

Kationische Carbonylkomplexe

[Co(CO)₅][[(CF₃)₃BF]: ein stabiles Salz eines homoleptischen trigonal-bipyramidalen Metallcarbonyl-Kations**

Eduard Bernhardt, Maik Finze, Helge Willner,*
Christian W. Lehmann* und Friedhelm Aubke*

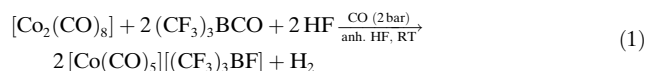
Über viele Jahre haben Supersäuren^[1,2] eine wichtige Rolle bei der Erzeugung von homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen in Form thermisch stabiler Salze^[3–6] gespielt. Insbesondere die stärkste Lewis-Säure SbF₅^[7,8] oder die konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäure HF-SbF₅^[1,2] ermöglichen die Synthese einer großen Zahl von superelektrophilen^[9] σ -gebundenen Metallcarbonyl-Kationen in den Oxidationsstufen +2 und +3. In allen Fällen werden die Fluorantimonat(v)-Ionen [SbF₆][–] und [Sb₂F₁₁][–], die zugleich als Gegenion fungieren, in situ gebildet. Beispiele sind [Hg(CO)₂][Sb₂F₁₁]₂,^[10] [M(CO)₄][Sb₂F₁₁]₂ (M = Pd, Pt),^[11] [M(CO)₆][Sb₂F₁₁]₂, [M(CO)₆][SbF₆]₂ (M = Fe, Ru, Os)^[12,13] und das kürzlich hergestellte [Ir(CO)₆][SbF₆]₃·4 HF.^[14]

Hinsichtlich der genannten supersauren Reaktionsmedien existieren jedoch zwei Einschränkungen: 1) Viele M²⁺-Kationen (hauptsächlich der 3d-Serie) reagieren in HF-SbF₅ nicht mit CO, sondern bilden Salze vom Typ M[SbF₆]₂ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd).^[15] 2) Einige Metallcarbonyl-Kationen wie [Co(CO)_n]⁺ (n = 4, 5) und [M(CO)₄]⁺ (M = Rh, Ir) sind in Gegenwart von SbF₅ wegen ihrer hohen Oxidationsempfindlichkeit nicht herstellbar. So wurde die leichte Oxidierbarkeit von [Rh(CO)₄]⁺ bei der kürzlich beschriebenen Synthese von *fac*-[Rh(CO)₃(SO₃F)₃] demonstriert.^[16]

Eine Erweiterung des Existenzbereichs von Metallcarbonyl-Kationen^[3–6,17] erfordert somit die Einführung einer neuen konjugierten Brønsted-Lewis-Supersäure, die nachfolgend vorgestellt wird. Als Quelle für die nichtoxidierende Lewis-Supersäure (CF₃)₃B, die in Substanz nicht zugänglich

ist, kann auf das Borcarbonyl (CF₃)₃BCO zurückgegriffen werden, das kürzlich von uns hergestellt und umfassend charakterisiert worden ist.^[18,19] Gelöst in wasserfreier HF sollte sich (CF₃)₃BCO nach Abspaltung von CO wie eine konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäure verhalten, wobei H₂F⁺ und [(CF₃)₃BF][–] die ionischen Komponenten sind. Salze mit dem [(CF₃)₃BF][–]-Ion sind seit einigen Jahren bekannt, aber bislang nicht strukturell charakterisiert.^[20]

Das Ziel dieser Studie war die Synthese eines Salzes mit einem homoleptischen Co^I-Carbonyl-Kation. Nachdem sich ein früherer Bericht über die Synthese von [Co(CO)₅]⁺[Co(CO)₄][–]^[21] als irrtümlich herausgestellt hat,^[22] gibt es bislang keine Hinweise für die Existenz eines Kations der Zusammensetzung [Co(CO)_n]⁺ (n = 4, 5) im festen Zustand. Diskutiert wurden Co^I-Carbonyl-Kationen dagegen in der Gas- und Flüssigphase. Anhand von Elektronenstoßdissoziation^[23] wurde die Serie [Co(CO)_n]⁺ (n = 1–5) in der Gasphase nachgewiesen und die entsprechenden Co-CO-Bindungsenergien bestimmt. Laserablation von Cobalt in CO mit nachfolgender Matrixisolierung ergab lediglich Hinweise auf die Existenz von [Co(CO)]⁺ und [Co(CO)₂]⁺.^[24] Über die Bildung von [Co(CO)₄]⁺_{solv.} in Brønsted-Säuren wie HSO₃F und HSO₃F/SbF₅ ausgehend von [Co₂(CO)₈] ist kürzlich berichtet worden.^[25] Dabei sollte nach der Analyse der Schwingungsspektren ein Lösungsmittelmolekül am Cobaltzentrum assoziiert sein. Um ein isolierbares Produkt zu erhalten, haben wir die Reaktion von (CF₃)₃BCO mit [Co₂(CO)₈] in wasserfreier HF ausgeführt. Der Verlauf der Reaktion nach Gleichung (1) ist aus zwei Gründen über-



raschend: 1) Das Hauptprodukt, das mit einer Ausbeute von 72 % isoliert wurde, enthält das homoleptische Kation [Co(CO)₅]⁺, das nachfolgend durch Schwingungsspektroskopie und Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde. 2) Als Oxidationsmittel kommt H₂F⁺_{solv.} infrage, auch wenn das reduzierte Nebenprodukt H₂ nicht identifiziert wurde. Eine Oxidation durch Protonen war schon in der oben beschriebenen Reaktion von [Co₂(CO)₈] in unterschiedlichen Brønsted-Säuren festgestellt worden,^[25] aber in oxidierenden Säuren (HSO₃F) und in Gegenwart von SbF₅ sind alternative Formulierungen denkbar.

Das Reaktionsprodukt [Co(CO)₅][[(CF₃)₃BF]] ist in wasserfreier HF mäßig löslich. Die Zersetzung der zitronengelben Lösung zu einem rosa Feststoff und einer farblosen Flüssigkeit wird bei Raumtemperatur in Abwesenheit von CO bereits nach einigen Stunden beobachtet. An der Luft zersetzt sich [Co(CO)₅][[(CF₃)₃BF]] innerhalb einiger Sekunden zu einer hellrosa Substanz. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Untersuchungen in einer Schmelzpunktkapillare ergaben, dass die Verbindung oberhalb von 110 °C unter heftiger Gasentwicklung zerfällt.

Das Raman-Spektrum des [Co(CO)₅]⁺-Kations enthält drei intensive $\nu(\text{CO})$ -Linien, und das IR-Spektrum zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung bei 2121 cm^{–1} ist sowohl Raman- als auch IR-aktiv. Dieses Bandenmuster (Tabelle 1) ist nur mit [Co(CO)₅]⁺ (*D*_{3h}) vereinbar und

[*] Prof. Dr. H. Willner, Dr. E. Bernhardt, Dipl.-Chem. M. Finze
Fakultät 4, Anorganische Chemie
Universität Duisburg-Essen
Lotharstraße 1, 47048 Duisburg (Deutschland)
Fax: (+49) 203-379-2231
E-mail: willner@uni-duisburg.de

Dr. C. W. Lehmann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2989
E-mail: lehmann@mpi-muelheim.mpg.de

Prof. Dr. F. Aubke
Department of Chemistry
University of British Columbia
Vancouver, BC, V6T 1Z1 (Kanada)
Fax: (+1) 604-822-2847
E-mail: aubke@chem.ubc.ca

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Firma Merck KGaA, Darmstadt, finanziell unterstützt.

Tabelle 1: Beobachtete Bandenpositionen (in cm^{-1}) der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der isoelektronischen Komplexe $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ sowie berechnete Daten von $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$.

	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ [a]	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ [b]	$[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ [c]	$[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ (ber.) [e]	I (ber.) [e]	Rasse in D_{3h}
IR	—	—	—	—	—	
Raman	n.b. [f]	2112, vs	2195, vs	2195, vs	126	A_1'
IR	—	—	—	2155, w, sh	—	
Raman	n.b.	2028, vs, br	2152, vs	2156, vs	176	A_1'
IR	1899, s	2019, s	2140, vs, sh	2139, vs	760	A_2''
Raman	—	—	—	2141, w	—	
IR	1862, s	1995, s	2121, vs	2122, vs, sh	1284	E'
Raman	n.b.	1995, vs, br	2121, vs	2128, vs, br	156	

[a] Na^+ -Salz in THF. [26] [b] CS_2 -Lösung. [27] [c] Diese Arbeit, $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ -Salz. [d] Lit. [25]. [e] Diese Arbeit, B3LYP6-31G*, [28] Raman-Aktivitäten in $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$, IR-Intensitäten in km mol^{-1} . [f] n.b. = nicht beobachtet.

schließt $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ (C_{4v}) oder $[\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ (D_{4h} , D_{2d} , T_d) aus. Ein Vergleich der Schwingungsdaten mit den Literaturdaten des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ -Kations [25] (Tabelle 1) zeigt, dass in den instabilen HSO_3F -Lösungen sehr wahrscheinlich das $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ -Kation vorlag. Die aus DFT-Rechnungen für $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ erhaltenen Wellenzahlen stimmen mit den gemessenen Werten gut überein und bestätigen die getroffene Zuordnung. In der isoelektronischen und isosteren Serie $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ verschieben sich alle CO-Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen, und der Abstand zwischen den Banden unterschiedlicher Schwingungsrassen nimmt stetig ab. Beide Phänomene sind auf eine abnehmende $\text{M} \rightarrow \text{CO}-\pi$ -Rückbindung zurückzuführen, die auch kürzlich für $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{W}$, Re^+ , Os^{2+} , Ir^{3+}) beschrieben wurde. [14]

Zur Absicherung der Formulierung als $[\text{Co}(\text{CO})_5]$ $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ gemäß Gleichung (1) haben wir eine Kristallstrukturanalyse ausgeführt. [29] In Abbildung 1 ist die Struktur

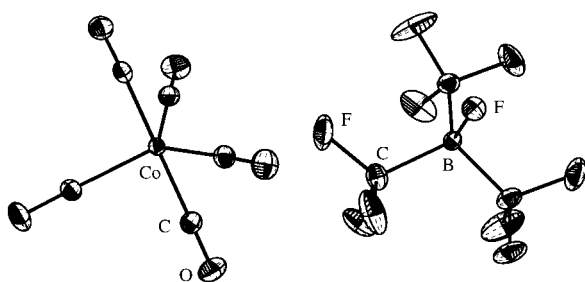


Abbildung 1. Struktur von $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ im Festkörper (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

einer Formeleinheit dargestellt. Zwischen den Ionen existieren keine signifikanten Wechselwirkungen. Repräsentative Atomabstände und Winkel in $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ sind in Tabelle 2 den entsprechenden Daten der isoelektronischen Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ gegenübergestellt. Das $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ -Kation ist trigonal bipyramidal aufgebaut, wobei die C-Co-C-Winkel von der idealen Geometrie um maximal 4° abweichen (Tabelle 2). Die axialen Co-C-Bindungen in $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ sind kürzer als die äquatorialen

Tabelle 2: Strukturdaten von $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ (D_{3h}) und isoelektronischen Komplexen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. [a]

Parameter	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ [b]	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ [c]	$[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ [d]
$(\text{M}-\text{C}_{\text{ax}})-(\text{M}-\text{C}_{\text{eq}})$ (ber.) [e]	0.027	0.013	−0.031
$(\text{M}-\text{C}_{\text{ax}})-(\text{M}-\text{C}_{\text{eq}})$ (exp.)	0.022	0.008	−0.027
$\text{M}-\text{C}_{\text{ax}}$	1.820(11)	1.811(2)	1.826(2)
$\text{M}-\text{C}_{\text{eq}}$	1.798(11)	1.803(2)	1.853(2)
$(\text{C}-\text{O})_{\text{ax}}$	1.148(9)	1.117(2)	1.117(2)
$(\text{C}-\text{O})_{\text{eq}}$	1.156(9)	1.133(2)	1.117(2)
$\text{C}_{\text{ax}}-\text{M}-\text{C}_{\text{ax}}$	178.4(4)	178.9(1)	177.83(6)
$\text{C}_{\text{eq}}-\text{M}-\text{C}_{\text{eq}}$	120.0(4)	120.0(1)	119.99(7)
$\text{C}_{\text{ax}}-\text{M}-\text{C}_{\text{eq}}$	90.0(4)	90.1(1)	90.01(7)
$\text{M}-(\text{C}-\text{O})_{\text{ax}}$	179.4(8)	179.4(2)	178.62(14)
$\text{M}-(\text{C}-\text{O})_{\text{eq}}$	178.8(8)	179.6(2)	178.54(15)

[a] Gemittelte Bindungslängen in \AA , Winkel in $^\circ$. [b] Lit. [30], Gegenion: $[\text{Ni}(1,10\text{-phen})_3]^{2+}$. [c] Lit. [31]. [d] Gegenion: $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$. [e] B3LYP6-31G*, [28]

(Tabelle 2), während beim $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ die äquatorialen M-C-Bindungen länger sind und bei $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ keine signifikanten Unterschiede zwischen $\text{Fe}-\text{C}_{\text{ax}}$ und $\text{Fe}-\text{C}_{\text{eq}}$ auftreten. Diese Beobachtung wird durch DFT-Rechnungen reproduziert. In der Reihe $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ nehmen die M-C-Bindungslängen zu und die C-O-Abstände ab. Diese Trends sind, analog zu den Veränderungen der $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen, auf eine abnehmende π -Rückbindung zurückzuführen. [32]

Mit der Synthese des Kations $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ in Form seines stabilen $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ -Salzes und seiner schwingungsspektroskopischen und strukturellen Charakterisierung hat sich die Reihe der bekannten homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen [5,6] um $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$, zugleich das erste Beispiel eines trigonal-bipyramidalen Carbonyl-Kations mit 18 Valenzelektronen, verlängert. Die anderen bisher bekannten d^8 -Carbonyl-Kationen wie $[\text{M}(\text{CO})_4]^+$ ($\text{M} = \text{Rh}$, Ir) und $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$ (Pd , Pt) sind quadratisch-planar und haben 16 Elektronen in der Valenzschale. [11,16]

Experimentelles

In einen 50-mL-Perfluoralkoxycopolymer(PFA)-Rundkolben mit PFA-Ventil und Magnetührfisch werden unter N_2 -Gasstrom

300 mg (0.9 mmol) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ überführt. Der Kolben wird evakuiert und mit flüssigem N_2 gekühlt. Anschließend werden an einer Edelstahl-Vakuumpumpe 2 mL wasserfreie HF und an einer Glas-Vakuumpumpe 533 mg (2.2 mmol) $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ sowie 2.8 mmol CO zukondensiert. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der zunächst braunen Lösung fällt innerhalb von einer Stunde ein heller Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur ohne Rühren aufbewahrt, wobei sich am Boden des Kolbens orangefarbene Kristalle bilden. Im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, und es bleibt neben den orangefarbenen Kristallen ein bräunlicher Rückstand zurück, der mit CH_2Cl_2 gewaschen wird. Die gereinigten und im Vakuum getrockneten Kristalle werden in eine Trockenbox überführt und können dort bei Raumtemperatur unter Inertgas aufbewahrt werden. Ausbeute des isolierten Produkts: 550 mg (1.3 mmol, 72 %).

Eingegangen am 16. Dezember 2002 [Z50780]

Stichwörter: Borate · Carbonylliganden · Cobaltkomplexe · Strukturaufklärung · Supersäuren

- [1] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**.
- [2] T. A. O'Donnel, *Superacids and Acidic Melts as Inorganic Reaction Media*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [3] E. W. Abel, S. P. Tyfield, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, *8*, 117.
- [4] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.
- [5] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2402.
- [6] H. Willner, F. Aubke in *Inorganic Chemistry Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 195.
- [7] P. L. Fabré, J. Devynk, B. Tremillon, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 591.
- [8] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151.
- [9] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767.
- [10] M. Bodenbinder, G. Balzer-Jöllenbeck, H. Willner, R. Batchelor, F. W. B. Einstein, C. Wang, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 82.
- [11] H. Willner, M. Bodenbinder, R. Bröckler, G. Hwang, S. J. Rettig, J. Trotter, B. von Ahsen, U. Westphal, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 588.
- [12] E. Bernhardt, B. Bley, R. Wartchow, H. Willner, E. Bill, P. Kuhn, I. H. T. Sham, M. Bodenbinder, R. Bröckler, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7188.
- [13] E. Bernhardt, C. Bach, R. Wartchow, H. Willner, F. Aubke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] B. von Ahsen, M. Berkei, G. Henkel, H. Willner, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8371.
- [15] D. Gantar, I. Leban, B. Frlec, J. H. Halloway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2379.
- [16] B. von Ahsen, C. Bach, M. Berkei, M. Köckerling, H. Willner, G. Hägele, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, im Druck.
- [17] A. J. Lupinetti, G. Frenking, S. H. Strauss, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 1.
- [18] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 799.
- [19] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385.
- [20] D. J. Brauer, H. Bürger, Y. Chebude, G. Pawelke, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3972.
- [21] S. Metlin, I. Wender, H. W. Sternberg, *Nature* **1959**, *183*, 457.
- [22] K. Y. Lee, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 567.
- [23] S. Goebel, C. L. Haynes, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6994.
- [24] M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7773.
- [25] Q. Xu, S. Inoue, Y. Souma, H. Nakatani, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 147.
- [26] C. D. Pribula, T. L. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 415.
- [27] L. H. Jones, R. S. McDowell, M. Goldblatt, B. I. Swanson, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 2050.
- [28] Gaussian 98 (Revision A.6), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [29] a) Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$: $\text{C}_8\text{H}_8\text{CoF}_{10}\text{O}_5$, KappaCCD-Diffraktometer (Bruker AXS); MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator), Messtemperatur 100 K. Orangefarbene Kristalle ($0.16 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$), erhalten aus wasserfreier HF, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 7.9858(1) \text{ \AA}$, $b = 13.9485(1) \text{ \AA}$, $c = 12.5826(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98.91^\circ$, $V = 1384.67(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.091 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.383 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 840$, 25226 gemessene Reflexe ($3.85 < \theta < 30.56^\circ$) Integration und empirische Absorptionskorrektur (DENZO scalepack),^[33] Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 4219 unabhängigen Reflexen (3847 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) und 226 Variablen (SHELXS-97).^[34] Alle Atome wurden anisotrop verfeinert ($R_1 = 0.0295$ für $I > 2\sigma(I)$). b) CCDC-199269 ($[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [30] T. S. Sorensen, F. Sun, *Organometallics* **2001**, *20*, 3613.
- [31] D. Braga, F. Grepioni, A. G. Orpen, *Organometallics* **1993**, *12*, 1481.
- [32] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365.
- [33] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307.
- [34] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 und SHELXL-97, Programmsystem zur Bestimmung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.