

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschreibt die Synthese phosphan-funktionalisierter Imidazoliumsalze und ihre Verwendung als Startmaterial für chelatisierende gemischte Phosphan-Carben-Liganden bei der Synthese homoleptischer Rh(I)-, Ir(I)-, Ni(II)- und Pd(II)-Komplexe. Die dabei erhaltenen Rh(I)- und Ir(I)-Komplexe wurden auf ihre Reaktivität mit kleinen Molekülen untersucht, der Pd(II)-Komplex ist als Katalysator in der *Suzuki*-Kupplungsreaktion von Interesse und wurde entsprechend untersucht.

Ausgehend vom Ethylvinylimidazoliumiodid und Diphenylphosphan wurden die Liganden-Vorstufen **E6** und **E7** in hohen Ausbeuten erhalten. Durch Deprotonierung mit $K[N(SiMe_3)_2]$ wurde der angestrebte Phosphan-Carben-Ligand **E7** *in situ* dargestellt. Die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes zum Carben verläuft annähernd quantitativ und konnte durch Umsetzung mit CS_2 zum Dithiocarboxylat **E8** nachgewiesen werden.

Das *in situ* gebildete Carben **E7** reagiert mit 0,5 Äquivalenten $[Rh(\mu-Cl)(COD)]_2$ in guten Ausbeuten zu den neuartigen homoleptischen Rh(I)-Komplexen *cis*-**E10**, *trans*-**E12**, *cis*-**E11** und *trans*-**E13**, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen des dynamischen Verhaltens der Komplexe in Lösung konnte gezeigt werden, dass bei erhöhter Temperatur eine gegenseitige Umwandlung der *cis*- und *trans*-Isomere stattfindet. Ein Mechanismus für diese Reaktion wird vorgeschlagen.

Die oxidative Addition kleiner Moleküle wie O_2 , S_8 , CH_3I und I_2 an die *cis*-Rh(I)-Komplexe **E10** oder **E11** ergab die neuartigen Rh(III)-Komplexe **E14**, **E15**, **E16**, **E17** und **E19**, die mit den üblichen spektroskopischen Methoden und mit Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Die komplizierte Dynamik des Rh(III)-Peroxokomplexes **E14** in Lösung wurde mithilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Die Darstellung des neuartigen *cis*-Ir(I)-Komplexes **E20** gelang durch Reaktion des Carbens **E7** mit $[Ir(\mu-Cl)(COD)]_2$. **E20** reagiert mit H_2 , O_2 , S_8 , CO , CH_3I und I_2 unter Bildung der Komplexe **E21**, **E22**, **E23**, **E24**, **E25** und **E26**. Die Strukturen dieser Komplexe werden detailliert beschrieben.

Die Synthese der neuartigen homoleptischen *trans*-Ni(II)- und Pd(II)-Komplexe **E27** und **E28** und ihre spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften werden beschrieben. Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass es beim Pd(II)-Komplex **E28** bei hoher Temperatur zu einer *cis*-/*trans*-Umwandlung kommt. Die potentielle katalytische Aktivität des *trans*-Pd(II)-Komplexes **E28** wurde am Beispiel der *Suzuki*-Kupplungsreaktion untersucht.