[Cp*Fe(η⁵-P₅)] und [Cp*Ru(η⁵-P₅)] als Edukte für die Synthese homo- und heterometallischer Ruthenium-Phosphor-Cluster

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern zur Verleihung des akademischen Grades "Doktor der Naturwissenschaften" genehmigte Dissertation (D 386)

> vorgelegt von Dipl.-Chem. Birgit Koch aus Mehlingen

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. O. J. Scherer Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.4.2001

Kaiserslautern 2001

Dekan: Prof. Dr. Dr. D. Schrenk

Prüfungskommission:

Vorsitzender:	Prof. DrIng. S. Ernst
1.Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Sitzmann
	in Vertretung von Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Preuss

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen August 1996 und März 2001 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

Meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer, danke ich sehr herzlich für den mir gewährten Freiraum bei der Bearbeitung des Themas und für seine unterstützende und motivierende Begleitung.

Herrn Prof. Dr. H. Sitzmann danke ich für seine bereitwillige Vertretung von Herrn Prof. Scherer während dessen gesundheitlich bedingter Abwesenheit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Pentaphosphametallocene	1
1.2	P ₅ -Koordinationstypen	3
1.3	Die Geometrie des Dreiecksdodekaeders	5
1.4	Cluster mit dreiecksdodekaedrischer Gerüststruktur	7
2	Problemstellung	9
3	Eigene Ergebnisse	10
3.1	Photochemische Umsetzung von $[{Cp^{R}Ru(CO)_{2}}] (Cp^{R} = Cp'', Cp^{*})$ (1a,b)	
	mit weißem Phosphor	10
3.1.1	Cophotolyse von $[{Cp''Ru(CO)_2}_2]$ (1a) und P ₄	10
3.1.2	Cophotolyse von $[{Cp*Ru(CO)_2}_2]$ (1b) und P ₄	10
3.2	Thermische Umsetzung von $[{Cp''Ru(CO)_2}_2]$ (1a) mit weißem Phosphor	12
	a) In Xylol	12
	b) In Dekalin	12
3.2.1	$[Cp"Ru(\eta^5-P_5)] (\mathbf{3a})$	13
3.2.1.1	Eigenschaften	13
3.2.1.2	NMR-Spektroskopie	13
3.2.1.3	Massenspektrometrie	14
3.2.1.4	Strukturvorschlag	14
3.2.2	$[Cp''_2Ru_2P_4]$ (4a)	15
3.2.2.1	Eigenschaften	15
3.2.2.2	NMR-Spektroskopie	15
3.2.2.3	Massenspektrometrie	16
3.2.2.4	Strukturvorschlag	17
3.3	Thermische Umsetzung von [{ $Cp''Ru(CO)_2$ }](1a) mit [$Cp*Fe(\eta^5-P_5)$] (2b)	19
	a) In Xylol	19
	b) In Dekalin	19

3.3.1	$[{Cp*Fe}_{2}{Cp"Ru}P_{5}]$ (8)	21
3.3.1.1	Eigenschaften	21
3.3.1.2	Molekülstruktur von [{Cp*Fe}2{Cp"Ru}P5] (8) im Kristall	21
3.3.1.3	NMR-Spektroskopie	25
3.3.1.4	Massenspektrometrie	28
3.3.2	$[{Cp''Ru}_{2}{Cp*Fe}_{5}](7)$	29
3.3.2.1	Eigenschaften	29
3.3.2.2	Molekülstruktur von [$\{Cp''Ru\}_2\{Cp^*Fe\}P_5$] (7) im Kristall	29
3.3.2.3	NMR-Spektroskopie	33
3.3.2.4	Massenspektrometrie	35
3.3.3	$[{Cp''Ru}_{3}P_{5}]$ (6)	37
3.3.3.1	Eigenschaften	37
3.3.3.2	Molekülstruktur von [{Cp"Ru} ₃ P ₅] (6) im Kristall	37
3.3.3.3	NMR-Spektroskopie	41
3.3.3.4	Massenspektrometrie	44
3.3.4	Der P ₅ -Ligand der dreiecksdodekaedrischen Cluster $6, 7$ und 8	45
3.3.5	$[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2})_{2}]$ (9)	48
3.3.5.1	Eigenschaften	48
3.3.5.2	NMR-Spektroskopie	48
3.3.5.3	Massenspektrometrie	50
3.3.5.4	Strukturvorschlag	51
3.4	Thermische Umsetzung von [$\{Cp^{R}Ru(CO)_{2}\}_{2}$] ($Cp^{R}=Cp^{*},Cp^{*}$) (1b ,c)	
	mit $[Cp^*Ru(\eta^5-P_5)]$ (3b)	53
3.4.1	Cothermolyse von [{ $Cp*Ru(CO)_2$ }] (1b) und[$Cp*Ru(\eta^5-P_5)$] (3b)	53
3.4.1.1	$[Cp*_2Ru_2P_4]$ (4b)	53
3.4.1.1.1	Eigenschaften	53
3.4.1.1.2	NMR-Spektroskopie	53
3.4.1.1.3	Massenspektrometrie	54
3.4.1.1.4	Strukturvorschlag	54
3.4.1.2	$[{Cp*Ru}_{3}(P_{4})(P)]$ (17b)	55
3.4.1.2.1	Eigenschaften	55
3.4.1.2.2	NMR-Spektroskopie	55
3.4.1.2.3	Massenspektrometrie	58
3.4.1.2.4	Strukturvorschlag	58

3.4.2	Cothermolyse von [{ $Cp^*Ru(CO)_2$ }] (1c) und [$Cp^*Ru(\eta^5-P_5)$] (3b)	60
3.5	Orientierende Versuche zur Reaktivität von $[{Cp*Fe}_2{Cp"Ru}P_5]$ (8)	
	und $[{Cp''Ru}_{3}{Cp^{*}Fe}(P_{2})_{2}]$ (9)	63
3.5.1	Umsetzung von [$\{Cp^*Fe\}_2\{Cp^{''}Ru\}P_5$] (8) mit [W(CO) ₅ (thf)]	63
3.5.1.1	Eigenschaften von [{ $Cp*Fe$ }_{2}{ $Cp"Ru$ }P ₅ { $W(CO)_5$ }] (19)	63
3.5.1.2	Spektroskopische Charakterisierung	
	von [{ $Cp*Fe$ } ₂ { $Cp"Ru$ }P ₅ { $W(CO)_5$ }] (19)	63
3.5.2	Oxidation von [$\{Cp^*Fe\}_2\{Cp^{''}Ru\}P_5$] (8) mit gelbem Schwefel	
	bzw. grauem Selen	66
3.5.3	Sulfurierung von [$\{Cp^{*}Ru\}_{3}\{Cp^{*}Fe\}(P_{2})_{2}$] (9) mit gelbem Schwefel	68
3.5.3.1	Eigenschaften der Sulfurierungsprodukte	
	$[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}P_{4}S_{n}] (n = 1-3) (21-23)$	69
3.5.3.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Sulfurierungsprodukte	
	$[{Cp"Ru}_{3}{Cp*Fe}P_{4}S_{n}] (n = 1-3) (21-23)$	69
4	Experimenteller Teil	74
4.1	Analysemethoden	74
4.1.1	Infrarot-Spektroskopie	74
4.1.2	NMR-Spektroskopie	74
4.1.3	Massenspektrometrie	75
4.1.4	Elementaranalyse	75
4.1.5	Kristallstrukturanalysen	75
4.2	Ausgangsverbindungen	76
4.3	Versuchsbeschreibungen	76
4.3.1	Synthese von $[{Cp''Ru(CO)_2}_2]$ (1a)	77
4.3.2	Synthese von $[Cp*Ru(\eta^5-P_5)]$ (3b)	78
4.3.3	Photochemische Umsetzung von $[{Cp^{R}Ru(CO)_{2}}_{2}]$ (1a,b)	
	mit weißem Phosphor	79
4.3.3.1	$[{Cp''Ru(CO)_2}_2] (1a) + P_4$	79
4.3.3.2	$[{Cp*Ru(CO)_2}_2] (1b) + P_4$	80
4.3.4	Thermische Umsetzung von $[{Cp''Ru(CO)_2}_2]$ (1a) mit weißem Phosphor	80
	a) In Xylol	80

	b) In Dekalin	80
4.3.5	Thermische Umsetzung von [{ $Cp''Ru(CO)_2$ }] (1a) mit [$Cp*Fe(\eta^5-P_5)$] (2b)	81
	a) In Xylol	81
	b) In Dekalin	81
4.3.6	Thermische Umsetzung von [$\{Cp^{R}Ru(CO)_{2}\}_{2}$] ($Cp^{R} = Cp^{*}, Cp^{*}$) (1b , c)	
	mit $[Cp*Ru(\eta^{5}-P_{5})]$ (3b)	84
4.3.6.1	Cothermolyse von [{ $Cp*Ru(CO)_2$ }] (1b) und [$Cp*Ru(\eta^5-P_5)$] (3b)	84
4.3.6.2	Cothermolyse von [{ $Cp^*Ru(CO)_2$ }] (1c) und [$Cp^*Ru(\eta^5-P_5)$] (3b)	84
4.3.7	Umsetzung von [$\{Cp*Fe\}_2\{Cp"Ru\}P_5$] (8) mit [W(CO) ₅ (thf)]	85
4.3.8	Versuche zur Oxidation von $[{Cp*Fe}_2{Cp"Ru}P_5]$ (8)	86
4.3.8.1	Umsetzung von 8 mit gelbem Schwefel	86
4.3.8.2	Umsetzung von 8 mit grauem Selen	86
4.3.9	Sulfurierung von $[{Cp"Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2})_{2}]$ (9) mit gelbem Schwefel	87
4.3.9.1	Herstellung von [$\{Cp"Ru\}_3\{Cp*Fe\}(P_2S)(P_2)$] (21) und	
	$[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2}S)_{2}]$ (22)	87
4.3.9.2	Herstellung von [$\{Cp''Ru\}_3\{Cp^*Fe\}(P_2S_2)(P_2S)$] (23)	88
5	Zusammenfassung	89
6	Literaturverzeichnis	94

Abkürzungsverzeichnis

amu	atomare Masseneinheiten
AT	Aufnahmetemperatur
CI	Chemische Ionisation
COSY	2D-Correlated Spectroscopy
Ср	η ⁵ -Cyclopentadienyl
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
Cp*'	η^5 -Ethyltetramethylcyclopentadienyl
Cp'	η^5 -Tertiärbutylcyclopentadienyl
Cp"	η^5 -1,3-Ditertiärbutylcyclopentadienyl
Cp'''	η^5 -1,2,4-Tritertiärbutylcyclopentadienyl
Cp^4	η^5 -Tetraisopropylcyclopentadienyl
Δ	thermische Umsetzung
$\Delta\delta$	Differenz chemischer Verschiebungen
e	Elektron bzw. Elementarladung
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EXSY	2D-Exchange Spectroscopy
GE	Gerüstelektronen
GEP	Gerüstelektronenpaare
I _{rel.}	relative Intensität
MS	Massenspektrometrie
ν	Wellenzahl
QT	Temperatur der Ionenquelle
THF	Tetrahydrofuran als Lösungsmittel
thf	Tetrahydrofuran als Ligand
tripod	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan [$(Ph_2PCH_2)_3C(CH_3)$]
VE	Valenzelektronen
vs.	versus
Zentr.	Zentrum eines cyclischen Liganden
[]	Verweis auf das Literaturverzeichnis

1a	$[{Cp''Ru(CO)_2}_2]$
1b	$[{Cp*Ru(CO)_2}_2]$
1c	$[{Cp*{\mathcal{R}}u(CO)_2}_2]$
2a	$[Cp"Fe(\eta^5-P_5)]$
2b	$[Cp*Fe(\eta^5-P_5)]$
2c	$[Cp*'Fe(\eta^5-P_5)]$
3a	$[Cp''Ru(\eta^5-P_5)]$
3b	$[Cp*Ru(\eta^5-P_5)]$
3c	$[Cp*'Ru(\eta^5-P_5)]$
4 a	$[Cp''_2Ru_2P_4]$
4b	$[Cp*_2Ru_2P_4]$
4c	$[Cp*'_2Ru_2P_4]$
4d	$[Cp*Cp*Ru_2P_4]$
5a	$[{Cp''Fe}_2(\mu-\eta^{4:4}-P_4)]$
5b	$[Cp*_2Fe_2P_4]$
5c	$[Cp*'_2Fe_2P_4]$
6	$[{Cp''Ru}_{3}P_{5}]$
7	$[{Cp''Ru}_2{Cp*Fe}P_5]$
8	$[{Cp*Fe}_2{Cp"Ru}P_5]$
9	$[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2})_{2}]$
10	$[{CpFe}_4(P_2)_2]$
11b	$[{Cp*Fe}_{3}P_{5}]$
11c	$[{Cp*'Fe}_{3}P_{5}]$
12	$[{Cp*Co}_{3}(\mu-\eta^{2:2}-P_{2})(\mu_{3}-\eta^{2:1:1}-P_{2})_{2}]$
13	$[\{Cp^*(CO)_2Nb\}\{Cp^*Nb\}\{Cp^{"}(CO)Ta\}(\mu_3-\eta^{2:1:1}-P_2)_2]$
14	$[{(tripod)Co}_{2}(\mu-\eta^{3:3}-EtP_{3})]^{2+}$
15	$[{Cp*Mo}_{2}(\mu-\eta^{2:2}-PS)(\mu-\eta^{3:3:1}-P_{3}){Cr(CO)_{5}}]$

Verzeichnis der Verbindungen

16	$[{Cp*Fe}{Cp''Ta}{Cp''(CO)_2Ta}(P_3)(P_2)]$
16	$[{Cp*Fe}{Cp"Ta}{Cp"(CO)_2Ta}(P_3)(P_2$

- **17b** $[{Cp*Ru}_3(P_4)(P)]$
- **17c** $[{Cp*Ru}_3(P_4)(P)]$
- **17d** $[{Cp*Ru}_2{Cp*Ru}(P_4)(P)]$
- **17e** $[{Cp*Ru}{Cp*Ru}_2(P_4)(P)]$
- **18c** $[{Cp*Fe}_3(P_4)(P){Mo(CO)_5}]$
- **19** $[{Cp*Fe}_{2}{Cp"Ru}P_{5}{W(CO)_{5}}]$
- 20 $[{Cp*Fe}_2{Cp"Ru}P_5Se]$
- 21 $[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2}S)(P_{2})]$
- 22 $[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2}S)_{2}]$
- 23 $[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2}S_{2})(P_{2}S)]$

1 Einleitung

1.1 Pentaphosphametallocene

Die Entdeckung des ersten Pentaphosphaferrocenderivats $(\mathbf{I})^{[1]}$ im Jahre 1987 hatte weitreichende Bedeutung für die Forschung auf dem Gebiet komplexchemisch stabilisierter substituentenfreier P_n-Liganden^[2,3,4]. Die dem Ferrocen^[5] analoge Verbindung **I** ist nicht nur ein eindrucksvolles Beispiel für die Anwendbarkeit des Konzepts der Isolobalanlogie^[6], sie zeichnet sich darüber hinaus durch eine bemerkenswerte Reaktivität aus, die die Synthese vielfältiger Komplex- und Clusterverbindungen mit substituentenfreien P_n-Liganden ermöglichte.^[4]

I läßt sich durch thermische Umsetzung von $[{Cp*Fe(CO)_2}_2]$ mit weißem Phosphor in guter Ausbeute synthetisieren.^[1,7,8,9]



Analog entstehen die Pentaphosphametallocene [Cp*M(η^5 -P₅)] (M = Ru, Os) (**II**, **III**) bei der Cothermolyse von [{Cp*M(CO)₂}₂] (M = Ru,Os) und P₄.^[8,10] Beim Übergang zu den höheren Homologen des Eisens werden jedoch zunehmend drastischere Reaktionsbedingungen – höhere Reaktionstemperatur bzw. längere Reaktionszeit – benötigt und gleichzeitig deutlich geringere Ausbeuten erhalten.

Die Übertragung der cyclo- P_5 -Einheit von I auf ein {Cp*Ru}- bzw. {Cp*Os}-Fragment^[10] stellt eine verbesserte Synthesemethode für das Pentaphospharuthenocen II bzw. -osmocen III dar.



Alle drei Sandwichkomplexe sind thermisch stabil und können an Luft gehandhabt werden. Sie wurden in Form ihrer Cp^* '-Derivate^[7,10] –im Falle von I auch als $Cp^{"-[11]}$ und Cp^4 -Derivat^[12]- röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

1.2 P₅-Koordinationstypen

Reaktionen des Pentaphosphaferrocens **I** können unter Erhalt des P₅-Ringes (unter Erhalt oder Verlust seiner Planarität), unter Ringöffnung oder Ringabbau verlaufen. Anhand der Komplexe **IV** bis **XI** ^[9,13,14,15,16] sollen hier die daraus hervorgegangenen P₅-Koordinationstypen vorgestellt werden.



In den Komplexen IV bis VII liegt wie in I ein planarer (IV, V) bzw. nahezu planarer (VI, VII), sandwichartig koordinierter P₅-Ring vor. Dieser fungiert im 30 VE-Tripeldecker $IV^{[13]}$ als Mitteldeck. In $V^{[13]}$ werden freie Elektronenpaare von I zur terminalen (η^1 -) Koordination an 16 VE-Komplexfragmente herangezogen. VI^[9] zeigt die ungewöhnliche

 $\eta^{5:2}$ -Koordination des cyclo-P₅-Liganden. In **VII**^[14] sind sogar zwei P-P-Bindungen sideon (η^2 : η^2) an ein zweikerniges Metallkomplexfragment koordiniert.



Der P₅-Ring in **VIII**^[15] besitzt envelope-Konformation, **IX**^[15] enthält eine cisoide P₅-Kette. Durch Insertion eines {Cp"Ta(CO)₂}-Fragments in die P₅-Kette von **IX** entsteht der Komplex **X** mit einer P₂- und einer P₃-Einheit.^[16] In **XI**^[14] sind die fünf Phosphoratome in Form einer trigonal pyramidalen P₄-Einheit und eines einzelnen Phosphoratoms in ein cubanartiges Gerüst integriert.

1.3 Die Geometrie des Dreiecksdodekaeders

Aus regelmäßigen Polygonen aufgebaute Polyeder bilden die Grundlage für die Beschreibung von Koordinationsgeometrien.^[17] Man unterscheidet dabei drei Gruppen:

Die regelmäßigen Polyeder, wohlbekannt als die "Platonischen Körper" (Tetraeder, Oktaeder, Cubus, Ikosaeder und Pentagondodekaeder), sind von identischen Flächen begrenzt. Außerdem sind alle Ecken äquivalent, d.h. sie sind Treffpunkte der gleichen Anzahl von Kanten.

Auch bei den halbregelmäßigen Polyedern sind alle Ecken äquivalent, jedoch sind verschiedene regelmäßige Polygone als Begrenzungsflächen erlaubt. Zu dieser Gruppe gehören Prismen, Antiprismen und 13 "Archimedische Körper".

Zalgaller entwickelte 1969 weitere 92 Polyeder aus der einzigen Bedingung, daß ihre Begrenzungsflächen (beliebige) regelmäßige Vielecke sind.^[18] Alle diese Polyeder besitzen mindestens zwei verschiedene Arten von Ecken. Zu dieser Gruppe gehört das Dreiecksdodekaeder (Zalgaller-Polyeder Nr. 84).

Die Koordinationsgeometrie realer Moleküle zeigt in aller Regel Abweichungen von den zu Grunde liegenden Idealkörpern.^[17] Hoard und Silverton lieferten bereits 1963 eine Charakterisierung des Dreiecksdodekaeders, die sich an der Struktur des $[Mo(CN)_8]^4$ -Ions orientiert^[19] und im Vergleich zur Zalgaller'schen Definition weiter gefaßt ist. Darauf bezieht sich die folgende Darstellung.



Abbildung 1: Das Dreiecksdodekaeder (Hoard und Silverton 1963^[19])

Das Dreiecksdodekaeder (Abbildung 1) läßt sich aus dem Cubus, dem Acht-Ecken-Polyeder höchster Symmetrie (O_h), durch Verzerrung ableiten. Man erhält es, indem man dem Würfel zwei sich durchdringende Tetraeder einbeschreibt, von denen man eines streckt (A) und das andere staucht (B).^[17]

Das Dreiecksdodekaeder besitzt D_{2d} -Symmetrie, d.h. je vier Ecken (A bzw. B) sind äquivalent. Die mit A bezeichneten Ecken sind Treffpunkte von vier Kanten, was in Clustern einer Konnektivität von vier entspricht. In den mit B bezeichneten Ecken treffen sich fünf Kanten, einer Konnektivität von fünf entsprechend. Die volle D_{2d} -Symmetrie erlaubt zwei verschiedene Abstände Z····A und Z····B zwischen dem Polyederzentrum Z und den Ecken und vier verschiedene Kantenlängen a(2), b(4), m(4) und g(8); dabei ist in Klammern die Häufigkeit des Auftretens der betreffenden Kantenlänge angegeben. Die genaue Gestalt des Dreiecksdodekaeders ist durch das Streckenverhältnis ZA/ZB und die Winkel α und β , die die Geraden ZA und ZB mit der Hauptdrehachse einschließen, bestimmt (vgl. Abbildung 1).

Man kann sich das Dreiecksdodekaeder auch aus zwei aufeinander senkrecht stehenden Trapezen BAAB zusammengesetzt denken, deren Schnittgerade mit der Hauptdrehachse zusammenfällt. Diese Betrachtungsweise beinhaltet ein nützliches Kriterium zur Identifizierung dreiecksdodekaedrischer Koordinationsgeometrie bei verzerrten Strukturen: Die Abweichung von den "Besten Ebenen" für die Trapeze sollte möglichst gering sein, und ihr Schnittwinkel sollte 90° betragen.^[20]

1.4 Cluster mit dreiecksdodekaedrischer Gerüststruktur

In Tabelle 1 sind röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Cluster mit dreiecksdodekaedrischer Gerüststruktur zusammengestellt. Neben A_8 -Molekülen treten am häufigsten Verbindungen vom A_4B_4 -Typus auf, was auch am besten mit der für das Dreiecksdodekaeder zu fordernden D_{2d} -Symmetrie vereinbar ist.

allg. Zus'-	Verbindung	Besetzung der Polyeder-		GEP	Lit.
setzung		Konn. 4	Konn. 5		
A ₈	B_8Cl_8 (XII)	je 4 x	a BCl (2)	8 = n ^{*)}	[21]
A_4B_4	[{CpCo} ₄ {BH} ₄] (XIII)	4 x BH (2)	4 x CoCp (2)	8 = n	[22]
A ₈	$[H_8Cu_8(Ph_2P(CH_2)_3PPh_2)_4] (\textbf{XIV})$	je 4 x Cul	$H(Ph_2PR)$ (2)	8 = n	[23]
A_4B_4	$[{CpFe}_4(E_2)_2];$	4 x E (3)	4 x FeCp (1)	8 = n	[24]
	E=P(XV), As=(XVI)				
A_4B_4	$[{CpFe}_4(P_2X_2)_2];$	4 x P (3)	4 x FeCp (1)	8 = n	[24]
	X=S(XVIIa),Se(XVIIb)				
A ₈	$[B_8H_8]^{2-}$ (XVIII)	je 4 x	x BH (2)	9 = n + 1	[25]
A ₆ A'B	$[(BH)_6(BI)CH]^{-}$ (XIXa)	1 x CH (3)	4 x BR (2)	9 = n+1	[26]
	bzw.	3 x BR (2)			
A ₅ A' ₂ B	$[(\mathbf{BH})_5(\mathbf{BI})_2\mathbf{CH}]^{-}(\mathbf{XIXb})$				
A_6B_2	$[{BH}_{6}{CMe}_{2}](XX)$	2 x CMe (3)	4 x BH (2)	9 = n+1	[27]
		2 x BH (2)			
A_4B_4	$[{CpNi}_{4}{BH}_{4}]$ (XXI)	4 x NiCp (3)) 4 x BH (2)	10 = n+2	[28]
A_4B_4	$[{iPr_3PCu}_4(Te_2)_2]$ (XXII)	4 x Te (4)	4 x CuPPr ₃ (1)	10 = n+2	[29]

Tabelle 1:	Beispiele röntgenstrukturanalytisch charakterisierter Cluster
	mit dreiecksdodekaedrischer Gerüststruktur

*) n = Zahl der Polyederecken

Nur die borreichen Verbindungen **XVIII** bis $XX^{[25,26,27]}$ besitzen die nach den Wade-Mingos-Regeln^[30,31] für das closo-Dreiecksdodekaeder zu erwartende Zahl von 9 GEP (n+1 GEP).

In Polyedern mit verschiedenen Gerüstbausteinen besetzen die Fragmente, die die meisten Gerüstelektronen zur Verfügung stellen, bisher ausschließlich die Ecken mit der Konnektivität vier; die elektronenärmeren Fragmente sind vorrangig in Ecken der Konnektivität fünf zu finden.

Im Nickel-Komplex **XXI**^[28] (n+2 GEP) sind gegenüber dem Cobalt-Komplex **XIII**^[22] (n GEP) Übergangsmetallkomplexfragmente und BH-Bausteine gegeneinander vertauscht. Diese Strukturvariation und die Abweichung von den Wade-Mingos-Regeln war Gegenstand verschiedener theoretischer Betrachtungen.^[32]

Mit den Verbindungen **XV** bis **XVII** sind auch Übergangsmetall-Pnicogen-Cluster mit Dreiecksdodekaedergerüst und zwar vom hypercloso-Typ bekannt.^[24]

2 Problemstellung

Neben der Synthese der Pentaphospharuthenocene $[Cp^{R}Ru(\eta^{5}-P_{5})]$ $(Cp^{R} = Cp^{*}, Cp^{*})^{[7,8,10]}$ ist die Ru-P_n-Chemie – im Gegensatz zur Fe-P_n-Chemie^[4,8,12,33,34] – bisher wenig erforscht.

In der vorliegenden Arbeit sollte das Reaktionsverhalten von $[{Cp''Ru(CO)_2}_2]$ (1a) gegenüber weißem Phosphor sowie $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ (2b) untersucht werden.

Im Einzelnen war von Interesse, ob bei der photochemischen Umsetzung mit weißem Phosphor Parallelen zu der unter mechanistischen Gesichtspunkten interessanten analogen Reaktion von $[{Cp"Fe(CO)_2}_2]^{[35]}$ auftreten. Weitere – thermische – Reaktionen sollten zeigen, ob mit den gegebenen Metall-Ligand-Kombinationen neue Koordinationsformen von P_n-Einheiten – gegebenenfalls in Clustergerüste integriert – realisiert werden können.

In der Umsetzung mit $[{Cp^{R}Ru(CO)_{2}}_{2}]$ (Cp^R = Cp*, Cp*') (**1b**,c) sollte erstmals $[Cp^{*}Ru(\eta^{5}-P_{5})]$ (**3b**) als Edukt eingesetzt werden.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Photochemische Umsetzung von [{Cp^RRu(CO)₂}₂] (Cp^R = Cp'', Cp*) (1a,b) mit weißem Phosphor

3.1.1 Cophotolyse von $[{Cp''Ru(CO)_2}_2]$ (1a) und P₄

Bestrahlt man eine Lösung von [{Cp"Ru(CO)₂}₂] (**1a**) und der drei- bis vierfachen Stoffmenge an weißem Phosphor in Toluol bzw. Tetrahydrofuran, so beobachtet man einen Farbübergang von gelborange nach dunkelrot. Bereits nach 10 bis 15 Minuten können die Carbonylbanden des Edukts im IR-Spektrum kaum noch detektiert werden; stattdessen erkennt man zwei neue Banden im für terminale CO-Liganden typischen Bereich bei 2016 und 1968 cm⁻¹. Die ³¹P-NMR-Rohspektren zeigen neben einem sehr intensiven Singulett bei ca. -520 ppm, das nicht umgesetztem weißem Phosphor zuzuordnen ist, allenfalls Andeutungen von Produktsignalen. Auch die Verringerung des P₄-Überschusses durch Absublimieren im Hochvakuum führt nicht zu einer nennenswerten Intensitätssteigerung bei Produktsignalen. Zwei nur schwer detektierbare, triplettartige Signale bei ca. -102 ppm und -327 ppm¹), die eine Kopplungskonstante von 183 Hz aufweisen, könnten darauf hindeuten, daß unter anderem Spuren einer Verbindung [{Cp"(CO)₂Ru}₂(μ - η ¹: η ¹-P₄)] mit P₄-Butterflygerüst gebildet werden (vgl. [{Cp"(CO)₂Fe}₂(μ - η ¹: η ¹-P₄)]^[35,36]: δ ³¹P[ppm]¹) = -84.2(t), -325.5(t); ¹J_{PP}[Hz] = -186). Eine säulenchromatographische Aufarbeitung des Produktgemischs an Kieselgel liefert keine phosphorhaltigen Fraktionen.

3.1.2 Cophotolyse von $[{Cp*Ru(CO)_2}_2]$ (1b) und P₄

Die Bestrahlung einer Lösung von [{ $Cp*Ru(CO)_2$ }_2] (1b) und der dreifachen molaren Menge P₄ in Toluol bzw. Tetrahydrofuran läßt eine Farbänderung von orange nach dunkelrot erkennen. Nach einer Reaktionszeit von 10 bis 15 Minuten sind die Eduktcarbonylbanden im IR-Spektrum nur noch mit geringer Intensität zu detektieren; neue Banden werden im Bereich für terminale CO-Liganden bei 2007 und 1959 cm⁻¹ beobachtet. Die ³¹P-NMR-Rohspektren zeigen neben einem sehr intensiven P₄-Signal allenfalls Andeutungen von Produktsignalen. Auch die Verringerung der eingesetzten Menge an P₄ (1b/P₄ = 1:1 bei Reaktionsführung in Tetrahydrofuran) führt nicht zu einer höheren Intensität von Produktsignalen. Zwei nur schwer detektierbare, triplettartige Signale bei –64 ppm und -331 ppm¹⁾ mit einer Kopplungskonstante von 183 Hz könnten vermuten lassen, daß unter anderem Spuren einer Verbindung [{Cp*(CO)₂Ru}₂(μ - η ¹: η ¹-P₄)] mit P₄-Butterflygerüst auftreten (vgl. [{Cp*(CO)₂Fe}₂(μ - η ¹: η ¹-P₄)]^[33,37]: δ ³¹P[ppm]¹⁾ = -43.0(t); -332.8(t); ¹J_{PP}[Hz] = -185). Säulenchromatographische Aufarbeitungsversuche (an Kieselgel und basischem Aluminiumoxid) liefern keine phosphorhaltigen Fraktionen.

Komplexe des Typs $[{Cp^{R}(CO)_{2}Fe}_{2}(\mu-\eta^{1}:\eta^{1}-P_{4})]$ mit einem durch Übergangsmetallkomplexfragmente stabilisierten Tetraphosphabicyclobutangerüst konnten bislang nur durch Verwendung sterisch aufwendiger alkylsubstituierter Cyclopentadienylliganden $Cp^{R} = Cp^{""}$, Cp^{4} , Cp^{5} analysenrein und in größeren Ausbeuten isoliert und für $Cp^{R} = Cp^{""}$ röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.^[11,12]

3.2 Thermische Umsetzung von [{Cp''Ru(CO)₂}₂] (1a) mit weißem Phosphor

a) In Xylol

Setzt man [{Cp"Ru(CO)₂}₂] (**1a**) mit einem dreifachen molaren Überschuß an weißem Phosphor in siedendem Xylol (ca. 140 °C) um, so beobachtet man über einen Zeitraum von 2 bis 3 Tagen eine schleichende Farbänderung von gelborange nach dunkelrot. Parallel dazu nehmen die CO-Banden des Edukts im IR-Spektrum nur sehr langsam ab. Nach ca. 1 Woche – das Ruthenium-Dimer hat bei weitem noch nicht abreagiert – wird die Reaktion abgebrochen. Im ³¹P-NMR-Rohspektrum erkennt man neben dem intensiven Singulett des nicht umgesetzten weißen Phosphors bei ca. –520 ppm nur sehr schwache Signale bei ca. 98 ppm und 2 ppm¹), die auf Spuren der Verbindungen [Cp"Ru(η^5 -P₅)] (**3a**) und [Cp"₂Ru₂P₄] (**4a**) hindeuten (Darstellung und Charakterisierung s. b)).

b) In Dekalin

Bringt man [{Cp"Ru(CO)₂}₂] (**1a**) mit dem dreifachen molaren Überschuß an P₄ in siedendem Dekalin (ca. 190 °C) zur Reaktion, so können [Cp"Ru(η^5 -P₅)] (**3a**) in 5,8 % und [Cp"₂Ru₂P₄] (**4a**) in 16,7 % Ausbeute isoliert werden.^[38]

$$[\{Cp''Ru(CO)_{2}\}_{2}] \xrightarrow{P_{4}} [Cp''Ru(\eta^{5}-P_{5})] + [Cp''_{2}Ru_{2}P_{4}]$$

1a 3a 4a

Noch während der Aufheizphase setzt eine Farbvertiefung ein, die kontinuierlich von gelborange in ein dunkles Rot bis Braun führt. Im IR-Spektrum beobachtet man eine stetige Abnahme der Carbonylbanden von **1a**, die um so schleppender verläuft, je weiter die Reaktion fortgeschritten ist. Nach ca. 18 Stunden ist die zu den verbrückenden CO-Gruppen gehörige Bande nicht mehr detektierbar und die Reaktion wird abgebrochen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel ergibt mit reinem Petrolether eine gelbe Fraktion von **3a** und mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch eine gelbbraune Fraktion von **4a**.

 $^{^{1)}}$ in C₆D₆

Im ³¹P-NMR-Reaktionsspektrum wird die Bildung weiterer Produkte nachgewiesen; diese können jedoch aufgrund zu geringer Konzentration nicht isoliert werden. Es kann lediglich das Signalmuster von [{Cp"Ru}₃P₅] (**6**) (s. Kap.3.3.3) identifiziert werden.

3.2.1 [Cp''Ru(η^5 -P₅)] (3a)

3.2.1.1 Eigenschaften

Nach Entfernen des Lösungsmittels liegt **3a** als orangegelber, mikrokristalliner Feststoff vor. Durch Umkristallisieren (n-Hexan, 0 °C) erhält man orangefarbene, verwachsene Kristalle. Die Verbindung ist luftstabil. In unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan und n-Hexan löst sie sich mäßig, in Toluol gut und in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Dichlormethan sehr gut.

3.2.1.2 NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3a** zeigt den für einen Cp"-Liganden in symmetrischer Umgebung charakteristischen Signalsatz. Man erkennt Triplett, Dublett und Singulett im Integralverhältnis 1:2:18 (Tabelle 2).

Tabelle 2: NMR-Daten von [Cp''Ru(η⁵-P₅)] (3a); δ[ppm], J[Hz] (C₆D₆, RT, ¹H: 200.13 MHz, ³¹P: 81.01 MHz)

¹ H-NMR	³¹ P-NMR
4.42 (t, ${}^{4}J_{HH}$ =1.7, 1H)	97.6 (s)
4.14 (d, ⁴ J _{HH} =1.7, 2H)	
0.95 (s, 18H)	

Das ³¹P-NMR-Spektrum enthält lediglich ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 98 ppm. Es zeigt somit gute Übereinstimmung mit den Spektren der Pentaphospharuthenocenderivate [$Cp^{R}Ru(\eta^{5}-P_{5})$] ($Cp^{R} = Cp^{*}, Cp^{*'}$) (**3b**,**c**)^[7], deren cyclo-P₅-Einheiten bei ca. 84 ppm in Resonanz treten (s. Tabelle 3). Gegenüber dem Pentaphosphaferrocenderivat [$Cp''Fe(\eta^{5}-P_{5})$] (**2a**)^[36,39] erscheint **3a** im ³¹P-NMR-Spektrum ca. 70 ppm hochfeldverschoben. Ein Hochfeldshift in dieser Größenordnung beim Übergang von Eisen zum schwereren Homologen Ruthenium wurde bereits bei den Pentaphosphametallocenen **2b,c** und **3b,c** beobachtet.^[7]

Verbindung	³¹ P-NMR	Lit.
$[Cp''Ru(\eta^{5}-P_{5})]$ (3a)	97.6 (s)	[38]
$[Cp*Ru(\eta^{5}-P_{5})]$ (3b)	83.8 (s)	[7]
$[Cp*'Ru(\eta^5-P_5)]$ (3c)	84.4 (s)	[7]
$[Cp''Fe(\eta^{5}-P_{5})]$ (2a)	169.0 (s)	[36]
$[Cp*Fe(\eta^{5}-P_{5})]$ (2b)	153.0 (s)	[7]
$[Cp*Te(\eta^{5}-P_{5})]$ (2c)	152.8 (s)	[7]

Tabelle 3: 31 P-NMR-Daten von [Cp''Ru(η^5 -P5)] (3a) mit Vergleichsdaten;
 δ [ppm] (C6D6, RT, 81.01 MHz)

3.2.1.3 Massenspektrometrie

Im Massenspektrum von **3a** (EI: 70eV, QT = 200 °C, AT = 120 °C) ergibt das Molekülion bei m/z = 434 amu (M⁺, I_{rel.} = 100 %) den einzigen signifikanten Peak. Ein Fragment mit m/z = 57 amu (C₄H₉⁺, I_{rel.} = 13.9 %) könnte sowohl einem Tertiärbutyl-Kation, das vom Liganden abgespalten wurde, zuzuordnen sein als auch aus Lösungsmittelspuren stammen.

3.2.1.4 Strukturvorschlag

3a besitzt sowohl in seinen Eigenschaften als auch in den spektroskopischen Daten große Ähnlichkeit mit den Pentaphospharuthenocenen $[Cp^{R}Ru(\eta^{5}-P_{5})]$ ($Cp^{R} = Cp^{*}$, $Cp^{*'}$) (**3b**,**c**)^[7]. Es sollte sich bei **3a** somit um einen weiteren Vertreter dieser Klasse von Sandwich-Komplexen handeln, bei denen das zentrale Rutheniumatom von einem Cyclopentadienyl- und einem Pentaphospholyldeck eingeschlossen ist.



Abbildung 2: Strukturvorschlag für 3a

Da von **3a** bisher keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten wurden, bleibt die konformative Anordnung der Fünfringliganden ungeklärt.

3.2.2 $[Cp''_2Ru_2P_4]$ (4a)

3.2.2.1 Eigenschaften

Der Zweikernkomplex **4a** fällt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als brauner Feststoff an. Unter sorgfältigem Luftausschluß kann er monatelang ohne erkennbare Zersetzungserscheinungen gelagert werden. **4a** ist in Pentan mäßig, in Toluol gut und in Diethylether oder Dichlormethan sehr gut löslich.

3.2.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ¹H-NMR-Spektrum von **4a** detektiert man drei Singuletts im Integralverhältnis 1:2:18 (s. Tabelle 4). Dies deutet auf äquivalente Cp"-Liganden in symmetrischer Umgebung hin. Die Feinaufspaltung der Ringprotonen ist nicht aufgelöst; sie erscheinen als breite Singuletts.

Tabelle 4: NMR-Daten von [Cp''₂Ru₂P₄] (4a); δ[ppm], ω_{1/2}[Hz] (C₆D₆, RT, ¹H: 200.13 MHz, ³¹P: 81.01 MHz)

¹ H-NMR	³¹ P-NMR	
4.92 (s, br, 2H)	1.9 (s)	
4.52 (s, br, 4H)	$\omega_{1/2} = 55$	
1.16 (s, 36H)		

Im ³¹P-NMR-Spektrum von **4a** findet man bei Raumtemperatur ein verbreitertes Singulett bei 2 ppm, das im Vergleich zum Singulett des Pentaphospharuthenocens **3a** um 96 ppm hochfeldverschoben ist (vgl. Hochfeldshift von [{Cp"Fe}₂(μ - $\eta^{4:4}$ -P₄)] (**5a**)^[35,33] um 86 ppm im Vergleich zu [Cp"Fe(η^{5} -P₅)] (**2a**)^[36,39]) (Tabelle 5). Gegenüber dem bei Raumtemperatur sehr breiten Signal von [{Cp"Fe}₂(μ - $\eta^{4:4}$ -P₄)] (**5a**) zeigt **4a** eine Hochfeldverschiebung von ca. 80 ppm. Dies fügt sich in den bereits in der Reihe der Pentaphosphametallocene [Cp^RM(η^{5} -P₅)] (M = Fe, Ru, Os) beobachteten Trend -Verschiebung der ³¹P-NMR-Resonanz zu höherem Feld beim Übergang zum schwereren Homologen – ein.^[10]

Tabelle 5: 31 P-NMR-Daten von [Cp''_2Ru2P4] (4a) mit Vergleichsdaten;
 δ [ppm] (C6D6, RT, 81.01 MHz)

Verbindung	³¹ P-NMR	Lit.
$[Cp''_2Ru_2P_4]$ (4a)	1.9 (s, br)	[38]
$[Cp''Ru(\eta^{5}-P_{5})]$ (3a)	97.6 (s)	[38]
$[\{Cp"Fe\}_2(\mu-\eta^{4:4}\text{-}P_4)] (\textbf{5a})$	83.0 (s,vbr)	[33]
$[Cp''Fe(\eta^{5}-P_{5})]$ (2a)	169.0 (s)	[36]

Erniedrigt man die Meßtemperatur schrittweise bis auf einen Wert von 190 K¹, so erfährt die ³¹P-Resonanz von **4a** zunehmende Verbreiterung bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme bis sie schließlich nicht mehr detektiert werden kann. Nahe 190 K liegt demnach Koaleszens vor. Eine Aufspaltung in 2 Signalgruppen, wie sie für [{Cp"Fe}₂(μ - η ^{4:4}-P₄)] (**5a**)^[35,33] beobachtet wurde, wird hier nicht erreicht.

Auch im ¹H-NMR-Spektrum findet man bei abnehmender Temperatur Signalverbreiterung und Intensitätsabnahme. Dies könnte auf eine gehinderte Rotation der Cp"-Liganden um die Ru-Cp"_{Zentr.}–Achse hindeuten. Das ursprüngliche Signalmuster ist bei 190 K noch erkennbar.

3.2.2.3 Massenspektrometrie

Das EI-Massenspektrum von **4a** (s. Tabelle 6) zeigt den Molpeak bei m/z = 682 amu als Basispeak. Darüber hinaus detektiert man bei m/z = 341 amu mit sehr geringer relativer Intensität das zweifach positiv geladene Molekülion, dessen Isotopenverteilung durch Isotopenpeaks im Abstand von 0.5 amu gekennzeichnet ist.

¹⁾ Lösungsmittel: Toluol-d₈

Meßreihen bei verschiedenen Frequenzen (161.97 und 81.01 MHz für ³¹P, 400.13 und 200.13 MHz für ¹H) zeigen keine signifikanten Unterschiede.

Fragment	m/z [amu]	Relative Intensität [%]
$M^+ = [Cp''_2Ru_2P_4]^+$	682	100.0
$M^{2+} = \left[Cp''_2 Ru_2 P_4 \right]^{2+}$	341	4.5
$[C_4H_9]^+$	57	23.7

Tabelle 6: Ausgewählte massenspektrometrische Daten von $[Cp''_2Ru_2P_4]$ (4a)EI – MS: 70 eV, QT = 220°C, AT = 20°C

3.2.2.4 Strukturvorschlag

Auf Grund der Parallelen – sowohl in den spektroskopischen Daten als auch in den Eigenschaften – zur röntgenstrukturanalytisch charakterisierten, homologen Eisenverbindung [{Cp"Fe}₂(μ - $\eta^{4:4}$ -P₄)] (**5a**)^[35,33], liegt es nahe, für **4a** eine analoge Struktur zu postulieren (Abbildung 3 **A**).

Struktur **A** kann als pseudo-Tripeldeckerkomplex aufgefaßt werden, dessen "Mitteldeck" von einer μ - $\eta^{4:4}$ -gebundenen s-cis-Tetraphosphabutadiendiyleinheit gebildet wird. Durch Ausbildung einer Metall-Metall-Einfachbindung genügen die Metallkomplexfragmente (formal) der 18 VE-Regel. Die ³¹P-NMR-spektroskopischen Befunde könnten unter Berücksichtigung der temperaturvariablen Messungen – in Analogie zu **5a** – durch eine Bindungsfluktuation im P₄-Gerüst gedeutet werden.

Der durch **A** repräsentierte Strukturtyp ist auch für das Cp^{'''}-Derivat des Eisenzweikernkomplexes^[11,12], [{Cp^{'''}Fe}₂(μ - η ^{4:4}-P₄)] (**3d**), kristallstrukturanalytisch belegt.



Abbildung 3: Strukturvorschläge für 4a

Da von **4a** bisher keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten wurden, kann die Strukturalternative **B** nicht ausgeschlossen werden. Sie enthält anstelle einer cisoiden P₄-Kette (vgl. **A**) zwei μ - $\eta^{2:2}$ -P₂-Liganden, die jeweils formal als 4 e-Donor fungieren. Eine solche Struktur schlagen Dahl et al. in Analogie zum kristallstrukturanalytisch gesicherten [{Cp*Co}₂(μ - $\eta^{2:2}$ -P₂)₂] für [Cp*₂Fe₂P₄] (**5b**) vor.^[40] Beide Verbindungen zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein Singulett, das im Falle des Eisen-Komplexes **5b** -wie bei **4a**- verbreitert vorliegt.

3.3 Thermische Umsetzung von $[{Cp''Ru(CO)_2}_2](1a)$ mit $[Cp*Fe(\eta^5-P_5)]$ (2b)

a) In Xylol

Erhitzt man [{Cp"Ru(CO)₂}₂] (**1a**) und [Cp*Fe(η^5 -P₅)] (**2b**) auf ca. 140 °C, so ist die Abnahme der CO-Banden von **1a** im IR-Spektrum selbst nach einer Reaktionszeit von 23 Stunden kaum wahrnehmbar. Im ³¹P-NMR-Rohspektrum erkennt man neben dem Singulett des Edukts **2b** wenige sehr intensitätsschwache Signale, von denen eines dem Pentaphospharuthenocen [Cp"Ru(η^5 -P₅)] (**3a**) zugeordnet werden kann. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung lassen sich auf Grund zu geringer Konzentrationen keine Produkte isolieren.

b) In Dekalin

Bei der Cothermolyse äquimolarer Mengen [{ $Cp''Ru(CO)_2$ }_2] (1a) und [$Cp*Fe(\eta^5-P_5)$](2b) in siedendem Dekalin entstehen die Komplexe 3a, 4a und 6 bis 9.^[38]

Nach ca. 16 Stunden hat das Edukt **1a** nahezu vollständig abreagiert (IR-Kontrolle), woraufhin die Reaktion abgebrochen wird. Es treten keine neuen CO-Absorptionen auf. Der vom Edukt **2b** herrührende Grünstich des Reaktionsgemischs ist schon nach wenigen Stunden einem dunklen Braun gewichen.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel ergibt mit Petrolether als erste Fraktion ein Gemisch aus $[Cp''Ru(\eta^5-P_5)]$ (**3a**) und **2b**; Petrolether/Toluol 5:1 eluiert $[Cp''_2Ru_2P_4]$ (**4a**) in 4.3 % Ausbeute¹⁾. Beide Komplexe **3a** und **4a** können nach Cothermolyse von **1a** und weißem Phosphor analysenrein und in besserer Ausbeute gewonnen werden (s. Kap. 3.2). Bei zunehmendem Toluolanteil des Eluens erhält man nacheinander die schwarzbraune Fraktion eines Gemischs aus $[{Cp''Ru}_3P_5]$ (**6**) und $[{Cp''Ru}_2{Cp*Fe}P_5]$ (**7**) und eine oliv- bis schwarzgrüne Fraktion von $[{Cp*Fe}_2{Cp''Ru}P_5]$ (**8**) in 22.1 % Ausbeute. Mit einem Toluol/Diethylether-Gemisch eluiert man schließlich eine rotbraune Fraktion, die $[{Cp''Ru}_3{Cp*Fe}(P_2)_2]$ (**9**) in 13.7 % Ausbeute enthält.

Das Substanzgemisch 6/7 wird erneut einer Säulenchromatographie – diesmal an basischem Aluminiumoxid – unterworfen. Bei langsamer Elution wird zunächst 6 als

¹⁾ Die Ausbeuten beziehen sich hier auf die Phosphor-Stoffmenge des Edukts **2b**.



3.3.1 $[{Cp*Fe}_{2}{Cp''Ru}P_{5}](8)$

3.3.1.1 Eigenschaften

Die oliv- bis schwarzgrüne Verbindung **8** kann kurzfristig an Luft gehandhabt werden. Im Verlauf von Stunden zersetzt sie sich allerdings unter Braunfärbung. Bei sorgfältigem Luftausschluß kann **8** monatelang ohne erkennbare Zersetzungserscheinungen gelagert werden. In unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan besitzt **8** eine geringe Löslichkeit; in Toluol oder Diethylether ist die Verbindung mäßig, in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Tetrahydrofuran mäßig bis gut löslich. Durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten n-Heptanlösung auf Raumtemperatur – außerdem durch wiederholtes Abtrennen der Mutterlauge und Kühlen auf –20 °C – können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

3.3.1.2 Molekülstruktur von [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅] (8) im Kristall

Für **8** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Abbildung 4 zeigt die Molekülstruktur von **8**. Abbildung 5 gibt das Schweratomgerüst von **8** und zum Vergleich von $[{CpFe}_4(P_2)_2]$ (**10**)^[24] (einschließlich der mittleren Bindungabstände) wieder. In Tabelle 7 sind ausgewählte Strukturdaten zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **8** sind dem Anhang zu entnehmen.

8 besitzt wie $10^{[24]}$ eine dreiecksdodekaedrische Gerüststruktur. Die in einem Dreiecksdodekaeder zu diskutierenden Trapeze RuP1P2P3 und Fe1P5P4Fe2 bilden – wie zu fordern (vgl. Kap. 1.3) – zwei aufeinander senkrecht stehende Ebenen (Diederwinkel 89.9°); die maximale Abweichung von den besten Ebenen ist mit jeweils ca. 0.01 Å vernachlässigbar. Formal erhält man das Schweratomgerüst von **8** aus dem von **10**, indem man die Eisenatome zweier einander gegenüberliegender Ecken durch ein Ruthenium- und ein Phosphoratom ersetzt, so daß im idealisierten Dreiecksdodekaeder äquivalente Positionen unterschiedlich besetzt sind. Infolgedessen weist das Fe₂RuP₅-Gerüst von **8** nur näherungsweise C₈-Symmetrie auf, während das Fe₄P₄-Gerüst von **10** (im Rahmen der Fehlergrenzen) der vollen D_{2d}-Symmetrie des Dreieckdodekaeders genügt. Berücksichtigt man die Ligandsphäre (s. Anordnung des Cp"-Liganden), so besitzt **8** im Kristall keine Symmetrie.



Abbildung 4: Molekülstruktur von 8 im Kristall



Abbildung 5: Schweratomgerüst von 8 und von [{CpFe}₄(P₂)₂] (10)^[24] mit mittleren Bindungsabständen

Bindungsabstände [Å] (Standardabweichungen)					
M - M		P – P			
Fe1-Ru	2.8299(6)	P1-P2	2.1837(13)		
Fe2-Ru	2.8843(6)	P2-P3	2.1465(13)		
M – P		P3-P4	2.4524(12)		
Ru-P1	2.3027(8)	P3-P5	2.4523(12)		
Ru-P4	2.3654(9)	P4-P5	2.1867(13)		
Ru-P5	2.3532(9)				
Fe1-P1	2.3972(10)	$M - Cp^{R}_{Zentr.}$			
Fe1-P2	2.3277(9)	Fe1-Cp* _{Zentr.}	$1.74/1.74^{1}$		
Fe1-P3	2.3936(10)	Fe2-Cp* _{Zentr.}	1.75/1.73 ¹⁾		
Fe1-P5	2.2298(10)	Ru-Cp" _{Zentr.}	1.89		
Fe2-P1	2.3947(10)				
Fe2-P2	2.3354(9)				
Fe2-P3	2.4063(10)				
Fe2-P4	2.2367(10)				
Bindungswinkel [°] (Standardabweichung)					
P3-Fe1-Ru	84.65(2)	P2-P1-Ru	114.29(4)		
Fe1-Ru-Fe2	73.559(14)	P1-P2-P3	100.76(4)		
P3-Fe2-Ru	83.23(3)	P5-P4-Fe2	106.58(4)		
Fe1-P3-Fe2	90.94(3)	P4-P5-Fe1	105.52(4)		
Trapezebenen und maximale Abweichungen aus den besten Ebenen					
E1 = RuP1P2P3	0.0107 Å	E2 = Fe1P5P4Fe2	0.0055 Å		
Diederwinkel E1 vs. E2: 89.9°					

Tabelle 7: Ausgewählte Strukturdaten von $[{Cp*Fe}_2{Cp''Ru}P_5]$ (8)

1) Die Cp*-Liganden an den Fe-Atomen sind rotationsfehlgeordnet.

Der formale Ersatz eines Eisenatoms im Schweratomgerüst von **10** durch das schwerere Homologe Ruthenium bewirkt, wie zu erwarten, eine Verlängerung der involvierten Kanten.

Die Ru-Fe-Abstände in **8** sind mit 2.83 bzw. 2.88 Å (vgl. Ru-Fe-Bindungen von ~2.73 Å in $[Fe_2Ru(CO)_{12}]$, ~2.77 Å in $[FeRu_2(CO)_{12}]$)^[41] gegenüber den Fe-Fe-Abständen von 2.66 Å in **10**^[24] (vgl. Fe-Fe-Bindungen von ~2.69 Å/2.55 Å in Fe₃(CO)₁₂^[41], 2.65 Å in $[{CpFe}_{4}(\mu_{3}-S)_{4}]^{[42]}$) relativ stark aufgeweitet. Sie liegen aber auf jeden Fall im Erwartungsbereich für Ru-Fe-Bindungen. In $[Cp_{4}Fe_{4}S_{4}]^{2+[43]}$ findet man bindende Fe-Fe-Abstände von 2.83 Å. Während die Ru-Ru-Bindungen in $[Ru_{3}(CO)_{12}]$ eine Länge von ~2.85 Å^[44] aufweisen, liegen sie in $[{Cp*Ru}_{4}(\mu_{3}-Se)_{4}]^{[45]}$ bei 2.96 Å. Möglicherweise verstärken sterische Wechselwirkungen zwischen den alkylsubstituierten Cp-Liganden, wie sie auch für $[{Cp*Ru}_{4}(\mu_{3}-Se)_{4}]^{[45]}$ diskutiert werden, die Aufweitung der Ru-Fe-Bindungen in **8**.

Bei den Ru-P- sowie den Fe-P-Abständen von **8** findet man wie bei den Fe-P-Abständen in **10** Unterschiede. Ru-P4/P5 sind mit 2.37/2.35 Å um ca. 0.1 Å länger als die Fe-P-Abstände vom g-Typ in **10** (zur Klassifizierung der Kanten des Dreiecksdodekaeders vgl. Kap. 1.3); Ru-P1 ist mit 2.30 Å um ebenfalls 0.1 Å größer als die Fe-P-Abstände vom m-Typ in **10**. Die Änderung der M-P-Bindungsabstände beim Übergang von M = Fe zu M = Ru entspricht also in etwa der Änderung des Kovalenzradius von M (Fe:1.16 Å, Ru: 1.25 Å, nach Pauling). Während Fe1-P5, Fe2-P4 mit 2.23/2.24 Å gegenüber den entsprechenden Kanten in **10** (Kanten von m-Typ) keine signifikante Verlängerung zeigen, sind die Fe-P-Bindungslängen der Butterfly-Teilstruktur Fe1P1P2Fe2 mit 2.33 bis 2.40 Å (Kanten vom g-Typ) aus geometrischen Gründen deutlich aufgeweitet. Die Abstände Fe1/Fe2-P3 sind erwartungsgemäß deutlich kürzer als die entsprechenden Kanten (Fe-Fe) in **10**. Mit 2.39/2.41 Å liegen sie jedoch im Bereich der längsten in Fe-P_n – Komplexen beobachteten Fe-P-Bindungen (vgl. [Cp"'Fe(η^5 -P₅)]: \vec{d} (Fe-P) = 2.38 Å^[11], [{Cp*Fe}(μ - $\eta^{5:2:1}$ -P₅){Ir(CO)Cp*}₂]: d(Fe-P) = 2.32-2.44 Å^[46]).

Der bemerkenswerteste Strukturteil von **8** ist der P₅-Ligand mit drei unterschiedlichen P-P-Bindungslängenbereichen. P1-P2 und P4-P5 liegen mit 2.18/2.19 Å knapp unterhalb der klassischen P-P-Einfachbindung von 2.21 Å^[47] und sind im Vergleich zu den P-P-Abständen von 2.30/2.31 Å in **10** deutlich verkürzt. P2-P3 ist mit 2.15 Å am kürzesten. P3-P4 und P3-P5 besitzen mit je 2.45 Å etwa die gleiche Länge wie die durch side-on-Koordination stark aufgeweitete Kante des P₄-Tetraeders in $[(Ph_3P)_2ClRh(\eta^2-P_4)]^{[48]}$ und sind viel länger als die Fe-P-Abstände vom g-Typ in **10**. Damit deutet sich eine Gliederung des P_5 -Liganden in eine P_2 - und eine P_3 -Untereinheit an.

Auf Grund der unterschiedlichen Metallkomplexfragmente (Ru,Fe), vor allem aber durch den Einbau von P3 in eine der Ecken der Konnektivität fünf findet man eine Verzerrung des Dreiecksdodekaedergerüsts. Umgekehrt werden die Bindungsabstände und –winkel auch von geometrischen Zwängen beeinflußt, die durch den Erhalt des Polyedergerüsts entstehen. Betrachtet man für die unterschiedlich besetzten Ecken der Konnektivität fünf jeweils die Summe der umgebenden Winkel (Ru: 263°, Fe1: 278°, Fe2: 276°, P3: 285°), so erkennt man, daß im Vergleich zur Situation an den Fe-Atomen die Ru-Haube spitzer, die P3-Haube dagegen flacher ist. Es handelt sich dabei offensichtlich um eine Verzerrung, die dem Erhalt des Polyedergerüsts dient.

Nach den Wade-Mingos-Elektronenzählregeln^[30,31] besitzt **8** die für ein closo-Dreiecksdodekaeder zu erwartende Anzahl von 9 Gerüstelektronenpaaren (n+1 GEP) bzw. eine Gesamtzahl von 64 Valenzelektronen (4n+2+30 VE), während **10** mit 8 Gerüstelektronenpaaren (n GEP) bzw. 72 Valenzelektronen (4n+40 VE) dem hypercloso-Typ zuzurechnen ist. Der formale Ersatz eines 13 VE-Metallkomplexfragmentes (1 GE) durch ein P-Atom (3 GE) führt zur Erhöhung der Gerüstelektronenzahl um 2 und somit zum Übergang vom hypercloso- (**10**) zum closo-Strukturtyp (**8**) des Dreiecksdodekaeders. Letzterer wurde – wie bereits in der Einleitung (Kap. 1.4) erwähnt – bisher nur bei einigen borreichen Clustern wie dem Lehrbuchbeispiel $B_8H_8^{2-}$ nachgewiesen. Neu ist beim dreiecksdodekaedrischen Cluster **8** außerdem, daß Phosphor als derjenige Baustein, der die größere Anzahl von Gerüstelektronen zur Verfügung stellt, in einer Ecke der Konnektivität fünf zu finden ist.

3.3.1.3 NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum von **8** enthält einen Signalsatz für einen Cp"-Liganden in unsymmetrischer Umgebung (Integralverhältnis: 1:1:1:9:9) sowie zwei Singuletts für die je 15 Protonen zweier nicht äquivalenter Cp*-Liganden (Tabelle 8). Das Molekül besitzt also auch in Lösung keine Symmetrie. Dies deutet darauf hin, daß der Cp"-Ligand aufgrund sterischer Wechselwirkung mit den Cp*-Liganden in unsymmetrischer Anordnung (vgl. Abbildung 4) fixiert ist.

Im Einklang mit dem ¹H-NMR-Spektrum läßt auch das ³¹P-NMR-Spektrum von **8** (Abbildung 6, Tabelle 8) auf eine in Lösung unsymmetrische Struktur schließen. Die fünf Phosphoratome bilden ein ABCMX-Spinsystem (in guter Näherung erster Ordnung).
¹ H-NMR	³¹ P-NMR
4.54 (s, br, 1H)	$387.2 (d, P_A = P1)$
4.22 (m, 1H)	336.4 (dd, $P_B = P4/5$)
4.18 (m, 1H)	327.7 (dd, P _C =P5/4)
1.61 (s, 9H)	-89.7 (dpt, $P_M = P3$)
1.56 (s, 15H)	-243.5 (dd, $P_X = P2$)
1.55 (s, 9H)	
1.54 (s, 15H)	
	${}^{1}J(AX) = 334$
	1 J(MX) = 406 J(BM) = 55
	1 J(BC) = 290 J(CM) = 64

 Tabelle 8:
 NMR-spektroskopische Daten von $[{Cp*Fe}_2{Cp''Ru}P_5]$ (8);

 δ [ppm], J[Hz] (C₆D₆, RT, ¹H: 400.13 MHz, ³¹P: 81.01 MHz)

Im ³¹P, ³¹P-COSY45-NMR-Spektrum (Abbildung 7) erkennt man neben den Diagonalsignalen fünf Korrelationspeaks, die auf Kopplungsbeziehungen zwischen den Kernen P_A und P_X , P_M und P_X , P_B und P_C , P_B und P_M sowie P_C und P_M hinweisen. Die Kopplungskonstanten wurden direkt aus dem eindimensionalen ³¹P-NMR-Spektrum abgelesen.

Die großen Kopplungskonstanten ${}^{1}J_{AX} = 334 \text{ Hz}$, ${}^{1}J_{MX} = 406 \text{ Hz}$ und ${}^{1}J_{BC} = 290 \text{ Hz}$ lassen auf das Vorliegen einer P₃-Kette der Sequenz P_A-P_X-P_M und einer P₂-Einheit P_B-P_C schließen, deren Teilspektren über die kleinen Kopplungskonstanten J_{BM} = 55 Hz, J_{CM} = 64 Hz miteinander verknüpft sind.

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 6 über dem ³¹P-NMR-Spektrum das Kopplungsdiagramm und die sich im Vergleich mit der röntgenstrukturanalytisch bestimmten Struktur (Kap.3.3.1.2) ergebende Zuordnung.

Die kleinen Kopplungskonstanten J_{BM} und J_{CM} korrelieren mit den langen Abständen P3-P4, P3-P5; die größte Kopplungskonstante ${}^{1}J_{MX}$ spiegelt den kürzesten Abstand P2-P3 im P₅-Ligand wider. Das Signal bei tiefstem Feld ($\delta(P_A) = 387$ ppm) repräsentiert das an drei Metallkomplexfragmente koordinierte Phosphoratom P1. Bei nur wenig höherem Feld ($\delta(P_B) = 336$ ppm, $\delta(P_C) = 328$ ppm) treten die Kerne P4 und P5 der P₂-Untereinheit in Resonanz. Das Signal bei höchstem Feld ($\delta(P_X) = -244$ ppm) entspricht P3, dem mittleren Atom der P₃-Untereinheit. Da J_{BM} und J_{CM} nur wenig differieren, erscheint P_M = P3 im Spektrum nicht –wie zu erwarten– als dublettiertes Doppeldublett, sondern als dublettiertes pseudo-Triplett.



Abbildung 6: ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆, RT, 81.01 MHz) und Kopplungsdiagramm (P_B und P_C könnten auch vertauscht sein) von [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅] (8)

Bei temperaturvariablen ³¹P-NMR-Messungen¹⁾ kann kein Hinweis auf eine Moleküldynamik gefunden werden. Erhöht man die Meßtemperatur auf bis zu 370 K, so ändert sich der Habitus des ³¹P-NMR-Spektrums nicht. Erniedrigt man die Meßtemperatur schrittweise, so nähern sich die Signale von P_B und P_C zunehmend einander an, bis sie bei 190 K nahezu zusammenfallen. Man beobachtet dabei das typische Erscheinungsbild eines Spinsystems höherer Ordnung, d.h. P_B und P_C steuern mit abnehmender Temperatur lediglich auf eine temperaturbedingte, zufällige Isochronie zu.



Abbildung 7: ³¹P, ³¹P-COSY45-NMR-Spektrum von [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅] (8) (C₆D₆, RT, 161.85MHz)

3.3.1.4 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von **8** (s. Tabelle 9) erscheint das Molekülion $[{Cp*Fe}_2{Cp"Ru}P_5]^+$ bei m/z = 816 amu als Basispeak. Die beobachteten Fragmentpeaks besitzen nur geringe relative Intensität. Mit sehr geringer relativer Häufigkeit findet man die Abspaltung eines einzelnen P-Atoms aus dem Molekülion. Besonders bemerkenswert ist die Bildung der komplementären Fragmente $[Cp*Fe]^+$ und

¹⁾ Lösungsmittel: Toluol-d₈ (81.01MHz)

 $[{Cp*Fe}{Cp''Ru}P_5]^+$. Bei letzterem könnte es sich um einen 30 VE-Tripeldecker (vgl. $[Cp*Fe(\mu-\eta^{5:5}-P_5)FeCp]PF_6^{[13]})$ handeln. Ein analoges Fragment $[{Cp*Fe}_2P_5]^+$, bei dessen Bildung ein $\{Cp''Ru\}$ -Fragment abgespalten werden müßte, wird nicht detektiert. Ein sehr schwaches Signal bei m/z = 408 amu dürfte dem zweifach positiv geladenen Molekülion zuzuordnen sein.

Tabelle 9: Ausgewählte massenspektrometrische Daten von [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅] (8) EI – MS: 70 eV, QT = 200°C, AT = 240°C

	Fragment	m/z [amu]	Relative Intensität [%]
M ⁺	$= [\{Cp''Ru\}\{Cp^*Fe\}_2P_5]^+$	816	100.0
$[M-P]^+$	$= [\{Cp''Ru\}\{Cp*Fe\}_2P_4]^+$	785	2.4
[M-Cp*Fe]	$^{+} = [{Cp''Ru}{Cp*Fe}P_5]^{+}$	625	7.8
M^{2+}	$= [\{Cp''Ru\}\{Cp^*Fe\}_2P_5]^{2+}$	408	3.3
	[Cp*Fe] ⁺	191	4.4
	$[C_4H_9]^+$	57	7.4

3.3.2 $[{Cp''Ru}_{2}{Cp*Fe}P_{5}](7)$

3.3.2.1 Eigenschaften

Das schwarzbraune Kristallpulver der Verbindung 7 ist kurzfristig an Luft stabil; unter Schutzgas kann es monatelang gelagert werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Der Komplex ist in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan kaum, in Toluol und Diethylether sehr mäßig und in polaren Solventien wie Dichlormethan oder Tetrahydrofuran auch nur mäßig löslich. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Toluollösung des Substanzgemischs 6/7 auf Raumtemperatur und anschließende Aufbewahrung bei –20 °C erhalten werden.

3.3.2.2 Molekülstruktur von [{Cp''Ru}₂{Cp*Fe}P₅] (7) im Kristall

Die Röntgenstrukturanalyse von 7 ergibt die in Abbildung 8 dargestellte Molekülstruktur. Abbildung 9 gibt das Schweratomgerüst von 7 und zum Vergleich von $[{Cp^{*}Fe}_{2}P_{5}]$ (8) wieder. In Tabelle 10 sind ausgewählte Strukturdaten von 7 und 8 einander gegenübergestellt. Detaillierte Angaben zu den Kristallstrukturanalysen enthält der Anhang.



Abbildung 8: Molekülstruktur von 7 im Kristall



Abbildung 9: Schweratomgerüst von 7 und 8 im Vergleich

$[{Cp''Ru}_{2}{Cp*Fe}P_{5}](7)$		$[{Cp*Fe}_{2}{Cp''Ru}P_{5}](8)$		
]	Bindungsabstände [Å] (Standardabweichungen)			
Ru1-Ru2	2.8765(10)	Fe1-Ru	2.8299(6)	
Fe-Ru2	2.8280(15)	Fe2-Ru	2.8843(6)	
Ru2-P1	2.311(3)	Ru-P1	2.3027(8)	
Ru2-P4	2.354(3)	Ru-P4	2.3654(9)	
Ru2-P5	2.356(3)	Ru-P5	2.3532(9)	
Ru1-P1	2.472(3)	Fe1-P1	2.3972(10)	
Ru1-P2	2.446(3)	Fe1-P2	2.3277(9)	
Ru1-P3	2.496(3)	Fe1-P3	2.3936(10)	
Ru1-P5	2.322(3)	Fe1-P5	2.2298(10)	
Fe-P1	2.370(3)	Fe2-P1	2.3947(10)	
Fe-P2	2.345(3)	Fe2-P2	2.3354(9)	
Fe-P3	2.393(3)	Fe2-P3	2.4063(10)	
Fe-P4	2.223(3)	Fe2-P4	2.2367(10)	
P1-P2	2.206(3)	P1-P2	2.1837(13)	
P2-P3	2.129(4)	P2-P3	2.1465(13)	
P3-P4	2.488(3)	P3-P4	2.4524(12)	
P3-P5	2.504(4)	P3-P5	2.4523(12)	
P4-P5	2.174(4)	P4-P5	2.1867(13)	
Ru1-Cp" _{Zentr.}	1.88	Fe1-Cp* _{Zentr.}	1.74/1.74 ¹⁾	
Fe-Cp* _{Zentr.}	1.74	Fe2-Cp* _{Zentr.}	1.75/1.73 ¹⁾	
Ru2-Cp" _{Zentr.}	1.90	Ru-Cp" _{Zentr.}	1.89	

 Tabelle 10:
 Ausgewählte Strukturdaten von 7 und 8 im Vergleich

1) Die Cp*-Liganden an den Fe-Atomen sind rotationsfehlgeordnet.

[{Cp''Ru} ₂ {Cp*Fe}P ₅] (7)		[{Cp*Fe} ₂ {Cp''Ru}P ₅] (8)		
Bindungswinkel [°] (Standardabweichung)				
P3-Ru1-Ru2	81.82(6)	P3-Fe1-Ru	84.65(2)	
Ru1-Ru2-Fe	75.92(3)	Fe1-Ru-Fe2	73.559(14)	
P3-Fe-Ru2	84.65(8)	P3-Fe2-Ru	83.23(3)	
Ru1-P3-Fe	91.70(10)	Fe1-P3-Fe2	90.94(3)	
P2-P1-Ru2	113.86(15)	P2-P1-Ru	114.29(4)	
P1-P2-P3	100.53(14)	P1-P2-P3	100.76(4)	
P5-P4-Fe	106.83(13)	P5-P4-Fe2	106.58(4)	
P4-P5-Ru1	107.30(14)	P4-P5-Fe2	105.52(4)	
Trapezebenen und maximale Abweichungen aus den besten Ebenen				
E1 = Ru2P1P2P3	0.0079 Å	E1 = RuP1P2P3	0.0107 Å	
E2 = Ru1P5P4Fe	0.0074 Å	E2 = Fe1P5P4Fe2	0.0055 Å	
Diederwinkel E1 vs. E2: 89.9°				

Tabelle 10 Fortsetzung:

Der formale Ersatz eines {Cp*Fe}-Fragments in **8** durch das isovalenzelektronische und isolobale {Cp"Ru}-Fragment führt zum isostrukturellen Komplex **7**. Verbindung **7** ist somit wie **8** (vgl. Diskussion in Kap.3.3.1.2) Wade/Mingos-konform als closo-Cluster mit dreiecksdodekaedrischer Gerüststruktur (n+1=9 GEP) zu beschreiben. Die Trapezebenen Ru2P1P2P3 und Ru1P5P4Fe stehen aufeinander senkrecht (Schnittwinkel 89.9°); die maximale Abweichung von den besten Ebenen ist mit jeweils 0.01 Å vernachlässigbar. Im dreiecksdodekaedrischen Cluster **7** ist sowohl das Edukt [Cp*Fe(η^5 -P₅)] (**2b**) mit umorientiertem P₅-Liganden als auch das decarbonylierte [{Cp"Ru(CO)₂}₂] (**1a**) inkorporiert. Da die beiden Rutheniumatome im Ru₂FeP₅-Gerüst einander benachbart sind, weist dieses keinerlei Symmetrie auf.

Bindungsabstände und –winkel zeigen in 7 ähnliche Trends wie in 8.

Der Ru-Ru-Abstand von 2.88 Å und die Ru-Fe-Abstände in **7** und **8** unterscheiden sich nur geringfügig und liegen in der Größenordnung der Ru-Ru-Bindung in $[Ru_3(CO)_{12}]$

(2.85Å).^[44] Dies könnte die Vermutung erhärten, daß die Metall-Metall-Bindungen in **7** und **8** auch von den sterischen Gegebenheiten in der Ligandsphäre abhängig sind. Möglicherweise ist die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Cp"-Liganden in **7** (vgl. Abbildung 8) in der gegebenen Anordnung geringer als zwischen Cp"-Ligand und rundum methylsubstituiertem Cp*-Ligand (vgl. Abbildung 8 und Abbildung 4).

Die Ru1-P-Abstände in **7** sind im Vergleich zu den Fe1-P-Abständen in **8** erwartungsgemäß ungefähr um die Differenz der Kovalenzradien von Ruthenium und Eisen (Ru:1.25 Å, Fe: 1.16 Å, nach Pauling) länger.

Wie in **8** beobachtet man: Je größer das Scheitelatom, desto kleiner die Summe der umgebenden Winkel (Ru1: 270°, Ru2: 266°, Fe: 280°, P3: 287°).

Die Abstände P3-P4 und P3-P5 zwischen der P₂- und P₃-Untereinheit des P₅-Liganden sind trotz der Asymmetrie des Clustergerüsts mit 2.49 bzw. 2.50 Å nahezu identisch und gegenüber **8** geringfügig verlängert. Denselben Wert von 2.50 Å findet man für die beiden längeren P-P-Abstände des drachenförmig verzerrten P₄-Liganden in $[{Cp"Co}(\mu_3.\eta^{4:2:2}-P_4){(Cp"Co)_2(\mu-CO)}]^{[49]}$, für die schwach bindende Wechselwirkung in Betracht gezogen wird.

Alle übrigen nicht diskutierten Bindungsabstände (P-P,Fe-P,Ru2-P) in 7 zeigen gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Abständen in 8.

3.3.2.3 NMR-Spektroskopie

Für die beiden chemisch verschiedenen Cp"-Liganden des Clusters $[{Cp"Ru}_2{Cp*Fe}P_5]$ (7) mit unsymmetrischer Gerüststruktur detektiert man – wie zu erwarten – zwei Signalsätze, die jeweils ein Integrationsverhältnis von 1:1:1:9:9 aufweisen (Tabelle 11). Das Singulett für die 15 Protonen des Cp*-Liganden fällt zufällig mit dem Singulett einer Tertiärbutylgruppe (9H) zusammen.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **7** (Abbildung 10, Tabelle 11) spiegelt die strukturelle Verwandtschaft mit **8** wider. Wie für **8** beobachtet man für **7** ein ABCMX-Spinsystem (weitgehend 1. Ordnung) mit ähnlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (vgl. Kap. 3.3.1.3). Abbildung 10 zeigt über dem ³¹P-NMR-Spektrum das Kopplungsschema, aus dem das Verknüpfungsmuster der Phosphoratome und somit die Zuordnung - vollkommen analog zu **8** - hervorgeht. Alle Kopplungskonstanten wurden direkt aus dem Spektrum bestimmt.

¹ H-NMR	³¹ P-NMR
4.57, 4.47, 4.42, 4.20, 4.16, 3.94	$359.2 (d, P_A = P1)$
(jeweils m bzw. s, br, 1H)	344.7 (dd, br, $P_B = P4/5$)
1.60 (s, 9H)	334.5 (d, br, $P_C = P5/4$)
1.55 (s, 15H + 9H)	$-104.0 (dpt, P_M = P3)$
1.48 (s, 9H)	-272.1 (dd, $P_X = P2$)
1.28 (s, 9H)	
	${}^{1}J(AX) = 332$
	1 J(MX) = 417
	1 J(BC) ≈ 306
	$J(BM) \approx 40 \approx J(CM)$

 Tabelle 11: NMR-spektroskopische Daten von [{Cp''Ru}₂{Cp*Fe}P₅] (7);

 δ [ppm], J[Hz] (C₆D₆, RT, ¹H: 200.13 MHz, ³¹P: 81.01 MHz)

Die Triplettstrukturen im P_M -Signal wurden analog **8** als nicht aufgelöste Doppeldublettaufspaltungen interpretiert. P_B und P_C erscheinen verbreitert, wobei die Feinaufspaltung im P_C -Signal nicht aufgelöst ist. Infolgedessen können für die Kopplungskonstanten ${}^1J_{BC}$, J_{BM} und J_{CM} nur ungefähre Beträge angegeben werden. Die Beträge der Kopplungskonstanten, die mit den langen P-P-Abständen von ca. 2.50 Å korrelieren, liegen in **7** wie in [{Cp"Co}(μ_3 - $\eta^{4:2:2}$ - P_4){(Cp"Co)₂(μ -CO)}]^[49] bei ca. 40 Hz. Erhöht man die Meßtemperatur auf 360K¹), so erhält man für P_B und P_C scharfe Doppeldubletts (${}^1J_{BC} = 306$ Hz, ${}^1J_{BM} = 40$ Hz, ${}^1J_{CM} = 50$ Hz). Kühlt man auf 197 K¹), so beobachtet man gegenüber dem Raumtemperaturspektrum lediglich eine leichte Zunahme der Halbwertsbreiten von P_{A^-} , P_{B^-} und P_C -Signal bei gleichzeitiger Abnahme der Signalhöhen relativ zum P_{M^-} und P_X -Signal. Diese Beobachtungen dürften auf Pendelbewegungen der Cp"-Liganden um die Ru-Cp"_{Zentr.}-Achse zurückzuführen sein, die bei 360 K sehr schnell, bei Raumtemperatur und darunter jedoch verlangsamt sind.

¹⁾ Lösungsmittel: Toluol-d₈ (81.01MHz)



Abbildung 10: ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆, RT, 81.01 MHz) und Kopplungsdiagramm von [{Cp''Ru}₂{Cp*Fe}P₅] (7)

3.3.2.4 Massenspektrometrie

Im vorliegenden EI-Massenspektrum von $[{Cp''Ru}_2{Cp*Fe}P_5]$ (7) (Tabelle 12) erscheint das Molekülion von $[{Cp''Ru}_3P_5]$ (6) (s.Kap.3.3.3) als Basispeak. Ursache dafür ist wahrscheinlich der Memory-Effekt. Das Molekülion $[{Cp''Ru}_2{Cp*Fe}P_5]^+$ erscheint ebenfalls mit hoher, jedoch geringerer relativer Intensität. Dies deutet auf eine im Vergleich zu 6 geringere Flüchtigkeit von 7 hin. Das Fragmention $[{Cp''Ru}_2P_5]^+$ kann sowohl durch Zerfall von 7 (Abspaltung eines {Cp*Fe}-Fragments) als auch von 6 (Abspaltung eines {Cp"Ru}-Fragments) entstanden sein. Seine Zusammensetzung entspricht der des 30 VE-Tripeldeckerkations [{Cp*Fe}($\mu,\eta^{5:5}$ -P₅)FeCp]^{+ [13]}. Während das zweifach positiv geladene Molekülion [{Cp"Ru}₃P₅]²⁺ von 6 deutlich erkennbar ist, tritt das Dikation [{Cp"Ru}₂{Cp*Fe}P₅]²⁺ von 7 nicht klar aus dem Untergrundspektrum hervor.

Tabelle 12: Ausgewählte massenspektrometrische Daten

von [{Cp''Ru}₂{Cp*Fe}P₅] (7)

EI – MS: 70 eV, Q7	$C = 200^{\circ}C, AT = 200^{\circ}C$
--------------------	---------------------------------------

Fragment	m/z [amu] ²⁾	Relative Intensität [%]
$[{Cp''Ru}_{3}P_{5}]^{+1}$	989 (992)	100.0
$[\{Cp''Ru\}_{3}P_{4}]^{+1})$	959 (961)	6.6
$[{Cp''Ru}_{2}{Cp*Fe}P_{5}]^{+}$	903 (904)	84.1
$\left[\{Cp''Ru\}_2P_5\right]^+$	711 (713)	10.0
$[{Cp''Ru}_{3}P_{5}]^{2+1}$	495 (496)	13.3
$[{Cp''Ru}_2{Cp*Fe}P_5]^{2+}$	452 (452)	4.7
$\left[\mathrm{C}_{4}\mathrm{H}_{9}\right]^{+}$	57 (57)	15.4

- 1) Beruht auf Memory-Effekt
- Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden, berechneten Massen (in Klammern) um wenige Masseneinheiten werden auf folgende Ursachen zurückgeführt:
 - H-Abstraktion: Überlagerung der Isotopenverteilungen des ursprünglichen Teilchens und der gebildeten Fragmente sehr ähnlicher Masse verfälscht die relativen Linienintensitäten.
 - Überlagerungen mit dem Untergrundspektrum f
 ühren besonders bei Signalen geringer Intensit
 ät zur Verf
 älschung der relativen Linienintensit
 äten.
 - Eichprobleme

3.3.3 [{Cp''Ru}₃ P_5] (6)

3.3.3.1 Eigenschaften

Die braungrüne Verbindung **6** übersteht kurzfristigen Luftkontakt ohne erkennbare Zersetzungserscheinungen; bei längerer Lufteinwirkung verfärbt sie sich jedoch rot. **6** ist in n-Hexan nur in geringem Umfang, in Toluol mäßig und in Dichlormethan mäßig bis gut löslich. Durch Umkristallisieren aus Toluol bei -20 °C erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, dunkelbraune Kristalle.

3.3.3.2 Molekülstruktur von [{Cp''Ru}₃P₅] (6) im Kristall

Abbildung 11 zeigt die Molekülstruktur von 6 im Festkörper. Abbildung 12 gibt das Schweratomgerüst von 6 und zum Vergleich von 7 und 8 wieder. In Tabelle 13 sind ausgewählte Strukturdaten von 6, 7 und 8 einander gegenübergestellt. Detaillierte Angaben zu den Kristallstrukturanalysen enthält der Anhang.

Wie bei den analog zusammengesetzten Clustern **7** und **8** (vgl. Kap. 3.3.2.2 und 3.3.1.2) handelt es sich bei **6** um einen closo-Cluster mit dreiecksdodekaedrischer Gerüststruktur (n+1=9GEP). Die durch die Trapeze Ru2P1P2P3 und Ru1P5P4Ru3 definierten Ebenen stehen entsprechend der Bedingung für dreiecksdodekaedrische Koordinationsgeometrie aufeinander senkrecht (Schnittwinkel 90.3°); die maximale Abweichung aus den besten Ebenen ist hier mit ca. 0.03 bzw. 0.07 Å etwas größer als im Falle von **7** und **8**. Da in **6** alle drei Metallkomplexfragmente identisch sind, könnte man ein spiegelsymmetrisches Grundgerüst erwarten. Es liegt jedoch eine unsymmetrische Verzerrung vor, die sich im Wesentlichen an drei Gerüstabständen festmachen läßt.

Am auffälligsten ist der P3-P5-Abstand von 2.64 Å, der im Vergleich zur (gegenüber 7 unveränderten) P3-P4-Distanz (2.49 Å) um beachtliche 0.15 Å verlängert ist. P3-P5 ist nahezu identisch mit der längsten bisher diskutierten P-P-Bindung von 2.63 Å, die als Ein-Elektron-P-P-Bindung gedeutet wurde.^[50] Des weiteren ist der Ru1-Ru2-Abstand mit 2.95 Å im Vergleich zu Ru2-Ru3 (2.87 Å) und Ru1-Ru2 in 7 (2.88 Å) merklich aufgeweitet und befindet sich im Bereich der langen Ru-Ru-Bindungen in [{Cp*Ru}₄(μ_3 -Se)₄].^[45] Gleichzeitig ist der Ru1-P3-Abstand mit 2.44 Å gegenüber den sehr langen Ru-P-Bindungslängen Ru3-P3 bzw. Ru1-P3 in 7 (jeweils 2.50 Å) verkürzt (vgl. [Cp*'Ru(η^5 -P₅)]: $\overline{d}(Ru-P) = 2.43$ Å^[7]). Alle übrigen Gerüstabstände nehmen in etwa dieselben Werte an wie vergleichbare Abstände in 7 und 8.



Abbildung 11: Molekülstruktur von 6 im Kristall



Abbildung 12: Schweratomgerüste von 6, 7 und 8

Tabelle 13:	Ausgewählte Strukturdaten von[{Cp''Ru} ₃ P ₅] (6),
	$[{Cp''Ru}_{2}{Cp*Fe}P_{5}]$ (7) und $[{Cp*Fe}_{2}{Cp''Ru}P_{5}]$ (8)
	im direkten Vergleich

[{Cp''Ru	$_{3}P_{5}](6)$	$[{Cp''Ru}_{2}{Cp*Fe}P_{5}]$ (7)		[{Cp*Fe} ₂ {Cp''Ru}P ₅]	
Bindungsabstände [Å] (Standardabweichungen)					
Ru1-Ru2	2.9512(13)	Ru1-Ru2	2.8765(10)	Fe1-Ru	2.8299(6)
Ru2-Ru3	2.8683(15)	Fe-Ru2	2.8280(15)	Fe2-Ru	2.8843(6)
Ru2-P1	2.3150(16)	Ru2-P1	2.311(3)	Ru-P1	2.3027(8)
Ru2-P4	2.3779(16)	Ru2-P4	2.354(3)	Ru-P4	2.3654(9)
Ru2-P5	2.3446(14)	Ru2-P5	2.356(3)	Ru-P5	2.3532(9)
Ru1-P1	2.4815(13)	Ru1-P1	2.472(3)	Fe1-P1	2.3972(10)
Ru1-P2	2.4636(15)	Ru1-P2	2.446(3)	Fe1-P2	2.3277(9)
Ru1-P3	2.4358(16)	Ru1-P3	2.496(3)	Fe1-P3	2.3936(10)
Ru1-P5	2.3364(16)	Ru1-P5	2.322(3)	Fe1-P5	2.2298(10)
Ru3-P1	2.4951(16)	Fe-P1	2.370(3)	Fe2-P1	2.3947(10)
Ru3-P2	2.4414(14)	Fe-P2	2.345(3)	Fe2-P2	2.3354(9)
Ru3-P3	2.5019(13)	Fe-P3	2.393(3)	Fe2-P3	2.4063(10)
Ru3-P4	2.3380(17)	Fe-P4	2.223(3)	Fe2-P4	2.2367(10)
P1-P2	2.2286(15)	P1-P2	2.206(3)	P1-P2	2.1837(13)
P2-P3	2.1524(19)	P2-P3	2.129(4)	P2-P3	2.1465(13)
P3-P4	2.4867(17)	P3-P4	2.488(3)	P3-P4	2.4524(12)
P3-P5	2.6425(19)	P3-P5	2.504(4)	P3-P5	2.4523(12)
P4-P5	2.1767(15)	P4-P5	2.174(4)	P4-P5	2.1867(13)
Ru1-Cp" _{Zentr.}	1.90	Ru1-Cp" _{Zentr} ,	1.88	Fe1-Cp* _{Zentr.}	1.74/1.74 ¹⁾
Ru3-Cp" _{Zentr.}	1.87	Fe-Cp* _{Zentr.}	1.74	Fe2-Cp* _{Zentr.}	1.75/1.73 ¹⁾
Ru2-Cp" _{Zentr.}	1.89	Ru2-Cp" _{Zentr.}	1.90	Ru-Cp" _{Zentr.}	1.89

1) Die Cp*-Liganden an den Fe-Atomen sind rotationsfehlgeordnet.

[{Cp''Ru} ₃ P ₅] (6)		$[{Cp''Ru}_{2}{Cp*Fe}P_{5}](7)$		$[{Cp*Fe}_{2}{Cp''Ru}P_{5}](8)$	
	Bindun	gswinkel [°] (Sta	ndardabweic	hungen)	
P3-Ru1-Ru2	81.94(4)	P3-Ru1-Ru2	81.82(6)	P3-Fe1-Ru	84.65(2)
Ru1-Ru2-Ru3	76.96(3)	Ru1-Ru2-Fe	75.92(3)	Fe1-Ru-Fe2	73.559(14)
P3-Ru3-Ru2	82.56(4)	P3-Fe-Ru2	84.65(8)	P3-Fe2-Ru	83.23(3)
Ru1-P3-Ru3	94.35(5)	Ru1-P3-Fe	91.70(10)	Fe1-P3-Fe2	90.94(3)
P2-P1-Ru2	114.45(6)	P2-P1-Ru2	113.86(15)	P2-P1-Ru	114.29(4)
P1-P2-P3	99.72(6)	P1-P2-P3	100.53(14)	P1-P2-P3	100.76(4)
P5-P4-Ru3	110.14(6)	P5-P4-Fe	106.83(13)	P5-P4-Fe2	106.58(4)
P4-P5-Ru1	105.49(6)	P4-P5-Ru1	107.30(14)	P4-P5-Fe2	105.52(4)
Trapezebenen und maximale Abweichungen aus den besten Ebenen [Å]					
E1=Ru2P1P2P	3 0.0340	E1=Ru2P1P2P3	3 0.0079	E1=RuP1P2P3	0.0107
E2=Ru1P5P4R	u3 0.0741	E2=Ru1P5P4Fe	e 0.0074	E2=Fe1P5P4F	e2 0.0055
Diederwinkel E1 vs. E2 [°]					
90.	90.3 89.9		89.	.9	

Tabelle 13 Fortsetzung:

In der Reihe der Cluster **8**, **7** und **6** sollte die Spannung im dreiecksdodekaedrischen Gerüst zunehmen, da die Diskrepanz in der Besetzung der Ecken der Konnektivität fünf durch sukzessiven Ersatz von Eisen durch das höhere Homologe Ruthenium wächst. Dies drückt sich in einer Tendenz zur Aufweitung der langen P-P-Abstände (P3-P5 bzw. P3-P4) aus. Die Asymmetrie des Schweratomgerüsts von **6** dürfte dabei auf Ligandeffekte zurückzuführen sein. Wie Abbildung 11 zeigt, sind die Liganden im Festkörper unsymmetrisch angeordnet. Während eine Tertiärbutylgruppe des zu Ru2 gehörigen Cp"-Liganden annähernd über P4 liegt, befindet sich die andere in etwa über dem Cp"-substituierten Ru1. Sterische Wechselwirkung zwischen den Liganden an Ru1 und Ru2 forciert somit möglicherweise die Aufweitung des Ru1-Ru2-Abstandes. Unter den gegebenen Zwängen stabilisiert sich das Koordinationspolyeder zu dem beschriebenen unsymmetrischen Gerüst.

3.3.3.3 NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum von **6** (Tabelle 14) läßt sich als Überlagerung zweier Signalsätze interpretieren, von denen einer zwei äquivalente Cp"-Liganden in unsymmetrischer Umgebung (Integralverhältnis 18:18:2:2:2), der andere einen Cp"-Liganden in symmetrischer Umgebung (Integralverhältnis 18:18:2:1) repräsentiert. In Lösung sollte das Grundgerüst von **6** also eine Spiegelebene aufweisen, die eine Ru-Cp"_{Zentr.}-Achse enthält und die beiden anderen {Cp"Ru}-Fragmente ineinander überführt.

¹ H-NMR	³¹ P-NMR
4.84-4.75 (m, 5H)	350.9 (d, 2 P _A = P4, P5)
4.29, 4.11 ((jeweils m, 2H)	322.3 (dd, $P_B = P1$)
1.45 (s, 18H)	-122.1 (dtd, $P_M = P3$)
1.29 (s, 18H)	$-289.6 (dd, P_X = P2)$
1.17 (s, 18H)	
	1 J(BX) = 331
	${}^{1}J(MX) = 419$
	${}^{1}J(AM) = 35$
	2 J(BM) = 7

Tabelle 14: NMR-spektroskopische Daten von [{Cp''Ru}₃P₅] (6); δ [ppm], J[Hz] (C₆D₆, RT, ¹H: 200.13 MHz, ³¹P: 81.01 MHz)

Auch das ³¹P-NMR-Spektrum von **6** (Abbildung 13, Tabelle 14) weist auf ein in Lösung spiegelsymmetrisches Grundgerüst hin. Es liegt ein A₂BMX-Spinsystem (1.Ordnung) vor. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten weisen auf die enge Verwandtschaft mit den Clustern **7** und **8** hin (vgl. Kap.3:3:2:3 und 3.3.1.3). Die Analyse des Kopplungsmusters (s. Abbildung 13) ergibt eine acyclische P₃-Einheit der Sequenz $P_B-P_X-P_M$, wobei P_M über eine schwache Kopplung mit den beiden P_A -Kernen in Beziehung steht. Im Unterschied zu **7** und **8** ergibt sich daraus: P4, P5 = 2P_A und P1 = P_B. Die Abfolge der Signallagen dieser drei Kerne, die in allen drei Clustern innerhalb eines engen Verschiebungsbereichs in Resonanz treten, ist also verglichen mit **7** und **8** vertauscht. Das P_M -Signal enthält durch Kopplung mit zwei äquivalenten Kernen P_A eine

Triplettstruktur. Zusätzlich ist hier eine sehr kleine ${}^{2}J_{BM}$ -Kopplung aufgelöst, die bei 7 und 8 nicht beobachtet wird.



Abbildung 13: ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆, RT, 81.01 MHz) und Kopplungsdiagramm von [{Cp''Ru}₃P₅] (6)

Erniedrigt man die Meßtemperatur¹⁾ schrittweise, so erfährt der A₂-Teil des ³¹P-NMR-Spektrums zunehmende Verbreiterung. Bei 190 K ist das Signal vollständig verschwunden; es liegt Koaleszenz vor. Die Äquivalenz von P4 und P5 in Lösung bei Raumtemperatur dürfte somit auf eine Dynamik zurückzuführen sein. Zwei Varianten scheinen dafür denkbar: Entweder können die Cp"-Liganden bei Raumtemperatur frei um die Ru-Cp"_{Zentr.}-Achse rotieren, wobei sie auf Grund ihrer sterisch aufwendigen Tertiärbutyl-Substituenten ähnlich Zahnrädern ineinander greifen müßten, oder sie führen (innerhalb eines begrenzten Winkelausschnitts) eine schnelle Pendelbewegung um eine symmetrische Anordnung aus. Das Molekül erscheint dann im zeitlichen Mittel spiegelsymmetrisch. Bei Temperaturerhöhung¹⁾ bis hin zu 370 K bleibt der Habitus des ³¹P-NMR-Spektrums unverändert.

Einschub: [{Cp^RFe}₃P₅] (Cp^R = Cp*, Cp*')^[8]

Die Gegenüberstellung der ³¹P-NMR-Daten in Tabelle 15 zeigt, daß [$\{Cp*Fe\}_3P_5$] (**11b**) ein zu **6** analoges A₂BMX-Spinsystem aufweist.

Tabelle 15: Vergleich der 31 P-NMR-spektroskopischen Daten von [{Cp''Ru}₃P₅] (6)und [{Cp*Fe}₃P₅] (11b)^[8]; δ [ppm], J [Hz]; (C₆D₆, RT, 81.01 MHz)

6	11b
350.9 (d, 2P _A)	410.5(dd, 2P _A)
322.3 (dd, P _B)	394.0 (dpq, P _B)
-122.1 (dtd, P _M)	-39.5 (dtd, P _M)
-289.6 (dd, P _X)	-165.0 (dd, P _X)
${}^{1}J(BX) = 331$	${}^{1}J(BX) = 366$
${}^{1}J(MX) = 419$	${}^{1}J(MX) = 361$
J(AM) = 35	J(AM) = 85
2 J(BM) = 7	J(BM) = 9
	J(AB) = 8

¹⁾ Lösungsmittel: Toluol-d₈ (81.01MHz)

Die Unterschiede in den Signalmultiplizitäten des A₂B-Teils sind darauf zurückzuführen, daß bei **11b** eine zusätzliche Fernkopplung J(AB) beobachtet wird. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen, so erkennt man beim Übergang vom Eisen-(**11b**) zum Rutheniumkomplex (**6**) einen generellen Hochfeldshift, was einem bereits bekannten Trend entspricht (vgl. Kap. 3.2.1.2. und 3.2.2.2). Da **11b** und **11c** nahezu identische ³¹P-NMR-Spektren besitzen, gelten die beschriebenen Beobachtungen für beide Derivate.

Es kann also als gesichert gelten, daß die Komplexe [$\{Cp^{R}Fe\}_{3}P_{5}$] (**11b,c**), die sich aufgrund ihrer schlechten Kristallisationsneigung bisher einer röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung entzogen, analog **6** eine dreiecksdodekaedrische Gerüststruktur aufweisen.

3.3.3.4 Massenspektrometrie

[{Cp"Ru}₃P₅] (**6**) zeigt im EI-Massenspektrum (Tabelle 16, vgl. auch Kap.3.3.2.4) ein den isostrukturellen Clustern **7** und **8** vergleichbares Fragmentierungsmuster. Der Molpeak bildet den Basispeak. Mit sehr geringer relativer Häufigkeit beobachtet man die Abspaltung eines einzelnen Phosphoratoms. Auch das als 30 VE-Tripeldecker interpretierbare [{Cp"Ru}₂P₅]⁺-Ion ist hier nur sehr schwach vertreten. Man kann daher vermuten (vgl. Kap.3.3.2.4), daß die Bildung dieses Fragmentions durch Abspaltung von {Cp*Fe} aus [{Cp"Ru}₂{Cp*Fe}P₅] (**7**) geringfügig bevorzugt ist. Der durch Isotopenpeaks bei halben Massen charakterisierte M²⁺-Peak ist bei **6** gut erkennbar.

Fragment	m/z [amu] ¹⁾	relative Intensität [%]
$M^+ = [{Cp''Ru}_3P_5]^+$	988 (992)	100.0
$[M-P]^+ = [{Cp''Ru}_3P_4]^+$	959 (961)	4.5
$[M-Cp''Ru] = [{Cp''Ru}_2P_5]^+$	710 (713)	3.2
$M^{2+} = [\{Cp''Ru\}_3P_5]^{2+}$	495 (496)	14.5
$[C_4H_9]^+$	57	19.3

Tabelle 16: Ausgewählte massenspektrometrische Daten von $[{Cp''Ru}_3P_5]$ (6) EI – MS: 70 eV, QT = 200°C, AT = 200°C

1) vgl. Tabelle 12 Anm.2.

3.3.4 Der P₅-Ligand der dreiecksdodekaedrischen Cluster 6, 7 und 8

Die Cluster 6, 7 und 8 enthalten einen bisher unbekannten P_5 -Koordinationstyp (vgl. Einleitung: Kap.1.2).



Abbildung 14: Der P5-Ligand in den Clustergerüsten von 6, 7 und 8

Wie bereits bei der Diskussion der Clustergerüste (Kap. 3.3.1.2, 3.3.2.2., 3.3.3.2) hervorgehoben, lassen sich die P-P-Bindungsabstände (vgl. Abbildung 14) in drei Gruppen einteilen: P1-P2 (2.18-2.23 Å) bzw. P4-P5 (2.17-2.19 Å) liegen im Bereich der klassischen P-P-Einfachbindung^[47]; P2-P3 (2.13/2.15 Å) besitzt Doppelbindungscharakter; P3-P4 bzw.P3-P5 (2.45-2.64 Å) liegen im Grenzbereich der P-P-Einfachbindung.^[48,49,50]

Die P-P-Abstände lassen somit eine Untergliederung des P_5 -Liganden in eine P_2 - und eine P_3 -Einheit erkennen.

Cyclo-P₅⁻ (vgl. [Cp*Fe(η^5 -P₅)]) läßt sich formal durch [3+2] Cycloaddition aus P₃⁻ und P₂ aufbauen.^[1] Die Bildung des [(CPh)₂P₃]⁻-Fünfringliganden im Sandwichkomplex [Cp'''Fe(η^5 -P₃C₂Ph₂)]^[51] durch Umsetzung von [{Cp'''Fe}₂(μ - η^1 : η^1 -P₄)] mit dem zum P₂-Molekül isolobalen Diphenylacetylen stützt diese Betrachtungsweise. Die Umkehrung dieser Reaktion sollte ausgehend vom cyclo-P₅⁻ einen P₂- und einen azidanalogen P₃⁻-Baustein liefern (Abbildung 15 **A**).



Abbildung 15: Zur Problematik des P5-Liganden der Cluster 6, 7 und 8

Geht man bei den Clustern **6** bis **8** zunächst davon aus, daß zwischen P3 und P4 sowie zwischen P3 und P5 keine bindende Wechselwirkung vorliegt, so zeigt die P₂-Einheit die eher seltene μ_3 - $\eta^{2:1:1}$ (4e-Donor)-Koordinationsvariante, die auch in den Komplexen $12^{[52]}$, $13^{[53]}$ und $16^{[16]}$ zu finden ist. Sie kann somit als P₂²⁻-Ligand betrachtet werden, der sich formal durch Deprotonierung des cis-HP=PH bzw. durch Reduktion des P₂-Moleküls herleiten läßt. Während die P-P-Bindungen der vollständig separierten P₂-Liganden in 13 (2.10/2.11 Å) und 16 (2.10 Å) eindeutig Doppelbindungscharakter besitzen, stimmen die P-P-Bindungslängen der beiden μ_3 - $\eta^{2:1:1}$ -P₂-Einheiten in 12 (2.17 Å) sehr gut mit P4-P5 in den Clustern 6 bis 8 (2.17-2.19 Å) überein. Dabei liegen die beiden langen P-P-Abstände im (P₂)₂-Rechteck von 12 mit 2.52 und 2.55 Å wie die Abstände P3-P4 und P3-P5 in 6 bis 8 (2.45-2.64 Å) im Grenzbereich der P-P-Einfachbindung, für den noch schwache Wechselwirkungen diskutiert werden.



Ab-initio-Untersuchungen sagen für das Triphosphaazid, P_3^- , im Gegensatz zum Azidion, N_3^- , nur einen geringen Energieunterschied zwischen linearem und gewinkeltem Isomer voraus.^[54]

Das gewinkelte All-Phosphor-Analogon des Ethylazids konnte in dem kationischen Komplex $14^{[55]}$ stabilisiert werden. Die P-P-Abstände liegen hier mit 2.21 und 2.11 Å (ausgehend vom ethylsubstituierten P) in der gleichen Größenordnung wie in der P₃-Einheit von 6 bis 8. Ähnliche P-P-Bindungslängentrends findet man in den substituentenfreien, acyclischen P₃-Liganden der Komplexe $15^{[56]}$ (2.29 und 2.11 Å, ausgehend vom {Cr(CO)₅}-Fragment) und $16^{[16]}$ (2.23 und 2.13 Å, ausgehend vom {Cp"(CO)₂Ta}-Fragment). Während die P₃-Einheit in 16 eine ungewöhnliche Koordinationsvariante aufweist, ist sie in den Clustern 6 bis 8 wie in 14 und 15 zwischen zwei Metallatomen trihapto-verbrückend gebunden.

Die Abstände P3-P4 und P3-P5 in **6** bis **8** (2.45-2.64 Å) sowie die zugehörigen Kopplungskonstanten (~35-64 Hz) weisen auf eine schwache Wechselwirkung der P₂- und der P₃-Einheit hin. Die Deutung einer solchen Wechselwirkung erweist sich allerdings als außerordentlich schwierig. Der P₅-Ligand könnte formal als ein in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisierter Übergangszustand der [3+2] Cycloaddition interpretiert werden, der den Angriff von P₃⁻ auf P₂ repräsentiert (Abbildung 15 **B**).

Ob zwischen der P_2 - und der P_3 -Einheit der Cluster **6**, **7** und **8** tatsächlich eine wenn auch schwache bindende Wechselwirkung vorliegt, läßt sich anhand der vorliegenden Daten nicht zweifelsfrei entscheiden. Eine theoretische Behandlung der Moleküle wäre in diesem Zusammenhang von Interesse.

3.3.5 $[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2})_{2}](9)$

3.3.5.1 Eigenschaften

Die rotbraune Verbindung 9 kann kurzfristig an Luft gehandhabt werden. Unter Argonatmosphäre zeigt sie auch nach Monaten keinerlei Anzeichen von Zersetzung. 9 ist in n-Hexan schlecht, in Toluol und Diethylether mäßig und in Dichlormethan und Tetrahydrofuran mäßig bis gut löslich. Trotz verschieden gestalteter Kristallisationsversuche gelang es nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. In n-Hexan wurden stets nur Niederschläge schlechter Kristallinität, in Toluol zu dünne Plättchen erhalten.

3.3.5.2 NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum von **9** (Tabelle 17) enthält drei Signalsätze (1:1:1:9:9) für chemisch verschiedene Cp"-Liganden in unsymmetrischer Umgebung und ein Singulett, entsprechend 15 Protonen eines Cp*-Liganden. Im Bereich der aromatischen Ringprotonen der Cp"-Liganden kommt es teilweise zu Überlagerungen.

¹ H-NMR	³¹ P-NMR
5.07-5.01 (m, 5H)	812.9 (d, P1)
4.77 (m, 1H)	776.7 (d, P2)
4.47 (m, 1H)	768.5 (d, P3)
4.38 (s, br, 2H)	697.8 (d, P4)
1.78 (s, 15H)	
1.69, 1.61, 1.55, 1.36, 1.33, 1.29	
(jeweils s, 9H)	
	1 J(P1P4) = 139
	1 J(P2P3) = 151

 Tabelle 17: NMR-spektroskopische Daten von [{Cp''Ru}₃{Cp*Fe}(P_2)_2] (9);

 δ [ppm], J[Hz] (C₆D₆, RT, ¹H: 200.13 MHz, ³¹P: 81.01 MHz)



Abbildung 16: ³¹P-NMR-Spektrum von [{Cp''Ru}₃{Cp*Fe}(P₂)₂] (9) (C₆D₆, RT, 81.01 MHz)

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **9** (Abbildung 16, Tabelle 17) zeigt vier Dubletts im Integralverhältnis 1:1:1:1, die sich durch ihre Tieffeldlage (813-698 ppm) auszeichnen. Wie bereits der beobachtete Dacheffekt (vgl. Abbildung 16) andeutet, stellen die P2- und P3- sowie die P1- und P4-Kerne jeweils Kopplungspartner dar. Dies wird durch das COSY 45-NMR-Spektrum (Abbildung 17) bestätigt. Die Größe der Kopplungskonstanten (151 und 139 Hz) weist auf eine Bindungsbeziehung zwischen P2 und P3 sowie zwischen P1 und P4 hin.



Abbildung 17: ³¹P, ³¹P-COSY45-NMR-Spektrum von [{Cp''Ru}₃{Cp*Fe}(P₂)₂] (9) (C₆D₆, RT, 161.95 MHz)

3.3.5.3 Massenspektrometrie

Von Verbindung **9** konnte weder mit der EI (70 eV oder 35 eV)- noch mit der CI-Methode ein aussagekräftiges Massenspektrum erhalten werden.

3.3.5.4 Strukturvorschlag

NMR-spektroskopische Daten und Elementaranalyse von **9** stehen im Einklang mit der Zusammensetzung [{Cp"Ru}₃{Cp*Fe}(P₂)₂]. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **9** deutet darauf hin, daß zwei P₂-Einheiten vorliegen. Die ³¹P-Signale liegen mit chemischen Verschiebungen von 813 bis 698 ppm bei ähnlich tiefem Feld wie die ³¹P-Resonanz von [{CpFe}₄(P₂)₂] (**10**) (δ = 848 ppm).^[24] Für **9** wird daher eine zum hypercloso-Cluster **10** analoge Struktur mit Dreiecksdodekaedergerüst vorgeschlagen, dessen vier Ecken der Konnektivität fünf mit drei Rutheniumatomen und einem Eisenatom besetzt sind und dessen vier Ecken der Konnektivität vier zwei P₂-Einheiten einnehmen (vgl. Abbildung 18).



Abbildung 18: Strukturvorschlag für 9

Die für das Ru₃FeP₄-Gerüst zu erwartende C_S-Symmetrie wird durch die Anordnung der Cp"-Liganden aufgehoben. Die Nummerierung der P-Atome kennzeichnet die Zuordnung zu den ³¹P-NMR-Resonanzen; P2 und P3 könnten dabei auch vertauscht sein.

Die für das vorgeschlagene Ru₃FeP₄-Grundgerüst zu erwartende lokale C_S-Symmetrie steht im Widerspruch zur Beobachtung von vier verschiedenen Phosphor-Resonanzen. Der Befund könnte jedoch durch eine unsymmetrische Anordnung der Cp"-Liganden erklärt werden (vgl. 6 u. 8). In Übereinstimmung mit dieser Annahme zeigt das ¹H-NMR-Spektrum für die Cp"-Liganden drei verschiedene Signalsätze.

Unter Zugrundelegung des in Abbildung 18 abgebildeten Strukturvorschlags und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Koordination an Ruthenium im Vergleich zur Koordination an Eisen eine Hochfeldverschiebung bewirkt (vgl. Reihe der Pentaphosphametallocene^[10]), können die ³¹P-NMR-Resonanzen folgendermaßen zugeordnet werden:

Während die Phosphoratome P1, P2 und P3 jeweils an zwei Rutheniumatome und ein Eisenatom koordiniert sind, ist P4 von drei Rutheniumatomen umgeben und tritt somit bei höchstem Feld in Resonanz. Das mit P4 verknüpfte P1 läßt sich als Kopplungspartner dem Tieffeldsignal zuordnen. Die Atome P2 und P3, die sich nur aufgrund der Anordnung der Liganden unterscheiden dürften, sind den nahe beieinander liegenden, mittleren ³¹P-Signalen zuzuordnen.

Eine Dynamik im Bereich der Cp^R-Liganden könnte bei einer Struktur nach Abbildung 18 dazu führen, daß die Kerne P2 und P3 im zeitlichen Mittel äquivalent werden. Die Beobachtung einer solchen Dynamik würde somit den Strukturvorschlag untermauern.

Zum Nachweis eines langsam ablaufenden Austauschprozesses sollte die 2D-Austausch-NMR-Spektroskopie (EXSY) dienen. Bei den bei Raumtemperatur durchgeführten EXSY-Experimenten wurde die Mischzeit systematisch in einem Intervall von 400 bis 5 ms variiert. Bei Mischzeiten größer 40 ms werden überhaupt keine Signale gefunden. Mit kleiner werdender Mischzeit steigt die Intensität der Kreuzsignale, die jedoch durch die skalare Kopplung verursacht werden und nicht auf Austausch beruhen. Unter den gegebenen Bedingungen ist somit kein Austausch nachweisbar.

3.4 Thermische Umsetzung von $[{Cp^{R}Ru(CO)_{2}}_{2}]$ (Cp^R=Cp*,Cp*') (1b,c) mit $[Cp^{*}Ru(\eta^{5}-P_{5})]$ (3b)

3.4.1 Cothermolyse von [{ $Cp*Ru(CO)_2$ }](1b) und[$Cp*Ru(\eta^5-P_5)$](3b)

Die Cothermolyse äquimolarer Mengen an $[{Cp*Ru(CO)_2}_2]$ (**1b**) und $[Cp*Ru(\eta^5-P_5)]$ (**3b**) ergibt als Hauptprodukt den Dreikernkomplex $[{Cp*Ru}_3(P_4)(P)]$ (**17b**). Als einziges Nebenprodukt kann der Zweikernkomplex $[Cp*_2Ru_2P_4]$ (**4b**) isoliert werden.

$$[\{Cp*Ru(CO)_{2}\}_{2}] + [Cp*Ru(\eta^{5}-P_{5})] \xrightarrow{190^{\circ}C} [Cp*_{2}Ru_{2}P_{4}] + [\{Cp*Ru\}_{3}(P_{4})(P)]$$

1b 3b 4b 17b

Bereits in der Aufheizphase setzt eine kontinuierliche Farbänderung des Reaktionsgemischs von gelbbraun nach dunkelbraun ein. Nach 16 Stunden sind im IR-Spektrum die Carbonylbanden von **1b** nahezu vollständig verschwunden und die Reaktion wird abgebrochen; es treten keine neuen CO-Banden auf.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung trennt man mit einem Lösungsmittelgemisch Petrolether/Toluol (1:1) eine gelbbraune Fraktion von $[Cp*_2Ru_2P_4]$ (**4b**) in 4.0 % Ausbeute ab. Mit Toluol/Diethylether (10:1) erhält man $[{Cp*Ru}_3(P_4)(P)]$ (**17b**) in einer tief dunkelbraunen Fraktion in 62.3 % Ausbeute.

3.4.1.1 $[Cp*_2Ru_2P_4]$ (4b)

3.4.1.1.1 Eigenschaften

Verbindung **4b** erhält man als braunen Feststoff, der sich bei langfristiger Lagerung rosa verfärbt. Sie zeigt mäßige Löslichkeit in n-Pentan und n-Heptan und eine gute Löslichkeit in Toluol und Dichlormethan. Durch Umkristallisieren aus n-Heptan bei –28 °C erhält man sehr dünne, braune Nadeln, die für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet sind.

3.4.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum von **4b** (C_6D_6 , RT, 200.13 MHz) zeigt ein Singulett bei 1.87 ppm für die 30 Protonen der beiden Cp*-Liganden. Diese sollten folglich chemisch äquivalent sein.

Im ³¹P-NMR-Spektrum von **4b** beobachtet man bei Raumtemperatur ein relativ scharfes Singulett bei ca. 33 ppm ($\omega_{1/2} = 8$ Hz). **4b** unterscheidet sich in seiner ³¹P-chemischen Verschiebung somit nur unwesentlich von [Cp"₂Ru₂P₄] (**4a**) ($\delta \approx 2$ ppm). Beide Rutheniumverbindungen **4a** und **4b** zeigen gegenüber der jeweils entsprechenden Eisenverbindung **5a** bzw. **5b** einen Hochfeldshift der ³¹P-Resonanz in einer Größenordnung von 80 bzw. 90 ppm (vgl. Tabelle 18).

Tieftemperaturmessungen lassen hier keine eindeutige Verbreiterung des ³¹P-NMR-Signals erkennen.

Verbindung	³¹ P-NMR	Lit.
$[Cp*_2Ru_2P_4]$ (4b)	32.5 (s)	
$[Cp''_2Ru_2P_4]$ (4a)	1.9 (s, br)	
$[{Cp*_2Fe_2P_4}]$ (5b)	120.0 (s, br)	[8]
$[\{Cp"Fe\}_2(\mu-\eta^{4:4}-P_4)] (\mathbf{5a})$	83.0 (s, vbr)	[33]

Tabelle 18³¹P-NMR-Daten von [Cp*2Ru2P4] (4b) mit Vergleichsdaten;
(C6D6, RT, 81.01 MHz)

3.4.1.1.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum (70 eV) von **4b** findet man den Molpeak bei m/z = 597 amu als deprotonierte $[M-1]^+$ -Spezies.

3.4.1.1.4 Strukturvorschlag

Aufgrund der Ähnlichkeiten in Eigenschaften und spektroskopischen Daten mit $[Cp''_2Ru_2P_4]$ (**4a**) ergeben sich für **4b** die entsprechenden Strukturvorschläge **A** und **B** (Abbildung 19; vgl. Diskussion in Kap. 3.2.2.4).



Abbildung 19: Strukturvorschläge für 4b

3.4.1.2 $[{Cp*Ru}_{3}(P_{4})(P)] (17b)$

3.4.1.2.1 Eigenschaften

Nach Entfernen des Lösungsmittels fällt **17b** als tief dunkelbrauner Feststoff an, der in Substanz unter sorgfältigem Luftausschluß längere Zeit ohne Anzeichen von Zersetzung gelagert werden kann. Seine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan ist verschwindend gering; in Toluol und Benzol ist er sehr mäßig, in Dichlormethan mäßig bis gut löslich. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel beobachtet man teilweise Zersetzung unter Bildung eines unlöslichen, braunroten Rückstandes.

Verbindung **17b** zeichnet sich durch eine geringe Kristallisationsneigung aus. Zudem tendieren ihre Lösungen bei längerer Aufbewahrung zur Zersetzung unter Bildung eines braunroten Niederschlags. Durch Abdiffundieren des Lösungsmittels aus einer Benzollösung konnten stäbchenförmige Kristalle erhalten werden, die jedoch nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

3.4.1.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt **17b** nur ein Singulett bei 1.76 ppm für die insgesamt 45 Methylprotonen der Cp*-Liganden. Alle drei Cp*-Liganden sind somit chemisch äquivalent. Das Grundgerüst von **17b** muß also eine C_3 -Achse enthalten.

Im ³¹P-NMR-Spektrum von **17b** (Abbildung 20, Tabelle 19) erkennt man drei Signalgruppen – Quartett, Doppeldublett, Quartett – eines AM_3X -Spinsystems, was die Forderung nach C₃-Symmetrie bekräftigt.



Abbildung 20: ³¹P-NMR-Spektrum (CDCl₃, RT, 81.01 MHz) und Kopplungsdiagramm (J [Hz]) von [{Cp*Ru}₃(P₄)(P)] (17b)

Unter der Annahme, daß die kleine Kopplungskonstante J(AM) = 19 Hz einer ²J-Kopplung, die größere Kopplungskonstante J(MX) = 103 Hz einer ¹J-Kopplung entspricht, läßt sich ableiten, daß die fünf Phosphoratome in Form eines dreifach kantengeöffneten P₄-Tetraeders , P_X-(P_M)₃, und eines einzelnen Phosphoratoms, P_A, vorliegen. P_A sollte dabei über die Rutheniumatome mit den endständigen Phosphoratomen (P_M) der Isotetraphosphid-Einheit verknüpft sein. P_A und P_X legen die C₃-Achse fest, die sowohl die drei P_M-Atome als auch die drei Rutheniumatome ineinander überführt. In der

Koordination des einzelnen Phosphoratoms P_A an drei Rutheniumatome spiegelt sich die Tieffeldlage der zugehörigen ³¹P-Resonanz wider (vgl. [{Cp"Ru}₃{Cp*Fe}(P₂)₂] (**9**): $\delta(P4) = 698$ ppm; Kap. 3.3.5.2).

Tabelle 19: ³¹P-NMR-Daten von [{Cp*Ru}₃(P₄)(P)] (17b) und

[{Cp*'Fe}₃(P₄)(P){Mo(CO)₅}] (18c)^[8] im Vergleich; δ[ppm], J[Hz]; (17b in CDCl₃, 18c in C₆D₆; RT, 81.01 MHz)

[{Cp*Ru} ₃ (P ₄)(P)] (17b)	$[{Cp*'Fe}_{3}(P_{4})(P){Mo(CO)_{5}}] (18c)$	
757.0 (q, P _A)	1122.5 (q, P _A)	
214.3 (dd, 3 P _M)	425.6 (dd, 3 P _M)	
-29.3 (q, P _X)	80.2 (q, P _X)	
2 J(AM) = 19	2 J(AM) = 20	
${}^{1}J(MX) = 103$	${}^{1}J(MX) = 200$	

Der cubanartig aufgebaute Cluster [{Cp*'Fe}₃(P₄)(P){Mo(CO)₅}] (**18c**)^[8] zeigt ein analoges AM₃X-Spinsystem (Tabelle 19). Dabei ist die ²J(AM)-Kopplungskonstante von 20 Hz nahezu identisch mit J(AM) in **17b**; die ¹J(MX)-Kopplungskonstante von 200 Hz dagegen ist deutlich größer als J(MX) in **17b**. Die Ursache dafür könnte in der Komplexierung des "apicalen" Phosphoratoms (P_X) der Isotetraphosphid-Einheit von **18c** mit einem 16 VE-{Mo(CO)₅}-Fragment liegen. Die entsprechende ¹J_{PP}-Kopplungskonstante im Cubancluster [{Cp*Ni}₃(P₄)(P)] liegt mit 123 Hz eher in derselben Größenordnung wie in **17b** und nimmt bei Komplexierung mit einem {Mo(CO)₅}-Fragment auf 169 Hz zu.^[57]

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen von 17b und 18c, so erkennt man den bereits bekannten Trend der Hochfeldverschiebung der ³¹P-Resonanz beim Übergang von Eisen zum schwereren Homologen Ruthenium (vgl. Lit.^[10] und Beispiele aus dieser Arbeit). Dieser Hochfeldshift ist für das an drei Metallatome koordinierte einzelne Phosphoratom P_A mit $\Delta \delta = 366$ ppm besonders stark ausgeprägt; für P_M beträgt er $\Delta \delta = 211$ ppm. Im Falle von P_X könnte die Verschiebungsdifferenz ($\Delta \delta = 110$ ppm) zumindest zum Teil auf einer entschirmenden Wirkung des {Mo(CO)₅}-Fragments in **18c** $[{Cp*Ni}_{3}(P_{4})(P)]$ beruhen (vgl. Tieffeldshift beim Übergang von zu $[{Cp*Ni}_{3}(P_{4})(P){Mo(CO)_{5}}] \text{ um } \Delta\delta = 85 \text{ ppm}^{[57]}).$

3.4.1.2.3 Massenspektrometrie

Im vorliegenden EI-Massenspektrum (Tabelle 20) liegt der Basispeak bei m/z = 91 amu und ist dem aus Toluol gebildeten Tropyliumion zuzuordnen. Daneben erscheint der Molpeak von **17b** bei m/z = 865 amu als zweitintensivster Peak. Mit deutlich geringerer Intensität erkennt man bei m/z = 432.5 amu den M^{2+} -Peak, der sich durch seine schmale Isotopenverteilung auszeichnet. Ferner wird bei m/z = 834 amu ein Fragment sehr geringer relativer Häufigkeit detektiert, das durch Abspaltung eines einzelnen Phosphoratoms aus dem Molekülion hervorgeht. Die Abweichung der detektierten Massen von den berechneten Werten dürfte auf H-Abstraktion zurückzuführen sein.

Tabelle 20: Ausgewählte massenspektrometrische Daten von $[{Cp*Ru}_3(P_4)(P)]$ (17b) EI – MS: 70 eV, AT = 243°C

Fragment	m/z [amu] ¹⁾	relative Intensität [%]
M^+ = $[{Cp*Ru}_3P_5]^+$	865 (866)	47.3
$[M-P]^{+} = [\{Cp^{*}Ru\}_{3}P_{4}]^{+}$	834 (835)	5.2
$M^{2+} = [\{Cp*Ru\}_3P_5]^{2+}$	432.5 (433)	10.4
$[C_7H_7]^+$	91	100.0

1) Neben den aus dem Massenspektrum abgelesenen Werten sind in Klammern die berechneten Massen angegeben.

3.4.1.2.4 Strukturvorschlag

Die ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten von **17b** (die starke Parallelen zu den NMR-Daten des röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Clusters **18c**^[8] aufweisen) führen auf ein cubanartiges Grundgerüst, in dem eine Isotetraphosphid-Einheit und ein einzelnes Phosphoratom über die drei Metallatome – C₃-symmetrisch – miteinander verknüpft sind. Die ideale Valenzelektronenzahl für ein Cuban der allgemeinen Zusammensetzung [{Cp^RM}₃P₅] (Cp^RM = Übergangsmetallkomplexfragment) beträgt nach Mingos^[31] 70 VE [= (15x3) + (5x5) VE]. **17b** und **18c** besitzen jedoch nur 64 VE, weshalb formal drei Metall-Metall-Bindungen zu fordern sind. Diese sind für **18c** auch röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Für **17b** ergibt sich somit der zur Struktur von **18c** völlig analoge Strukturvorschlag (Abbildung 21).



Abbildung 21: Strukturvorschlag für 17b

Zum Vergleich:

$$[\{Cp^{R}Fe(CO)_{2}\}_{2}] + [Cp^{R}Fe(\eta^{5}-P_{5})] \xrightarrow{140^{\circ}C} [\{Cp^{R}Fe_{2}P_{4}] \\ Cp^{R} = Cp^{*}, Cp^{*'} [Lit. 8] \xrightarrow{[Cp^{R}Fe_{3}}Fe_{4}P_{9}]$$

Die Cothermolyse von [{ $Cp^{R}Fe(CO)_{2}$ }] und [$Cp^{R}Fe(\eta^{5}-P_{5})$] ($Cp^{R} = Cp^{*}, Cp^{*}$) liefert die Mehrkernkomplextypen [$Cp^{R}_{2}Fe_{2}P_{4}$], [{ $Cp^{R}Fe$ } $_{3}P_{5}$] (**11b**,**c**) und [$Cp^{R}_{3}Fe_{4}P_{9}$]^[8]. Für $Cp^{R} = Cp^{*}$ ist [{ $Cp^{*}Fe$ } $_{3}P_{5}$] (**11b**) (50 % Ausbeute) das Hauptprodukt neben [$Cp^{*}_{2}Fe_{2}P_{4}$] (24 % Ausbeute) und [$Cp^{*}_{3}Fe_{4}P_{9}$] (14 % Ausbeute). Für $Cp^{R} = Cp^{*}$ bildet [$Cp^{*}_{3}Fe_{4}P_{9}$] (56 % Ausbeute) das Hauptprodukt neben [{ $Cp^{*}Fe$ } $_{3}P_{5}$] (**11c**) (29 % Ausbeute) und [$Cp^{*'}_{2}Fe_{2}P_{4}$] (9 % Ausbeute).

Bei der voranstehend beschriebenen Reaktion kann kein Hinweis auf ein Ruthenium-Analogon des Clustertyps $[Cp^{R}_{3}Fe_{4}P_{9}]$ gefunden werden. Darüber hinaus sind $[\{Cp^{*}Ru\}_{3}(P_{4})(P)]$ (**17b**) – mit 62 % Ausbeute Hauptprodukt dieser Reaktion – und $[\{Cp^{R}Fe\}_{3}P_{5}]$ (**11b,c**) zwar analog zusammengesetzt, sie besitzen jedoch unterschiedliche Struktur. Während **17b** cubanartig aufgebaut sein sollte, dürften $[\{Cp^{R}Fe\}_{3}P_{5}]$ (**11b,c**) ein (verzerrt) dreiecksdodekaedrisches Gerüst aufweisen (vgl. Kap. 3.3.3.3).

3.4.2 Cothermolyse von [{ $Cp*'Ru(CO)_2$ }](1c) und [$Cp*Ru(\eta^5-P_5)$](3b)

In etwa äquimolare Mengen an [{Cp*'Ru(CO)₂}₂] (**1c**) und [Cp*Ru(η^5 -P₅)] (**3b**) werden in Dekalin zum Sieden erhitzt. Bereits in der Anfangsphase der Reaktion beobachtet man eine kontinuierliche Farbvertiefung von gelborange nach dunkelbraun. Nach 14 Stunden wird die Thermolyse abgebrochen, da im IR-Spektrum die CO-Banden von **1c** nahezu vollständig verschwunden sind und keine neuen CO-Absorptionen aufgetreten sind.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel ergibt drei Fraktionen. Mit reinem Petrolether trennt man eine schwach konzentrierte, gelbe Fraktion ab. Mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch (1:1) erhält man eine gelbbraune Fraktion. Ein Petrolether/Diethylether-Gemisch (10:1) eluiert eine tief dunkelbraune Fraktion, die sich auf der Säule teilweise zersetzt und dort einen unlöslichen, roten Rückstand hinterläßt.

Die erste (gelbe) Säulenfraktion wird (³¹P- und ¹H-) NMR-spektroskopisch als Gemisch aus nicht abreagiertem [Cp*Ru(η^5 -P₅)] (**3b**) und dem ebenfalls literaturbekannten [Cp*Ru(η^5 -P₅)] (**3c**)^[7] identifiziert. Demzufolge hat in geringem Umfang eine Übertragung des cyclo-P₅-Liganden von **3b** auf das {Cp*'Ru}-Fragment aus **1c** stattgefunden.^[10]

Die zweite (gelbbraune) Säulenfraktion zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆, RT, 81.01 MHz) drei sehr nahe beieinander liegende Singuletts bei chemischen Verschiebungen von 29.7, 31.4 und 33.3 ppm. Diese sind nahezu identisch mit dem ³¹P-Signal von [Cp*₂Ru₂P₄] (**4b**) (vgl. Kap. 3.4.1) bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 32.5$ ppm. Damit liegt die Vermutung nahe, daß hier ein Gemisch der drei Verbindungen [Cp*₂Ru₂P₄] (**4b**), [{Cp*Cp*'Ru₂P₄] (**4d**) und [Cp*'₂Ru₂P₄] (**4c**) vorliegt, die sich nur in ihren Cp^R-Liganden unterscheiden.

Auch im Falle der **dritten (dunkelbraunen) Säulenfraktion** dürfte es sich um ein Gemisch völlig analog aufgebauter Verbindungen - hier $[{Cp*'Ru}_n{Cp*Ru}_{3-n}(P_4)(P)] -$ handeln, die sich nur im Zahlenverhältnis der verschieden substituierten Cyclopentadienyl-Liganden Cp*' und Cp* unterscheiden.

Das ³¹P-NMR-Spektrum dieser Fraktion (Abbildung 22) besitzt einen ähnlichen Habitus wie das des Clusters [$\{Cp*Ru\}_3(P_4)(P)$] (**17b**) (vgl. Kap. 3.4.1) mit dem Unterschied, daß alle Signale verdreifacht erscheinen.



Abbildung 22: ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆, RT, 81.01 MHz) des Produktgemischs [$\{Cp^*,Ru\}_n\{Cp^*Ru\}_{3-n}(P_4)(P)$] (n = 1-3) (17c-e)

Die chemischen Verschiebungen variieren innerhalb dieser Gruppen von je drei Signalen nur um wenige ppm; auch von den chemischen Verschiebungen der jeweils entsprechenden Resonanzen von **17b** weichen sie nur geringfügig ab. Aus den drei Quartetts bei tiefem Feld (753.0, 752.1, 751.2 ppm), sowie den drei Quartetts bei hohem Feld (-27.3, -27.5, -27.7 ppm) erhält man im Rahmen der Fehlergrenzen jeweils die gleichen Kopplungskonstanten von $J_{PP} = 19$ Hz bzw. $J_{PP} = 103$ Hz wie bei **17b**. Die mittlere Signalgruppe zeigt nur drei Dubletts (216.9, 216.5, 216.3 ppm) mit jeweils einer Kopplungskonstante von $J_{PP} = 103$ Hz. Offenbar verschwindet hier durch die Überlagerung dreier Signale je ein Liniensatz der in Analogie zu **17b** zu erwartenden Doppeldubletts.

Im EI-Massenspektrum (70 eV, QT = 220°C, AT = 220 °C) detektiert man die massenhöchsten Peaks bei m/z = 907, m/z = 893 und m/z = 879 [amu]. Diese können als $[M-1]^+$ -Spezies der Molpeaks von [{Cp*'Ru}₃(P₄)(P)] (**17c**), [{Cp*'Ru}₂{Cp*Ru}(P₄)(P)] (**17d**) und [{Cp*'Ru}{Cp*Ru}₂(P₄)(P)] (**17e**) interpretiert werden.
Kristallisationsversuche mit dem dunkelbraunen Substanzgemisch in Toluol bei –28 °C bzw. durch Abdiffundieren des Lösungsmittels aus einer Dichlormethanlösung bei Raumtemperatur lieferten weder nennenswerte Kristallausbeuten noch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Stattdessen trat teilweise Zersetzung unter Bildung eines roten Öls ein.

Auf weitere Versuche zur Isolierung und Charakterisierung der einzelnen Produkte wurde verzichtet.

3.5 Orientierende Versuche zur Reaktivität von [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅](8) und [{Cp''Ru}₃{Cp*Fe}(P₂)₂](9)

3.5.1 Umsetzung von [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅] (8) mit [W(CO)₅(thf)]

Bei der Umsetzung von [$\{Cp*Fe\}_2\{Cp"Ru\}P_5$] (8) mit [$W(CO)_5(thf)$] beobachtet man die Komplexierung von 8 mit einem 16 VE- $\{W(CO)_5\}$ -Fragment.

$$[{Cp*Fe}_{2}{Cp''Ru}P_{5}] \xrightarrow{[W(CO)_{5}(thf)]} [{Cp*Fe}_{2}{Cp''Ru}P_{5}{W(CO)_{5}}]$$
8
19

8 wird mit dem drei- bis vierfach molaren Überschuß an $[W(CO)_5(thf)]$ in Tetrahydrofuran 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei geht die Farbe des Reaktionsgemischs von einem dunklen Olivgrün in ein dunkles Braun über. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel ergibt mit dem Laufmittel Petrolether/Toluol 2:1 das Monoaddukt $[{Cp*Fe}_2{Cp''Ru}P_5{W(CO)_5}]$ (**19**) als dunkelbraune Fraktion in einer Ausbeute von 70.9 %.

3.5.1.1 Eigenschaften von $[{Cp*Fe}_2{Cp''Ru}P_5{W(CO)_5}]$ (19)

Nach Entfernen des Lösungsmittels fällt **19** als dunkelbrauner Feststoff an, der in n-Hexan nur in geringem Umfang, in Toluol mäßig und in Dichlormethan gut löslich ist. Bei sorgfältigem Luftausschluß ist **19** monatelang unverändert lagerbar.

3.5.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅{W(CO)₅}] (19)

Das **IR-Spektrum** von **19** in n-Hexan zeigt drei Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen: eine mittelstarke Bande bei 2064 cm⁻¹ und zwei deutlich intensitätsstärkere bei 1942 (vs) und 1928 cm⁻¹(s). Das beobachtete Muster der Absorptionsbanden ist charakteristisch für { $M(CO)_5$ }-Fragmente mit lokaler C_{4V}-Symmetrie.^[58] Darüber hinaus ist das IR-Spektrum von **19** nahezu identisch mit dem von [{Cp*'Fe}₃(P₄)(P){Mo(CO)₅}] (**18c**) (2059 cm⁻¹ (m), 1942 cm⁻¹ (vs), 1927 cm⁻¹ (s)).^[8]

Unter den Bedingungen der **EI-Massenspektrometrie** (35eV; QT=200°C, AT=200°C) wird das {W(CO)₅}-Fragment vollständig abgespalten; der Molpeak von **19** kann nicht

beobachtet werden. Das so gebildete Molekülion von $[{Cp*Fe}_2{Cp"Ru}P_5]$ (8) bildet den Basispeak.

Im ³¹**P-NMR-Spektrum** bei Raumtemperatur sind die Signale relativ breit und das Signal/Rausch-Verhältnis schlecht, so daß eine detaillierte Analyse des Spinsystems nicht möglich ist (s. Tabelle 21). Deshalb wurden temperaturvariable Messungen $(210-370 \text{ K})^{1}$ durchgeführt.

Tabelle 21: ³¹P-NMR-Daten von [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅{W(CO)₅}] (19) und [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅] (8) im Vergleich; δ[ppm], J[Hz] (19 und 8 bei Raumtemperatur: C₆D₆, 19 bei 230 K: Toluol-d₈; 81.01 MHz)

19		8
Raumtemperatur	Raumtemperatur 230K	
414.7 (d, br)	412.3 (d, P _A)	387.2 (d, P _A)
343.0 ("s", br)	348.8 (dd, P _B)	336.4 (dd, P _B)
	342.1 (dd, P _C)	327.7 (dd, P _C)
-109.7 ("d", br)	-107.0 (dt, P _M)	-89.7 (dpt, P _M)
-339.6 (dd, br)	-345.8 (dd, P _X)	-243.5 (dd, P _X)
	${}^{1}J(AX) = 340$	${}^{1}J(AX) = 334$
	${}^{1}J(MX) = 475$	1 J(MX) = 406
	${}^{1}J(BC) = 269$	${}^{1}J(BC) = 290$
	J(BM) = 101 = J (CM)	J(BM) = 55, J (CM) = 64

Erniedrigt man die Meßtemperatur auf 280 K und darunter, so erhält man scharfe ³¹P-NMR-Spektren, die analog zur Ausgangsverbindung **8** ein ABCMX-Spinsystem repräsentieren. Dabei unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen von P_B und P_C um so weniger, je höher die Temperatur ist, wobei das BC-Teilspektrum den typischen Habitus eines Spinsystems höherer Ordnung annimmt. Bei Raumtemperatur sind P_B und P_C offenbar zufällig (nahezu) isochron. In Tabelle 21 sind beispielhaft die ³¹P-NMR-Daten bei

¹⁾ Lösungsmittel: Toluol-d₈ (81.01MHz)

230 K (Spinsystem näherungsweise 1. Ordnung) und Raumtemperatur im Vergleich mit den Raumtemperaturdaten des dreiecksdodekaedrischen Clusters **8** aufgeführt.

Nach Analyse des Spinsystems lassen sich unter Berücksichtigung der großen Kopplungskonstanten – analog **8** – eine unsymmetrische P₃-Einheit, P_A-P_X-P_M, und eine P₂-Einheit, P_B-P_C, ableiten, die über die kleineren Kopplungen J(BM) und J(CM) (hier zufällig identisch) miteinander in Beziehung stehen. Es sollte sich somit bei **19** um ein $\{W(CO)_5\}$ -Addukt handeln, in dem der strukturelle Habitus des Ausgangsprodukts **8** erhalten bleibt.

¹⁸³W-Satelliten, an Hand derer der Träger des 16 VE-Fragments erkannt werden sollte, konnten im Falle von **19** nicht beoachtet werden. Vergleicht man jedoch die chemischen Verschiebungen des Addukts **19** mit denen des Grundkörpers **8**, so zeigt einzig der P_X -Kern einen signifikanten Shift, und zwar um ca. 100 ppm zu höherem Feld. Als Komplexierungsstelle für das {W(CO)₅}-Fragment wird deshalb das Phosphoratom P_X angenommen. Daraus resultiert der in Abbildung 23 angegebene Strukturvorschlag.



Abbildung 23: Strukturvorschlag für [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅{W(CO)₅] (19)

Erhöht man die Meßtemperatur über Raumtemperatur, so nimmt das Signal für P_B und P_C noch an Breite zu, während die übrigen Signale von **19** im Grundrauschen verschwinden. Bei 370 K treten schließlich die Resonanzen der unkomplexierten Verbindung **8** auf. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur beobachtet man nebeneinander die relativ breiten Signale von **19** und die scharfen Resonanzen von **8**. Das {W(CO)₅}-Fragment ist somit teilweise irreversibel abgespalten worden.

Die ¹H-NMR-Spektren von 19 sind sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tieferen Temperaturen breit und schlecht aufgelöst, so daß sie keine Zuordnung erlauben. Passend zu den ³¹P-NMR-Spektren deutet sich jedoch auch hier bei tieferen Temperaturen im Vergleich zu Raumtemperatur- und Hochtemperaturspektren eine stärkere Differenzierung an. Bei 340 K beobachtet man einen Signalhabitus, den das breite Raumtemperatur-Spektrum bereits erahnen läßt. Es liegen hier vier einigermaßen scharfe Signale bei 4.30, 4.23, 1.59 und 1.40 ppm im Integralverhältnis von etwa 2:1:30:18 vor.

Zum Vergleich:



Der Komplexierungsversuch des (verzerrt) dreiecksdodekaedrischen Clusters $[{Cp*'Fe}_3P_5]$ (**11c**) (vgl. Kap. 3.3.3.3) führt unter Gerüstumlagerung zur cubanartigen Verbindung $[{Cp*'Fe}_3(P_4)(P){Mo(CO)_5}]$ (**18c**).^[8]

3.5.2 Oxidation von [{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅] (8) mit gelbem Schwefel bzw. grauem Selen

Bei Umsetzungen von **8** mit einem Überschuß bzw. äquimolaren Mengen an gelbem Schwefel bei Raumtemperatur zeigen die zur Reaktionskontrolle aufgenommenen ³¹P-NMR-Spektren bereits nach wenigen Minuten das vollständige Verschwinden des Edukts **8** an. Stattdessen wird jeweils eine Vielzahl von Signalen sehr geringer Intensität detektiert. Offenbar führen die Reaktionen mit S₈ zu unspezifischer Zersetzung bzw. Folgereaktionen des Edukts **8**.

Im ³¹P-NMR-Rohspektrum der zehnminütigen Umsetzung von **8** mit dem milderen Oxidationsmittel Selen (stöchiometrisches Verhältnis 1:5) dagegen tritt neben einer Vielzahl von Signalen sehr geringer Intensität und nicht abreagierten Edukts das ABCMX-Spinsystem einer unbekannten Verbindung (**20**) hervor. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel kann diese nicht von **8** und weiteren Verunreinigungen abgetrennt werden. Zu

ihrer Isolierung wären weitere Versuche (Variation der Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen) erforderlich. Anhand der ³¹P-NMR-Daten (Tabelle 22) soll dennoch ein Vorschlag für **20** gemacht werden.

Tabelle 22:³¹P-NMR-Daten des Hauptprodukts der Umsetzung von[{Cp*Fe}2{Cp''Ru}P5](8) mit grauem Selen, 20, im Vergleich mit 8;

δ[ppm], J[Hz] (C₆D₆, Raumtemperatur, 81.01MHz)

20	8	
352.7 (dd, $P_A \triangleq P4/5$)	387.2 (d, $P_A = P1$)	
320.2 (dd, $P_B \triangleq P5/4$)	336.4 (dd, $P_B = P4/5$)	
305.5 (dd, $P_C \triangleq P1$)	327.7 (dd, $P_C = P5/4$)	
-108.1 (m, P _M ≙ P3)	-89.7 (dpt, $P_M = P3$)	
-256.6 (dd, $P_X \triangleq P2$)	-243.5 (dd, $P_X = P2$)	
1 J(AB) = 286 J(AM) = 46	1 J(BC) = 290 J(BM) = 55	
$^{1}J(CX) = 352$ J(BM) = 73	$^{1}J(AX) = 334$ J(CM) = 64	
${}^{1}J(MX) = 427$ ${}^{2}J(CM) = 25$	${}^{1}J(MX) = 406$	

Das Spinsystem von **20** ist dem von **8** analog. Es läßt sich daraus eine asymmetrische P₃-Einheit der Sequenz P_C-P_X-P_M (**8**: P_A-P_X-P_M) und eine P₂-Einheit P_A-P_B (**8**: P_B-P_C) ableiten, die über die Kopplungskonstanten J_{AM} und J_{BM} (**8**: J_{BM} und J_{CM}) miteinander in Beziehung stehen (vgl. Tabelle 22). Demnach sollte das Grundgerüst von **8** in **20** erhalten sein. Allerdings ändert sich die Abfolge der Signallagen. Das endständige Phosphoratom der P₃-Untereinheit (P1), das in **8** bei tiefstem Feld (als P_A) in Resonanz tritt, erfährt beim Übergang zu **20** eine Hochfeldverschiebung um ca. 80 ppm. Die chemischen Verschiebungen aller übrigen P-Atome ändern sich nur unwesentlich. Deshalb tritt P1 in **20** bei höherem Feld als die P₂-Untereinheit und somit als P_C-Signal in Resonanz. Dies deutet darauf hin, daß **20** durch einfache Selenierung an P1 aus **8** hervorgeht. In Abbildung 24 ist der für **20** resultierende Vorschlag dargestellt.



Abbildung 24: Vorschlag für 20

Beim dreiecksdodekaedrischen Cluster $[{CpFe}_4(P_2Se_2)_2]^{[24]}$ und den cubanähnlichen Verbindungen $[{Cp'Co}_4(P)(PSe)_3]$ und $[{Cp''Co}_4(P_2)(PSe)_2]^{[14]}$ sind die durch Selenierung verursachten Hochfeldshifts der ³¹P-NMR-Resonanzen ($\Delta\delta$: ca. 370 ppm, 250 ppm und 280 ppm) deutlich größer als bei **20**.

3.5.3 Sulfurierung von [{Cp''Ru}₃{Cp*Fe}(P₂)₂] (9) mit gelbem Schwefel



Bei der Oxidation von $[{Cp^{"}Ru}_{3}{Cp^{*}Fe}(P_{2})_{2}]$ (9) mit gelbem Schwefel entstehen je nach Reaktionsbedingungen Produkte unterschiedlichen Sulfurierungsgrades bzw. Gemische aus diesen. Zur Reaktionskontrolle aufgenommene ³¹P-NMR-Spektren geben darüber Aufschluß.

Setzt man 9 bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen S_8 in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel um, so bildet sich innerhalb einer Reaktionszeit von 1 Stunde ein Gemisch

68

aus einer einfach sulfurierten Verbindung [{Cp"Ru}₃{Cp*Fe}(P₂S) (P₂)] (**21**) und einer zweifach sulfurierten Verbindung [{Cp"Ru}₃{Cp*Fe}(P₂S)₂] (**22**), in dem der einfach sulfurierte Komplex **21** überwiegt (³¹P-NMR). Verwendet man einen vierfachen S₈-Überschuß, so ergibt sich nach 1 Stunde ebenfalls ein Gemisch aus **21** und **22**, in dem jedoch das zweifach sulfurierte Produkt **22** überwiegt (³¹P-NMR). Bei Erhöhung der Reaktionszeit auf 24 Stunden unter Beibehaltung des stöchiometrischen Verhältnisses von 1 (**9**) : 4 (S₈) beobachtet man im ³¹P-NMR-Rohspektrum – neben Spuren von **22** – nahezu ausschließlich eine dreifach sulfurierte Verbindung [{Cp"Ru}₃{Cp*Fe}(P₂S₂)(P₂S)] (**23**). Bei 66 °C in siedendem Tetrahydrofuran ergibt die Umsetzung (Stöchiometrie 1 (**9**) : 4 (S₈)) nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde ein Gemisch aus dem zweifach sulfurierten Produkt **22** und der dreifach sulfurierten Verbindung **23**. Nach insgesamt 5 Stunden wird nur noch **23** detektiert. Auch nach 24-stündigem Refluxieren in Tetrahydrofuran beobachtet man im ³¹P-NMR-Kontrollspektrum nur **23**. Es werden keine Hinweise auf die vollständige Sulfurierung des Edukts **9** gefunden.

Das Gemisch aus 21 und 22 kann durch Säulenchromatographie an Kieselgel aufgetrennt werden. Das zweifach sulfurierte Produkt wird dabei mit einem unpolareren Lösungsmittelgemisch eluiert als das einfach sulfurierte. Dies gelingt nicht für das Gemisch aus 22 und 23. 23 kann allerdings – wie beschrieben – selektiv hergestellt werden.

3.5.3.1 Eigenschaften der Sulfurierungsprodukte [$\{Cp''Ru\}_3\{Cp^*Fe\}P_4S_n$] (n = 1-3) (21-23)

Die Sulfurierungsprodukte 21 - 23 bilden dunkelbraune Feststoffe mit leichtem Rotstich. Unter Schutzgas können sie problemlos längere Zeit gelagert werden, ohne daß eine Veränderung eintritt. Insbesondere Verbindung 23 ist wenig luftempfindlich. In n-Hexan sind 21, 22 und 23 schlecht, in Toluol mäßig und in Dichlormethan mäßig bis gut löslich. Durch Umkristallisieren von 23 aus Toluol bei -20° C können schwarze Kristalle in Form von Parallelogrammen erhalten werden, die bisher jedoch für eine Kristallstrukturanalyse zu dünn waren.

3.5.3.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Sulfurierungsprodukte [{Cp''Ru}₃{Cp*Fe}P₄S_n] (n = 1-3) (21-23)

Die ³¹**P-NMR-Spektren** (Abbildung 25, Tabelle 23) zeigen für **21** und **22** – analog zum Edukt **9** – vier Dubletts im Integrationsverhältnis 1:1:1:1. Dabei ist, verglichen mit dem

Resonanzbereich von **9** (813-698 ppm), im Falle von **21** ein Signal (δ = 467 ppm) stark hochfeldverschoben. Im Falle von **22** findet man zwei Signale (δ = 472 und 460 ppm) bei deutlich höherem Feld. Daraus läßt sich ableiten, daß in **21** eine einfache, in **22** eine zweifache Sulfurierung der Ausgangsverbindung **9** vorliegt (vgl.: [{CpFe}₄(P₂)₂]: δ (³¹P) = 848 ppm; [{CpFe}₄(P₂S₂)₂]: δ (³¹P) = 495 ppm^[24]). Aus der Zusammengehörigkeit der Signale ergibt sich bei **22**, daß beide P₂-Einheiten jeweils einfach sulfuriert sind.

0	01		
9	21	22	23
812.9 (d, P1)	804.7 (d, P2 od. P3)	768.8 (d, P2 od. P3)	713.2 (d, P4)
776.7 (d, P2 od. P3)	794.0 (d, P3 od. P2)	693.8 (d, P4)	472.0 (d, P1 = S)
768.5 (d, P3 od. P2)	678.5 (d, P4)	472.1 (d, P1 = S)	427.5 (s, br, P2 = S
			und $P3 = S$)
697.8 (d, P4)	467.2 (d, P1=S)	460.4 (d, P2 = S	
		od. P3 = S)	
1 J (P1,P4) = 139	1 J (P1,P4) = 185	1 J (P1,P4) = 185	1 J (P1,P4) = 200
1 J (P2,P3) = 151	1 J (P2,P3) = 148	1 J (P2,P3) = 205	

Tabelle 23: ³¹P-NMR-spektroskopische Daten von 21, 22 und 23 im Vergleich mit 9; δ[ppm], J[Hz]; (C₆D₆, RT, 200.13 MHz)

Für 23 beobachtet man bei Raumtemperatur zwei Dubletts und ein relativ breites Singulett im Integralverhältnis 1:1:2, wobei ein Dublett und das Singulett gegenüber dem Signalbereich von 9 stark hochfeldverschoben erscheinen. 23 sollte somit durch dreifache Sulfurierung aus 9 hervorgehen.

Erniedrigt man die Meßtemperatur¹⁾ schrittweise, so beobachtet man für das im Raumtemperatur-³¹P-NMR-Spektrum von **23** detektierte verbreiterte Singulett Dekoaleszenz (Koaleszenzpunkt zwischen 270 und 280 K) zu zwei sehr nahe beieinander liegenden Signalen eines AB-Spinsystems (vgl. **9**). Erhöht man die Meßtemperatur¹⁾ über Raumtemperatur, so nimmt das beobachtete Singulett an Schärfe zu. In den Hochtemperatur-³¹P-NMR-Spektren von **23** wird somit die C_S-Symmetrie der Ru₃FeP₄-Grundstruktur sichtbar, die bei **9** unter gleichen Bedingungen nicht beobachtet werden kann (vgl. Diskussion in Kap. 3.3.5.4).

¹⁾ Lösungsmittel: Toluol-d₈, 81.01 MHz



Abbildung 25: ³¹P-NMR-Spektren von 21, 22 und 23 im Vergleich mit 9 (vgl. Abbildung 26; P2 und P3 könnten jeweils auch vertauscht sein) (C₆D₆, RT, 200.13 MHz)

Abbildung 26 legt die Benennung der Phosphoratome im für 9, 21, 22 und 23 vorgeschlagenen Grundkörper fest.



Abbildung 26: Benennung der Phosphoratome im dreiecksdodekaedrischen Ru₃FeP₄-Grundkörper (vgl. Kap. 3.3.5.4)

Unter der Prämisse, daß sich die chemischen Verschiebungen nicht sulfurierter P-Atome nur relativ geringfügig ändern^[14] (vgl. auch den Zuordnungsvorschlag für das Gemisch [{CpFe}P₄S_n] (n = 2-4)^[59]), und unter Berücksichtigung der Kopplungsbeziehungen wird die in Abbildung 25 bzw. Tabelle 23 angegebene Zuordnung der ³¹P-NMR-Resonanzen zu den Phosphoratompositionen vorgeschlagen. Danach erfahren sulfurierte P-Atome im Vergleich zu **9** eine Hochfeldverschiebung um ca. 310 bis 350 ppm. Einen Hochfeldshift in der gleichen Größenordnung ($\Delta \delta$ = 353 ppm) beobachtet man beim Übergang von [{CpFe}4(P₂)₂] zu [{CpFe}4(P₂S₂)₂].^[24] Die Interpretation der ³¹P-NMR-Spektren führt somit auf die in Abbildung 27 dargestellten Strukturvorschläge.

Die ¹H-NMR-Spektren von 21 und 22 (Tabelle 24) lassen – analog 9 – jeweils auf drei chemisch verschiedene Cp"-Liganden in unsymmetrischer Umgebung und einen Cp*-Liganden schließen. Das Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum von 23 ist relativ breit und schlecht aufgelöst, so daß eine Zuordnung nicht möglich ist. Die ¹H-NMR-Daten bei 370 K (Tabelle 24) können zwei äquivalenten Cp"-Liganden in unsymmetrischer Umgebung, einem weiteren Cp"-Liganden in symmetrischer Umgebung und einem Cp*-Liganden zugeschrieben werden. Damit lassen sie sich mit der aus dem Hochtemperatur-³¹P-NMR-Spektrum von 23 gefolgerten C_S-Symmetrie in Einklang bringen.

21	22	23
RT	RT	370 K
5.07 (m, 1H)	5.02 (s, br, 1H)	4.99-4.93 (m, 5H)
4.90-4.85 (m, 4H)	4.98 (s, br, 2H)	4.52-4.49 (m, 4H)
4.41-4.38 (m, 3H)	4.86, 4.77, 4.74, 4.66, 4.50,	
4.27 (m, 1H)	4.37 (jeweils s, br, 1H)	
1.84 (s, 15H)	1.82 (s, 15H)	1.73 (s) + 1.71 (s) (≙ 33 H)
1.77, 1.68, 1.67, 1.31, 1.24,	1.79, 1.75, 1.73, 1.34, 1.21,	1.48 (s, 18H)
1.16 (jeweils s, 9H)	1.17 (jeweils s, 9H)	1.25 (s, 18H)

Tabelle 24: ¹H-NMR-spektroskopische Daten von 21, 22 und 23; δ[ppm](21 und 22 bei RT in C₆D₆, 23 bei 370 K in Toluol-d₈; 200.13 MHz)



Abbildung 27: Strukturvorschläge für 21, 22 und 23

4 Experimenteller Teil

4.1 Analysemethoden

4.1.1 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer "16 PC" der Firma Perkin-Elmer bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Probelösung wurde dazu in eine CaF₂-Küvette der Schichtdicke 0.2 mm gefüllt. Als Referenz diente das reine Lösungsmittel. Die relativen Intensitäten sowie die Form der Absorptionsbanden werden wie folgt angegeben:

(vs) = sehr stark, (s) = stark, (m) = mittelstark, (w) = schwach, (br) = breit, (sh) = Schulter.

4.1.2 NMR-Spektroskopie

Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren wurden an den FT-NMR-Spektrometern "AC 200" und "AMX 400" der Firma Bruker aufgenommen. Für die verschiedenen Kernarten gelten dabei folgende Meßfrequenzen:

¹H: 200.13 MHz bzw.400.13 MHz

³¹P: 81.01 MHz bzw.161.98 MHz

Die ³¹P, ³¹P-COSY 45- und ³¹P, ³¹P-EXSY-Experimente wurden von Herrn Dr. habil. K. Karaghiosoff (Institut für Anorganische Chemie der Universität München) an einem "Delta EX 400" FT-NMR-Spektrometer (Meßfrquenz 161.85 MHz) der Firma Jeol durchgeführt.

Die Messungen erfolgten an unter Schutzgas abgefüllten Lösungen in absolutierten, deuterierten Solvenzien. Sofern nicht anders angegeben, wurde bei Raumtemperatur gearbeitet. Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala in ppm angegeben, die Beträge der Kopplungskonstanten (J) und Halbwertsbreiten ($\omega_{1/2}$) in Hz.

Als interner Standard für die ¹H-NMR-Messungen dienten die in den deuterierten Lösungsmitteln vorhandenen, nicht vollständig deuterierten Moleküle. Dabei wurde folgende Zuordnung getroffen:

 $\delta(C_6D_5H) = 7.2 \text{ ppm}$ für Deuterobenzol,

 δ (CHCl₃) =7.25 ppm für Deuterochloroform,

 $\delta(C_6D_5CD_2H) = 2.15$ ppm für die Methylgruppe in Deuterotoluol.

Die ³¹P-NMR-Daten beziehen sich auf 85% ige Phosphorsäure als externen Standard.

Die Bezeichnung von Spinsystemen und die Angabe der Signalintegration erfolgt stets von tieferem zu höherem Feld. Die Signalmultiplizität bzw. Linienform wird durch folgende Abkürzungen beschrieben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Doppeldublett, dtd = dublettiertes Tripeldublett, br = breit, vbr = sehr breit, p = Pseudo- (z.B. pt = Pseudotriplett: Doppeldublett, das auf Grund ähnlicher Kopplungskonstanten als Triplett erscheint.).

4.1.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden von Frau Dr. G. Hornung (Universität Kaiserslautern) bzw. von Herrn Dr. R. Graf (Universität des Saarlandes, Saarbrücken) jeweils an einem Massenspektrometer "MAT90" der Firma Finnigan aufgenommen.

4.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden unter Verwendung der "CHN-Analyzer 240" bzw. "400" der Firma Perkin-Elmer in der Analytik-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Kaiserslautern angefertigt.

4.1.5 Kristallstrukturanalysen

Die Röntgenbeugungsexperimente (Diffraktometer: "IPDS" der Firma Stoe) sowie die Strukturlösungen [Strukturlösungsprogramme: SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) bzw. SIR 92 (Giacovazzo et al., 1993); Strukturverfeinerungsprogramm: SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)] wurden von Herrn Dr. G. Wolmershäuser (Universität Kaiserslautern) durchgeführt. Einzelheiten dazu können dem Anhang entnommen werden. Für die geometrischen Berechnungen wurde das Programm SHELXP verwendet. Die Strukturplots wurden mit dem Programm "Schakal" erstellt.

4.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt:

- 1,3-Ditertiärbutylcyclopentadien: Cp"H^[60]
- Bis[dicarbonyl-η⁵-pentamethylcyclopentadienyl-ruthenium (I)]: [{Cp*Ru(CO)₂}₂] (1b)^[61]
- Bis[dicarbonyl-η⁵-ethyltetramethylcyclopentadienyl-ruthenium (I)]: [{Cp*'Ru(CO)₂}₂] (1c)^[61]
- Bis[dicarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-eisen (I)]: [{Cp*Fe(CO)_2}_2]^{[62]}
- η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl-η⁵-pentaphosphacyclopentadienyl-eisen (II):
 [Cp*Fe(η⁵-P₅)] (2b)^[9]
- Pentacarbonyl-tetrahydrofuran-wolfram (0): [W(CO)₅(thf)]^[63]

Für die Herstellung von [{ $Cp''Ru(CO)_2$ }_2] (**1a**) wurde das Verfahren von Huttner et al. in Anlehnung an Lit.^[61] abgeändert. [$Cp*Ru(\eta^5-P_5)$] (**3b**) wurde mit geringfügigen Modifikationen nach Lit.^[10] gewonnen (s. Kap.4.3). Alle übrigen Ausgangsverbindungen waren vorrätig oder wurden käuflich erworben.

4.3 Versuchsbeschreibungen

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre (Argon, 99.998 % der Firma Messer-Griesheim) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden absolutiert (Dekalin, Xylol, Toluol: Na-Metall; Tetrahydrofuran: K-Metall; Petrolether, n-Hexan, n-Pentan, Diethylether: Na/K-Legierung; Dichlormethan: P_4O_{10} ; n-Heptan, Benzol-d₆, Chloroform-d, Toluol-d₈: CaH₂). Tetrahydrofuran wurde jeweils frisch destilliert. Der unter Wasser aufbewahrte weiße Phosphor wurde vor der jeweiligen Umsetzung ca. 20 min im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die für die Säulenchromatographie verwendeten Adsorbentien ("Kieselgel 60" der Firma Merck bzw. "Alumina B, Super I" der Firma ICN Biochemicals GmbH) wurden jeweils bei 190 °C ca. 12 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend mit 2 % (Kieselgel) bzw. 4 % (basisches Aluminiumoxid) destilliertem Wasser auf Aktivitätsstufe II eingestellt. Silyliertes Kieselgel^[64], das zum Auftragen von Substanzgemischen auf die Chromatographiesäule benutzt wurde, war im Arbeitskreis vorhanden. Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten stets unter Wasserkühlung. Die photochemischen Experimente wurden in wassergekühlten Tauchlampenapparaturen aus Duranglas unter ständiger Durchmischung mittels eines Stickstoffstromes (Trocknung über eine mit P₄O₁₀-Granulat gefüllte Fritte) durchgeführt. Zur Bestrahlung wurde eine 150 W-Quecksilberhochdrucklampe ("TQ 150" der Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) verwendet. Deren Emission umfaßt einen Wellenlängenbereich von ca. 220-500 nm; das Intensitätsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max} = 366$ nm.

4.3.1 Synthese von [{Cp''Ru(CO)₂}₂] (1a)¹⁾

1.00 g (1.56 mmol) [Ru₃(CO)₁₂] und 1.11 g (6.24 mmol; 1.24 ml) Cp"H werden in 70 ml n-Heptan an Luft ca. 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Ölbad), wobei im IR-Spektrum das Intensitätsmaximum der den verbrückenden CO-Liganden von **1a** zuzuordnenden Bande bei 1778 cm⁻¹ erreicht wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur verbleibt ein dunkelbrauner, öliger Rückstand, der mit zweimal je 20 ml Pentan aufgenommen wird. Gelegentlich ausfallende, geringe Mengen an **1a** werden über eine G3-Fritte abgetrennt, und das Filtrat wird im Vakuum eingeengt. Bei –20 °C kristallisiert **1a** daraus in Form gelborangefarbiger bis brauner Kristalle aus, die durch Dekantieren isoliert werden.

Ausbeute: 960 mg (61 %)

Elementaranalyse:

$C_{30}H_{42}O_4Ru_2$	(M = 668.802 g	/mol)
gefunden:	53.87 % C	6.43 % H
berechnet:	53.88 % C	6.33 % H

IR: $\nu(CO)[cm^{-1}]$

in CH ₂ Cl ₂ :	1990 (s), 1947 (w), 1764 (s)
in Toluol:	1994 (s), 1953 (w), 1923 (w), 1772 (s)
in Hexan:	2001 (s), 1959 (w), 1928 (w), 1778 (s)

¹H-NMR²): δ [ppm] (J [Hz])

in CDCl ₃ :	5.48 (t, 2H, ${}^{4}J_{HH} = 2.0$); 4.56 (d, 4H, ${}^{4}J_{HH} = 2.0$); 1.27 (s, 36H)
in C ₆ D ₆ :	5.43 (t, 2H, ${}^{4}J_{HH} = 2.0$); 4.54 (d, 4H, ${}^{4}J_{HH} = 2.0$); 1.30 (s, 36H)

¹⁾ Vgl. Lit.^[61]

²⁾ 200.13 MHz, Raumtemperatur

MS: m/z [amu] (I_{rel.} [%])

EI¹⁾: 670 (M⁺; 22.6); 642 (M⁺-CO; 12.5); 335 (M⁺/2; 100); 307 (M⁺/2 –CO; 85.6); 279 (M⁺/2 –2CO; 41.7)

CI²⁾: 670 (M⁺; 100); 642 (M⁺-CO; 14.4); 335 (M⁺/2; 5.5)

Mit den in Lit.^[65] angegebenen IR (CH₂Cl₂)- und ¹H-NMR (CDCl₃)-Daten ist nur für δ [ppm] = 1.27 (s, 36H) eine Übereinstimmung zu erkennen.

4.3.2 Synthese von $[Cp*Ru(\eta^5-P_5)](3b)^{3}$

400.3 mg (0.685 mmol) [{Cp*Ru(CO)₂}₂] (**1b**) und 947.5 mg (2.739 mmol) [Cp*Fe(η^{5} -P₅)] (**2b**) werden in 70 ml Dekalin sechs Stunden am Rückfluß unter magnetischem Rühren erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand in etwa 20 ml Dichlormethan gelöst, mit ca. 4 g Kieselgel II versetzt und bis zur Rieselfähigkeit am Vakuum getrocknet. Das Pulver gibt man auf eine mit Petrolether/Kieselgel II bepackte Säule (35x3 cm) und eluiert zügig mit ungetrocknetem Petrolether. Zuerst erhält man die dunkelgrüne Fraktion des im Überschuß eingesetzten [Cp*Fe(η^{5} -P₅)] (**2b**) und direkt anschließend mit demselben Lösungsmittel eine gelbe Fraktion, aus der man 280.9 mg (0.718 mmol, 52.4 % bezogen auf eingesetztes **1b**) [Cp*Ru(η^{5} -P₅)] (**3b**) isoliert.

Bei vergrößertem (ca. vierfachem) Ansatz erfolgt die säulenchromatographische Aufarbeitung – entgegen Lit.^[10] – in einem Zug und mit ungetrocknetem Petrolether. Die erzielte relative Ausbeute (52.4 % bezogen auf eingesetztes **1b**) ist vergleichbar mit dem Literaturwert (52.9 % bezogen auf eingesetztes **1b**). Die Identität und Reinheit der in Form feiner orangegelber Nadeln erhaltenen Substanz wurde ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch abgesichert.

¹⁾ 70 eV, QT = 220°C, AT: nach Abkühlen von 200°C auf Raumtemperatur

²⁾ Isobutan, $AT = 200^{\circ}C$.

³⁾ Vgl. Lit.^[10]

4.3.3 Photochemische Umsetzung von [{Cp^RRu(CO)₂}₂] (1a,b)¹) mit weißem Phosphor

Allgemeine Vorschrift (Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen: s. Tabelle 25 und Tabelle 26):

Der weiße Phosphor wird unter vorsichtigem Erwärmen in ca. 10 ml des betreffenden Lösungsmittels gelöst. [{ $Cp^{R}Ru(CO)_{2}$ }] wird unter Durchmischung mit Stickstoff (**1a**) bzw. unter kräftigem Rühren (**1b**, schwer löslich) im Rest der jeweils angegebenen Lösungsmittelmenge in Lösung gebracht. Die beiden Lösungen werden in einer Bestrahlungsapparatur vereint und unter IR-Kontrolle bestrahlt. Die Farbe der Reaktionslösung geht dabei von gelborange (**1a**) bzw. orange (**1b**) nach dunkelrot über. Nach Abbruch der Reaktion wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Die ³¹P-NMR-Rohspektren (C₆D₆) zeigen neben einem Singulett bei ca. –520 ppm von nicht umgesetztem weißem Phosphor allenfalls Andeutungen von Produktsignalen. Weder die Verringerung des P₄-Überschusses durch Absublimieren im Hochvakuum (s. 4.3.3.1), noch säulenchromatographische Aufarbeitungsversuche (s. 4.3.3.2) ermöglichen eine bessere Detektion bzw. die Isolierung phosphorhaltiger Produkte.

4.3.3.1 $[{Cp''Ru(CO)_2}_2](1a) + P_4$

Tabelle 25:I	Reaktions-	und Aufarb	eitungsbedi	ingungen de	r Photolyse	von 1a	mit P ₄
--------------	-------------------	------------	-------------	-------------	-------------	--------	--------------------

Ansatz	Reaktionsdauer	Aufarbeitung
201 mg (0.301 mmol) 1a	15 min	Absublimieren von P ₄ im
114 mg (0.920 mmol) P ₄		Vakuum
ca. 50 ml Toluol		
200 mg (0.299 mmol) 1a	10 min	Absublimieren von P ₄ im
137 mg (1.073 mmol) P ₄		Vakuum,
ca. 50 ml Tetrahydrofuran		Säulenchromatographie über
		SiO ₂ II

¹⁾ $Cp^{R} = Cp''$ (**1a**), Cp^{*} (**1b**).

Ansatz	Reaktionsdauer	Aufarbeitung
204 mg (0.349 mmol) 1b	15 min	Säulenchromatographie
127 mg (1.025 mmol) P ₄		(Kieselgel II)
270 ml Toluol		
100 mg (0.171 mmol) 1b	10 min	Säulenchromatographie
64 mg (0.517 mmol) P ₄		(basisches Aluminiumoxid)
140 ml Tetrahydrofuran		
100 mg (0.171 mmol) 1b	15 min	
20 mg (0.161 mmol) P ₄		
140 ml Tetrahydrofuran		

Tabelle 26: Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen der Photolyse von 1b mit P4

4.3.4 Thermische Umsetzung von [{Cp''Ru(CO)₂}₂] (1a) mit weißem Phosphor

a) In Xylol

126 mg (1.017 mmol) P_4 werden unter vorsichtigem Erwärmen in ca. 10 ml Xylol gelöst und zur Lösung von 200 mg (0.299 mmol) **1a** in 40 ml Xylol gegeben. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Innerhalb eines Zeitraumes von 2 bis 3 Tagen beobachtet man einen schleichenden Farbübergang von gelborange nach dunkelrot. Gleichzeitig nehmen die CO-Banden von **1a** im IR-Spektrum nur sehr schleppend ab. Nach ca. 1 Woche wird die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Im ³¹P-NMR-Rohspektrum (C₆D₆) sind neben dem intensiven P₄-Signal nur Spuren phosphorhaltiger Produkte angedeutet.

b) In Dekalin

200 mg (0.299 mmol) **1a** in ca. 60 ml Dekalin werden mit 105 mg (0.851 mmol) P_4 versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Schon während der Aufheizphase setzt eine Farbänderung ein, die von orangegelb nach dunkelrot bis dunkelbraun führt. Nach ca. 18 Stunden wird die Reaktion abgebrochen (IR-Kontrolle: Das Ende der Reaktion wird durch das Verschwinden der verbrückenden CO-Bande von **1a** angezeigt.) und das

Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der Reaktionsrückstand wird in ca. 15 ml Dichlormethan aufgenommen, mit ca. 2 g Kieselgel II versetzt, im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet und auf eine Chromatographie-Säule (SiO₂ II/Petrolether; 5x2 cm) gebracht. Mit Petrolether eluiert man als gelbe Fraktion 15 mg (0.035 mmol; 5.8 %) [Cp"Ru(η^5 -P₅)] (**3a**). Ein Petrolether/Toluolgemisch (10:1, dann 5:1) ergibt eine gelbbraune Fraktion, die 34 mg (0,050 mmol; 16.7 %) [Cp"₂Ru₂P₄] (**4a**) enthält.

Ausbeuten (bezogen auf 1a):

 $[Cp''Ru(\eta^5-P_5)]$ (**3a**): 15 mg (0.035mmol; 5.8 %)

 $[Cp''_2Ru_2P_4]$ (4a): 34 mg (0.050mmol; 16.7 %)

Elementaranalysen:

3a: $C_{13}H_{21}P_5Ru$ (M = 433.251 g/mol)gefunden: 36.14 % C 4.80 % H berechnet: 36.04 % C 4.89 % H $C_{26}H_{42}P_4Ru_2$ (M = 680.658 g/mol) **4a**: gefunden: 46.32 % C 6.45 % H 45.88 % C 6.22 % H berechnet:

4.3.5 Thermische Umsetzung von $[{Cp''Ru(CO)_2}_2]$ (1a) mit $[Cp*Fe(\eta^5-P_5)]$ (2b)

a) In Xylol

203 mg (0.304 mmol) **1a** und 217 mg (0.627 mmol) **2b** werden in ca. 60 ml Xylol unter Rückfluß erhitzt. Selbst nach einer Reaktionszeit von 23 Stunden ist die Abnahme der CO-Banden von **1a** im IR-Spektrum kaum wahrnehmbar. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in ca. 20 ml Dichlormethan gelöst, mit ca. 2 g Kieselgel II verrührt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel II ergibt mit Petrolether als Eluens das Edukt **2b** und mit einemPetrolether/Toluolgemisch (2:1) das Edukt **1a**. Produkte können nicht isoliert werden.

b) In Dekalin

500 mg (0.748 mmol) **1a** und 263 mg (0.760 mmol) **2b** werden in 150 ml Dekalin zum Sieden erhitzt. Die anfangs grünliche Farbe geht dabei in dunkelbraun über. Nach einer Reaktionsdauer von 16 Stunden wird die Thermolyse beendet, da im IR-Spektrum die

CO-Banden von **1a** nahezu vollständig verschwunden sind. Es treten keine neuen CO-Absorptionen auf. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in ca. 50 ml Tetrahydrofuran aufgenommen, mit ca. 4 g silyliertem Kieselgel versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO₂II/Petrolether; 15x3 cm) ergibt mit Petrolether als erste Fraktion ca. 10 mg eines Gemischs aus $[Cp"Ru(n^5-P_5)]$ (**3a**) und **2b**. Mit Petrolether/Toluol 5:1 wird dann eine gelbbraune Fraktion eluiert, die 28 mg (0.041 mmol; 4.3 %) $[Cp"_2Ru_2P_4]$ (**4a**) enthält. Nach Erhöhung der Polarität auf 2:1 erhält man in einer schwarzbraunen Fraktion 343 mg eines Substanzgemischs aus $[\{Cp"Ru\}_3P_5]$ (**6**) und $[\{Cp"Ru\}_2\{Cp*Fe\}P_5]$ (**7**) (~60:40 %, ³¹P-NMR). Das toluolreichere 1:2-Lösungsmittelgemisch eluiert 137 mg (0.168 mmol; 22.1 %) oliv- bis schwarzgrünes $[\{Cp*Fe\}_2\{Cp"Ru\}P_5]$ (**8**). Toluol/Diethylether 20:1 ergibt eine rotbraune Fraktion, die 150 mg (0.130 mmol; 13.7 %) $[\{Cp"Ru\}_3\{Cp*Fe\}P_2]$ (**9**) enthält.

Auftrennung des Substanzgemischs 6/7:

Das Gemisch der Verbindungen 6 und 7 wird in ca. 20 ml Dichlormethan gelöst, mit ca. 2 g silyliertem Kieselgel versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die folgende Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Al₂O₃II/Petrolether; 10x3 cm) liefert mit dem Lösungsmittelgemisch Petrolether/Toluol 20:1 in dünner Lösung eine braungrüne bis braune Fraktion, die 125 mg (0.126 mmol; 16.6 %) 6 enthält. Zur Elution der sich direkt anschließenden – ebenfalls stark verdünnten – braunen Fraktion wird ein Petrolether/Toluol-Gemisch 2:1 verwendet; man erhält so 94 mg der noch mit 6 verunreinigten Verbindung 7. Durch Umkristallisieren aus einer übersättigten Toluollösung bei –20°C können 45 mg (0.050 mmol; 6.6 %) analysenreines 7 in Form eines schwarzbraunen, mikrokristallinen Pulvers erhalten werden.

Ausbeuten (bezogen auf die Phosphor-Stoffmenge von 2b):

 $[Cp''_2Ru_2P_4] (4a): 28 mg (0.041 mmol; 4.3 \%)$

oder 5.5 % bezogen auf 1a)

$[{Cp''Ru}_{3}P_{5}]$ (6):	125 mg (0.126 mmol; 16.6 %)
$[{Cp''Ru}_{2}{Cp*Fe}P_{5}]$ (7):	45 mg (0.050 mmol; 6.6 %)
$[{Cp*Fe}_{2}{Cp"Ru}P_{5}]$ (8):	137 mg (0.168 mmol; 22.1 %)
$[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2})_{2}]$ (9):	150 mg (0.130 mmol; 13.7 %)

Elementaranalysen:

(**3a** und **4a**: s. Kap.4.3.4 b).

6 :	$C_{39}H_{63}P_5Ru_3$	(M = 990)	0,013 g/mol)
	gefunden:	46.47 % C	6.24 % H
	berechnet:	47.32 % C	6.41 % H
7 :	C ₃₆ H ₅₇ FeP ₅ Ru ₂	(M = 902)	2.709 g/mol)
	gefunden:	47.71 % C	6.40 % H
	berechnet:	47.90 % C	6.36 % H
8 :	$C_{33}H_{51}Fe_2P_5Ru$	(M = 81)	5.405 g/mol)
	gefunden:	47.88 % C	6.34 % H
	berechnet:	48.61 % C	6.30 % H
9 :	C49H78FeP4Ru3	(M = 11)	50.116 g/mol)
	gefunden:	50.66 % C	6.67 % H
	berechnet:	51.17 % C	6.84 % H

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 6, 7 und 8 wurden wie folgt erhalten:

- 6: Aus einer gesättigten Toluollösung fällt 6 bei –20 °C zunächst in Form eines grünbraunen bis dunkelbraunen, mikrokristallinen Pulvers aus. Durch erneutes Kühlen der nicht eingeengten Mutterlauge auf –20 °C werden dunkelbraune Kristalle in Form gestauchter hexagonaler Prismen erhalten.
- 7: Langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Toluollösung des Substanzgemischs 6/7 auf Raumtemperatur und anschließende Aufbewahrung bei –20 °C führt zu schwarzbraunen, glänzenden, quaderförmigen Kristallen von 7.
- 8: Langsames Abkühlen einer heiß gesättigten n-Heptanlösung von 8 auf Raumtemperatur ergibt schwarzgrüne, quaderförmige Kristalle. Bei wiederholtem Abtrennen der Mutterlauge und Kühlen der nicht reduzierten Mutterlauge auf –20 °C kann die Bildung rautenförmiger, ebenfalls röntgenstrukturtauglicher Einkristalle beobachtet werden.

4.3.6 Thermische Umsetzung von $[{Cp^{R}Ru(CO)_{2}}_{2}]$ (Cp^R = Cp*, Cp*') (1b, c) mit $[Cp*Ru(\eta^{5}-P_{5})]$ (3b)

4.3.6.1 Cothermolyse von $[{Cp*Ru(CO)_2}_2]$ (1b) und $[Cp*Ru(\eta^5-P_5)]$ (3b)

200 mg (0.342 mmol) 1b und 143 mg (0.366 mmol) 3b werden in 70 ml Dekalin unter Rückfluß erhitzt. Bereits während der Aufheizphase setzt eine kontinuierliche Farbänderung von gelbbraun nach dunkelbraun ein. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 16 Stunden sind die CO-Banden von 1b nahezu vollständig verschwunden; es treten keine neuen CO-Absorptionen auf. Die Thermolyse wird beendet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird in ca. 20 ml Dichlormethan aufgenommen, mit ca. 2 g silyliertem Kieselgel versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an basischem Aluminiumoxid (Al₂O₃ II/Petrolether; 6x2 cm) ergibt mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch (1:1) eine gelbbraune Fraktion, die 11 mg (0.018 mmol; 4.0 %) [Cp*₂Ru₂P₄] (**4b**) enthält. Mit einem Toluol/Diethylether-Gemisch (10:1) eluiert man in einer tief dunkelbraunen Fraktion 197 mg (0.228 mmol; 62.3 %) [{Cp*Ru}₃(P₄)(P)] (**17b**).

Ausbeuten (bezogen auf die Phosphor-Stoffmenge von **3b**):

 $[Cp*_2Ru_2P_4]$ (**4b**): 11 mg (0.018 mmol; 4.0 %

oder 5.4 % bezogen auf 1b)

[{Cp*Ru}₃(P₄)(P)] (**17b**): 197 mg (0.228 mmol; 62.3 %)

Elementaranalysen:

(M = 596.496 g/mol)	
(M = 863.770 g/mol)	

4.3.6.2 Cothermolyse von $[{Cp*'Ru(CO)_2}_2]$ (1c) und $[Cp*Ru(\eta^5-P_5)]$ (3b)

203 mg (0.331 mmol) **1c** und 135 mg (0.345 mmol) **3b** werden in 60 ml Dekalin 14 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei im IR-Spektrum die CO-Banden von **1c** nahezu vollständig verschwinden. Es treten keine neuen CO-Absorptionen auf. Die Farbe des Reaktionsgemischs ändert sich bereits in der Anfangsphase von gelborange nach dunkelbraun. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in ca. 20 ml Dichlormethan aufgenommen, mit ca. 2 g Kieselgel II versetzt, bis zur Rieselfähigkeit getrocknet und auf eine Chromatographie-Säule (SiO₂ II/Petrolether; 10x2 cm) gebracht. Mit reinem Petrolether eluiert man zunächst eine blaßgelbe Fraktion, die nur wenige Milligramm eines Gemischs aus $[Cp*'Ru(\eta^5-P_5)]$ (**3c**) und nicht abreagiertem **3b** enthält. Petrolether/Toluol (1:1) liefert in einer gelbbraunen Fraktion 54 mg eines Gemischs aus $[Cp*_2Ru_2P_4]$ (**4b**), $[Cp*Cp*'Ru_2P_4]$ (**4d**) und $[Cp*'_2Ru_2P_4]$ (**4c**). Mit Toluol/Diethylether (10:1) erhält man eine tief dunkelbraune Fraktion, die 87 mg eines Gemischs aus $[\{Cp*'Ru\}_2(P_4)(P)]$ (**17e**), $[\{Cp*'Ru\}_2\{Cp*Ru\}(P_4)(P)]$ (**17d**) und $[\{Cp*'Ru\}_3(P_4)(P)]$ (**17c**) enthält. Diese letzte Fraktion zersetzt sich teilweise auf der Säule.

4.3.7 Umsetzung von $[{Cp*Fe}_2{Cp''Ru}P_5]$ (8) mit $[W(CO)_5(thf)]$

81 mg (0.099 mmol) **8** werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst vorgelegt. Dazu gibt man eine aus 120 mg (0.341 mmol) [W(CO)₆] in 50 ml Tetrahydrofuran durch ca. 5-minütige Bestrahlung (IR-Kontrolle) frisch hergestellte, goldgelbe Lösung von [W(CO)₅(thf)]. Das Reaktionsgemisch läßt man 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren, wobei seine Farbe von einem dunklen Olivgrün nach dunkelbraun übergeht. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird in ca. 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit ca. 1 g silyliertem Kieselgel versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (SiO₂II/Petrolether, 15x1 cm) erhält man mit dem Eluens Petrolether/Toluol 2:1 eine dunkelbraune Fraktion, die 80 mg (0.070 mmol; 70.9 %) des Monoaddukts [{Cp*Fe}₂{Cp"Ru}P₅{W(CO)₅}] (**19**) enthält.

Ausbeute an $[{Cp*Fe}_2{Cp"Ru}P_5{W(CO)_5}]$ (19):

80 mg (0.070 mmol; 70.9 % bezogen auf 8)

Elementaranalyse:

$C_{38}H_{51}Fe_2O_5P_5RuW$		(M = 1139.305 g/mol)
gefunden:	40.48 % C	4.55 % H
berechnet:	40.06 % C	4.51 % H

4.3.8 Versuche zur Oxidation von $[{Cp*Fe}_2{Cp''Ru}P_5](8)$

4.3.8.1 Umsetzung von 8 mit gelbem Schwefel

Allgemeine Durchführung (Die experimentellen Variablen verschiedener Versuche sind in Tabelle 27 aufgeführt):

Eine Lösung von **8** wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit S₈ in Pulverform versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird von dem braunen Rückstand ein ³¹P-NMR-Spektrum aufgenommen. In allen Fällen ist das Edukt **8** vollständig verschwunden; stattdessen wird eine Vielzahl von Signalen sehr geringer Intensität detektiert. Säulenchromatographische Aufarbeitungsversuche an Kieselgel führen nicht zur Isolierung phosphorhaltiger Produkte.

Ansatz	Lösungsmittel	Reaktionsdauer
75 mg (0.092 mmol) 8	Tetrahydrofuran	10 min
118 mg (0.460 mmol) S ₈		
20 ml Lösungsmittel		
79 mg (0.097 mmol) 8	Tetrahydrofuran	10 min
27 ml (0.105 mmol) S ₈		
20 ml Lösungsmittel		
69 mg (0.085 mmol) 8	Toluol	Lösungsmittel
15 mg (0.058 mmol) S_8		sofort entfernt
20 ml Lösungsmittel		

4.3.8.2 Umsetzung von 8 mit grauem Selen

Eine Lösung von 90 mg (0.110 mmol) **8** in 25 ml Tetrahydrofuran wird mit 45 mg (0.570 mmol) grauem Selen versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei geht die Farbe des Reaktionsgemischs von grün nach braun über. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein ³¹P-NMR-Spektrum aufgenommen, das neben nicht vollständig abreagiertem Edukt **8** und einer Vielzahl von Signalen sehr geringer Intensität ein Hauptprodukt (**20**) erkennen läßt. Der Reaktionsrückstand wird in ca. 10 ml Tetrahydrofuran aufgenommen, mit ca. 1 g silyliertem Kieselgel versetzt und im Vakuum bis

zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO₂II/Petrolether; 8x2 cm) ergibt mit Petrolether/Toluol 1:2 eine schwach olivgrüne Fraktion von verunreinigtem **8**. Mit Petrolether/Toluol 1:5 eluiert man eine dunkelbraune Fraktion, die neben dem Hauptprodukt **20** noch **8** und nicht zu vernachlässigende Mengen anderer Verunreinigungen enthält.

4.3.9 Sulfurierung von [{Cp''Ru}₃{Cp*Fe}(P₂)₂] (9) mit gelbem Schwefel

4.3.9.1 Herstellung von [$\{Cp''Ru\}_3\{Cp^*Fe\}(P_2S)(P_2)$] (21) und [$\{Cp''Ru\}_3\{Cp^*Fe\}(P_2S)_2$] (22)

105 mg (0.091 mmol) **9** werden in ca. 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 23 mg (0.090 mmol) S_8 in Pulverform versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in ca. 10 ml Tetrahydrofuran aufgenommen, mit ca. 1 g silyliertem Kieselgel versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die sich anschließende Säulenchromatographie (SiO₂ II/Petrolether; 13x1 cm) ergibt mit Petrolether/Toluol (10:3, dann 10:4) eine dunkelbraune Fraktion, die 52 mg (0.043 mmol; 47.1 %) der zweifach sulfurierten Verbindung **22** enthält. Mit polareren Petrolether/Toluol-Gemischen (1:1, dann 1:2) werden in einer zweiten dunkelbraunen Fraktion 38 mg (0.032 mmol; 35.3 %) der einfach sulfurierten Verbindung **21** eluiert.

Ausbeuten (bezogen auf 9):

 $[\{Cp"Ru\}_3\{Cp*Fe\}(P_2S)(P_2)] (21): 38 mg (0.032 mmol; 35.3 \%)$ $[\{Cp"Ru\}_3\{Cp*Fe\}(P_2S)_2] (22): 52 mg (0.043 mmol; 47.1 \%)$

Elementaranalysen:

- 21: C₄₉H₇₈FeP₄Ru₃S (M=1182.182 g/mol) gefunden: 50.09 % C 6.83 % H berechnet: 49.78 % C 6.65 % H
- 22: C₄₉H₇₈FeP₄Ru₃S₂ (M=1214.248 g/mol) gefunden: 48.78 % C 6.85 % H berechnet: 48.47 % C 6.48 % H

4.3.9.2 Herstellung von $[{Cp''Ru}_{3}{Cp*Fe}(P_{2}S_{2})(P_{2}S)]$ (23)

125 mg (0.109 mmol) **9** werden in ca. 25 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 114 mg (0.444 mmol) S_8 in Pulverform versetzt. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in ca. 10 ml Tetrahydrofuran aufgenommen, mit ca. 1 g silyliertem Kieselgel versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der sich anschließenden Säulenchromatographie eluiert man mit einem Petrolether/Toluol-Gemisch (10:3) in einer dunkelbraunen Fraktion 85 mg (0.068 mmol; 62.5 %) der dreifach sulfurierten Verbindung **23**.

Ausbeute an [{Cp"Ru}₃{Cp*Fe}(P₂S₂)(P₂S)] (**23**): 85 mg (0.068 mmol; 62.5 % bezogen auf **9**)

Elementaranalyse:

5 Zusammenfassung

Photolysiert man $[{Cp^{R}Ru(CO)_{2}}_{2}]$ ($Cp^{R} = Cp'', Cp^{*}$) (**1a**,**b**), in Gegenwart von weißem Phosphor, so können keine phosphorhaltigen Produkte isoliert werden.

Setzt man [{Cp"Ru(CO)₂}₂] (**1a**) mit weißem Phosphor bei 190 °C in Dekalin um, dann lassen sich als einzige Verbindungen das Pentaphospharuthenocen-Derivat [Cp"Ru(η^5 -P₅)] (**3a**, 6 % Ausbeute) und [Cp"₂Ru₂P₄] (**4a**, 17 % Ausbeute) säulenchromatographisch abtrennen.



Für **4a** wird auf Grund seiner spektroskopischen Eigenschaften eine den röntgenstrukturanalytisch charakterisierten pseudo-Tripeldecker-Komplexen [{Cp^RFe}₂(μ - $\eta^{4:4}$ -P₄)] (Cp^R = Cp^{"[35]}, Cp^{""[11]}) analoge Struktur mit s-cis-Tetraphosphabutadiendiyl-"Mitteldeck" vorgeschlagen; es sind jedoch auch zwei μ - $\eta^{2:2}$ -P₂-Liganden denkbar.

Die Cothermolyse von [{Cp"Ru(CO)₂}₂] (**1a**) und [Cp*Fe(η^5 -P₅)] (**2b**) ergibt ein breites Produktbild. Während [Cp"Ru(η^5 -P₅)] (**3a**), das chromatographisch nicht von **2b** abgetrennt werden konnte, und [Cp"₂Ru₂P₄] (**4a**, 6 % Ausbeute) in vergleichsweise geringen Mengen entstehen, können [{Cp"Ru}₃P₅] (**6**) in 17 % Ausbeute, [{Cp"Ru}₂{Cp*Fe}P₅] (**7**) in 7 % Ausbeute, [{Cp*Fe}₂{Cp"Ru}P₅] (**8**) in 22 % Ausbeute und [{Cp"Ru}₃{Cp*Fe}(P₂)₂] (**9**) in 14 % Ausbeute isoliert werden.

Für 9 wird, basierend auf den NMR-spektroskopischen Befunden, eine zu [{CpFe}₄(P₂)₂] (10)^[24] analoge Struktur mit einem – hier verzerrten – Dreiecksdodekaedergerüst vorgeschlagen, dessen vier Ecken der Konnektivität fünf von drei Rutheniumatomen und einem Eisenatom besetzt sind und dessen vier Ecken der Konnektivität vier zwei μ - $\eta^{2:2:1:1}$ -P₂-Einheiten einnehmen. Es handelt sich bei 9 wie bei 10 um Cluster vom hypercloso-Typ (n+1 = 8 GEP).^[30,31]



Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß **6**, **7** und **8** ebenfalls verzerrt dreiecksdodekaedrische Gerüststrukturen besitzen. Damit ist auch die Struktur der bereits früher synthetisierten und spektroskopisch charakterisierten Komplexe [$\{Cp^RFe\}_3P_5$] ($Cp^R = Cp^*$, $Cp^{*'}$) (**11b**,c)^[8] geklärt, deren NMR-Daten auf eine enge Verwandtschaft insbesondere mit **6** hinweisen. Gegenüber **9** bzw. **10**^[24] mit einem M₄P₄-Gerüst (M = allgem. Übergangsmetallatom) ist in den Clustern **6**, **7**, **8** und **11b**,c^[8] mit M₃P₅-Gerüst formal ein 13 VE-Metallkomplex-fragment (Konnektivität fünf; 1 GE) durch ein Phosphoratom (3 GE) ersetzt, wodurch der Übergang zum closo-Strukturtyp des Dreiecksdodekaeders (n+1 = 9 GEP)^[30,31] vollzogen wird.

Die Cluster 6, 7, 8 und $11b,c^{[8]}$ enthalten eine bisher unbekannte Koordinationsform der P₅-Einheit.

Bei der thermischen Umsetzung von $[{Cp*Ru(CO)_2}_2]$ (**1b**) mit $[Cp*Ru(\eta^5-P_5)]$ (**3b**) erhält man als Hauptprodukt den Dreikernkomplex $[{Cp*Ru}_3(P_4)(P)]$ (**17b**, 62 % Ausbeute). Als einziges Nebenprodukt kann $[Cp*_2Ru_2P_4]$ (**4b**, 5 % Ausbeute) säulenchromatographisch isoliert werden.



Die NMR-Daten von **17b** lassen in Analogie zum röntgenstrukturanalytisch charakterisierten $[{Cp*'Fe}_3(P_4)(P){Mo(CO)_5}]$ (**18c**)^[8] auf eine cubanartige Struktur schließen, in der die fünf Phosphoratome in Form einer Isotetraphosphid-Einheit und eines einzelnen Phosphoratoms vorliegen. Die Gesamtzahl von 64 Valenzelektronen ist im Einklang mit drei Metall-Metall-Bindungen^[31].

Für **4b** ist wie für das voranstehend besprochene Cp"-Derivat **4a** eine Pseudo-Tripeldecker-Struktur mit s-cis-Tetraphosphabutadiendiyl-"Mitteldeck" oder mit zwei μ - $\eta^{2:2}$ -P₂-Liganden zu diskutieren. Thermolysiert man [{Cp*Ru(CO)₂}₂] (1c) mit 3b, so erhält man die Komplexe [Cp*'_nCp*_{2-n}Ru₂P₄] (n = 0,1,2) (4b,d,c) und [{Cp*'Ru}_n{Cp*Ru}_{3-n}(P₄)(P)] (n = 1,2,3) (17e,d,c) jeweils als nicht auftrennbare Gemische von analog aufgebauten Verbindungen, die sich nur im Zahlenverhältnis der verschiedenen Cyclopentadienyl-Liganden Cp*' und Cp* unterscheiden. In geringem Umfang beobachtet man dabei auch eine cyclo-P₅-Übertragung unter Bildung des literaturbekannten [Cp*'Ru(η^5 -P₅)]^[7,10], das im Gemisch mit nicht abreagiertem 3b anfällt.



Durch Umsetzung mit $[W(CO)_5(thf)]$ gelingt die Komplexierung des dreiecksdodekaedrischen Clusters $[{Cp*Fe}_2{Cp''Ru}P_5]$ (8) zum Monoaddukt $[{Cp*Fe}_2{Cp''Ru}P_5{W(CO)_5}]$ (19), während beim Komplexierungsversuch des ebenfalls dreiecksdodekaedrischen Clusters $[{Cp*'Fe}_3P_5]$ (11c) mit $[Mo(CO)_5(thf)]^{[8]}$ eine Gerüstumlagerung zur cubanartig aufgebauten Verbindung $[{Cp*'Fe}_3(P_4)(P){Mo(CO)_5}]$ (18c) erfolgt. Der Strukturvorschlag für 19 basiert auf dem ³¹P-NMR-Spektrum.

Versuche zur Oxidation von **8** mit gelbem Schwefel bei Raumtemperatur führen zu unspezifischer Zersetzung bzw. Folgereaktionen von **8**. Orientierende Versuche mit grauem Selen als milderem Oxidationsmittel deuten darauf hin, daß unter geeigneten Reaktionsbedingungen eine einfache Selenierung am endständigen Phosphoratom des P_5 -Liganden von **8** erfolgt.

Bei der Umsetzung von [{Cp"Ru}₃{Cp*Fe}(P₂)₂] (**9**) mit gelbem Schwefel können je nach Reaktionsbedingungen bis zu drei Phosphoratome oxidiert werden. Vollständige Sulfurierung wie im Falle von [{CpFe}₄(P₂S₂)₂]^[24] wird nicht beobachtet.



Die Sulfurierung ist regioselektiv. Für einen bestimmten Sulfurierungsgrad wird jeweils nur ein Produkt erhalten. Die Strukturvorschläge für die Cluster 21 - 23 werden anhand ihrer ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet.

6 Literaturverzeichnis

- ¹ O. J. Scherer, T. Brück, Angew. Chem. **1987**, 99, 59; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1987**, 26, 59.
- ² M. Scheer, E. Herrmann, Z. Chem. **1990**, *30*, 41.
- ³ K. H. Whitmire, Adv. Organomet. Chem. **1998**, 42, 1.
- ⁴ O. J. Scherer, Angew. Chem. 1990, 102, 1137; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990, 29, 1104; O. J. Scherer, Acc. Chem. Res. 1999, 32, 751(Neueste Übersicht).
- ⁵ T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* (London) **1951**, *168*, 1039; S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, J. Chem. Soc. **1952**, 632; G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. **1952**, *74*, 2125; E. O. Fischer, W. Pfab, Z. Naturforsch. **1952**, *7b*, 377.
- ⁶ R. Hoffmann, Angew. Chem. 1982, 94, 725; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982, 21, 711.
- ⁷ O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935.
- ⁸ B. Rink, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1994**.
- ⁹ M. Detzel, G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1321.
- ¹⁰ B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, Chem. Ber. 1995, 128, 71.
- ¹¹ O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, Organometallics 1998, 17, 4110.
- ¹² T. Hilt, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1999**.
- ¹³ O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049.
- ¹⁴ O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* 1998, *4*, 1910; S. Weigel, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1999.
- ¹⁵ M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1110.
- ¹⁶ O. J. Scherer, T. Mohr, G. Wolmershäuser, J. Organomet. Chem. 1997, 529, 379.
- ¹⁷ D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin 1982, S. 7 ff, S. 15 ff, S. 152 ff.

- ¹⁸ V. A. Zalgaller, Seminars in Mathematics, Vol. 2: Convex Polyhedra with Regular Faces, Consultants Bureau, New York, **1969**.
- ¹⁹ J. L. Hoard, J. V. Silverton, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 235.
- ²⁰ S. J. Lippard, B. J. Russ, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1686.
- ²¹ G. S. Pawley, Acta Crystallogr. **1966**, 20, 631; R. A. Jacobson, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **1959**, 31, 605.
- ²² J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 257.
- ²³ T. H. Lemmen, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 7774.
- ²⁴ O. J. Scherer, G. Kemény, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 1995, *128*, 1145.
- ²⁵ L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2771; L. M. Hoistad, S. Lee, J. Pasternak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4790; D. J. Wales, R. G. A. Bone, *ibid.* 5399.
- ²⁶ T. Jelinek, B. Stibr, J. Plesek, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995, 431.
- ²⁷ H. Hart, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1070.
- ²⁸ J. R. Bowser, A. Bonny, J. R. Pipal, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 6229.
- ²⁹ D. Fenske, J.-C. Steck, Angew. Chem. 1993, 105, 254; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 238.
- ³⁰ K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **1976**, 18, 1.
- ³¹ D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding* **1987**, *68*, 29.
- ³² D. N. Cox, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 1788;
 R B. King, Polyhedron 1982, 1, 132; M. E. O'Neill, K. Wade, Inorg. Chem. 1982, 21, 464; T. P. Fehlner, J. Organomet. Chem. 1994, 478, 49.
- ³³ G. Schwarz, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1995**.
- ³⁴ M. Schmidt, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1996**.
- ³⁵ O. J. Scherer, G. Schwarz, G.Wolmershäuser, Z. Anorg. Allg. Chem. 1996, 622, 951.
- ³⁶ T. Brück, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1989**.
- ³⁷ L. Weber, U. Sonnenberg, *Chem. Ber.* 1991, *124*, 725; P. Jutzi, S. Opiela, *J. Organomet. Chem.* 1992, *431*, C29.

- ³⁸ B. Koch, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 1797.
- ³⁹ M. Scheer, G. Friedrich, K. Schuster, Angew. Chem. 1993, 105, 641; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 593.
- ⁴⁰ M. E. Barr, L. F. Dahl, Organometallics **1991**, 10, 3991; A. Bjarnason, R. E. Des Enfants II, M. E. Barr, L. F. Dahl, Organometallics **1990**, 9, 657.
- ⁴¹ L. J. Farrugia, A. L. Gillon, D. Braga, F. Grepioni, Organometallics 1999, 18, 5022.
- ⁴² C. H. Wei, G. R. Wilkes, P. M. Treichel, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 900.
- ⁴³ Trinh-Toan, B. K. Teo, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 408.
- ⁴⁴ M. R. Churchill, F. J. Hollander, J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 2655.
- ⁴⁵ E. J. Houser, S. Dev, A. E. Ogilvy, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* 1993, *12*, 4678.
- ⁴⁶ M. Detzel, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1995**.
- ⁴⁷ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1974**, S. 23.
- ⁴⁸ A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 403.
- ⁴⁹ M. Scheer, U. Becker, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, F. Lemoigno, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3117.
- ⁵⁰ Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, *279*, 2080.
- ⁵¹ O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1425.
- ⁵² R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 238.
- ⁵³ O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, Z. Anorg. Allg. Chem. 1993, 619, 827.
- ⁵⁴ J. K. Burdett, C. J. Marsden, New J. Chem. **1988**, 12, 797.
- ⁵⁵ A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, Angew. Chem. **1990**, 102, 956; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1990**, 29, 929.

- ⁵⁶ H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadle, M. L. Ziegler, J. Organomet. Chem. **1987**, 335, 339.
- ⁵⁷ O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 471.
- ⁵⁸ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart 1990 (3. Aufl.),
 S. 278; P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London 1975,
 S. 44/45.
- ⁵⁹ G. Kemény, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1994**.
- ⁶⁰ R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 1963, 18b, 641.
- ⁶¹ N. A. Bailey, S. L. Radford, J. A. Sanderson, K. Tabatabaian, C. White, J. M. Worthington, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 343.
- ⁶² D. Catheline, D. Astruc, Organometallics **1984**, *3*, 1094.
- ⁶³ W. Strohmeier, K. Gerlach, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 398.
- ⁶⁴ W. Towae, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1979.
- ⁶⁵ I. Jibril, F. T. Esmadi, H. Al-Masri, L. Zsolnai, G. Huttner, J. Organomet. Chem. 1996, 510, 109.
Anhang: Angaben zu den Kristallstrukturanalysen

$$\label{eq:cp*Fe} [\{Cp*Fe\}_2\{Cp''Ru\}P_5](8) & A \ 2 \\ [\{Cp''Ru\}_2\{Cp*Fe\}P_5](7) & A \ 14 \\ [\{Cp''Ru\}_3P_5](6) & A \ 22 \\ \end{tabular}$$

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung werden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

[{Cp*Fe}₂{Cp''Ru}P₅] (8) / interne Nummer: 9904

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 9904.

Summenformel	$C_{33}H_{51}Fe_2P_5Ru$	
Molmasse	815.36	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	ΜοΚα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	a = 11.6573(11) Å	$\alpha = 90^{\circ}$
	b = 13.3469(9) Å	$\beta = 100.915(12)^{\circ}$
	$c = 23.675(2) \text{ Å} \qquad \gamma = 90^{\circ}$	1 ()
Zellvolumen	$3616.9(6) \text{ Å}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.497 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.447 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.48 x 0.45 x 0.40 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.62 bis 27.48°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	55375	
Unabhängige Reflexe	8221 (Rint = 0.0349)	
Absorptionskorrektur	Empirical (MULABS/PLATON 9	98)
Max. und min. Transmission	0.62028 und 0.37804	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F	r^{2}
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	8221 / 390 / 578	
Endgültige R-Werte $[I>2\sigma(I)]$	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0958	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0497, $wR2 = 0.1012$	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^{2}(Fo^{2})+(0.0562P)^{2}+1.5823$	P] mit P= $(Fo^2 + 2Fc^2)/3$
GooF (alle Daten)	1.044	
Größtes Maximum und Minimum	1.837 und -0.824 eÅ ⁻³	

Die an die Fe-Atome gebundenen Cp*-Ringe sind rotationsfehlgeordnet.

	x	У	Z	U(eq)
Ru	3558(1)	1957(1)	1598(1)	47(1)
Fe(1)	2331(1)	2465(1)	2481(1)	46(1)
Fe(2)	2048(1)	3610(1)	1169(1)	47(1)
P(1)	1556(1)	2003(1)	1505(1)	50(1)
P(2)	893(I) 2400(1)	3346(1) 4149(1)	1861(1)	53(1) 52(1)
P(3) P(4)	3941(1)	4140(1) 3695(1)	2150(1) 1574(1)	53(1) 52(1)
P(5)	4123(1)	2974(1)	2415(1)	51(1)
C(1)	5249(3)	1456(3)	1355(2)	58(1)
C(2)	4291(3)	1162(3)	917(2)	63(1)
C(3)	3575(3)	462(3)	1138(2)	62(1)
C(4)	4079(3) 5087(3)	339(3) 944(3)	1733(2) 1870(2)	63(1)
C(11)	6358(3)	2007(3)	1295(2)	76(1)
C(12)	7239(4)	1200(4)	1192(3)	98(2)
C(13)	6871(4)	2600(4)	1817(3)	97(2)
C(14)	6118(4)	2718(4)	770(3)	94(2)
C(31)	2676(4)	-244(3)	791(2)	75(L) 102(2)
C(32)	1859(5)	-687(4)	1160(3)	112(2)
C(34)	3375(5)	-1107(4)	591(3)	104(2)
C(20A)	1016(8)	1924(13)	2915(6)	60(3)
C(21A)	1584(13)	2781(12)	3206(5)	58(3)
C(22A)	2781(13)	2552(11)	3386(4)	60(3)
C(23A) C(24A)	2941(13) 1853(13)	1544(9) 1171(8)	3200(6) 2906(7)	64(3)
C(24R)	-250(11)	1797(19)	2666(9)	103(6)
C(211)	951(18)	3694(13)	3353(10)	92(5)
C(221)	3644(15)	3215(16)	3751(9)	89(4)
C(231)	4073(18)	970(2)	3329(13)	94(6)
C(241)	1674(19) 1078(14)	142(11) 1646(16)	2649(9) 2837(9)	91(5) 61(4)
C(20)	1358(15)	2561(15)	3148(7)	54(3)
C(22)	2564(18)	2573(15)	3382(5)	59(3)
C(23)	3029(17)	1634(14)	3225(7)	63(4)
C(24)	2109(19)	1082(10)	2891(9)	59(3)
C(202)	-118(17)	1330(2)	2550(13)	98(7)
C(212)	3230(2)	3360(2)	3746(11)	93(6)
C(232)	4230(2)	1240(3)	3470(19)	97(8)
C(242)	2140(3)	-1(15)	2738(16)	105(7)
C(25A)	2449(5)	4535(6)	508(3)	65(2)
C(26A)	1693(7)	5036(4)	808(3)	68(2) 65(2)
C(2/A) C(28A)	038(5) 761(6)	4487(6) 3609(5)	/3/(3) 412(2)	63(2)
C(29A)	1894(7)	3648(5)	265(2)	61(2)
C(251)	3572(6)	4924(9)	374(4)	124(4)
C(261)	1925(11)	6029(5)	1107(3)	127(4)
C(271)	-444(7)	4835(9)	935(3)	121(4)
C(281) C(291)	-⊥७⊥(४) 2354(10)	∠836(6) 2935(7)	242(3) -126(3)	120(3)
C(25)	2340(18)	4100(2)	357(6)	64(5)
C(26)	2030(2)	4906(11)	666(8)	56(5)

Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 9904. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

C(27) C(28) C(29) 14 C(252) 33 C(262) 27 C(272) 27 C(282) -7 C(292) 12	895(18) 528(12) 440(2) 380(3) 700(3) 210(4) 720(2) 220(4)	4737(14) 3791(18) 3411(15) 4080(3) 5862(17) 5520(3) 3440(3) 2630(2)	769(9) 533(7) 273(3) 68(16) 821(18) 1016(16) 430(16) -207(14)	60(5) 57(5) 59(4) 132(14) 137(16) 146(17) 133(15) 153(16)
C(292) 1.	220(4)	2630(2)	-207(14)	123(10)

	0.000/01	
Ru-C(2)	2.232(3)	C(20) - C(21)
Ru = C(5)	2.233(4)	C(20) - C(202)
Ru=C(4) Pu=C(1)	2.249(4) 2.257(3)	C(21) = C(22) C(21) = C(212)
Ru = C(3)	2.257(3) 2.275(4)	C(21) - C(212)
$R_{1} = P(1)$	2.275(1) 2.3027(8)	C(22) - C(222)
Ru-P(5)	2.3532(9)	C(23) - C(24)
Ru-P(4)	2.3654(9)	C(23)-C(232)
Ru-Fe(1)	2.8299(6)	C(24)-C(242)
Ru-Fe(2)	2.8843(6)	C(25A)-C(26A)
Fe(1)-C(23)	2.110(12)	C(25A)-C(29A)
Fe(1)-C(22)	2.104(12)	C(25A)-C(251)
Fe(1) - C(21)	2.115(11)	C(26A) - C(27A)
Fe(1) - C(24A) Fe(1) - C(20A)	2.124(9)	C(2bA) - C(2bI)
Fe(1) = C(20A) Fe(1) = C(21A)	2.120(9) 2.110(9)	C(27A) - C(20A) C(27A) - C(271)
Fe(1) - C(20)	2.120(9) 2.122(12)	C(27A) - C(27A)
Fe(1)-C(24)	2.124(12)	C(28A) - C(281)
Fe(1)-C(22A)	2.109(9)	C(29A)-C(291)
Fe(1)-C(23A)	2.111(9)	C(25)-C(26)
Fe(1)-P(5)	2.2298(10)	C(25)-C(29)
Fe(1)-P(2)	2.3277(9)	C(25)-C(252)
Fe(1) - P(3)	2.3936(10)	C(26)-C(27)
Fe(1) - P(1)	2.3972(10)	C(26) - C(262)
Fe(2) - C(28A) Fo(2) - C(26A)	2.108(4)	C(27) - C(28)
Fe(2) = C(20A) Fe(2) = C(29A)	2.095(5) 2 115(4)	C(27) = C(272) C(28) = C(29)
Fe(2) - C(27A)	2.117(4)	C(28) - C(282)
Fe(2) - C(25A)	2.114(4)	C(29) - C(292)
Fe(2)-C(25)	2.118(6)	
Fe(2)-C(26)	2.098(6)	
Fe(2)-C(27)	2.118(6)	
Fe(2) - P(4)	2.2367(10)	C(2)-Ru-C(5)
Fe(2) - C(29)	2.123(6)	C(2)-Ru- $C(4)$
Fe(2) = C(20) Fe(2) = D(2)	2.111(0) 2.3354(9)	C(5) - Ru - C(4)
Fe(2) = P(1)	2.3947(10)	C(2)-Ru- $C(1)$
Fe(2) - P(3)	2.4063(10)	C(5) - Ru - C(1)
P(1)-P(2)	2.1837(13)	C(2) = Ru = C(2)
P(2)-P(3)	2.1465(13)	C(5) - Ru - C(3)
P(3)-P(5)	2.4523(12)	C(4)-Ru- $C(3)$
P(3) - P(4)	2.4524(12)	C(1)-Ru- $C(3)$
P(4) - P(5)	2.1867(13) 1 420(E)	C(2)-Ru-P(1)
C(1) = C(2) C(1) = C(5)	1.429(5) 1.441(5)	C(5)-Ru-P(1)
C(1) - C(11)	1.517(5)	C(4) - Ru - P(1)
C(2) - C(3)	1.418(5)	C(1) = Ru = P(1) C(3) = Pu = P(1)
C(3) - C(4)	1.430(6)	C(2) - Ru - P(5)
C(3)-C(31)	1.529(5)	C(5) - Ru - P(5)
C(4) - C(5)	1.412(5)	C(4)-Ru-P(5)
C(11) - C(13)	1.494(7)	C(1)-Ru-P(5)
C(11) - C(12) C(11) - C(14)	1.539(6) 1 546(7)	C(3)-Ru-P(5)
C(11) - C(14) C(31) - C(32)	1.546(7) 1.516(8)	P(1) - Ru - P(5)
C(31) - C(33)	1.527(7)	C(2)-Ru-P(4) C(5) By $P(4)$
C(31)-C(34)	1.536(6)	C(3) = Ru = P(4) C(4) = Ru = P(4)
C(20A)-C(24A)	1.403(11)	C(1)-Ru-P(4)
C(20A)-C(21A)	1.432(11)	C(3)-Ru-P(4)
C(20A) - C(201)	1.492(10)	P(1)-Ru-P(4)
C(2IA) - C(2ZA)	1.413(11) 1.409(10)	P(5)-Ru- $P(4)$
C(2TA) = C(2TT)	1 439(10)	C(2)-Ru-Fe(1)
C(22A) - C(23A)	1.487(10)	C(5) - Ru - Fe(1)
C(23A) - C(24A)	1.416(10)	C(4) = Ru = Fe(1) C(1) = Ru = Fe(1)
C(23A)-C(231)	1.504(10)	C(3) - Ru - Fe(1)
C(24A)-C(241)	1.501(11)	P(1)-Ru-Fe(1)
C(20)-C(24)	1.403(13)	, ,,,, , , , , , , ,

$\begin{array}{c} 20) - C(21) \\ 20) - C(202) \\ 21) - C(22) \\ 21) - C(212) \\ 22) - C(23) \\ 22) - C(22) \\ 23) - C(24) \\ 23) - C(24) \\ 23) - C(242) \\ 24) - C(242) \\ 25A) - C(242) \\ 25A) - C(26A) \\ 25A) - C(26A) \\ 25A) - C(27A) \\ 26A) - C(27A) \\ 26A) - C(27A) \\ 26A) - C(271) \\ 28A) - C(281) \\ 27A) - C(281) \\ 27A) - C(281) \\ 25A) - C(26) \\ 25) - C(26) \\ 25) - C(26) \\ 25) - C(26) \\ 25) - C(27) \\ 26) - C(272) \\ 27) - C(28) \\ 27) - C(282) \\ 27) - C(282) \\ 29) - C(292) \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1.432(14)\\ 1.492(13)\\ 1.410(13)\\ 1.496(12)\\ 1.441(12)\\ 1.486(13)\\ 1.414(13)\\ 1.504(13)\\ 1.492(13)\\ 1.492(13)\\ 1.492(13)\\ 1.497(8)\\ 1.497(8)\\ 1.497(8)\\ 1.414(9)\\ 1.503(9)\\ 1.424(9)\\ 1.501(8)\\ 1.429(8)\\ 1.490(8)\\ 1.490(8)\\ 1.490(8)\\ 1.490(8)\\ 1.387(17)\\ 1.505(16)\\ 1.495(17)\\ 1.508(16)\\ 1.419(17)\\ 1.505(16)\\ 1.419(17)\\ 1.505(16)\\ 1.527(17)\\ \end{array}$	
2)-Ru-C(5) 2)-Ru-C(4) 5)-Ru-C(1) 5)-Ru-C(1) 4)-Ru-C(1) 2)-Ru-C(3) 5)-Ru-C(3) 4)-Ru-C(3) 4)-Ru-C(3) 2)-Ru-P(1) 5)-Ru-P(1) 4)-Ru-P(1) 3)-Ru-P(1) 2)-Ru-P(5) 5)-Ru-P(5) 4)-Ru-P(5) 3)-Ru-P(5) 1)-Ru-P(5) 3)-Ru-P(5) 1)-Ru-P(5) 2)-Ru-P(4) 5)-Ru-P(4) 5)-Ru-P(4) 1)-Ru-P(4) 1)-Ru-P(4) 1)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 1)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 2)-Ru-P(4) 3)-Ru-P(4) 2)-Ru-Fe(1) 4)-Ru-Fe(1) 3)-Ru-Fe(1) 1)-Ru-Fe(1) 1)-Ru-Fe(1) 1)-Ru-Fe(1)		61.74(15) 61.08(15) 36.71(14) 37.11(14) 37.43(14) 61.74(13) 36.66(13) 61.85(14) 36.84(15) 62.04(13) 117.61(10) 141.53(11) 106.31(10) 154.40(10) 94.48(9) 141.51(10) 91.61(11) 114.23(11) 104.96(10) 150.80(11) 105.80(11) 105.80(11) 105.80(11) 107.16(11) 153.84(10) 96.08(9) 146.08(10) 99.46(3) 55.22(3) 164.61(10) 114.79(10) 106.58(10) 147.90(10) 127.96(9) 54.52(3)

Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 9904.

	40,00(0)	$\alpha(012) = (1) = (0)$
P(5)-Ru-Fe(1)	49.93(2)	C(2LA)-Fe(1)-P(2)
$P(4) = R_1 = Fe(1)$	84 69(2)	C(20) - Fe(1) - P(2)
$\Gamma(1)$ for $\Gamma(2(1))$		C(20) TC(1) T(2)
C(2)-Ru-Fe(2)	113.63(11)	C(24) - Fe(1) - P(2)
C(5) = Ru = Fe(2)	164 86(10)	$C(22\Delta) = Fe(1) = P(2)$
C(J) Ru $PC(Z)$	101.00(10)	C(22A) PC(1) P(2)
C(4)-Ru-Fe(2)	156.16(10)	C(23A) - Fe(1) - P(2)
$C(1) = \mathbb{R}_1 = \mathbb{R}_2(2)$	129 88(10)	$D(5) = F_{D}(1) = D(2)$
	120.00(10)	F(J) $F(L)$ $F(L)$
C(3)-Ru-Fe(2)	124.22(10)	C(23)-Fe(1)-P(3)
$D(1) = \overline{P_1} = \overline{P_2}(2)$	52 58(2)	$C(22) = E_{O}(1) = D(2)$
P(1)-Ru-re(2)	55.56(2)	C(2Z) = PE(T) = P(S)
P(5)-Ru-Fe(2)	84.58(3)	C(21)-Fe(1)-P(3)
$D(4)$ E_{2} $E_{2}(2)$	40, 22(2)	(2/3) = (1) = (2)
P(4)-Ru-Fe(2)	49.22(2)	C(24A) - P(1) - P(3)
Fe(1)-Ru-Fe(2)	73.561(14)	C(20A)-Fe(1)-P(3)
(1) (1) (1)	40.0(4)	(2) = (1) = (2)
C(23) = Fe(1) = C(22)	40.0(4)	C(ZIA) = P(I) = P(S)
C(23) - Fe(1) - C(21)	65,5(6)	C(20) - Fe(1) - P(3)
(22) = (1) = (21)	20.1(4)	G(24) = G(1) = (2)
C(ZZ) = Fe(T) = C(ZT)	39.1(4)	C(24) - Fe(1) - P(3)
C(23) - Fe(1) - C(24A)	43.3(8)	C(22A) - Fe(1) - P(3)
Q(22) = Q(1) Q(24)	CA C(0)	$Q(22) = \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$
C(ZZ) = Fe(T) = C(Z4A)	64.6(8)	C(23A) - Fe(1) - P(3)
C(21) - Fe(1) - C(24A)	58.0(7)	P(5) - Fe(1) - P(3)
(22) (1) (20)		P(0) = (1) P(0)
C(23) = Fe(1) = C(20A)	67.5(8)	P(Z) = Pe(T) = P(3)
C(22) - Fe(1) - C(20A)	60.0(7)	C(23) - Fe(1) - P(1)
Q(21) = (1) Q(200)		Q(22) = Q(1) = Q(1)
C(ZI) = Fe(I) = C(ZUA)	28.7(7)	C(2Z) = Fe(T) = P(T)
C(24A) - Fe(1) - C(20A)	38,5(3)	C(21) - Fe(1) - P(1)
Q(22) = (1) Q(21)	$(\Gamma, 1, (0))$	O(243) = O(1) = O(1)
C(23) = Fe(1) = C(2IA)	05.1(8)	C(24A) - Fe(1) - P(1)
C(22) - Fe(1) - C(21A)	32,3(8)	C(20A) - Fe(1) - P(1)
Q(21) = (1) Q(21)	10, 0(C)	O(213) = O(1) = O(1)
C(ZI) = Fe(I) = C(ZIA)	10.9(6)	C(ZIA) - Fe(I) - P(I)
C(24A) - Fe(1) - C(21A)	65,9(4)	C(20) - Fe(1) - P(1)
Q(203) = (1) Q(213)	$20 \Gamma(2)$	O(20) = O(2) = O(2)
C(ZUA) - Fe(I) - C(ZIA)	39.5(3)	C(24) - Fe(1) - P(1)
C(23) - Fe(1) - C(20)	65.4(6)	C(22A) - Fe(1) - P(1)
(22) = (1) = (20)	$CC \Lambda(C)$	O(22) = O(1) = O(1)
C(2Z) = Fe(T) = C(ZU)	66.4(6)	C(23A) - Fe(1) - P(1)
C(21) - Fe(1) - C(20)	39.5(4)	P(5) - Fe(1) - P(1)
$(24\lambda) = (1) = (20)$	20, 0(7)	(2) = (1) = (1)
C(24A) - Fe(1) - C(20)	29.0(7)	P(Z) = Pe(I) = P(I)
C(20A) - Fe(1) - C(20)	11.5(6)	P(3)-Fe(1)-P(1)
$C(21\lambda) = C(1) C(20)$	FO 1(7)	$C(22) = C(1) = D_1$
C(ZIA) = Fe(I) = C(ZU)	50.1(7)	C(23)-Fe(1)-Ru
C(23)-Fe(1)-C(24)	39.0(4)	C(22)-Fe(1)-Ru
$C(22) = E_{0}(1) = C(24)$	66 1(6)	$C(21) - E_{O}(1) - E_{U}$
C(22) = Fe(1) = C(24)	00.4(0)	C(ZI) = Fe(I) = Ru
C(21)-Fe(1)-C(24)	65.3(6)	C(24A)-Fe(1)-Ru
$C(24\Delta) - Fe(1) - C(24)$	89(7)	$C(20\Delta) - Fe(1) - Ru$
C(2HA) $PC(1)$ $C(2H)$	0.5(7)	C(ZOA) $PC(1)$ Ru
C(20A) - Fe(1) - C(24)	47.4(7)	C(21A)-Fe(1)-Ru
$C(21\lambda) = F_{2}(1) = C(24)$	724(8)	$C(20) - E_{2}(1) - B_{1}$
C(ZIR) PE(I) C(ZI)	72.4(0)	C(20) TC(1) TC(1)
C(20) - Fe(1) - C(24)	38.6(4)	C(24)-Fe(1)-Ru
$C(23) = Fe(1) = C(22\Delta)$	36 8(9)	$C(22\Delta) - Ee(1) - Bu$
C(23) T C(1) C(22A)	50.0(5)	C(22A) PC(1) Ru
C(22)-Fe(1)-C(22A)	6.9(8)	C(23A)-Fe(1)-Ru
$C(21) - Fe(1) - C(22\Delta)$	45 9(8)	P(5) - Fe(1) - Ru
	13.5(0)	$\Gamma(0) = (1)$
C(24A) - Fe(1) - C(22A)	66.5(4)	P(2)-Fe(1)-Ru
C(20A) - Fe(1) - C(22A)	65 9(4)	P(3) - Fe(1) - Ru
Q(217) = Q(217)	20.1(2)	$D(1) = D(1) D_{1}$
C(ZIA) - Fe(I) - C(ZZA)	39.1(3)	P(1) - Fe(1) - Ru
C(20) - Fe(1) - C(22A)	71,5(8)	C(28A) - Fe(2) - C(26A)
(1) (1) (1)	67 2(0)	$d(20\lambda) = d(2) d(20\lambda)$
C(24) - Fe(1) - C(22A)	07.2(9)	C(20A) - Fe(Z) - C(Z9A)
C(23)-Fe(1)-C(23A)	4.4(9)	C(26A) - Fe(2) - C(29A)
$C(22) = F_{2}(1) = C(23\lambda)$	42 5(9)	$C(28\pi) - F_{2}(2) - C(27\pi)$
$C(\Delta \Delta) = C(\Delta) = C(\Delta \Delta A)$		
C(21) - Fe(1) - C(23A)	65.1(8)	C(26A) - Fe(2) - C(27A)
C(24A) - Fe(1) - C(23A)	39 1 (3)	C(29A) - Fe(2) - C(27A)
$\alpha(203) = (1) \alpha(223)$		(201) $= (2)$ (211)
C(20A) - Fe(1) - C(23A)	64.9(4)	C(28A) - Fe(2) - C(25A)
C(21A)-Fe(1)-C(23A)	65.7(4)	C(26A) - Fe(2) - C(25A)
Q(20) = (1) Q(22)	(2, 1, (2))	(201) $E_{2}(2)$ $(2E_{1})$
C(20) = Fe(1) = C(23A)	0∠.⊥(ð)	C(23A) - Fe(2) - C(25A)
C(24)-Fe(1)-C(23A)	34.6(9)	C(27A)-Fe(2)-C(25A)
(2) = (1) = (1)	20 0/2)	C(201) = C(2) C(201)
C(ZZA) = FE(T) = C(Z3A)	59.9(5)	C(20A) - Fe(2) - C(25)
C(23)-Fe(1)-P(5)	90.0(6)	C(26A)-Fe(2)-C(25)
C(22) = Fe(1) = D(5)	96 2(6)	$C(292) - E_{2}(2) - C(25)$
C(22) = C(1) = (3)		
C(21)-Fe(1)-P(5)	132.5(6)	C(27A)-Fe(2)-C(25)
C(24A) - Fe(1) - D(5)	127 9(4)	$C(25\Delta) - Fe(2) - C(25)$
C(222) = C(2) = (3)		C(20R) = (2) C(2)
C(ZUA) - Fe(I) - P(5)	155.2(4)	C(2&A)-Fe(2)-C(26)
C(21A) - Fe(1) - P(5)	122 2(5)	C(26A) - Fe(2) - C(26)
a(20) = (1) = (2)		a(202) = a(2) = a(2)
C(20) - Fe(1) - P(5)	155.4(6)	C(29A) - Fe(2) - C(26)
C(24) - Fe(1) - P(5)	119.6(6)	C(27A) - Fe(2) - C(26)
(2)		$a(0E_{2}) = (2) a(2C)$
C(ZZA) - P(1) - P(5)	89.9(4)	C(25A) - Fe(2) - C(26)
C(23A)-Fe(1)-P(5)	93.3(4)	C(25) - Fe(2) - C(26)
C(22) = C(1) = C(2)	155 5(C)	(20) = (-2) = (-2) = (-2)
C(ZS) = FE(T) = F(Z)	(0) C.CCT	C(ZOA) - Fe(Z) - C(Z/)
C(22) - Fe(1) - P(2)	123.0(6)	C(26A) - Fe(2) - C(27)
$C(21) = E_{C}(1) D(2)$		C(201) = C(2) = C(2)
C(ZT) - EG(T) - E(Z)	90.9(5)	C(Z = A) - Fe(Z) - C(Z/)
C(24A)-Fe(1)-P(2)	119.2(4)	C(27A)-Fe(2)-C(27)
$C(20\lambda) = E_{2}(1) = U(2)$		$C(25\lambda) = E_{2}(2) C(22\lambda)$
$\cup (\Delta \cup A)^{-\Gamma \cup (\perp) - \Gamma \cup (\Delta)}$	00./(4)	$C(\Delta JA) = re(\Delta) = C(\Delta I)$

$\begin{array}{c} 93.1(4)\\ 92.5(6)\\ 126.3(6)\\ 128.6(4)\\ 153.6(5)\\ 111.96(4)\\ 136.1(6)\\ 105.0(6)\\ 105.5(5)\\ 163.4(5)\\ 105.5(5)\\ 163.5(5)\\ 165.5(5)\\ 155.5(5)\\ 111.5(5)\\ 165.5(5)\\ $	
$\begin{array}{c} 125.5(5)\\ 98.2(4)\\ 135.4(6)\\ 170.5(6)\\ 104.8(4)\\ 140.5(4)\\ 63.95(3)\\ 54.06(3)\\ 133.3(6)\\ 161.4(6)\\ 125.3(6)\\ 99.4(4)\\ \end{array}$	
$\begin{array}{c} 101.7(4)\\ 134.2(4)\\ 95.0(6)\\ 99.3(6)\\ 165.7(4)\\ 129.5(4)\\ 101.42(3)\\ 55.03(3)\\ 88.26(3)\\ 108.8(6)\\ 141.2(6)\\ 169.6(6)\\ 111.7(5)\\ 141.9(5)\\ \end{array}$	
173.4(4) $130.7(6)$ $104.6(6)$ $134.4(4)$ $108.4(4)$ $53.86(3)$ $93.39(3)$ $84.65(2)$ $51.47(2)$ $66.4(2)$ $39.6(2)$ $65.9(2)$ $39.4(2)$ $39.2(3)$ $65.7(2)$	
$\begin{array}{c} 66.0(2)\\ 38.9(2)\\ 39.2(2)\\ 65.1(2)\\ 55.9(6)\\ 53.3(6)\\ 21.8(6)\\ 68.5(6)\\ 18.5(6)\\ 16.1(6)\\ 54.3(6)\\ 49.1(7)\\ 22.9(6)\\ 38.4(5)\\ 48.0(7)\\ 27.5(7)\\ 66.7(6)\\ 12.1(7)\\ \end{array}$	

C(25) = Fe(2) = C(27)	64 6(7)	$C(26) - E_{2}(2) - B_{1}$	140 5(7)
C(25) TC(2) C(27)	01.0(7)	C(20) = C(2) = C(2)	10.3(7)
C(26) - Fe(2) - C(27)	38.9(5)	C(27)-Fe(2)-Ru	1/3.8(6)
C(28A) - Fe(2) - P(4)	148.2(2)	P(4) - Fe(2) - Ru	53.21(3)
O(201) = O(2) = O(1)	102 4(2)	C(20) = C(2) = C(2)	100.0(0)
C(26A) - Fe(2) - P(4)	103.4(2)	C(29) - Fe(2) - Ru	T08.8(0)
C(29A) - Fe(2) - P(4)	108.7(2)	C(28)-Fe(2)-Ru	135.4(7)
$C(27\lambda) = C(2) D(4)$	142 2(2)	D(2) = (2) = 1	01 04(2)
C(Z/A) - P(Z) - P(Z)	142.3(2)	P(Z) - Fe(Z) - Ru	91.84(3)
C(25A) - Fe(2) - P(4)	87.06(15)	P(1)-Fe(2)-Ru	50.69(2)
Q(2E) = Q(2) = Q(4)	(2, 2/6)	$D(2) = C(2) = D_{12}$	(2, 2)
C(25) = Fe(2) = P(4)	93.3(0)	P(3) = Pe(2) = Ru	03.23(3)
C(26) - Fe(2) - P(4)	96.1(6)	P(2)-P(1)-Ru	114.28(4)
$C(27) = E_{O}(2) = D(4)$	120 2(7)	$D(2) = D(1) = E_O(2)$	61 12(2)
C(Z) = F(Z) = F(Z)	130.3(7)	P(Z) - P(I) - P(Z)	01.13(3)
C(28A)-Fe(2)-C(29)	25.9(6)	Ru-P(1)-Fe(2)	75.73(3)
$C(26\Delta) = Fe(2) = C(29)$	72 7(6)	$D(2) = D(1) = F_{D}(1)$	60 87(3)
C(20R) TC(2) C(2)	12.7(0)	1(2) 1(1) PC(1)	00.07(3)
C(29A) - Fe(2) - C(29)	16.8(5)	Ru-P(1)-Fe(1)	74.01(3)
C(27A) - Fe(2) - C(29)	60 3(6)	$F_{P}(2) - P(1) - F_{P}(1)$	91 13(3)
C(2,11) TC(2) C(2)	50.5(0)	P(2) P(2) P(1)	
C(25A) - Fe(2) - C(29)	54.0(6)	P(3) - P(2) - P(1)	100.//(4)
C(25) - Fe(2) - C(29)	38.0(5)	P(3)-P(2)-Fe(1)	64.54(4)
Q(26) = Q(2) = Q(20)	\mathcal{L}	$D(1) D(2) E_0(1)$	64 10(2)
C(20) - Fe(2) - C(29)	04.5(0)	P(I) - P(Z) - Fe(I)	04.10(3)
C(27) - Fe(2) - C(29)	65.0(7)	P(3)-P(2)-Fe(2)	64.79(3)
$D(A) = E_{O}(2) = C(2Q)$	102 1(7)	$D(1) - D(2) - E_O(2)$	62 80(2)
P(4) - P(2) - C(2)	123.4(7)	$P(\underline{I}) - P(\underline{Z}) - P(\underline{Z})$	03.09(3)
C(28A) - Fe(2) - C(28)	13.4(6)	Fe(1) - P(2) - Fe(2)	94.41(3)
$C(26\Delta) - Ee(2) - C(28)$	62 0(7)	$P(2) - P(3) - F_{P}(1)$	$61 \ 40(3)$
(201) = (2) = (20)		-(2) - (2) - (2)	$(1 \ 11 \ (3))$
C(ZYA) - Fe(Z) - C(ZX)	51.4(6)	P(2) - P(3) - P(2)	b⊥.4⊥(3)
C(27A)-Fe(2)-C(28)	28.6(7)	Fe(1)-P(3)-Fe(2)	90.94(3)
$C(2E_{A}) = C(2) C(2E_{A})$	71 2(6)	(2) (2) (5)	110 20/E
C(20A) = FE(2) = C(20)	11.3(0)	F(Z) - F(S) - F(S)	TT0.20(2)
C(25) - Fe(2) - C(28)	64.8(6)	Fe(1)-P(3)-P(5)	54.78(3)
$C(26) - F_{2}(2) - C(28)$	65 4(6)	$F_{D}(2) = D(3) = D(5)$	93 74(4)
C(20) P(2) C(20)	05.1(0)	F(2) = (3) = (4)	JJ./I(I)
C(27) - Fe(2) - C(28)	39.1(5)	P(2)-P(3)-P(4)	109.99(5)
$P(4) - F_{P}(2) - C(28)$	158 0(6)	$F_{P}(1) - P(3) - P(4)$	93 03(4)
(1) = (2) = (2)	20.2(5)	$T_{c}(2) P(2) P(4)$	$\Gamma_{4} 01(2)$
C(29) - Fe(2) - C(28)	39.2(5)	P(2) - P(3) - P(4)	54.81(3)
C(28A) - Fe(2) - P(2)	100.6(2)	P(5)-P(3)-P(4)	52.95(3)
$C(26\lambda) - E_{O}(2) - D(2)$	109 1(2)	$D(5) - D(4) - F_{O}(2)$	106 58(4)
C(ZOR) = (2) = (2)		F(J) F(H) F(Z)	100.00(4)
C(29A) - Fe(2) - P(2)	139.8(2)	P(5) - P(4) - Ru	62.II(3)
C(27A) - Fe(2) - P(2)	85,66(18)	Fe(2) - P(4) - Ru	77,56(3)
$Q(2E_{A}) = Q(2) = Q(2)$	147 (2)	D(E) D(A) D(C)	(2, -2)(4)
C(ZSA) = P(Z)	14/.0(2)	P(5) - P(4) - P(3)	63.52(4)
C(25) - Fe(2) - P(2)	153.6(5)	Fe(2) - P(4) - P(3)	61.55(3)
$C(26) - F_{2}(2) - D(2)$	125 2(8)	$P_{11} = D(4) = D(3)$	$94 \ 27(4)$
C(20) = C(2) = C(2)		r(a + (1) + (3))	
C(27) - Fe(2) - P(2)	91.1(6)	P(4) - P(5) - Fe(1)	105.52(4)
P(4) - Fe(2) - P(2)	111,11(4)	P(4) - P(5) - Ru	62.68(3)
C(20) = C(2) = C(2)	102 7(7)	$E_{O}(1) D(E) D_{U}$	76 21 (2)
C(29) = PE(2) = P(2)	123.7(7)	Pe(1) = P(3) = Ru	/0.ZI(3)
C(28) - Fe(2) - P(2)	90.0(6)	P(4) - P(5) - P(3)	63.53(4)
$C(28\Delta) = E_{P}(2) = D(1)$	96 05(18)	$F_{P}(1) = D(5) = D(3)$	$61 \ 27(3)$
C(201) = C(2) = (1)	155.05(10)	P_{-} $D(-)$ $D(-)$	01.27(3)
C(26A) - Fe(2) - P(1)	155.2(2)	Ru - P(5) - P(3)	94.58(4)
C(29A) - Fe(2) - P(1)	112.2(2)	C(2) - C(1) - C(5)	105.9(3)
$C(27\pi) = E_{C}(2) = D(1)$	116 2(2)	C(2) = C(1) = C(11)	120 0(1)
C(Z/A) - P(Z) - P(Z)	110.3(2)	C(Z) = C(I) = C(II)	120.0(4)
C(25A) - Fe(2) - P(1)	150.4(3)	C(5)-C(1)-C(11)	124.1(4)
C(25) - Fe(2) - P(1)	131,9(8)	C(2) - C(1) - Ru	70,49(18)
Q(2C) = Q(2) = Q(1)	$1C1 T(\Gamma)$	$Q(E) = Q(1) - E_{E}$	
C(20) - P(2) - P(1)	101.7(5)	C(5) = C(1) = Ru	/U.S/(IO)
C(27) - Fe(2) - P(1)	127.8(7)	C(11)-C(1)-Ru	133.0(3)
P(4) - Fe(2) - P(1)	100.50(3)	C(3) - C(2) - C(1)	110 3(4)
C(20) = C(2) = C(2)		C(2) C(2) C(2)	
C(ZY) - FE(Z) - F(L)	JJ.5(0)	C(3) - C(2) - KU	13.3(2)
C(28) - Fe(2) - P(1)	96.8(6)	C(1)-C(2)-Ru	72.40(19)
P(2) - Fe(2) - P(1)	5497(3)	C(2) - C(3) - C(4)	106 2(3)
F(Z) F(Z) F(T)		C(2) C(3) C(4)	100.2(3)
C(28A) - Fe(2) - P(3)	144.4(2)	C(2) - C(3) - C(31)	⊥∠6.8(4)
C(26A)-Fe(2)-P(3)	96.58(18)	C(4)-C(3)-C(31)	124.8(4)
$C(20\lambda) = E_{C}(2) = C(2)$	150 7(2)	$C(2) - C(2) - D_{11}$	
$C(23A)^{-1}C(2)^{-1}C(3)$		C(2) = C(3) = RU	70.0(2)
C(2/A)-Fe(2)-P(3)	107.9(2)	C(4)-C(3)-Ru	70.6(2)
C(25A) - Fe(2) - P(3)	120.5(2)	C(31) - C(3) - Ru	137.0(3)
C(2E) = C(2) = C(2)	120 //0	Q(E) Q(A) Q(2)	100 2/2
C(25) - FE(2) - P(3)	10.4(0)	C(3) - C(4) - C(3)	TO2.7(2)
C(26) - Fe(2) - P(3)	106.4(6)	C(5)-C(4)-Ru	71.0(2)
C(27) - Fe(2) - D(3)	102 9(6)	$C(3) - C(4) - P_{11}$	72 5(2)
$\nabla(\Delta I) = \nabla(\Delta I) = \nabla(\Delta I)$	(0, -1, -1, -1, -1, -1, -1, -1, -1, -1, -1	a(A) a(E) a(A)	100 2/21
P(4)-Fe(∠)-P(3)	63.64(3)	C(4) - C(5) - C(1)	TN8.3(3)
C(29) - Fe(2) - P(3)	167.9(6)	C(4)-C(5)-Ru	72.3(2)
$C(28)_{EO}(2)$ $D(2)$	121 0(7)	$C(1) - C(5) - D_{11}$	72 2/2/
C(20) - FE(2) - F(3)			12.2(2)
P(2)-Fe(2)-P(3)	53.81(3)	C(13)-C(11)-C(1)	113.1(4)
P(1) - Fe(2) - P(3)	88 02(3)	C(13) - C(11) - C(12)	109 1(4)
$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{1}$	106.02(3)	$C(\pm 2)$, $C(\pm 1)$, $C(\pm 2)$	102.1(7)
C(28A)-Fe(2)-Ru	126.0(2)	C(1) - C(11) - C(12)	106.4(3)
C(26A)-Fe(2)-Ru	154.0(2)	C(13)-C(11)-C(14)	108.8(4)
$C(29\lambda) - E_{2}(2) - E_{1}$	107 72(15)	C(1) - C(11) - C(14)	110 2/4
$C(\Delta JA) = FC(\Delta) = C(\Delta J)$	101.12(13)	(12) = (12) = (12)	100.2(4)
C(2/A)-Fe(2)-Ru	163.6(2)	C(12)-C(11)-C(14)	109.1(4)
C(25A) - Fe(2) - Ru	120.1(2)	C(32) - C(31) - C(3)	111.6(4)
$Q(2E) = E_{2}(2) = E_{2}$		a(22) a(21) a(22)	100 0/4
U(ZD)-FE(Z)-KU	111.3(0)	C(32) = C(31) = C(33)	⊥∪ö.ð(4)

C(3)-C(31)-C(33)	111.7(4)	C(20)-C(24)-Fe(1)	70,6(7)
C(32) - C(31) - C(34)	110 4(4)	C(242) - C(24) - Ee(1)	136 0(19)
C(32) C(31) C(31)	106 2(4)	C(2512) C(251) C(201)	100.0(1)
C(3) = C(31) = C(34)	100.2(4)	C(20A) = C(23A) = C(23A)	106.7(5)
C(33) = C(31) = C(34)	108.1(4)	C(26A) - C(25A) - C(25L)	126.9(8)
C(24A) - C(20A) - C(21A)	108.7(8)	C(29A)-C(25A)-C(251)	123.6(8)
C(24A) - C(20A) - C(201)	123.5(11)	C(26A) - C(25A) - Fe(2)	69.9(3)
C(21A) - C(20A) - C(201)	127.8(11)	C(29A) - C(25A) - Fe(2)	70.4(3)
$C(24\lambda) - C(20\lambda) - E_{c}(1)$	707(5)	$C(251) - C(25\Delta) - Fe(2)$	133 2(4)
$C(21A) C(20A) E_{C}(1)$	(0.7(5))	C(251) C(25A) IC(2)	100.0(6)
C(21A) - C(20A) - Fe(1)	09.0(5)	C(25A) - C(20A) - C(27A)	105.0(0)
C(201) - C(20A) - Fe(1)	126.7(11)	C(25A) - C(26A) - C(26L)	125.8(8)
C(22A)-C(21A)-C(20A)	108.2(8)	C(27A)-C(26A)-C(261)	125.9(8)
C(22A) - C(21A) - C(211)	127.4(11)	C(25A) - C(26A) - Fe(2)	71.3(3)
C(20A) - C(21A) - C(211)	124.0(10)	C(27A) - C(26A) - Fe(2)	71.2(3)
C(22A) - C(21A) - Fe(1)	70 4(5)	C(261) - C(26A) - Fe(2)	$127\ 2(4)$
$C(20\lambda) C(21\lambda) E_{0}(1)$	70.9(5)	C(261) C(201) C(201)	100 /(E)
C(20A) - C(21A) - Fe(1)	70.8(5)	C(20A) - C(27A) - C(20A)	100.4(5)
C(2II) - C(ZIA) - Fe(I)	130.4(12)	C(26A) - C(2/A) - C(2/1)	124.5(8)
C(21A)-C(22A)-C(23A)	106.7(8)	C(28A)-C(27A)-C(271)	126.9(8)
C(21A)-C(22A)-C(221)	124.6(10)	C(26A) - C(27A) - Fe(2)	69.6(3)
C(23A) - C(22A) - C(221)	128.4(10)	C(28A) - C(27A) - Fe(2)	70.0(3)
C(21A) - C(22A) - Fe(1)	70 5(5)	C(271) - C(27A) - Fe(2)	1299(4)
$C(23\lambda) - C(22\lambda) - E_{O}(1)$	70 1(5)	$C(20\lambda) - C(20\lambda) - C(27\lambda)$	107 1(5)
C(23A) - C(22A) - Fe(1)	100.2(12)	C(23R) - C(20R) - C(27R)	107.1(3)
C(221) - C(22A) - Fe(1)	129.3(13)	C(29A) = C(28A) = C(281)	12/./(/)
C(24A) - C(23A) - C(22A)	T08.8(8)	C(2/A) - C(28A) - C(28L)	125.1(8)
C(24A)-C(23A)-C(231)	126.3(11)	C(29A)-C(28A)-Fe(2)	70.5(3)
C(22A) - C(23A) - C(231)	124.8(11)	C(27A) - C(28A) - Fe(2)	70.6(2)
C(24A) - C(23A) - Fe(1)	71.0(5)	C(281)-C(28A)-Fe(2)	126.3(4)
C(22A) - C(23A) - Fe(1)	70 0(5)	$C(25\Delta) - C(29\Delta) - C(28\Delta)$	107 7(5)
$C(221) - C(223) - E_{O}(1)$	107 A(17)	$C(25\pi) - C(29\pi) - C(291)$	126 1(9)
C(201) C(20A) C(20A)	107.6(0)	C(20A) C(20A) C(201)	120.7(0)
C(20A) - C(24A) - C(25A)	107.0(8)	C(20A) - C(29A) - C(291)	125.7(6)
C(20A) - C(24A) - C(24L)	128.1(10)	C(25A) - C(29A) - Fe(2)	/0.4(3)
C(23A)-C(24A)-C(241)	124.3(10)	C(28A) - C(29A) - Fe(2)	70.0(2)
C(20A) - C(24A) - Fe(1)	70.8(5)	C(291)-C(29A)-Fe(2)	129.7(4)
C(23A) - C(24A) - Fe(1)	70.0(5)	C(26) - C(25) - C(29)	108.9(13)
C(241) - C(24A) - Fe(1)	125.5(13)	C(26) - C(25) - C(252)	125(2)
C(24) = C(20) = C(21)	107.6(11)	C(29) - C(25) - C(252)	126(2)
C(21) = C(20) = C(212)	$126 \ 9(14)$	$C(26) - C(25) - E_0(2)$	70 0(1)
C(24) - C(20) - C(202)	120.9(14)	C(20) - C(23) - Fe(2)	70.0(4)
C(21) = C(20) = C(202)	125.4(14)	C(29) = C(25) = Fe(2)	/1.2(4)
C(24) - C(20) - Fe(1)	70.8(7)	C(252) - C(25) - Fe(2)	133.0(10)
C(21)-C(20)-Fe(1)	70.0(7)	C(25)-C(26)-C(27)	108.4(13)
C(202)-C(20)-Fe(1)	128.3(17)	C(25)-C(26)-C(262)	127(2)
C(22)-C(21)-C(20)	109.0(10)	C(27) - C(26) - C(262)	124(2)
C(22)-C(21)-C(212)	124.5(14)	C(25) - C(26) - Fe(2)	71.6(4)
C(20) = C(21) = C(212)	126 5(14)	C(27) - C(26) - Fe(2)	71 3(4)
$C(22) - C(21) - E_{0}(1)$	$70 \ 1(7)$	$C(262) - C(26) - E_{C}(2)$	127 6(15)
C(22) - C(21) - Fe(1)	70.1(7)	C(202) = C(20) = FE(2)	107 4(12)
C(20) = C(21) = Fe(1)	70.5(7)	C(20) - C(27) - C(20)	107.4(13)
C(212) - C(21) - Fe(1)	125.7(15)	C(26) - C(27) - C(272)	123(2)
C(21)-C(22)-C(23)	106.5(10)	C(28)-C(27)-C(272)	129(2)
C(21)-C(22)-C(222)	127.7(14)	C(26)-C(27)-Fe(2)	69.8(4)
C(23)-C(22)-C(222)	125.8(14)	C(28)-C(27)-Fe(2)	70.2(4)
C(21) - C(22) - Fe(1)	70.9(7)	C(272) - C(27) - Fe(2)	131.3(19)
C(23) = C(22) = Fe(1)	$70^{\circ}2(7)$	C(27) - C(28) - C(29)	$107 \ 1(13)$
$C(22) = C(22) = E_{0}(1)$	106.2(7)	C(27) - C(28) - C(282)	107.1(10)
C(222) - C(22) - FE(1)	120.1(17)	C(27) = C(20) = C(202)	124(2)
C(24) - C(23) - C(22)	$\pm U \delta \cdot 4 (\pm 1)$	C(29) - C(20) - C(202)	$\perp \angle / (\angle)$
C(24) - C(23) - C(232)	125.9(15)	C(27) - C(28) - Fe(2)	70.7(4)
C(22)-C(23)-C(232)	124.8(15)	C(29)-C(28)-Fe(2)	70.9(4)
C(24)-C(23)-Fe(1)	71.0(7)	C(282)-C(28)-Fe(2)	137.3(15)
C(22)-C(23)-Fe(1)	69.8(7)	C(25)-C(29)-C(28)	108.1(14)
C(232) - C(23) - Fe(1)	133(2)	C(25) - C(29) - C(292)	125(2)
C(23) - C(24) - C(20)	1085(11)	C(28) - C(29) - C(292)	122(2)
C(23) - C(24) - C(242)	126 0(14)	$C(25) = C(29) = E_{C}(2)$	70 8/11
C(23) = C(24) = C(242)	120.0(14)	C(22) = C(22) = FE(2)	70.0(4)
C(20) = C(24) = C(242)	$\perp \angle 4 \cdot \cup (\perp 4)$	C(20) - C(29) - Fe(2)	/0.0(4)
C(23) - C(24) - Fe(1)	/0.0(7)	C(292)-C(29)-Fe(2)	143.7(19)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃ U ₁	3 U ₁₂	
Ru Fe(1) Fe(2) P(1) P(2) P(3) P(4) P(5) C(1) C(2) C(1) C(2) C(1) C(2) C(1) C(12) C(12) C(12) C(12) C(12) C(12) C(12) C(12) C(13) C(14) C(21) C(22) C(21) C(22) C(2	$\begin{array}{c} 44(1)\\ 47(1)\\ 50(1)\\ 50(1)\\ 50(1)\\ 50(1)\\ 50(1)\\ 50(1)\\ 49(1)\\ 48(2)\\ 67(2)\\ 60(2)\\ 63(2)\\ 61(2)\\ 54(2)\\ 63(2)\\ 53(2)\\ 80(3)\\ 73(2)\\ 90(3)\\ 113(4)\\ 107(4)\\ 56(3)\\ 64(5)\\ 67(5)\\ 70(5)\\ 69(6)\\ 59(5)\\ 113(10)\\ 89(9)\\ 87(7)\\ 127(12)\\ 66(6)\\ 59(6)\\ 74(7)\\ 66(6)\\ 59(6)\\ 74(7)\\ 66(6)\\ 59(6)\\ 74(7)\\ 66(6)\\ 59(6)\\ 74(7)\\ 66(6)\\ 59(6)\\ 74(7)\\ 66(6)\\ 59(5)\\ 113(10)\\ 89(9)\\ 87(7)\\ 127(12)\\ 66(6)\\ 59(6)\\ 74(7)\\ 66(6)\\ 59(6)\\ 74(7)\\ 66(6)\\ 59(5)\\ 67(3)\\ 81(4)\\ 92(4)\\ 235(12)\\ 116(6)\\ 103(5)\\ 195(9)\\ 66(8)\\ 68(9)\\ 110(2)\\ 140(2)\\ 200(3)\\ 79(16)\\ 200(3)\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 42(1)\\ 46(1)\\ 49(1)\\ 53(1)\\ 64(1)\\ 45(1)\\ 45(1)\\ 51(2)\\ 51(2)\\ 50(2)\\ 44(2)\\ 52(2)\\ 84(3)\\ 88(3)\\ 81(3)\\ 60(2)\\ 103(4)\\ 87(4)\\ 75(3)\\ 81(8)\\ 59(6)\\ 69(5)\\ 64(5)\\ 55(4)\\ 159(16)\\ 89(9)\\ 115(9)\\ 107(13)\\ 61(7)\\ 64(7)\\ 51(7)\\ 64(7)\\ 51(7)\\ 64(7)\\ 51(6)\\ 71(6)\\ 53(13)\\ 114(11)\\ 109(16)\\ 57(8)\\ 72(5)\\ 56(3)\\ 84(4)\\ 82(4)\\ 69(4)\\ 176(9)\\ 59(4)\\ 127(6)\\ 65(10)\\ 77(9)\\ 82(9)\\ 63(8)\\ 170(3)\\ 109(6)\\ 127(6)\\ 65(10)\\ 77(9)\\ 82(9)\\ 63(8)\\ 170(3)\\ 100(2)\\ 100(2)\\ \end{array}$	57(1) 45(1) 42(1) 54(1) 52(1) 53(1) 62(1) 53(1) 69(2) 85(3) 75(2) 150(5) 133(4) 94(3) 108(4) 147(5) 133(5) 47(4) 55(4) 42(4) 57(4) 60(5) 85(1) 94(3) 108(4) 133(5) 47(4) 55(4) 42(4) 55(4) 42(4) 55(4) 42(4) 55(4) 42(4) 55(4) 42(4) 55(1) 94(3) 55(1) 47(4) 55(4) 42(4) 55(1) 42(4) 57(4) 53(6) 85(1) 94(3) 53(6) 58(5) 53(6) 85(1) 95(1) 116(1) 47(3) 52(7) 37(3) 36(2) 95(5) 37(6) 130(2)	$\begin{array}{c} -5(1) \\ -9(1) \\$	1) $14(1)$ 1) $10(1)$ 1) $12(1)$ 1) $10(1)$ 1) $15(1)$ 1) $14(1)$ 1) $15(1)$ 1) $4(1)$ 1) $15(1)$ 1) $6(1)$ 2) $25(2)$ 2) $21(2)$ 2) $24(2)$ 2) $24(2)$ 2) $24(2)$ 2) $24(2)$ 3) $-1(3)$ 3) $21(3)$ 3) $21(3)$ 3) $21(3)$ 3) $21(3)$ 3) $22(4)$ 4) $51(4)$ 3) $22(4)$ 4) $9(3)$ 4) $51(4)$ 3) $22(4)$ 4) $9(3)$ 4) $12(4)$ 4) $25(4)$ 10) $17(5)$ 7) $50(9)$ 5) $5(7)$ 4) $24(5)$ 4) $24(5)$ 11) $11(7)$ 5) $39(4)$ 4) $-41(4)$ 3) $-4(5)$ 5) $39(4)$ 4) $-41(4)$ 3) $40(4)$ 3) $20(7)$ 7) $5(7)$ 7) $5(7)$ 7) $12(6)$ 5) $37(7)$ 2) $66(19)$ 17) $-20(2)$ 20 $-27(15)$ 19) $-10(2)$	$\begin{array}{c} -2(1) \\ 6(1) \\ 1(1) \\ -5(1) \\ 14(1) \\ 8(1) \\ -6(1) \\ -1(1) \\ 2(1) \\ 1(2) \\ -4(2) \\ 3(2) \\ 12(2) \\ -1(2) \\ 11(2) \\ -13(2) \\ -6(2) \\ -17(2) \\ -15(3) \\ -47(3) \\ -8(3) \\ 6(4) \\ 8(4) \\ 2(4) \\ 19(4) \\ -9(4) \\ -10(7) \\ 45(8) \\ -15(7) \\ 41(8) \\ -26(7) \\ 2(5) \\ 11(5) \\ 2(5) \\ 18(5) \\ 10(4) \\ -32(9) \\ 10(3) \\ 22(3) \\ -14(3) \\ 7(3) \\ -40(5) \\ 3(6) \\ 96(6) \\ -38(5) \\ 72(7) \\ -3(8) \\ 0(7) \\ 17(8) \\ -22(7) \\ -3(8) \\ 0(7) \\ -3(8) \\ 0(7) \\ -3(8) \\ 0(7) \\ -3(8$

Anisotrope Auslenkungsparameter $[Å^2 \times 10^3]$ für 9904. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$



	x	У	Z	U(eq)
H(2)	4156	1396	540	75
H(4)	3789	-74	1990	76
H(5) H(127)	5564 7013	1002	2231 1127	76
H(12B)	6908	808	861	147
H(12C)	7417	773	1523	147
H(13A)	6372	3160	1854	145
H(13B)	7630	2840	1781	145
H(13C) H(14A)	6939 5589	2183	2152	145 141
H(14B)	5776	2345	433	141
H(14C)	6838	3013	714	141
H(32A)	1525	824	409	154
H(32B)	1407	-186	64 25	154
H(33A)	2452	-165	1268	168
H(33B)	2313	-982	1500	168
H(33C)	1375	-1190	944	168
H(34A)	2852	-1551	348	157
H(34B)	3778	-1469	920	157
H(20A)	-336	1493	2293	154
H(20B)	-625	2440	2631	154
H(20C)	-605	1376	2914	154
H(21A)	890	3671	3751	138
H(21B) H(21C)	183 1376	3712	3118 3282	138 138
H(22A)	3644	3860	3571	133
H(22B)	4408	2923	3794	133
H(22C)	3437	3289	4122	133
H(23A)	4147	653	3698	141
H(23B) H(23C)	4/14 4081	1420 473	3038	141 141
H(24A)	1451	-310	2925	137
H(24B)	2387	-87	2546	137
H(24C)	1069	163	2312	137
H(20D) H(20F)	-60 -533	81/ 1893	2271	147 147
H(20F)	-531	1069	2833	147
H(21D)	426	3402	3615	143
H(21E)	-216	3259	2976	143
H(21F)	831	4012	3122	143
H(22D) H(22E)	4042	3900	3840	139
H(22F)	2931	3438	4094	139
H(23D)	4214	896	3823	145
H(23E)	4769	1792	3542	145
Н(23F) Н(24П)	44/3 2935	/90 -237	3200 2828	145 158
H(24E)	1845	-84	2334	158
H(24F)	1672	-377	2954	158
H(25A)	3416	5285	17	185
H(25B)	4085	4373	343	185
H(25C) H(26A)	2614	5364	1401	190
H(26B)	1270	6209	1278	190
H(26C)	2038	6532	833	190
H(27A)	-229	5186	1294	181
H(27B)	-918	4266	987	181
H(2/C)	-0// -498	5∠/5 2912	05∠ -159	165
H(28B)	-758	2916	467	165
H(28C)	179	2180	306	165
H(29A)	2343	3249	-491	181
H(29B)	T8/3	2345	-T./8	T8T

H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10^3] für 9904.

H(29C)	3141	2751	42	181
H(25D)	3255	4533	-254	198
H(25E)	3498	3417	-62	198
H(25F)	4066	4291	337	198
H(26D)	3458	5705	1046	205
H(26E)	2286	6285	1040	205
H(26F)	2801	6202	476	205
H(27D)	325	6158	852	219
H(27E)	464	5544	1425	219
H(27F)	-607	5348	928	219
H(28D)	-1224	3990	472	200
H(28E)	-805	2927	706	200
H(28F)	-929	3168	49	200
H(29D)	1315	2935	-563	229
H(29E)	444	2371	-244	229
H(29F)	1775	2093	-116	229

[{Cp''Ru}₂{Cp*Fe}P₅] (7) / interne Nummer: 9909

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 9909.

Summenformel	$C_{36}H_{57}FeP_5Ru_2$	
Molmasse	902.66	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	ΜοΚα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P 1	
Zelldimensionen	a = 12.2117(14) Å	$\alpha = 95.125(11)^{\circ}$
	b = 13.6272(12) Å	$\beta = 112.549(11)^{\circ}$
	c = 13.7213(13) Å	$\gamma = 108.297(11)^{\circ}$
Zellvolumen	$1944.1(3) \text{ Å}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.542 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.365 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.27 x 0.18 x 0.10 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.93 bis 26.17°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13772	
Unabhängige Reflexe	4498 (Rint = 0.1055)	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.891 und 0.683	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F	r^{2}
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4498 / 0 / 414	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0475, wR2 = 0.0887	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1057, wR2 = 0.0996	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^{2}(Fo^{2})+(0.0350P)^{2}+0.0000$	P] mit P= $(Fo^2 + 2Fc^2)/3$
GooF (alle Daten)	0.833	
Größtes Maximum und Minimum	0.493 und -0.546 eÅ ⁻³	

Der vermessene Kristall war ein Zwilling nach 1 0 0. Überlappende Reflexe wurden nicht berücksichtigt.

	x	У	Z	U(eq)
Ru(1) Ru(2) Fe P(1) P(2) P(3) P(4) P(5) C(10) C(11) C(12) C(13) C(14) C(101) C(111) C(121) C(131) C(141) C(131) C(141) C(20) C(21) C(22) C(22) C(23) C(24) C(221) C(222) C(223) C(224) C(221) C(222) C(223) C(224) C(221) C(222) C(223) C(224) C(221) C(222) C(223) C(224) C(221) C(222) C(223) C(224) C(221) C(222) C(223) C(224) C(225) C(251) C(252) C(253) C(271) C(272) C(273) C(274)	$\begin{array}{c} 8709(1)\\ 9483(1)\\ 11811(1)\\ 10002(2)\\ 10799(3)\\ 10790(3)\\ 10995(2)\\ 9073(3)\\ 13303(9)\\ 13074(10)\\ 13283(10)\\ 13689(10)\\ 13689(10)\\ 13677(11)\\ 13223(12)\\ 12715(13)\\ 13293(11)\\ 14126(12)\\ 14054(11)\\ 7451(9)\\ 7684(9)\\ 7191(9)\\ 6621(9)\\ 6797(9)\\ 7587(9)\\ 664(12)\\ 7771(14)\\ 8695(11)\\ 7033(10)\\ 8284(13)\\ 6502(15)\\ 6029(11)\\ 8553(9)\\ 7735(10)\\ 8327(9)\\ 9566(10)\\ 9698(9)\\ 8122(10)\\ 9265(11)\\ 7270(11)\\ 7351(13)\\ 7700(10)\\ 8630(12)\\ 7176(12)\\ 6604(14)\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\ 1063(1) \\ 2636(1) \\ 2807(1) \\ 2992(2) \\ 1904(2) \\ 920(2) \\ 1911(2) \\ 804(2) \\ 3892(9) \\ 4439(9) \\ 3961(9) \\ 3057(10) \\ 4180(11) \\ 5394(9) \\ 3057(10) \\ 4180(11) \\ 5394(9) \\ 4375(11) \\ 2440(11) \\ 2310(9) \\ 763(8) \\ -173(8) \\ -575(8) \\ 133(7) \\ 941(8) \\ 1283(8) \\ 668(11) \\ 2436(9) \\ 1179(10) \\ -1645(8) \\ -1811(10) \\ -1836(11) \\ -2507(9) \\ 3861(7) \\ 2887(8) \\ 2617(7) \\ 3460(8) \\ 4205(8) \\ 4518(8) \\ 5406(9) \\ 3831(10) \\ 5015(10) \\ 1897(11) \\ 2339(11) \\ 855(10) \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 2560(1)\\ 1441(1)\\ 3147(1)\\ 3276(2)\\ 4134(2)\\ 2833(2)\\ 1433(2)\\ 1033(2)\\ 4617(9)\\ 3782(9)\\ 2962(9)\\ 3281(9)\\ 4320(10)\\ 5679(9)\\ 3840(12)\\ 1973(10)\\ 2715(10)\\ 5004(10)\\ 3454(8)\\ 3203(8)\\ 2079(8)\\ 1572(7)\\ 2422(8)\\ 4539(8)\\ 4602(10)\\ 4648(10)\\ 5455(8)\\ 1541(10)\\ 1961(15)\\ 303(11)\\ 1748(11)\\ 1156(8)\\ 337(8)\\ -319(7)\\ 119(8)\\ 1006(9)\\ 1753(9)\\ 2687(10)\\ 2203(10)\\ 939(11)\\ -1361(7)\\ -1578(9)\\ -2274(9)\\ -1414(10)\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 34(1)\\ 35(1)\\ 38(1)\\ 39(1)\\ 44(1)\\ 46(1)\\ 43(1)\\ 43(1)\\ 51(3)\\ 54(3)\\ 53(3)\\ 56(3)\\ 56(3)\\ 56(3)\\ 81(4)\\ 91(5)\\ 86(5)\\ 82(4)\\ 78(4)\\ 39(3)\\ 41(3)\\ 39(2)\\ 40(2)\\ 41(3)\\ 43(3)\\ 77(4)\\ 71(4)\\ 68(4)\\ 55(3)\\ 115(7)\\ 95(5)\\ 77(4)\\ 40(3)\\ 45(3)\\ 37(2)\\ 44(3)\\ 49(3)\\ 46(3)\\ 70(4)\\ 68(4)\\ 81(5)\\ 44(3)\\ 72(4)\\ 73(4)\\ \end{array}$

Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 9909. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Ru(1)-C(24) Ru(1)-C(21) Ru(1)-C(22) Ru(1)-C(22) Ru(1)-C(20) Ru(1)-P(2) Ru(1)-P(5) Ru(1)-P(1) Ru(1)-P(1) Ru(1)-P(1) Ru(1)-P(1) Ru(2)-C(29) Ru(2)-C(29) Ru(2)-C(29) Ru(2)-C(26) Ru(2)-C(27) Ru(2)-C(26) Ru(2)-C(26) Ru(2)-C(25) Ru(2)-C(25) Ru(2)-P(1) Ru(2)-P(4) Ru(2)-P(4) Fe-C(10) Fe-C(12) Fe-C(11) Fe-P(4) Fe-P(1) Fe-P(3) P(1)-P(2) P(2)-P(3) P(3)-P(4) P(3)-P(5) P(4)-P(5) C(10)-C(11) C(10)-C(14)	2.219(9) 2.229(8) 2.227(9) 2.248(9) 2.274(10) 2.322(3) 2.446(3) 2.472(3) 2.496(3) 2.235(8) 2.235(8) 2.236(8) 2.276(8) 2.279(9) 2.311(3) 2.354(3) 2.356(3) 2.121(12) 2.129(11) 2.101(10) 2.130(11) 2.133(11) 2.223(3) 2.345(3) 2.370(3) 2.393(3) 2.206(3) 2.129(4) 2.488(3) 2.504(4) 2.174(4) 1.409(13) 1.435(16)		$\begin{array}{c} C(10) - C(101) \\ C(11) - C(12) \\ C(11) - C(11) \\ C(12) - C(13) \\ C(12) - C(121) \\ C(13) - C(14) \\ C(13) - C(14) \\ C(13) - C(14) \\ C(20) - C(24) \\ C(20) - C(24) \\ C(20) - C(21) \\ C(20) - C(201) \\ C(21) - C(22) \\ C(22) - C(221) \\ C(22) - C(221) \\ C(201) - C(203) \\ C(201) - C(2$	$\begin{array}{c} 1.522(15)\\ 1.395(15)\\ 1.503(16)\\ 1.443(14)\\ 1.517(13)\\ 1.439(15)\\ 1.486(15)\\ 1.505(14)\\ 1.421(12)\\ 1.431(14)\\ 1.516(14)\\ 1.403(13)\\ 1.439(12)\\ 1.494(15)\\ 1.431(13)\\ 1.510(13)\\ 1.501(14)\\ 1.524(14)\\ 1.521(16)\\ 1.511(15)\\ 1.545(14)\\ 1.429(13)\\ 1.435(14)\\ 1.500(14)\\ 1.435(14)\\ 1.500(14)\\ 1.435(13)\\ 1.435(13)\\ 1.435(13)\\ 1.435(13)\\ 1.435(13)\\ 1.437(14)\\ 1.524(13)\\ 1.524(13)\\ 1.524(13)\\ 1.521(14)\\ 1.514(15)\\ 1.532(13)\\ \end{array}$	
C(24)-Ru(1)-C(21) C(24)-Ru(1)-C(23) C(21)-Ru(1)-C(22) C(21)-Ru(1)-C(22) C(21)-Ru(1)-C(22) C(23)-Ru(1)-C(20) C(21)-Ru(1)-C(20) C(22)-Ru(1)-C(20) C(22)-Ru(1)-C(20) C(22)-Ru(1)-C(20) C(22)-Ru(1)-C(20) C(22)-Ru(1)-P(5) C(21)-Ru(1)-P(5) C(22)-Ru(1)-P(5) C(22)-Ru(1)-P(5) C(22)-Ru(1)-P(2) C(23)-Ru(1)-P(2) C(22)-Ru(1)-P(2) C(22)-Ru(1)-P(2) C(22)-Ru(1)-P(2) C(22)-Ru(1)-P(2) C(22)-Ru(1)-P(1) C(22)-Ru(1)-P(1) C(20)-Ru(1)-P(1) C(20)-Ru(1)-P(1) C(20)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) C(24)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) C(24)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(1) P(2)-Ru(1)-P(2) P(2)-Ru(1)))))))	60.7(3) 37.6(3) 61.2(3) 62.3(4) 36.5(3) 37.5(3) 36.8(3) 37.1(3) 62.7(4) 62.8(4) 121.6(3) 127.6(3) 90.5(3) 94.0(3) 152.9(3) 129.0(3) 100.7(3) 160.5(2) 130.6(2) 98.6(3) 107.47(10) 103.1(3) 133.5(3) 132.9(3) 164.6(2) 102.7(3) 98.54(9) 53.30(9) 170.3(2)	C(21)-Ru(1)-P(3) C(23)-Ru(1)-P(3) C(22)-Ru(1)-P(3) C(20)-Ru(1)-P(3) P(5)-Ru(1)-P(3) P(1)-Ru(1)-P(3) P(1)-Ru(1)-P(3) C(24)-Ru(1)-Ru(2) C(21)-Ru(1)-Ru(2) C(22)-Ru(1)-Ru(2) C(22)-Ru(1)-Ru(2) P(5)-Ru(1)-Ru(2) P(5)-Ru(1)-Ru(2) P(1)-Ru(1)-Ru(2) P(1)-Ru(1)-Ru(2) P(3)-Ru(1)-Ru(2) P(3)-Ru(1)-Ru(2) C(29)-Ru(2)-C(28) C(29)-Ru(2)-C(27) C(28)-Ru(2)-C(26) C(29)-Ru(2)-C(26) C(29)-Ru(2)-C(25) C(29)-Ru(2)-C(25) C(29)-Ru(2)-P(1) C(29)-Ru(2)-P(1) C(29)-Ru(2)-P(1)))))))))))))))))	$\begin{array}{c} 109.6(3)\\ 138.8(3)\\ 109.6(2)\\ 135.9(2)\\ 62.49(9)\\ 51.02(11)\\ 84.29(9)\\ 107.7(2)\\ 167.5(2)\\ 107.0(2)\\ 135.9(2)\\ 135.9(2)\\ 135.9(2)\\ 52.58(7)\\ 90.31(6)\\ 50.51(6)\\ 81.82(6)\\ 37.5(3)\\ 62.5(4)\\ 37.1(3)\\ 60.9(3)\\ 37.2(3)\\ 36.9(3)\\ 62.5(4)\\ 63.3(4)\\ 37.0(3)\\ 104.9(3)\\ 141.2(3)\\ 153.5(3)\end{array}$

Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 9909.

C(OC) D (O) D(1)	116 6(2)	G(12) E D (0)	100 0/0)
C(26) - Ru(2) - P(1)	110.0(3)	C(13)-Fe-Ru(2)	133.8(3)
C(25)-Ru(2)-P(1)	92.4(3)	C(11)-Fe-Ru(2)	109.6(3)
C(29)-Ru(2)-P(4)	117.2(3)	P(4)-Fe-Ru(2)	53.97(7)
$C(28) - D_1(2) - D(4)$	94 3(3)	$D(2) = E_0 = D_1(2)$	02 62(8)
C(20) - Ru(2) - P(4)	J4.3(3)	P(2) - P(-Ru(2))	93.02(0)
C(2/) - Ru(2) - P(4)	106.1(3)	P(1) - Fe - Ru(2)	51.89(7)
C(26)-Ru(2)-P(4)	142.5(3)	P(3)-Fe-Ru(2)	84.65(8)
$C(25) - R_{11}(2) - P(4)$	153 9(2)	$P(2) - P(1) - R_1(2)$	113 86(15)
D(1) D(2) D(4)	100.26(0)	P(2) P(1) P(2)	$(1 \ C2(10))$
P(1) - Ru(2) - P(4)	100.36(9)	P(Z) - P(T) - Fe	01.53(10)
C(29)-Ru(2)-P(5)	152.7(3)	Ru(2)-P(1)-Fe	74.32(9)
C(28) - Ru(2) - P(5)	115.4(3)	P(2) - P(1) - Ru(1)	62.74(10)
$C(27) = P_{11}(2) = P(5)$	93 1 (3)	$P_{11}(2) = D(1) = P_{11}(1)$	73 84(9)
C(27) $Ru(2)$ $F(5)$	105.2(2)	$\operatorname{Ru}(2)$ $\operatorname{F}(1)$ $\operatorname{Ru}(1)$	75.04(2)
C(26) - Ru(2) - P(5)	107.9(3)	Pe-P(I)-Ru(I)	92.86(IU)
C(25)-Ru(2)-P(5)	143.8(3)	P(3)-P(2)-P(1)	100.53(14)
P(1)-Ru(2)-P(5)	102.31(9)	P(3) - P(2) - Fe	64.47(11)
D(A) = D(2) = D(5)	54.97(10)	$(1) - \pi(2) - \pi_0$	62 67(9)
P(4) = Ru(2) = P(5)	54.97(10)	P(1) - P(2) - Fe	02.07(9)
C(29)-Ru(2)-Fe	109.4(3)	P(3) - P(2) - Ru(1)	65.71(11)
C(28)-Ru(2)-Fe	118.5(3)	P(1)-P(2)-Ru(1)	63.96(10)
C(27) - Ru(2) - Fe	150 3(2)	$F_{P-P}(2) - R_{11}(1)$	94 15(10)
$Q(26) P_{1}(2) F_{2}$	$1 \in 0(2)$	$D(2) D(2) E_2$	51.15(10)
C(26)-Ru(2)-Fe	105.0(3)	P(2) - P(3) - Fe	02.15(11)
C(25)-Ru(2)-Fe	129.0(3)	P(2)-P(3)-P(4)	110.70(14)
P(1)-Ru(2)-Fe	53.79(7)	Fe-P(3)-P(4)	54.13(9)
$D(4) - R_1(2) - F_2$	49 77(8)	$D(2) - D(3) - B_{11}(1)$	63 27(11)
$P(F) = P(2) = F_{2}$	0 = 22(7)	$E_{\rm D}(2) = (0) + (1)$	03.27(11)
P(5) - Ru(2) - Fe	85.33(7)	Fe-P(3)-Ru(1)	91.70(10)
C(29)-Ru(2)-Ru(1)	152.8(3)	P(4)-P(3)-Ru(1)	93.22(10)
C(28) - Ru(2) - Ru(1)	161.7(3)	P(2) - P(3) - P(5)	111.95(15)
$C(27) = D_{11}(2) = D_{11}(1)$	125 2(2)	$E_{D} = D(2) = D(5)$	02 22(10)
C(27) - Ru(2) - Ru(1)		P = P(3) - P(3)	92.22(10)
C(26) - Ru(2) - Ru(1)	108.1(2)	P(4) - P(3) - P(5)	51.62(10)
C(25)-Ru(2)-Ru(1)	118.8(2)	Ru(1)-P(3)-P(5)	55.35(9)
$P(1) - R_{11}(2) - R_{11}(1)$	55 65(7)	P(5) - P(4) - Fe	106 83(13)
P(4) = P(2) = P(1)	97.05(7)	$\Gamma(5) \Gamma(1) \Gamma(2)$	$(2) \Gamma (10)$
P(4) - Ru(2) - Ru(1)	87.05(6)	P(5) - P(4) - Ru(2)	02.55(10)
P(5)-Ru(2)-Ru(1)	51.53(6)	Fe-P(4)-Ru(2)	76.26(10)
Fe-Ru(2)-Ru(1)	75.92(3)	P(5)-P(4)-P(3)	64.56(11)
C(14) - Fe - C(10)	39 5(4)	$F_{P-P}(4) - P(3)$	60 76(10)
Q(14) To $Q(12)$	55.5(1)	$P_{1}(2) = P(4) = P(2)$	00.70(10)
C(14) - Fe - C(12)	66.2(4)	Ru(2) - P(4) - P(3)	93.5/(II)
C(10)-Fe- $C(12)$	65.0(4)	P(4)-P(5)-Ru(1)	107.30(14)
C(14)-Fe-C(13)	39.6(4)	P(4) - P(5) - Ru(2)	62.49(10)
C(10) - Fe - C(13)	65 9(4)	$P_{11}(1) = P(5) = P_{11}(2)$	75 89(9)
C(10) = C(12)	(0,0,0)	D(4) D(5) D(2)	(3.0)(3)
C(12) - Fe - C(13)	39.9(4)	P(4) - P(5) - P(3)	63.81(II)
C(14)-Fe-C(11)	65.8(4)	Ru(1)-P(5)-P(3)	62.16(9)
C(10) - Fe - C(11)	38,6(4)	$R_{11}(2) - P(5) - P(3)$	93.13(12)
$C(12) = F_{0} = C(11)$	385(4)	C(11) - C(10) - C(14)	108 6(10)
C(12) - Fe - C(11)	30.3(H)	C(11) - C(10) - C(14)	100.0(10)
C(13) - Fe - C(11)	65.8(5)	C(11) - C(10) - C(101)	125.3(11)
C(14)-Fe-P(4)	123.1(4)	C(14)-C(10)-C(101)	126.1(10)
C(10) - Fe - P(4)	154.2(3)	C(11)-C(10)-Fe	70,9(6)
C(12) - Fe - D(4)	91 3(3)	C(14) - C(10) - Fe	700(7)
C(12) = D(4)	D1.5(3)	C(11) C(10) TC	107.0(7)
C(13) - Pe - P(4)	89.6(3)	C(101) - C(10) - He	$\perp 2/.2(7)$
C(11)-Fe-P(4)	125.1(3)	C(10)-C(11)-C(12)	108.3(10)
C(14) - Fe - P(2)	93.8(3)	C(10)-C(11)-C(111)	123.2(12)
C(10) - Fe - P(2)	90 1 (3)	C(12) - C(11) - C(111)	128 4(10)
C(12) = D(2)		$C(10) C(11) E_{-}$	70 5/61
C(12)-Fe-P(2)	155.0(3)	C(10) - C(11) - Fe	/0.5(6)
C(13) - Fe - P(2)	129.5(3)	C(12)-C(11)-Fe	69.5(7)
C(11)-Fe-P(2)	120.9(3)	C(111)-C(11)-Fe	127.4(8)
P(4) - Fe - P(2)	112 74(11)	C(13) - C(12) - C(11)	$109 \ 3(9)$
$C(14) = E_0 = D(1)$	122 2(1)	C(12) - C(12) - C(121)	10/ 2/10
C(17) = FC = F(1)	100 0(2)	$C(\pm 3)^{-}C(\pm 2)^{-}C(\pm 21)$	$\pm \Delta \pm \cdot \Im (\pm \Delta)$
C(10) - Fe - P(1)	100.2(3)	C(11)-C(12)-C(121)	125.7(10)
C(12)-Fe-P(1)	127.4(3)	C(13)-C(12)-Fe	71.1(5)
C(13) - Fe - P(1)	163.5(3)	C(11) - C(12) - Fe	72.0(6)
$C(11) - E_{C-D}(1)$	07 0/2	C(121) - C(12) = C	120 5/01
$C(\perp \perp) = P(\perp)$		C(121) - C(12) - F C	T20.2(0)
P(4)-FE-P(1)	102.53(11)	C(12)-C(13)-C(14)	106.3(11)
P(2)-Fe-P(1)	55.79(9)	C(12)-C(13)-C(131)	128.4(11)
C(14) - Fe - P(3)	100.3(3)	C(14)-C(13)-C(131)	125 2(10)
$C(10) = E_{C} = D(3)$	107 6(2)	$C(12) - C(12) - E_{-}$	69 0/61
C(10) = F(2)	$\pm 2/.0(3)$	C(12) - C(13) - FC	
C(12) - Fe - P(3)	141.4(4)	C(14)-C(13)-Fe	69.9(6)
C(13)-Fe-P(3)	106.5(3)	C(131)-C(13)-Fe	128.8(9)
C(11) - Fe - P(3)	165 5(3)	C(13) - C(14) - C(10)	107 4(9)
D(A) = D(2)	65 11(10)	C(12) = C(14) = C(141)	106 7/101
$F(4) - F e^{-F(3)}$	03.TT(TU)	C(13) - C(14) - C(141)	120./(12)
P(2)-Fe-P(3)	53.38(11)	C(10)-C(14)-C(141)	125.8(11)
P(1)-Fe-P(3)	88.84(10)	C(13)-C(14)-Fe	70.6(6)
C(14) - Fe - Ru(2)	172.6(3)	C(10) - C(14) - Fe	70 6(6)
$C(10) = D_{1}(2)$	120 0/2	O(141) O(14) = 0	106 7/01
C(10) - F e - KU(2)	T2A.A(2)	C(141) - C(14) - He	⊥∠0./(8)
C(12)-Fe-Ru(2)	LU6.5(3)	C(24)-C(20)-C(21)	104.1(9)

C(24) - C(20) - C(201)	127.2(9)
C(21) - C(20) - C(201)	$127 \ 3(7)$
$C(24) - C(20) - E_1(1)$	69 5(5)
C(21) C(20) Ru(1)	60.9(5)
C(21) C(20) Ru(1)	$124 \ 6(7)$
C(201) - C(20) - Ru(1)	110 2(0)
C(22) - C(21) - C(20)	112.3(0)
C(22) - C(21) - Ru(1)	/2.5(5)
C(20) - C(21) - Ru(1)	/3.2(5)
C(21)-C(22)-C(23)	105.9(9)
C(21)-C(22)-C(221)	125.7(9)
C(23)-C(22)-C(221)	127.0(10)
C(21)-C(22)-Ru(1)	71.0(5)
C(23)-C(22)-Ru(1)	70.4(5)
C(221)-C(22)-Ru(1)	133.4(6)
C(22)-C(23)-C(24)	107.3(8)
C(22)-C(23)-Ru(1)	72.0(5)
C(24)-C(23)-Ru(1)	70.9(5)
C(20)-C(24)-C(23)	110.4(9)
C(20) - C(24) - Ru(1)	73.7(6)
C(23) - C(24) - Ru(1)	71.5(5)
C(20) - C(201) - C(204)	$110 \ 1(9)$
C(20) - C(201) - C(203)	112 9(8)
C(201) = C(201) = C(203)	$109 \ 4(10)$
C(204) C(201) C(203)	105.4(10)
C(20) - C(201) - C(202)	100.0(9)
C(204) - C(201) - C(202)	109.1(0)
C(203) - C(201) - C(202)	109.4(10)
C(223) - C(221) - C(222)	108.0(12)
C(223) - C(221) - C(22)	113.2(9)
C(222) - C(221) - C(22)	111.6(10)
C(223) - C(221) - C(224)	105.2(10)
C(222) - C(221) - C(224)	109.9(9)
C(22) - C(221) - C(224)	108.7(10)
C(29) - C(25) - C(26)	104.5(9)
C(29) - C(25) - C(251)	127.3(9)
C(26) - C(25) - C(251)	125.4(9)
C(29)-C(25)-Ru(2)	69.9(5)
C(26)-C(25)-Ru(2)	70.2(5)
C(251)-C(25)-Ru(2)	138.3(6)
C(27)-C(26)-C(25)	112.3(9)
C(27)-C(26)-Ru(2)	72.6(5)
C(25)-C(26)-Ru(2)	72.8(5)
C(26)-C(27)-C(28)	104.3(9)
C(26)-C(27)-C(271)	127.5(9)
C(28)-C(27)-C(271)	126.8(9)
C(26)-C(27)-Ru(2)	70.2(5)
C(28)-C(27)-Ru(2)	70.0(5)
C(271)-C(27)-Ru(2)	133.9(6)
C(29)-C(28)-C(27)	109.2(9)
C(29)-C(28)-Ru(2)	71.2(5)
C(27) - C(28) - Ru(2)	73.0(5)
C(25) - C(29) - C(28)	109.6(9)
C(25) - C(29) - Ru(2)	73.2(5)
C(28) - C(29) - Ru(2)	71.3(5)
C(25)-C(251)-C(254)	107.1(9)
C(25)-C(251)-C(252)	111.3(9)
C(254) - C(251) - C(252)	$109 \ 1(9)$
C(25) - C(251) - C(253)	111.1(8)
C(254) - C(251) - C(253)	1089(9)
C(252) - C(251) - C(253)	109.2(9)
C(27) - C(271) - C(272)	112.6(9)
C(27) - C(271) - C(274)	112 4(9)
C(272) - C(271) - C(274)	107 9(11)
C(27) - C(271) - C(273)	107.4(9)
C(272) - C(271) - C(273)	107.5(8)
C(274) - C(271) - C(273)	108.9(10)
. ,, , _ , _ ,	(=•)

	U ₁₁	U ₂₂ (J ₃₃ U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	
Ru(1) Ru(2) Fe P(1) P(2) P(3) P(4) P(5) C(10) C(11) C(12) C(13) C(14) C(101) C(121) C(131) C(141) C(121) C(131) C(141) C(20) C(21) C(22) C(22) C(23) C(24) C(201) C(222) C(223) C(224) C(223) C(224) C(223) C(224) C(225) C(225) C(251) C(252) C(253) C(254) C(272) C(273) C(274)	36(1) 38(1) 33(1) 41(2) 40(2) 44(2) 41(2) 52(2) 25(5) 40(6) 47(6) 39(6) 49(7) 79(9) 62(10) 70(9) 63(8) 32(6) 48(6) 43(6) 43(6) 43(6) 43(6) 43(6) 43(6) 43(6) 43(6) 43(6) 43(6) 44(6) 38(6) 77(11) 141(14) 50(8) 44(6) 53(6) 37(6) 50(7) 40(6) 53(7) 71(9) 82(9) 92(11) 48(6) 83(10) 101(10) 82(10)	32(1) 34(1) 39(1) 35(2) 47(2) 46(2) 50(2) 38(2) 45(7) 46(8) 50(8) 59(8) 61(9) 84(11) 27(7) 83(10) 97(11) 63(9) 39(7) 33(6) 34(6) 37(6) 36(6) 50(7) 93(11) 50(8) 97(11) 27(6) 43(8) 66(10) 57(8) 20(6) 41(7) 43(6) 39(7) 41(7) 33(6) 61(9) 74(9) 61(9) 55(8) 118(12) 100(11) 68(10)	$\begin{array}{c} 32(1)\\ 34(1)\\ 39(2)\\ 39(2)\\ 35(2)\\ 56(2)\\ 40(2)\\ 36(2)\\ 57(7)\\ 56(8)\\ 51(7)\\ 63(8)\\ 61(8)\\ 48(7)\\ 121(13)\\ 60(8)\\ 83(10)\\ 80(9)\\ 41(6)\\ 46(6)\\ 50(6)\\ 27(5)\\ 43(6)\\ 35(6)\\ 61(8)\\ 67(9)\\ 32(6)\\ 80(9)\\ 230(2)\\ 90(11)\\ 110(12)\\ 45(6)\\ 56(7)\\ 39(6)\\ 44(6)\\ 65(8)\\ 51(6)\\ 71(9)\\ 81(9)\\ 122(13)\\ 21(5)\\ 42(7)\\ 56(8)\\ 55(8)\\ \end{array}$	7(1) 10(1) 5(1) 12(1) 21(2) 7(2) 10(1) -10(6) 13(7) 25(7) 11(7) 21(7) -9(8) -8(9) 27(8) -6(9) 28(8) 18(6) 15(6) 1(5) 10(6) 6(6) 13(8) -1(8) -2(7) -2(7) 9(12) 4(9) 21(9) 8(5) 21(6) 22(5) 8(6) 27(7) -1(6) 6(8) 28(8) 38(10) -3(6) 21(8) 37(8) -5(8)	$\begin{array}{c} 13(1)\\ 15(1)\\ 12(1)\\ 12(1)\\ 10(1)\\ 21(2)\\ 19(1)\\ 17(1)\\ 9(5)\\ 7(6)\\ 10(6)\\ 17(6)\\ 29(6)\\ 20(7)\\ -8(9)\\ 14(7)\\ 33(8)\\ 1(7)\\ 12(5)\\ 24(5)\\ 30(5)\\ 13(5)\\ 13(5)\\ 13(5)\\ 13(5)\\ 13(5)\\ 13(5)\\ 24(8)\\ 45(8)\\ 20(6)\\ 20(6)\\ 71(12)\\ 75(11)\\ 26(7)\\ 10(5)\\ 25(6)\\ 15(5)\\ 22(5)\\ 18(6)\\ 16(6)\\ 23(7)\\ 48(8)\\ 56(10)\\ 9(5)\\ 39(7)\\ 41(7)\\ 28(8)\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 13(1)\\ 15(1)\\ 13(1)\\ 16(1)\\ 11(1)\\ 25(2)\\ 20(1)\\ 17(1)\\ -4(5)\\ 10(5)\\ 15(6)\\ 18(6)\\ 16(6)\\ 8(8)\\ 2(7)\\ -14(7)\\ 41(8)\\ 22(7)\\ 12(5)\\ 15(5)\\ 16(5)\\ 10(5)\\ 12(5)\\ 15(5)\\ 16(5)\\ 10(5)\\ 12(5)\\ 15(5)\\ 16(5)\\ 12(5)\\ 17(6)\\ 26(9)\\ 27(8)\\ 26(7)\\ -1(5)\\ 38(8)\\ 31(10)\\ 12(7)\\ 9(5)\\ 32(6)\\ 23(5)\\ 19(6)\\ 18(5)\\ 25(5)\\ 29(7)\\ 52(8)\\ 55(9)\\ 20(6)\\ 58(9)\\ 62(9)\\ 19(8)\\ \end{array}$

Anisotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 9909. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2$ [(ha^{*})²U₁₁ + ... + 2hka^{*}b^{*}U₁₂]

	х	У	Z	U(eq)
H(10A)	13946	4815	6139	122
H(10B)	13227	3607	6038	122
H(10C)	12447	4299	5530	122
H(11A)	12176	5310	4209	137
н(11в)	12264	5459	3118	137
u(11C)	12/77	6022	4221	127
$\Pi(IIC)$	1/156	4902	1231 0101	100
H(IZA)	10700	4002		129
H(12B)	12780	4801	1812	129
H(IZC)	12948	3/86	1363	129
H(13A)	13783	2435	1956	122
H(13B)	13831	1725	2798	122
H(13C)	15044	2727	3024	122
H(14A)	13886	1657	4542	118
H(14B)	13567	2165	5419	118
H(14C)	14951	2632	5489	118
H(21)	8112	-480	3725	50
H(23)	6214	76	829	48
H(24)	6523	1503	2313	50
н(20д)	5639	739	4026	115
U(20R)	6201	947	5290	115
H(20B)	6225	_ 71	15290	115
П(20С)	0225	- / 1	4529	107
H(ZOD)	8559	2820	4620	107
H(20E)	/800	2/15	5329	107
H(20F)	7070	2504	4063	107
H(20G)	8519	440	5451	103
Н(20Н)	8809	1552	6136	103
H(20I)	9462	1478	5361	103
H(22A)	8193	-2435	1503	172
H(22B)	8510	-1901	2690	172
H(22C)	8945	-1203	1958	172
H(22D)	7033	-1273	118	142
H(22E)	5645	-1850	6	142
H(22F)	6496	-2505	8	142
H(22G)	5219	-2430	1429	116
н(22н)	6303	-2427	2517	116
н(2211)	5942	-3199	1427	116
ц(26)	6016	2477	242	54
П(20)	10106	2517	122	57
H(20)	10100	3515 4010	-132 1410	52
H(29)	10419	4818	1419	58
H(25A)	9826	5105	3143	105
H(25B)	8964	5759	3106	105
H(25C)	9722	5910	2396	105
H(25D)	6520	3306	1614	102
H(25E)	7021	4271	2593	102
H(25F)	7733	3482	2685	102
H(25G)	7833	5358	570	121
H(25H)	7174	5530	1316	121
H(25I)	6559	4470	419	121
H(27A)	9382	1989	-1465	108
H(27B)	8228	987	-2315	108
H(27C)	8867	957	-1091	108
н(27р)	6705	2713	-2096	114
대(27도) 대(27도)	6621	1806	_2020	114
エ(2/5) ロ(27ァ)	7876	7820	_0257	114
ц(27с)	6027	2052 /E0	_011	100
11(ム/G/ 11(クワロ)	6145	107	- J I I 01 0 7	100
ロ(ム/ロ) ロ(クワエ)	6025	±0/ 1007	-213/	109
п(∠/⊥)	0035	1097	-1779	TUA

H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10^3] für 9909.

[{Cp''Ru}₃P₅] (6) / interne Nummer: 2020

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2020.

Summenformel	$C_{39}H_{63}P_5Ru_3$	
Molmasse	989.95	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	ΜοΚα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	a = 9.956(5) Å	$\alpha = 102.05(5)^{\circ}$
	b = 11.822(5) Å	$\beta = 93.18(5)^{\circ}$
	c = 18.977(6) Å	$\gamma = 99.31(4)^{\circ}$
Zellvolumen	$2146.2(16) \text{ Å}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.532 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.254 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.28 x 0.27 x 0.11 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.51 bis 25.94°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19606	
Unabhängige Reflexe	7733 (Rint = 0.0380)	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.797 und 0.404	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR92 (Giacovazzo et al	., 1993)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Square	s gegen F ²
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick,	1997)
Daten / Restraints / Parameter	7733 / 0 / 442	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0272, wR2 = 0.06	500
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0411, $wR2 = 0.06$	534
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0360P)]$	$^{2}+0.0000P$] mit P=(Fo ² +2Fc ²)/3
GooF (alle Daten)	0.924	
Größtes Maximum und Minimum	0.564 und -0.542 eÅ ⁻³	

	x	У	Z	U(eq)
Ru(1)	2541(1)	2011(1)	1815(1)	31(1)
Ru(2)	2450(1)	5(1)	2523(1)	30(1)
Ru(3)	1345(1)	1684(1)	3542(1)	28(1)
P(I) D(2)	3585(1) 2217(1)	1902(1) 2207(1)	3012(1)	3⊥(⊥) 2⊑(1)
P(2)	467(1)	2218(1)	2416(1)	38(1)
P(4)	118(1)	184(1)	2620(1)	37(1)
P(5)	957(1)	259(1)	1592(1)	39(1)
C(10)	4302(4)	3124(3)	1398(2)	41(1)
C(11)	3057(4)	3557(3)	1318(2)	40(1)
C(12)	2070(4)	2703(3)	832(2)	41(1)
C(13)	2714(4)	1700(3)	631(2)	42(1)
C(14)	4059(4)	1957(3)	975(2)	41(1)
C(20)	$2 \pm 38(4)$	-1840(3)	2/15(2)	41(1) 40(1)
C(21)	2037(4) 2954(4)	-1042(3) -1154(3)	2020(2)	40(1) 44(1)
C(22)	4279(4)	-683(3)	2852(2)	44(1)
C(24)	3183(4)	-1105(3)	3226(2)	43(1)
C(30)	2066(3)	2094(3)	4738(2)	33(1)
C(31)	1220(3)	2909(3)	4588(2)	31(1)
C(32)	-127(3)	2298(3)	4310(2)	34(1)
C(33)	-91(3)	1090(3)	4287(2)	38(1)
C(34)	1233(4)	960(3)	4537(2)	37(1)
C(101)	5676(4) 6242(E)	3861(3)	$\pm / 3 \pm (2)$	53(1)
C(102)	6681(5)	4402(4) 3110(5)	1931(3)	09(1) 77(1)
C(103)	5506(5)	4780(5)	2396(2)	82(2)
C(121)	739(5)	2917(4)	493(2)	54(1)
C(122)	268(5)	3971(4)	948(2)	72(1)
C(123)	-412(5)	1853(4)	402(2)	74(1)
C(124)	1035(6)	3151(6)	-257(2)	96(2)
C(201)	930(5)	-2683(3)	2872(2)	53(1)
C(202)	344(5)	-2164(4)	3569(2)	63(1)
C(203)	1506(6)	-3784(4)	2971(3)	75(L) 71(1)
C(204)	-210(5)	-3020(4) -1162(4)	2247(2) 1702(2)	/⊥(⊥) 61(1)
C(221)	5525(7)	-2298(5)	1436(4)	107(2)
C(223)	4138(5)	-1184(4)	781(2)	76(1)
C(224)	6050(5)	-99(5)	1689(3)	76(1)
C(301)	3491(4)	2397(3)	5147(2)	42(1)
C(302)	4312(4)	1431(4)	4911(2)	57(1)
C(303)	4241(4)	3567(3)	5034(2)	60(1)
C(304)	3290(5)	2497(5)	5957(2)	75(2)
C(321)	-1375(4)	2836(3)	4185(2)	45(1) F0(1)
C(3ZZ)	-1018(4)	3905(4) 2142(5)	39U8(Z) 1022(2)	58(1) 70(1)
C(323)	-1970(5) -2451(4)	3142(3) 1965(4)	4942(4) 3650(2)	70(⊥) 63(1)
C(JZI)	2121(1)	1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1	5050(2)	00(1)

Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 2020. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Ru(1)-C(13)	2.221(3)	C(301)-C(303) 1.525(5)
Ru(1)-C(11) Ru(1)-C(12)	2.229(3) 2.245(3)	C(301)-C(304) 1.543(5) C(321)-C(322) 1.531(6)
Ru(1)-C(14) Ru(1)-C(10)	2.255(3) 2.297(4)	C(321)-C(324) 1.525(5) C(321)-C(323) 1.544(5)
Ru(1) - P(5)	2.3364(16)	
Ru(1) - P(3) Ru(1) - P(2)	2.4358(16) 2.4636(15)	
Ru(1)-P(1) Ru(1)-Ru(2)	2.4815(13) 2.9512(13)	C(13)-Ru(1)-C(11)
Ru(2) - C(23)	2.221(4)	C(13) - Ru(1) - C(12) C(11) - Ru(1) - C(12)
Ru(2) - C(24) Ru(2) - C(21)	2.235(3)	C(13)-Ru(1)-C(14) C(11)-Ru(1)-C(14)
Ru(2)-C(20) Ru(2)-C(22)	2.262(3) 2.265(3)	C(12)-Ru(1)-C(14) C(13)-Ru(1)-C(10)
Ru(2) - P(1) Ru(2) - P(5)	2.3150(16)	C(11) - Ru(1) - C(10)
Ru(2) - P(4)	2.3779(16)	C(12)-Ru(1)-C(10) C(14)-Ru(1)-C(10)
Ru(2) - Ru(3) Ru(3) - C(33)	2.8683(15) 2.203(3)	C(13)-Ru(1)-P(5) C(11)-Ru(1)-P(5)
Ru(3)-C(32) Ru(3)-C(31)	2.222(3) 2.222(3)	C(12) - Ru(1) - P(5) C(14) - Ru(1) - P(5)
Ru(3) - C(34)	2.231(3)	C(14) - Ru(1) - P(5) C(10) - Ru(1) - P(5)
Ru(3) - P(4)	2.3380(17)	C(13)-Ru(1)-P(3) C(11)-Ru(1)-P(3)
Ru(3)-P(2) Ru(3)-P(1)	2.4414(14) 2.4951(16)	C(12)-Ru(1)-P(3) C(14)-Ru(1)-P(3)
Ru(3)-P(3) P(1)-P(2)	2.5019(13) 2.2286(15)	C(10) - Ru(1) - P(3) D(5) Ru(1) - P(3)
P(2) - P(3)	2.1524(19)	C(13)-Ru(1)-P(2)
P(3) - P(4) P(3) - P(5)	2.6425(19)	C(11)-Ru(1)-P(2) C(12)-Ru(1)-P(2)
P(4) - P(5) C(10) - C(11)	1.428(5)	C(14)-Ru(1)-P(2) C(10)-Ru(1)-P(2)
C(10)-C(14) C(10)-C(101)	1.419(5) 1.523(5)	P(5)-Ru(1)-P(2) P(3)-Pu(1)-P(2)
C(11) - C(12) C(12) - C(13)	1.423(5)	C(13) - Ru(1) - P(1)
C(12) - C(121) C(12) - C(121)	1.521(5)	C(11)-Ru(1)-P(1) C(12)-Ru(1)-P(1)
C(13) - C(14) C(20) - C(24)	1.423(5) 1.423(5)	C(14)-Ru(1)-P(1) C(10)-Ru(1)-P(1)
C(20)-C(21) C(20)-C(201)	1.434(5) 1.517(5)	P(5)-Ru(1)-P(1) P(3)-Pu(1)-D(1)
C(21)-C(22) C(22)-C(23)	1.410(5) 1 438(5)	P(2) - Ru(1) - P(1)
C(22) - C(221)	1.516(5)	C(13) - Ru(1) - Ru(2) C(11) - Ru(1) - Ru(2)
C(23) - C(24) C(30) - C(34)	1.423(5)	C(12)-Ru(1)-Ru(2) C(14)-Ru(1)-Ru(2)
C(30)-C(31) C(30)-C(301)	1.438(5) 1.531(5)	C(10)-Ru(1)-Ru(2) P(5)-Ru(1)-Ru(2)
C(31)-C(32) C(32)-C(33)	1.430(5) 1.427(5)	P(3) - Ru(1) - Ru(2) P(3) - Ru(1) - Ru(2)
C(32)-C(321)	1.513(5)	P(2) = Ru(1) = Ru(2) P(1) = Ru(1) = Ru(2)
C(101) - C(104)	1.520(6)	C(23)-Ru(2)-C(24) C(23)-Ru(2)-C(21)
C(101) - C(103) C(101) - C(102)	1.551(5)	C(24)-Ru(2)-C(21) C(23)-Ru(2)-C(20)
C(121)-C(122) C(121)-C(123)	1.517(6) 1.532(6)	C(24) - Ru(2) - C(20) C(21) - Ru(2) - C(20)
C(121)-C(124) C(201)-C(202)	1.541(6) 1.527(5)	C(21) - Ru(2) - C(22) C(23) - Ru(2) - C(22)
C(201) - C(204) C(201) - C(204)	1.541(6)	C(24)-Ru(2)-C(22) C(21)-Ru(2)-C(22)
C(201)-C(203) C(221)-C(223)	1.510(6)	C(20)-Ru(2)-C(22) C(23)-Ru(2)-P(1)
C(221)-C(222) C(221)-C(224)	1.551(6) 1.517(7)	C(24)-Ru(2)-P(1) C(21)-Ru(2)-P(1)
C(301)-C(302)	1.518(5)	$(2\pm)$ $((2) \pm (\pm)$

Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 2020.

89.61(10) 105.69(10) 146.56(11)

C(20)-Ru(2)-P(1)	142.41(9)	C(34)-Ru(3)-Ru(2)	104.89(9)
C(22)-Ru(2)-P(1)	110.21(11)	C(30) - Ru(3) - Ru(2)	120.87(9)
C(23)-Ru(2)-P(5)	148.62(10)	P(4)-Ru(3)-Ru(2)	53.17(4)
C(24)-Ru(2)-P(5)	151.09(10)	P(2)-Ru(3)-Ru(2)	91.67(4)
C(21)-Ru(2)-P(5)	96.42(10)	P(1)-Ru(3)-Ru(2)	50.56(4)
C(20)-Ru(2)-P(5)	114.21(10)	P(3)-Ru(3)-Ru(2)	82.56(4)
C(22) - Ru(2) - P(5)	111.60(10)	P(2)-P(1)-Ru(2)	114.45(6)
P(1) - Ru(2) - P(5)	102.83(6)	P(2) - P(1) - Ru(1)	62.80(5)
C(23) - Ru(2) - P(4)	150.30(11)	Ru(2) - P(1) - Ru(1)	/5.86(5)
C(24) - Ru(2) - P(4) C(21) - Pu(2) - D(4)	113.24(11) 110.99(11)	P(2) - P(1) - Ru(3) $P_{11}(2) - D(1) - P_{11}(2)$	01.94(5) 72 10(5)
C(21) - Ru(2) - P(4) C(20) - Pu(2) - D(4)	93 89(11)	Ru(2) - P(1) - Ru(3) Ru(1) - P(1) - Ru(3)	93.40(5)
$C(20) - R_{11}(2) - P(4)$	146 93(11)	P(3) - P(2) - P(1)	99 72(6)
$P(1) - R_1(2) - P(4)$	102.56(5)	P(3) - P(2) - Ru(3)	65.65(5)
P(5) - Ru(2) - P(4)	54.89(5)	P(1)-P(2)-Ru(3)	64.40(5)
C(23) - Ru(2) - Ru(3)	120.47(10)	P(3)-P(2)-Ru(1)	63.28(6)
C(24) - Ru(2) - Ru(3)	101.90(9)	P(1) - P(2) - Ru(1)	63.62(5)
C(21)-Ru(2)-Ru(3)	151.52(10)	Ru(3)-P(2)-Ru(1)	95.19(5)
C(20)-Ru(2)-Ru(3)	115.47(9)	P(2)-P(3)-Ru(1)	64.61(5)
C(22)-Ru(2)-Ru(3)	157.54(10)	P(2)-P(3)-P(4)	112.41(6)
P(1)-Ru(2)-Ru(3)	56.34(4)	Ru(1)-P(3)-P(4)	93.77(5)
P(5)-Ru(2)-Ru(3)	89.93(4)	P(2)-P(3)-Ru(3)	62.75(5)
P(4) - Ru(2) - Ru(3)	51.91(4)	Ru(1) - P(3) - Ru(3)	94.35(5)
C(23) - RU(2) - RU(1)	124.27(11)	P(4) - P(3) - Ru(3)	55.89(5)
C(24) - Ru(2) - Ru(1) C(21) - Pu(2) - Pu(1)	157.53(10) 127.75(0)	P(2) - P(3) - P(5) $P_1(1) - P(2) - P(5)$	54.60(4)
C(21) - Ru(2) - Ru(1) C(20) - Pu(2) - Pu(1)	127.75(9) 162.25(8)	P(4) - P(3) - P(5)	54.00(4) 50 11(4)
$C(22) - R_{11}(2) - R_{11}(1)$	102.23(0) 111 21(10)	P(4) = (3) = P(3) P(3) = P(3) = P(5)	92 02(5)
$P(1) - R_1(2) - R_1(1)$	54.62(4)	P(5) - P(4) - Ru(3)	110.14(6)
P(5) - Ru(2) - Ru(1)	50.79(4)	P(5) - P(4) - Ru(2)	61.78(5)
P(4) - Ru(2) - Ru(1)	84.07(4)	Ru(3) - P(4) - Ru(2)	74.92(5)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	76.96(3)	P(5)-P(4)-P(3)	68.66(6)
C(33)-Ru(3)-C(32)	37.62(13)	Ru(3) - P(4) - P(3)	62.38(5)
C(33)-Ru(3)-C(31)	61.70(12)	Ru(2)-P(4)-P(3)	93.83(5)
C(32)-Ru(3)-C(31)	37.55(12)	P(4)-P(5)-Ru(1)	105.49(6)
C(33)-Ru(3)-C(34)	37.29(13)	P(4)-P(5)-Ru(2)	63.33(5)
C(32) - Ru(3) - C(34)	63.13(12)	Ru(1) - P(5) - Ru(2)	78.17(6)
C(31) - Ru(3) - C(34)	61.83(12)	P(4) - P(5) - P(3)	61.23(5)
C(33) - Ru(3) - C(30)	61.95(12)	Ru(1) - P(5) - P(3)	58.19(5)
C(32) = Ru(3) = C(30) C(21) = Pu(2) = C(20)	03.20(12)	Ru(2) - P(5) - P(3)	90.08(5) 105 0(2)
C(34) - Ru(3) - C(30)	36.85(12)	C(11) - C(10) - C(14)	105.9(3) 125.7(3)
$C(33) - R_{11}(3) - P(4)$	87 87(9)	C(14) - C(10) - C(101)	123.7(3) 127.1(3)
C(32) - Ru(3) - P(4)	107.54(10)	C(11) - C(10) - Ru(1)	69.04(19)
C(31)-Ru(3)-P(4)	144.96(9)	C(14) - C(10) - Ru(1)	70.2(2)
C(34) - Ru(3) - P(4)	104.95(9)	C(101)-C(10)-Ru(1)	135.1(2)
C(30)-Ru(3)-P(4)	141.74(9)	C(10)-C(11)-C(12)	110.6(3)
C(33)-Ru(3)-P(2)	147.11(10)	C(10)-C(11)-Ru(1)	74.2(2)
C(32)-Ru(3)-P(2)	109.51(10)	C(12)-C(11)-Ru(1)	72.07(19)
C(31) - Ru(3) - P(2)	92.36(9)	C(11) - C(12) - C(13)	105.3(3)
C(34) - Ru(3) - P(2)	147.11(9)	C(11) - C(12) - C(121)	126.1(3)
C(30) - Ru(3) - P(2)	110.31(10) 107.70(5)	C(13) - C(12) - C(121)	12/./(3)
P(4) = Ru(3) = P(2) P(32) = Pu(3) = D(1)	107.70(5) 154.30(0)	C(11) - C(12) - Ru(1) C(13) - C(12) - Ru(1)	70.83(18)
C(32) - Ru(3) - P(1) C(32) - P(1)(3) - D(1)	157.39(9) 152.94(9)	C(12) - C(12) - Ru(1) C(121) - C(12) - Ru(1)	131 8(3)
$C(31) - R_{11}(3) - P(1)$	116 52(10)	C(12) - C(12) - C(12)	109 3(3)
C(34) - Ru(3) - P(1)	117.54(10)	C(14) - C(13) - Ru(1)	72.91(18)
C(30) - Ru(3) - P(1)	100.39(10)	C(12) - C(13) - Ru(1)	72.24(17)
P(4) - Ru(3) - P(1)	98.45(5)	C(13) - C(14) - C(10)	108.9(3)
P(2) - Ru(3) - P(1)	53.66(4)	C(13) - C(14) - Ru(1)	70.28(19)
C(33)-Ru(3)-P(3)	120.19(10)	C(10)-C(14)-Ru(1)	73.45(19)
C(32)-Ru(3)-P(3)	101.37(9)	C(24)-C(20)-C(21)	105.4(3)
C(31)-Ru(3)-P(3)	117.16(9)	C(24)-C(20)-C(201)	126.9(3)
C(34) - Ru(3) - P(3)	157.00(9)	C(21)-C(20)-C(201)	126.0(3)
C(30) - Ru(3) - P(3)	153.11(8)	C(24) - C(20) - Ru(2)	70.27(19)
P(4) - Ku(3) - P(3)	b1.72(5)	C(21) - C(20) - Ru(2)	70.40(19)
P(2) = RU(3) = P(3) P(1) = P(2) = P(3)	51.61(5) 04 10(F)	C(2UL) = C(2U) = Ru(2)	134.9(3)
P(1) = KU(3) = P(3) P(23) = P(3) = P(3)	04.10(5) 120 22/10)	C(22) = C(21) = C(20) C(22) = C(21) = D(2)	111.2(3) 72 02/101
C(32) = Ru(3) = Ru(4) C(32) = Pu(3) = Pu(3)	155 Q2/Q1	$C(2\Delta) = C(21) = Ru(2)$ $C(20) = C(21) = P_{12}(2)$	72,92(19) 79 <u>1</u> 0/19)
$C(31) = R_{11}(3) = R_{11}(2)$	157 12(9)	C(20) = C(21) = Ru(2) C(21) = C(22) = C(23)	105 3(3)
(32) (32) (3) (3) (3)		(Δz) (Δz) (ΔJ)	TOD.D(D)

a(01) a(00) a(001)	105 4(2)
C(ZL) - C(ZZ) - C(ZZL)	125.4(3)
C(23)-C(22)-C(221)	128.0(4)
C(21) - C(22) - Ru(2)	70 57(19)
C(21) C(22) I(C(2))	70 . 57(±))
C(23) - C(22) - Ru(2)	69.64(19)
C(221)-C(22)-Ru(2)	134.2(3)
	100 1(2)
C(24) = C(23) = C(22)	109.1(3)
C(24)-C(23)-Ru(2)	71.7(2)
$C(22) - C(23) - R_{11}(2)$	72,99(19)
a(22) a(24) a(20)	100 0(2)
C(23) = C(24) = C(20)	100.9(3)
C(23)-C(24)-Ru(2)	71.18(19)
$C(20) - C(24) - R_{11}(2)$	72 79(19)
C(20) C(21) I(C(2))	106 0(2)
C(34) - C(30) - C(31)	106.2(3)
C(34)-C(30)-C(301)	126.2(3)
C(31) - C(30) - C(301)	126 9(3)
C(31) C(30) C(301)	
C(34) - C(30) - Ru(3)	/0.14(1/)
C(31)-C(30)-Ru(3)	69.57(16)
C(301)-C(30)-Ru(3)	132.5(2)
C(32) - C(31) - C(30)	110 2(2)
C(32) - C(31) - C(30)	TTO.3(3)
C(32) - C(31) - Ru(3)	71.25(17)
C(30)-C(31)-Ru(3)	73.10(16)
C(31) - C(32) - C(33)	105 2(3)
C(31) C(32) C(33)	107 1(2)
C(31) - C(32) - C(321)	12/.1(3)
C(33)-C(32)-C(321)	127.0(3)
C(31) - C(32) - Ru(3)	71.20(17)
$Q(22) = Q(22) = m_1(2)$	70.46(10)
C(33) - C(32) - Ru(3)	70.46(16)
C(321)-C(32)-Ru(3)	129.9(2)
C(32)-C(33)-C(34)	110.1(3)
$C(22)$ $C(22)$ $D_{12}(2)$	71 02(10)
C(32) - C(33) - Ru(3)	71.92(10)
C(34) - C(33) - Ru(3)	72.43(18)
C(30)-C(34)-C(33)	108.3(3)
C(30) - C(34) - Bu(3)	73 00(18)
$Q(22) = Q(24) = P_{1}(2)$	70.00(10)
C(33) - C(34) - Ru(3)	/0.28(18)
C(10)-C(101)-C(104)	111.1(4)
C(10) - C(101) - C(103)	112.1(3)
C(104) $C(101)$ $C(102)$	100 E(4)
C(104) = C(101) = C(103)	109.5(4)
C(10) - C(101) - C(102)	105.5(3)
C(104) - C(101) - C(102)	109.5(4)
C(102) $C(101)$ $C(102)$	100 0(4)
C(103) = C(101) = C(102)	109.0(4)
C(12) - C(121) - C(122)	111.2(3)
C(12)-C(121)-C(123)	112.0(3)
C(122) - C(121) - C(122)	108 1(4)
C(122) C(121) C(123)	
C(12) - C(121) - C(124)	106.4(4)
C(122)-C(121)-C(124)	109.8(4)
C(123) - C(121) - C(124)	109 3(4)
a(20) $a(201)$ $a(202)$	111 4(2)
C(20) = C(201) = C(202)	111.4(3)
C(20)-C(201)-C(204)	111.9(3)
C(202) - C(201) - C(204)	109.0(4)
C(20) - C(201) - C(203)	105 5(4)
C(20) C(201) C(203)	100.0(2)
C(202) - C(201) - C(203)	108.9(3)
C(204) - C(201) - C(203)	110.1(3)
C(22) - C(221) - C(223)	110 8(4)
(22) (221) (223)	100.0(1)
C(ZZ) = C(ZZI) = C(ZZZ)	106.1(4)
C(223)-C(221)-C(222)	109.7(4)
C(22) - C(221) - C(224)	110.5(4)
C(222) $C(221)$ $C(224)$	110 1(4)
C(223) = C(221) = C(224)	110.1(4)
C(222) - C(221) - C(224)	109.4(5)
C(302) - C(301) - C(30)	111.1(3)
C(302) - C(301) - C(303)	110 6(3)
a(20) a(201) a(202)	110.0(3)
C(30) - C(301) - C(303)	$\pm \pm 0.\pm (3)$
C(302) - C(301) - C(304)	108.3(3)
C(30)-C(301)-C(304)	107.0(3)
C(202) - C(201) - C(201)	100 7/21
C(303) = C(301) = C(304)	TO2.1(2)
C(32) - C(321) - C(322)	110 0/01
	112.0(3)
C(32)-C(321)-C(324)	112.0(3) 110.8(3)
C(32)-C(321)-C(324) C(322)-C(321)-C(324)	112.0(3) 110.8(3) 109.3(3)
C(32)-C(321)-C(324) C(322)-C(321)-C(324) C(322)-C(321)-C(324)	112.0(3) 110.8(3) 109.3(3)
C(32)-C(321)-C(324) C(322)-C(321)-C(324) C(32)-C(321)-C(323)	112.0(3) 110.8(3) 109.3(3) 107.1(3)
C(32)-C(321)-C(324) C(322)-C(321)-C(324) C(32)-C(321)-C(323) C(322)-C(321)-C(323)	112.0(3) 110.8(3) 109.3(3) 107.1(3) 108.5(3)

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃ U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	
C(321) = 20(2) = 00(2) = 45(2) = 12(2) = 0(2) = 14(2)	Ru(1) Ru(2) Ru(3) P(1) P(2) P(3) P(4) P(5) C(10) C(11) C(12) C(12) C(22) C(21) C(22) C(21) C(22) C(21) C(22) C(23) C(24) C(31) C(32) C(31) C(32) C(33) C(34) C(101) C(102) C(103) C(102) C(203) C(202) C(203) C(202) C(203) C(202) C(203) C(202) C(203) C(202) C(202) C(203) C(202)	$\begin{array}{c} U_{11} \\ \hline \\ 35(1) \\ 33(1) \\ 27(1) \\ 28(1) \\ 43(1) \\ 36(1) \\ 32(1) \\ 42(1) \\ 42(2) \\ 52(3) \\ 51(2) \\ 56(3) \\ 45(2) \\ 52(3) \\ 52(3) \\ 45(2) \\ 52(3) \\ 45(2) \\ 52(3) \\ 45(2) \\ 52(3) \\ 45(2) \\ 52(3) \\ 45(2) \\ 52(3) \\ 45(2) \\ 52(3) \\ 45(3) \\ 37(2) \\ 58(3) \\ 32(2) \\ 30(2) \\ 28(2) \\ 29(2) \\ 41(2) \\ 46(3) \\ 68(3) \\ 44(3) \\ 67(4) \\ 61(3) \\ 72(4) \\ 63(3) \\ 105(5) \\ 71(3) \\ 68(3) \\ 110(4) \\ 71(4) \\ 63(3) \\ 109(5) \\ 85(4) \\ 53(3) \\ 29(2) \\ 40(3) \\ 32(3) \\ 48(3) \\ 26(2) \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} U_{22} \\ & 33(1) \\ 28(1) \\ 30(1) \\ 33(1) \\ 31(1) \\ 48(2) \\ 39(1) \\ 40(1) \\ 48(2) \\ 38(2) \\ 49(2) \\ 40(2) \\ 40(2) \\ 40(2) \\ 40(2) \\ 40(2) \\ 40(2) \\ 39(2) \\ 39(2) \\ 39(2) \\ 39(2) \\ 40(2) \\ 41(2) \\ 34(2) \\ 48(2) \\ 49(2) \\ 41(2) \\ 56(2) \\ 66(3) \\ 93(4) \\ 90(4) \\ 68(3) \\ 78(3) \\ 91(4) \\ 148(5) \\ 34(2) \\ 57(2) \\ 41(2) \\ 53(2) \\ 86(4) \\ 85(3) \\ 93(4) \\ 57(2) \\ 70(3) \\ 55(2) \\ 132(4) \\ 66(2) \\ \end{array}$	$\begin{array}{c c} U_{33} & U_{23} \\ \hline \\ 27(1) \\ 30(1) \\ 28(1) \\ 32(1) \\ 34(1) \\ 36(1) \\ 38(1) \\ 31(1) \\ 36(2) \\ 35(2) \\ 26(2) \\ 26(2) \\ 26(2) \\ 26(2) \\ 35(2) \\ 26(2) \\ 35(2) \\ 26(2) \\ 35(2) \\ 26(1) \\ 39(2) \\ 54(2) \\ 57(2) \\ 35(2) \\ 26(1) \\ 30(1) \\ 29(1) \\ 33(2) \\ 31(2) \\ 56(2) \\ 78(3) \\ 100(4) \\ 68(3) \\ 41(2) \\ 80(3) \\ 67(3) \\ 56(2) \\ 78(3) \\ 100(4) \\ 68(3) \\ 41(2) \\ 80(3) \\ 67(3) \\ 55(2) \\ 72(3) \\ 87(3) \\ 81(3) \\ 76(3) \\ 154(5) \\ 55(2) \\ 89(3) \\ 38(2) \\ 64(2) \\ 81(3) \\ 38(2) \\ 45(2) \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} U_{13} \\ \hline \\ 9(1) \\ 6(1) \\ 7(1) \\ 7(1) \\ 9(1) \\ 14(1) \\ 5(1) \\ 5(1) \\ 19(1) \\ 15(1) \\ 16(1) \\ 8(1) \\ 14(1) \\ 9(1) \\ 14(1) \\ 11(2) \\ 8(2) \\ 11(1) \\ 8(2) \\ 11(1) \\ 8(2) \\ 11(1) \\ 8(2) \\ 11(1) \\ 12(1) \\ 12(1) \\ 12(1) \\ 12(1) \\ 12(2) \\ 32(2) \\ 44(3) \\ -4(3) \\ 19(2) \\ 27(2) \\ 16(2) \\ 28(2) \\ 7(2) \\ 14(2) \\ 28(2) \\ 7(2) \\ 14(2) \\ 28(2) \\ 7(2) \\ 14(2) \\ 39(4) \\ 5(2) \\ 34(3) \\ 6(2) \\ 16(2) \\ 2(2) \\ 8(2) \\ 12(2) \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} U_{12} \\ \hline \\ & 6(1) \\ & 3(1) \\ & 5(1) \\ & 4(1) \\ & 10(1) \\ & 6(1) \\ & 1(1) \\ & -3(1) \\ & 12(1) \\ & 12(2) \\ & 6(1) \\ & 10(2) \\ & 18(2) \\ & 6(2) \\ & 5(2) \\ & 14(2) \\ & -2(2) \\ & 0(2) \\ & 6(1) \\ & 8(1) \\ & 9(1) \\ & 7(1) \\ & 8(1) \\ & 9(1) \\ & 7(1) \\ & 8(1) \\ & 9(1) \\ & 7(1) \\ & 8(1) \\ & 10(2) \\ & 21(2) \\ & -6(2) \\ & 10(2) \\ & -1(2) \\ & 0(2) \\ & 3(3) \\ & 18(2) \\ & 29(2) \\ & 33(3) \\ & 6(2) \\ & 33(3) \\ & 6(2) \\ & 33(3) \\ & 6(2) \\ & 33(3) \\ & 6(2) \\ & 33(3) \\ & 6(2) \\ & 33(3) \\ & 6(2) \\ & 33(3) \\ & 6(2) \\ & 31(2) \\ & 24(2) \\ & -1(1) \\ & -4(2) \\ & -6(2) \\ & 6(2) \\ & 6(2) \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 10(1)\\ 8(1)\\ 6(1)\\ 5(1)\\ 9(1)\\ 16(1)\\ 2(1)\\ 4(1)\\ 8(2)\\ 10(2)\\ 13(2)\\ 14(2)\\ 14(2)\\ 14(2)\\ 14(2)\\ 14(2)\\ 14(2)\\ 24(2)\\ 15(2)\\ 21(2)\\ 7(1)\\ 6(1)\\ 10(1)\\ -2(1)\\ 5(2)\\ 21(2)\\ 7(1)\\ 6(1)\\ 10(1)\\ -2(1)\\ 5(2)\\ 21(2)\\ 7(1)\\ 6(1)\\ 10(1)\\ -2(1)\\ 5(2)\\ 21(2)\\ 7(1)\\ 6(1)\\ 10(1)\\ -2(1)\\ 5(2)\\ 21(2)\\ 21(2)\\ 21(2)\\ 21(2)\\ 21(2)\\ -1(2)\\ 10(2)\\ 22(2)\\ -15(2)\\ 26(2)\\ 67(4)\\ 12(3)\\ 14(3)\\ 10(2)\\ 22(2)\\ -1(2)\\ 11(3)\\ 14(2)\\ \end{array}$

Anisotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 2020. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2$ [(ha^{*})²U₁₁ + ... + 2hka^{*}b^{*}U₁₂]

	x	У	Z	U(eq)
		<u> </u>		
H(11)	2912	4295	1551	48
H(13)	2312	992	324	51
H(14)	4682	1444	931	49
H(∠⊥) H(23)	Z155 5082	-2244 -181	1582	48
H(24)	3152	-929	3725	51
Н(31)	1507	3716	4661	38
H(33)	-828	477	4132	45
H(34)	1509	254	4564	44
H(10A) H(10B)	6396 7088	3904 5001	/28 1307	103 103
H(10C)	5592	4926	992	103
H(10D)	6292	2655	2258	116
H(10E)	7515	3609	2161	116
H(10F)	6870	2591	1502	116
H(10G) H(10H)	4884	5261 5263	2208	123 123
H(10I)	5149	4395	2762	123
H(12A)	140	3842	1424	109
H(12B)	-580	4077	726	109
H(12C)	946	4661	980	109
H(12D) H(12F)	-109	1982	148 132	111
H(12F)	-653	1747	870	111
H(12G)	1783	3796	-204	143
H(12H)	237	3342	-481	143
H(12I)	1268	2461	-555	143
H(20A) H(20B)	-297	-2764	3949	94
H(20C)	-110	-1536	3495	94
H(20D)	1926	-4089	2546	113
H(20E)	775	-4371	3046	113
H(20F)	2173	-3575	3383	113
H(20G)	-956	-3558	2364	106
H(20I)	132	-3386	1812	106
H(22A)	5916	-2327	1904	160
H(22B)	6222	-2300	1106	160
H(22C)	4818 3486	-2972	1262	160 113
H(22E)	4769	-1137	419	113
H(22F)	3668	-527	835	113
H(22G)	5664	606	1765	114
H(22H)	6632	-106	1302	114
H(22I) $H(30\Delta)$	3820	-123	2123	114 85
H(30B)	5179	1619	5196	85
H(30C)	4458	1363	4410	85
H(30D)	5110	3773	5316	89
H(30E)	3705	4166	5182	89
H(30F) H(30G)	4380	3498 1768	4531 6025	89 112
H(30H)	2789	3117	6119	112
H(30I)	4166	2667	6232	112
H(32A)	-368	4527	4254	87
H(32B)	-1831	4284	3843	87 07
п(32С) Н(32С)	-2275	3/9⊥ 2433	5455 5082	0/ 106
H(32E)	-2728	3537	4870	106
H(32F)	-1277	3646	5271	106
H(32G)	-2090	1773	3189	94
H(32H)	-3249	2310	3595	94
п(3∠⊥)	-2092	TZQZ	3821	94

H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10^3] für 2020.

Dank

Mein Dank gilt allen , die mich – in welcher Art auch immer – unterstützt haben. Besonders danken möchte ich an dieser Stelle:

- Herrn Dr. G. Wolmershäuser für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen,
- Herrn Dr. habil. K. Karaghiosoff (Universität München) für die Aufnahme der zweidimensionalen NMR-Spektren,
- Frau Dr. G. Hornung und Herrn Dr. R. Graf (Universität Saarbrücken) für die Aufnahme der Massenspektren,
- Frau Dr. C. Hofmann, Frau Dr. K. Mast, Herrn Dr. M. Ehses, Herrn Dr. T. Völmecke, Herrn Dr. S. Weigel, Herrn Dr. J. Meiers und Herrn Dipl. Chem. G. Schmitt für die Messung einiger NMR-Spektren,
- den Studierenden, die im Rahmen des ACII/2-Forschungspraktikums engagiert mitgearbeitet haben, Herrn Dipl. Chem. D. Breuninger und Herrn Dipl. Chem. V. Arčakovas,
- den Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Dr. O. J. Scherer und Prof. Dr. H. Sitzmann, insbesondere meinen Laborkollegen Christina Hofmann, Jörg Meiers und Guido Schmitt für das sehr gute Arbeitsklima.

Lebenslauf

Birgit Gerda Koch

geboren am 31.7.1968 in Kaiserslautern

Eltern: Katharina Koch, geb. Gropp, und Ottmar Koch

Schulbildung

1974-1978	Grundschule Mehlingen
1978-1987	staatl. Albert-Schweitzer- Gymnasium Kaiserslautern
23.6.1987	Allgemeine Hochschulreife

Chemiestudium an der Universität Kaiserslautern

1987-1989	Grundstudium
13.10.1989	Vordiplom
1989-1996	Hauptstudium mit Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. J. Scherer
18.7.1996	Diplom
ab 1996	Promotionsstudium im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. J. Scherer