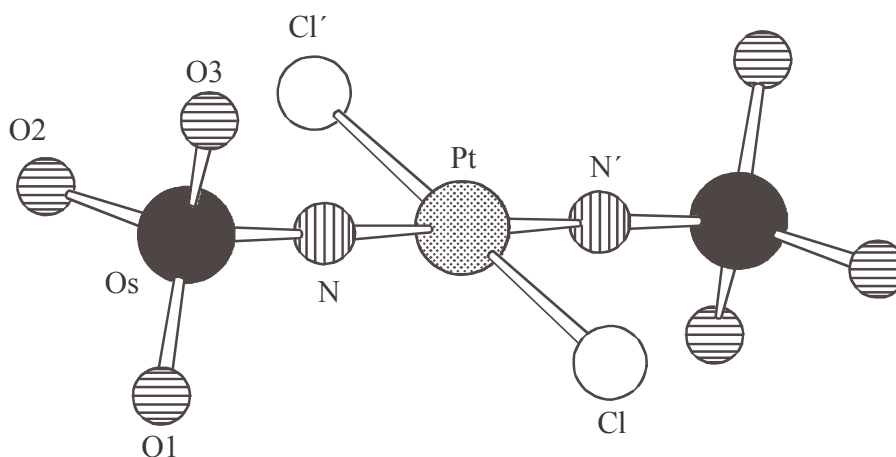


Abbildung 54: Struktur des Anions [(O₃Os≡N)₂PtCl₂]²⁻.

3.17.5. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[(O₃Os≡N)₂PtBr₂] (25).

Formel	C ₄₈ H ₄₀ Br ₂ N ₂ O ₆ P ₂ Os ₂ Pt
Molmasse [g/mol]	1538,07
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1051,47(8) b = 1381,1(1) β = 93,938(8) c = 1616,8(1)
Volumen [pm ³]	2342,3(3)·10 ⁶
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2,181
F(000)	1440
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	18,552
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	213
Kristallgröße [mm ³]	0,20 × 0,20 × 0,15
Kristallbeschreibung	rotes Blöckchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	65,06
Messbereich h,k,l	-1 → 12, 0 → 16, -18 → 18
Anzahl gemessener Reflexe	4694
Anzahl unabh. Reflexe	3986, [R(int) = 0,0318]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	3653
Zerfall [%]	2
Verfeinerte Parameter	281 N-Isotrop
R-Werte	R ₁ = 0,0464; wR ₂ = 0,1182
GooF	1,135
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0476P) ² +36,1706P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,356; 0,773

Tabelle 82: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₂[(O₃Os≡N)₂PtBr₂] (25).

Bindungslängen [pm]			
Os-N	159,1(8)	Os-O(1)	170,9(7)
Pt-N	202,0(8)	Os-O(2)	172,0(9)
Pt-N'	202,0(8)	Os-O(3)	173,6(8)
Pt-Br	243,1(1)	Pt-Br'	243,1(1)

Bindungswinkel [°]			
Os-N-Pt	173,2(5)	Br-Pt-Br'	180
N-Os-O(1)	109,2(4)	N-Pt-N'	180
N-Os-O(2)	108,8(4)	N-Pt-Br'	88,8(2)
N-Os-O(3)	109,1(4)	N-Pt-Br	91,2(2)
O(1)-Os-O(2)	109,2(4)	N'-Pt-Br'	91,2(2)
O(1)-Os-O(3)	109,9(4)	N'-Pt-Br	88,8(2)
O(2)-Os-O(3)	110,7(5)		

'=-x,-y,-z

Tabelle 83: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PtBr_2]$ (**25**). Standardabweichungen in Klammern.

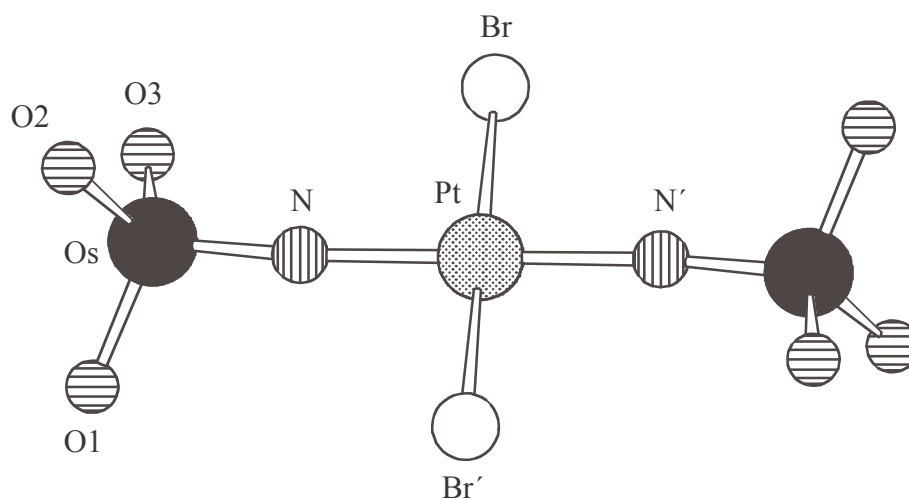


Abbildung 55: Struktur des Anions $[(O_3Os\equiv N)_2PtBr_2]^{2-}$.

3.17.6. Diskussion der Struktur von $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$, $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PtCl_2]$ und $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PtBr_2]$

Die dreikernigen Komplexanionen der Verbindungen $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$ (**23**) und $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PtCl_2]$ (**24**) besetzen mit dem zentralen Pd- bzw. Pt-Atom ein Symmetriezentrum der Raumgruppe $P2_1/n$, so dass ihnen die Punktsymmetrie C_i zukommt. In diesen Komplexen wird ein lineares MCl_2 -Molekül ($M = Pd, Pt$) in Transanordnung von den Nitridoliganden zweier Komplexe $[OsO_3N]^-$ koordiniert, so dass sich, wie z.B. in den Komplexen $[(n-Bu)_4N]_2[\{(THF)Cl_4Re\equiv N\}_2MCl_2]$ und $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2MCl_2]$ ($M = Pd, Pt$), für die Metall(II)-Kationen eine quadratisch planare Koordination ergibt.

Die Nitridobrücken $Os\equiv N-Pd$ und $Os\equiv N-Pt$ sind mit $169,2^\circ$ bzw. $171,7^\circ$ weitgehend linear. Die Os-N-Abstände betragen im Fall von **23** 167,5 pm und im Fall von **24** 164,2 pm. Sie liegen im gleichen Bereich wie die Abstände in den Komplexen $[cis-Pt(PMe_3)_2(NOsO_3)_2]$ (Os-N = 168 pm [82]), $[trans-Pt(Bupy)_2(NOsO_3)_2]$ (Os-N = 168,1 pm [83]) und $[Pt(dppf)(NOsO_3)Cl]$ (Os-N = 166 pm [83]) mit Nitridobrücken $Os\equiv N-Pt$ und entsprechenden Dreifachbindungen [1,17]. Im ähnlichen Bereich wird auch der Os-N-Abstand von 169,6 pm in der Verbindung $[Au(PPh_3)\{N(=PPh_3)Ph\}][OsO_3N]$ [83] mit einem unkoordinierten Anion $[OsO_3N]^-$ gefunden. Die Pd-N- und Pt-N-Abstände in den Nitridobrücken von **23** (196,2 pm) und **24** (198 pm) entsprechen kovalenten Einfachbindungen. Etwas länger sind die Abstände in den Nitridobrücken $Os\equiv N-Pt$ der Komplexe $[cis-Pt(PMe_3)_2(NOsO_3)_2]$ (Pt-N = 203 pm [82]), $[trans-Pt(Bupy)_2(NOsO_3)_2]$ (Pt-N = 204 pm [83]) und $[Pt(dppf)(NOsO_3)Cl]$ (Pt-N = 205 pm [83]).

Die Verbindung $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PtBr_2]$ (**25**) kristallisiert isotyp zu den Verbindungen $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$ (**23**) und $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PtCl_2]$ (**24**). Wegen einer Fehlordnung im Bereich des Stickstoffs ist eine exakte Bestimmung der Stickstoffposition nicht möglich. Die aus der Einkristallstrukturanalyse resultierenden Abstände und Winkel sind in Tabelle 83 aufgeführt. Der Os-N-Abstand ist hierbei mit 159,1(8) pm eindeutig zu kurz. Der Abstand Os-Pt entspricht jedoch mit 360,5(1) pm dem Abstand der in **25** mit 361,0(1) pm gefunden wird.

3.17.7. Magnetische Eigenschaften von $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$

Auf Grund der quadratisch-planaren Koordination der Palladium- und Platinatome wird für die Komplexe $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$, **(23)** $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PtCl_2]$ **(24)** und $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PtBr_2]$ **(25)** diamagnetisches Verhalten erwartet. Dementsprechend wird für $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$ eine Molsuszeptibilität von $-2,56 \cdot 10^{-4}$ emu/mol gemessen.

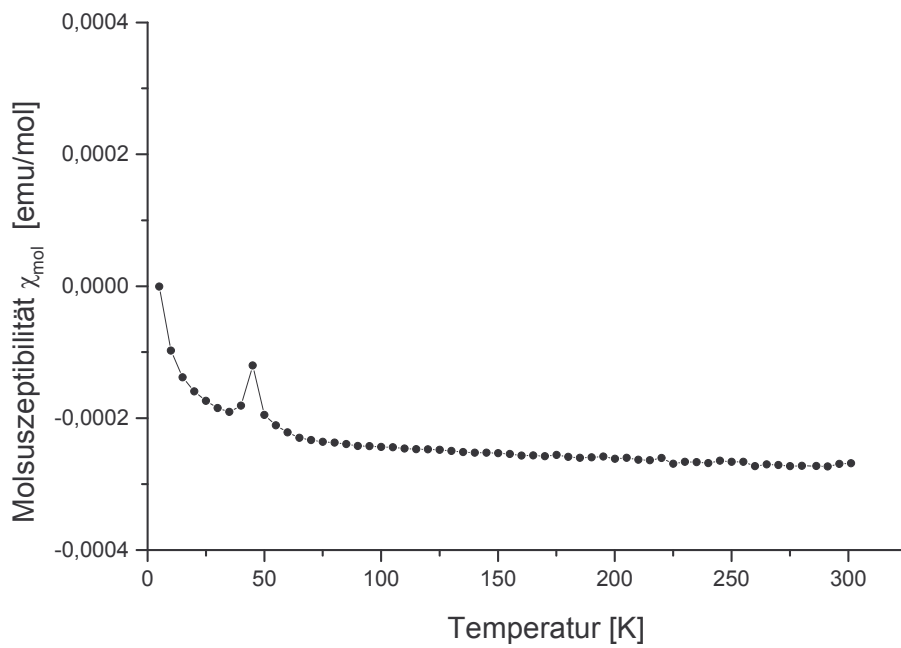
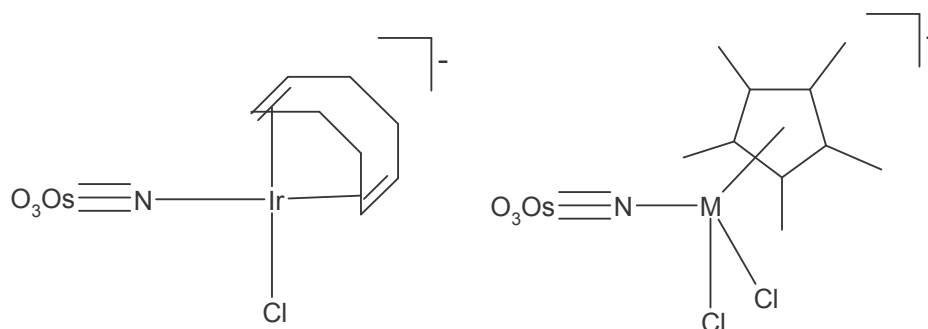


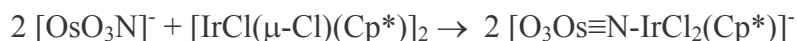
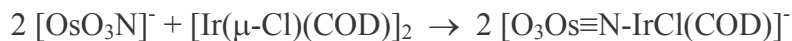
Abbildung 56: Suszeptibilität χ_{mol} von $(PPh_4)_2[(O_3Os\equiv N)_2PdCl_2]$ als Funktion der Temperatur

3.18. $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ und $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$



3.18.1. Allgemeines

Die Reaktion von $(PPh_4)[OsO_3N]$ mit $[Ir(\mu-Cl)(COD)]_2$ bzw. $[IrCl(\mu-Cl)(Cp^*)]_2$ führt analog der Reaktion von $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]$ mit den Iridiumverbindungen, über eine Spaltung der Chlorbrücken Ir-Cl-Ir zur Ausbildung einer Nitridobrücke zu den Fragmenten $\{IrCl(COD)\}$ bzw. $\{IrCl_2(Cp^*)\}$. Es resultieren die luftstabilen Verbindungen $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ (**26**) und $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**27**) mit Nitridobrücken Os≡N-Ir:



3.18.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die Os-N-Valenzschwingung der Verbindung $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ liegt mit 1027 cm^{-1} im gleichen Bereich wie die entsprechende Schwingung in $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ mit 1026 cm^{-1} . Im Vergleich zur Os-N-Valenzschwingung im Edukt $(PPh_4)[OsO_3N]$ (1016 cm^{-1} [80]) werden diese bei geringfügig höheren Wellenzahlen gefunden.

Schwingung [cm^{-1}]	$\nu(\text{Os}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Os}=\text{O})$	$\nu(\text{Ir}-\text{Cl})$
$(PPh_4)[OsO_3N]$ [80]	1016 st	887 st/ 870 st	
$(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ (26)	1026 m	891 st/ 874 st	287 m
$(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (27)	1027 m	892 st/ 875 st	307 m

Tabelle 84: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **26** und **27** im Vergleich.


In den FAB(+)-Massenspektren der Verbindungen **26** und **27** findet man wie erwartet die Masse 339 des Kations $(PPh_4)^+$ als intensivstes Signal. Wie bei den Verbindungen **23**, **24** und **25** können in den FAB(-)-Massenspektren die Banden ausschließlich der NBA-Matrix zugeordnet werden.

3.18.3. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)[O₃Os≡N-IrCl(COD)]

Formel	C ₃₂ H ₃₂ ClNO ₃ PIrOs
Molmasse [g/mol]	927,41
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 704,35(2) b = 1228,17(6) c = 3442,0(4)
Volumen [pm ³]	2977,5(4)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2,069
F(000)	1760
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	18,069
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	223
Kristallgröße [mm ³]	0,50 × 0,10 × 0,05
Kristallbeschreibung	dunkelbraunes Plättchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	64,97
Messbereich h,k,l	-8 → 7, -1 → 14, -1 → 40
Anzahl gemessener Reflexe	5935
Anzahl unabh. Reflexe	4967, [R(int) = 0,0268]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	4671
Zerfall [%]	3
Verfeinerte Parameter	361
R-Werte	R ₁ = 0,0301; wR ₂ = 0,0760
GooF	1,041
Flackparameter	-0,03(2)
Gewichtschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0412P) ² +6,2990P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,106; 0,571

Tabelle 85: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)[O₃Os≡N-IrCl(COD)] (**26**).

Bindungslängen [pm]				
Os-N	169,3(7)		Ir-C(5)	213(1)
Ir-N	197,8(7)		Ir-C(6)	209(1)
Ir-Cl	235,3(3)		Os-O(1)	171,8(6)
Ir-C(1)	214,2(9)		Os-O(2)	170,4(7)
Ir-C(2)	214(1)		Os-O(3)	167,3(7)

C(1)-C(2)	137(2)		C(5)-C(6)	125(2)
C(2)-C(3)	156(3)		C(6)-C(7)	155(2)
C(3)-C(4)	141(3)		C(7)-C(8)	145(2)
C(4)-C(5)	156(2)		C(8)-C(1)	156(3)

Bindungswinkel [°]				
Os-N-Ir	161,8(4)		N-Ir-Cl	92,0(2)
N-Os-O(1)	107,8(4)		Cl-Ir-C(1)	92,6(3)
N-Os-O(2)	107,3(4)		Cl-Ir-C(2)	91,0(5)
N-Os-O(3)	110,1(3)		Cl-Ir-C(5)	165,2(5)
O(1)-Os-O(2)	111,0(4)		Cl-Ir-C(6)	160,0(5)
O(1)-Os-O(3)	107,8(4)		C(1)-Ir-C(2)	37,3(4)
O(2)-Os-O(3)	111,3(4)		C(1)-Ir-C(5)	88,6(5)
N-Ir-C(1)	161,0(4)		C(1)-Ir-C(6)	79,6(4)
N-Ir-C(2)	160,9(5)		C(2)-Ir-C(5)	81,1(6)
N-Ir-C(5)	91,6(4)		C(2)-Ir-C(6)	93,7(5)
N-Ir-C(6)	90,0(4)		C(5)-Ir-C(6)	34,3(6)


C(1)-C(2)-C(3)	125(1)		C(5)-C(6)-C(7)	126(1)
C(2)-C(3)-C(4)	113(1)		C(6)-C(7)-C(8)	112(1)
C(3)-C(4)-C(5)	117(2)		C(7)-C(8)-C(1)	114(1)
C(4)-C(5)-C(6)	126(2)		C(8)-C(1)-C(2)	122(1)

Tabelle 86: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in (PPh₄)[O₃Os≡N-IrCl(COD)] (**26**). Standardabweichungen in Klammern.

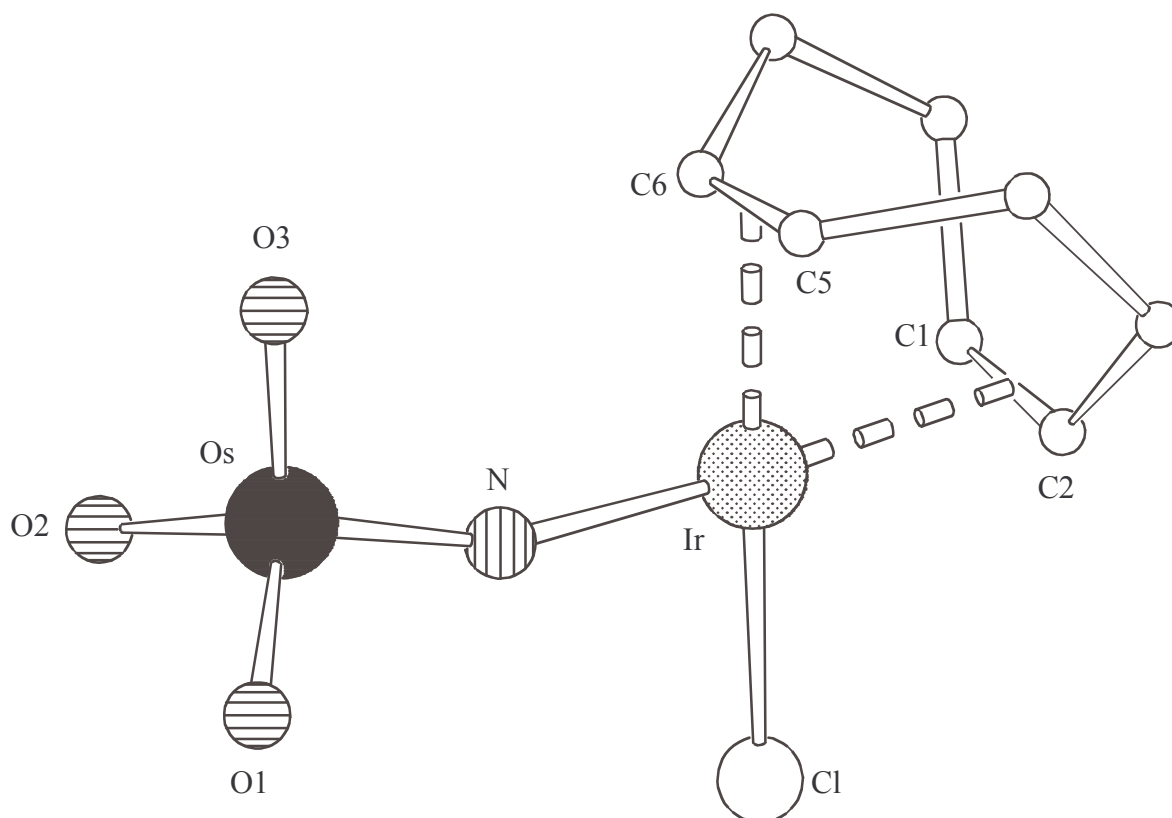
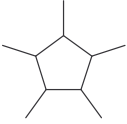


Abbildung 57: Struktur des Anions $[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]^-$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.18.4. Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)[O₃Os≡N-IrCl₂(Cp*)]

Formel	C ₃₄ H ₃₅ Cl ₂ NO ₃ PIrOs
Molmasse [g/mol]	989,90
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1449,9(2) b = 906,74(4) β = 103,50(1) c = 2628,9(5)
Volumen [pm ³]	3360,7(8)·10 ⁶
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,956
F(000)	1888
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	16,773
Strahlung	CuK _α
Messtemperatur [K]	213
Kristallgröße [mm ³]	0,45 × 0,20 × 0,15
Kristallbeschreibung	rotes Blöckchen
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode	ω-Scans
Messbereich θ _{max} [°]	65,01
Messbereich h,k,l	-1 → 17, 0 → 10, -30 → 30
Anzahl gemessener Reflexe	6458
Anzahl unabh. Reflexe	5712, [R(int) = 0,0218]
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2σ(I)	5032
Zerfall [%]	3
Verfeinerte Parameter	388
R-Werte	R ₁ = 0,0285; wR ₂ = 0,0645
Goof	1,103
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0,0263P) ² +12,2025P]
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,166; 0,638

Tabelle 87: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)[O₃Os≡N-IrCl₂(Cp*)] (**27**).

Bindungslängen [pm]				
Os-N	168,3(5)		Ir-C(5)	216,0(5)
Ir-N	201,9(5)		Ir-Cl(1)	238,9(1)
Ir-C(1)	217,4(5)		Ir-Cl(2)	241,7(2)
Ir-C(2)	215,6(6)		Os-O(1)	172,9(4)
Ir-C(3)	218,1(6)		Os-O(2)	173,3(5)
Ir-C(4)	215,5(6)		Os-O(3)	173,8(5)
C(1)-C(2)	145(1)		C(4)-C(5)	145(1)
C(2)-C(3)	144(1)		C(5)-C(1)	142(1)
C(3)-C(4)	144(1)			

Bindungswinkel [°]				
Os-N-Ir	165,0(3)		N-Ir-Cl(1)	86,3(5)
N-Os-O(1)	108,9(2)		N-Ir-Cl(2)	88,7(2)
N-Os-O(2)	109,1(2)		N-Ir-C(1)	96,2(2)
N-Os-O(3)	107,3(2)		N-Ir-C(2)	103,4(2)
O(1)-Os-O(2)	111,1(2)		N-Ir-C(3)	138,9(2)
O(1)-Os-O(3)	111,3(2)		N-Ir-C(4)	160,3(2)
O(2)-Os-O(3)	109,0(3)		N-Ir-C(5)	122,3(2)
Cl(1)-Ir-C(1)	146,6(2)		Cl(2)-Ir-C(1)	124,4(2)
Cl(1)-Ir-C(2)	107,8(2)		Cl(2)-Ir-C(2)	159,8(2)
Cl(1)-Ir-C(3)	92,0(2)		Cl(2)-Ir-C(3)	132,4(2)
Cl(1)-Ir-C(4)	112,1(2)		Cl(2)-Ir-C(4)	98,2(2)
Cl(1)-Ir-C(5)	151,2(2)		Cl(2)-Ir-C(5)	94,4(2)
Cl(1)-Ir-Cl(2)	88,89(5)			

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Ir-C(2)	39,2(2)	C(3)-Ir-C(5)	65,0(2)
C(1)-Ir-C(3)	64,5(2)	C(4)-Ir-C(5)	39,2(2)
C(1)-Ir-C(4)	64,7(2)	C(1)-C(2)-C(3)	107,2(5)
C(1)-Ir-C(5)	38,3(2)	C(2)-C(3)-C(4)	108,3(5)
C(2)-Ir-C(3)	38,7(2)	C(3)-C(4)-C(5)	108,0(5)
C(2)-Ir-C(4)	65,3(2)	C(4)-C(5)-C(1)	107,8(5)
C(2)-Ir-C(5)	65,5(2)	C(5)-C(1)-C(2)	108,5(5)
C(3)-Ir-C(4)	38,6(2)		

Tabelle 88: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**27**). Standardabweichungen in Klammern.

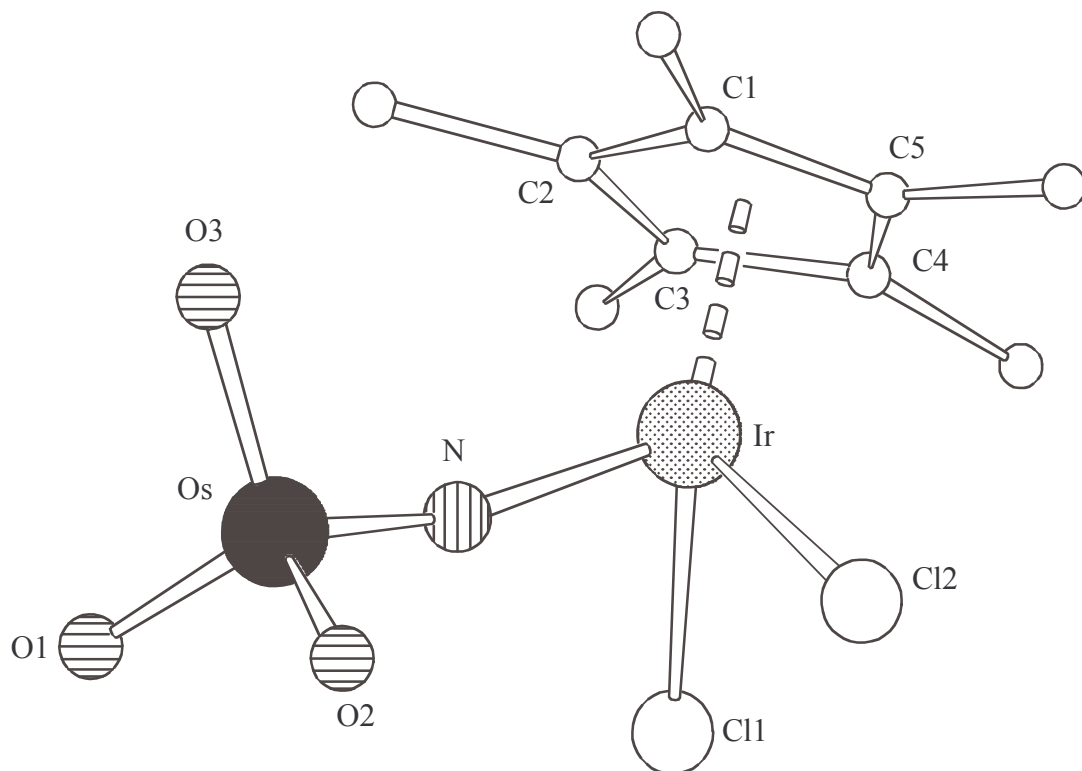


Abbildung 58: Struktur des Anions $[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]^-$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.18.5. Diskussion der Struktur von $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ (**26**) und $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**27**)

Die Kristallstrukturen der Verbindungen **26** und **27** zeigen, dass der Nitridokomplex $[OsO_3N]$ mit seinem terminalen Nitridoliganden Brücken $Os\equiv N-Ir$ zu den Eduktfragmenten $[IrCl(COD)]$ bzw. $[IrCl_2(Cp^*)]$ ausbildet.

Unter der Annahme, dass der Cyclopentadienyl-Ligand in der Verbindung $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**27**) drei Koordinationsstellen besetzt, ergibt sich für das dreiwertige Iridiumatom die erwartete oktaedrische Anordnung mit den beiden Chloroliganden in *cis*-Anordnung. Im Komplex $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ (**26**) wird für das einwertige Iridiumatom die erwartete quadratisch-planare Koordination gefunden. Der Cyclooctadien-Ligand besetzt dabei mit seinen beiden π -Bindungen *cis*-Positionen.

In **27** ist der Abstand $Os-N = 168,3(5)$ pm gegenüber dem entsprechenden Abstand der Verbindung $[Au(PPh_3)\{N(=PPh_3)Ph\}][OsO_3N]$ ($Os-N = 169,6(9)$ pm [83]) innerhalb der Fehlergrenzen unverändert und entspricht einer Dreifachbindung [1,17]. Der Abstand $Ir-N$ beträgt in weitgehender Übereinstimmung mit dem Wert von $203,3(4)$ pm in $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**16**) $201,9(5)$ pm.

In **26** entspricht der $Os-N$ -Abstand mit $169,3(7)$ pm sehr gut dem $Os-N$ -Abstand in der Verbindung $[Au(PPh_3)\{N(=PPh_3)Ph\}][OsO_3N]$ [83] mit einem unkoordinierten Anion $[OsO_3N]^-$. Der Abstand $Ir-N = 197,8(7)$ pm ist merklich kürzer als der Abstand zum dreiwertigen Iridium in **27**. Wie auch im Vergleich der Verbindungen $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**16**) und $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-IrCl(COD)]$ (**15**), wirkt sich hier offensichtlich die kleinere Koordinationszahl am Iridium aus. Im Unterschied zu den linearen Nitridobrücken $Re\equiv N-Ir$ (**15,16**) beobachtet man in den Nitridobrücken $Os\equiv N-Ir$ mit $165,0(3)^\circ$ in $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**27**) und $161,8(4)^\circ$ in $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ (**26**) eine deutliche Abwinkelung.

Komplexe mit einer Nitridobrücke $Os\equiv N-Ir$ wurden bereits von *Wa-Hung Leung* und Mitarbeitern dargestellt und bezüglich der Struktur aufgeklärt [83,84]. In $[O_3Os\equiv N-Ir(CO)(PPh_3)_2]$ [83] werden in der Nitridobrücke mit Abständen $Os-N = 171,0(7)$ pm und $Ir-N = 199,8(7)$ pm ähnliche Werte wie in den Komplexen **26** und **27** gefunden. Der Winkel $Os\equiv N-Ir$ beträgt $175,5(5)^\circ$. Im Komplex $[L_2Os\equiv N-Ir(CO)(PPh_3)_2]$ ($L = 3,4$ -Toluoldithiolat [84]) hat das Osmium die Oxidationsstufe +VI. Der Abstand $Os-N$ ist mit $167,6(5)$ pm etwas kürzer als in den Osmium(VIII)-Nitridokomplexen. Die Bindungslänge $Ir-N = 200,2(5)$ pm liegt jedoch im ähnlichen Bereich wie bei den oben beschriebenen Komplexen. Die

Nitridobrücke ist mit einem Bindungswinkel von $176,1(3)^\circ$ linear. In beiden von *W.-H. Leung* et al. beschriebenen Komplexen hat das einwertige Iridium eine quadratisch-planare Koordination mit den Phosphan-Liganden in *trans*-Anordnung.

Der η^5 koordinierte Cyclopentadienyl-Ligand weist in **27** Ir-C-Abstände zwischen 215,5(6) und 218,1(6) pm auf. Der Abstand vom Ir-Atom zum Zentrum des Fünfrings beträgt 178,6 pm. Der Cyclopentadienyl-Ligand ist weitgehend planar mit einer maximalen Abweichung von der Ausgleichsebene von 1,94 pm (C(2)).

Die Abstände zum Cycloocta-1,5-dien-Liganden in **26** liegen im Bereich zwischen 209(1) und 214,2(9) pm. In **15** werden Abstände zwischen 210(1) und 218(1) pm gefunden. Dabei treten in beiden Komplexen die längeren Abstände zur C-C-Doppelbindung in *trans*-Stellung zur Nitridobrücke auf.

3.18.6. Magnetische Eigenschaften von $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ (**26**) und $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**27**)

Bei der Interpretation von $C_5Me_5^-$ als dreizähligen Liganden ergibt sich in dem Komplex $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**27**) für Ir(III) die Koordinationszahl sechs mit oktaedrischer Anordnung der Liganden. Der Komplex ist diamagnetisch mit $-5,823 \cdot 10^{-4}$ emu/mol bei 290 K. Entsprechend der d^8 -Elektronenkonfiguration und der quadratisch-planaren Koordination wird bei $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ (**26**) ebenfalls diamagnetische Verhalten erwartet. Überraschender Weise wird jedoch zwischen 30 und 300 K temperaturunabhängiger Paramagnetismus mit $2,902 \cdot 10^{-3}$ emu/mol (300 K) gefunden.

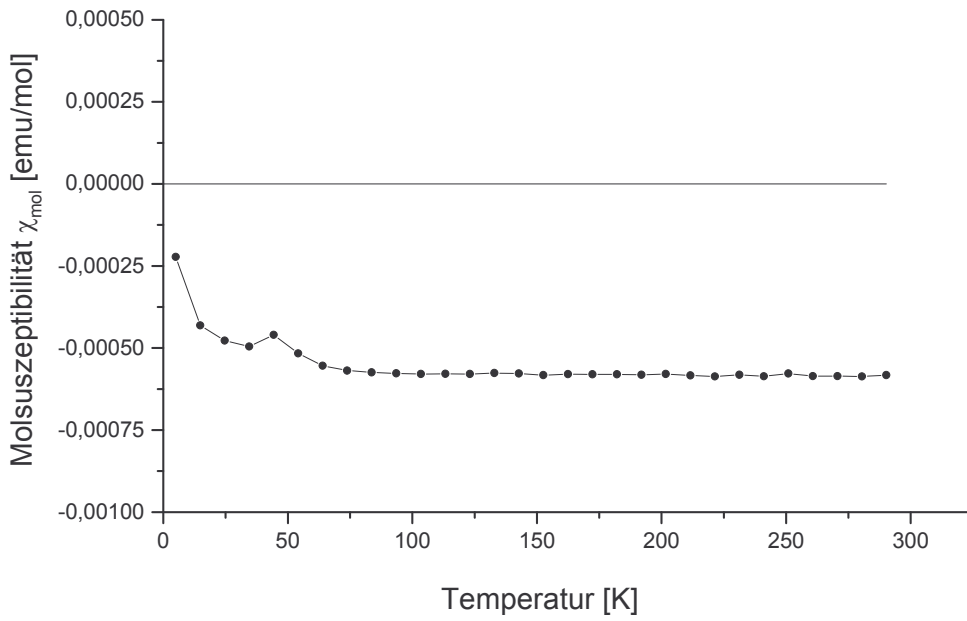


Abbildung 59: Suszeptibilität χ_{mol} von $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**27**) als Funktion der Temperatur

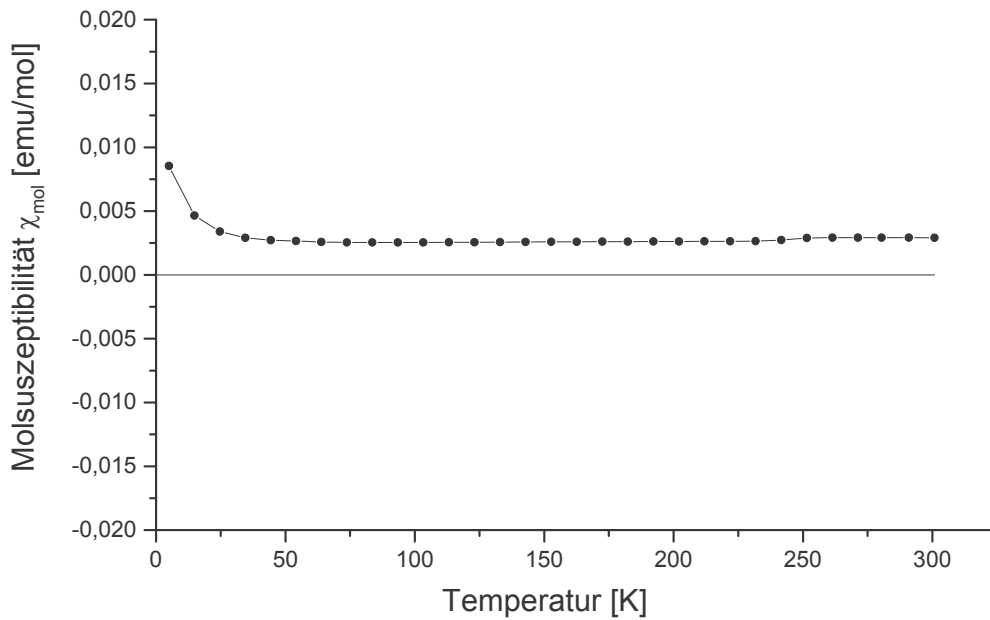
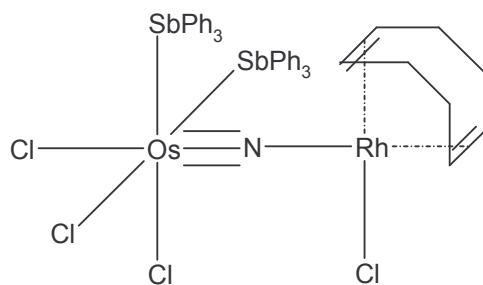


Abbildung 60: Suszeptibilität χ_{mol} von $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ (**26**) als Funktion der Temperatur

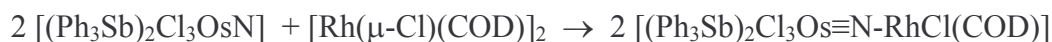
3.19. $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$



3.19.1. Allgemeines

$[OsNCl_4]^-$ dient als Ausgangsverbindung für zahlreiche Osmiumkomplexe. Durch Umsetzung mit Phosphanen erhält man Phosphoraniminato-Komplexe der Form $[Os(NPR_3)Cl_3(PR_3)_2]$ ($PR_3 = PPh_3, PPh_2Et, PPhEt_2$ oder PPh_2Me [85]). Mit tertiären Arsanen, Stibanen oder auch 2,2'-Bipyridin erhält man aus $[OsNCl_4]^-$ Nitridokomplexe der Zusammensetzung $[L_2Cl_3OsN]$ ($L = Ph_3Sb, Ph_3As, \frac{1}{2} \text{ bipy}$ [85,7]).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Komplex $[(Ph_3As)_2Cl_3OsN]$ über einen stark basischen terminalen Nitridoliganden verfügt, der sich zur Ausbildung von Nitridobrücken eignet. Bei der Reaktion von $[(Ph_3Sb)_2Cl_3OsN]$ mit $[RhCl(COD)]_2$ erhält man den luftstabilen Komplex $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$ (**28**) mit asymmetrischer Nitridobrücke $Os\equiv N-Rh$:



3.19.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum der Verbindung $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$ findet man die Os-N-Valenzschwingung mit 1057 cm^{-1} im gleichen Bereich wie die entsprechende Schwingung im Edukt $[(Ph_3Sb)_2Cl_3OsN]$ (1065 cm^{-1} [7]).

Schwingung [cm^{-1}]		$\nu(Os\equiv N)$	$\nu(Os-Cl)$
$[(Ph_3Sb)_2Cl_3OsN]$	[7]	1065 st	327st / 306 m
$[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$	(28)	1057 st	318 st

Tabelle 89: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Verbindungen $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$ (**28**) im Vergleich mit den Edukten.

3.19.3. Kristallstrukturanalyse von [(Ph₃Sb)₂Cl₃Os≡N-RhCl(COD)] (28)

Formel	C ₄₄ H ₄₂ NCl ₄ OsRhSb ₂	
Molmasse [g/mol]	1263,20	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter [pm],[°]	a = 1080,09(5)	α = 101,214(4)
	b = 1173,15(5)	β = 92,923(8)
	c = 1702,28(9)	γ = 92,836(5)
Volumen [pm ³]	2109,2(2)·10 ⁶	
Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,989	
F(000)	1208	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	21,280	
Strahlung	CuK α	
Messtemperatur [K]	223	
Kristallgröße [mm ³]	0,30 × 0,10 × 0,05	
Kristallbeschreibung	schwarz-braunes Blöckchen	
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius	
Messmethode	ω -Scans	
Messbereich θ_{\max} [°]	64,94	
Messbereich h,k,l	-1 → 12, -13 → 13, -19 → 19	
Anzahl gemessener Reflexe	8246	
Anzahl unabh. Reflexe	7091, [R(int) = 0,0340]	
Anzahl beob. Reflexe mit I > 2 σ (I)	5685	
Zerfall [%]	2	
Verfeinerte Parameter	478	
R-Werte	R ₁ = 0,0445; wR ₂ = 0,1046	
GooF	1,051	
Gewichtsschema P=(F _o ² +2F _c ²)/3	w=1/[σ^2 (F _o ²)+(0,0486P) ² +14,8395P]	
Absorptionskorrektur	DIFABS	
T _{min} , T _{max}	0,080; 0,532	

Tabelle 90: Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [(Ph₃Sb)₂Cl₃Os≡N-RhCl(COD)].

Bindungslängen [pm]			
Os-N	168,6(6)	Rh-Cl(4)	233,7(3)
Rh-N	184,6(6)	Os-Cl(1)	248,0(2)
Rh-C(1)	227(1)	Os-Cl(2)	239,1(2)
Rh-C(2)	226(1)	Os-Cl(3)	238,1(2)
Rh-C(5)	217(1)	Os-Sb(1)	263,8(2)
Rh-C(6)	213(1)	Os-Sb(2)	265,4(2)

C(1)-C(2)	135(2)	C(5)-C(6)	138(2)
C(2)-C(3)	155(2)	C(6)-C(7)	151(2)
C(3)-C(4)	151(2)	C(7)-C(8)	152(2)
C(4)-C(5)	149(2)	C(8)-C(1)	151(2)



Bindungswinkel [°]			
Os-N-Rh	175,3(5)	N-Rh-Cl(4)	92,7(2)
N-Os-Cl(1)	166,4(2)	N-Rh-C(1)	171,6(4)
N-Os-Cl(2)	96,3(2)	N-Rh-C(2)	152,5(4)
N-Os-Cl(3)	102,0(2)	N-Rh-C(5)	91,0(4)
N-Os-Sb(1)	93,2(2)	N-Rh-C(6)	92,3(4)
N-Os-Sb(2)	88,7(2)	Cl(4)-Rh-C(1)	91,1(4)
Cl(1)-Os-Cl(2)	92,04(8)	Cl(4)-Rh-C(2)	91,8(3)
Cl(1)-Os-Cl(3)	89,18(9)	Cl(4)-Rh-C(5)	168,0(3)
Cl(1)-Os-Sb(1)	77,21(6)	Cl(4)-Rh-C(6)	153,8(3)
Cl(1)-Os-Sb(2)	84,94(6)	C(1)-Rh-C(2)	34,7(5)
Cl(2)-Os-Cl(3)	87,01(9)	C(1)-Rh-C(5)	86,8(5)
Cl(2)-Os-Sb(1)	82,57(6)	C(1)-Rh-C(6)	81,0(5)
Cl(2)-Os-Sb(2)	169,47(7)	C(2)-Rh-C(5)	79,8(5)
Cl(3)-Os-Sb(1)	162,48(7)	C(2)-Rh-C(6)	95,5(5)
Cl(3)-Os-Sb(2)	82,87(6)	C(5)-Rh-C(6)	37,2(4)
Sb(1)-Os-Sb(2)	106,49(2)		

Bindungswinkel [°]			
C(1)-C(2)-C(3)	126(1)	C(5)-C(6)-C(7)	125(1)
C(2)-C(3)-C(4)	114(1)	C(6)-C(7)-C(8)	115(1)
C(3)-C(4)-C(5)	114(1)	C(7)-C(8)-C(1)	112(1)
C(4)-C(5)-C(6)	125(1)	C(8)-C(1)-C(2)	125(1)

Tabelle 91: Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$ (**28**). Standardabweichungen in Klammern.

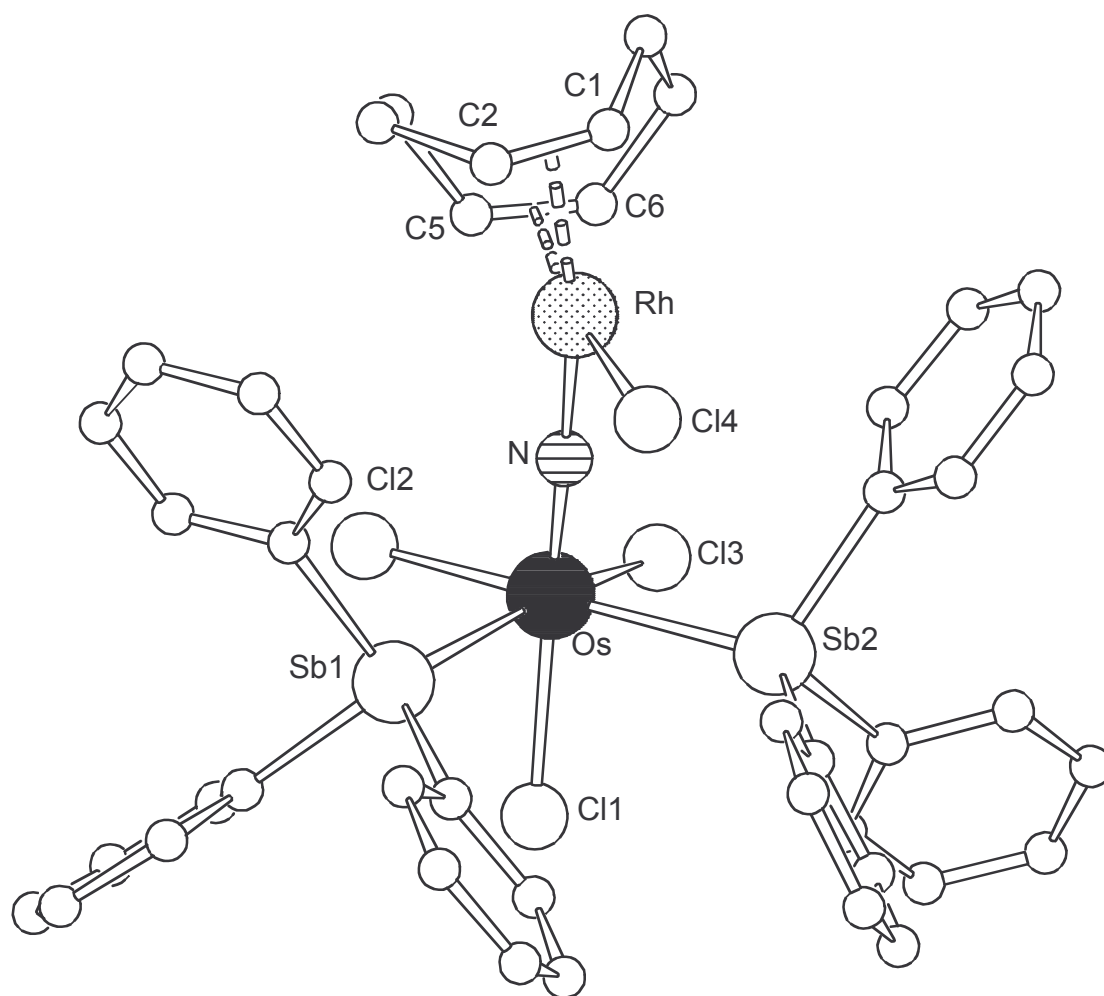


Abbildung 61: Struktur der Verbindung $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$ (**28**). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.19.4. Diskussion der Struktur von $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$

In dem Zweikernkomplex $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$ (**28**) koordiniert ein Nitridokomplex $[(Ph_3Sb)_2Cl_3OsN]$ unter Ausbildung einer Nitridobrücke $Os\equiv N-Rh$ an das Fragment $RhCl(COD)$. Für das einwertige Rhodiumatom ergibt sich dabei die erwartete quadratisch-planare Umgebung mit den beiden π -Bindungen des Cyclooctadienliganden in *cis*-Stellung. Beim sechswertigen Os-Atom sind die drei Chloroliganden facial angeordnet und die Stibanliganden befinden sich in *cis*-Stellung. Für das Edukt $[(Ph_3Sb)_2Cl_3OsN]$, dessen Kristallstruktur noch nicht bestimmt wurde, wird hingegen eine *trans*-Anordnung der Stibanmoleküle angenommen [85]. Die Nitridobrücke ist mit einem Bindungswinkel $Os-N-Rh = 175,3(5)^\circ$ weitgehend linear. Der $Os-N$ -Abstand entspricht mit 168,6(6) pm einer Dreifachbindung [1,17]. Ähnliche $Os-N$ -Abstände werden in den zweikernigen Komplexen $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl(COD)]$ (**26**) und $(PPh_4)[O_3Os\equiv N-IrCl_2(Cp^*)]$ (**27**) mit 169,3(7) und 168,3(5) pm gefunden. Der Abstand $Rh-N = 184,6(6)$ pm ist deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien nach Pauling [21], die mit 200 pm angegeben wird. Vermutlich kann ein π -Bindungsanteil angenommen werden. Vergleichbar kurze Abstände werden beispielsweise beim $RhCl(N_2)(P^iPr_3)_2$ mit end-on-gebundenem Distickstoffmolekül ($Rh-N = 188,5(4)$ pm [86]) oder bei dem Nitrosylkomplex $Rh(NO)(PPh_3)_3$ ($Rh-N = 176(1)$ pm [87]) gefunden. Die verstärkte $Rh-N$ -Bindung wirkt sich auch auf die $Rh-C$ -Abstände zum 1,5-Cyclooctadienliganden aus. So sind die Abstände zu den C-Atomen der Doppelbindung in *trans*-Stellung zur Nitridobrücke mit 226(1) und 227(1) pm deutlich länger als jene in *trans*-Stellung zur $Rh-Cl$ -Bindung, die bei 214(1) und 217,7(9) pm liegen. Der Abstandunterschied zwischen den *cis*- und *trans*-ständigen Chloroliganden beträgt etwa 9-10 pm.

3.19.5. Magnetische Eigenschaften von $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os(\mu-N)RhCl(COD)]$

Entsprechend der Oxidationsstufe +VI des Osmiums und der quadratisch-planaren Koordination von Rhodium(I) ist die Verbindung $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$ diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von $\chi_{mol} = -9,332 \cdot 10^{-4}$ emu/mol bei 300 K. Diamagnetisches Verhalten wird auch für den Eduktkomplex $[(Ph_3Sb)_2Cl_3OsN]$ gefunden [7].

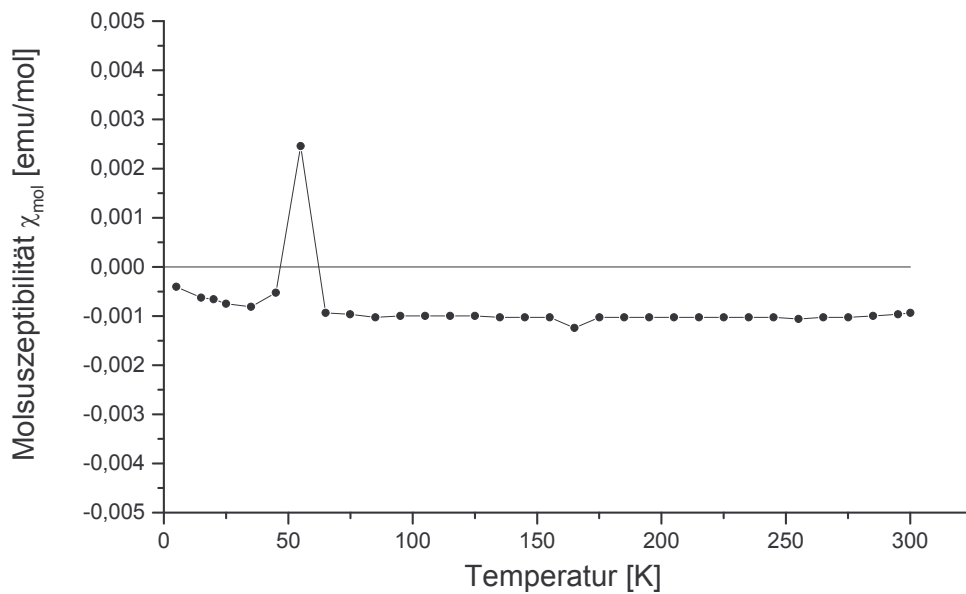


Abbildung 62: Suszeptibilität χ_{mol} von $[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os\equiv N-RhCl(COD)]$ als Funktion der Temperatur.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten erfolgten unter Schutzgas. Stickstoff und Argon wurden über aktiviertem BTS-Katalysator von Sauerstoff befreit und über P_4O_{10} auf Kieselgel getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden auf die übliche Weise getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. Sämtliche luftempfindliche Substanzen wurden in einer mit Argon gefüllten Glove-Box abgewogen.

4.2. Ausgangsverbindungen

4.2.1. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][(\text{THF})\text{ReNCl}_4]$

0,235 g $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ werden in 6 ml THF gelöst und mit n-Hexan überschichtet. Man erhält nach wenigen Stunden gelbe plättchenförmige Kristalle von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][(\text{THF})\text{ReNCl}_4]$, die über eine Fritte abgesaugt werden, wobei zum Trocknen kein Vakuum angelegt werden darf, da das THF im Vakuum abgespalten werden kann. Zur Überprüfung der Reaktion wird ein IR-Spektrum aufgenommen. Die Nitridschwingung ist zu einer kleineren Wellenzahl hin verschoben (1092 cm^{-1}) [10].

4.2.2. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ und $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (9)

$(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (9)

In einem 250 ml Kolben suspendiert man 2,87 g (4,87 mmol) Tetraphenylphosphonium-Perrhenat in 80 ml Ethanol. Zu dieser Suspension gibt man 0,315 g NaN_3 (4,87 mmol) und leitet gasförmige HCl ein. Nach einer Weile erhält man eine klare, leicht gelbliche Lösung, zu der man eine weitere Portion von 0,315 g NaN_3 zugibt.

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$

2,4 g (4,87 mmol) Tetra-n-butylammonium-Perrhenat werden in einem 250 ml Kolben zusammen mit 0,633 g NaN_3 (9,74 mmol; zweifacher Überschuss) in wenig Methanol gelöst [14]. In die leicht gelbe Lösung leitet man gasförmige HCl ein.

Die gasförmige HCl erhält man durch sehr langsames Zutropfen von konz. H_2SO_4 auf eine NaCl/ konz. HCl-Mischung. Nach ca. einer Stunde gibt man eine weitere Portion NaN_3 hinzu und leitet weitere drei bis vier Stunden HCl ein. Nach dem Einleiten verschließt man den Kolben und lässt die mit HCl gesättigte Lösung für 24 Stunden rühren. Die vollständige Reaktion zum Nitrid überprüft man, indem von einigen eingetrockneten Tropfen der Reaktionslösung ein IR-Spektrum aufgenommen wird. Falls die Reaktion noch nicht vollständig verlaufen ist, wird eine weitere Portion NaN_3 dazugegeben. (Eine Verbesserung der Ausbeute und Reduzierung der Nebenprodukte erhält man durch Zugabe vieler kleiner Portionen Azids anstatt weniger Großer). Danach wird das ausgefallene NaCl über eine Fritte abgesaugt und die Lösung auf die Hälfte eingeeengt, indem man das Lösungsmittel mit Stickstoff abbläst. Bei -30°C fallen aus der meist zitronengelben Lösung grünlich-gelb leuchtende Kristalle aus. Durch wiederholtes Einengen und Abkühlen der Lösung lässt sich die Ausbeute stark erhöhen.

Elementaranalyse von $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (9)

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	41,7	2,9	2,0	20,7
Berechnet	42,3	2,9	2,0	20,8

Elementaranalyse von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	32,6	6,2	4,7	24,1
Berechnet	32,8	6,2	4,8	24,3

4.2.3. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReO}_4]$ oder $(\text{PPh}_4)[\text{ReO}_4]$

$(\text{PPh}_4)[\text{ReO}_4]$ (a)

Zu 3 g (0,0104 mmol) KReO_4 gelöst in 150 ml H_2O werden 5,83 g Tetraphenylphosphonium-Chlorid (1,5-facher Überschuss), ebenfalls in wenig H_2O gelöst, zugetropft.

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReO}_4]$ (b)

Zu 5,3 g (0,0183 mmol) KReO_4 gelöst in 265 ml H_2O werden 10,2 g Tetra-n-butylamoniumiodid $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{I}$ (1,5-facher Überschuss), ebenfalls in wenig H_2O gelöst, zugetropft.

Durch langsames Zutropfen erreicht man einen körnigen Niederschlag. Dieser wird über eine Fritte abgesaugt, mehrmals mit wenig kaltem H₂O gewaschen und am Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 95 % für (a) und 90 % für (b).

4.2.4. **KReO₄**

3g Rhenium werden in einem 50 ml Erlenmeyerkolben durch tropfenweise Zugabe von 10 ml 30-proz. H₂O₂ unter Kühlung in Lösung gebracht.

Die wässrige Perrheniumsäure wird mit der freien Base KOH bis zum Umschlag von Methylrot (pH 4,4-6,2) versetzt. Hierbei können bereits Kristalle ausfallen. Nach dem Eindampfen der Lösung werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird aus Wasser umkristallisiert [25]. Ausbeute 95%.

4.2.5. **[(Me₂PhP)₃Br₂ReN]**

69 mg (0,1 mmol) [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und anschließend mit 0,03 ml (0,25 mmol) Me₃SiBr versetzt. Die Lösung wird 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Danach werden das gebildete Me₃SiCl sowie überschüssiges Me₃SiBr abdestilliert. Durch Einengen der Lösung am Vakuum erhält man [(Me₂PhP)₃Br₂ReN] in 65 % Ausbeute.

4.2.6. **[(Me₂PhP)₃Cl₂ReN]**

In einem 750 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter suspensiert man 10,5 g (13 mmol) [(Ph₃P)₂ReNCl₂] in 350 ml Toluol. Unter Rühren tropft man 10 ml Dimethylphenylphosphan zu und erhitzt 5 h am Rückfluss. Nach Beendigung der Reaktion wird bis zur Trockene eingeengt und mit Diethylether Triphenylphosphan extrahiert. Nach dem Umkristallisieren in Ethanol fällt das Produkt in Form von gelben Kristallen an [5].

Ausbeute: [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] 80 %

Durch langsames Einengen des Diethylethers können grüne, luftempfindliche Kristalle von [(Me₂PhP)₂Cl₃Re≡N-Ph] (**22**) isoliert werden.

4.2.7. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ReNCl}_2]$

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter suspendiert man 17 g (20,4 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ReOCl}_3]$ und 17 g Phenylhydrazinhydrochlorid zusammen mit 17 g Triphenylphosphan in Ethanol. Die Suspension wird 5 h am Rückfluss gekocht. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ReNCl}_2]$ fällt als rotbrauner Niederschlag aus und wird nach dem Abkühlen abgefrittet. Der Niederschlag wird zuerst mit Wasser und Ethanol (Entfernung von Phenylhydrazinhydrochlorid) und danach mit Ethanol und Ether (Entfernung von Triphenylphosphan) gewaschen.

Ausbeute 93%.

4.2.8. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ReOCl}_3]$

3g Rhenium werden in einem 50 ml Erlenmeyerkolben durch tropfenweise Zugabe von 10 ml 30-proz. H_2O_2 unter Kühlung in Lösung gebracht.

Anschließend wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 7 ml konzentrierter HCl aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man eine Suspension von 25 g Triphenylphosphan in 250 ml Eisessig. Man rührt ca. eine Stunde, filtriert den gelb-grünen Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit Eisessig und Diethylether.

4.2.9. $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{OsNCl}_3]$

2 g $(\text{PPh}_4)[\text{OsNCl}_4]$ in Ethanol gelöst werden mit einem Überschuss an Ph_3Sb am Rückfluss gekocht. Der Rückstand wird nach einer Stunde abfiltriert, mit etwas kaltem Ethanol gewaschen und am Vakuum getrocknet [7].

Ausbeute 80 %.

4.2.10. $(\text{PPh}_4)[\text{OsNCl}_4]$

2 g $(\text{PPh}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$ werden mit 20 ml konzentrierter Salzsäure umgesetzt, dabei fällt $(\text{PPh}_4)[\text{OsNCl}_4]$ als rosafarbener Niederschlag an, der abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird.

Ausbeute 90 %.

4.2.11. (PPh₄)[OsO₃N]

(PPh₄)[OsO₃N] entsteht durch Umsetzung von K[OsO₃N] mit einem Überschuss an PPh₄Cl in wässriger Lösung. Die in H₂O unlösliche Verbindung fällt als weißes Pulver aus [80]. Ausbeute 90 %.

Elementaranalyse von (PPh₄)[OsO₃N]

[%]	C	H	N
Gefunden	48,7	3,4	2,4
Berechnet	48,3	3,4	2,3

4.2.12. K[OsO₃N]

K[OsO₃N] erhält man durch Lösen von OsO₄ in NH₃-haltiger, konzentrierter Kalilauge. Die Verbindung fällt in Form gelber Kristalle aus [88]. Ausbeute 80 %.

4.2.13. Weitere Ausgangsverbindungen

PtX₂(NCPh)₂ (X=Cl, Br) [16], PdCl₂(NCPh)₂ [16], [IrCl(COD)]₂ [89], [OsCl₂(CO)₃]₂ [25] wurden nach der entsprechenden Literaturvorschrift dargestellt.

4.2.14. Käuflich erworbene Chemikalien

[RhCl₂(Cp*)]₂ (97 %), [IrCl₂(Cp*)]₂ (96 %) wurden käuflich bei der Firma Aldrich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. OsO₄ (>99,4 %) wurden käuflich bei der Firma Merck erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.2.15. Überlassene Chemikalien

[RuCl₂(C₆H₆)₂], 1,3-Dioxan-(2-yl)diphenylphosphan, [Mo(CO)₃(NCMe)₃] sowie [RhCl(COD)]₂ wurden von Prof. Dr. E. Lindner und (PPh₄)[Re¹⁵NCl₄] wurde von Prof. Dr. K. Dehnicke dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Rhenium-Metall wurde von der Firma H. C. Starck kostenlos zur Verfügung gestellt.

4.3. Umsetzungen

4.3.1. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ (1)

100 mg $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ (0,171 mmol) werden in 4 ml THF gelöst und zu 40 mg $\text{PtCl}_2(\text{NPh})_2$ (0,086 mmol), gelöst in 4 ml CH_2Cl_2 , zugetropft. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich nach mehreren Tagen rötlich grün. Durch Überschichten mit *n*-Hexan bilden sich innerhalb weniger Stunden tetragonale, rote Kristalle von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ ($1 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$) in etwa 65 % Ausbeute.

Werden bei der Umsetzung beide Edukte als THF-Lösung eingesetzt, so bilden sich nach Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan monokline, rote Kristalle von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot\text{THF}$ ($1 \cdot \text{THF}$) in ebenfalls etwa 65 % Ausbeute.

4.3.2. $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ (2)

Zu 100 mg $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (0,171 mmol) gelöst in 25 ml THF werden 40 mg $\text{PtCl}_2(\text{NPh})_2$ (0,086 mmol) unter Rühren zugegeben. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich rötlich grün. Nach wenigen Tagen bilden sich rot-braune trikline Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ in etwa 90 % Ausbeute.

Elementaranalyse von $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ (2)

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	38,6	3,2	1,4	17,0
Berechnet	37,9	3,2	1,6	19,9

4.3.3. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ (3)

100 mg $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ (0,171 mmol) werden in 4 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu 40 mg $\text{PtCl}_2(\text{NPh})_2$ (0,086 mmol), gelöst in 4 ml CH_2Cl_2 , zugetropft. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich nach mehreren Tagen rötlich grün. Durch Überschichten mit *n*-Hexan bilden sich nach etwa 20 Tagen unter Luftzutritt wenige rhomboedrische, rote Kristalle von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ in etwa 20 % Ausbeute.

4.3.4. $(\text{PPh}_4)_2\{(\text{NMP})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2$ (4)

100 mg $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (0,171 mmol) werden in 16 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu 40 mg $\text{PtCl}_2(\text{NCPH})_2$ (0,086 mmol), gelöst in 4 ml CH_2Cl_2 , zugetropft. Das Lösungsmittel wurde vorher nicht destilliert. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich nach mehreren Stunden rötlich grün. Durch Überschichten mit *n*-Hexan bilden sich nach etwa 2 Tagen wenige trikline, rote Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2\{(\text{NMP})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2$ (NMP = N-Methyl-Pyrrolidon) neben $(\text{PPh}_4)_2\{(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2$ in etwa 5 % Ausbeute.

4.3.5. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N-PtCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ (5)

100 mg $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ (0,171 mmol) werden in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu einem Überschuss von wasserhaltigem PtCl_4 in 2ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich innerhalb mehrerer Tage langsam braun. Nun wird überschüssiges PtCl_4 abfiltriert und die klare Lösung mit *n*-Hexan überschichtet. Es bilden sich monokline, braune Kristalle von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N-PtCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ in etwa 60 % Ausbeute.

4.3.6. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2$ (6)

Zu einer Lösung von 140 mg $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ (0,365 mmol) in 8 ml THF werden 420 mg $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ (0,730 mmol), ebenfalls gelöst in 8 ml THF, zugetropft. Die zunächst orangefarbene Lösung färbt sich langsam rötlich. Die Reaktionslösung wird mehrere Tage bei Raumtemperatur belassen und anschliessend mit *n*-Hexan überschichtet. Daraufhin bilden sich innerhalb weniger Stunden monokline, orangefarbene Kristalle von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2 \cdot \text{THF}$ in geringer Ausbeute neben gelben Kristallen von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][(\text{THF})\text{ReNCl}_4]$ als Hauptprodukt.

4.3.7. $(\text{PPh}_4)_2[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N-PdCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ (7)

100 mg $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ werden in 24 ml THF gelöst und mit 56 mg $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ (0,146 mmol) vereinigt. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und nach 24 Stunden bilden sich monokline, rotbraune Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N-PdCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ in etwa 80 % Ausbeute.

Elementaranalyse von $(\text{PPh}_4)_2[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}-\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})_2]$

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	36,9	2,6	1,3	25,6
Berechnet	36,1	3,0	1,5	22,9

4.3.8. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$ (8)

Zu 300 mg PdCl_2 (1,692 mmol) in 15 ml THF werden 260 mg $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ (0,445 mmol), gegeben. Die Lösung färbt sich dabei langsam hellbraun und nach mehreren Tagen bilden sich orange Kristalle von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$, die abfiltriert werden. Beim Versuch weiteres Produkt durch Überschichten mit *n*-Hexan zu erhalten, wird überwiegend $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][(\text{THF})\text{ReNCl}_4]$ neben wenigen Kristallen von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2\cdot\text{THF}$ erhalten.

4.3.9. $(\text{PPh}_4)[\text{ReNBr}_4]$ (10)

Zu 0,615g $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ in 20 ml MeCN gelöst werden 7,5 ml konz. HBr gegeben und für eine Stunde am Rückfluss gekocht. Die abgekühlte Lösung wird filtriert und das Lösungsmittelvolumen anschließend am Vakuum eingengt. Es fallen dabei rote Kristalle von $(\text{PPh}_4)[\text{ReNBr}_4]$ aus, die abfiltriert und am Vakuum getrocknet werden.

(Synthese analog der Darstellung von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNBr}_4]$ [90]).

4.3.10. $(\text{PPh}_4)_3[\text{Re}_2\text{NCl}_{10}]$ (11)

Zu der leicht gelben Lösung von 230 mg (0,804 mmol) 1,3-Dioxan-(2-yl)diphenylphosphan in 3 ml MeCN werden 530 mg (0,780 mmol) $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ in 3ml CH_2Cl_2 gegeben. Innerhalb eines Tages wechselt die Farbe der Lösung von gelb nach braun, und man erhält orangerote Kristalle von $(\text{PPh}_4)_3[\text{Re}_2\text{NCl}_{10}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ neben etwas braunem Öl. Die Kristalle werden abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25%.

4.3.11. [((Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N)₂PdCl₂] (12)

110 mg [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] (0,156 mmol) werden zusammen mit 30 mg PdCl₂(NPh)₂ (0,078 mmol) in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und kurz gerührt. Die Lösung färbt sich dabei schnell rot und nach einigen Minuten beginnen rote Kristalle mit der Zusammensetzung [((Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N)₂PdCl₂]·2 CH₂Cl₂ auszufallen. Innerhalb weniger Stunden wird eine Ausbeute von etwa 75% erreicht, die durch Einengen der Lösung noch erhöht werden kann.

Elementaranalyse von [((Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N)₂PdCl₂]·2 CH₂Cl₂

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	35,0	3,7	1,7	19,7
Berechnet	35,0	4,1	1,6	20,6

4.3.12. [((Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N)₂PtCl₂] (13)

Zu 500 mg [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] (0,073 mmol) gelöst in 10 ml THF werden 24 mg PtCl₄ (0,073 mmol) gegeben und für 20 Minuten gerührt. Die Lösung färbt sich dabei langsam braun und wird anschließend mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb weniger Tage bilden sich braune Kristalle von [((Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N)₂PtCl₂] in einer Ausbeute von 25 %. Die Kristalle werden von der Lösung getrennt und am Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse von [((Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N)₂PtCl₂]

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	35,0	4,0	1,6	13,4
Berechnet	35,2	4,0	1,7	13,0

4.3.13. [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] (14)

40 mg [RhCl(COD)]₂ (0,08 mmol) werden in 4 ml Benzonitril gelöst und unter Rühren mit 100 mg [(Me₂PhP)₃Cl₂ReN] (0,15 mmol) vereinigt. Die Lösung färbt sich sofort rot. Danach wird die Reaktionslösung am Vakuum stark eingengt. Es bilden sich Kristalle von [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] in etwa 80% Ausbeute.

Elementaranalyse von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RhCl}(\text{COD})]$

[%]	C	H	N
Gefunden	42,1	4,3	2,0
Berechnet	41,3	4,8	1,5

4.3.14. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$ (15)

40 mg $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (0,06 mmol) werden in 2 ml Benzonitril gelöst und unter Rühren mit 82 mg $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ (0,12 mmol) vereinigt. Die gelbe Lösung färbt sich sofort rotviolett. Danach wird das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Es bilden sich rotbraune, an Luft weitgehend stabile Kristalle von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$ in etwa 90% Ausbeute.

Elementaranalyse von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	39,1	4,3	1,7	11,2
Berechnet	37,6	4,4	1,4	10,4

4.3.15. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$ (16)

Zu 30 mg $[\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$ (0,038 mmol), gelöst in 2 ml Benzonitril, werden unter Rühren 52 mg $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ (0,076 mmol) zugegeben. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich dabei orangefarben. Die Reaktionslösung wird kurz gerührt und anschließend am Vakuum langsam eingeeengt. Man erhält weitgehend luftstabile, rote Kristallblöcke von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]\text{PhCN}$ in etwa 90% Ausbeute.

Elementaranalyse von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]\text{PhCN}$

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	42,8	3,8	2,7	11,0
Berechnet	41,5	4,5	2,4	11,9

4.3.16. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RhCl}_2(\text{Cp}^*)]\cdot\text{PhCN}$ (17)

24 mg $[\text{RhCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$ (0,038 mmol) werden in 4 ml Benzonitril gelöst und unter Rühren mit 50 mg $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ (0,075 mmol) vereinigt. Die Lösung wechselt die Farbe über hellbraun nach rot. Danach wird die Reaktionslösung am Vakuum stark eingeeengt. Es bilden sich Kristalle von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RhCl}_2(\text{Cp}^*)]\text{PhCN}$ in etwa 60% Ausbeute.

Elementaranalyse von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RhCl}_2(\text{Cp}^*)]\cdot\text{PhCN}$

[%]	C	H	N
Gefunden	46,0	4,8	3,4
Berechnet	45,3	4,4	3,9

4.3.17. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ (18)

Zu 100 mg $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ (0,2 mmol), aufgeschlämmt in 5 ml Benzonitril, werden unter Rühren 270 mg $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ (0,4 mmol) zugegeben. Dabei geht das $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ vollständig in Lösung. Die intensiv rot gefärbte Reaktionslösung wird anschließend am Vakuum langsam eingeengt bis Kristalle von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]\cdot\text{PhCN}$ ausfallen. Durch weiteres Einengen kann die Ausbeute auf 40% gesteigert werden.

Elementaranalyse von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]\cdot\text{PhCN}$

[%]	C	H	N
Gefunden	42,1	4,3	2,2
Berechnet	42,8	4,3	2,7

4.3.18. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{N-NiBr}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ (19)

Zu 11 mg (0,05 mmol) NiBr_2 gelöst in 10 ml THF werden unter Rühren 70 mg $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReN}]$ (0,1 mmol) zugegeben. Die grün gefärbte Reaktionslösung wird anschließend am Vakuum langsam eingeengt bis luftempfindliche Kristalle der Verbindung $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{N-NiBr}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ ausfallen. Durch weiteres Einengen kann die Ausbeute auf 40 % gesteigert werden.

4.3.19. $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{OC})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-}\}_2\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (20)

82 mg $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ (0,12 mmol) werden in 8 ml THF gelöst und unter Rühren mit 37 mg $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ (0,12 mmol) vereinigt. Die gelbe Lösung färbt sich sofort rot. Danach wird die Reaktionslösung mit n-Hexan überschichtet. Innerhalb 24 Stunden bilden sich wenige rotbraune, an Luft weitgehend stabile Kristalle von $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{OC})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})] \cdot 2 \text{ THF}$.

4.3.20. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}-\text{OsCl}_2(\text{CO})_3][\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]$ (**21a**) und $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}]_2\text{ReCl}_4\}[\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$ (**21b**)

Zu 25 mg $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (0,073 mmol), gelöst in 8 ml Benzonnitril, werden unter Rühren 50 mg $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ (0,073 mmol) zugegeben und bei 80°C für 4 Stunden am Rückfluss erhitzt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich dabei orangerot. Nun wird die Reaktionslösung am Vakuum langsam eingeeengt. Man erhält weitgehend luftstabile, orangefarbene Kristallplättchen von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}-\text{OsCl}_2(\text{CO})_3][\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]$ (**21a**) in etwa 15% Ausbeute.

Nach dem Isolieren von **21a** wird vom verbleibenden Filtrat das Lösungsmittel am Vakuum vollständig abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit n-Hexan überschichtet. Man erhält wenige Kristalle der Zusammensetzung $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}]_2\text{ReCl}_4\}[\text{OsCl}_4(\text{CO})_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

4.3.21. $(\text{PPh}_4)_2[(\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N})_2\text{PdCl}_2]$ (**23**)

60 mg $(\text{PPh}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$ (0,105 mmol) werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu der klaren, schwach gelben Lösung werden 20 mg $[\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2]$ (0,052 mmol) unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbt sich dabei orange. Nach wenigen Minuten fallen die ersten orangeroten Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2\{[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}]_2\text{PdCl}_2\}$ aus. Nach zwei Tagen beträgt die Ausbeute 70 %, die durch Einengen der Lösung noch erhöht werden kann.

Elementaranalyse von $(\text{PPh}_4)_2\{[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}]_2\text{PdCl}_2\}$

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	42,0	2,4	2,1	5,0
Berechnet	42,4	3,0	2,1	5,2

4.3.22. $(\text{PPh}_4)_2[(\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N})_2\text{PtCl}_2]$ (**24**) und $(\text{PPh}_4)_2[(\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N})_2\text{PtBr}_2]$ (**25**)

Zu 50 mg $(\text{PPh}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$ (0,0848 mmol) gelöst in 16 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren 0,0424 mmol $[\text{PtX}_2(\text{NPh})_2]$ (X= Cl bzw. Br) gelöst in 1 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich langsam rotbraun. Nach einigen Tagen wird die Lösung mit n-Hexan überschichtet. Innerhalb eines Tages bilden sich Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2\{[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}]_2\text{PtX}_2\}$ in etwa 60 % (X= Cl) bzw. 50 % (X= Br) Ausbeute.

Elementaranalyse von $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	38,5	2,8	1,4	4,5
Berechnet	39,8	2,8	1,9	4,9

4.3.23. $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$ (26)

100 mg $(\text{PPh}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$ (0,169 mmol) werden in 5 ml Benzonitril aufgeschlämmt und unter Rühren mit 57 mg $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (0,085 mmol) vereinigt. Dabei bildet sich eine klare Lösung, die sich sofort rot färbt. Nach kurzem Rühren wird das Lösungsmittel langsam im Vakuum abgezogen. Den Rückstand nimmt man in 3 ml CH_2Cl_2 auf und überschichtet die Lösung mit *n*-Hexan. Es bilden sich rote Kristalle von $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$ in etwa 80 % Ausbeute.

Elementaranalyse von $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	41,4	3,3	1,6	4,0
Berechnet	41,4	3,5	1,5	3,8

4.3.24. $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$ (27)

Zu 40 mg $[\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$ (0,05 mmol), gelöst in 3 ml Benzonitril, werden unter Rühren 59 mg $(\text{PPh}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$ (0,10 mmol) gegeben. Die gelbe Lösung färbt sich dabei schnell rot. Nach kurzem Rühren wird das Lösungsmittel langsam am Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 3 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen erhält man rote, an Luft weitgehend stabile Kristalle von $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$ in etwa 80 % Ausbeute.

Elementaranalyse von $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$

[%]	C	H	N	Cl
Gefunden	40,7	3,4	1,4	7,6
Berechnet	41,3	3,5	1,4	7,2

4.3.25. $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{Os}\equiv\text{N-RhCl}(\text{COD})]$ (28)

Zu 50 mg $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{OsNCl}_3]$ (0,049 mmol) gelöst in 4 ml Benzonitril werden 12 mg $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (0,024 mmol) gegeben, und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum

abgezogen. Der Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Es bilden sich schwarzbraune, weitgehend luftstabile Kristalle von $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{Os}\equiv\text{N-RhCl}(\text{COD})]$ in etwa 80 % Ausbeute.

4.4. Analysenmethoden

4.4.1. Elementaranalyse

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einem ELEMENTAL ANALYSER, Modell 1104, der Firma CARLO ERBA.

Zur Ermittlung des Chloranteils wurde nach Schöniger aufgeschlossen und mit $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

4.4.2. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS mit Graphitmonochromator oder einem IPDS-Diffraktometer der Firma STOE. Für die Messung wurde MoK_α - oder CuK_α -Strahlung verwendet. Die Kristalle wurden dazu mit dem Vakuumfett VOLTALEFF auf Glasfäden befestigt.

Die Wasserstoffatome wurden entweder in den Differenzfouriersynthesen lokalisiert oder für idealisierte Positionen berechnet. Zur graphischen Darstellung der Kristallstruktur wurden die Programme PLATON [91] und SCHAKAL [92] verwendet. Die Intensitätsdaten wurden durch eine Absorptionskorrektur (DIFABS [91], numerische [93] oder Psi-Scans [91]) angeglichen.

4.4.3. Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer Spectrum 1000 der Firma PERKIN ELMER (Messbereich $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Proben wurden dazu unter Schutzgasatmosphäre mit KBr verrieben und zu Tabletten gepresst.

4.4.4. Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt. Als Probenhalter dienten Gelatinekaseln, deren diamagnetischer Anteil berücksichtigt wurde. Bei der Berechnung der magnetischen Momente wurden diamagnetische Korrekturen nach Haberditzel [51] berücksichtigt.

4.4.5. Massenspektren

Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit folgenden Geräten:

FAB⁺: TSQ 70 FINNIGAN MAT.

FAB⁻: MAT 711A, modifiziert von der Firma AMD-INTEKTRA.

Für die FAB-Messungen diente Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix.

4.4.6. Verwendete Rechenprogramme

SHELXS86,SHELXS97	Programme zur Lösung von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1986 bzw. 1997 [94].
SHELXL97	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997 [95].
HELENA, PLATON	Programme zur Berechnung von Kristallstrukturen, A. L. Spek, Universität Utrecht, Holland 1993 [96,91].
CHECK	Programm zur Raumgruppenbestimmung, Teil des Programmpakets SLSQ, M. Kretschmar, Universität Tübingen, 1998 [97].
DIAMOND	Informationssystem für Kristallstrukturen, Version 1.2, K. Brandenburg, 1997.
SCHAKAL	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, E. Keller, Freiburg 1992 [92].
C-DESIGN	Graphik-Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen, FoBaSoft, 1992.
ISIS-DRAW	Graphik-Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen, Version 2.1.4, MDL Information System, Inc.

4.4.7. Hinterlegungsdaten

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit enthaltenen Tabellen sind folgende Daten verfügbar:

Lageparameter aller Atome

Auslenkungsparameter der anisotrop verfeinerten Atome

Interatomare Abstände und Winkel aller Atome

Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die Tabellen sind bei Prof. Dr. Dr. h.c. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen

hinterlegt und können dort angefordert werden.

Ein Teil der vorgestellten Verbindungen sind bereits publiziert. In diesen Fällen wurde das vollständige Tabellenmaterial beim

Cambridge Crystallographic Data Center
12 Union Road
Cambridge
CB2 1EZ
UK

hinterlegt

Unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats kann dieses Material angefordert werden.

4.4.8. Hinterlegungsnummern

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	CCDC 178726
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot\text{THF}$	CCDC 178728
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$	CCDC 178725
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\text{-PtCl}(\mu\text{-Cl})_2]$	CCDC 178727
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$	CCDC 186030
$(\text{PPh}_4)_2[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\text{-PdCl}(\mu\text{-Cl})_2]$	CCDC 186029
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$	CCDC 186031
$[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	CCDC 189920
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\text{-RhCl}(\text{COD})]$	CCDC 197963
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\text{-IrCl}(\text{COD})]$	CCDC 220460
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\text{-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$	CCDC 220459
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\text{-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$	CCDC 197964
$[\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\text{-RhCl}_2(\text{Cp}^*)]\}]$	CCDC 225152
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}\text{-OsCl}_2(\text{CO})_3][\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]$	CCDC 225149
$[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}\}_2\text{ReCl}_4][\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$	CCDC 225150
$(\text{PPh}_4)_2[(\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N})_2\text{PdCl}_2]$	CCDC 189921
$(\text{PPh}_4)_2[(\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N})_2\text{PtCl}_2]$	CCDC 189922
$(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\text{-IrCl}(\text{COD})]$	CCDC 220461
$(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\text{-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$	CCDC 220462
$[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{Os}\equiv\text{N}\text{-IrCl}(\text{COD})]$	CCDC 225151

4.4.9. Publikationsliste

S. Schwarz, J. Strähle

Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, 628, 1556.

Synthese und Struktur der Nitridokomplexe $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\{(\text{L})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ (L = THF, H₂O) und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\text{-PtCl}(\mu\text{-Cl})_2]$

S. Schwarz, J. Strähle, U. Weisser

Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, 628, 2495.

Synthese und Struktur der Komplexe $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$, $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\text{-PdCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ und $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$.

S. Schwarz, J. Strähle

Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, 628, 2795.

Synthese und Struktur der Nitridokomplexe $(\text{PPh}_4)_2[(\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N})_2\text{MCl}_2]$ (M = Pd und Pt) und $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}]_2\text{PdCl}_2$.

S. Schwarz, J. Strähle

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 493.

Synthese und Struktur der Komplexe $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ und $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RhCl}(\text{COD})]$.

S. Schwarz, E. Niquet, A. S. Saez, M. C. Pascual, J. Strähle

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 2479.

Synthese, Struktur und Eigenschaften der Komplexe $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$, $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$, $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$ und $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$ mit Nitridobrücken $\text{Re}\equiv\text{N-Ir}$ und $\text{Os}\equiv\text{N-Ir}$.

S. Schwarz, M. G. Mestres, E. Niquet, C. F. B. da Silva, J. Strähle

Z. Naturforsch. **2004**, 59b, 167.

Synthese und Struktur der Nitridokomplexe

$[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{Os}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$, $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}(\mu\text{-N})\text{RhCl}_2(\text{Cp}^*)]$, $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N-OsCl}_2(\text{CO})_3][\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]$ und $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N-ReCl}_4\text{-N}\equiv\text{ReCl}(\text{NCPH})(\text{Me}_2\text{PhP})_3][\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$.

N. Kuhn, A. Al Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 1245.

A new route to arsonium, stibonium, and bismuthonium 2,2-dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxanides - the crystal structures of $\text{Ph}_3\text{E-C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ (E = As, Sb, Bi).

X. À. Micó, M. Richter, S. Schwarz, J. Strähle T. Ziegler, L. R. Subramanian

Z. Kristallogr. NCS, **2003**, 218, 547

Crystal structure of nonafluoro- $\{N-[(E)\text{-}2\text{-}(4\text{-hydroxyphenyl})\text{diazenyl}]\text{phenyl}\}$ -1-butanesulfonamide, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$

X. À. Micó, M. Richter, S. Schwarz, J. Strähle T. Ziegler, L. R. Subramanian

Z. Kristallogr. NCS, **2003**, 218, 549

Crystal structure of nonafluoro- $\{N-[(E)\text{-}2\text{-}(2\text{-hydroxyphenyl})\text{diazenyl}]\text{phenyl}\}$ -1-butanesulfonamide, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$

N. Kuhn, A. Al Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann

Z. Naturforsch., **2004**, 59b, 129.

Zur Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-imidazol-2-yliden mit Bromderivaten der Meldrumsäure.

N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwarz, M. Steimann

Inorg. Chim. Acta. **2004**, 357, 1799.

Weak interionic interactions in 2-bromoimidazolium derivatives

N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, P. Pildu, S. Schwarz, M. Steimann

Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

Derivate des Imidazols

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue nitridoverbrückte Komplexe zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Dies wurde durch Addition von Komplexen mit terminalen Nitridoliganden an elektrophile Metallkomplexe zu erreichen versucht.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung nitridoverbrückter Verbindungen ausgehend von $[\text{ReNCl}_4]^-$. Die Basizität des Nitridoliganden kann durch Koordination von Lewis-Basen in *trans*-Position zum Nitridostickstoff erhöht werden. So gelang es bisher nicht, eine Nitridobrücke nachzuweisen, wenn die Reaktionen ohne koordinierendes Lösungsmittel ausgeführt wurden. Bei der Umsetzung mit $\text{PtCl}_2(\text{NCPH})_2$ in THF resultieren die Verbindungen $\text{A}_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ ($\text{A}=\text{PPh}_4, [(n\text{-Bu})_4\text{N}]$). Durch die Verwendung von Tetraphenylphosphonium als Gegenion erhält man den heteronuklearen Dreikernkomplex auf Grund der schlechteren Löslichkeit nahezu quantitativ. Interessanterweise zeigen die Komplexe eine antiferromagnetische Kopplung unterhalb von 30 K, die über die Nitridobrücken vermittelt wird.

Bei Umsetzungen ohne koordinierendes Lösemittel konnten erst dann Kristalle isoliert werden, wenn die Reaktionslösung feuchter Luft ausgesetzt wurde. In diesem Fall wird die *trans*-Position zum Nitridostickstoff durch ein Wassermolekül besetzt, wodurch der ebenfalls luftstabile Komplex $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ resultiert.

Wird bei der Reaktion dem verwendeten CH_2Cl_2 etwas N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) zugesetzt, kann die Verbindung $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{NMP})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ isoliert werden. Der Vergleich der Komplexe zeigt, dass die Basizität des Nitridoliganden von der in *trans*-Stellung koordinierten Lewis-Base abhängt und in der Reihe $\text{THF} > \text{NMP} > \text{H}_2\text{O}$ abnimmt.

Bei der Umsetzung mit PtCl_4 wird das vierwertige Platin durch einen Teil des Rheniums reduziert, wobei der heteroatomare Vierkernkomplex $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}-\text{PtCl}_2]_2$ entsteht. Der Komplex zeigt paramagnetisches Verhalten. In diesem Fall wird eine Spinkopplung vermutlich wegen der größeren Distanz der Rhenium-Atome auf Grund der Chloro-Brücken verhindert.

Bei der Umsetzung des Tetra-*n*-butylammonium-Salzes mit $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ in THF entsteht in geringer Ausbeute $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$. Der zu der entsprechenden Platinverbindung isotyp kristallisierende Komplex ist weitgehend luftstabil. Verwendet man bei der Reaktion das Tetraphenylphosphonium-Salz, so wird der $\text{Re(VI)}-\text{Pd(II)}$ -Vierkernkomplex $(\text{PPh}_4)_2[(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}-\text{PdCl}_2]_2$ bevorzugt gebildet. Im molaren Verhältnis 1:1 eingesetzt, entsteht diese Verbindung nahezu quantitativ.

Wird das $[\text{ReNCl}_4]^-$ direkt mit PdCl_2 umgesetzt, resultieren keine nitridoverbrückten Komplexe. Bei der Reaktion werden auf Grund der erhöhten Acidität der Lewis-Säure Chloroliganden vom Nitridokomplex abgespalten wodurch $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$ entsteht. Das bei der Reaktion vermutlich entstandene ReNCl_3 konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden.

$[\text{ReNCl}_4]^-$ dient als Ausgangsverbindung für zahlreiche Rheniumnitridokomplexe. Durch Umsetzung mit Phosphanen erhält man Nitridoverbindungen der Zusammensetzung $[\text{L}_2\text{Cl}_3\text{ReN}]$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$) oder auch $[\text{L}_3\text{Cl}_3\text{ReN}]$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{PhP}$, Et_2PhP). Bei diesen Reaktionen wird das Rhenium durch überschüssiges Phosphan reduziert.

Bei der Reaktion von $(\text{PPh}_4)[\text{ReNCl}_4]$ mit 1,3-Dioxan-(2-yl)diphenylphosphan konnte die gewünschte Koordination eines oder auch zweier Phosphane an das Rhenium nicht beobachtet werden. Stattdessen erhält man in Acetonitril die Rhenium(V)-Verbindung $(\text{PPh}_4)_3[\text{Re}_2\text{NCl}_{10}]$ mit symmetrischer Nitridobrücke $\text{Re}=\text{N}=\text{Re}$. Das sechswertige Rhenium wurde während der Reaktion reduziert, wobei eine Beteiligung des Acetonitrils an der Reduktion nicht auszuschließen ist. Einen ähnlichen Reaktionsverlauf konnten *Dehnicke* und Mitarbeiter bei der Reaktion von $(\text{AsPh}_4)[\text{WNCl}_4]$ mit Acetonitril beobachten, aus der die Verbindung $(\text{AsPh}_4)_2[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]$ resultiert.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Nitridokomplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ der über einen stark basischen terminalen Nitridoliganden verfügt.

Bei der Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit $\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2$ bilden sich rote, luftstabile Kristalle des heterometallischen $\text{Re(V)}\text{-Pd(II)}$ -Komplex $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$ innerhalb weniger Minuten.

Den entsprechenden Platinkomplex $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ erhält man dagegen durch Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit PtCl_4 . Wie bei der Reaktion von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{ReNCl}_4]$ mit PtCl_4 wurde das vierwertige Platin durch einen Teil des Rheniums reduziert.

Die an Luft weitgehend stabilen Komplexe $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RhCl}(\text{COD})]$ und $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}(\text{COD})]$ resultieren aus der Umsetzungen von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ bzw. $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ in Benzonitril. Die Reaktion führt über eine Spaltung der Chlorbrücken M-Cl-M ($\text{M}=\text{Rh},\text{Ir}$) zur Ausbildung von Nitridobrücken $\text{Re}\equiv\text{N-Rh}$ bzw. $\text{Re}\equiv\text{N-Ir}$ zu den Fragmenten $\{\text{MCl}(\text{COD})\}$ ($\text{M}=\text{Rh},\text{Ir}$).

Entsprechend der Umsetzung mit dem Komplex des einwertigen Iridiums führt die Reaktion mit dem Komplex des dreiwertigen Iridiums $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)]_2$ zu einer Spaltung der Chlorbrücken Ir-Cl-Ir und zur Ausbildung einer Nitridobrücke $\text{Re}\equiv\text{N-Ir}$. Man erhält den Komplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$ nahezu quantitativ.

Im Gegensatz dazu wird bei der Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)]_2$ neben der Ausbildung der Nitridobrücke $\text{Re}\equiv\text{N-Rh}$, am Rheniumatom ein Phosphanligand durch einen Benzonitrilliganden ersetzt, wodurch der ebenfalls luftstabile Komplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RhCl}_2(\text{Cp}^*)]$ resultiert.

Auch die Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit dem Dimer $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ in Benzonitril führt zu einer Spaltung der Chlorobrücken des Eduktes und zur Ausbildung einer Nitridobrücke $\text{Re}\equiv\text{N-Ru}$ zu dem Fragment $\{\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\}$. Der resultierende Komplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ ist luftstabil, zersetzt sich aber in Lösung langsam zu $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ und $[\text{RuCl}_2(\text{NCPh})_4]$, wobei der am Ruthenium η^6 -koordinierte Benzol-Ligand abgespalten wird.

Bei der Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit NiCl_2 gelang es bisher nicht, Kristalle mit einer Nitridobrücke $\text{Re}\equiv\text{N-Ni}$ zu isolieren. Verwendet man allerdings die entsprechenden Bromid-Verbindungen $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReN}]$ und NiBr_2 , so erhält man nach kurzer Zeit luftempfindliche Kristalle von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{N-NiBr}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ in guter Ausbeute. Am Nickelatom wird, vermutlich aus sterischen Gründen, nur ein Nitridokomplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReN}]$ mit seinem terminalen Nitridoliganden koordiniert. Die verbleibende Koordinationsstelle besetzt ein Dimethylphenyl-Phosphanoxid-Molekül, wodurch sich für das Nickelatom eine tetraedrische Koordination ergibt.

Starke Lewis-Säuren können mit $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ auch unter Abspaltung von Phosphan- oder Chloroliganden reagieren. Die dann unterkoordinierten Nitridokomplex-Fragmente vereinigen sich unter Ausbildung von Nitridobrücken $\text{Re}\equiv\text{N-Re}$ zu oligomeren Komplexen. Bekannt sind Verbindungen, bei denen zwei, drei oder auch vier Fragmente miteinander verknüpft sind, wobei auch verbrückende Halogenid-Liganden zur Stabilisierung beitragen können. Die ausgebildeten Nitridobrücken sind jeweils asymmetrisch und lassen sich als Einfach- bzw. Dreifachbindungen beschreiben. Entstehen beim Abbau $\{\text{ReCl}_4\}$ -Einheiten, so werden diese in die Bildung der Mehrkernkomplexe mit einbezogen.

Bei der Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$ entsteht die Verbindung $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{OC})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ in Form dunkelroter, luftstabiler Kristalle. Während der Reaktion lies sich kein Hinweis auf die beabsichtigte Bildung einer Nitridobrücke zwischen Rhenium und Molybdän finden.

Der Komplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N-OsCl}_2(\text{CO})_3][\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]$ resultiert aus der Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_3]_2$. Wie erwartet verläuft die Reaktion über die Spaltung der Chloro-Brücken Os-Cl-Os und der Ausbildung einer Nitridobrücke $\text{Re}\equiv\text{N-Os}$ zu einem der beiden $\{\text{OsCl}_2(\text{CO})_3\}$ -Fragmente. Das verbleibende Fragment spaltet

einen Chloroliganden aus der Koordinationssphäre des Rheniumatoms ab und bildet dabei das Anion $[\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]^-$. Interessanter Weise wird das zum Nitridostickstoff *cis*-ständige Chloratom abgespalten, was dafür spricht, dass der Transeffekt des Nitridostickstoffs durch die Ausbildung der Nitridobrücke stark abgeschwächt wurde. Dies zeigt auch der verkürzte Re-Cl-Abstand von 246,2(3) pm im Vergleich zum entsprechenden Abstand im Edukt mit 263,3 pm. Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht in geringer Ausbeute die Verbindung $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}\}_2\text{ReCl}_4][\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$ mit Nitridobrücken $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{Re}$ zu einer zentralen $\{\text{ReCl}_4\}$ -Einheit.

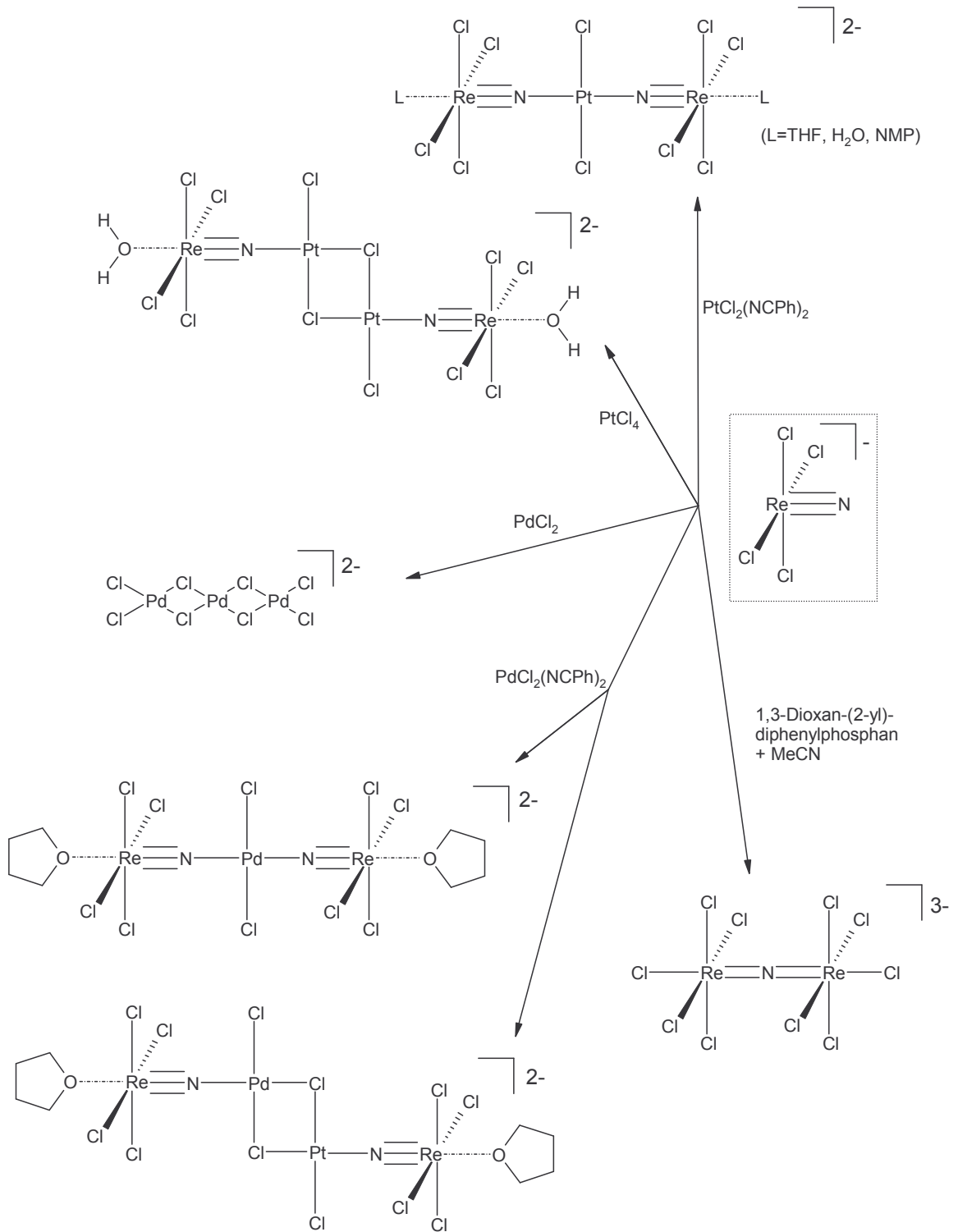
Bei der Synthese von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ konnte als Nebenprodukt der Phenylnitrenkomplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Cl}_3\text{Re}\equiv\text{N}-\text{Ph}]$ isoliert werden. Abhängig vom verwendeten Lösungsmittel wird bei der Umsetzung von Rhenium-Oxo-Verbindungen mit Hydrazinen entweder der Nitren- oder der Nitridokomplex gebildet. In Ethanol sollte der Nitridokomplex fast ausschließlich gebildet werden. Offensichtlich ist bei der Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ReOCl}_3]$ mit Phenylhydrazinhydrochlorid neben dem gewünschten Nitridokomplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ReNCl}_2]$ der Nitrenkomplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}\equiv\text{N}-\text{Ph}]$ entstanden. Der anschließende Austausch des Triphenyl-Phosphans durch das stärker basische Dimethylphenyl-Phosphan lieferte neben $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ auch einige Kristalle des Phenylnitrenkomplexes.

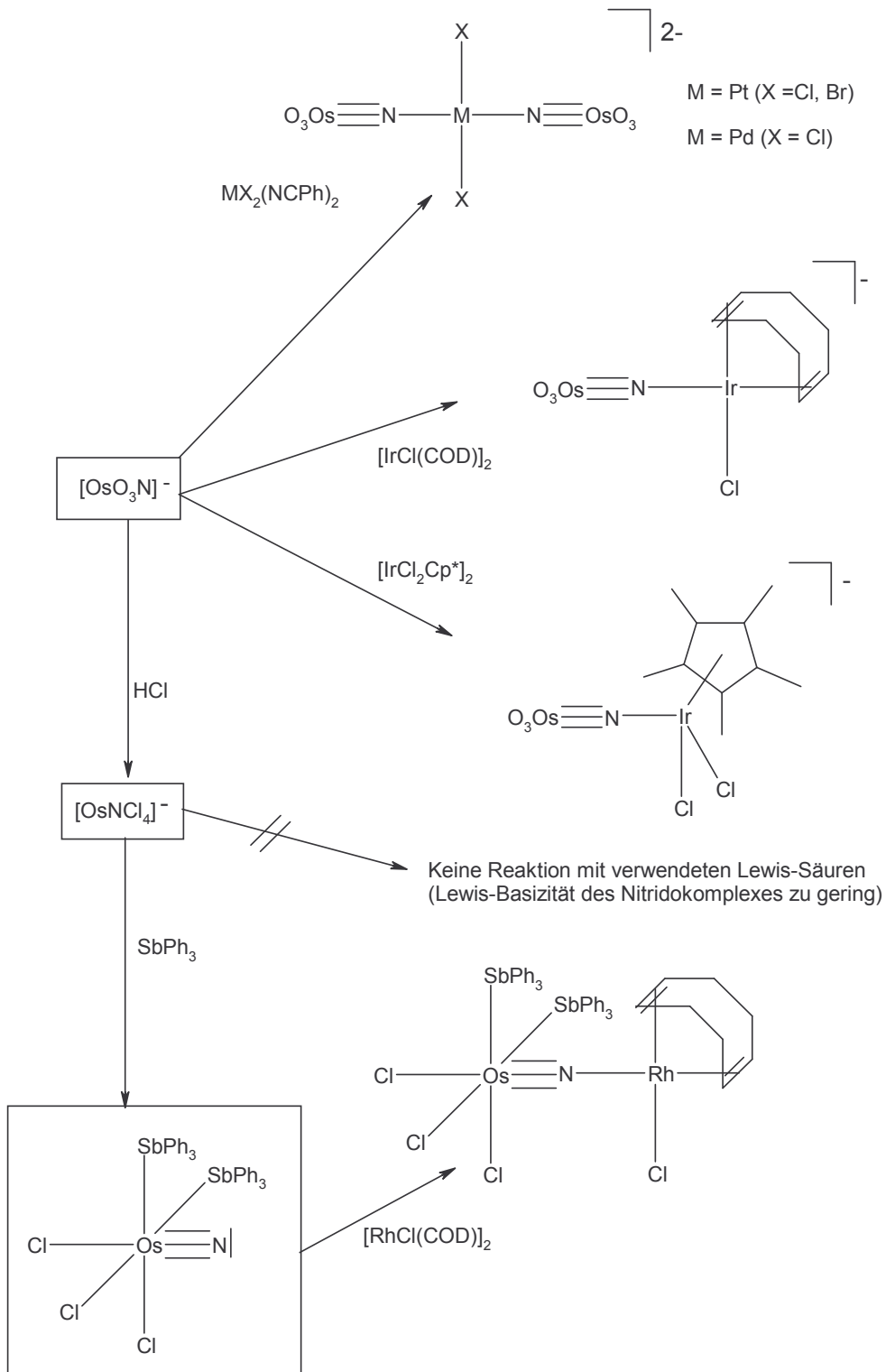
Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Nitridokomplex $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ der ebenfalls über einen stark basischen terminalen Nitridoliganden verfügt. Eine Voraussetzung für den gezielten Aufbau einer Nitridobrücke ist die Beständigkeit der Lewis-Säure gegenüber der starken Oxidationswirkung des Nitridoosmiums.

Bei der Reaktion von $(\text{PPh}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$ mit $\text{PtX}_2(\text{NCPh})_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) erhält man die luftstabilen Komplexe $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]$ und $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PtBr}_2]$ mit asymmetrischen Nitridobrücken $\text{Os}\equiv\text{N}-\text{Pt}$. Verwendet man statt $\text{PtCl}_2(\text{NCPh})_2$ die entsprechende Palladiumverbindung $\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2$, so erhält man $(\text{PPh}_4)_2[\{\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]$ mit asymmetrischen Nitridobrücken $\text{Os}\equiv\text{N}-\text{Pd}$. Analog den Reaktionen von $[\text{ReNCl}_4]^-$ mit $\text{MCl}_2(\text{NCPh})_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$) und $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit $\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2$ werden auch bei diesen Umsetzungen die Benzonitril-Liganden durch den eingesetzten Nitridokomplex ersetzt.

Die Reaktion von $(\text{PPh}_4)[\text{OsO}_3\text{N}]$ mit $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ bzw. $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\text{Cp}^*)]_2$ führt analog der Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]$ mit den Iridiumverbindungen, zu einer Spaltung der Chlorobrücken $\text{Ir}-\text{Cl}-\text{Ir}$ und zur Ausbildung einer Nitridobrücke zu den Fragmenten $[\text{IrCl}(\text{COD})]$ bzw. $[\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$. Es resultieren die luftstabilen Verbindungen $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}-\text{IrCl}(\text{COD})]$ und $(\text{PPh}_4)[\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N}-\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]$ mit Nitridobrücken $\text{Os}\equiv\text{N}-\text{Ir}$.

Des weiteren haben die Untersuchungen gezeigt, dass der Komplex $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{OsN}]$ über einen stark basischen terminalen Nitridoliganden verfügt, der sich zur Ausbildung von Nitridobrücken eignet. Bei der Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{OsN}]$ mit $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ erhält man den luftstabilen Komplex $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Cl}_3\text{Os}\equiv\text{N}-\text{RhCl}(\text{COD})]$ mit asymmetrischer Nitridobrücke $\text{Os}\equiv\text{N}-\text{Rh}$.





6. Anhang

6.1. Abkürzungsverzeichnis

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

μ_{exp}	experimentelles magnetisches Moment
$\chi_{\text{mol,korr.}}$	Molsuszeptibilität (korrigiert)
B.M.	Bohrsche Magnetone
bpy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
Bupy	4- <i>tert</i> -Butylpyridin
bzw.	beziehungsweise
COD	Cycloocta-1,5-dien
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
emu	electromagnetic unit
en	Ethylendiamin
Et	Ethyl
Et ₂ dtc	N,N'-Diethyldithiocarbamat
FAB	Fast Atom Bombardment
h	Stunde
ⁱ Pr	Isopropyl
m	mittel
Me	Methyl
NBA	p-Nitrobenzylalkohol
NMP	N-Methyl-Pyrrolidon
OEP	Octaethylporphyrin
Ph	Phenyl
py	Pyridin
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
sst	sehr stark
st	stark
THF	Tetrahydrofuran

6.2. Definitionen

6.2.1. R-Werte

Der Grad der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Strukturamplituden wird durch den R-Wert beschrieben. Dieser ergibt sich als Summe über die Abweichung von gemessenen und berechneten Strukturamplituden über alle Reflexe.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_o(hkl) - F_c(hkl)|}{\sum_{hkl} F_o(hkl)}$$

Für den wR_2 -Gütefaktor verwendet das Programm SHELXL97 folgendes Gewichtungsschema:

$$\omega(hkl) = \frac{1}{[\sigma^2 F_o^2(hkl) + (aP)^2 + bP]}$$

$$\text{mit: } P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Parameter a und b werden so angepasst, dass möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird.

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega(hkl) (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{\sum_{hkl} \omega(hkl) (F_o^2(hkl))^2}}$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Strukturlösung ist der Faktor „Goodness of fit“.

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega(hkl) (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{n - p}}$$

mit: n = Anzahl der Reflexe, p = Anzahl der Parameter

Über die Differenz $n-p$ geht hier der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein. Bei richtiger und korrekter Gewichtung sollte GooF Werte um 1 annehmen.

6.2.2. Auslenkungsparameter

Die Auslenkungsparameter U_{eq} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors [98].

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

6.3. Lage- und Auslenkungsparameter

6.3.1. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 · 2 CH₂Cl₂)

Tabelle 92: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0,4623(1)	0,0744(1)	0,1833(1)	106(1)
O(1)	0,4393(2)	0,1215(3)	0,2993(6)	138(2)
C(1)	0,4025(4)	0,1171(6)	0,368(1)	177(6)
C(2)	0,4121(7)	0,1408(7)	0,459(2)	229(9)
C(3)	0,4392(7)	0,1768(5)	0,414 (2)	211(8)
C(4)	0,4566(5)	0,1606(5)	0,317(2)	191(6)
Cl(1)	0,4548(1)	0,0283(1)	0,3215(2)	118(1)
Cl(2)	0,5290(1)	0,0920(1)	0,2428(2)	128(1)
Cl(3)	0,4639(1)	0,1330(1)	0,0752(2)	142(1)
Cl(4)	0,3905(1)	0,0677(1)	0,1499(2)	142(1)
N(1)	0,4794(2)	0,0389(2)	0,0964(5)	105(2)
Pt	0,5000	0,0000	0,0000	107(1)
Cl(5)	0,4631(1)	0,0348(1)	-0,1249(2)	132(1)
N(2)	0,3921(2)	-0,0867(2)	0,1272(5)	94(2)
C(11)	0,3525(2)	-0,0781(3)	0,1879(7)	101(2)
C(12)	0,3486(3)	-0,0340(3)	0,2330(8)	117(3)
C(13)	0,3083(3)	-0,0271(4)	0,2889(8)	126(3)
C(14)	0,3045(4)	0,0148(4)	0,3390(9)	146(4)
C(21)	0,4310(2)	-0,0780(3)	0,1907(7)	98(2)
C(22)	0,4344(3)	-0,1020(3)	0,2889(7)	113(3)
C(23)	0,4728(3)	-0,0870(3)	0,3487(8)	124(3)
C(24)	0,4783(4)	-0,1095(4)	0,4500(9)	154(4)
C(31)	0,3898(3)	-0,1326(3)	0,0973(8)	105(3)
C(32)	0,4270(3)	-0,1497(3)	0,0405(9)	132(4)

C(33)	0,4188(4)	-0,1977(4)	0,019(1)	178(6)
C(34)	0,4518(5)	-0,2183(5)	-0,022 (2)	210(7)
C(41)	0,3951(3)	-0,0579(3)	0,0334(7)	101(3)
C(42)	0,3597(3)	-0,0603(4)	-0,0398(8)	133(4)
C(43)	0,3641(3)	-0,0282(4)	-0,1261(8)	141(4)
C(44)	0,3286(4)	-0,0255(5)	-0,197(1)	172(5)
C(5)	0,4297(3)	-0,0001(3)	0,6045(9)	127(3)
Cl(6)	0,4081(1)	0,0491(1)	0,6236(3)	164(1)
Cl(7)	0,3932(1)	-0,0348(1)	0,5528(3)	166(1)

6.3.2. [(n-Bu)₄N]₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂·THF (1 · THF)

Tabelle 93: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in [(n-Bu)₄N]₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂·THF. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pt(1)	0,7500	0,7500	0,5000	61(1)
Re(2)	0,6245(1)	0,7182(1)	0,4742(1)	64(1)
Cl(1)	0,5957(2)	0,8648(2)	0,4286(2)	87(1)
Cl(2)	0,5819(2)	0,6758(3)	0,3190(2)	111(2)
Cl(3)	0,6360(2)	0,5662(2)	0,5169(2)	86(1)
Cl(4)	0,6494(1)	0,7548(2)	0,6275(2)	65(1)
Cl(5)	0,7860(2)	0,6704(2)	0,6355(2)	83(1)
N(1)	0,6791(5)	0,7301(6)	0,4850(6)	87(4)
O(1)	0,5459(3)	0,6975(5)	0,4640(7)	92(3)
C(1)	0,5151(9)	0,621(1)	0,422(1)	131(8)
C(2)	0,468 (1)	0,636(2)	0,436(2)	166(11)
C(3)	0,5228(7)	0,760(1)	0,496(2)	163(12)
C(4)	0,4686(9)	0,726(1)	0,466(3)	207(17)
N(2)	0,2415(3)	-0,0048(4)	0,3382(5)	48(2)
C(11)	0,2807(4)	-0,0480(6)	0,3164(7)	56(3)

C(12)	0,3312(5)	-0,0037(8)	0,357(1)	81(4)
C(13)	0,3719(5)	-0,0576(9)	0,349(1)	81(4)
C(14)	0,4236(7)	-0,016(1)	0,391(1)	114(6)
C(21)	0,2282(4)	0,0898(5)	0,2979(6)	48(2)
C(22)	0,2033(5)	0,0948(7)	0,1957(8)	70(3)
C(23)	0,1872(5)	0,1893(7)	0,1591(8)	66(3)
C(24)	0,1624(6)	0,1932(9)	0,0532(9)	88(4)
C(31)	0,2637(5)	0,0036(6)	0,4415(7)	54(2)
C(32)	0,1498(5)	-0,0327(9)	0,308(1)	84(4)
C(33)	0,3083(6)	-0,0698(9)	0,5969(9)	84(4)
C(34)	0,3251(8)	-0,160(1)	0,649(1)	112(6)
C(41)	0,1927(4)	-0,0635(6)	0,2956(8)	61(3)
C(42)	0,2814(6)	-0,0834(7)	0,4943(8)	73(3)
C(43)	0,1052(7)	-0,098(1)	0,260(2)	138(9)
C(44)	0,062(1)	-0,079(2)	0,258(2)	214(17)
O(2)	0,0000	0,535(5)	0,2500	370(3)
C(50)	0,030(2)	0,596(3)	0,331(3)	248(17)
C(51)	0,016 (2)	0,676(3)	0,299(2)	270(2)

6.3.3. (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂] (2)

Tabelle 94: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in (PPh₄)₂[(THF)Cl₄Re≡N]₂PtCl₂. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pt	0,5000	0,5000	0,5000	53(1)
Re	0,3530(1)	0,4182(1)	0,2125(1)	58(1)
Cl(1)	0,5685(8)	0,3147(6)	0,5061(5)	80(2)
Cl(2)	0,5513(8)	0,3506(8)	0,1956(7)	100(2)
Cl(3)	0,257(1)	0,2239(7)	0,1799(7)	111(3)
Cl(4)	0,140(1)	0,480 (1)	0,1918(7)	150(5)
Cl(5)	0,426(2)	0,6023(6)	0,1996(8)	154(6)
N(1)	0,411(2)	-0,557(2)	-0,671(2)	70(5)

O(1)	-0,272(2)	-0,382(2)	-0,027(2)	85(5)
C(1)	-0,168(7)	-0,389(6)	0,149(4)	180(2)
C(2)	-0,261(6)	-0,328(6)	0,137(5)	170(2)
C(3)	-0,145(7)	-0,386(6)	0,041(4)	190(2)
C(4)	-0,380(6)	-0,394(5)	0,024(4)	161(18)
P(1)	-0,1219(5)	0,1012(6)	-0,7145(4)	55(1)
C(11)	-0,255(2)	0,027 (2)	-0,686(2)	52(5)
C(12)	-0,236(2)	-0,076(2)	-0,655(2)	64(6)
C(13)	-0,339(2)	-0,135(2)	-0,627(2)	66(6)
C(14)	-0,454(2)	-0,077(2)	-0,633(2)	61(5)
C(15)	-0,472(2)	0,027(2)	-0,666(2)	54(5)
C(16)	-0,371(2)	0,080(2)	-0,692(2)	59(5)
C(21)	0,034(2)	-0,226(1)	-0,394(2)	49(4)
C(22)	0,091(2)	-0,272(2)	-0,470(2)	56(5)
C(23)	0,018(3)	-0,361(2)	-0,557(2)	67(6)
C(24)	-0,109(2)	-0,411(2)	-0,573(2)	71(7)
C(25)	-0,167(2)	-0,366(2)	-0,499(2)	77(7)
C(26)	-0,096(2)	-0,275(2)	-0,410(2)	70(6)
C(31)	0,001(2)	0,005(2)	-0,731(2)	60(5)
C(32)	0,088(2)	-0,033(3)	-0,646(2)	81(8)
C(33)	0,173(2)	-0,112(2)	-0,661(2)	76(7)
C(34)	0,177(3)	-0,154(2)	-0,757(3)	84(8)
C(35)	0,094(4)	-0,118(3)	-0,843(3)	94(9)
C(36)	0,007(3)	-0,036(2)	-0,829(2)	75(7)
C(41)	-0,204(2)	0,149(3)	-0,841(2)	75(8)
C(42)	-0,164(4)	0,249(4)	-0,854(2)	122(17)
C(43)	-0,202(4)	0,297(4)	-0,945(3)	110(10)
C(44)	-0,290(5)	0,237(4)	-1,001(3)	119(11)
C(45)	-0,310(5)	0,074(4)	-0,926(3)	134(14)
C(46)	-0,352(4)	0,138(3)	-1,024(3)	109(10)

6.3.4. [(n-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂] (3)

Tabelle 95: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in [(n-Bu)₄N]₂[{(H₂O)Cl₄Re≡N}₂PtCl₂]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	0,5294(1)	1,0240(1)	0,7809(1)	49(1)
Pt(1)	0,5000	1,0000	0,5000	41(1)
Cl(1)	0,4691(1)	1,0270(1)	0,8436(2)	62(1)
Cl(2)	0,4947(1)	0,9511(1)	0,8354(2)	60(1)
Cl(3)	0,5921(1)	1,0216(1)	0,7691(2)	71(1)
Cl(4)	0,5666(1)	1,0978(1)	0,7720(2)	77(1)
Cl(5)	0,5222(1)	0,9511(1)	0,5083(2)	72(1)
N(1)	0,5150(2)	1,0134(2)	0,6519(5)	48(1)
O(1)	0,3693(3)	1,1538(3)	0,7094(5)	65(2)
N(2)	0,5705(2)	0,8717(2)	0,6952(5)	51(2)
C(11)	0,6182(3)	0,9019(3)	0,6955(7)	56(2)
C(12)	0,6322(3)	0,9484(3)	0,6845(8)	65(2)
C(13)	0,6802(3)	0,9762(3)	0,6857(9)	71(2)
C(14)	0,6951(4)	1,0232(3)	0,6784(9)	81(3)
C(21)	0,5489(3)	0,8830(3)	0,7859(7)	60(2)
C(22)	0,5630(4)	0,8808(4)	0,8986(7)	78(3)
C(23)	0,5394(5)	0,8922(4)	0,9817(9)	97(4)
C(24)	0,4963(6)	0,8625(6)	0,996(2)	149(7)
C(31)	0,5636(3)	0,8270(3)	0,7109(8)	63(2)
C(32)	0,5178(4)	0,7921(3)	0,711(1)	91(3)
C(33)	0,5114(4)	0,7491(3)	0,729(2)	122(5)
C(34)	0,4638(6)	0,7140(5)	0,715(2)	200(12)
C(41)	0,5517(3)	0,8750(3)	0,5872(7)	61(2)
C(42)	0,5698(4)	0,8672(4)	0,4872(8)	84(3)
C(43)	0,5469(5)	0,8676(4)	0,383(1)	99(4)
C(44)	0,5082(7)	0,8332(9)	0,364(2)	216(13)

6.3.5. $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{NMP})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$)

Tabelle 96: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in $(\text{PPh}_4)_2[\{(\text{NMP})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PtCl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.
(Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pt	0,0000	0,0000	0,5000	38(1)
Re	-0,0605(1)	-0,0917(1)	0,7499(1)	40(1)
Cl(1)	0,0212(3)	-0,2884(3)	0,7707(2)	62(1)
Cl(2)	-0,2674(3)	-0,1730(3)	0,7605(2)	60(1)
Cl(3)	-0,1521(4)	0,0886(3)	0,7663(2)	63(1)
Cl(4)	0,1411(3)	-0,0279(3)	0,7719(2)	62(1)
Cl(5)	0,0558(4)	0,1935(3)	0,4951(2)	67(1)
N(1)	0,0353(9)	0,0471(8)	0,3663(6)	46(2)
P	-0,4571(3)	-0,2668(3)	1,3203(2)	45(1)
C(11)	-0,506(1)	-0,214(1)	1,4193(8)	48(3)
C(12)	-0,420(1)	-0,212(1)	1,4821(8)	54(3)
C(13)	-0,459(2)	-0,174(1)	1,5564(9)	68(4)
C(14)	-0,584(1)	-0,133(1)	1,569(1)	65(4)
C(15)	-0,668(1)	-0,131(1)	1,5078(9)	65(3)
C(16)	-0,631(1)	-0,172(1)	1,4322(9)	54(3)
C(21)	-0,421(1)	-0,141(1)	1,2139(8)	46(3)
C(22)	-0,494(1)	-0,039(1)	1,199(1)	66(4)
C(23)	-0,476(1)	0,053(1)	1,116(1)	85(5)
C(24)	-0,385(1)	0,039(1)	1,0479(9)	75(4)
C(25)	-0,312(1)	-0,062(1)	1,0592(9)	65(4)
C(26)	-0,333(1)	-0,151(1)	1,1432(9)	61(3)
C(31)	-0,583(1)	-0,360(1)	1,3083(8)	50(3)
C(32)	-0,651(1)	-0,439(1)	1,3865(9)	56(3)
C(33)	-0,740(1)	-0,519(1)	1,380(1)	64(4)
C(34)	-0,761(1)	-0,525(1)	1,295(1)	76(4)
C(35)	-0,696(1)	-0,448(1)	1,217(1)	82(5)
C(36)	-0,608(1)	-0,364(1)	1,2225(9)	62(3)
C(41)	-0,315(1)	-0,356(1)	1,3371(8)	50(3)

C(42)	-0,324(1)	-0,482(1)	1,3540(8)	52(3)
C(43)	-0,215(1)	-0,550(1)	1,3710(9)	59(3)
C(44)	-0,099(1)	-0,497(1)	1,3742(9)	61(3)
C(45)	-0,089(1)	-0,372(1)	1,3563(9)	56(3)
C(46)	-0,197(1)	-0,301(1)	1,3371(8)	51(3)
Cl(6)	0,5573(9)	0,3748(8)	0,1911(6)	191(4)
Cl(7)	0,654(2)	0,346(1)	0,0346(6)	480(17)
C(1)	0,669(2)	0,293(2)	0,167(1)	110(7)
O(1)	-0,0932(1)	-0,1470(8)	0,9019(5)	66(3)
C(2)	-0,087(1)	-0,240(1)	0,9709(1)	82(4)
N(2)	-0,035(2)	-0,266(2)	1,042(1)	156(8)
C(3)	-0,180(2)	-0,359(2)	0,985(2)	127(8)
C(4)	-0,148(4)	-0,452(4)	1,073(3)	239(18)
C(5)	-0,061(2)	-0,380(1)	1,110(1)	85(5)
C(6)	0,049(3)	-0,180(2)	1,048(1)	144(9)

6.3.6. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N-PtCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ (5)

Tabelle 97: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N-PtCl}(\mu\text{-Cl})_2]$. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
O(1)	0,0586(3)	0,6213(6)	0,5198(2)	48(1)
Re	0,0224(1)	0,6806(1)	0,4332(1)	38(1)
Cl(1)	0,0178(1)	0,8679(2)	0,4708(1)	51(1)
Cl(2)	0,1444(1)	0,7071(3)	0,4541(1)	60(1)
Cl(3)	0,0377(1)	0,4741(2)	0,4182(1)	61(1)
Cl(4)	-0,0916(1)	0,6393(2)	0,4351(1)	49(1)
N(1)	-0,0069(3)	0,7192(7)	0,3690(3)	51(2)
Pt	-0,0402(1)	0,7544(1)	0,2946(1)	37(1)
Cl(5)	0,0752(1)	0,7866(2)	0,2973(1)	54(1)
Cl(6)	-0,1550(1)	0,7302(2)	0,2878(1)	54(1)
N(3)	-0,2075(3)	1,0598(7)	0,3778(2)	41(2)
C(11)	-0,2044(4)	1,1895(9)	0,3981(3)	51(2)

C(12)	-0,2257(5)	1,2864(9)	0,3557(3)	58(2)
C(13)	-0,2440(5)	1,4032(9)	0,3757(4)	62(3)
C(14)	-0,2623(5)	1,501(1)	0,3339(4)	77(3)
C(21)	-0,2846(4)	1,0231(9)	0,3490(3)	58(2)
C(22)	-0,2982(5)	0,891(1)	0,3336(4)	70(3)
C(23)	-0,3753(5)	0,868(1)	0,3013(4)	81(3)
C(24)	-0,3990(7)	0,913(1)	0,2442(5)	134(6)
C(31)	-0,1695(4)	0,9780(9)	0,4246(3)	51(2)
C(32)	-0,2008(4)	0,969(1)	0,4673(3)	60(2)
C(33)	-0,1630(5)	0,879(1)	0,5091(4)	73(3)
C(34)	-0,1894(6)	0,866(1)	0,5533(4)	93(4)
C(41)	-0,1691(4)	1,0512(9)	0,3380(3)	50(2)
C(42)	-0,0919(4)	1,0896(9)	0,3583(3)	56(2)
C(43)	-0,0628(5)	1,084(1)	0,3135(4)	68(3)
C(44)	0,0148(5)	1,111(1)	0,3322(5)	107(5)

6.3.7. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]\cdot\text{THF}$ (6 · THF)

Tabelle 98: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{(\text{THF})\text{Cl}_4\text{Re}\equiv\text{N}\}_2\text{PdCl}_2]\cdot\text{THF}$. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	0,2500	0,7500	0,5000	56(1)
Cl(5)	0,2148(1)	0,8298(1)	0,3655(1)	83(1)
Re	0,1242(1)	0,7180(1)	0,4744(1)	61(1)
N(1)	0,1816(3)	0,7315(4)	0,4849(3)	68(2)
Cl(1)	0,1487(1)	0,7548(1)	0,6280(1)	64(1)
Cl(2)	0,0950(1)	0,8645(1)	0,4291(1)	84(1)
Cl(3)	0,0808(1)	0,6757(2)	0,3196(1)	107(1)
Cl(4)	0,1351(1)	0,5661(1)	0,5171(1)	84(1)
O(1)	0,0449(2)	0,6971(3)	0,4641(4)	84(2)

C(1)	0,0123(5)	0,6199(7)	0,4247(8)	120(4)
C(2)	-0,0340(6)	0,6361(9)	0,4355(1)	138(4)
C(3)	-0,0314(6)	0,724(1)	0,466(2)	196(8)
C(4)	0,0184(6)	0,7598(8)	0,489(1)	171(7)
N(2)	0,2413(2)	0,4959(3)	0,3384(3)	47(1)
C(11)	0,2287(3)	0,5896(3)	0,2998(4)	51(2)
C(12)	0,2032(3)	0,5951(4)	0,1953(4)	66(2)
C(13)	0,1883(3)	0,6891(4)	0,1593(5)	69(2)
C(14)	0,1630(4)	0,6937(5)	0,0540(5)	86(3)
C(21)	0,2803(3)	0,4523(4)	0,3162(4)	55(2)
C(22)	0,3316(4)	0,4958(5)	0,3552(6)	81(2)
C(23)	0,3726(4)	0,4430(5)	0,3507(6)	82(2)
C(24)	0,4239(4)	0,4823(6)	0,3905(8)	105(3)
C(31)	0,2643(3)	0,5042(4)	0,4418(4)	55(2)
C(32)	0,2818(4)	0,4173(4)	0,4956(5)	75(2)
C(33)	0,3083(4)	0,4302(5)	0,5970(5)	90(3)
C(34)	0,3262(5)	0,3427(6)	0,6492(6)	108(3)
C(41)	0,1940(3)	0,4366(4)	0,2963(4)	56(2)
C(42)	0,1507(4)	0,4669(5)	0,3090(7)	85(2)
C(43)	0,1043(5)	0,4034(8)	0,258(1)	150(6)
C(44)	0,0622(7)	0,4216(9)	0,265(1)	175(7)
C(5)	0,027(1)	0,099(2)	0,328(2)	274(12)
C(6)	0,011(1)	0,181(2)	0,295(1)	265(12)
O(2)	0,0000	0,032(2)	0,2500	339(14)

6.3.8. $(PPh_4)_2[(THF)Cl_4Re\equiv N-PdCl(\mu-Cl)]_2$ (7)

Tabelle 99: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in $(PPh_4)_2[(THF)Cl_4Re\equiv N-PdCl(\mu-Cl)]_2$.
(Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0,1004(1)	0,4187(1)	0,2265(1)	57(1)
Cl(1)	0,1519(5)	0,3165(2)	0,2302(3)	89(1)
Cl(2)	-0,1115(4)	0,3960(2)	0,1360(2)	85(1)
Cl(3)	0,0560(6)	0,5196(2)	0,1870(3)	99(1)
Cl(4)	0,3291(4)	0,4412(3)	0,2827(4)	120(2)
N(1)	0,0488(9)	0,4243(4)	0,3227(6)	54(2)
Pd	0,0063(1)	0,4380(1)	0,4390(1)	49(1)
Cl(5)	-0,0362(4)	0,4588(1)	0,5784(2)	67(1)
Cl(6)	-0,0200(4)	0,3390(1)	0,4583(2)	70(1)
O(1)	0,182(1)	0,4149(6)	0,0947(7)	101(3)
P	-0,1067(3)	0,1444(1)	0,1790(2)	47(1)
C(11)	0,011(1)	0,1511(5)	0,2821(7)	51(2)
C(12)	-0,002(2)	0,1961(5)	0,3420(8)	63(3)
C(13)	0,088(2)	0,2010(7)	0,419(1)	92(5)
C(14)	0,192(2)	0,1622(7)	0,439(1)	97(6)
C(15)	0,207(2)	0,1161(8)	0,385(1)	99(6)
C(16)	0,117(1)	0,1105(6)	0,3041(9)	71(3)
C(21)	-0,139(1)	0,0653(5)	0,1603(8)	58(3)
C(22)	-0,166(1)	0,0291(6)	0,227(1)	71(3)
C(23)	-0,187(1)	-0,0319(7)	0,213(2)	90(5)
C(24)	-0,178(1)	-0,0556(8)	0,133(2)	90(6)
C(25)	-0,151(1)	-0,0218(9)	0,066(2)	103(7)
C(26)	-0,129(1)	0,0403(7)	0,077(1)	78(4)
C(31)	-0,261(1)	0,1847(5)	0,1862(7)	48(2)
C(32)	-0,376(1)	0,1553(6)	0,2081(7)	60(3)
C(33)	-0,490(1)	0,1905(8)	0,2173(9)	73(4)
C(34)	-0,493(1)	0,2505(9)	0,2037(9)	80(4)

C(35)	-0,381(1)	0,2778(7)	0,1838(9)	74(4)
C(36)	-0,264(1)	0,2463(7)	0,1745(8)	69(3)
C(41)	-0,032(1)	0,1743(5)	0,0892(7)	53(3)
C(42)	-0,115(1)	0,1870(8)	0,0093(9)	75(4)
C(43)	-0,055(2)	0,2065(9)	-0,062(1)	91(5)
C(44)	0,082(2)	0,2118(8)	-0,050(1)	88(5)
C(45)	0,167(1)	0,2024(8)	0,029(1)	86(4)
C(46)	0,110(1)	0,1804(5)	0,1022(6)	66(3)
C(1)	0,134(1)	0,3695(5)	0,0227(6)	145(9)
C(2)	0,241(1)	0,3739(5)	-0,0361(6)	195(15)
C(3)	0,261(1)	0,4567(5)	0,0594(6)	340(4)
C(4)	0,308(1)	0,4278(5)	-0,0160(6)	201(17)

6.3.9. [(n-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈] (8)

Tabelle 100: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in [(n-Bu)₄N]₂[Pd₃Cl₈]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	1,0000	1,0000	0,5000	34(1)
Pd(2)	0,8801(1)	0,7964(1)	0,5554(1)	32(1)
Pd(3)	0,5000	1,0000	1,0000	33(1)
Pd(4)	0,6197(1)	1,2037(1)	0,9446(1)	33(1)
Cl(1)	0,8865(5)	0,9468(5)	0,4308(3)	44(1)
Cl(2)	1,0028(5)	0,8486(5)	0,6201(3)	49(1)
Cl(3)	0,7546(5)	0,7596(5)	0,4869(3)	49(1)
Cl(4)	0,8869(5)	0,6496(5)	0,6783(4)	51(1)
Cl(5)	0,6120(4)	1,0528(5)	1,0689(3)	42(1)
Cl(6)	0,5022(5)	1,1500(5)	0,8783(3)	45(1)
Cl(7)	0,6145(5)	1,3493(5)	0,8221(4)	56(1)
Cl(8)	0,7469(4)	1,2397(5)	1,0128(4)	49(1)
N(1)	0,938(1)	0,741 (1)	0,219(1)	35(4)

C(11)	0,804(1)	0,740(1)	0,259(1)	47(5)
C(12)	0,783(2)	0,635(2)	0,291(1)	43(4)
C(13)	0,659(2)	0,648(2)	0,338(1)	40(4)
C(14)	0,626(2)	0,552(2)	0,362(1)	46(5)
C(21)	0,958(2)	0,701(2)	0,140(1)	30(4)
C(22)	0,861(2)	0,771(2)	0,074(1)	43(5)
C(23)	0,897(2)	0,735(2)	-0,0069(9)	37(4)
C(24)	0,784(2)	0,796(2)	-0,066(1)	60(6)
C(31)	0,937(2)	0,857(1)	0,197(1)	28(4)
C(32)	1,056(2)	0,872(2)	0,147(1)	46(5)
C(33)	1,050(2)	0,986(2)	0,130(1)	58(6)
C(34)	1,068(3)	1,004(2)	0,2142(9)	108(11)
C(41)	1,051(1)	0,650(1)	0,2830(8)	30(3)
C(42)	1,052(1)	0,678(1)	0,3639(8)	36(4)
C(43)	1,1385(9)	0,570(1)	0,4327(8)	48(5)
C(44)	1,270(2)	0,535(1)	0,405(1)	72(7)
N(2)	0,441(1)	0,737(1)	0,7210(9)	28(3)
C(51)	0,461(1)	0,707(1)	0,643(1)	29(3)
C(52)	0,354(1)	0,776(1)	0,570(1)	38(4)
C(53)	0,393(1)	0,743(1)	0,492(1)	46(5)
C(54)	0,287(2)	0,796(2)	0,425(1)	53(5)
C(61)	0,3125(1)	0,743(1)	0,7622(9)	26(3)
C(62)	0,285(2)	0,635(2)	0,785(1)	40(5)
C(63)	0,165(2)	0,642(2)	0,841(1)	48(5)
C(64)	0,124(2)	0,541(2)	0,864(1)	43(4)
C(71)	0,438(2)	0,853(2)	0,695(1)	44(5)
C(72)	0,555(2)	0,876(2)	0,652(1)	59(6)
C(73)	0,556(2)	0,991(1)	0,638(1)	44(4)
C(74)	0,5574(8)	1,0118(8)	0,7115(6)	121(13)
C(81)	0,5434(8)	0,6567(8)	0,7811(6)	31(4)
C(82)	0,5559(8)	0,6665(8)	0,8658(6)	56(6)
C(83)	0,6402(8)	0,5683(8)	0,9334(6)	59(6)
C(84)	0,7776(8)	0,5203(8)	0,9071(6)	45(4)

6.3.10. (PPh₄)[ReNCl₄] (9)

Tabelle 101: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in (PPh₄)[ReNCl₄]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	0,0000	0,5000	0,3829(1)	31(1)
Cl(2)	0,1515(1)	0,4057(1)	0,3114(1)	52(1)
P(1)	0,5000	0,5000	0,5000	23(1)
N(2)	0,0000	0,5000	0,5977(6)	36(1)
C(1)	0,3876(2)	0,5103(2)	0,6420(3)	27(1)
C(2)	0,3798(2)	0,4418(2)	0,7831(4)	36(1)
C(3)	0,2973(2)	0,4515(3)	0,9000(4)	43(1)
C(4)	0,2229(2)	0,5294(3)	0,8744(4)	46(1)
C(5)	0,2292(2)	0,5961(2)	0,7339(5)	44(1)
C(6)	0,3117(2)	0,5876(2)	0,6161(4)	35(1)

6.3.11. (PPh₄)[ReNBr₄] (10)

Tabelle 102: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in (PPh₄)[ReNBr₄]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0,0000	0,5000	0,3825(1)	25(1)
Br	-0,1566(1)	0,6028(1)	0,3103(1)	48(1)
P	-0,5000	0,5000	0,5000	21(1)
N	0,0000	0,5000	0,5933(13)	28(2)
C(1)	-0,4953(4)	0,6118(4)	0,3595(7)	25(1)
C(2)	-0,4208(4)	0,6887(4)	0,3817(8)	29(1)
C(3)	-0,4157(5)	0,7701(5)	0,2641(9)	39(2)
C(4)	-0,4840(6)	0,7736(5)	0,1272(9)	41(2)

C(5)	-0,5603(6)	0,6968(5)	0,1062(9)	40(2)
C(6)	-0,5661(5)	0,6166(5)	0,2222(8)	34(1)

6.3.12. (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀]·2CH₂Cl₂ (11 · 2 CH₂Cl₂)

Tabelle 103: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in (PPh₄)₃[Re₂NCl₁₀]·2CH₂Cl₂. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	0,6308(1)	0,9837(1)	0,0395(1)	33(1)
N(1)	0,5000	1,0000	0,0000	35(2)
Cl(1)	0,7186(2)	0,9587(2)	-0,0296(1)	46(1)
Cl(2)	0,7016(2)	1,1768(2)	0,0539(1)	44(1)
Cl(3)	0,5554(2)	1,0124(2)	0,1126(1)	47(1)
Cl(4)	0,5730(2)	0,7896(2)	0,0293(1)	50(1)
Cl(5)	0,8089(2)	0,9623(2)	0,0916(1)	45(1)
Re(2)	0,9659(1)	0,5559(1)	0,4434(1)	27(1)
N(2)	1,0000	0,5000	0,5000	24(2)
Cl(6)	1,0746(2)	0,7322(2)	0,4828(1)	36(1)
Cl(7)	0,8019(2)	0,6131(2)	0,4660(1)	40(1)
Cl(8)	0,8516(2)	0,3855(2)	0,3985(1)	39(1)
Cl(9)	1,1221(2)	0,5040(2)	0,4120(1)	38(1)
Cl(10)	0,9184(2)	0,6345(2)	0,3677(1)	37(1)
P(1)	0,0721(2)	0,5047(2)	0,1183(1)	41(1)
P(2)	0,5317(2)	0,0505(2)	0,3974(1)	36(1)
P(3)	0,9549(2)	1,0903(2)	0,2505(1)	48(1)
Cl(11)	0,5845(6)	0,5334(9)	0,2893(3)	220(5)
C(94)	0,7027(14)	0,763(1)	0,2309(7)	91(5)
C(11)	0,5338(7)	0,1749(7)	0,4418(3)	35(2)
C(103)	0,7781(9)	1,2957(9)	0,1807(4)	52(2)
C(86)	0,1369(8)	0,3711(8)	0,0404(4)	47(2)
C(24)	0,3153(10)	0,777(1)	0,0757(5)	65(3)

C(51)	1,0481(9)	1,0633(9)	0,2081(4)	51(2)
C(71)	0,6579(7)	-0,0040(7)	0,4173(4)	39(2)
C(13)	0,6332(12)	0,3571(9)	0,4856(5)	66(3)
Cl(12)	0,4921(6)	0,465(1)	0,3688(3)	215(4)
C(74)	0,8418(9)	-0,100(1)	0,4497(5)	67(3)
C(66)	0,299(1)	-0,030(1)	0,3763(6)	78(4)
C(121)	0,5291(8)	0,0800(8)	0,3357(4)	42(2)
C(84)	0,0638(9)	0,1758(9)	0,0135(5)	59(3)
C(61)	0,4064(8)	-0,0523(8)	0,3937(4)	44(2)
C(102)	0,8312(9)	1,2076(8)	0,1897(3)	46(2)
C(82)	0,0080(8)	0,2771(8)	0,0836(4)	49(2)
C(83)	0,0028(9)	0,1782(8)	0,0500(5)	58(3)
C(73)	0,8044(9)	-0,0286(9)	0,4830(5)	57(3)
C(101)	0,8876(9)	1,2050(8)	0,2375(3)	46(2)
C(12)	0,6301(9)	0,2597(8)	0,4529(4)	50(2)
C(21)	0,1671(8)	0,6144(8)	0,1042(4)	46(2)
C(72)	0,7105(8)	0,0198(8)	0,4672(4)	49(2)
C(31)	0,1149(9)	0,491(1)	0,1816(4)	56(3)
C(91)	0,854(1)	0,9650(9)	0,2446(4)	54(3)
C(85)	0,1311(9)	0,2700(9)	0,0085(4)	55(3)
C(14)	0,541(1)	0,369(1)	0,5073(5)	70(4)
C(16)	0,4422(8)	0,1889(9)	0,4653(4)	56(3)
C(62)	0,4136(9)	-0,1540(9)	0,4068(4)	54(3)
C(122)	0,590(1)	0,167(1)	0,3271(6)	129(8)
C(104)	0,783(1)	1,3834(9)	0,2194(4)	55(3)
C(111)	1,035(1)	1,1299(9)	0,3135(4)	60(3)
C(36)	0,063(1)	0,530(1)	0,2205(5)	81(4)
C(45)	-0,189(1)	0,672(1)	0,1183(7)	93(5)
C(42)	-0,1599(8)	0,4631(9)	0,0765(4)	53(3)
C(56)	1,102(1)	1,148(1)	0,1891(6)	82(4)
C(44)	-0,278(1)	0,598(1)	0,0897(7)	96(6)
C(52)	1,072(1)	0,959(1)	0,1953(6)	90(5)
C(46)	-0,082(1)	0,644(1)	0,1279(5)	70(3)
C(54)	1,200(1)	1,022(1)	0,1459(5)	85(4)

C(23)	0,2043(9)	0,7489(9)	0,0533(4)	57(3)
C(41)	-0,0682(8)	0,5382(8)	0,1071(4)	45(2)
C(22)	0,1295(9)	0,6684(9)	0,0662(4)	51(2)
C(106)	0,892(1)	1,2967(9)	0,2767(4)	54(3)
Cl(14)	0,475(1)	0,364(2)	0,1571(5)	440(14)
C(15)	0,448(1)	0,288(1)	0,4986(5)	73(4)
C(96)	0,748(1)	0,948(1)	0,2140(5)	63(3)
C(76)	0,695(1)	-0,076(1)	0,3827(5)	65(3)
C(105)	0,839(1)	1,3830(9)	0,2667(4)	61(3)
C(112)	1,149(1)	1,185(1)	0,3234(5)	70(4)
C(26)	0,282(1)	0,640(1)	0,1280(5)	75(4)
C(81)	0,0742(7)	0,3750(7)	0,0780(3)	39(2)
Cl(13)	0,438(1)	0,445(1)	0,0749(8)	392(12)
C(64)	0,211(1)	-0,206(1)	0,3863(4)	69(3)
C(63)	0,317(1)	-0,231(1)	0,4028(5)	68(3)
C(92)	0,885(1)	0,878(1)	0,2684(5)	77(4)
C(116)	0,978(1)	1,117(1)	0,3529(4)	84(4)
C(32)	0,212(1)	0,442(1)	0,1950(5)	74(4)
C(75)	0,789(1)	-0,125(1)	0,3990(6)	79(4)
C(93)	0,806(1)	0,778(1)	0,2620(5)	81(4)
C(25)	0,354(1)	0,721(1)	0,1126(6)	82(4)
C(43)	-0,266(1)	0,492(1)	0,0673(6)	77(4)
C(55)	1,176(1)	1,127(1)	0,1579(6)	95(5)
C(33)	0,254(1)	0,435(1)	0,2441(6)	102(5)
C(114)	1,149(2)	1,220(1)	0,4106(6)	124(9)
C(35)	0,105(1)	0,525(1)	0,2702(5)	103(6)
C(124)	0,525(1)	0,125(1)	0,2409(6)	92(5)
C(115)	1,036(2)	1,163(1)	0,4020(5)	125(9)
C(65)	0,203(1)	-0,106(1)	0,3745(6)	82(4)
C(113)	1,200(1)	1,229(1)	0,3717(6)	93(5)
C(34)	0,198(1)	0,480(2)	0,2814(6)	118(7)
C(53)	1,147(1)	0,937(1)	0,1642(7)	100(5)
C(95)	0,671(1)	0,848(1)	0,2075(6)	84(4)
C(2)	0,608(1)	0,521(2)	0,3486(7)	139(8)

C(123)	0,591(2)	0,191(2)	0,2802(7)	138(9)
C(3)	0,456(2)	0,302(2)	0,0991(9)	131(8)
C(126)	0,462(2)	0,008(2)	0,2933(6)	142(10)
C(125)	0,465(2)	0,037(2)	0,2472(7)	160(11)

6.3.13. $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2PdCl_2] \cdot 2 CH_2Cl_2$ (12 · 2 CH_2Cl_2).

Tabelle 104: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [$10pm^2$] der Atome in $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2PdCl_2] \cdot 2CH_2Cl_2$. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	0,2500	0,2500	0,5000	20(1)
Cl(3)	0,3375(1)	0,3158(1)	0,4638(1)	32(1)
Re	0,1690(1)	0,2607(1)	0,3560(1)	19(1)
Cl(1)	0,0979(1)	0,2557(1)	0,2658(1)	36(1)
Cl(2)	0,2481(1)	0,2105(1)	0,2946(1)	33(1)
N(1)	0,2066(2)	0,2616(4)	0,4228(2)	22(1)
P(1)	0,0722(1)	0,3200(1)	0,3910(1)	24(1)
C(11)	0,0150(3)	0,2190(5)	0,4061(3)	29(1)
C(12)	-0,0205(3)	0,1682(6)	0,3619(3)	40(2)
C(13)	-0,0632(4)	0,0920(7)	0,3716(4)	53(2)
C(14)	-0,0727(4)	0,0647(7)	0,4260(4)	56(2)
C(15)	-0,0381(4)	0,1170(6)	0,4706(4)	45(2)
C(16)	0,0049(3)	0,1931(5)	0,4611(3)	32(1)
C(17)	0,0225(3)	0,4089(5)	0,3450(3)	37(2)
C(18)	0,0845(3)	0,3973(5)	0,4563(3)	33(1)
P(2)	0,1541(1)	0,0653(1)	0,3605(1)	26(1)
C(21)	0,2279(3)	-0,0098(5)	0,3667(3)	29(1)
C(22)	0,2827(3)	0,0311(6)	0,3950(3)	36(2)
C(23)	0,3356(3)	-0,0294(6)	0,4026(3)	41(2)

C(24)	0,1631(4)	0,3682(6)	0,1161(4)	50(2)
C(25)	0,2160(4)	0,3268(6)	0,1446(4)	49(2)
C(26)	0,2708(4)	0,3849(5)	0,1528(3)	39(2)
C(27)	0,1168(4)	0,0115(5)	0,4186(3)	39(2)
C(28)	0,1082(4)	0,0087(5)	0,2993(3)	44(2)
P(3)	0,1976(1)	0,4438(1)	0,3303(1)	26(1)
C(31)	0,1856(3)	0,5478(5)	0,3811(3)	31(1)
C(32)	0,1392(3)	0,6243(5)	0,3708(3)	38(2)
C(33)	0,1295(4)	0,6986(6)	0,4126(4)	49(2)
C(34)	0,1656(4)	0,6962(6)	0,4635(4)	56(2)
C(35)	0,2139(4)	0,6213(6)	0,4746(4)	46(2)
C(36)	0,2228(3)	0,5471(5)	0,4331(3)	35(2)
C(37)	0,1615(3)	0,4915(5)	0,2630(3)	39(2)
C(38)	0,2812(3)	0,4587(5)	0,3237(3)	38(2)
C(1)	0,0909(5)	0,720(1)	0,1566(5)	101(4)
Cl(4)	0,0319(2)	0,6760(3)	0,1074(2)	104(1)
Cl(5)	0,0710(3)	0,7676(5)	0,2164(2)	181(2)

6.3.14. $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2PtCl_2]$ (13)

Tabelle 105: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [$10pm^2$] der Atome in $[\{(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N\}_2PtCl_2]$. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pt	0,0000	0,0000	0,5000	25(1)
Cl(1)	-0,1077(1)	0,1062(1)	0,4458(1)	37(1)
Re	0,1875(1)	0,1134(1)	0,6856(1)	25(1)
N	0,0946(4)	0,0643(3)	0,5996(3)	28(1)
Cl(2)	0,2288(1)	0,2265(1)	0,5919(1)	39(1)
Cl(3)	0,3342(1)	0,1609(1)	0,8262(1)	38(1)
P(1)	0,3462(1)	0,0600(1)	0,6199(1)	33(1)
C(11)	0,4226(5)	-0,0281(4)	0,6623(4)	36(1)

C(12)	0,5046(6)	-0,0256(5)	0,7493(5)	46(2)
C(13)	0,5724(6)	-0,0871(5)	0,7792(5)	54(2)
C(14)	0,5589(7)	-0,1537(5)	0,7258(5)	59(2)
C(15)	0,4777(8)	-0,1602(5)	0,6424(6)	63(2)
C(16)	0,4078(6)	-0,0971(4)	0,6095(5)	47(2)
C(17)	0,4594(6)	0,1284(5)	0,6273(5)	50(2)
C(18)	0,3041(6)	0,0474(5)	0,4857(4)	45(2)
P(2)	0,1686(1)	0,0231(1)	0,8178(1)	32(1)
C(21)	0,2725(5)	-0,0512(4)	0,8607(4)	37(1)
C(22)	0,2672(6)	-0,1222(4)	0,8102(4)	45(2)
C(23)	0,3409(7)	-0,1814(5)	0,8470(5)	56(2)
C(24)	0,4207(7)	-0,1700(5)	0,9315(5)	60(2)
C(25)	0,4252(6)	-0,0989(6)	0,9805(5)	60(2)
C(26)	0,3528(6)	-0,0400(5)	0,9452(4)	45(2)
C(27)	0,1550(6)	0,0685(4)	0,9361(4)	44(2)
C(28)	0,0429(6)	-0,0331(4)	0,7895(5)	46(2)
P(3)	0,0524(1)	0,2053(1)	0,7328(1)	31(1)
C(31)	-0,0682(5)	0,1688(4)	0,7774(4)	39(2)
C(32)	-0,1398(5)	0,1194(5)	0,7157(4)	46(2)
C(33)	-0,2334(6)	0,0931(5)	0,7440(5)	55(2)
C(34)	-0,2560(6)	0,1154(6)	0,8353(5)	66(2)
C(35)	-0,1866(6)	0,1627(6)	0,8964(5)	62(2)
C(36)	-0,0941(6)	0,1903(5)	0,8679(4)	47(2)
C(37)	-0,0173(5)	0,2616(4)	0,6262(4)	40(2)
C(38)	0,1148(6)	0,2780(4)	0,8215(4)	43(2)

6.3.15. [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)] (14)

Tabelle 106: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RhCl(COD)]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0,1814(1)	0,7142(1)	0,3150(1)	39(1)
Rh	0,2847(1)	0,5393(1)	0,4688(1)	47(1)
Cl(1)	0,1042(2)	0,5935(2)	0,2181(1)	50(1)
Cl(2)	0,1386(2)	0,8526(2)	0,2163(1)	51(1)
Cl(3)	0,4178(2)	0,6465(2)	0,5011(2)	66(1)
P(1)	0,0235(2)	0,7321(2)	0,3256(1)	43(1)
P(2)	0,3143(2)	0,6746(2)	0,2683(1)	48(1)
P(3)	0,2388(2)	0,8700(2)	0,3852(1)	45(1)
N	0,2251(5)	0,6328(5)	0,3884(3)	37(2)
C(11)	0,0057(6)	0,7848(7)	0,4089(4)	42(2)
C(12)	-0,0566(7)	0,8643(8)	0,4085(5)	54(3)
C(13)	-0,0725(7)	0,8934(9)	0,4730(5)	60(3)
C(14)	-0,0285(7)	0,8472(9)	0,5370(5)	59(3)
C(15)	0,0341(7)	0,7700(8)	0,5384(5)	54(3)
C(16)	0,0518(6)	0,7376(8)	0,4745(5)	50(2)
C(17)	-0,0528(7)	0,8046(8)	0,2526(5)	58(3)
C(18)	-0,0349(7)	0,6069(8)	0,3195(6)	62(3)
C(21)	0,3427(7)	0,9280(7)	0,3736(5)	47(2)
C(22)	0,3396(7)	0,9823(7)	0,3093(6)	57(3)
C(23)	0,4189(9)	1,0213(9)	0,2972(7)	72(3)
C(24)	0,5011(9)	1,0064(9)	0,3484(7)	75(4)
C(25)	0,5079(8)	0,9530(9)	0,4131(6)	69(3)
C(26)	0,4268(7)	0,9144(8)	0,4239(5)	54(3)
C(27)	0,1611(7)	0,9834(7)	0,3692(5)	56(3)
C(28)	0,2644(7)	0,8553(8)	0,4831(4)	53(2)
C(31)	0,3292(6)	0,5335(7)	0,2615(5)	47(2)
C(32)	0,2879(7)	0,4768(9)	0,1994(6)	64(3)

C(33)	0,3035(9)	0,371(1)	0,1949(8)	82(4)
C(34)	0,361(1)	0,319(1)	0,2528(9)	89(4)
C(35)	0,4057(9)	0,372(1)	0,3154(8)	82(4)
C(36)	0,3879(8)	0,4790(9)	0,3194(6)	65(3)
C(37)	0,3016(8)	0,7215(8)	0,1773(5)	68(3)
C(38)	0,4278(7)	0,7171(8)	0,3151(6)	61(3)
C(1)	0,3281(8)	0,4704(9)	0,5768(5)	64(3)
C(2)	0,3585(8)	0,409(1)	0,5313(6)	71(3)
C(3)	0,3211(9)	0,3042(9)	0,5016(7)	82(4)
C(4)	0,248(1)	0,3124(9)	0,4278(7)	83(4)
C(5)	0,1999(8)	0,4153(9)	0,4173(6)	66(3)
C(6)	0,1600(7)	0,4628(8)	0,4655(6)	61(3)
C(7)	0,1595(7)	0,412(1)	0,5376(6)	71(3)
C(8)	0,2411(8)	0,4475(9)	0,5991(6)	75(3)

6.3.16. [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)] (15)

Tabelle 107: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl(COD)]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ir	0,1283(1)	0,2264(1)	0,3627(1)	29(1)
Cl(3)	0,1718(3)	0,3928(2)	0,4978(2)	38(1)
C(1)	0,040(1)	0,128(1)	0,444(1)	48(4)
C(2)	0,182(1)	0,156(1)	0,4730(9)	41(3)
C(3)	0,249(1)	0,079(1)	0,435(1)	57(4)
C(4)	0,288(1)	0,085(1)	0,341(1)	53(4)
C(5)	0,195(1)	0,116(1)	0,275(1)	46(3)
C(6)	0,043(1)	0,0635(9)	0,242(1)	43(3)
C(7)	-0,040(1)	-0,033(1)	0,271(1)	61(4)

C(8)	-0,072(1)	0,013(1)	0,367(1)	64(5)
N	0,1233(8)	0,2951(7)	0,2623(6)	21(2)
Re	0,1382(1)	0,3607(1)	0,1798(1)	23(1)
Cl(1)	0,2318(3)	0,2527(2)	0,0698(2)	37(1)
Cl(2)	0,1747(3)	0,4804(2)	0,0798(2)	35(1)
P(1)	0,0361(3)	0,4806(2)	0,2578(2)	29(1)
C(11)	0,496(1)	0,561(1)	0,2306(9)	32(3)
C(12)	0,520(2)	0,674(1)	0,254(1)	54(4)
C(13)	0,597(1)	0,733(1)	0,208(1)	61(4)
C(14)	0,648(1)	0,685(1)	0,1390(1)	66(5)
C(15)	0,625(1)	0,575(1)	0,117(1)	52(4)
C(16)	0,550(1)	0,513(1)	0,162(1)	42(3)
C(17)	0,438(1)	0,579(1)	0,4170(9)	34(3)
C(18)	0,471(1)	0,389(1)	0,309(1)	38(3)
P(2)	0,3898(2)	0,4798(2)	0,2871(2)	27(1)
C(21)	0,150(1)	0,6238(9)	0,354(1)	34(3)
C(22)	0,172(1)	0,652(1)	0,457(1)	46(3)
C(23)	0,256(1)	0,762(1)	0,529(1)	54(4)
C(24)	0,327(1)	0,842(1)	0,497(1)	59(4)
C(25)	0,308(1)	0,815(1)	0,396(1)	56(4)
C(26)	0,222(1)	0,707(1)	0,323(1)	44(3)
C(27)	-0,081(1)	0,420(1)	0,3198(9)	37(3)
C(28)	-0,077(1)	0,510(1)	0,170(1)	37(3)
P(3)	-0,0892(3)	0,2250(2)	0,0397(2)	29(1)
C(31)	-0,251(1)	0,191(1)	0,069(1)	42(3)
C(32)	-0,267(1)	0,137(1)	0,135(1)	57(4)
C(33)	-0,391(2)	0,107 (1)	0,156(1)	83(6)
C(34)	-0,496(2)	0,134 (1)	0,117(2)	111(11)
C(35)	-0,479(1)	0,188(1)	0,053(1)	98(9)
C(36)	-0,357(1)	0,218(1)	0,025(1)	57(4)
C(37)	-0,103(1)	0,0827(9)	-0,021(1)	43(3)
C(38)	-0,122(1)	0,261(1)	-0,070(1)	52(4)

6.3.17. [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)]·(NCPH) (16)

Tabelle 108: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-IrCl₂(Cp*)]·(PhCN). (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0,3511(1)	0,2427(1)	0,1958(1)	27(1)
N(1)	0,4861(3)	0,2467(2)	0,1947(3)	31(1)
Cl(1)	0,3238(1)	0,2487(1)	0,3282(1)	49(1)
Cl(2)	0,1534(1)	0,2367(1)	0,1901(1)	49(1)
P(1)	0,3496(1)	0,1170(1)	0,2194(1)	39(1)
C(11)	0,2231(5)	0,0785(3)	0,2426(4)	49(2)
C(12)	0,1562(6)	0,0540(5)	0,1909(6)	73(2)
C(13)	0,0588(8)	0,0237(5)	0,2093(9)	101(4)
C(14)	0,0312(9)	0,0190(6)	0,279(1)	111(5)
C(15)	0,096(1)	0,0419(7)	0,3324(9)	132(6)
C(16)	0,1934(9)	0,0722(6)	0,3158(6)	100(4)
C(17)	0,4331(7)	0,0962(4)	0,2981(6)	75(3)
C(18)	0,4053(6)	0,0580(4)	0,1536(5)	57(2)
P(2)	0,3304(1)	0,2393(1)	0,0624(1)	36(1)
C(21)	0,3244(6)	0,1557(3)	0,0161(4)	47(2)
C(22)	0,2291(6)	0,1210(4)	0,0103(5)	59(2)
C(23)	0,2253(9)	0,0566(5)	-0,0242(6)	87(3)
C(24)	0,316(1)	0,0280(5)	-0,0517(6)	89(3)
C(25)	0,4089(9)	0,0622(5)	-0,0477(5)	77(3)
C(26)	0,4157(7)	0,1261(4)	-0,0140(4)	58(2)
C(27)	0,4342(6)	0,2838(4)	0,0143(4)	53(2)
C(28)	0,2125(6)	0,2798(4)	0,0245(4)	61(2)
P(3)	0,3236(1)	0,3682(1)	0,2059(1)	37(1)
C(31)	0,2991(5)	0,4262(3)	0,1288(4)	47(2)
C(32)	0,3810(7)	0,4590(4)	0,0929(5)	66(2)
C(33)	0,3602(9)	0,5035(5)	0,0359(6)	86(3)

C(34)	0,2565(9)	0,5151(5)	0,0134(6)	89(3)
C(35)	0,1763(8)	0,4819(5)	0,0471(6)	79(3)
C(36)	0,1962(6)	0,4382(4)	0,1043(4)	56(2)
C(37)	0,4384(6)	0,4059(4)	0,2508(5)	56(2)
C(38)	0,2173(6)	0,3923(4)	0,2675(5)	58(2)
Ir	0,6467(1)	0,2507(1)	0,1942(1)	35(1)
Cl(3)	0,6378(1)	0,1695(1)	0,0949(1)	58(1)
Cl(4)	0,6352(1)	0,3472(1)	0,1114(1)	60(1)
C(1)	0,6819(5)	0,2428(5)	0,3103(4)	57(2)
C(2)	0,7252(6)	0,3052(4)	0,2816(5)	62(2)
C(3)	0,8057(5)	0,2863(4)	0,2300(5)	53(2)
C(4)	0,8078(5)	0,2155(4)	0,2240(4)	50(2)
C(5)	0,7304(5)	0,1864(4)	0,2738(5)	55(2)
C(6)	0,6057(7)	0,2380(6)	0,3724(5)	100(4)
C(7)	0,7050(8)	0,3774(5)	0,3065(7)	105(4)
C(8)	0,8762(7)	0,3357(5)	0,1901(7)	91(3)
C(9)	0,8818(6)	0,1728(5)	0,1778(6)	74(3)
C(10)	0,7201(7)	0,1108(5)	0,2876(7)	99(4)
C(41)	0,929(1)	0,198(1)	0,949(1)	177(7)
C(42)	1,0019(9)	0,2170(7)	0,8902(7)	107(4)
C(43)	0,998(1)	0,2833(9)	0,878(1)	153(6)
C(44)	0,938(2)	0,333(1)	0,924(1)	222(10)
C(45)	0,877(1)	0,295(1)	0,959(1)	215(9)
C(46)	0,8617(9)	0,2338(7)	0,9794(7)	96(3)
C(47)	0,941(3)	0,133(2)	0,921(2)	287(15)
N(2)	0,934(2)	0,088(1)	0,981(1)	303(12)

6.3.18. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RhCl}_2(\text{Cp}^*)]\cdot(\text{PhCN})$ (17)

Tabelle 109: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{PhCN})\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N-RhCl}_2(\text{Cp}^*)]\cdot(\text{PhCN})$.
(Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0,684(1)	0,7099(1)	0,1288(1)	32(1)
Rh	0,663(1)	0,9949(1)	0,1033(1)	34(1)
Cl(1)	0,9396(2)	0,6732(1)	0,1194(1)	49(1)
Cl(2)	0,6873(2)	0,5219(1)	0,1525(1)	49(1)
Cl(3)	0,4340(2)	0,9744(1)	0,0664(1)	44(1)
Cl(4)	0,5414(2)	1,0171(1)	0,1567(1)	45(1)
P(1)	0,4392(2)	0,7063(1)	0,1495(1)	35(1)
C(11)	0,4445(7)	0,7306(5)	0,1973(2)	44(2)
C(12)	0,3954(8)	0,8249(6)	0,2104(2)	60(2)
C(13)	0,4034(9)	0,8437(8)	0,2473(2)	72(2)
C(14)	0,4583(1)	0,766(1)	0,2708(2)	86(3)
C(15)	0,5098(1)	0,6741(9)	0,2581(2)	84(3)
C(16)	0,5030(9)	0,6553(7)	0,2214(2)	69(2)
C(17)	0,3073(6)	0,8011(5)	0,1295(2)	44(1)
C(18)	0,3365(7)	0,5824(5)	0,1444(2)	49(2)
P(2)	0,6225(2)	0,6388(1)	0,0697(1)	37(1)
C(21)	0,4317(6)	0,6128(5)	0,0525(1)	37(1)
C(22)	0,3408(7)	0,6989(5)	0,0432(2)	46(2)
C(23)	0,1939(8)	0,6834(6)	0,0314(2)	58(2)
C(24)	0,1360(8)	0,5834(7)	0,0288(2)	65(2)
C(25)	0,2251(9)	0,4970(6)	0,0376(2)	61(2)
C(26)	0,3717(8)	0,5119(5)	0,0499(2)	49(2)
C(27)	0,6843(8)	0,7280(5)	0,0367(2)	51(2)
C(28)	0,7173(8)	0,5156(5)	0,0623(2)	57(2)
N(1)	0,6675(5)	0,8373(4)	0,1142(1)	33(1)
N(2)	0,7699(6)	0,7598(4)	0,1801(1)	47(1)
C(31)	0,8160(7)	0,8074(6)	0,2043(2)	53(2)

C(32)	0,8707(7)	0,8776(6)	0,2332(2)	47(2)
C(33)	1,0014(8)	0,8519(7)	0,2537(2)	64(2)
C(34)	1,0540(8)	0,9206(7)	0,2806(2)	70(2)
C(35)	0,9817(9)	1,0134(7)	0,2864(2)	65(2)
C(36)	0,8523(9)	1,0396(7)	0,2664(2)	64(2)
C(37)	0,7947(8)	0,9700(6)	0,2394(2)	61(2)
N(3)	1,0807(8)	0,1789(6)	0,0221(2)	76(2)
C(41)	1,1052(8)	0,2053(6)	0,0509(2)	54(2)
C(42)	1,1360(8)	0,2426(5)	0,0868(2)	49(2)
C(43)	1,2431(7)	0,1949(5)	0,1098(2)	51(2)
C(44)	1,2711(9)	0,2333(6)	0,1441(2)	62(2)
C(45)	1,1942(9)	0,3200(6)	0,1551(2)	68(2)
C(46)	1,0886(9)	0,3676(6)	0,1326(2)	67(2)
C(47)	1,0566(8)	0,3291(6)	0,0984(2)	56(2)
C(1)	0,7757(7)	1,0614(5)	0,0602(2)	42(1)
C(2)	0,7127(8)	1,1455(5)	0,0798(2)	57(2)
C(3)	0,789(1)	1,1425(6)	0,1150(2)	67(2)
C(4)	0,8798(8)	1,0539(7)	0,1183(2)	61(2)
C(5)	0,8810(7)	1,0077(5)	0,0841(2)	42(1)
C(6)	0,7412(8)	1,0406(6)	0,0215(2)	61(2)
C(7)	0,600(1)	1,2253(7)	0,0638(3)	105(4)
C(8)	0,756(1)	1,2174(8)	0,1452(3)	138(6)
C(9)	0,979(1)	1,020(1)	0,1513(2)	104(4)
C(10)	0,9814(7)	0,9221(6)	0,0733(2)	58(2)

6.3.19. [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RuCl₂(C₆H₆)]·PhCN (18 · PhCN)

Tabelle 110: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in [(Me₂PhP)₃Cl₂Re≡N-RuCl₂(C₆H₆)]PhCN. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0,6192(1)	0,1164(1)	0,8523(1)	34(1)
N(1)	0,5086(5)	0,1545(2)	0,8235(4)	33(1)
Ru	0,3668(1)	0,1932(1)	0,8068(1)	36(1)
Cl(1)	0,5562(2)	0,0805(1)	1,0147(1)	45(1)
Cl(2)	0,7925(2)	0,0636(1)	0,8913(2)	49(1)
Cl(3)	0,3311(2)	0,1810(1)	0,5977(1)	49(1)
Cl(4)	0,4884(2)	0,2557(1)	0,7903(2)	50(1)
P(1)	0,4926(2)	0,0601(1)	0,7253(2)	41(1)
C(11)	0,3477(6)	0,0504(2)	0,7567(6)	40(2)
C(12)	0,3370(7)	0,0237(2)	0,8494(6)	45(2)
C(13)	0,2270(8)	0,0157(2)	0,8716(7)	58(2)
C(14)	0,1244(8)	0,0341(3)	0,7993(8)	64(2)
C(15)	0,1321(8)	0,0595(2)	0,7079(7)	57(2)
C(16)	0,2435(7)	0,0679(2)	0,6852(6)	46(2)
C(17)	0,4497(7)	0,0658(3)	0,5660(6)	58(2)
C(18)	0,5609(7)	0,0068(2)	0,7449(8)	60(2)
P(2)	0,7167(2)	0,1425(1)	0,7042(1)	39(1)
C(21)	0,7126(7)	0,1093(2)	0,5737(6)	45(2)
C(22)	0,6547(8)	0,1230(3)	0,4606(6)	65(2)
C(23)	0,658(1)	0,0970(4)	0,3636(8)	93(4)
C(24)	0,720(1)	0,0588(4)	0,3792(9)	92(4)
C(25)	0,7794(9)	0,0453(3)	0,490(1)	80(3)
C(26)	0,7750(8)	0,0697(3)	0,5881(7)	61(2)
C(27)	0,6579(8)	0,1942(2)	0,6444(7)	56(2)
C(28)	0,8776(7)	0,1525(2)	0,7499(6)	51(2)
P(3)	0,7471(2)	0,1571(1)	1,0195(1)	41(1)
C(31)	0,8532(7)	0,1987(2)	1,0038(6)	45(2)

C(32)	0,8110(7)	0,2377(2)	0,9503(6)	52(2)
C(33)	0,8891(9)	0,2709(3)	0,9411(7)	63(2)
C(34)	1,0104(9)	0,2647(3)	0,9832(8)	72(3)
C(35)	1,0544(8)	0,2265(3)	1,0362(8)	71(3)
C(36)	0,9762(7)	0,1932(3)	1,0456(7)	56(2)
C(37)	0,6549(7)	0,1871(2)	1,0967(6)	50(2)
C(38)	0,8333(8)	0,1221(3)	1,1327(6)	61(2)
C(1)	0,2679(7)	0,1469(2)	0,8873(6)	48(2)
C(2)	0,3457(7)	0,1708(2)	0,9771(6)	48(2)
C(3)	0,3426(7)	0,2160(2)	0,9762(6)	50(2)
C(4)	0,2575(8)	0,2373(2)	0,8843(7)	55(2)
C(5)	0,1801(8)	0,2141(2)	0,7956(7)	56(2)
C(6)	0,1885(7)	0,1682(3)	0,7962(6)	51(2)
C(41)	0,1350(9)	0,1027(3)	0,3263(7)	66(2)
C(42)	0,2293(9)	0,1296(3)	0,3178(7)	74(3)
C(43)	0,293(1)	0,1203(3)	0,2356(8)	86(3)
C(44)	0,265(1)	0,0853(4)	0,1638(9)	95(4)
C(45)	0,172(1)	0,0589(3)	0,172(1)	105(4)
C(46)	0,106(1)	0,0674(3)	0,253(1)	89(3)
C(47)	0,0662(9)	0,1141(3)	0,4084(9)	71(2)
N(2)	0,0097(9)	0,1232(3)	0,4728(8)	92(3)

6.3.20. [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-NiBr₂(OPMe₂Ph)] (19)

Tabelle 111: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in [(Me₂PhP)₃Br₂Re≡N-NiBr₂(OPMe₂Ph)]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0,7456(1)	0,3462(1)	0,5148(1)	22(1)
Ni	0,6745(2)	0,4181(1)	0,2984(2)	33(1)
Br(1)	0,4836(2)	0,3497(1)	0,5413(1)	35(1)

Br(2)	0,8018(2)	0,2974(1)	0,6875(1)	41(1)
Br(3)	0,5748(2)	0,3940(1)	0,1109(1)	51(1)
Br(4)	0,8700(2)	0,4584(1)	0,3389(2)	61(1)
P(2)	0,9923(4)	0,3397(1)	0,4971(3)	27(1)
P(3)	0,6630(4)	0,2921(1)	0,3948(3)	28(1)
P(4)	0,3621(5)	0,4464(1)	0,3196(4)	35(1)
O	0,520(0)	0,4407(2)	0,3557(8)	35(3)
N	0,720(1)	0,3783(3)	0,4095(9)	19(2)
P(1)	0,7903(4)	0,3909(1)	0,6767(3)	28(1)
C(11)	0,969(1)	0,4024(4)	0,753(1)	32(4)
C(12)	1,037(1)	0,4354(4)	0,739(1)	50(5)
C(13)	1,175(2)	0,4428(5)	0,795(1)	72(7)
C(14)	1,250(2)	0,4175(5)	0,873(2)	91(8)
C(15)	1,188(2)	0,3852(5)	0,891(1)	84(8)
C(16)	1,049(1)	0,3777(4)	0,828(1)	46(5)
C(17)	0,707(1)	0,4330(4)	0,621(1)	38(4)
C(18)	0,706(1)	0,3796(4)	0,797(1)	52(5)
C(21)	1,013(1)	0,3295(3)	0,350(1)	20(3)
C(22)	0,935(1)	0,3478(4)	0,256(1)	37(4)
C(23)	0,962(2)	0,3428(5)	0,142(1)	54(5)
C(24)	1,069(2)	0,3196(4)	0,126(1)	57(5)
C(25)	1,148(2)	0,3008(5)	0,223(1)	55(5)
C(26)	1,122(1)	0,3064(4)	0,332(1)	43(4)
C(27)	1,0999(1)	0,3809(4)	0,524(1)	34(4)
C(28)	1,102(1)	0,3073(4)	0,590(1)	46(5)
C(31)	0,787(1)	0,2572(4)	0,372(1)	29(4)
C(32)	0,834(1)	0,2544(4)	0,270(1)	37(4)
C(33)	0,924(1)	0,2279(5)	0,252(1)	54(5)
C(34)	0,971(2)	0,2026(5)	0,337(1)	58(5)
C(35)	0,929(2)	0,2049(5)	0,444(1)	64(6)
C(36)	0,836(1)	0,2319(4)	0,458(1)	44(5)
C(37)	0,528(1)	0,2649(3)	0,443(2)	33(4)
C(38)	0,564(1)	0,3047(4)	0,250(1)	47(5)
C(41)	0,317(1)	0,4802(4)	0,207(1)	32(4)

C(42)	0,173(1)	0,4930(4)	0,167(1)	43(4)
C(43)	0,145(2)	0,5190(4)	0,082(1)	55(6)
C(44)	0,252(2)	0,5328(4)	0,038(1)	45(5)
C(45)	0,394(2)	0,5226(5)	0,080(2)	60(6)
C(46)	0,426(2)	0,4961(5)	0,163(2)	57(5)
C(47)	0,269(2)	0,4064(4)	0,262(1)	43(4)
C(48)	0,301(2)	0,4610(4)	0,443(1)	40(4)

6.3.21. $[\{(Me_2PhP)_2(OC)Cl_2ReN\}_2ReNCl_2(PMe_2Ph)] \cdot 2 THF$ (**20** · 2 THF)

Tabelle 112: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [$10pm^2$] der Atome in $[\{(Me_2PhP)_2(OC)Cl_2Re\equiv N\}_2ReNCl_2(PMe_2Ph)] \cdot 2THF$. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	0,8036(1)	0,7236(1)	0,1536(1)	27(1)
Re(2)	0,7306(1)	0,9294(1)	0,2296(1)	25(1)
Re(3)	0,7264(1)	1,1786(1)	0,2850(1)	28(1)
P(11)	0,7066(2)	0,6628(2)	0,0105(1)	30(1)
P(12)	0,9063(2)	0,7361(2)	0,2870(2)	40(1)
P(21)	0,5456(2)	0,8266(2)	0,2384(1)	31(1)
P(31)	0,8199(2)	1,2143(2)	0,4270(1)	36(1)
P(32)	0,6261(2)	1,1894(2)	0,1595(1)	41(1)
Cl(11)	0,9099(2)	0,6318(2)	0,1100(2)	49(1)
Cl(12)	0,6641(2)	0,5678(2)	0,1668(2)	44(1)
Cl(21)	0,6133(2)	0,8914(2)	0,0856(1)	39(1)
Cl(22)	0,8869(2)	1,0271(2)	0,1874(2)	49(1)
Cl(31)	0,7890(2)	1,3662(2)	0,3266(2)	54(1)
Cl(32)	0,5605(2)	1,1449(2)	0,3282(1)	45(1)
N(1)	0,7547(5)	0,8076(5)	0,1843(4)	27(2)
N(2)	0,7843(5)	0,9387(6)	0,3212(5)	44(2)

N(3)	0,7125(5)	1,0583(6)	0,2560(4)	33(2)
C(11)	1,0455(8)	0,836(1)	0,3163(7)	59(3)
C(12)	1,128(1)	0,813(1)	0,301(1)	146(11)
C(13)	1,235(1)	0,901(4)	0,320(1)	230(2)
C(14)	1,249(3)	0,995(3)	0,348(1)	190(2)
C(15)	1,174(1)	1,005(2)	0,361(2)	184(17)
C(16)	1,069(1)	0,933(1)	0,346(1)	125(8)
C(17)	0,916(1)	0,621(1)	0,2974(8)	80(4)
C(18)	0,8461(9)	0,758(1)	0,3662(6)	58(3)
C(21)	0,7666(7)	0,7443(7)	-0,0514(5)	34(2)
C(22)	0,735(1)	0,817(1)	-0,0643(9)	78(4)
C(23)	0,785(1)	0,880(1)	-0,108(1)	92(5)
C(24)	0,860(1)	0,868(1)	-0,1444(8)	64(3)
C(25)	0,889(1)	0,797(1)	-0,1305(9)	85(5)
C(26)	0,844(1)	0,734(1)	-0,085(1)	85(5)
C(27)	0,6936(8)	0,5400(8)	-0,0381(6)	43(2)
C(28)	0,5648(6)	0,6424(7)	-0,0067(5)	34(2)
C(31)	0,5402(6)	0,8153(7)	0,3391(5)	33(2)
C(32)	0,5086(8)	0,8741(8)	0,3881(5)	43(2)
C(33)	0,5037(9)	0,8630(9)	0,4641(6)	55(3)
C(34)	0,5324(9)	0,796(1)	0,4921(7)	58(3)
C(35)	0,5648(9)	0,738(1)	0,4440(7)	60(3)
C(36)	0,5689(8)	0,7485(9)	0,3677(6)	50(3)
C(37)	0,4802(7)	0,6964(7)	0,1783(6)	44(3)
C(38)	0,4446(7)	0,8701(9)	0,2082(6)	43(2)
C(41)	0,9694(8)	1,2702(8)	0,4454(5)	41(2)
C(42)	1,0120(9)	1,212(1)	0,4072(7)	62(3)
C(43)	1,123(1)	1,253(1)	0,4139(8)	68(4)
C(44)	1,1909(9)	1,348(1)	0,4571(8)	68(4)
C(45)	1,1505(8)	1,4076(9)	0,4929(7)	57(3)
C(46)	1,0391(8)	1,3699(8)	0,4867(6)	47(3)
C(47)	0,7809(9)	1,1027(9)	0,4649(6)	51(3)
C(48)	0,7921(8)	1,2985(9)	0,4967(6)	51(3)
C(51)	0,7097(9)	1,2245(9)	0,0895(6)	50(3)

C(52)	0,742(1)	1,154(1)	0,0560(7)	61(3)
C(53)	0,809(1)	1,178(1)	0,0045(8)	78(4)
C(54)	0,845(1)	1,272(1)	-0,0098(9)	86(5)
C(55)	0,813(1)	1,339(1)	0,024(1)	90(5)
C(56)	0,743(1)	1,315(1)	0,0737(8)	72(4)
C(57)	0,5051(8)	1,0726(9)	0,1054(6)	46(3)
C(58)	0,570(1)	1,278(1)	0,1738(7)	68(3)
O(3)	1,0094(6)	0,8861(6)	0,1216(5)	55(2)
O(4)	0,9465(6)	1,2724(6)	0,2394(5)	60(2)
C(9)	0,9332(7)	0,8314(7)	0,1340(6)	36(2)
C(10)	0,8675(9)	1,2366(8)	0,2554(6)	44(3)
O(1)	0,4229(8)	1,366(1)	0,3962(7)	99(4)
C(1)	0,533(1)	1,416(1)	0,407(1)	103(6)
C(2)	0,558(1)	1,471(1)	0,347(1)	92(5)
C(3)	0,455(1)	1,435(1)	0,289(1)	108(6)
C(4)	0,379(1)	1,353(2)	0,313(1)	141(9)
O(2)	1,238(1)	0,644(1)	0,243(1)	125(4)
C(5)	1,151(1)	0,574(1)	0,176(1)	93(5)
C(6)	1,088(1)	0,483(1)	0,202(1)	95(5)
C(7)	1,153(1)	0,505(1)	0,285(1)	162(11)
C(8)	1,249(1)	0,595(1)	0,300(1)	111(7)

6.3.22. [(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃][OsCl₃(CO)₃] (21a)

Tabelle 113: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in [(Me₂PhP)₃(PhCN)ClRe≡N-OsCl₂(CO)₃][OsCl₃(CO)₃]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re	0,2621(1)	0,2146(1)	0,0522(1)	47(1)
N(1)	0,2729(7)	0,2923(4)	0,0244(3)	43(2)
Cl(1)	0,2521(3)	0,0983(1)	0,0828(1)	66(1)

P(1)	0,4721(3)	0,2005(2)	0,0926(1)	60(1)
C(11)	0,567(1)	0,1522(6)	0,0399(5)	61(3)
C(12)	0,572(1)	0,0844(6)	0,0456(6)	73(3)
C(13)	0,641(1)	0,0486(6)	0,0049(7)	76(4)
C(14)	0,704(1)	0,0776(6)	-0,0412(6)	69(3)
C(15)	0,700(1)	0,1453(6)	-0,0473(6)	67(3)
C(16)	0,632(1)	0,1819(6)	-0,0071(5)	58(3)
C(17)	0,488(1)	0,1581(8)	0,1670(5)	85(4)
C(18)	0,554(1)	0,2763(6)	0,1057(6)	77(4)
P(2)	0,1882(3)	0,2472(1)	0,1553(1)	55(1)
C(21)	0,0502(9)	0,2932(6)	0,1554(4)	53(3)
C(22)	0,048(1)	0,3553(6)	0,1282(5)	66(3)
C(23)	-0,055(1)	0,3928(7)	0,1301(6)	80(4)
C(24)	-0,156(1)	0,3695(9)	0,1582(7)	89(5)
C(25)	-0,153(1)	0,3080(9)	0,1861(6)	87(4)
C(26)	-0,052(1)	0,2710(6)	0,1846(5)	66(3)
C(27)	0,160(1)	0,1796(7)	0,2082(5)	77(4)
C(28)	0,286(1)	0,3010(7)	0,1997(5)	78(4)
P(3)	0,0563(3)	0,1922(1)	0,0123(1)	51(1)
C(31)	0,052(1)	0,1416(5)	-0,0574(5)	53(3)
C(32)	0,031(1)	0,1682(6)	-0,1163(5)	76(4)
C(33)	0,025(1)	0,1266(8)	-0,1685(6)	93(5)
C(34)	0,047(1)	0,0604(8)	-0,1630(8)	106(5)
C(35)	0,074(1)	0,0354(7)	-0,1053(7)	87(4)
C(36)	0,074(1)	0,0750(6)	-0,0529(6)	74(3)
C(37)	-0,030(1)	0,2649(6)	-0,0085(5)	63(3)
C(38)	-0,040(1)	0,1492(6)	0,0661(5)	66(3)
N(2)	0,3267(7)	0,1752(4)	-0,0326(4)	47(2)
C(41)	0,3646(9)	0,1549(5)	-0,0783(5)	53(2)
C(42)	0,418(1)	0,1296(6)	-0,1340(5)	61(3)
C(43)	0,386(1)	0,0664(7)	-0,1542(6)	83(4)
C(44)	0,439(1)	0,041(1)	-0,2072(9)	127(7)
C(45)	0,523(2)	0,077(1)	-0,2379(8)	146(10)
C(46)	0,555(1)	0,139(1)	-0,2185(7)	111(6)

C(47)	0,501(1)	0,1683(7)	-0,1648(5)	76(4)
Os(1)	0,2986(1)	0,3770(1)	-0,0267(1)	60(1)
Cl(2)	0,5001(3)	0,3391(2)	-0,0438(2)	86(1)
Cl(3)	0,3599(3)	0,4286(2)	0,0697(2)	87(1)
O(1)	0,9504(9)	0,5677(5)	0,0093(4)	83(3)
C(1)	0,142(2)	0,4099(6)	-0,0153(5)	62(3)
O(2)	0,246(1)	0,2979(5)	-0,1441(4)	100(3)
C(2)	0,257(1)	0,3294(7)	-0,1013(6)	78(4)
O(3)	0,361(1)	0,5031(5)	-0,0988(6)	133(5)
C(3)	0,338(1)	0,4584(7)	-0,0721(6)	82(4)
Os(2)	0,2182(1)	-0,3947(1)	0,1720(1)	59(1)
Cl(4)	0,2300(4)	-0,2779(2)	0,1640(2)	105(1)
Cl(5)	0,2003(3)	-0,3863(2)	0,2852(1)	71(1)
Cl(6)	0,0026(4)	-0,3862(3)	0,1631(2)	121(2)
O(5)	0,483(1)	-0,4023(6)	0,1882(4)	102(3)
C(5)	0,379(1)	-0,3986(6)	0,1811(5)	66(3)
O(6)	0,191(1)	-0,5397(6)	0,1988(5)	121(4)
C(6)	0,202(1)	-0,4864(8)	0,1865(6)	85(4)
O(7)	0,2225(9)	-0,4084(6)	0,0310(4)	105(3)
C(7)	0,221(1)	-0,4035(7)	0,0828(5)	79(4)

6.3.23. $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}\}_2\text{ReCl}_4][\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$ (21b).

Tabelle 114: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{PhCN})\text{ClRe}\equiv\text{N}\}_2\text{ReCl}_4][\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	-0,1154(1)	0,7592(1)	0,4471(1)	31(1)
Re(2)	0,0000	0,5000	0,5000	32(1)
N(1)	-0,0474(5)	0,6384(5)	0,4733(3)	35(2)

N(11)	-0,2578(5)	0,7517(5)	0,4519(3)	37(2)
C(81)	-0,3271(7)	0,7360(7)	0,4553(5)	45(2)
C(82)	-0,4134(7)	0,7136(9)	0,4548(6)	57(3)
C(83)	-0,396 (1)	0,621(2)	0,456(1)	143(11)
C(84)	-0,473(1)	0,593(2)	0,456(1)	168(13)
C(85)	-0,574(1)	0,665(2)	0,454(1)	134(9)
C(86)	-0,587(1)	0,746(2)	0,443(2)	260(3)
C(87)	-0,508(1)	0,774(1)	0,445(2)	230(2)
Cl(1)	-0,2276(2)	0,9343(2)	0,4128(1)	45(1)
Cl(2)	-0,1449(2)	0,5466(2)	0,5686(1)	44(1)
Cl(3)	0,1065(2)	0,5035(2)	0,5811(1)	46(1)
P(1)	-0,1578(2)	0,8286(2)	0,5518(1)	37(1)
C(11)	-0,2901(7)	0,8555(8)	0,5791(5)	49(2)
C(12)	-0,3747(8)	0,942(1)	0,5618(6)	67(3)
C(13)	-0,4756(9)	0,966(1)	0,5830(7)	77(4)
C(14)	-0,488(1)	0,898(1)	0,6197(9)	92(5)
C(15)	-0,407 (1)	0,810 (1)	0,635(1)	108(7)
C(16)	-0,3058(9)	0,7876(9)	0,6149(8)	76(4)
C(17)	-0,0746(7)	0,7508(8)	0,6136(5)	50(2)
C(18)	-0,1549(8)	0,9451(8)	0,5603(5)	51(2)
P(2)	0,0415(2)	0,7809(2)	0,4346(1)	36(1)
C(21)	0,1184(6)	0,7664(6)	0,5047(4)	36(2)
C(22)	0,1230(9)	0,8460(8)	0,5309(5)	55(2)
C(23)	0,1795(9)	0,8325(9)	0,5857(6)	64(3)
C(24)	0,2313(9)	0,740(1)	0,6130(6)	65(3)
C(25)	0,2295(8)	0,6605(9)	0,5882(5)	54(2)
C(26)	0,1724(7)	0,6742(7)	0,5330(4)	45(2)
C(27)	0,1431(6)	0,6929(8)	0,3859(5)	46(2)
C(28)	0,0216(8)	0,8989(7)	0,4001(5)	48(2)
P(3)	-0,1175(2)	0,7294(2)	0,3335(1)	38(1)
C(31)	-0,2432(7)	0,7416(8)	0,3071(5)	48(2)
C(32)	-0,3276(9)	0,830(1)	0,3030(6)	66(3)
C(33)	-0,424(1)	0,839(1)	0,2832(8)	87(4)
C(34)	-0,436(1)	0,762(1)	0,2667(9)	97(5)

C(35)	-0,349(1)	0,669(1)	0,2715(8)	92(5)
C(36)	-0,2529(9)	0,657(1)	0,2907(6)	62(3)
C(37)	-0,0198(7)	0,6115(7)	0,3073(5)	45(2)
C(38)	-0,1001(8)	0,8170(7)	0,2800(5)	50(2)
Re(3)	-0,6959(1)	0,4739(1)	0,1000(1)	37(1)
Re(4)	-0,5000	0,5000	0,0000	39(1)
N(2)	-0,6149(5)	0,4963(5)	0,0496(3)	32(1)
N(12)	-0,5647(5)	0,3669(6)	0,1477(3)	39(2)
C(71)	-0,4874(8)	0,3097(9)	0,1676(5)	51(2)
C(72)	-0,3874(8)	0,2350(8)	0,1908(5)	52(2)
C(73)	-0,383(1)	0,178(1)	0,2439(7)	89(5)
C(74)	-0,289(1)	0,106(1)	0,2655(8)	90(5)
C(75)	-0,201(1)	0,089(1)	0,2328(9)	97(6)
C(76)	-0,204(1)	0,146(1)	0,183(1)	152(12)
C(77)	-0,295(1)	0,217(1)	0,160(1)	111(7)
Cl(4)	-0,7959(2)	0,4327(2)	0,1811(1)	50(1)
Cl(5)	-0,5957(2)	0,5159(2)	-0,0921(1)	50(1)
Cl(6)	-0,4241(2)	0,3261(2)	0,0004(1)	52(1)
P(4)	-0,7037(2)	0,5891(2)	0,1788(1)	39(1)
C(41)	-0,6296(7)	0,5251(8)	0,2484(4)	44(2)
C(42)	-0,6753(7)	0,4959(8)	0,2973(5)	47(2)
C(43)	-0,6167(8)	0,4440(9)	0,3507(5)	54(2)
C(44)	-0,5130(9)	0,4222(9)	0,3538(5)	61(3)
C(45)	-0,4667(8)	0,452(1)	0,3056(5)	67(3)
C(46)	-0,5233(8)	0,499(1)	0,2528(5)	59(3)
C(47)	-0,8343(7)	0,6716(8)	0,2075(5)	51(2)
C(48)	-0,6513(8)	0,6736(8)	0,1549(5)	53(2)
P(5)	-0,8493(2)	0,6008(2)	0,0450(1)	47(1)
C(51)	-0,9781(7)	0,6498(8)	0,0826(5)	48(2)
C(52)	-1,0426(9)	0,750(1)	0,0856(6)	66(3)
C(53)	-1,1411(8)	0,787(1)	0,1124(6)	62(3)
C(54)	-1,1765(9)	0,723(1)	0,1374(6)	69(4)
C(55)	-1,1140(8)	0,6242(9)	0,1351(5)	53(3)
C(56)	-1,0160(8)	0,5874(9)	0,1085(5)	51(2)

C(57)	-0,8778(9)	0,571(1)	-0,0324(6)	68(3)
C(58)	-0,8321(9)	0,709(1)	0,0235(7)	71(4)
P(6)	-0,6936(2)	0,3315(2)	0,0457(1)	50(1)
C(61)	-0,6025(9)	0,211(1)	0,0786(6)	65(3)
C(62)	-0,616(1)	0,181(1)	0,1369(7)	78(4)
C(63)	-0,551(1)	0,091(1)	0,164(1)	103(6)
C(64)	-0,467(2)	0,027(1)	0,128(1)	136(8)
C(65)	-0,443 (1)	0,057(1)	0,074(1)	133(8)
C(66)	-0,517(1)	0,150(1)	0,0467(9)	95(5)
C(67)	-0,660(1)	0,323(1)	-0,0362(6)	69(3)
C(68)	-0,8170(9)	0,322(1)	0,0484(5)	63(3)
Os	-0,1755(1)	1,0034(1)	0,7863(1)	72(1)
Cl(7)	-0,0333(2)	0,9226(2)	0,7145(2)	69(1)
Cl(8)	-0,0801(3)	1,0774(3)	0,8331(2)	93(1)
Cl(9)	-0,2501(3)	1,1415(4)	0,7126(2)	95(1)
C(1)	-0,293(1)	1,072(1)	0,839(1)	101(6)
O(1)	-0,361(1)	1,110(1)	0,8709(8)	138(6)
C(2)	-0,116(2)	0,900(2)	0,839(1)	138(8)
O(2)	-0,059(1)	0,834(1)	0,8774(9)	145(5)
Cl(10)	-0,272(1)	0,931(1)	0,7294(7)	323(9)
C(100)	0,093(1)	0,648(1)	0,7419(8)	79(4)
Cl(11)	-0,0074(3)	0,6262(3)	0,7728(2)	87(1)
Cl(12)	-0,7950(3)	0,5947(4)	-0,2114(2)	100(1)
C(200)	0,176(4)	-0,064(3)	0,009(2)	211(18)
Cl(13)	0,219(1)	0,038 (1)	0,0212(6)	313(9)
Cl(14)	0,093(1)	-0,022(1)	-0,043(1)	435(17)

6.3.24. [(Me₂PhP)₂Cl₃Re≡N-Ph] (22)

Tabelle 115: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in [(Me₂PhP)₂Cl₃Re≡N-Ph]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	0,5000	0,2394(1)	0,2500	34(1)
Cl(1)	0,6509(1)	0,2510(1)	0,3401(1)	52(1)
Cl(2)	0,5000	0,4415(1)	0,2500	53(1)
P	0,5819(1)	0,2742(1)	0,1141(1)	44(1)
C(11)	0,6394(3)	0,1529(3)	0,0763(2)	41(1)
C(12)	0,5991(3)	0,0875(3)	0,0053(3)	48(1)
C(13)	0,6422(3)	-0,0091(3)	-0,0177(3)	53(1)
C(14)	0,7250(3)	-0,0418(3)	0,0295(3)	54(1)
C(15)	0,7666(3)	0,0223(4)	0,0996(3)	56(1)
C(16)	0,7256(3)	0,1193(4)	0,1232(3)	52(1)
C(17)	0,6750(4)	0,3751(4)	0,1317(4)	72(1)
C(18)	0,5077(4)	0,3241(4)	0,0144(3)	68(1)
N	0,5000	0,0999(3)	0,2500	32(1)
C(1)	0,5000	-0,0155(4)	0,2500	34(1)
C(2)	0,5774(3)	-0,0714(3)	0,2252(3)	50(1)
C(3)	0,5756(4)	-0,1852(4)	0,2243(3)	67(1)
C(4)	0,5000	-0,2413(5)	0,2500	64(2)

6.3.25. $(\text{PPh}_4)_2[(\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N})_2\text{PdCl}_2]$ (23)

Tabelle 116: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in $(\text{PPh}_4)_2[(\text{O}_3\text{Os}\equiv\text{N})_2\text{PdCl}_2]$. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Os(1)	1,0733(1)	0,8165(1)	0,1580(1)	38(1)
Pd(1)	1,0000	1,0000	0,0000	44(1)
Cl(1)	1,2103(2)	1,0509(2)	-0,0084(1)	68(1)
O(1)	0,9282(4)	0,7950(4)	0,1980(3)	56(1)
O(2)	1,1810(5)	0,8589(4)	0,2359(3)	66(1)
O(3)	1,1282(5)	0,7102(4)	0,1168(4)	61(1)
N(1)	1,0543(6)	0,8994(4)	0,0818(3)	55(1)
P(1)	0,7711(1)	0,9823(1)	0,3530(1)	32(1)
C(11)	0,8959(4)	1,0532(4)	0,3151(3)	37(1)
C(12)	0,9121(5)	1,0596(5)	0,2311(4)	45(1)
C(13)	1,0141(6)	1,1133(5)	0,2053(4)	52(1)
C(14)	1,0974(5)	1,1606(5)	0,2624(4)	49(1)
C(15)	1,0806(5)	1,1554(5)	0,3454(4)	50(1)
C(16)	0,9810(6)	1,1028(5)	0,3733(4)	50(1)
C(21)	0,6429(4)	0,9693(4)	0,2738(3)	35(1)
C(22)	0,6493(5)	0,8976(5)	0,2134(4)	49(1)
C(23)	0,5512(6)	0,8882(6)	0,1509(4)	57(2)
C(24)	0,4484(5)	0,9482(6)	0,1485(4)	53(2)
C(25)	0,4411(6)	1,0202(6)	0,2076(4)	57(2)
C(26)	0,5379(5)	1,0321(5)	0,2703(4)	45(1)
C(31)	0,7213(4)	1,0412(4)	0,4438(3)	36(1)
C(32)	0,6967(6)	1,1408(5)	0,4425(4)	49(1)
C(33)	0,6577(7)	1,1862(5)	0,5121(5)	58(2)
C(34)	0,6461(6)	1,1346(6)	0,5856(4)	60(2)
C(35)	0,6762(7)	1,0376(6)	0,5881(4)	58(2)
C(36)	0,7096(6)	0,9908(5)	0,5167(4)	46(1)
C(41)	0,8297(5)	0,8638(4)	0,3819(3)	36(1)
C(42)	0,9593(5)	0,8433(5)	0,3880(3)	43(1)

C(43)	1,0008(6)	0,7513(5)	0,4144(4)	54(2)
C(44)	0,9153(8)	0,6819(5)	0,4331(4)	57(2)
C(45)	0,7853(7)	0,7017(5)	0,4273(5)	57(2)
C(46)	0,7420(6)	0,7925(5)	0,4009(4)	50(1)

6.3.26. (PPh₄)₂[(O₃Os≡N)₂PtCl₂] (24)

Tabelle 117: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in (PPh₄)₂[(O₃Os≡N)₂PtCl₂]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pt(1)	0,5000	0,5000	0,5000	50(1)
Os(1)	0,4273(1)	0,3183(1)	0,3417(1)	47(1)
Cl(4)	0,2893(3)	0,5502(3)	0,5052(2)	73(1)
O(1)	0,3726(8)	0,2130(6)	0,3854(6)	63(2)
O(2)	0,5691(8)	0,2947(7)	0,3007(5)	66(2)
O(3)	0,3186(8)	0,3610(8)	0,2650(6)	74(3)
N(1)	0,4489(9)	0,3998(7)	0,4159(6)	55(2)
P(1)	0,7283(2)	0,4830(2)	0,1468(2)	38(1)
C(11)	0,7790(9)	0,5416(7)	0,0544(6)	39(2)
C(12)	0,806(1)	0,6406(8)	0,0573(7)	55(3)
C(13)	0,845(1)	0,6869(9)	-0,0136(8)	64(3)
C(14)	0,852(1)	0,633(1)	-0,0851(7)	61(3)
C(15)	0,823(1)	0,537(1)	-0,0864(7)	61(3)
C(16)	0,789(1)	0,4906(9)	-0,0167(7)	51(3)
C(21)	0,8551(9)	0,4704(7)	0,2254(6)	39(2)
C(22)	0,961(1)	0,5325(9)	0,2303(7)	49(3)
C(23)	1,057(1)	0,519(1)	0,2915(8)	63(3)
C(24)	1,049(1)	0,449(1)	0,3502(7)	58(3)
C(25)	0,945(1)	0,390(1)	0,3493(8)	64(3)
C(26)	0,843(1)	0,3989(8)	0,2866(8)	54(3)
C(31)	0,602(1)	0,5550(7)	0,1838(6)	41(2)

C(32)	0,585(1)	0,5616(8)	0,2664(7)	49(3)
C(33)	0,484(1)	0,6156(9)	0,2923(7)	57(3)
C(34)	0,402(1)	0,6626(8)	0,2340(8)	53(3)
C(35)	0,421(1)	0,6574(9)	0,1528(8)	56(3)
C(36)	0,520(1)	0,6047(9)	0,1260(7)	55(3)
C(41)	0,669(1)	0,3644(8)	0,1185(6)	44(2)
C(42)	0,541(1)	0,3426(8)	0,1118(7)	52(3)
C(43)	0,500(1)	0,2514(9)	0,0862(8)	62(3)
C(44)	0,585(1)	0,1819(9)	0,0680(8)	68(4)
C(45)	0,713(1)	0,2011(8)	0,0732(8)	59(3)
C(46)	0,757(1)	0,2913(8)	0,1000(8)	58(3)

6.3.27. (PPh₄)₂[(O₃Os≡N)₂PtBr₂] (25)

Tabelle 118: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in (PPh₄)₂[(O₃Os≡N)₂PtBr₂]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Os	0,0733(1)	0,1808(1)	0,1568(1)	32(1)
Pt	0,0000	0,0000	0,0000	27(1)
Br	0,2196(1)	-0,0540(1)	-0,0036(1)	45(1)
P	-0,2262(2)	0,0177(2)	0,3546(1)	22(1)
O(1)	-0,0689(7)	0,2072(6)	0,1970(5)	45(2)
O(2)	0,1326(8)	0,2846(6)	0,1124(6)	57(2)
O(3)	0,1795(8)	0,1375(7)	0,2336(5)	61(2)
N	0,0598(9)	0,1095(8)	0,0904(5)	55(3)
C(11)	-0,1655(8)	0,1345(6)	0,3824(5)	26(2)
C(12)	-0,0340(9)	0,1540(7)	0,3877(6)	32(2)
C(13)	0,009(1)	0,2443(8)	0,4133(7)	44(3)
C(14)	-0,074(1)	0,3152(8)	0,4325(6)	45(3)
C(15)	-0,203(1)	0,2980(7)	0,4270(7)	44(3)
C(16)	-0,249(1)	0,2067(7)	0,4030(7)	39(2)

C(21)	-0,1035(8)	-0,0562(6)	0,3170(5)	25(2)
C(22)	-0,0195(9)	-0,1045(7)	0,3735(6)	36(2)
C(23)	0,0797(9)	-0,1582(8)	0,3457(7)	38(2)
C(24)	0,0969(9)	-0,1635(7)	0,2630(7)	36(2)
C(25)	0,013(1)	-0,1168(8)	0,2063(7)	45(3)
C(26)	-0,087(1)	-0,0626(7)	0,2334(6)	35(2)
C(31)	-0,2803(8)	-0,0394(6)	0,4460(5)	24(2)
C(32)	-0,285(1)	0,0122(8)	0,5190(6)	37(2)
C(33)	-0,325(1)	-0,0331(9)	0,5881(6)	47(3)
C(34)	-0,359(1)	-0,1274(8)	0,5871(7)	44(3)
C(35)	-0,352(1)	-0,1808(8)	0,5154(7)	45(3)
C(36)	-0,3127(9)	-0,1369(7)	0,4450(6)	33(2)
C(41)	-0,3533(8)	0,0320(7)	0,2759(5)	27(2)
C(42)	-0,3467(9)	0,1057(7)	0,2183(6)	37(2)
C(43)	-0,442(1)	0,1178(8)	0,1560(7)	44(3)
C(44)	-0,544(1)	0,0571(9)	0,1529(6)	46(3)
C(45)	-0,553(1)	-0,0166(9)	0,2079(7)	46(3)
C(46)	-0,4581(9)	-0,0297(8)	0,2701(6)	36(2)

6.3.28. (PPh₄)[O₃Os≡N-IrCl(COD)] (26)

Tabelle 119: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in (PPh₄)[O₃Os≡N-IrCl(COD)]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Os	0,4143(1)	0,9924(1)	0,5898(1)	43(1)
Ir	0,1990(1)	1,0282(1)	0,6846(1)	55(1)
Cl	0,3153(5)	1,2024(3)	0,7001(1)	134(2)
O(1)	0,6580(8)	0,9937(6)	0,5877(2)	74(2)
O(2)	0,319(1)	1,0870(6)	0,5591(2)	92(3)
O(3)	0,341(1)	0,8668(5)	0,5783(2)	86(3)

N	0,343(1)	1,0249(6)	0,6353(2)	53(2)
P	0,6326(2)	1,0142(1)	0,4136(1)	37(1)
C(11)	0,789(1)	1,0750(6)	0,4483(2)	38(2)
C(12)	0,780(1)	1,0535(6)	0,4879(2)	43(2)
C(13)	0,907(1)	1,1031(6)	0,5125(2)	50(2)
C(14)	1,044(1)	1,1748(7)	0,4981(2)	51(2)
C(15)	1,050(1)	1,1977(7)	0,4592(2)	50(2)
C(16)	0,926(1)	1,1466(6)	0,4341(2)	44(2)
C(21)	0,780(1)	0,9537(6)	0,3771(2)	40(2)
C(22)	0,914(1)	0,8768(6)	0,3887(2)	45(2)
C(23)	1,034(1)	0,8300(7)	0,3622(3)	56(2)
C(24)	1,022(1)	0,8615(7)	0,3234(3)	59(2)
C(25)	0,891(1)	0,9353(7)	0,3115(3)	64(2)
C(26)	0,769(1)	0,9830(7)	0,3381(2)	56(2)
C(31)	0,482(1)	0,9141(6)	0,4361(2)	37(2)
C(32)	0,357(1)	0,9506(7)	0,4645(2)	49(2)
C(33)	0,235(1)	0,8750(7)	0,4827(2)	51(2)
C(34)	0,243(1)	0,7668(7)	0,4714(3)	51(2)
C(35)	0,367(1)	0,7314(7)	0,4435(3)	57(2)
C(36)	0,489(1)	0,8050(6)	0,4255(2)	43(2)
C(41)	0,485(1)	1,1159(5)	0,3920(2)	35(2)
C(42)	0,515(1)	1,2255(6)	0,3962(2)	46(2)
C(43)	0,397(1)	1,3000(6)	0,3778(3)	55(2)
C(44)	0,216(1)	1,1573(7)	0,3517(2)	52(2)
C(46)	0,330(1)	1,0806(7)	0,3694(2)	47(2)
C(1)	-0,032(1)	1,0420(9)	0,7247(3)	78(3)
C(2)	0,121(1)	1,000(1)	0,7439(3)	116(6)
C(3)	0,151(3)	0,878(2)	0,7546(4)	171(11)
C(4)	0,126(4)	0,807 (1)	0,7227(6)	241(17)
C(5)	0,145(3)	0,8575(9)	0,6815(4)	131(8)
C(6)	0,019(2)	0,9068(9)	0,6634(3)	98(5)
C(7)	-0,190(2)	0,921(1)	0,6768(3)	114(5)
C(8)	-0,202(1)	0,9731(8)	0,7147(3)	76(3)

6.3.29. (PPh₄)[O₃Os(μ-N)IrCl₂(Cp*)] (27)Tabelle 120: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm²] der Atome in (PPh₄)[O₃Os≡N-IrCl₂(Cp*)]. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U _{eq}
Os	0,5670(1)	0,4840(1)	0,8349(1)	29(1)
O(1)	0,6573(3)	0,4876(5)	0,8020(2)	49(1)
O(2)	0,5260(4)	0,6603(5)	0,8424(2)	54(1)
O(3)	0,4727(3)	0,3758(6)	0,8022(2)	55(1)
N	0,6082(3)	0,4085(6)	0,8943(2)	36(1)
Ir	0,6452(1)	0,2691(1)	0,9556(1)	28(1)
Cl(1)	0,7908(1)	0,2359(2)	0,9293(1)	42(1)
Cl(2)	0,7161(1)	0,4750(2)	1,0090(1)	36(1)
C(1)	0,5030(4)	0,1861(6)	0,9517(2)	28(1)
C(2)	0,5579(4)	0,0781(6)	0,9304(2)	32(1)
C(3)	0,6359(4)	0,0346(7)	0,9722(2)	37(1)
C(4)	0,6327(4)	0,1206(7)	1,0176(2)	35(1)
C(5)	0,5497(4)	0,2140(6)	1,0047(2)	31(1)
C(6)	0,4134(4)	0,2578(7)	0,9212(2)	39(1)
C(7)	0,5321(5)	0,0186(7)	0,8759(3)	46(2)
C(8)	0,7091(5)	-0,0780(8)	0,9690(3)	58(2)
C(9)	0,7019(5)	0,1150(9)	1,0704(3)	52(2)
C(10)	0,5168(5)	0,3172(7)	1,0416(2)	39(1)
P	0,4980(1)	0,9498(2)	0,6762(1)	29(1)
C(11)	0,5955(4)	0,9673(6)	0,7327(2)	29(1)
C(12)	0,6369(4)	0,8440(7)	0,7586(2)	35(1)
C(13)	0,7139(4)	0,8601(8)	0,8013(2)	40(2)
C(14)	0,7458(4)	0,9983(8)	0,8179(2)	44(2)
C(15)	0,7037(4)	1,1225(7)	0,7920(2)	37(1)
C(16)	0,6289(4)	1,1090(7)	0,7492(2)	35(1)
C(21)	0,5283(4)	1,0459(6)	0,6227(2)	30(1)
C(22)	0,4584(4)	1,0977(7)	0,5811(2)	38(1)
C(23)	0,4839(5)	1,1622(8)	0,5389(2)	47(2)

C(24)	0,5789(5)	1,1736(8)	0,5379(2)	48(2)
C(25)	0,6482(5)	1,1201(8)	0,5786(2)	44(2)
C(26)	0,6239(4)	1,0556(7)	0,6213(2)	34(1)
C(31)	0,3899(4)	1,0221(7)	0,6886(2)	34(1)
C(32)	0,3900(4)	1,1181(8)	0,7299(2)	42(2)
C(33)	0,3071(5)	1,1747(9)	0,7374(3)	52(2)
C(34)	0,2211(5)	1,1373(9)	0,7040(3)	51(2)
C(35)	0,2199(5)	1,0417(8)	0,6632(3)	49(2)
C(36)	0,3029(4)	0,9834(8)	0,6558(2)	41(2)
C(41)	0,4776(4)	0,7587(7)	0,6604(2)	34(1)
C(42)	0,4352(6)	0,6704(8)	0,6912(3)	53(2)
C(43)	0,4219(7)	0,5221(9)	0,6813(3)	67(2)
C(44)	0,4509(6)	0,4631(9)	0,6391(3)	64(2)
C(45)	0,4917(6)	0,5496(9)	0,6069(3)	61(2)
C(46)	0,5061(5)	0,6981(7)	0,6177(3)	43(2)

6.3.30. [(Ph₃Sb)₂Cl₃Os≡N-IrCl(COD)] (28)

Tabelle 121: Lage und Auslenkungsparameter U_{eq} [10pm^2] der Atome in [(Ph₃Sb)₂Cl₃Os≡N-IrCl(COD)] (28). (Standardabweichung in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Os	0,2544(1)	0,2428(1)	0,3038(1)	30(1)
N	0,4094(6)	0,2717(6)	0,3156(4)	27(2)
Rh	0,5806(1)	0,2912(1)	0,3236(1)	35(1)
Cl(1)	0,0390(2)	0,1678(2)	0,2575(2)	44(1)
Cl(2)	0,2291(2)	0,2028(2)	0,4347(1)	45(1)
Cl(3)	0,1787(2)	0,4289(2)	0,3526(1)	47(1)
Cl(4)	0,5966(3)	0,1998(3)	0,1900(1)	57(1)
Sb(1)	0,2749(1)	0,0158(1)	0,2668(1)	33(1)
C(11)	0,2639(9)	-0,0760(9)	0,1461(5)	41(2)

C(12)	0,169(1)	-0,051(1)	0,0918(6)	51(3)
C(13)	0,157(1)	-0,115(1)	0,0153(6)	61(3)
C(14)	-0,234(1)	0,200(1)	0,0099(7)	75(4)
C(15)	0,326(1)	-0,225(1)	0,0419(7)	64(3)
C(16)	0,340(1)	-0,164(1)	0,1208(7)	53(3)
C(21)	0,4407(9)	-0,0405(8)	0,3168(5)	35(2)
C(22)	0,5514(9)	-0,0430(9)	0,2799(6)	43(2)
C(23)	0,655(1)	-0,081(1)	0,3140(6)	52(3)
C(24)	0,650(1)	-0,116(1)	0,3868(7)	51(3)
C(25)	0,540(1)	-0,114(1)	0,4251(6)	54(3)
C(26)	0,434(1)	-0,0773(9)	0,3893(6)	45(2)
C(31)	0,1431(9)	-0,0908(8)	0,3152(6)	39(2)
C(32)	0,0605(9)	-0,046(1)	0,3709(6)	47(2)
C(33)	-0,012(1)	-0,122(1)	0,4035(7)	52(3)
C(34)	-0,004(1)	-0,239(1)	0,3812(7)	64(3)
C(35)	0,073(1)	-0,285(1)	0,3233(8)	66(3)
C(36)	0,151(1)	-0,2086(9)	0,2907(7)	50(3)
Sb(2)	0,2558(1)	0,3191(1)	0,1669(1)	32(1)
C(41)	0,4049(8)	0,4472(8)	0,1712(5)	36(2)
C(42)	0,420(1)	0,5365(9)	0,2371(6)	48(2)
C(43)	0,508(1)	0,625(1)	0,2368(7)	55(3)
C(44)	0,583(1)	0,624(1)	0,1743(7)	54(3)
C(45)	0,569(1)	0,533(1)	0,1098(7)	57(3)
C(46)	0,4787(9)	0,443(1)	0,1072(6)	48(3)
C(51)	0,2610(8)	0,2120(8)	0,0509(5)	34(2)
C(52)	0,1598(9)	0,2105(9)	-0,0039(6)	44(2)
C(53)	0,159(1)	0,140(1)	-0,0796(6)	55(3)
C(54)	0,257(1)	0,0723(9)	-0,1006(6)	47(3)
C(55)	0,3606(9)	0,076(1)	-0,0474(6)	46(2)
C(56)	0,3608(9)	0,1455(9)	0,0288(6)	46(2)
C(61)	0,1080(8)	0,4235(8)	0,1467(5)	36(2)
C(62)	-0,0124(9)	0,403(1)	0,1661(6)	49(3)
C(63)	-0,103(1)	0,476(1)	0,1534(7)	55(3)
C(64)	-0,078(1)	0,570(1)	0,1194(7)	55(3)

C(65)	0,040(1)	0,593(1)	0,0992(7)	57(3)
C(66)	0,1352(9)	0,520(1)	0,1121(6)	49(3)
C(1)	0,787(1)	0,343(1)	0,3370(9)	71(4)
C(2)	0,771(1)	0,239(1)	0,3591(8)	63(3)
C(3)	0,765(1)	0,219(1)	0,4430(9)	86(5)
C(4)	0,692(1)	0,307(1)	0,4960(7)	71(4)
C(5)	0,580(1)	0,343(1)	0,4535(6)	49(3)
C(6)	0,579(1)	0,439(1)	0,4189(6)	53(3)
C(7)	0,690(1)	0,519(1)	0,4129(8)	68(4)
C(8)	0,809(1)	0,459(1)	0,393(1)	88(5)

7. Literaturverzeichnis

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chemie*. **1981**, *93*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413.
- [2] V. K. Langmuir, *Nucl. Med. Biol.*, **1992**, *19*, 213.
- [3] W. A. Nugent, J. M. Mayer, Metal-Ligand Multiple Bonds.
- [4] W. Liese, K. Dehnicke, R. D. Rogers, R. Shakir, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1061.
- [5] J. Chatt, C. D. Falk, G. J. Leigh, R. J. Paske, *J. Chem. Soc. A*. **1969**, 2288.
- [6] J. Fritsche, H. Struve, *J. Prakt. Chem.* **1847**, *41*, 97.
- [7] W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1973**, 418.
- [8] M. Hörner, K.-P. Frank, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41B*, 423.
- [9] W. P. Griffith, N. T. McManus, A. C. Skapsi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1984**, 434.
- [10] S. Schwarz, Untersuchung zur Reaktivität von Nitridokomplexen, Zulassungsarbeit **2000**.
- [11] K. Dehnicke, H. Prinz, W. Kafitz, R. Kujanek, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1*, 20.
- [12] U. Abram, F. J. Kohl, K. Öfele, W. A. Herrmann, A. Voigt, R. Kirmse, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1998**, *624*, 934.
- [13] U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, *Inorg. Chem. Comm.*, **1998**, 213.
- [14] U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Voigt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 231.
- [15] Persönliche Mitteilung von K. Dehnicke an J. Strähle.
- [16] G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 60.
- [17] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chemie*. **1992**, *104*, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955.
- [18] N. M. Doherty, S. C. Critchlow, *J. Amer. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7906.
- [19] H. H. Eysel, E. Guggolz, M. Kopp, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. All. Chem.* **1983**, *499*, 31.
- [20] P. Colamarino, P. L. Orioli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1656.
- [21] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [22] Persönliche Mitteilung von Markus Richter.
- [23] Persönliche Mitteilung von Mathias Bauer.
- [24] M. Richter, Dissertation, Universität Tübingen **2004**.

- [25] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Band, Enke-Verlag Stuttgart, **1981**.
- [26] A. R. Siedle, R. A. Newmark, A. A. Kruger, L.H.Pignolet, *Inorg. Chem* **1981**, 20, 3399.
- [27] F. Hori, K. Matsumoto, S. Ooi, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 138.
- [28] W. Kafitz, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 490, 175.
- [29] A. Haug, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 931.
- [30] E. Gauch, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1153.
- [31] A. Hagenbach, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1613.
- [32] A. Hagenbach, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 726.
- [33] A. F. Wells, *Z. Kristallogr.* **1938**, 100 A, 189.
- [34] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1944.
- [35] W. Liese, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33B(9), 1061.
- [36] K. Dehnicke, W. Liese, P. Köhler, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32B(12), 1487.
- [37] U. Müller, W. Kafitz, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 501, 69.
- [38] F. Weller, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 484, 124.
- [39] V. M. Deflon, Dissertation, Universität Tübingen **1998**.
- [40] K.-P. Frank, J. Strähle, J. Weidlein, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35B, 300.
- [41] M. Hörner, K.-P. Frank, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41B, 423.
- [42] G. Meyer, *Adv. Synth. Reac. Sol.*, **1994**, 2, 1.
- [43] M. Hörner, Dissertation, Universität Tübingen **1985**.
- [44] K. Dehnicke, W. Kolitsch, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32B, 1485.
- [45] W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1315.
- [46] D. Pawson, W. P. Griffith, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, 10, 253.
- [47] K. W. Given, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem*, **1977**, 16, 2982.
- [48] R. Mattes, M. Moumen, I. Pernoll, *Z. Naturforsch.* **1975**, 30B, 210.
- [49] Persönliche Mitteilung von H. G. von Schnering an K. Dehnicke.
- [50] T. Godemeyer, A. Berg, H.-D. Groß U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40B, 999.
- [51] W. Haberditzl, *Magnetochemie*, Akademie-Verlag, Berlin **1968**.
- [52] B. Schmid, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 624, 1429.
- [53] E. Gauch, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1313.
- [54] E. Gauch, H. Hoppe, J. Strähle, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593-549, 175.
- [55] A. Haug, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1746.
- [56] B. Schmid, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1111.

- [57] A. Hagenbach, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1181.
- [58] S. Ritter, R. Hübener, U. Abram, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 2047.
- [59] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 828.
- [60] J. Chatt, B.T. Heaton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 274.
- [61] E. Forsellini, U. Casellato, R. Graziani, L. Magon, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 3081.
- [62] H. Zeng, W.-H. Leung, J. L. C. Chim, W. Lai, C.-H. Lam, I. D. Williams, W.-T. Wong, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 306, 184.
- [63] W.-H. Leung, J. L. C. Chim, W. Lai, L. Lam, W.-T. Wong, W. H. Chan, C.-H. Yeung, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 290, 28.
- [64] P. Belser, A. von Zelewsky, M. Zehnder, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3098.
- [65] F. A. Cotton, M. Matusz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5761.
- [66] M. E. Gress, C. Creutz, C. O. Quicksall, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1522.
- [67] M. A. Bennett, G. B. Robertson, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, C41.
- [68] M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, A. K. Smith, P. A. Tucker, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2353.
- [69] B. Schmidt-Brücken, Dissertation, Universität Tübingen **2000**.
- [70] U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 318.
- [71] A. J. Blake, G. A. Heath, G. Smith, L. J. Yellowlees, D. W. A. Sharp, *Acta Cryst.*, **1988**, C44, 1836
- [72] J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. (A)*. **1970**, 2239.
- [73] D. E. Wigley, *Progr. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 239.
- [74] K. D. Karlin, *Progress Inorg. Chem.*, **1994**, 42, 409.
- [74] U. Wittern, J. Strähle, U. Abram, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50B(7), 997.
- [75] D. Bright, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 709.
- [76] W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem Rev.*, **1980**, 31, 123.
- [77] D. Bright, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 703.
- [78] D. Bright, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1099.
- [79] A. Werner, K. Dinklage, *Chem. Ber.*, **1901**, 34, 2698.
- [80] U. Müller, F. Bollmann, E. J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 370, 238.
- [81] W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1350.
- [82] W.-H. Leung, J. L. C. Chim, W.-T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3153.
- [83] W.-H. Leung, J. L. C. Chim, W.-T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3277.
- [84] W.-H. Leung, J. L. C. Chim, W.-T. Wong, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6382.
- [85] D. Pawson, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 417.

- [86] D. L. Thorn, T. H. Tulip, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 2022.
- [87] J.A. Kaduk, J. A. Ibers, *Isr. J. Chem.*, **1977**, *15*, 143.
- [88] A. F. Clifford, C. S. Kobajashi, *Inorg. Synth.* **1960**, *6*, 204.
- [89] G. Winkhaus, H. Singer, *Chem. Berichte*, **1966**, *99*, 3610.
- [90] A. Voigt, U. Abram, P. Strauch, R. Kirmse, *Inorg. Chim. Acta.*, **1998**, *271*, 200.
- [91] A. L. Spek, PLATON, *FORTTRAN-Programm zur Berechnung kristallographischer Daten*, University of Utrecht **1996**.
- [92] E. Keller, SCHAKAL'99, *Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen*, Universität Freiburg **1999**.
- [93] W. Herrendorf, HABITUS, *Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur*, Dissertation, Karlsruhe **1993**.
- [94] G. M. Sheldrick, SHELXS-, *FORTTRAN-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997** bzw. **1986**.
- [95] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *FORTTRAN-Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [96] A. L. Spek, HELENA, *Program for data reduction of CAD4 data*, Lab. for Crystal- and Structural Chemistry, University of Utrecht, **1993**.
- [97] M. Kretschmar, Programm CHECK, Universität Tübingen, **1996**.
- [98] W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **1959**, *12*, 609.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, M. Baumann, R. Bilger, D. Christen, H. Clement, W. Dittrich, H. Eckstein, A. Fässler, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, W.-D. Hartmann, V. Hoffmann, R. Hübener, G. Jung, S. Kemmler-Sack, R. Kleiner, D. Krug, H. Krüger, N. Kuhn, E. Lindner, O. Lutz, M. E. Maier, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, H. Müther, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, H. Pfister, H. Pommer, E. Schweda, B. Speiser, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller, T. Ziegler, C. Zimmermann.