

- Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloids Surf.* **1982**, *5*, 209–225; d) N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1985**, 1245–1248; e) M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 163–177; f) K. Meguro, M. Torizuka, K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 341–345; g) J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1988**, *76*, 271–277; h) N. Satoh, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1758–1763; i) H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344–1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312; j) N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 400–409; k) M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2461–2463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2240–2241; l) M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, *267*, 367–369.
- [12] M. T. Reetz, M. Maase, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 773–777.
- [13] a) M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499–4502; b) M. Beller, H. Fischer, K. Kühllein, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257–259.
- [14] J. S. Bradley in *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 459–544.
- [15] Neben diesen vier Signalen erscheint ein weiterer, jedoch kleiner Peak bei  $\delta = 128.8$ , der nicht zugeordnet werden konnte.
- [16] G. P. Cestaric, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1999**.
- [17] a) C. Amatore, A. Jutand, L. Mottier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *7*, 1081–1085; b) siehe auch: F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1995**, *14*, 3030–3039; c) K. J. Klabunde, J. Y. F. Low, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7674–7680; d) F. E. Goodson, T. I. Wallon, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12441–12453.
- [18] a) G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1073–1076; b) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 492–495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 481–483, zit. Lit.
- [19] a) T. I. Wallon, B. M. Novak, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5034–5037; b) M. Moreno-Mañas, F. Pajuelo, R. Pleixats, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2396–2397; c) D. Badone, M. Baroni, R. Cardamone, A. Iellini, U. Guzzi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7170–7173.
- [20] G. Dyker, A. Kellner, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 141–144.
- [21] Mechanistische Diskussion über homogene/heterogene Katalyse: a) J. Schwartz, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 302–308; b) Y. Lin, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4891–4910.
- [22] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [23] Naturgemäß sagen unsere Studien nichts aus über die Frage, ob die beobachteten 1.3–1.6 nm großen Pd-Kolloide die eigentlichen Katalysatoren sind, oder ob sie als „Reservoir“ oder als „Spender“ von kleineren, möglicherweise reaktiveren Bruchstücken fungieren.

## Das Tetrakis(carbonyl)dioxoosmium(vi)-Kation: *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+\*\*</sup>

Eduard Bernhardt,\* Helge Willner,\* Volker Jonas,  
Walter Thiel und Friedhelm Aubke\*

Supersäuren<sup>[1, 2]</sup> wie die Lewis-Supersäure SbF<sub>5</sub> und die konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäure HF/SbF<sub>5</sub> haben in den letzten Jahren die Bildung und Stabilisierung neuartiger Kationen von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen ermöglicht,<sup>[3]</sup> z. B. der oktaedrischen [M(CO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Ionen (M = Fe,<sup>[4]</sup> Ru, Os<sup>[5]</sup>). Thermisch stabile Salze werden in der Regel mit dem supersauren Anion [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup><sup>[6]</sup> erhalten. Folgende Beobachtungen, die wir bei der Synthese von [Os(CO)<sub>6</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> durch reduktive Carbonylierung von Os(SO<sub>3</sub>F)<sub>3</sub>,<sup>[5]</sup> OsF<sub>6</sub><sup>[7]</sup> und OsO<sub>4</sub><sup>[8]</sup> gemacht haben, veranlassten uns zu dieser Arbeit: Die IR-Spektren der Produkte enthielten außer der  $\nu_{\text{co}}(\text{F}_{1u})$ -Schwingung von [Os(CO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> bei 2190 cm<sup>-1</sup> eine weitere schwache Bande unterschiedlicher Intensität bei 2253 cm<sup>-1</sup>. Da nach Umsetzungen mit OsO<sub>4</sub><sup>[8]</sup> in den Spektren diese Bande die höchste Intensität aufwies, modifizierten wir die Reaktionsbedingungen, um zeigen zu können, dass diese hochfrequente Bande dem *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Ion zugeordnet werden kann.

Wird die Reaktionstemperatur von 60–90 °C<sup>[5]</sup> auf Raumtemperatur gesenkt und bei der Reaktion CO in nur geringem Überschuss (ca. 1.4-fach) verwendet, entsteht nach zehn Tagen ein gelbes Produkt. Den Schwingungsspektren zufolge enthält dieses kein [Os(CO)<sub>6</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub>. Als einziges flüchtiges Produkt wird IR-spektroskopisch CO<sub>2</sub> im Molverhältnis von ca. 1:1 (bezogen auf OsO<sub>4</sub>) nachgewiesen.

Die neue Verbindung, die wir vorläufig als [OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> formulieren, ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und wird an Luft in Sekunden schwarz. Beim Erwärmen in einem geschlossenen Glasrohr auf 80 °C zerstellt sie sich unter CO-Entwicklung zu einem inhomogenen violetten Material. Alle Versuche, [OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> zu reinigen und durch Umkristallisieren aus wasserfreiem HF oder HF/SbF<sub>5</sub> Einkristalle zu züchten, blieben erfolglos. In HF zerstetzt

[\*] Dr. E. Bernhardt, Prof. Dr. H. Willner  
Anorganische Chemie der Universität  
Lotharstraße 1, 47048 Duisburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 203-379-2231  
E-mail: willner@uni-duisburg.de

Prof. Dr. F. Aubke  
Department of Chemistry  
The University of British Columbia  
Vancouver B.C., V6T1Z1 (Kanada)  
Fax: (+1) 604-8222847  
E-mail: aubke@chem.ubc.ca

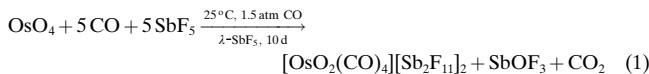
Dr. V. Jonas  
San Diego Supercomputer Center MC 0505  
9500 Gilman Drive, San Diego, CA 92093 (USA)

Prof. Dr. W. Thiel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim/Ruhr (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada gefördert. Herrn Dr. G. Balzer, Universität Hannover, danken wir für die Messung von <sup>13</sup>C-NMR-MAS-Spektren.

sich die Verbindung selbst bei  $-50^{\circ}\text{C}$  in wenigen Sekunden zu  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  unter Bildung einer tiefblauen Lösung (vermutlich von  $\text{OsF}_5^{[9]}$ ). In  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  (1:1 bis 1:5) ist die Löslichkeit geringer, und die Zersetzung dauert bei Raumtemperatur mehrere Stunden, wobei aus den Lösungen  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  auskristallisiert.

Diese Ergebnisse lassen auf die in Gleichung (1) angegebene Bildungsreaktion schließen:



Es gibt aber drei Probleme mit dieser Gleichung:

1) Eine befriedigende Elementaranalyse dieses sehr reaktiven Materials konnte nicht erhalten werden, und die Massen- sowie Redox-Bilanzen ( $\text{CO}_2$ -Bestimmung) sind mit Fehlern zwischen 10 und 20 % sehr ungenau.

2) Das Schwingungsspektrum von  $\text{SbOF}_3$  ist zwar bekannt,<sup>[10]</sup> aber wegen der Überlappungen mit den Banden des  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ions kann nur eine IR-Bande bei  $407 \text{ cm}^{-1}$  dieser Spezies zugeordnet werden. Die unterhalb von  $800 \text{ cm}^{-1}$  auftretenden Banden sind unter *Experimentelles* aufgeführt.

3) Bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 10 Tagen bleibt die Umsetzung unvollständig, und ein wenig  $\text{OsO}_4$  wird nach Abbruch der Reaktion abgepumpt. Dies mag die Ursache für die schlechte Massenbilanz sein. Jegliche Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zur Bildung von  $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  in beträchtlichen Mengen.

Während es noch einige Unsicherheiten hinsichtlich der Bildung der Verbindung  $[\text{OsO}_2(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  gibt, ist die Identität des Kations sowie dessen oktaedrische Geometrie mit trans-ständig zueinander angeordneten Sauerstoffatomen

anhand des Schwingungsspektrums eindeutig belegt. Die Frequenzen der IR- und Raman-Banden mit abgeschätzten Intensitäten sowie die Zuordnungen in der Punktgruppe  $D_{4h}$  sind in Tabelle 1 zusammen mit den für gasförmiges *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$  berechneten aufgelistet, die wie in einer früheren Studie<sup>[11]</sup> durch Gradienten-korrigierte Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen auf dem BP86/ECP2-Niveau erhalten wurden. Die entsprechenden Daten für *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ <sup>[12]</sup> sind ebenfalls aufgeführt. Salze des *trans*-Tetracyanodioxoosmat(vi)-Anions sind seit 1928 bekannt,<sup>[13]</sup> und sie gehören zur umfangreichen Klasse der Osmylkomplexe.<sup>[14, 15]</sup> Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, stimmen die experimentellen und berechneten Daten sowohl beim *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$ -Ion als auch beim isoelektronischen *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ion gut überein.

Das Schwingungsspektrum des  $[\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$ -Kations weist einige Besonderheiten auf:

1) Wie bei anderen Metallcarbonyl-Kationen<sup>[3]</sup> sind die Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen ungewöhnlich hoch. Die nach Cotton und Kraihanzel<sup>[16]</sup> berechnete Kraftkonstante beträgt  $20.7 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$  und ähnelt damit dem  $f_{co}$ -Wert von  $20.64 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$  des planar-quadratischen  $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ -Ions,<sup>[17]</sup> das ebenfalls mit dem  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Gegenion im Komplexsalz vorliegt. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Kationen  $\text{Pt}^{2+}$  und *trans*- $\text{OsO}_2^{2+}$  gegenüber CO ähnliche Lewis-Säurestärken aufweisen. Geringfügig höhere  $f_{co}$ -Werte wurden nur für  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  ( $20.8 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ )<sup>[18]</sup> und  $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$  ( $21.0 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ )<sup>[19]</sup> berichtet. Entsprechend sind in allen vier Komplexkationen die CO-Liganden überwiegend  $\sigma$ -gebunden und stark polarisiert.<sup>[3]</sup>

2) Die drei CO-Streckschwingungen von *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$  sind mit den Auswahlregeln für die Punktgruppe

Tabelle 1. Experimentell bestimmte und berechnete schwingungsspektroskopische Daten von *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$  und *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ .<sup>[a]</sup>

Zuordnung (X = O, N)	$[\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$		berechnet <sup>[b]</sup>	$[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$		berechnet <sup>[b]</sup>
	experimentell $\tilde{\nu}_{\text{IR}} [\text{cm}^{-1}]$	experimentell $\tilde{\nu}_{\text{Raman}} [\text{cm}^{-1}]$		experimentell <sup>[c]</sup> $\tilde{\nu}_{\text{IR}} [\text{cm}^{-1}]$	experimentell <sup>[c]</sup> $\tilde{\nu}_{\text{Raman}} [\text{cm}^{-1}]$	
$\nu_1, \text{A}_{1g}, \nu(\text{CX})$		2280 [20]	2259 {100} <sup>[d]</sup>		2166 {vs}	2155 {100} <sup>[e]</sup>
$\nu_8, \text{B}_{1g}, \nu(\text{CX})$		2269 {16}	2242 {87}		2160 {s}	2144 {63}
$\nu_{16}, \text{E}_u, \nu(\text{CX})$	2253 (100)		2228 (100) <sup>[f]</sup>	2147 (s)	–	2136 (19)
$\nu^{13}(\text{CX})^{[h]}$	2210 (2.7)					
$\nu_2, \text{A}_{1g}, \nu(\text{OsO})$		855 {38}	872 {18}		880 {vs}	869 {11}
$\nu_5, \text{A}_{2u}, \nu(\text{OsO})$	851 (79)		857 {28}	832 {vs}	824 (100) <sup>[g]</sup>	
$\nu_{17}, \text{E}_u, \delta(\text{OsCX})$	485 <sup>[i]</sup> (100)		488 {24}	461 {w}	460 {6}	
$\nu_6, \text{A}_{2u}, \delta(\text{OsCX})$	462 (45)		465 {11}	442 {vw}	433 {0.9}	
$\nu_{12}, \text{B}_{2u}, \delta(\text{OsCX})$	–		437 {0}	–	410 {0}	
$\nu_{10}, \text{B}_{2g}, \delta(\text{OsCX})$		411 <sup>[j]</sup>	412 {0.0}		424 {m}	399 {0.8}
$\nu_{14}, \text{E}_g, \delta(\text{OsCX})$		411 {5}	409 {0.2}		407 {w}	406 {0.02}
$\nu_3, \text{A}_{1g}, \nu(\text{OsC})$		378 {5}	363 {5}		377 {w}	384 {3}
$\nu_9, \text{B}_{1g}, \nu(\text{OsC})$		353 {1}	348 {0.7}		364 {w}	377 {1}
$\nu_4, \text{A}_{2g}, \delta(\text{OsCX})$		–	304 {0}		–	304 {0}
$\nu_{18}, \text{E}_u, \nu(\text{OsC})$	– <sup>[k]</sup>		275 {2}	357 {s}	319 {70}	
$\nu_{19}, \text{E}_u, \delta(\text{OOsO})$	– <sup>[k]</sup>		227 {7}	261/246 {s}	228 {22}	
$\nu_{15}, \text{E}_g, \delta(\text{COsO})$		183 {100}	149 {6}		189/183 {vs}	177 {5}
$\nu_{20}, \text{E}_u, \delta(\text{COsC})$	–		88 {0.5}	115 {sh}	93 {5}	
$\nu_7, \text{A}_{2u}, \delta(\text{COsC})$	–		87 {0.1}	130 {s}	105 {12}	
$\nu_{11}, \text{B}_{2g}, \delta(\text{COsC})$		128 {43}	86 {3}		127 {s}	93 {3}
$\nu_{13}, \text{B}_{2u}, \delta(\text{COsC})$	–		68 {0}	–	82 {0}	

[a] Die relative Intensität einer Schwingung ist hinter der Wellenzahl in Klammern angegeben, wobei sich runde Klammern auf IR-, geschweifte Klammern auf Raman-aktive Schwingungen beziehen. [b] DFT-Rechnungen auf BP86/ECP2-Niveau. [c]  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Salz (Lit. [12]). [d] Absolute Raman-Intensität = 188.1. [e]  $457.6 \text{ \AA}^4 \text{ amu}^{-1}$ . [f] Absolute IR-Intensität = 249.1. [g]  $242.7 \text{ km mol}^{-1}$ . [h]  $[\text{OsO}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})]^{2+}$ . [i] Überlagert von einer Anionenbande bei  $493 \text{ cm}^{-1}$ . [j] Fällt mit  $\nu_{14}$  zusammen. [k] Von  $\delta(\text{SbF})$ -Schwingungen ( $230$ – $346 \text{ cm}^{-1}$ ) des Anions überdeckt.

$D_{4h}$  in Einklang, aber die Schwingungsabstände  $\nu_1(A_{1g}) - \nu_2(B_{1g})$  und  $\nu_1(A_{1g}) - \nu_{16}(E_u)$  betragen nur 11 bzw. 27 cm<sup>-1</sup> im Unterschied zu den entsprechenden  $\Delta\nu$ -Werten von 27 bzw. 45 cm<sup>-1</sup> für  $[Pt(CO)_4]^{2+}$ .<sup>[17]</sup> Bei den CN-Streckschwingungen des *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ions<sup>[12]</sup> sind diese Abstände mit 6 bzw. 19 cm<sup>-1</sup> noch kleiner, und beim linearen [Hg(CO)]<sup>2+</sup> liegen die Banden der  $\nu_s(CO)$ - und der  $\nu_{as}(CO)$ -Schwingung sogar nur 3 cm<sup>-1</sup> auseinander.<sup>[19]</sup>

3) Beim *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Ion tritt ein ähnlich kleiner Abstand der beiden charakteristischen OsO<sub>2</sub>-Streckschwingungen von nur 4 cm<sup>-1</sup> auf, der auch bei verschiedenen präparierten Proben reproduzierbar ist. In *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> dagegen beträgt der Abstand 48 cm<sup>-1</sup> (siehe Tabelle 1), was typisch für neutrale und anionische Osmylkomplexe ist.<sup>[14, 15]</sup> Die sehr eng beieinanderliegenden Raman- und IR-aktiven OsO<sub>2</sub>-Schwingungen im Kation könnten das Vorliegen einer einzelnen OsO-Gruppe vortäuschen. Jedoch weist die Wellenzahl der OsO-Streckschwingung in derartigen Komplexen normalerweise einen Wert von 1000 cm<sup>-1</sup> auf.<sup>[14]</sup> Zusätzlich ist durch das Alternativverbot der CO-Banden im IR- und Raman-Spektrum die Os(CO)<sub>4</sub>-Gruppe als strikt planar anzunehmen, womit ein [OsO(CO)<sub>4</sub>]-Komplex nur schlecht in Einklang zu bringen ist.

Um diese ungewöhnlichen Beobachtungen besser verstehen zu können, haben wir zusätzlich die Schwingungsspektren von zwei isoelektronischen Spezies, [WO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>], das bereits in Ar-Matrix nachgewiesen wurde,<sup>[20]</sup> und dem noch unbekannten [ReO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, berechnet. Die berechneten und verfügbaren experimentellen Wellenzahlen der CO- und MO-Streckschwingungen der drei isosteren Spezies sind in Tabelle 2 zusammen mit den Bandenabständen  $\Delta\nu$  aufge-

Tabelle 2. Berechnete und experimentell bestimmte Wellenzahlen (in cm<sup>-1</sup>) der CO- und MO-Streckschwingungen in den isosteren Komplexen [WO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>], [ReO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> und [OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>.

Zuordnung	[WO <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> ]		[ReO <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>		[OsO <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	
	ber. <sup>[a]</sup>	exp. <sup>[b]</sup>	ber. <sup>[a]</sup>	exp. <sup>[c]</sup>	ber. <sup>[a]</sup>	exp. <sup>[c]</sup>
$\nu(CO)$ ( $A_{1g}$ )	2133	2160	2209		2259	2280
$\nu(CO)$ ( $B_{1g}$ )	2073		2174		2242	2269
$\nu(CO)$ ( $E_u$ )	2059	2096	2158		2228	2253
$\Delta\nu(CO)^{[d]}$	60/74	-/64	35/51		17/31	11/27
$\nu(MO_2)$ ( $A_{1g}$ )	818	850	866		872	855
$\nu(MO_2)$ ( $A_{2u}$ )	719	751	807		857	851
$\Delta\nu(MO_2)$	99	99	59		15	4

[a] DFT-Rechnungen auf BP86/ECP2-Niveau. [b] Lit. [20]. [c] Diese Arbeit. [d]  $\nu(CO)$  ( $A_{1g}$ ) -  $\nu(CO)$  ( $B_{1g}$ ) /  $\nu(CO)$  ( $A_{1g}$ ) -  $\nu(CO)$  ( $E_u$ ).

führt. Wie zu erkennen ist, nimmt der Abstand zwischen den beiden MO-Streckschwingungen ( $A_{1g}$  und  $A_{2u}$ ) mit wachsender Kernladung und Oxidationsstufe des Zentralatoms ständig ab. In ähnlicher Weise ändern sich die Abstände der beiden  $\nu(CO)$ -Schwingungen ( $A_{1g}$  und  $E_u$ ), aber weniger ausgeprägt. Es scheint, dass die verringerte Elektronendichte am Osmiumatom in [OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> im Vergleich zu den isoelektronischen Spezies oder zu anderen Osmylkomplexen<sup>[14, 15]</sup> kleinere Wechselwirkungs-Kraftkonstanten bedingt, die wiederum zu kleineren Bandenabständen der MO- und CO-Streckschwingungen führen. Ähnliches gilt auch für den Abstand von nur 3 cm<sup>-1</sup> der CO-Schwingungen im linearen

Komplexkation [Hg(CO)]<sup>2+</sup>. Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Wellenzahlen (Tabelle 1 und 2) sind neben den systematischen Fehlern der DFT-Rechnungen<sup>[11]</sup> auf Anharmonizitätseffekte und auf zwischenionische Wechselwirkungen zurückzuführen.

Um den Existenzbeweis für das [OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Kation weiter abzusichern, haben wir zusätzlich Synthesen mit <sup>13</sup>C-angereichertem CO sowie mit <sup>18</sup>O-angereichertem OsO<sub>4</sub> durchgeführt. Außerdem wurden Schwingungsspektren aufgenommen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von [OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> beträgt die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_c = 134$  und die Linienbreite ca. 5 ppm. Die relativ schmale Resonanzlinie ist ein gutes Indiz für die hohe Symmetrie ( $D_{4h}$ ) und den Diamagnetismus des Kations. Alle Osmylkomplexe mit d<sup>2</sup>-Elektronenkonfiguration sind wegen der starken tetragonalen Verzerrung der oktaedrischen Koordination durch die O-Os-O-Gruppe<sup>[21]</sup> diamagnetisch.<sup>[14, 15]</sup> Die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung von  $\delta = 134$  für *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ähnelt der von [Pt(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> sehr stark ( $\delta = 137$ ).<sup>[17]</sup> Dies sowie die sehr ähnlichen Schwingungsspektren und die nahezu gleichen CO-Kraftkonstanten von *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und [Pt(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> belegen die strikt planar-quadratische Anordnung der vier CO-Liganden in beiden Kationen. Dies wurde kürzlich durch die Bestimmung der Molekülstruktur von [Pt(CO)<sub>4</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> bestätigt.<sup>[22]</sup> Die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung von *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> liegt zwischen der von [Os(CO)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> ( $\delta = 147$ )<sup>[5]</sup> und [Ir(CO)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> ( $\delta = 121$ ),<sup>[18]</sup> wobei die Verschiebung der Iridiumverbindung die bei Metallcarbonyl-Kationen und deren Derivaten bisher kleinste ist.<sup>[3]</sup> Für die isoelektronischen Spezies *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup><sup>[23]</sup> und [Os(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup><sup>[24]</sup> sind  $\delta_c$ -Werte von 120 bzw. 142.5 bekannt, die gut mit den <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von *trans*-[OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und [Os(CO)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> korrelieren.

Da [OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> in HF und HF/SbF<sub>5</sub> nicht stabil ist, war es nicht möglich, UV/Vis-Spektren von Lösungen der Verbindung zu erhalten. Daher wurde das Spektrum der gelben Verbindung [OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> in diffuser Reflexion aufgenommen (Abbildung 1). Jedoch sind so keine Extinktionskoeffizienten zu bestimmen, und eine Zuordnung der Elektronenübergänge ist nicht möglich. Die vier Banden des Spektrums ähneln sehr denen von [NMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>].<sup>[25]</sup> Zwei dieser Banden weisen eine Schwingungsfeinstruktur mit einem Abstand von ca. 730 cm<sup>-1</sup> auf, ähnlich wie im

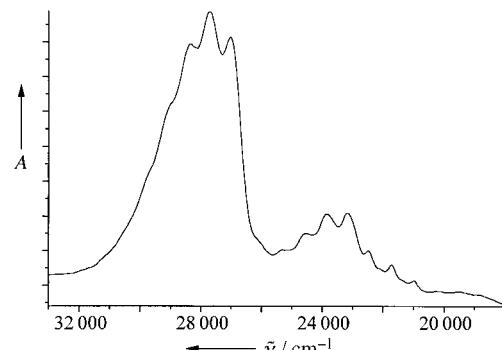


Abbildung 1. UV-Vis-Spektrum (diffuse Reflexion) von [OsO<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub>.

[ $\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ion.<sup>[25]</sup> Die Ursprünge (0-0-Übergänge) dieser beiden UV-Banden liegen bei 23 100 und 26 900 cm<sup>-1</sup> und sind etwa um 3000 cm<sup>-1</sup> gegenüber denen von [ $\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$  rotverschoben.

Trotz der begrenzten Interpretierbarkeit des UV/Vis-Spektrums ermöglichen die Schwingungsspektren, DFT-Rechnungen und <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren dennoch die eindeutige Identifizierung des neuen *trans*-[ $\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$ -Ions. Die spektroskopischen Eigenschaften korrelieren einerseits gut mit denen des isoelektronischen *trans*-[ $\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ions<sup>[12, 25]</sup> und andererseits auch mit denen homoleptischer Metallcarbonyl-Kationen wie [ $\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$ <sup>[5]</sup> und besonders dem planar-quadratischen [ $\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ .<sup>[17, 22]</sup>

Das neue superelekrophile<sup>[26]</sup> Kation *trans*-[ $\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$  ist aus zwei Gründen ungewöhnlich:

1) Es ist das erste Oxiderivat eines homoleptischen Metallcarbonyl-Kations. *trans*-[ $\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$  gehört zu einer wachsenden Gruppe neuer Kationen wie [ $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$ <sup>[27]</sup> ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ), [ $\text{W}(\text{CO})_6(\text{FSbF}_5)]^+$ <sup>[28]</sup> und dem polymeren [ $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_2(\text{cis}-\mu\text{F}_2\text{SbF}_4)_3]^+$ .<sup>[29]</sup> Alle wurden in Supersäuren hergestellt, sind strukturell charakterisiert und haben  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  als Gegenion. Mit einigen supersauren Medien<sup>[1, 2]</sup> und den vielen nützlichen Synthesewegen, die verfügbar sind,<sup>[3]</sup> sollte es möglich sein, noch mehr kationische Derivate mit den Atomen N, O und F als Liganden herzustellen.

2) *trans*-[ $\text{OsO}_2(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  ist die erste Carbonylverbindung eines Übergangsmetalls in der Oxidationsstufe +6. Bekannt sind Carbonylverbindungen mit Zentralatomen der Oxidationsstufe bis maximal +4, wie [ $\text{WO}_2(\text{CO})_4$ ],<sup>[20]</sup> und die Pentahalogenomonocarbonylmstellat(iv)-Anionen [ $\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_5]^-$ ,<sup>[30]</sup> [ $\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_5]^-$ ,<sup>[31]</sup> und [ $\text{Os}(\text{CO})\text{F}_5]^-$ .<sup>[32]</sup>

## Experimentelles

In einem im Vakuum ausgeheizten Glaskolben ( $V=50 \text{ mL}$ ) mit PTFE-Ventil und Magnetrührkern werden 0.116 g (0.46 mmol)  $\text{OsO}_4$  und 6.34 g (20 mmol)  $\text{SbF}_5$  einkondensiert und bei Raumtemperatur mit 1.5 bar CO (3.3 mmol) beaufschlagt. Die zunächst klare Lösung wird ständig gerührt und gelegentlich über die Kolbenwand verteilt. Nach einigen Tagen entsteht eine Trübung und nach 10 Tagen eine gelbliche Suspension. Bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Produkte im Vakuum verdampft, und es verbleiben 0.612 g eines feinen hellgelben Pulvers. Schwingungsbanden unterhalb von 800 cm<sup>-1</sup>: IR:  $\tilde{\nu} = 760 (\text{m}), 704 (\text{vs}), 655 (\text{vs}), 601 (\text{m}), 490 (\text{sh}), 407 (\text{m}), 346 (\text{m}), 311 (\text{s}), 276 (\text{s}), 240 (\text{vs})$ ; Raman: 675 (vs), 645 (m), 605 (m), 296 (s), 232 (m) cm<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 11. Juni 1999 [Z13546]

- [1] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**, zit. Lit.
- [2] T. A. O'Donnell, *Superacids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [3] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506–2530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2402–2425.
- [4] E. Bernhardt, B. Bley, R. Wartchow, H. Willner, E. Bill, P. Kuhn, I. H. T. Sham, M. Bodenbinder, R. Bröchler, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7188–7200.
- [5] C. Wang, B. Bley, G. Balzer-Jöllenbeck, A. R. Lewis, S. C. Siu, H. Willner, F. Aubke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2071–2072.
- [6] D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6113–6130.

- [7] C. Bach, Dissertation, Universität Hannover, **1999**.
- [8] B. Bley, Dissertation, Universität Hannover, **1997**.
- [9] a) G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2618–2620.  
b) G. H. Cady, G. B. Hargreaves, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1568–1574.
- [10] K. Dehnicke, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *342*, 225–232.
- [11] V. Jonas, W. Thiel, *Organometallics* **1998**, *17*, 353–360.
- [12] W. Preetz, C. Sartori, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 94–98.
- [13] F. Krauss, G. Schrader, *J. Prakt. Chem.* **1928**, *120*, 36–40.
- [14] W. P. Griffith, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 519–619.
- [15] W. P. Griffiths, *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals (Os, Ru, Ir and Rh)*, Interscience, New York, **1967**, S. 72.
- [16] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4438.
- [17] G. Hwang, C. Wang, F. Aubke, M. Bodenbinder, H. Willner, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1532–1536.
- [18] C. Bach, H. Willner, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2104–2106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1974–1976.
- [19] M. Bodenbinder, G. Balzer-Jöllenbeck, H. Willner, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, C. Wang, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 82–92.
- [20] J. A. Crayston, M. J. Almond, A. J. Downs, M. Poliakoff, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3051–3056.
- [21] K. A. K. Lott, M. R. C. Symons, *J. Chem. Soc.* **1960**, 973–976.
- [22] M. Bodenbinder, R. Bröchler, S. J. Rettig, J. Trotter, B. von Ahsen, H. Willner, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] A. Abou-Hamdan, A. Roodt, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1278–1288.
- [24] J. J. Pesek, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 924–928.
- [25] C. Sartori, W. Preetz, *Z. Naturforsch. A* **1988**, *43*, 239–247.
- [26] Als Superelektriphil werden Metallcarbonyl-Kationen bezeichnet, deren Komplexladungen +2 und +3 betragen, und diese Bezeichnung wurde erstmals von Olah eingeführt: G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805–826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–788.
- [27] H. Willner, C. Bach, R. Wartchow, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [28] R. Bröchler, M. Bodenbinder, I. H. T. Sham, S. J. Rettig, J. Trotter, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [29] R. Bröchler, D. Freidank, M. Bodenbinder, I. H. T. Sham, H. Willner, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3684–3687.
- [30] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Merlini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2257–2260.
- [31] M. Höhling, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 978–980.
- [32] E. Bernhardt, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 694–700.